

Zusammenfassung vom 03.12.2010

**Hamilton-
Operator für
H₂-Molekül
(ohne Spin)**

$$H(1,2) = H(1) + H(2) + H(A, B) + H_{\text{ww}}(1,2)$$

$\mathbf{r}_{A,B}$ = Ort der Kerne A, B

$\mathbf{r}_{1,2}$ = Ort der Elektronen 1,2

mit
$$H(i) = \frac{\vec{p}_i^2}{2m} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0(\vec{r}_A - \vec{r}_i)} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0(\vec{r}_B - \vec{r}_i)}$$
 Einelektron-Operator

$$H_{\text{ww}}(1,2) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)}$$

$$H(A, B) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0(\vec{r}_A - \vec{r}_B)}$$

Elektron-Elektron-Wechselwirkung

Kern-Kern-Wechselwirkung

Wellenfunktion

$$\psi(1,2) = [\varphi_A(1) + \varphi_B(1)][\varphi_A(2) + \varphi_B(2)]$$

$\varphi_X(\mathbf{i})$ = *Einelektron-Wellenfunktion des Elektrons i am Kern X*

$$= \varphi_A(1)\varphi_B(2) + \varphi_B(1)\varphi_A(2) + \varphi_A(1)\varphi_A(2) + \varphi_B(1)\varphi_B(2)$$

**Näherung von
Heitler und London**

$\varphi_A(1)\varphi_A(2)$ und $\varphi_B(1)\varphi_B(2)$ werden vernachlässigt, da ionische Zustände mit hoher Coulomb-Energie durch $H_{\text{ww}}(1,2)$

$$\psi_s(1,2) = \varphi_A(1)\varphi_B(2) + \varphi_B(1)\varphi_A(2)$$

→ *Singulett-Zustand (S=0) für Spin*

$$\psi_t(1,2) = \varphi_A(1)\varphi_B(2) - \varphi_B(1)\varphi_A(2)$$

→ *Triplett-Zustand (S=1) für Spin*

folgt aus der
Antisymmetrie
der Gesamt-
wellenfunktion

Energie $E_t = \frac{\langle \psi(1,2) | H | \psi(1,2) \rangle}{\langle \psi(1,2) | \psi(1,2) \rangle} = 2E_I + \frac{C \pm A}{1 \pm S}$ „+“ = Spin-Singulett
 „-“ = Spin-Triplett

Ionisierungsenergie $\rightarrow E_I = \int \varphi_A^*(1) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_1 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_A - \vec{r}_1|} \right) \varphi_A(1) d^3r_1$

Coulomb-Energie $\rightarrow C = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \left(\frac{1}{|\vec{r}_A - \vec{r}_B|} + \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} - \frac{1}{|\vec{r}_A - \vec{r}_2|} - \frac{1}{|\vec{r}_B - \vec{r}_1|} \right) |\varphi_A^2(1)| |\varphi_B^2(2)| d^3r_1 d^3r_2$

Überlapp-Integral $\rightarrow S = \int \varphi_A^*(1) \varphi_B(2) \varphi_A(2) \varphi_B(1) d^3r_1 d^3r_2$

Austausch-Integral

$\rightarrow A = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \left(\frac{1}{|\vec{r}_A - \vec{r}_B|} + \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} - \frac{1}{|\vec{r}_A - \vec{r}_1|} - \frac{1}{|\vec{r}_B - \vec{r}_2|} \right) \varphi_A^*(1) \varphi_B^*(2) \varphi_A(2) \varphi_B(1) d^3r_1 d^3r_2$

Energiedifferenz Triplett- Singulett

$E_t - E_s = 2 \frac{CS - A}{1 - S^2} = -J$

J = Austauschkonstante

J > 0 = Spin-Triplett-Zustand \rightarrow ferromagnetische Ordnung

J < 0 = Spin-Singulett-Zustand \rightarrow antiferromagnet. Ordnung

Heisenberg-Hamilton-Operator

$$H_{\text{spin}} = -\sum_{i \neq j} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j$$

J_{ij} = Austauschkonstante

S_0 = Referenz-Spin

nn = nearest neighbor

nnn = next-nearest neighbor

$$\rightarrow H_{\text{spin}} \cong -J_1 \vec{S}_0 \cdot \vec{S}_{nn} - J_2 \vec{S}_0 \cdot \vec{S}_{nnn}$$

Austauschklassen

direkter Austausch: zwischen den magnetischen Ionen

Superaustausch: über ein nicht magnetisches Ion

indirekter Austausch: über die Leitungselektronen

Heisenberg Hamilton-Operator mit äußerem Magnetfeld

$$H = \sum_i H_i \quad \text{mit} \quad H_i = -\vec{S}_i \cdot \left(\sum_{j \neq i} J_{ij} \vec{S}_j - g_0 \mu_B \vec{B}_0 \right)$$

effektives Magnetfeld (bezogen auf Spin S_i)

$$\vec{B}_{\text{eff}} = \vec{B}_0 - \frac{1}{g_0 \mu_B} \sum_{i \neq j} J_{ij} \vec{S}_j \quad \rightarrow \quad H_i = g_0 \mu_B \vec{S}_i \cdot \vec{B}_{\text{eff}} \quad \text{komplizierter Operator!}$$

Molekularfeld-Näherung

ersetze den Operator für das effektive Feld durch seinen Mittelwert

$$\rightarrow \langle \vec{S}_j \rangle = -\frac{V}{N} \frac{\vec{M}}{g_0 \mu_B} \quad \text{im Ferromagnet: alle Spins haben gleichen Mittelwert gegeben durch die Magnetisierung}$$

gemittelte Austauschkonstante

$$J_0 = \sum_{i \neq j} J_{ij} \quad \rightarrow \quad \sum_{i \neq j} J_{ij} \vec{S}_j = \langle \vec{S}_j \rangle \sum_{i \neq j} J_{ij} = J_0 \langle \vec{S}_j \rangle$$

Molekularfeld-Konstante λ

$$\rightarrow \vec{B}_{\text{eff}} = \vec{B}_0 + \lambda \mu_0 \vec{M} \quad \lambda = \frac{V}{N} \frac{J_0}{\mu_0 (g_0 \mu_B)^2}$$