| Universität Bielefeld | Symmetrien in der Physik | Prof. Dr. Jürgen Schnack |
|---|---|---|
| Fakultät für Physik | WS 2014/2015 | jschnack@uni-bielefeld.de |

# Aufgabenblatt 11

## 11.1 Magnetismus der Eisengruppenionen

Arbeiten Sie folgenden Auszug aus dem Festkörperphysikbuch von Charles Kittel durch.

### Ionen der Eisengruppe

Tabelle 2 zeigt, daß die experimentellen Magnetonenzahlen für Salze der Eisengruppe im Periodensystem nur sehr schlecht mit (18) übereinstimmen. Eine gute Übereinstimmung besteht oft mit den Magnetonenzahlen $p = 2[S(S+1)]^{\frac{1}{2}}$, die berechnet werden als wäre überhaupt kein Bahndrehimpuls vorhanden. Man sagt der Bahndrehimpuls ist **ausgelöscht**.

**Tabelle 2** Effektive Magnetonzahlen für Ionen der Eisengruppe.

| Ion | Konfiguration | Grundterm | $p$ (berechnet) = $= g[J(J+1)]^{1/2}$ | $p$ (berechnet) = $= 2[S(S+1)]^{1/2}$ | $p$ (exp)[a] |
|---|---|---|---|---|---|
| $Ti^{3+}$, $V^{4+}$ | $3d^1$ | $^2D_{3/2}$ | 1,55 | 1,73 | 1,8 |
| $V^{3+}$ | $3d^2$ | $^3F_2$ | 1,63 | 2,83 | 2,8 |
| $Cr^{3+}$, $V^{2+}$ | $3d^3$ | $^4F_{3/2}$ | 0,77 | 3,87 | 3,8 |
| $Mn^{3+}$, $Cr^{2+}$ | $3d^4$ | $^5D_0$ | 0 | 4,90 | 4,9 |
| $Fe^{3+}$, $Mn^{2+}$ | $3d^5$ | $^6S_{5/2}$ | 5,92 | 5,92 | 5,9 |
| $Fe^{2+}$ | $3d^6$ | $^5D_4$ | 6,70 | 4,90 | 5,4 |
| $Co^{2+}$ | $3d^7$ | $^4F_{9/2}$ | 6,63 | 3,87 | 4,8 |
| $Ni^{2+}$ | $3d^8$ | $^3F_4$ | 5,59 | 2,83 | 3,2 |
| $Cu^{2+}$ | $3d^9$ | $^2D_{5/2}$ | 3,55 | 1,73 | 1,9 |

[a] Repräsentative Werte

### Kristallfeldaufspaltung

Der Grund für das unterschiedliche Verhalten der Salze der seltenen Erden und der Eisengruppe liegt darin, daß in den seltenen Erden die für den Paramagnetismus verantwortliche $4f$-Schale tief innerhalb des Ions liegt, unter der $5s$ - und der $5p$-Schale, während in den Ionen der Eisengruppe die für den Paramagnetismus verantwortliche $3d$-Schale die äußerste Schale ist. Die $3d$-Schale spürt das stark inhomogene elektrische Feld, das von den Nachbarionen ausgeht. Dieses inhomogene elektrische Feld wird **kristallelektrisches Feld** oder kurz Kristallfeld genannt. Die Wechselwirkung der paramagnetischen Ionen mit dem Kristallfeld ruft in erster Linie zwei Effekte hervor: einmal wird die Kopplung zwischen dem **L** und dem **S**-Vektor weitgehend aufgehoben, so daß die Zustände keine bestimmten $J$-Werte mehr besitzen, und zum anderen können die $2L+1$ Unterniveaus, die zu einem gegebenen $L$ gehören und die im freien Ion entartet sind, durch das Kristallfeld aufgespalten werden (Bild 6). Diese Aufspaltung vermindert den Beitrag der Bahnbewegung zum magnetischen Moment.

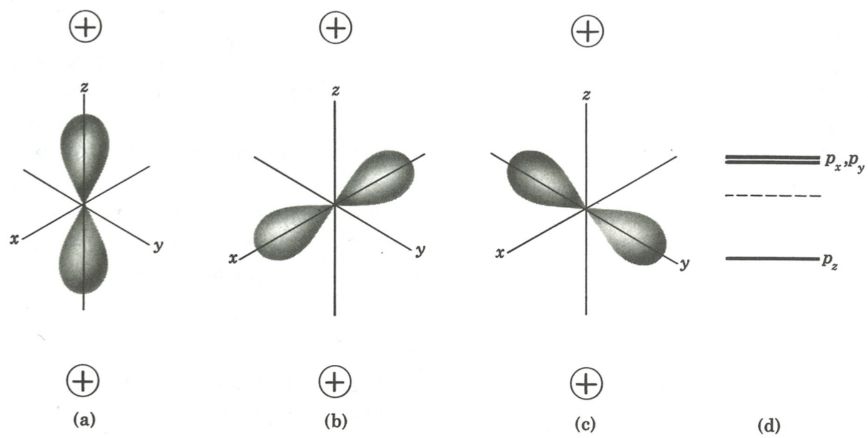


**Bild 6** Ein Atom mit Bahndrehimpuls $L = 1$ befindet sich im einachsigen kristallelektrischen Feld zweier positiver Ionen auf der $z$-Achse. Im freien Atom besitzen die Zustände mit $m_L = \pm 1{,}0$ gleiche Energie – sie sind entartet. Im Kristall hat das Atom eine geringere Energie, wenn die Elektronenwolke den positiven Ionen nahe ist [wie in (a)], als wenn sie sich [wie in (b) und (c)] in der Mitte zwischen beiden befindet. Die Wellenfunktionen, die zu dieser Ladungsverteilung führen, haben die Gestalt $zf(r)$, $xf(r)$ und $yf(r)$. Sie werden jeweils als $p_z$, $p_x$ und $p_y$-Bahn bezeichnet. In einem achsialsymmetrischen Feld, wie in dem eingezeichneten, sind die $p_x$- und $p_y$-Bahnen entartet. Die auf das freie Atom bezogenen Energieniveaus sind in (d) als gestrichelte Linien eingezeichnet. Weist das elektrische Feld keine Achsialsymmetrie auf, so haben alle drei Zustände verschiedene Energie.

## Auslöschung des Bahndrehimpulses

In einem auf einen festgehaltenen Kern hin gerichteten elektrischen Feld bleibt die Ebene einer klassischen Elektronenbahn im Raum feststehend, so daß die Komponenten des Bahndrehimpulses $L_x$, $L_y$, $L_z$ konstant sind. In der Quantentheorie sind in einem Zentralfeld eine Komponente des Drehimpulses, die man normalerweise als $L_z$ wählt, und das Quadrat des Gesamtdrehimpulses $L^2$ Konstanten der Bewegung. In einem nicht-zentralsymmetrischen Feld bleibt die Ebene der Bewegung nicht fest; die Drehimpulskomponenten sind nicht mehr konstant und können sogar bei der Mittelung Null ergeben. In einem Kristall ist $L_z$ keine Konstante der Bewegung mehr, obwohl in guter Näherung $L^2$ weiterhin eine Konstante bleiben kann. Wenn der Mittelwert von $L_z$ verschwindet, sagt man, der Bahndrehimpuls sei ausgelöscht. Das magnetische Moment eines Zustandes ist durch den Mittelwert des Operators für das magnetische Moment $\mu_B(\mathbf{L}+2\mathbf{S})$ gegeben. In einem Magnetfeld parallel zur $z$-Achse ist der Beitrag der Bahnbewegung zum magnetischen Moment proportional dem quantentheoretischen Erwartungswert von $L_z$; das magnetische Moment wird ausgelöscht, wenn der mechanische Drehimpuls $L_z$ ausgelöscht wird.

Führt man die Spin-Bahn-Wechselwirkung als zusätzliche Störung des Systems ein, so kann der Spin einen Teil des Bahndrehimpulses mit sich wegführen. Wenn das Vorzeichen der Wechselwirkung eine parallele Einstellung von Spin und magnetischem Bahnmoment begünstigt, wird das gesamte magnetische Moment größer als für den Spin alleine und der $g$-Faktor größer als 2. Die experimentellen Ergebnisse stehen in Übereinstimmung mit den bekannten Änderungen des Vorzeichens der Spin-Bahn-Wechselwirkung: $g > 2$, wenn die $3d$-Schale mehr als zur Hälfte gefüllt ist, $g = 2$, wenn die Schale halb voll ist, $g < 2$, wenn sie weniger als halb voll ist.

Wir betrachten ein einzelnes Elektron mit einer Bahnquantenzahl $L = 1$, das um den Kern bewegt, das ganze findet in einem inhomogenen kristallinen magnetischen Feld statt. Wir vernachlässigen den Elektronenspin.

In einem Kristall mit orthorhombischer Symmetrie werden die Ladungen der Nachbarionen um den Kern ein elektrostatisches Potential der Form

$$e\varphi = Ax^2 + By^2 - (A+B)z^2 \,, \tag{24}$$

erzeugen, wobei $A$ und $B$ Konstante sind. Dieser Ausdruck ist ein Polynom niedrigsten Grades in $x, y, z$, das eine Lösung der Laplace-Gleichung $\nabla^2\varphi = 0$ darstellt und mit der Symmetrie des Kristalls vereinbar ist. Im freien Raum ist der Grundzustand dreifach entartet, mit den magnetischen Quantenzahlen $m_L = 1, 0, -1$. In einem Magnetfeld sind diese Zustände proportional zum Feld $B$ aufgespalten, und diese feldproportionale Aufspaltung ist für die normale paramagnetische Suszeptibilität des Ions verantwortlich. Im Kristall kann das anders sein. Wir benutzen drei Wellenfunktionen, die mit dem ungestörten Grundzustand des Ions verbunden sind

$$U_x = xf(r) \;; \qquad U_y = yf(r) \;; \qquad U_z = zf(r) \;. \tag{25}$$

Diese Wellenfunktionen sind orthogonal, und wir nehmen an, daß sie normiert sind.

Es kann gezeigt werden, daß jedes der drei $U$ die Eigenschaft

(26) $$\mathcal{L}^2 U_i = L(L+1)U_i = 2U_i \ ,$$

hat, wobei $\mathcal{L}^2$ der Operator für das Quadrat des Bahndrehimpulses in Einheiten von $\hbar$ ist. Das Ergebnis (26) bestätigt, daß die gewählten Wellenfunktionen tatsächlich $p$ -Funktionen sind, mit $L = 1$.

Wir beobachten nun, daß die $U$'s bezüglich der Störung diagonal sind, da aus Symmetriegründen die nichtdiagonalen Elemente verschwinden:

(27) $$\langle U_x|e\varphi|U_y\rangle = \langle U_x|e\varphi|U_z\rangle = \langle U_y|e\varphi|U_z\rangle = 0 \ .$$

Betrachten wir z. B.

(28) $$\langle U_x|e\varphi|U_y\rangle = \int xy|f(r)|^2\{Ax^2 + By^2 - (A+B)z^2\}\, dx\, dy\, dz \ \cdot$$

Der Integrand ist eine ungerade Funktion von $x$ (und auch von $y$ ), und deshalb muß das Integral Null sein. Die Energiezustände sind dann durch die diagonalen Matrixelemente gegeben:

(29) $$\begin{aligned}\langle U_x|e\varphi|U_x\rangle &= \int |f(r)|^2\{Ax^4 + By^2x^2 - (A+B)z^2x^2\}\, dx\, dy\, dz \\ &= A(I_1 - I_2) \ ,\end{aligned}$$

wobei

$$I_1 = \int |f(r)|^2 x^4\, dx\, dy\, dz \ ; \qquad I_2 = \int |f(r)|^2 x^2 y^2\, dx\, dy\, dz \ .$$

Zusätzlich gilt:

$$\langle U_y|e\varphi|U_y\rangle = B(I_1 - I_2) \ ; \qquad \langle U_z|e\varphi|U_z\rangle = -(A+B)(I_1 - I_2) \ .$$

Die drei Eigenzustände im Kristallfeld sind $p$ -Funktionen, wobei ihre Winkelausbuchtungen längs der $x$, $y$, $z$ -Richtungen verlaufen.

Das Bahnmoment jeder der drei Zustände ist Null, weil

$$\langle U_x|L_z|U_x\rangle = \langle U_y|L_z|U_y\rangle = \langle U_z|L_z|U_z\rangle = 0 \ .$$

Dieser Effekt heißt "Auslöschen". Der Zustand hat noch einen bestimmten Gesamtdrehimpuls, da $\mathcal{L}^2$ diagonal ist und $L = 1$ ergibt, aber die räumlichen Komponenten des Drehimpulses sind keine Konstanten der Bewegung, und ihr zeitlicher Mittelwert ist in erster Näherung Null. Deshalb verschwinden in derselben Näherung auch die Komponenten des magnetischen Bahnmoments. Das Kristallfeld bewirkt im Auslöschprozeß, das die ursprünglich entarteten Zustände in nichtmagnetische Zustände aufgespalten werden, die durch Energien $\gg \mu H$ getrennt sind, so daß das Magnetfeld im Vergleich zum Kristallfeld eine kleine Störung ist.

An einem Gitterplatz kubischer Symmetrie gibt es im Potential keinen Term der Form (24), d. h. keinen Term, der quadratisch in den Elektronenkoordinaten ist. Nun wird der Grundzustand eines Ions mit einem $p$ -Elektron (oder mit einem Loch in einer $p$ -Schale) dreifach entartet sein. Die Energie des Ions wird jedoch verringert, wenn sich das Ion bezüglich der Umgebung verschiebt, wobei es ein nichtkubisches Potential wie in (24) bildet. Solch eine spontane Verschiebung ist als **Jahn-Teller-Effekt** bekannt, er ist oft groß und bedeutsam, besonders bei den $Mn^{3+}$ - und $Cu^{2+}$ -Ionen [2] und bei Löchern in Alkali- und Silberhalogeniden.

## 11.2 Partialwellenzerlegung

Freie Teilchen können sowohl in der Eigenbasis zum Impuls, also als ebene Wellen, als auch in der Eigenbasis zum Drehimpuls, also als Kugelwellen modelliert werden.
Bei Streuproblemen kommen beide Basen vor: die einlaufende Welle ist für gewöhnlich eben, während die auslaufenden Wellen modulierte Kugelwellen sind. Es ist deshalb üblich, die einlaufende ebene Welle als Superposition von Kugelwellen darzustellen. Dies entspricht einer Entwicklung nach den Basisfunktionen der irreduziblen Darstellungen des Drehimpulses.
Wie lautet die Entwicklung einer ebenen Welle mit Impuls in $z$-Richtung nach Kugelwellen? Informieren Sie sich in der Literatur, z.B. in den Werken von Cohen-Tannudji *et al.* oder Messiah. Eine Kopie der relevanten Stellen aus dem Buch von Cohen-Tannudji finden Sie in stud.ip.