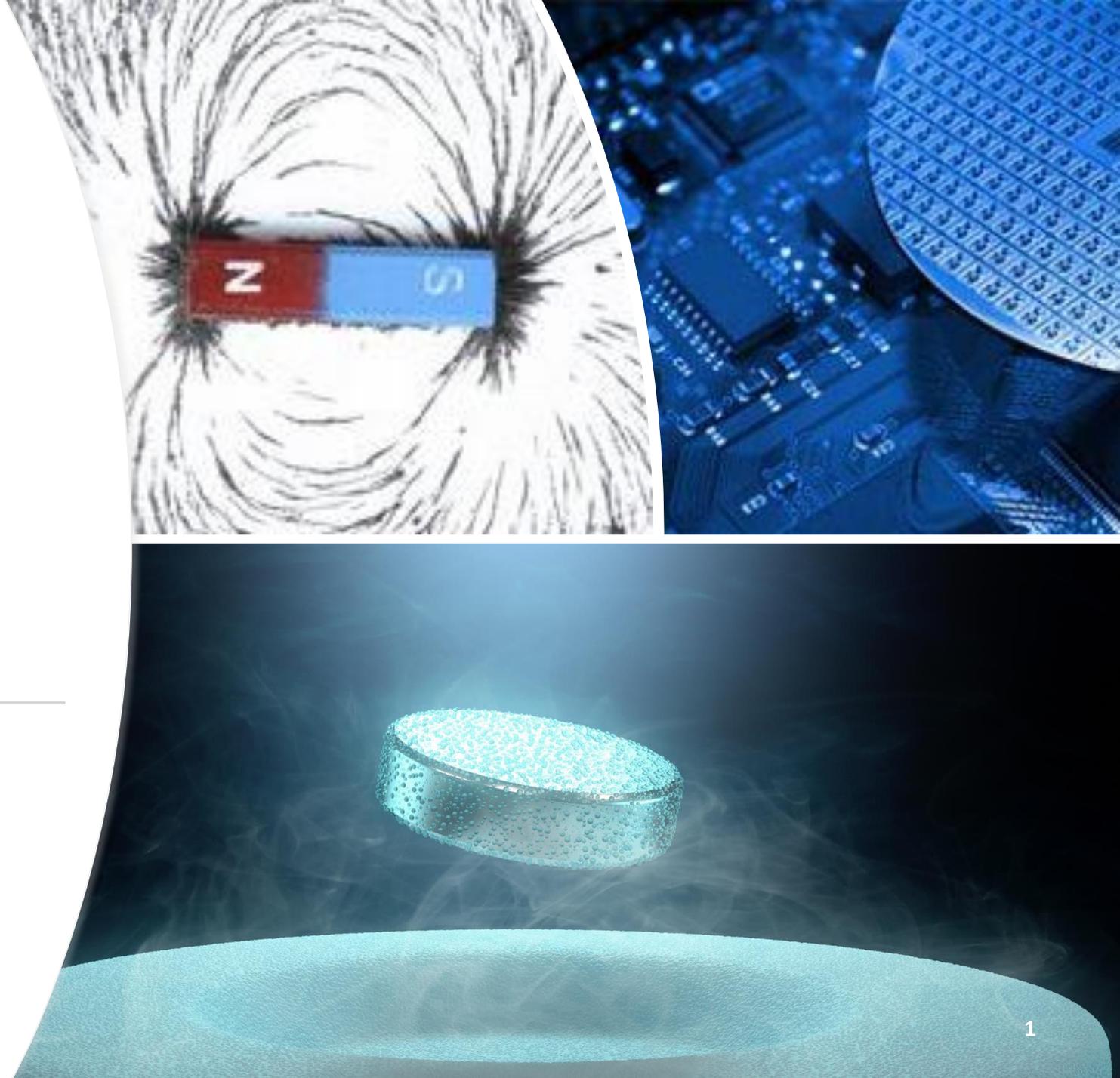




Moderne Experimentalphysik III

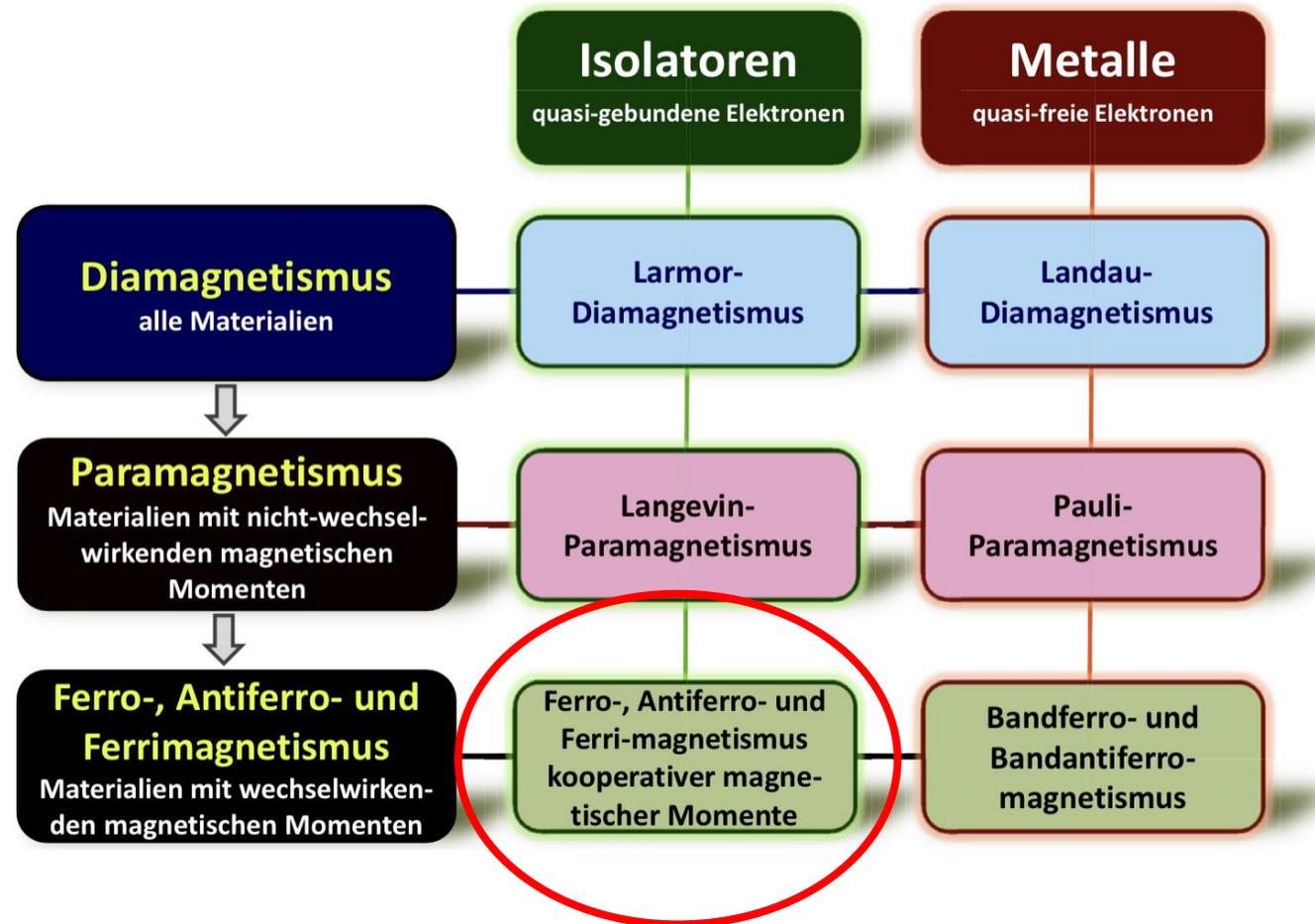
*Experimentelle
Festkörperphysik*

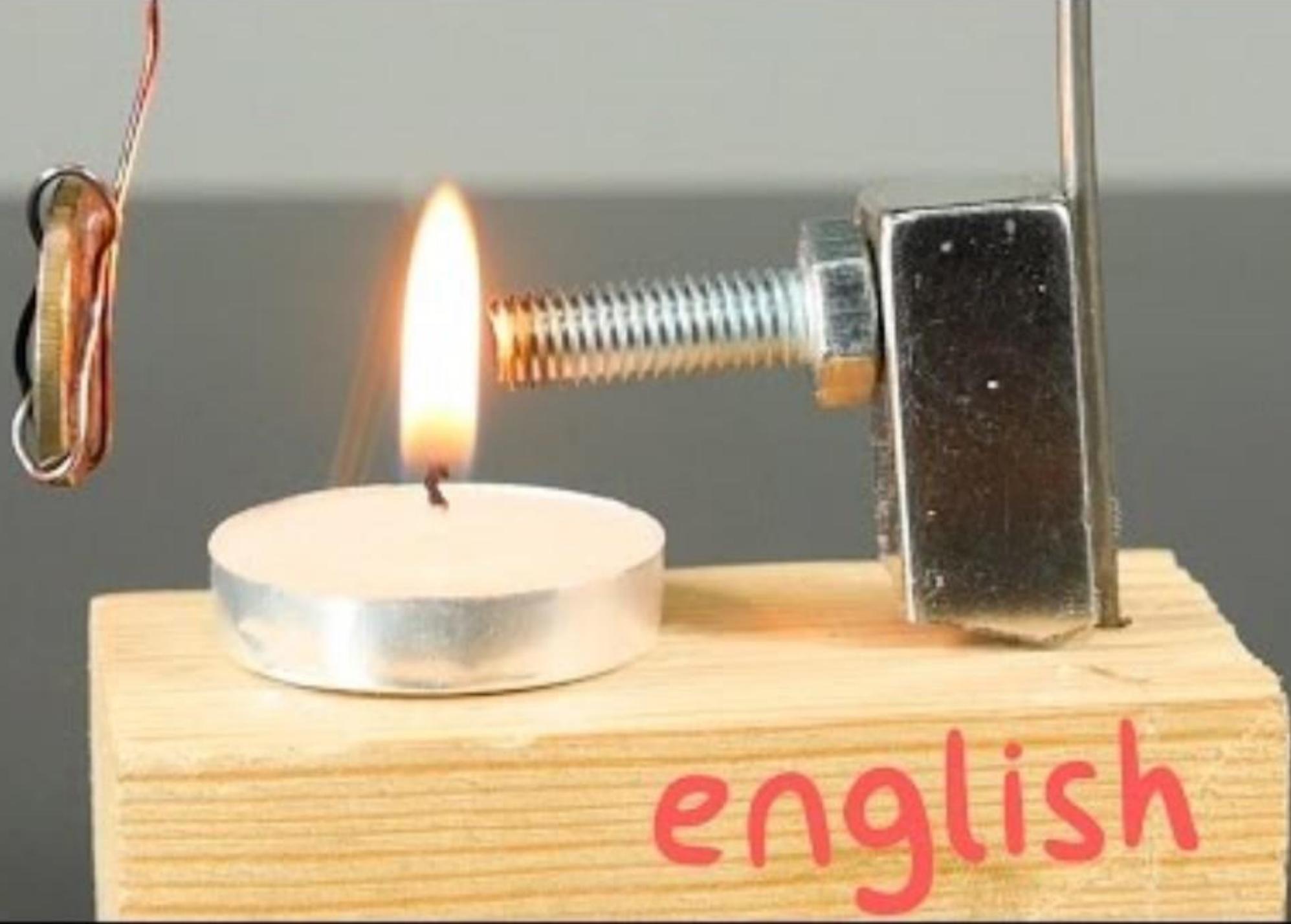
M-PHYS-106295, SoSe 2024



Lernziele

■ Austauschwechselwirkung





english

Dipol-Dipol WW als Erklärung (?)

$$E_{dd} = \mu_0 \frac{\mu_1 \cdot \mu_2 - 3(\mu_1 \cdot \hat{r})(\mu_2 \cdot \hat{r})}{r^3}$$

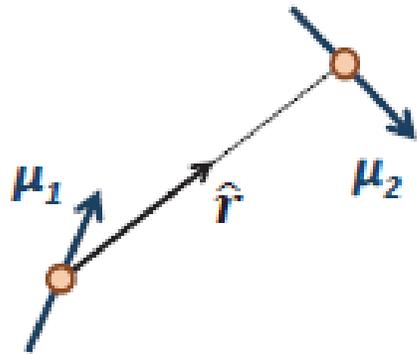


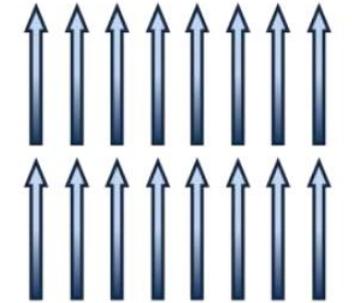
Abb. 12.11: Zur dipolaren Wechselwirkung zwischen zwei magnetischen Momenten.

$$E_{dd} \sim 0.1 \text{ meV}$$

$$E_{T_{300K}} \sim 25 \text{ meV}$$

schwache Dipol-Dipol-Wechselwirkung ($\sim 1 \text{ K}$) kann nicht die gemessenen hohen Ordnungstemperaturen erklären

→ Austauschwechselwirkung dominiert
(Heisenberg, Dirac: 1926)



Ferromagnetismus

Material	T_C (K)
Fe	1044
Co	1360
Ni	629
Gd	289
Dy	85
EuO	69.4
CrO ₂	396
MnAs	630

Bindungen im Festkörper

Bindungsarten: ionisch, VdW, kovalent und metallisch (u.a.)

- Ionische und VdW gehen von an Atomen lokalisierten el. aus
- Kovalente und metallische Bindungen erlaub Bewegung und Austausch bzw. das Teilen von Elektronen
 - Bspw. H₂ oder O₂ Molekül

Das H2 Molekül als Grundidee für Austausch-WW

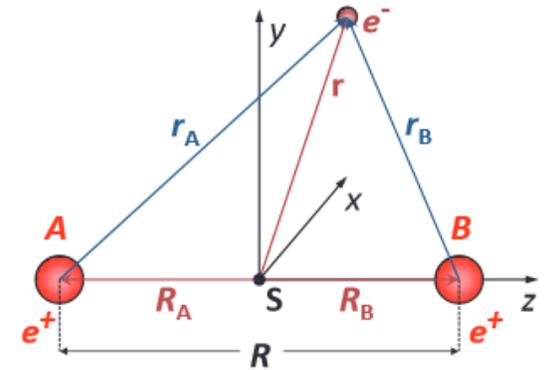
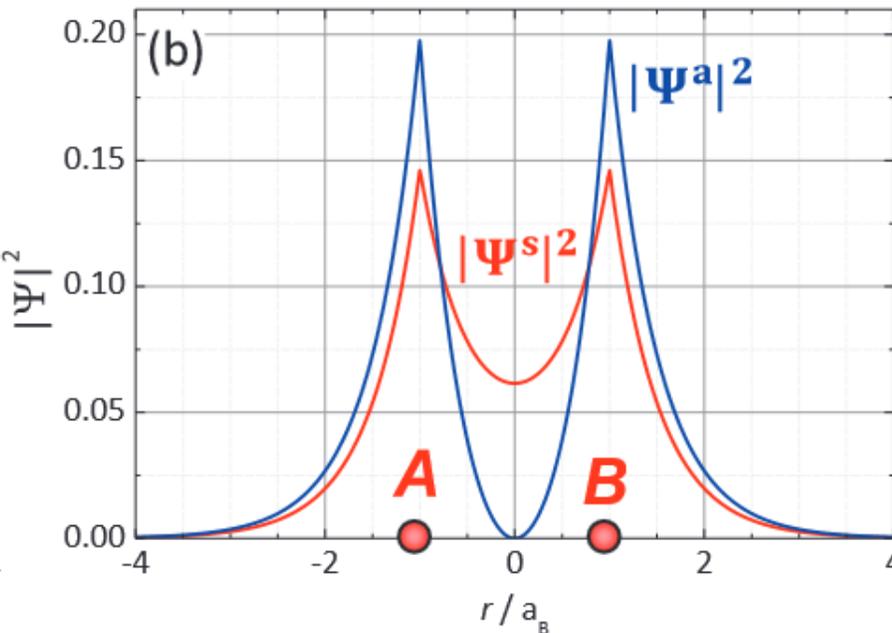
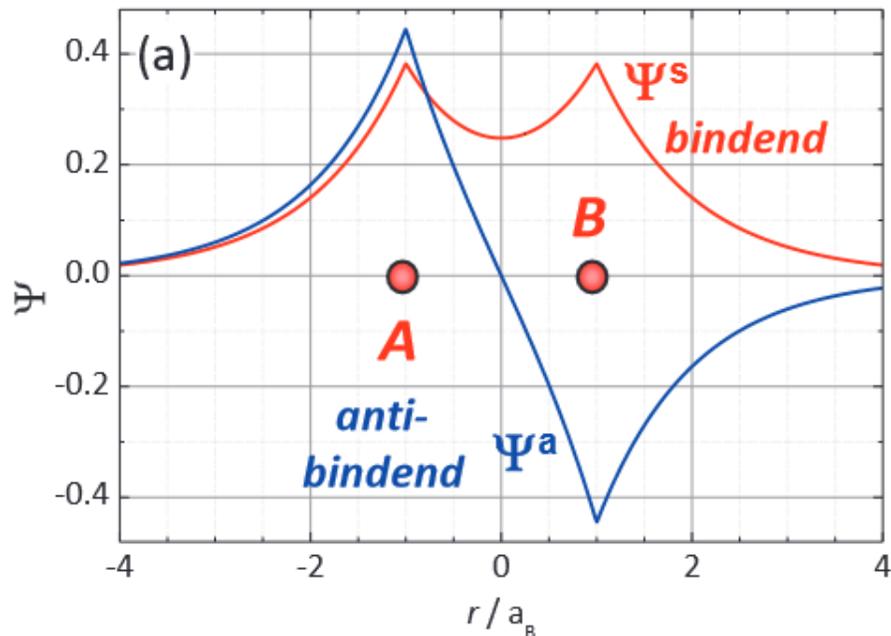
LCAO Ansatz

$$\Psi(\mathbf{r}, R) = c_A \phi_A(r_A) + c_B \phi_B(r_B)$$

Summe von Atomorbitalen

$$\Psi^s = \frac{1}{\sqrt{2 + 2S_{AB}}} (\phi_A + \phi_B)$$

$$\Psi^a = \frac{1}{\sqrt{2 - 2S_{AB}}} (\phi_A - \phi_B)$$



$$E_{\text{pot}} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r_A} + \frac{1}{r_B} - \frac{1}{R} \right)$$

Das H2 Molekül als Grundidee für Austausch-WW

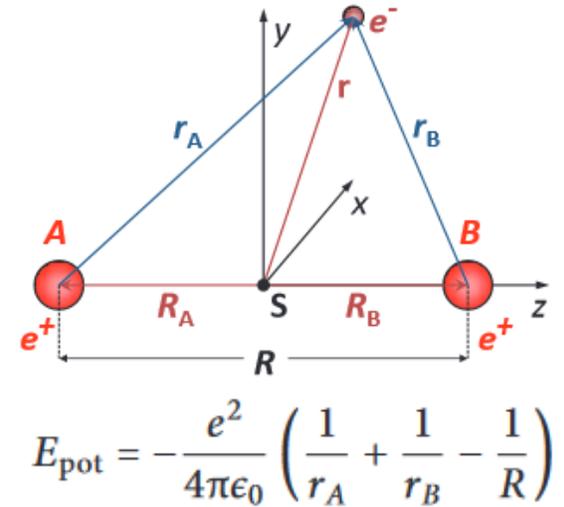
LCAO Ansatz

$$\Psi(\mathbf{r}, R) = c_A \phi_A(r_A) + c_B \phi_B(r_B)$$

Summe von Atomorbitalen

$$\Psi^s = \frac{1}{\sqrt{2 + 2S_{AB}}} (\phi_A + \phi_B)$$

$$\Psi^a = \frac{1}{\sqrt{2 - 2S_{AB}}} (\phi_A - \phi_B)$$



$$H_{AA} = H_{BB} = \int \phi_A^* \widehat{H} \phi_A d^3 r = \int \phi_B^* \widehat{H} \phi_B d^3 r$$

Spiegelt eine Aufenthaltsw'keit wieder ("Coulombterm")

$$H_{AB} = H_{BA} = \int \phi_A^* \widehat{H} \phi_B d^3 r = \int \phi_B^* \widehat{H} \phi_A d^3 r$$

Überlagerung/Inteferenz zweier Orbitale ("Austauschterm")

Das H_2^+ Molekül als Grundidee für Austausch-WW

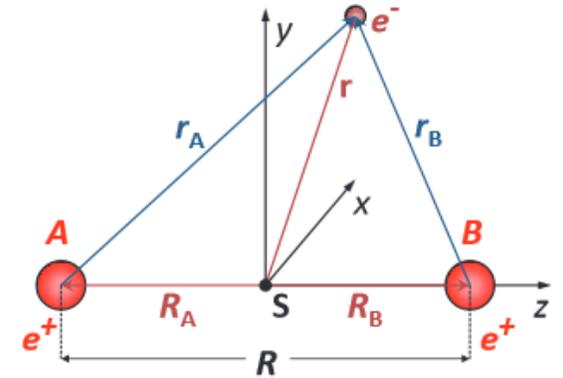
LCAO Ansatz

$$\Psi(\mathbf{r}, R) = c_A \phi_A(r_A) + c_B \phi_B(r_B)$$

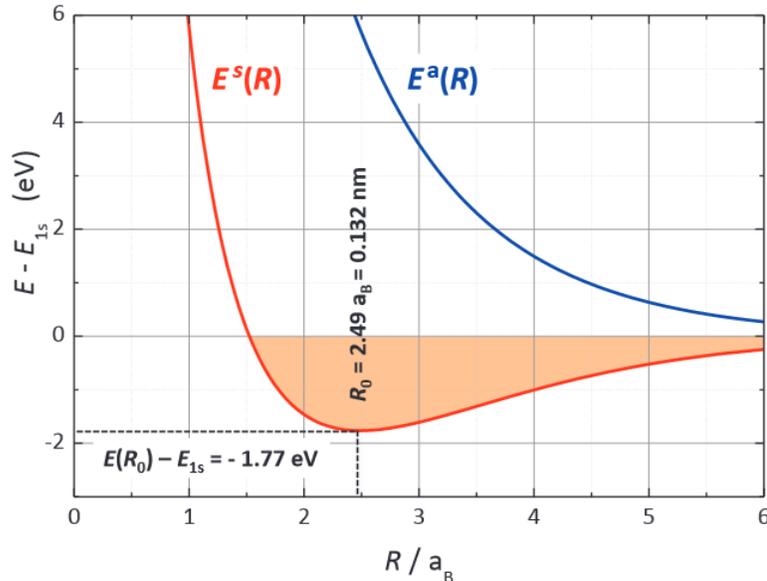
Summe von Atomorbitalen

$$\Psi^s = \frac{1}{\sqrt{2 + 2S_{AB}}} (\phi_A + \phi_B)$$

$$\Psi^a = \frac{1}{\sqrt{2 - 2S_{AB}}} (\phi_A - \phi_B)$$

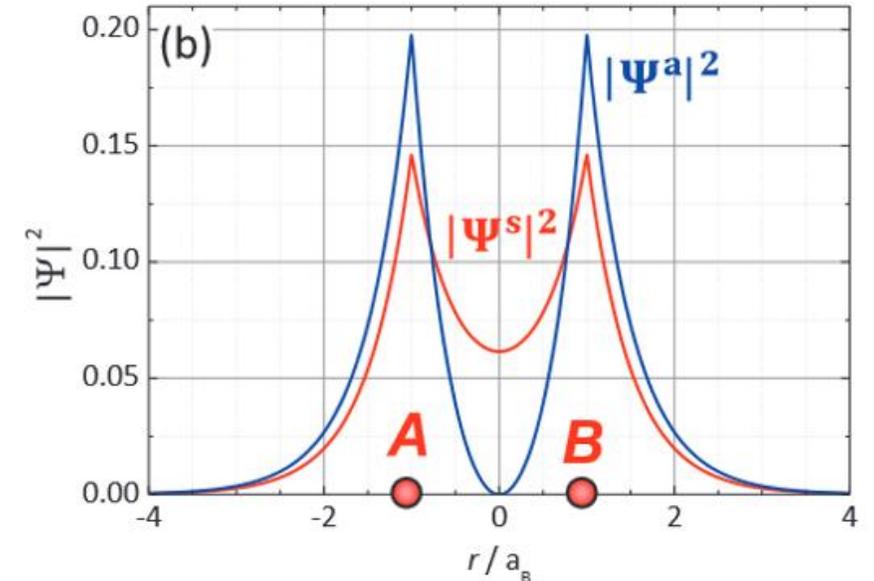


$$E_{\text{pot}} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r_A} + \frac{1}{r_B} - \frac{1}{R} \right)$$



Symmetrische Lösung zeigt ein Energieminimum!

Durch das Teilen des Elektronen in 2 atomaren Orbitalen kann die Gesamtenergie erniedrigt werden.

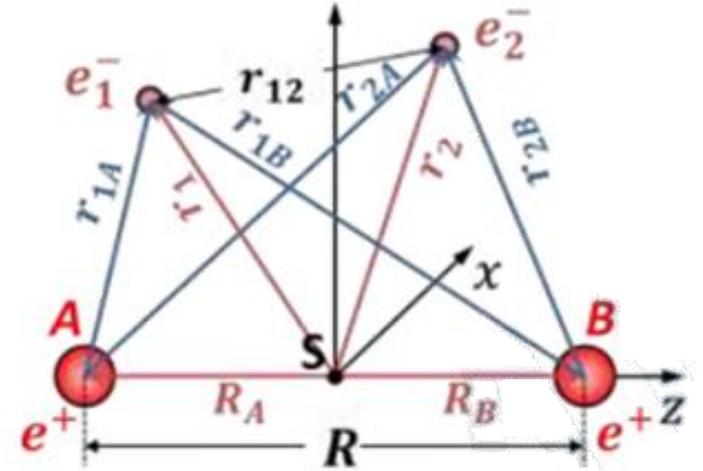


Das H₂ Molekül als Erweiterung - Molekülorbitalnäherung

Molekülorbitalnäherung:

$$\Psi^s = \frac{1}{\sqrt{2 + 2S_{AB}}} (\phi_A + \phi_B) \longrightarrow \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \Psi^s(\mathbf{r}_1) \cdot \Psi^s(\mathbf{r}_2)$$

Produkt von Molekülorbitalen



$$\hat{H}_1 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{1}{R} + \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{1B}} - \frac{1}{r_{2A}} \right]$$

Pauli-Prinzip fordert für Fermionen eine Wellenfunktion, die antisymmetrisch ist:

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{s}_1, \mathbf{s}_2) = \Psi^s(\mathbf{r}_1) \cdot \Psi^s(\mathbf{r}_2) \cdot \chi_{\text{asym}}$$

$$\chi_{\text{asym}} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\sigma^+(\mathbf{r}_1)\sigma^-(\mathbf{r}_2) - \sigma^+(\mathbf{r}_2)\sigma^-(\mathbf{r}_1)]$$

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{s}_1, \mathbf{s}_2) = \Psi^a(\mathbf{r}_1) \cdot \Psi^a(\mathbf{r}_2) \cdot \chi_{\text{sym}}$$

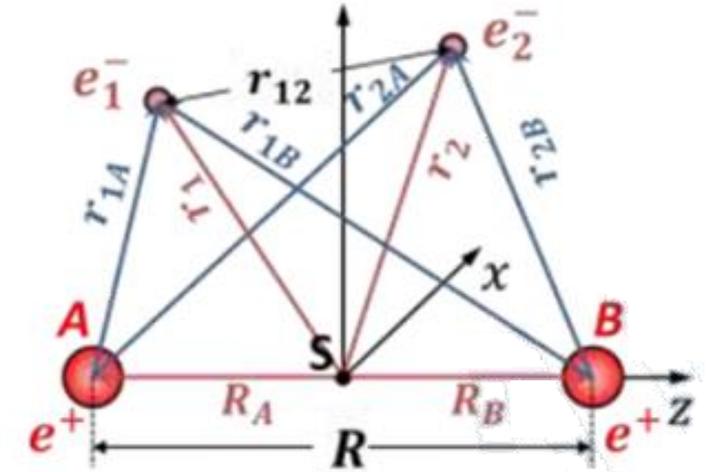
$$\chi_{\text{sym}} = \begin{cases} \sigma^+(\mathbf{r}_1)\sigma^+(\mathbf{r}_2) \\ \frac{1}{\sqrt{2}} [\sigma^+(\mathbf{r}_1)\sigma^-(\mathbf{r}_2) + \sigma^+(\mathbf{r}_2)\sigma^-(\mathbf{r}_1)] \\ \sigma^-(\mathbf{r}_1)\sigma^-(\mathbf{r}_2) \end{cases}$$

Das H₂ Molekül als Erweiterung - Molekülorbitalnäherung

Molekülorbitalnäherung:

$$\Psi^s = \frac{1}{\sqrt{2 + 2S_{AB}}} (\phi_A + \phi_B) \longrightarrow \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \Psi^s(\mathbf{r}_1) \cdot \Psi^s(\mathbf{r}_2)$$

Produkt von Molekülorbitalen



$$\hat{H}_1 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{1}{R} + \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{1B}} - \frac{1}{r_{2A}} \right]$$

Berücksichtigt auch den Fall, wo beide Elektronen in der Nähe eines Atoms sind.
-> Unwahrscheinlich wegen Coulomb-WW



Valenzbindungsnaherung oder Heitler-London-Ansatz

Das H₂ Molekül als Erweiterung - Valenzbindungsnaherung oder Heitler-London-Ansatz

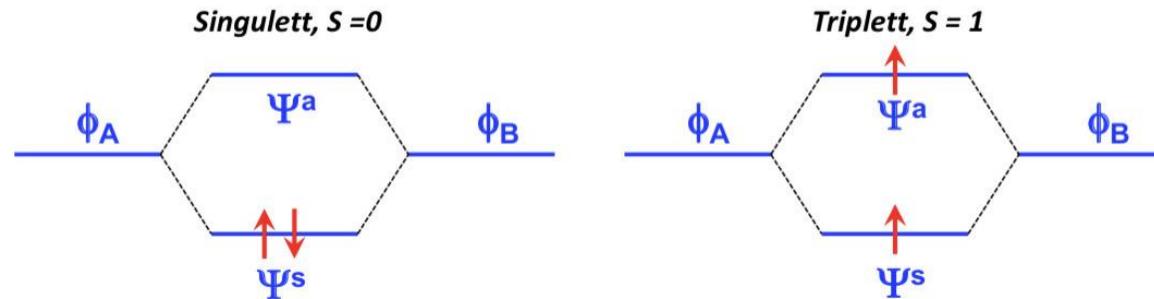
Heitler-London-Ansatz:

$$\begin{aligned}\Psi_1 &= c_1 \phi_A(\mathbf{r}_1) \cdot \phi_B(\mathbf{r}_2) \\ \Psi_2 &= c_2 \phi_A(\mathbf{r}_2) \cdot \phi_B(\mathbf{r}_1)\end{aligned} \quad \Rightarrow \quad \Psi^{s,a} = \Psi_1 \pm \Psi_2 = c [\phi_A(\mathbf{r}_1) \cdot \phi_B(\mathbf{r}_2) \pm \phi_A(\mathbf{r}_2) \cdot \phi_B(\mathbf{r}_1)]$$

Produkte von Atomorbitalen

(keine Mischterme mit beiden Elektronen an einem Atom)

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



- Heitler-London Ansatz vernachlässigt gleichzeitige Anwesenheit beider Elektronen an einem Kern
- Enthält deshalb keinen ionischen Bindungsanteil \rightarrow reine Valenzbindung

Das H₂ Molekül als Erweiterung - Valenzbindungsnaherung oder Heitler-London-Ansatz

Heitler-London-Ansatz:

$$\begin{aligned}\Psi_1 &= c_1 \phi_A(\mathbf{r}_1) \cdot \phi_B(\mathbf{r}_2) \\ \Psi_2 &= c_2 \phi_A(\mathbf{r}_2) \cdot \phi_B(\mathbf{r}_1)\end{aligned} \quad \rightarrow \quad \Psi^{s,a} = \Psi_1 \pm \Psi_2 = c [\phi_A(\mathbf{r}_1) \cdot \phi_B(\mathbf{r}_2) \pm \phi_A(\mathbf{r}_2) \cdot \phi_B(\mathbf{r}_1)]$$

Produkte von Atomorbitalen

(keine Mischterme mit beiden Elektronen an einem Atom)

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

– Vorzeichen der Austauschkonstante bestimmt relative Spin-Stellung

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

ferromagnetische Kopplung (antisymmetrische Ortsfunktion → symmetrische Spin-Funktion)

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

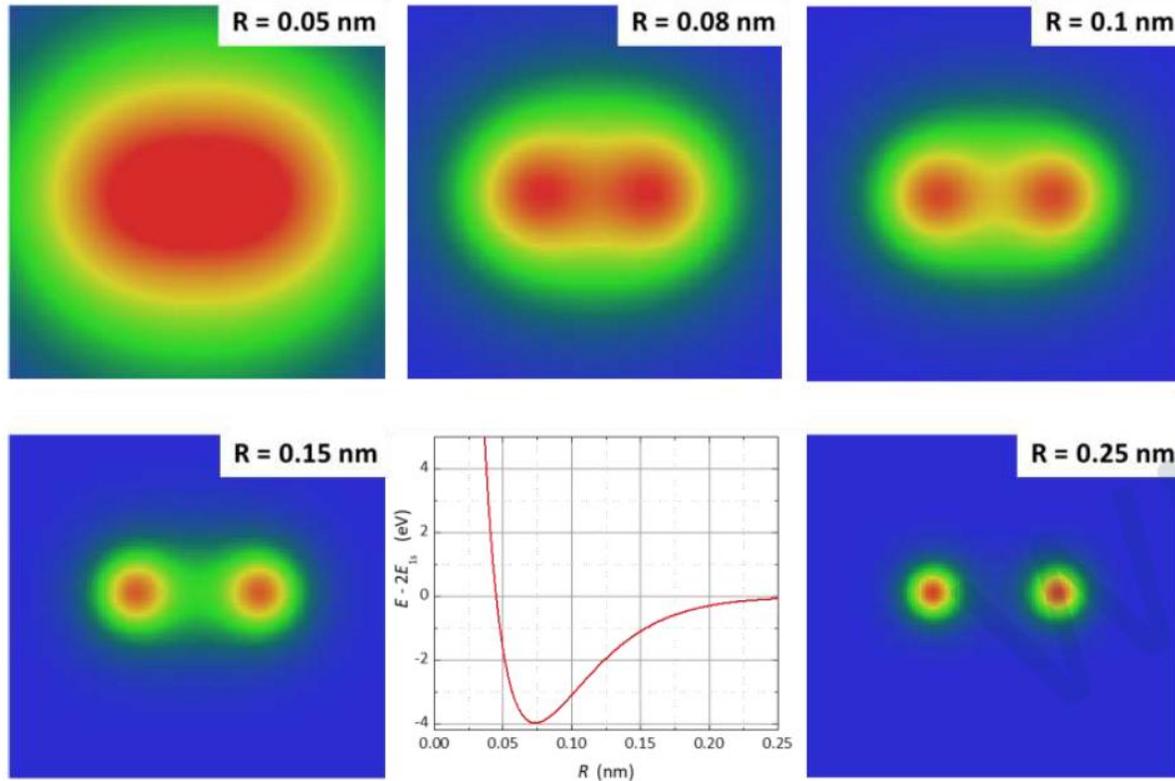
antiferromagnetische Kopplung (symmetrische Ortsfunktion → antisymmetrische Spin-Funktion)

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

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

Austausch-Wechselwirkung

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



Coulomb
Integral

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

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

Exchange
Integral

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

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

Overlap
Integral

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

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

Austausch-Wechselwirkung

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

Gesamtwellenfunktion der beiden Elektronen muss antisymmetrisch sein

- **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 $\sim \hbar^2/2m\Delta x^2$)

- **Minimierung der Coulomb-Energie bestimmt Spin-Stellung**

Austauschwechselwirkung:

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

Kooperativer Magnetismus

- **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 ($\sim 1\text{K}$) → 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)

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

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

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

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

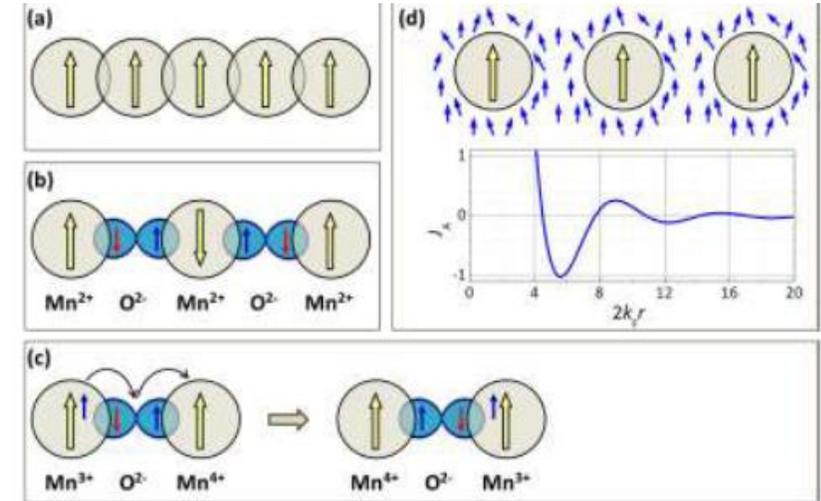
WW von i -tem Moment mit seinen z nächsten Nachbarn

Kooperativer Magnetismus - Ausblick

• 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

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

Ende hier
