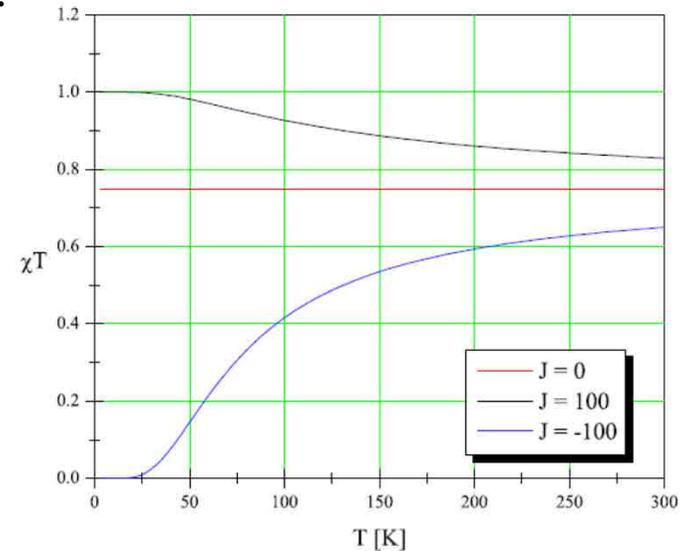




Rückblick auf Magnetomeren

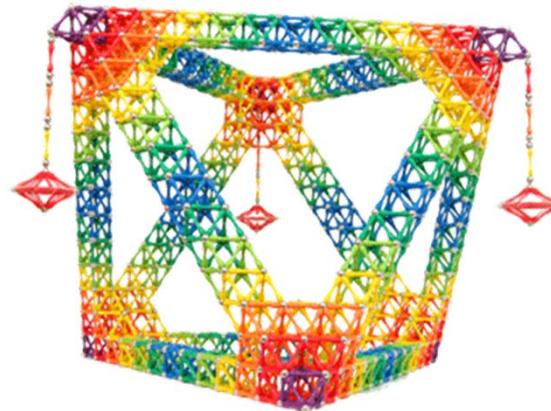
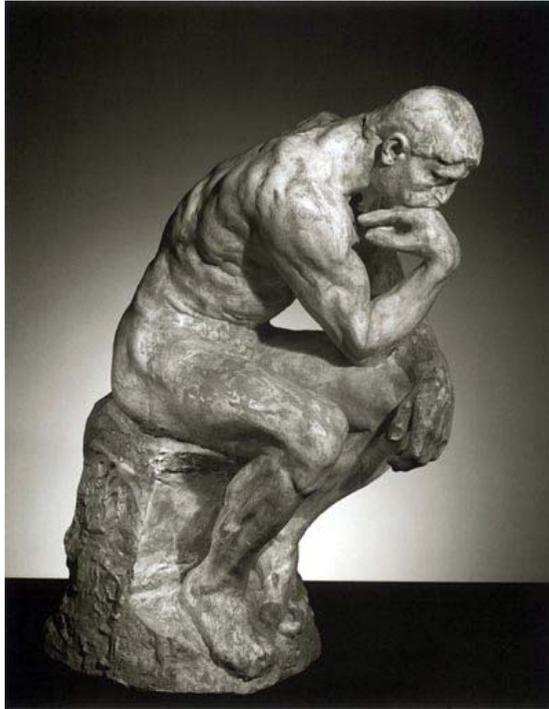
- Kleine Spin-Clusters ändern auch die magnetische Suszeptibilität – auch ohne langreichweitige Ordnung.
- Magnetomere bestehen aus Dimeren, Trimeren, Tetrameren oder grösseren Gebilden.
- Dimere können Singlett und Triplet Zustände einnehmen. Trimere und grössere haben mehr komplexe Möglichkeiten.
- Mit der van-Vleck Formel kann man einen χ -Verlauf meistens gut beschreiben.

$$\chi = \frac{2Ng\mu_B^2}{k_B T (3 + e^{\Delta/k_B T})} \quad S=0 \begin{array}{c} \uparrow \\ \bigcirc \\ \downarrow \end{array} \begin{array}{c} \downarrow \\ \bigcirc \\ \uparrow \end{array} \quad S=1 \begin{array}{c} \uparrow \\ \bigcirc \\ \uparrow \end{array} \begin{array}{c} \uparrow \\ \bigcirc \\ \uparrow \end{array}$$



Was kann man vorhersagen?

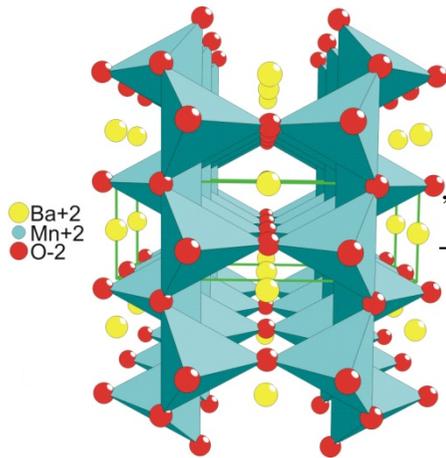
von der Kristallstruktur zur magnetischen Eigenschaft



- Wie sieht die magnetische Unterstruktur aus? Dimensionalität?
- Was/Welche Spins sind vorhanden? Ihre Umgebung?
- Wie gross sind die Spin-Spin-Abstände? Anzahl nächste Nachbarn?
- Welche Wechselwirkungen sind möglich – Dipol, Superechange, RKKY?

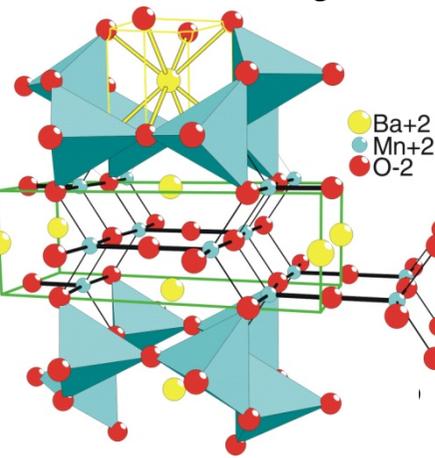
Die "Extraktion"

ein Vorgeschmack



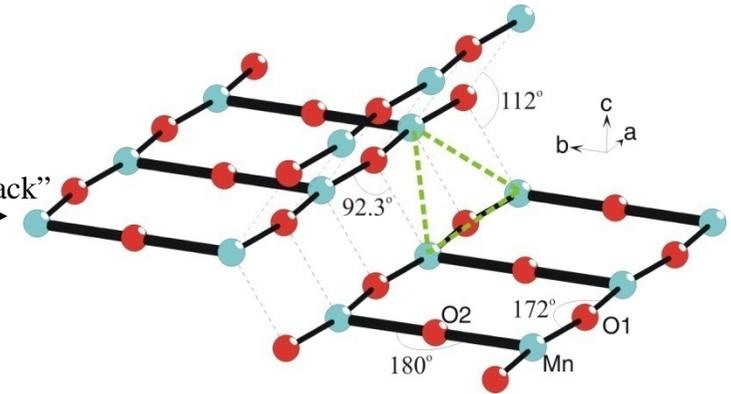
BaMn_2O_3 – hochsymmetrische Struktur
($\text{Mn}^{2+} - 3d^5$) $Im\bar{m}m$

"snip-snip"

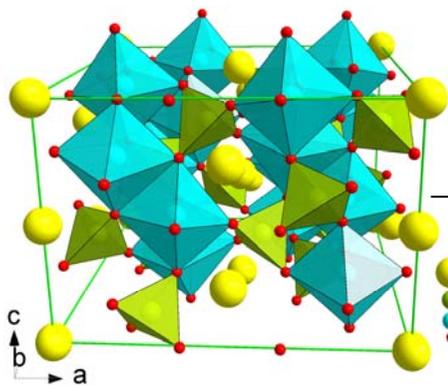


Mn^{2+} ist 5 fach koordiniert
– trigonale Bipyramide, kanten- und ecken-verknüpfte

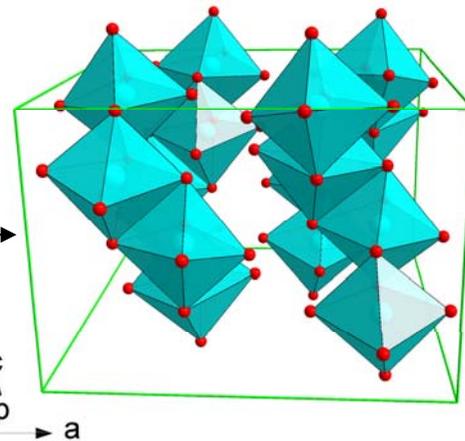
"hack-hack"



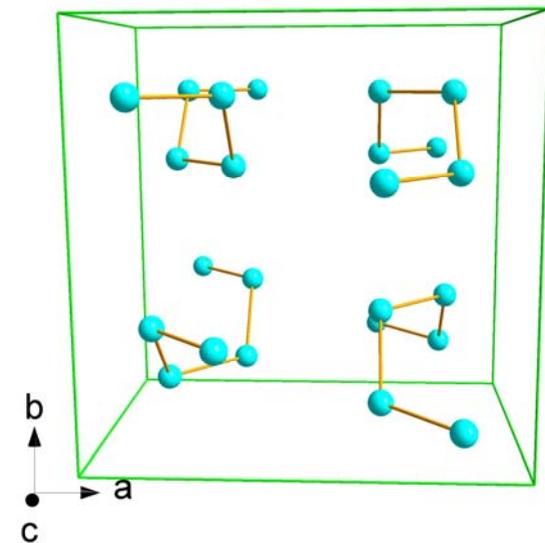
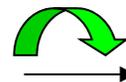
Leiter von Mn-O. Superaustausch über Sauerstoff.
Bindungen sind nazu 180 und 90 Grad – auch einmal 112 Grad.



$\text{SrMn}_2\text{V}_2\text{O}_8$ – hochsymmetrische Struktur
($\text{Mn}^{2+} - 3d^5$) $I4_1cd$



Mn^{2+} ist 6 fach koordiniert
– kanteverknüpfte Oktaeder
Superaustausch über Sauerstoff (Mn-O-Mn etwa 90 Grad)



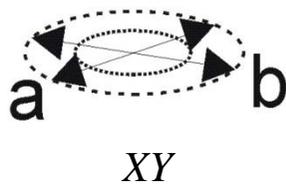
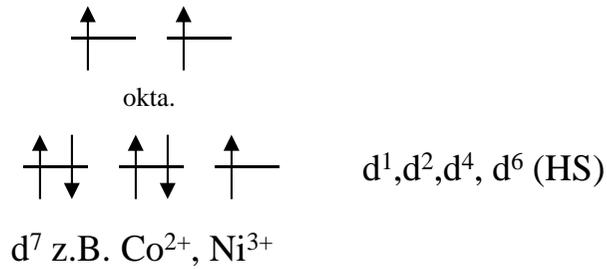
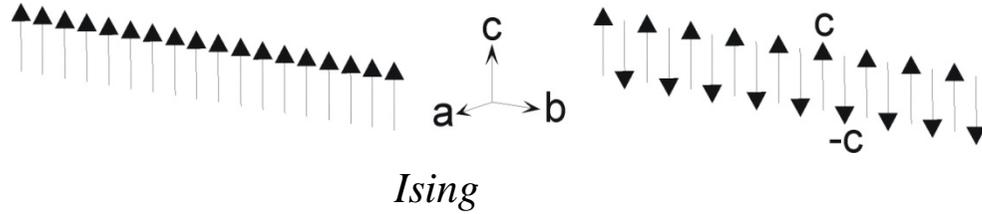
Mn^{2+} Ionen bilden fast 1 D Säulen entlang c-Achse

Was ist dann möglich bezüglich Vorhersagen der Eigenschaften?

Fangen wir von Vorne an...

Die Dimension der Spins (Freiheit)

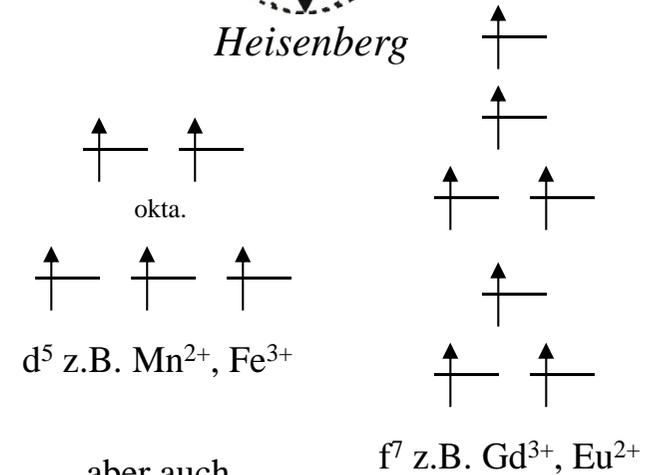
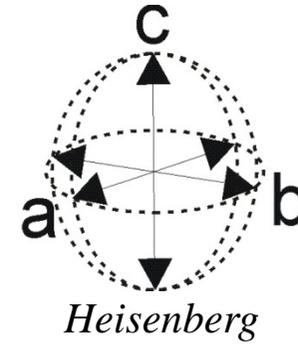
”Anisotrope” Spins



Wann ist *Ising* und wann ist *XY* angesagt?

Eine ”**ungerade**”
Verteilung der Spins

”Isotrope” Spins

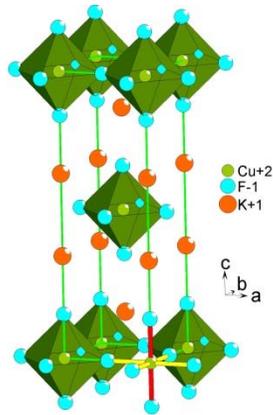
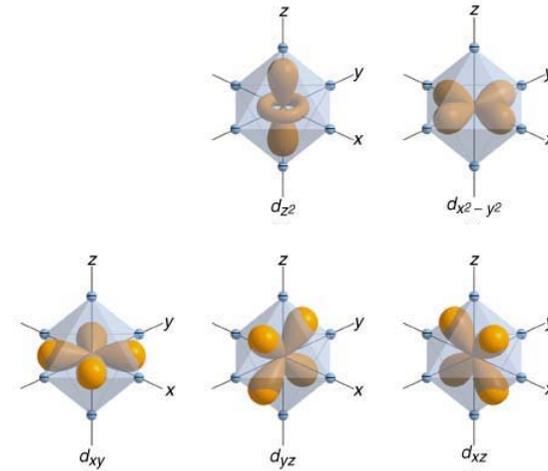
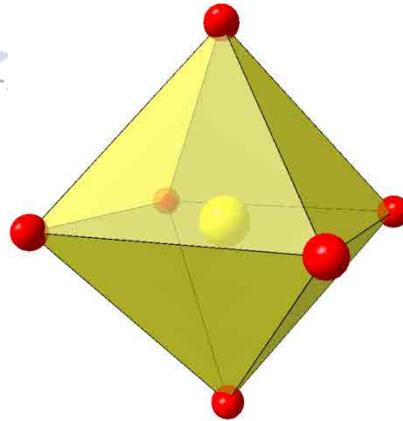
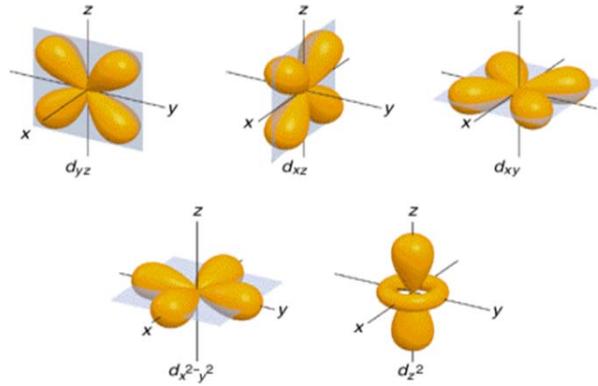


Eine ”**gerade**”
Verteilung der Spins

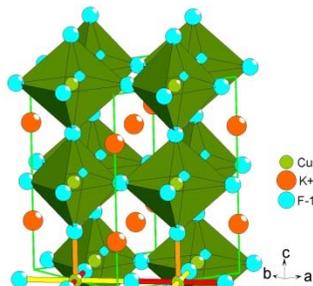
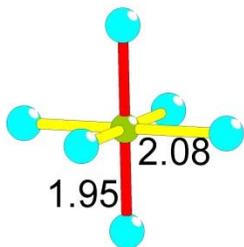
Einzel-Ion Anisotropie

single ion anisotropy

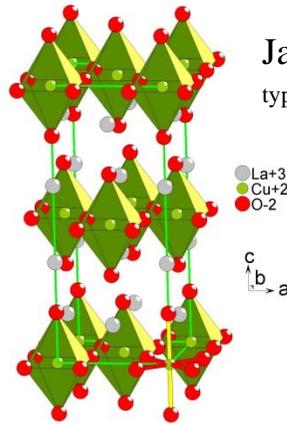
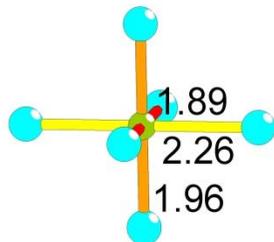
Die fünf d-Orbitale



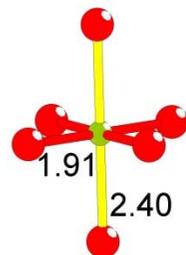
K_2CuF_4



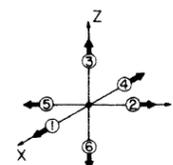
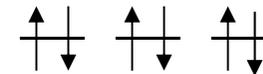
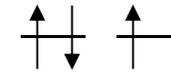
$KCuF_3$



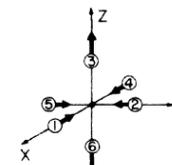
La_2CuO_4



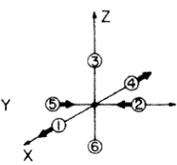
Jahn-Teller-Verzerrung
typisch für "Ising" und "XY" Spins.



Q_d distortion



Q_g distortion

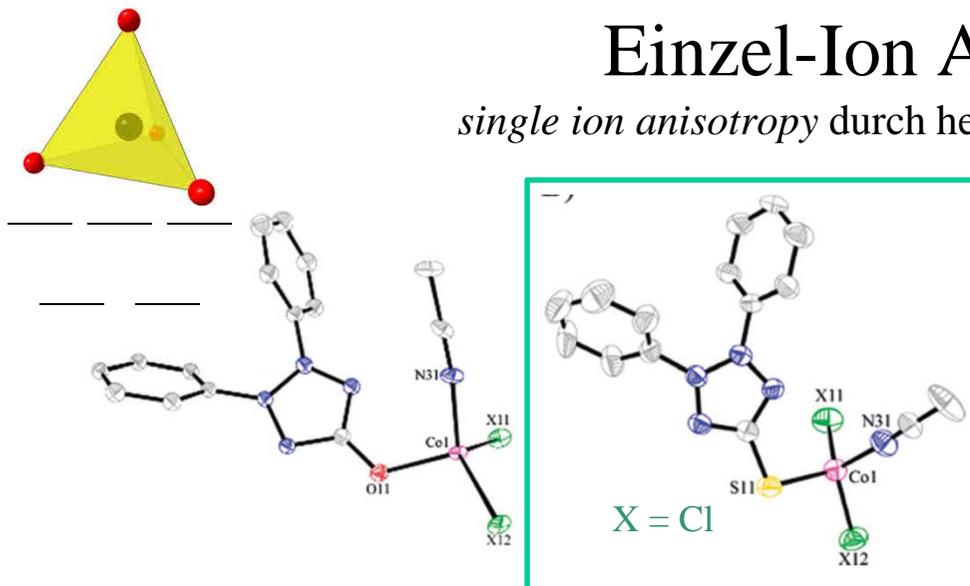


Q_e distortion

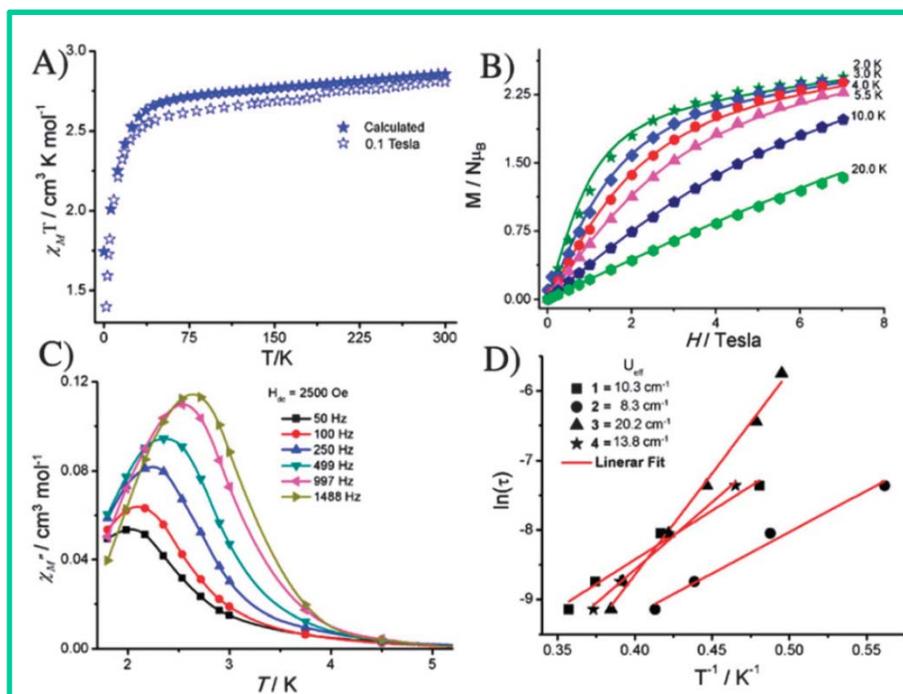
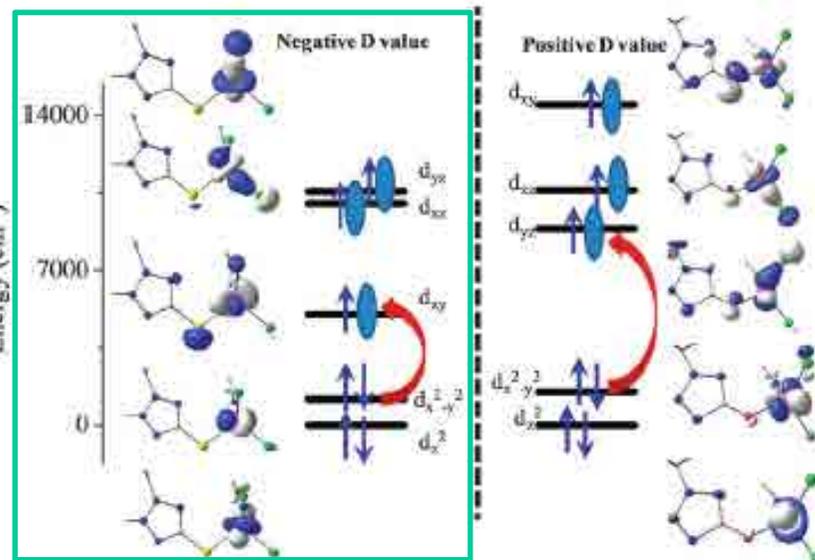
„AFM“ – Zentrosymmetrie
„FM“ – nicht-Zentrosymmetrie

Einzel-Ion Anisotropie

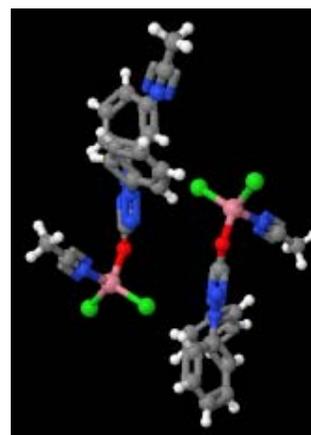
single ion anisotropy durch heteroleptische Koordination



$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{L}_1)(\text{X}_2)(\text{MeCN})]$, $\text{L}_1 = 2,3\text{-diphenyl-1,2,3,4-tetrazolium-5-olate}$, $x = \text{Cl}^-$ oder Br^-



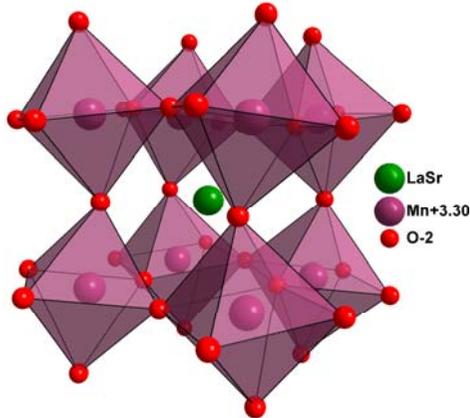
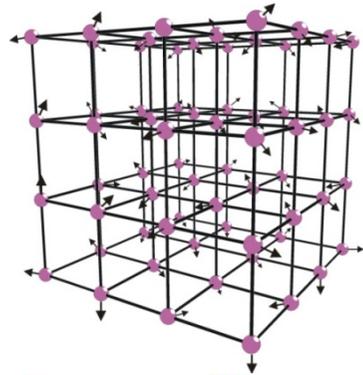
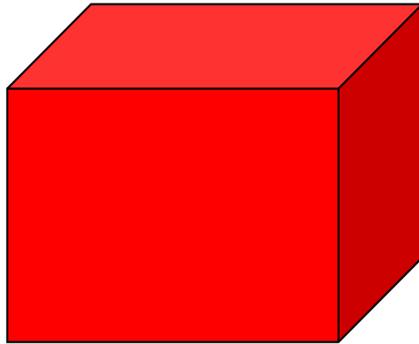
Complex	D_{fit}^a (cm^{-1})	D_{cal}^b (cm^{-1})	$ E/D _{\text{cal}}^b$ (cm^{-1})	ΔE^b (cm^{-1})	g_{xx}, g_{yy}, g_{zz}^b
1	15.61	20.35	0.18	2769.54	2.47, 2.39, 2.21
2	11.16	18.54	0.24	2644.26	2.49, 2.38, 2.23
3	-11.30	-15.90	0.20	2342.58	2.28, 2.36, 2.50
4	-10.32	-16.61	0.16	1966.36	2.31, 2.38, 2.54



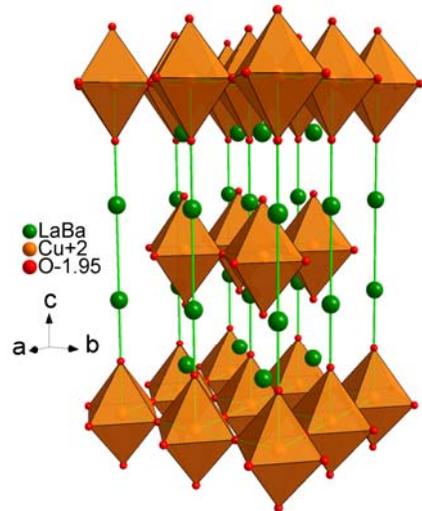
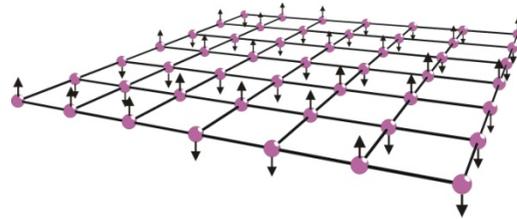
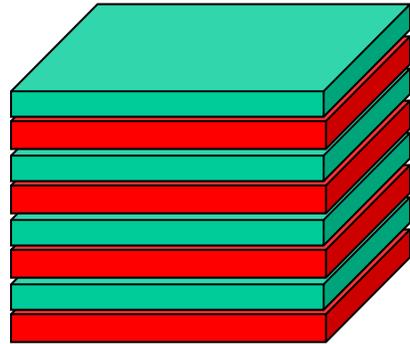
Raumgruppe: $P-1$, $a = 9.611(2)\text{\AA}$
 $b = 13.180(3)\text{\AA}$ $c = 15.861(4)\text{\AA}$,
 $\alpha = 75.031(8)^\circ$ $\beta = 76.859(7)^\circ$
 $\gamma = 89.895(9)^\circ$

Magnetische Kopplungsdimensionen

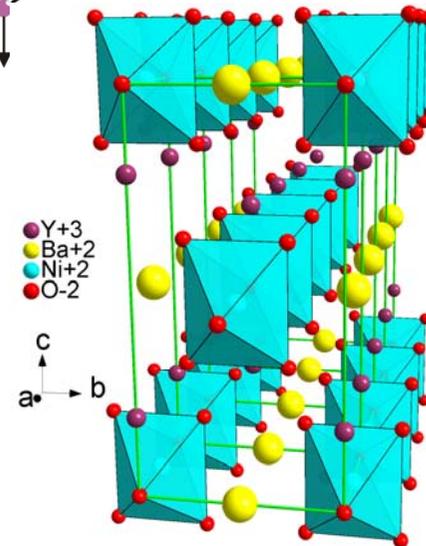
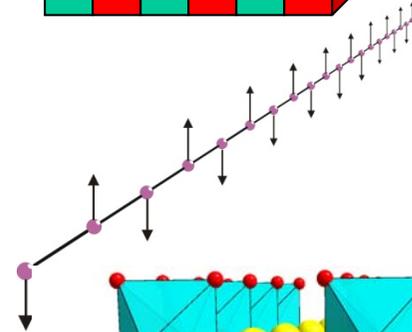
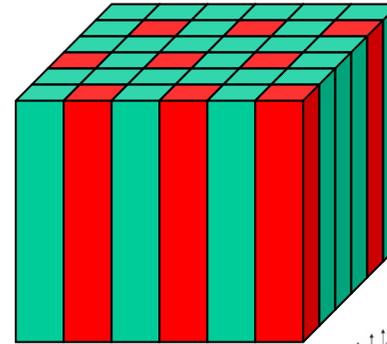
3D



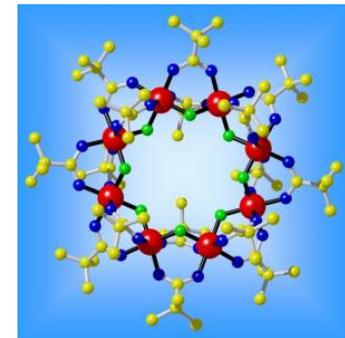
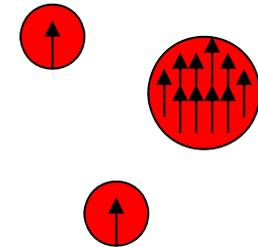
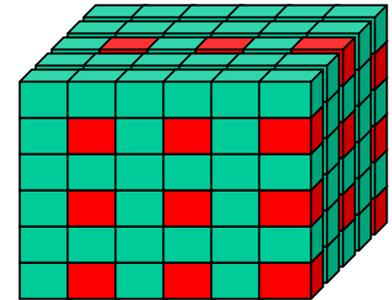
2D



1D

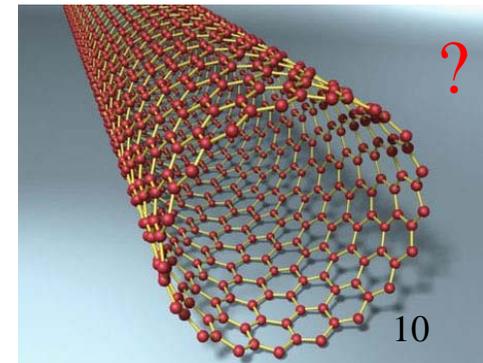
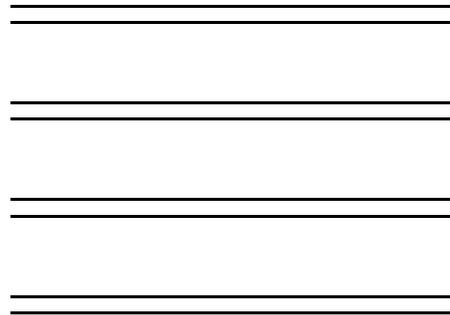
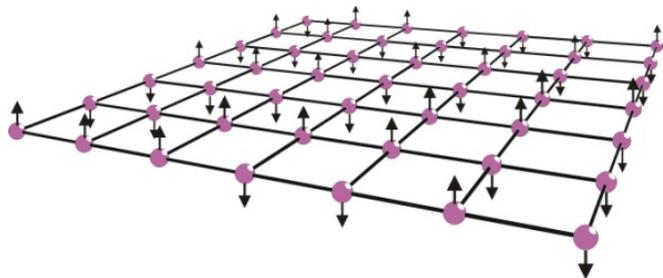
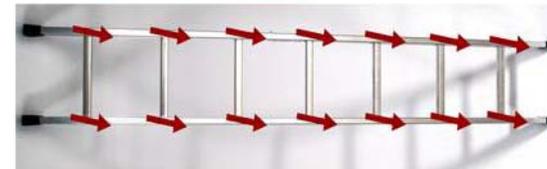
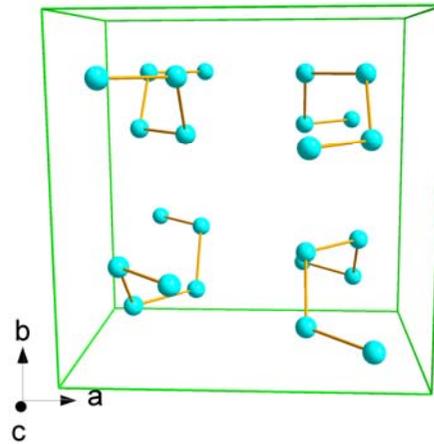
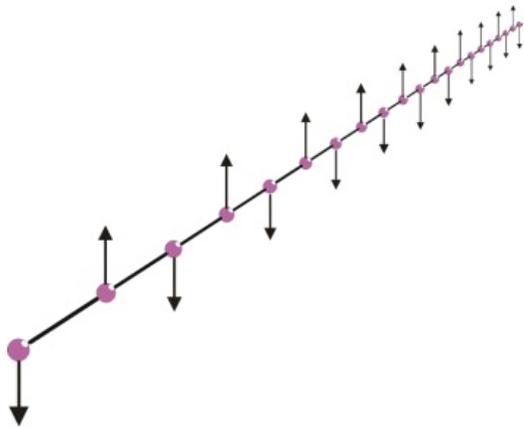
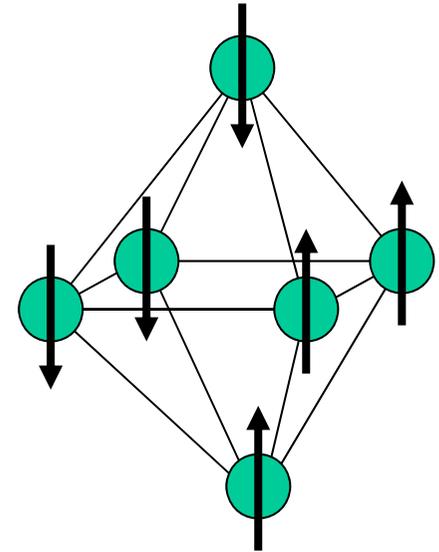
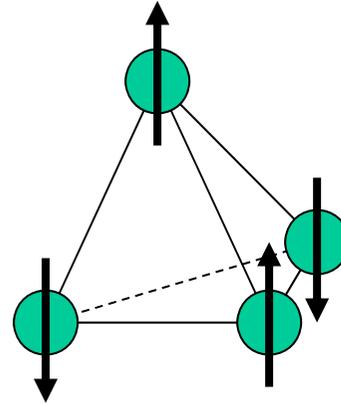
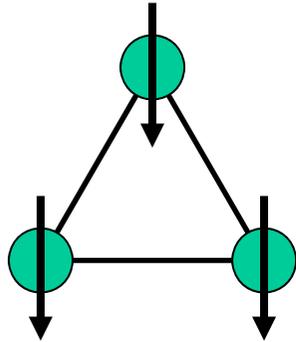
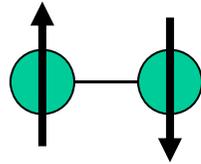
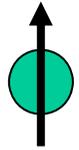


0D

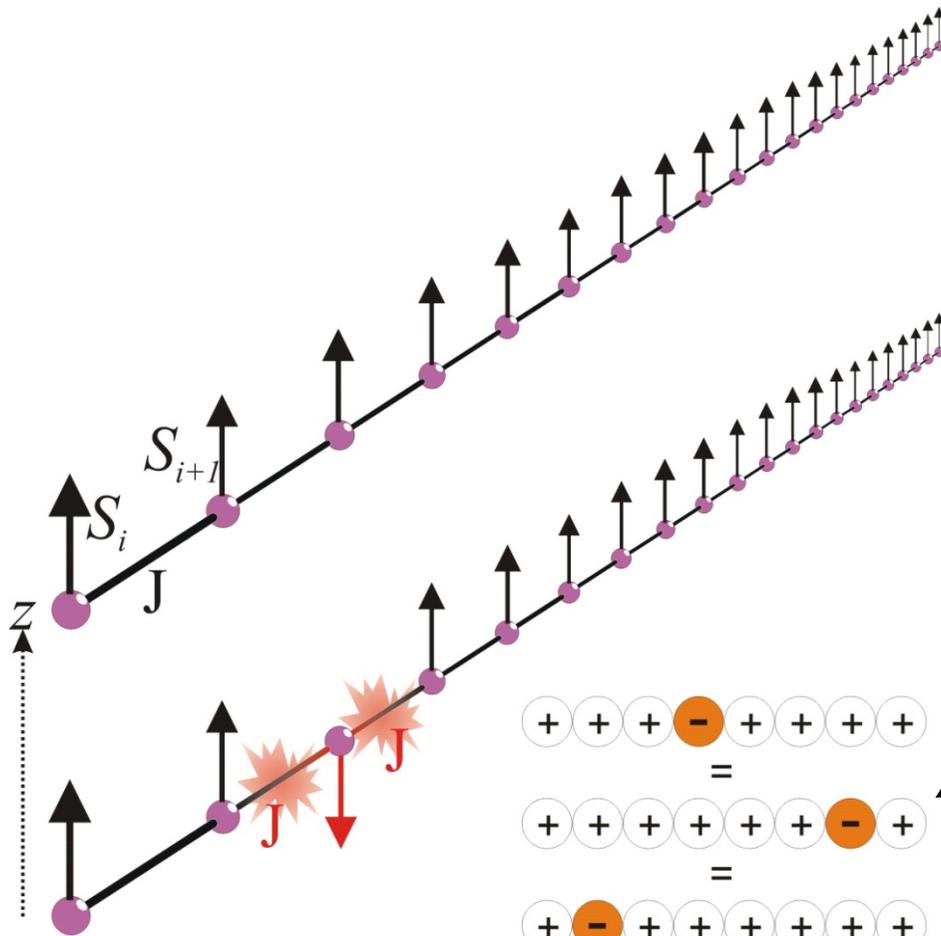


Wie streng soll man die Dimensionalität betrachten?

XD ist nicht nur XD



Warum Ising Spins in 1D nicht ordnen können



$N = \text{Anzahl der Spins}$

$$H = -2J \sum_{i=1}^N S_i^z S_{i+1}^z$$

$$S = 1/2 \quad \longrightarrow \quad H_0 = -\frac{NJ}{2}$$

Ein Fehler einbauen kostet hier $2J$
aber

Der Fehler hat eine grosse Entartung,
was auch eine Energie (Entropie S) enthält.

Die Entropie S ist von der Anzahl der
Möglichkeiten (N) abhängig

$$S = k_B \ln N$$

$$G = H - TS$$

$$G = (2J) - T(k_B \ln N)$$

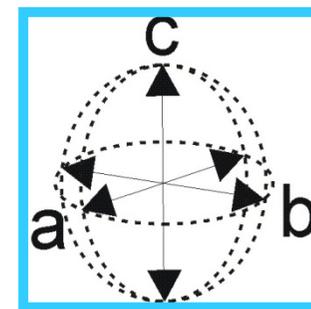
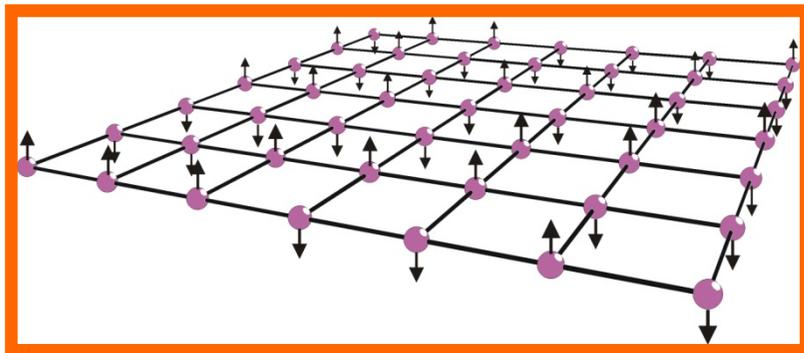
bei $T = 0 \Rightarrow$ ferromagnetischer Zustand

$T > 0 \Rightarrow$ kurzreichweitige bis keine Spinordnung

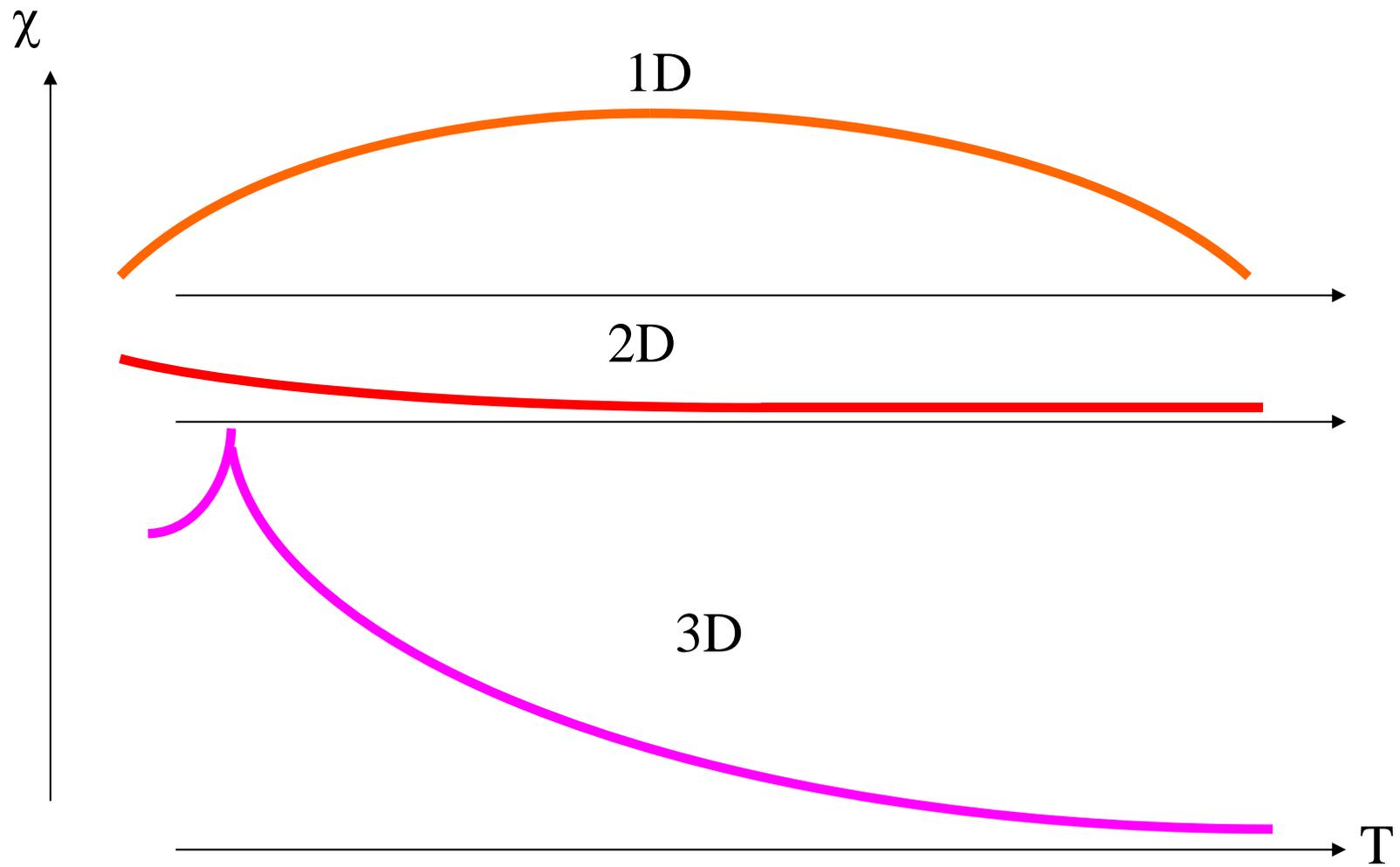
Spin Freiheit vs. Kopplungsdimensionen

Frei. \ Dim.	1	2	3
Ising	?	LRO (Onsager)	LRO
XY	?	(LRO)	LRO
Heisenberg	?	? (Mermin-Wagner-Berezinskii)	LRO

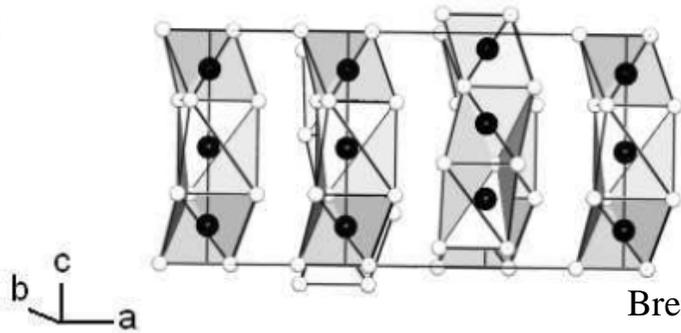
Mermin-Wagner(-Berezinskii) Theorem – 2D spin structure with Heisenberg spins order at $T = 0$ K



AF Suszeptibilität in Dimensionen



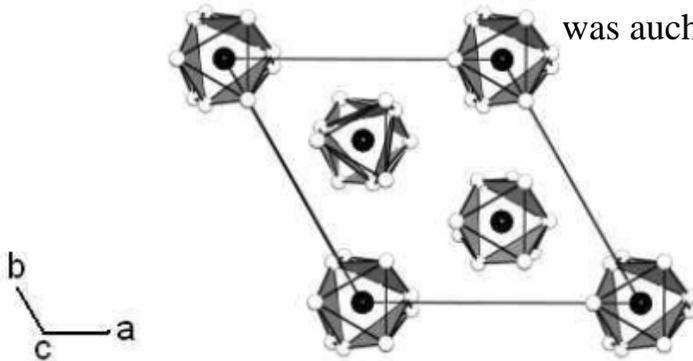
1D Magnetismus



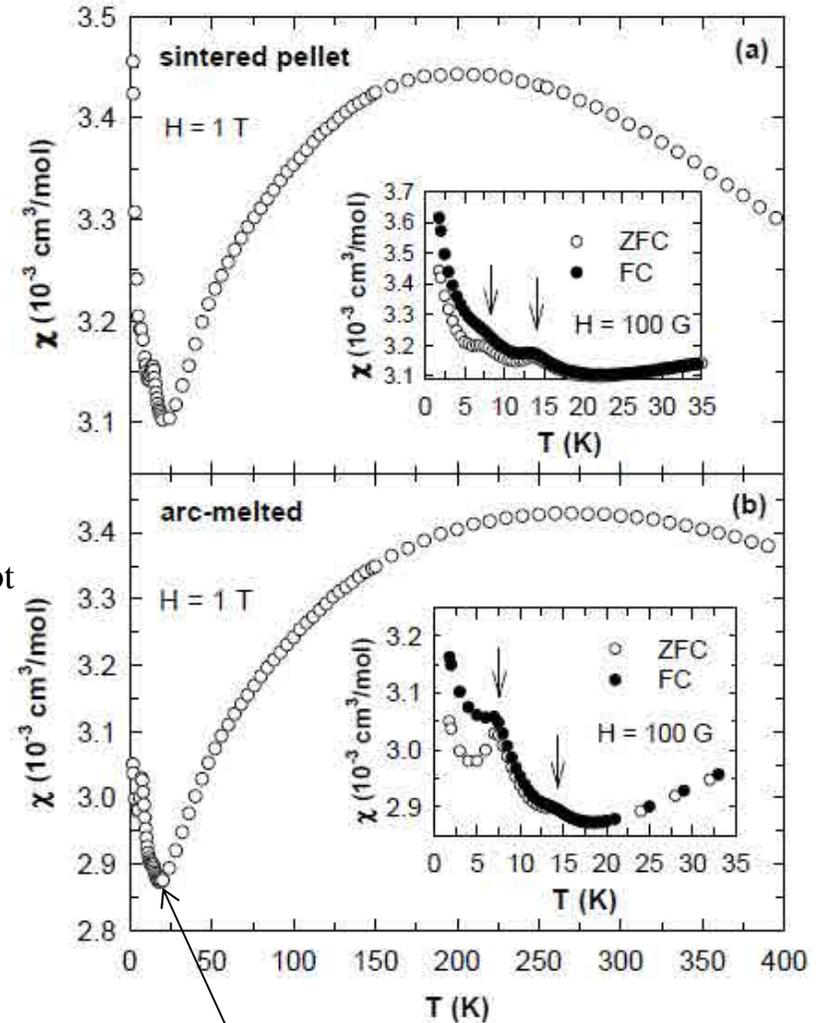
Breites Maximum in der Suszeptibilität weist auf 1D-Magnetismus hin

...

was auch die Struktur hergibt



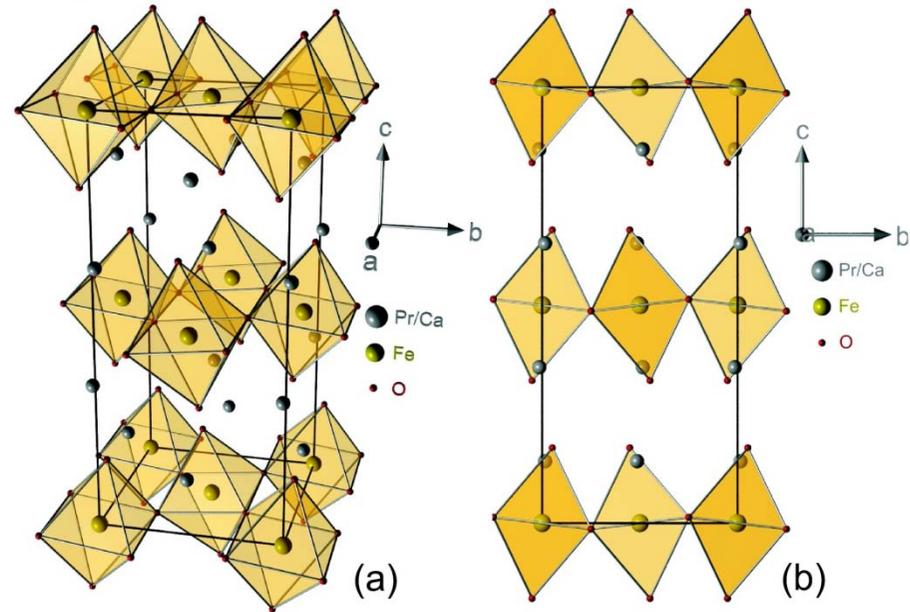
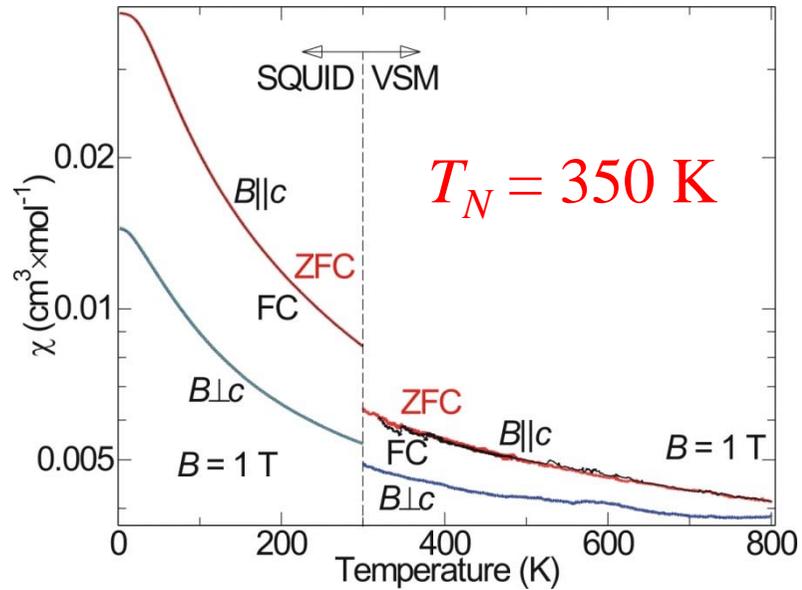
Cr: Koordination? Ox.Stufe? S ?



$S = 1/2$ (Bonner-Fischer)

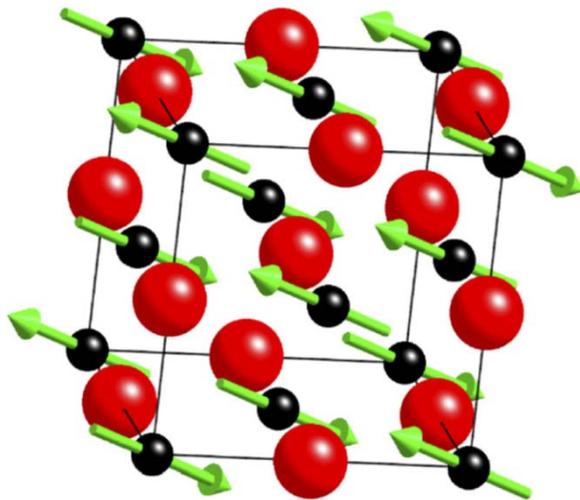
1D – Warum gibt es eine Spinordnung?

2D-3D Magnetismus

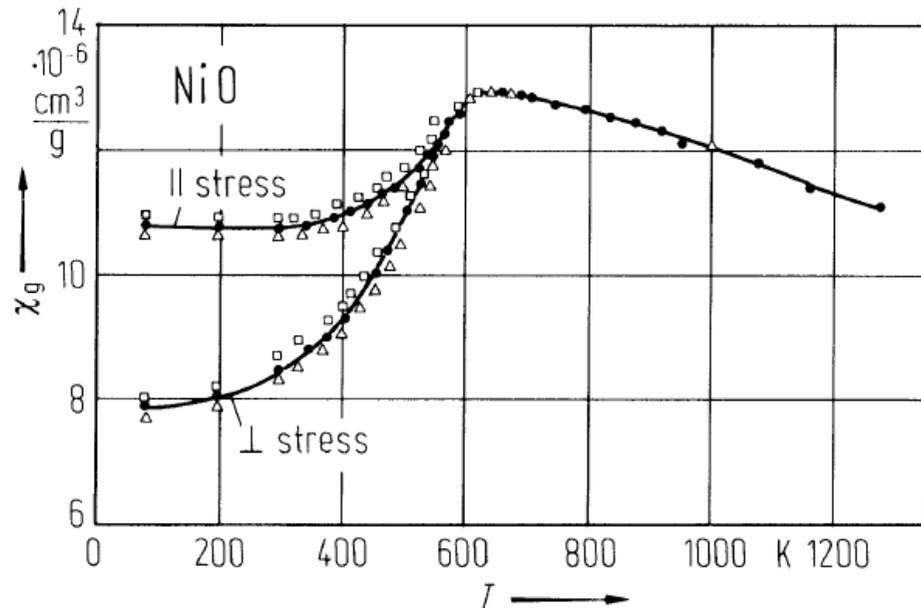


N. Qureshi, *et al.* private communication (2012)

Wo ist der magnetische Übergang?

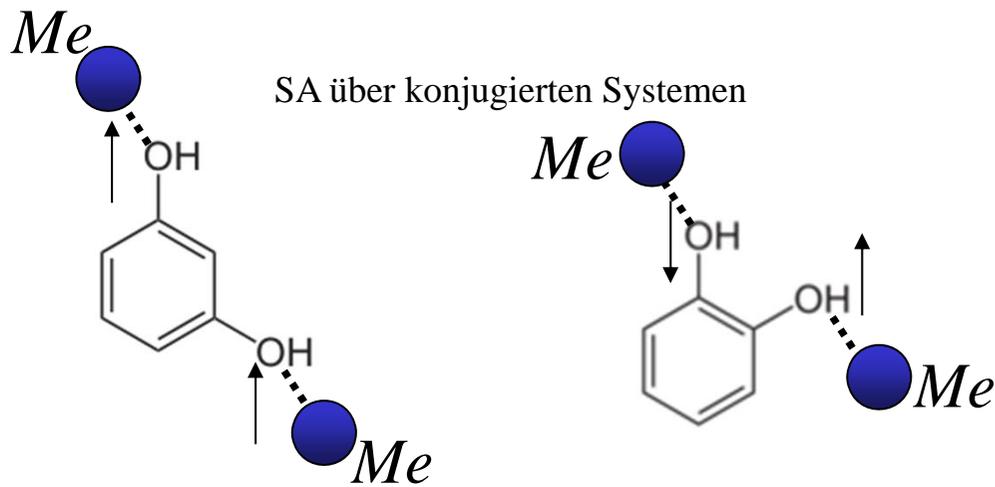
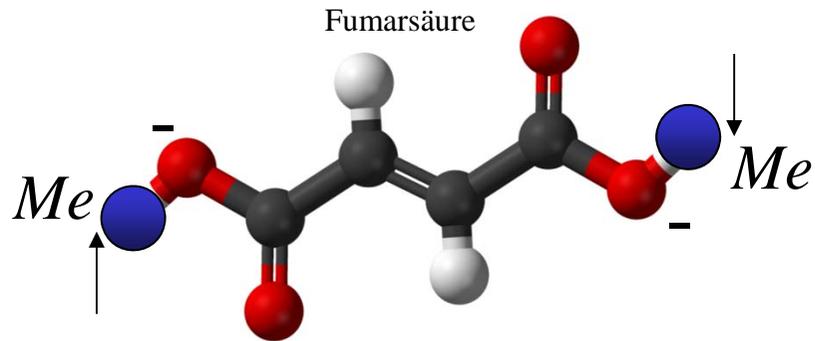


E. Ressouche, *et al.* Physica B 385–386 (2006) 394–397

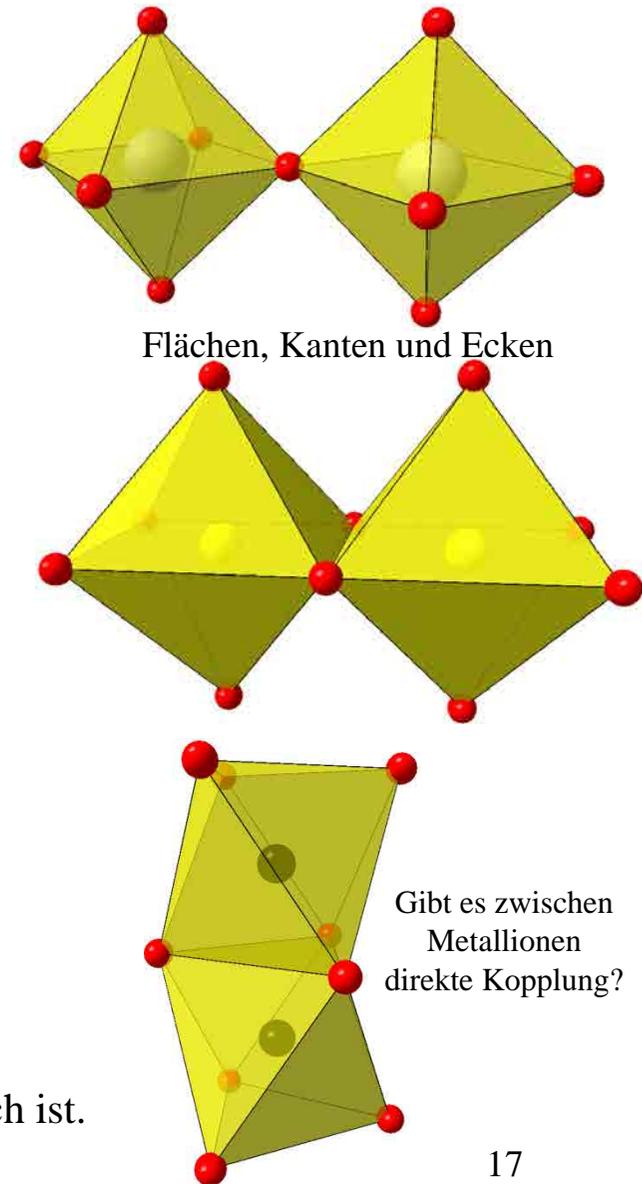


Welchen Einfluss hat die Struktur auf die magnetischen Bindung?

Wie sind die magnetischen Ionen Verknüpft?

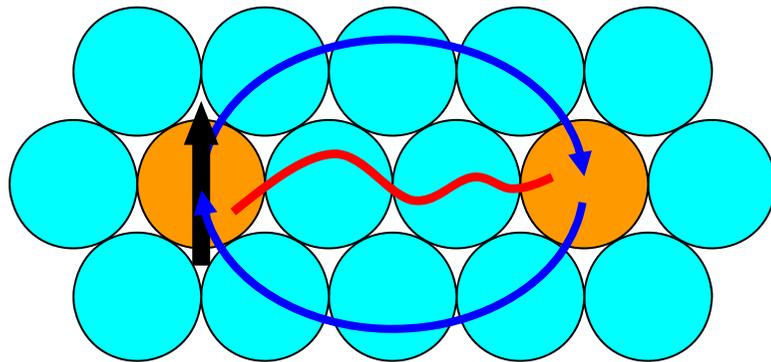


Superaustausch Me-X-Me Winkel und auch was X ist sind wichtige Informationen um abzuschätzen was magnetisch möglich ist.



Magnetische Entkopplung

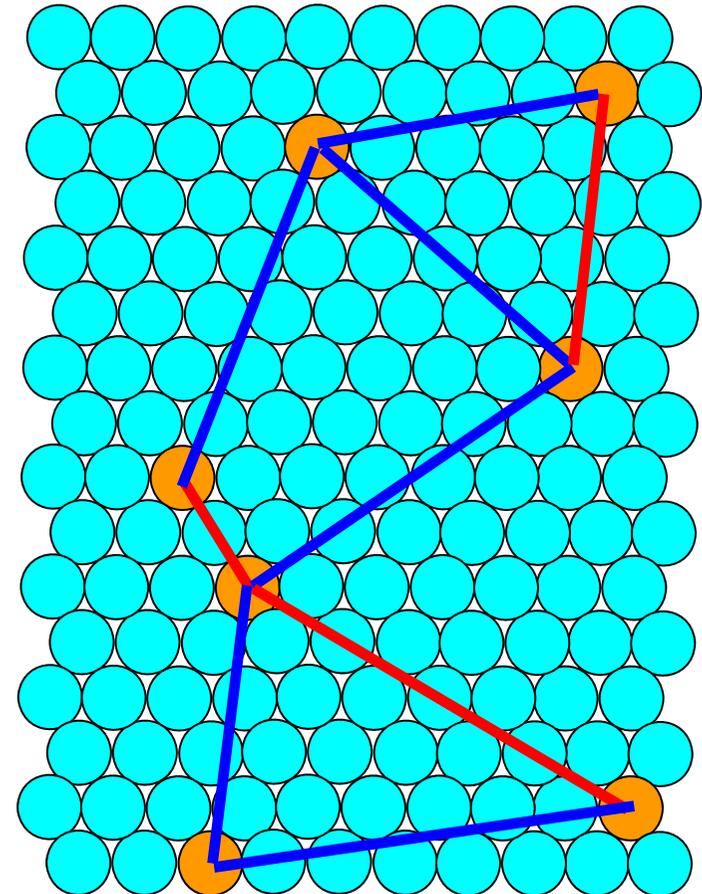
– durch Konkurrierende Wechselwirkungen

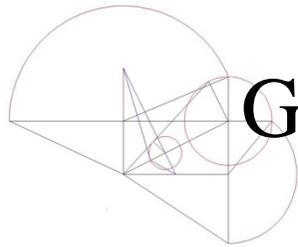


RKKY $\sim 1/r^3$
Dipol-Dipol $\sim 1/r^3$

AFM
FM

Unordnung/Verdünnung

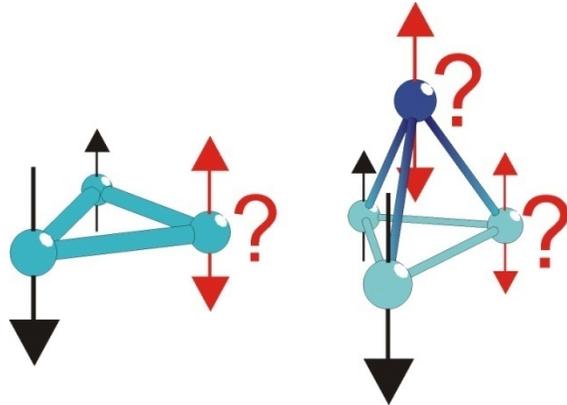




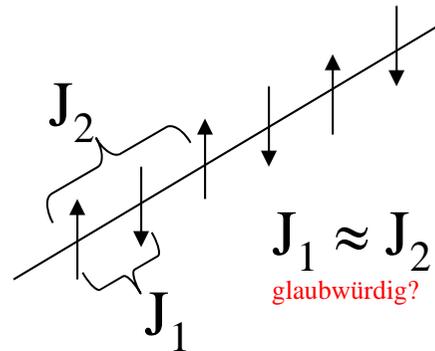
Geometrische Frustration



Nur antiferromagnetische Kopplung (3-2D)



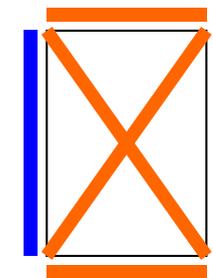
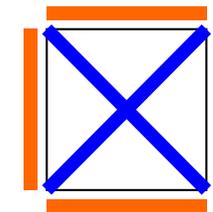
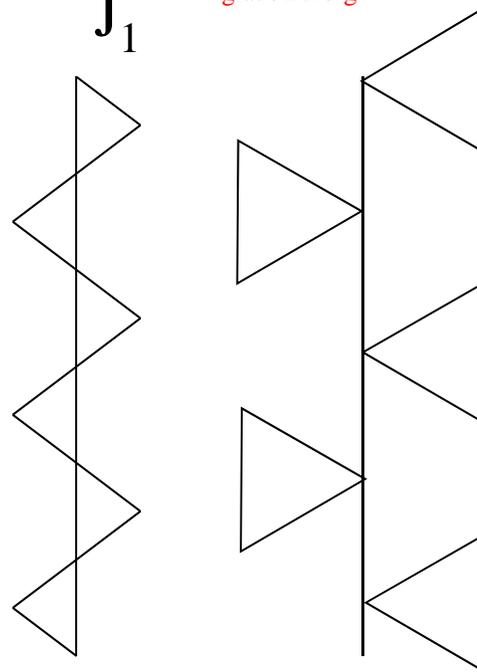
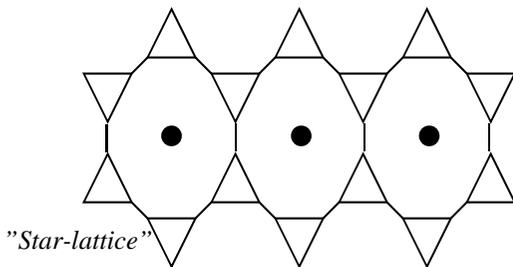
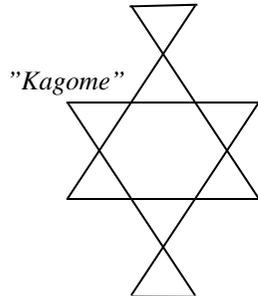
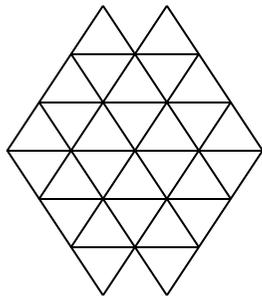
Nur antiferromagnetische Kopplung (1D)



antiferromagnetische und ferromagnetische Kopplungen

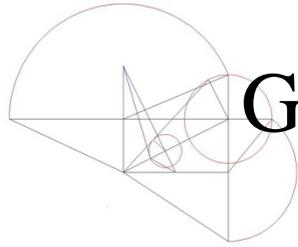


Hier beschränkt uns nur unsere Phantansie.



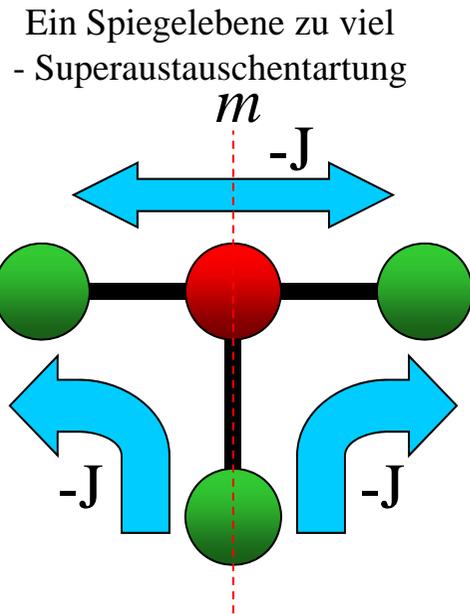
Welche andere geometrische Figuren verursachen Frustration bei AF?

Was ist aber entscheidend für die Frustration im Kristall?

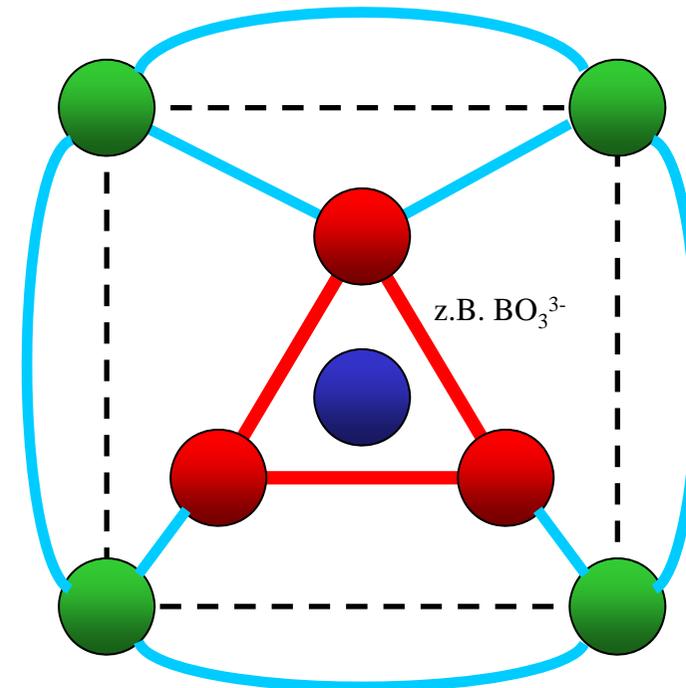


Geometrische Frustration

noch mehr...



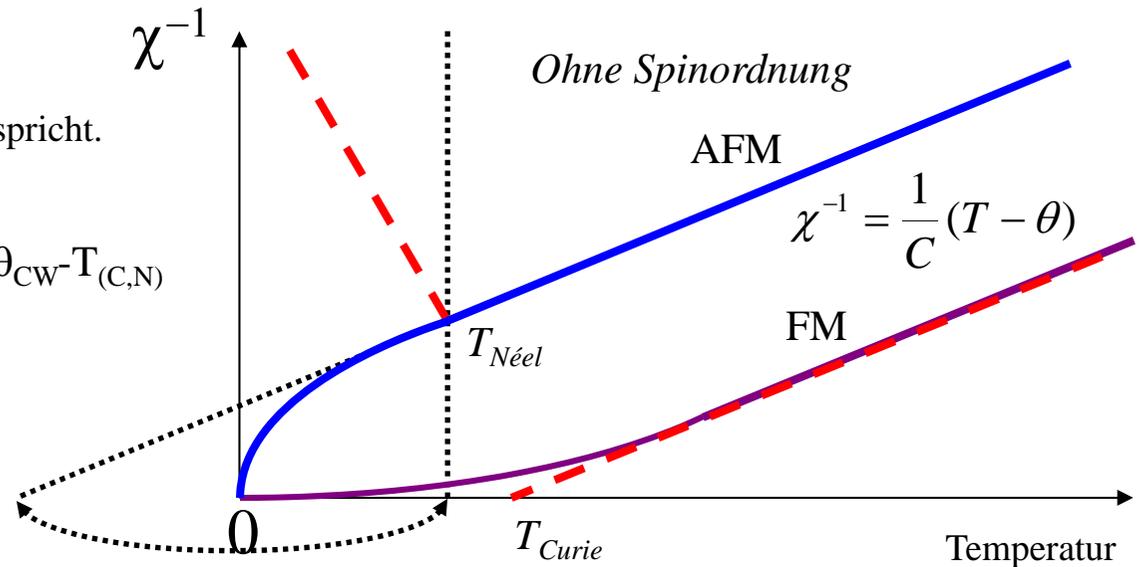
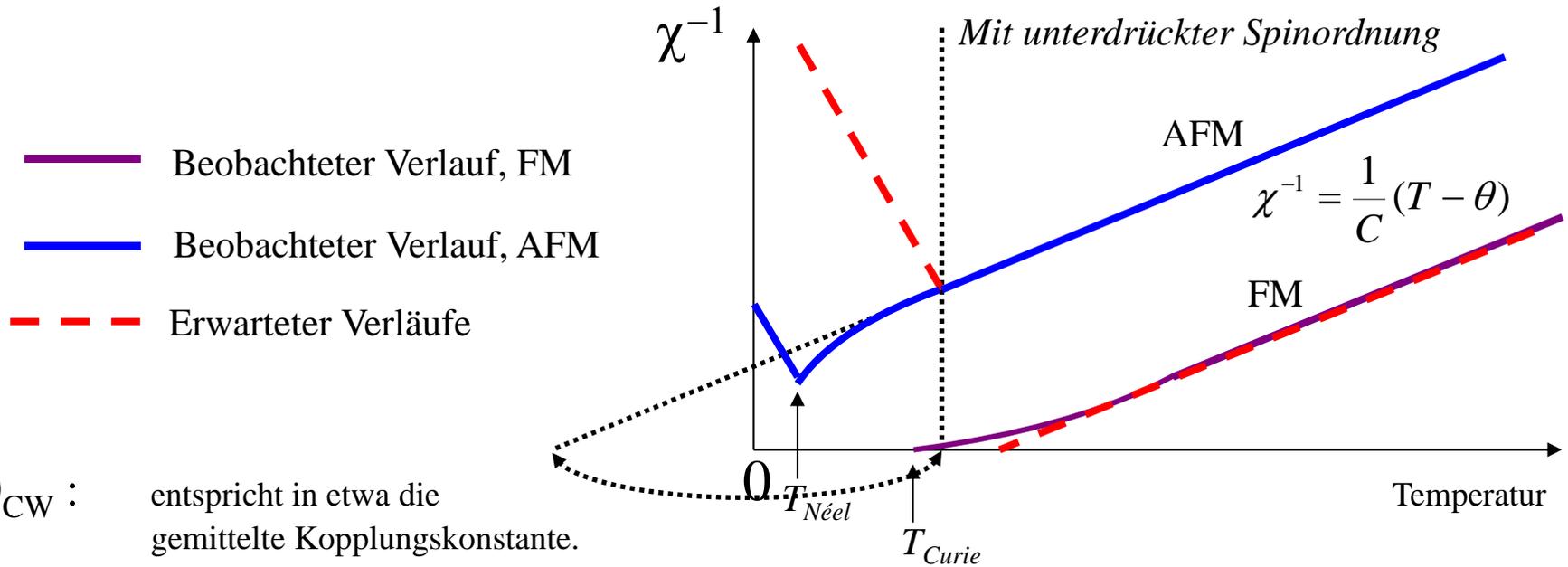
Antiferromagnetismus



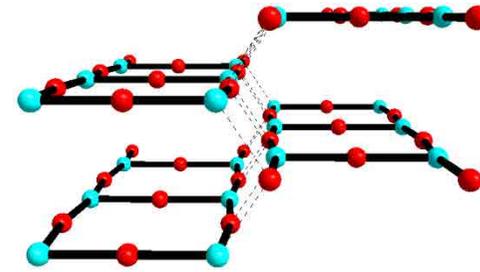
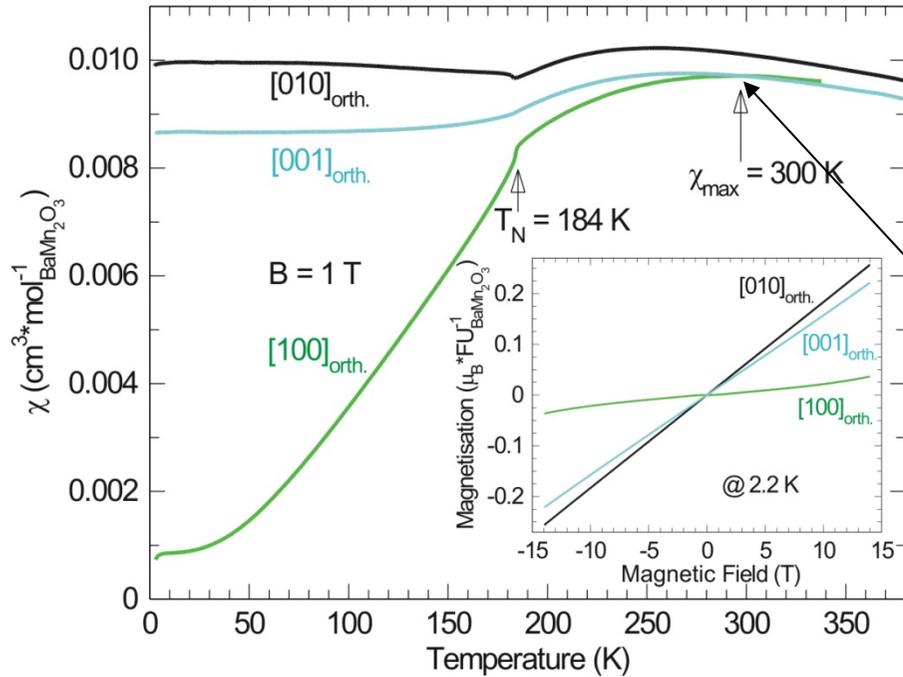
ein gerader Mediator kann ein Problem ausmachen
– Sauerstoff ist im Vergleich ungerade

Wie könnte man diese Art Frustrationen "ausschalten"?
-Fast alles ist erlaubt

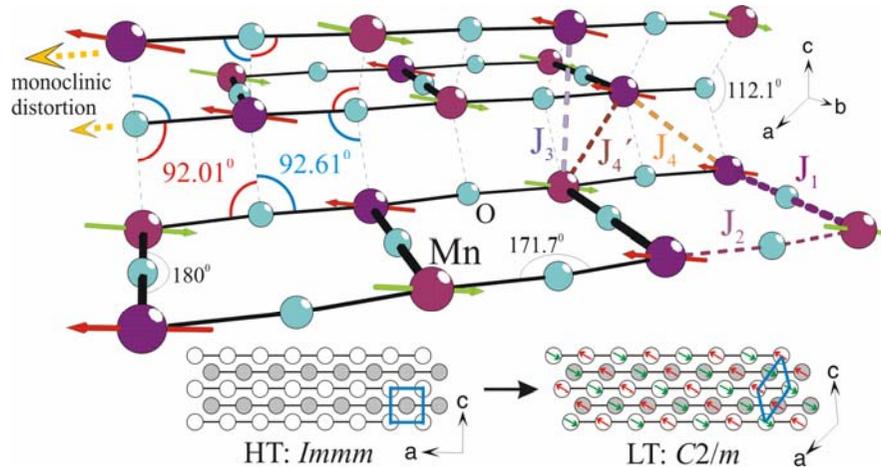
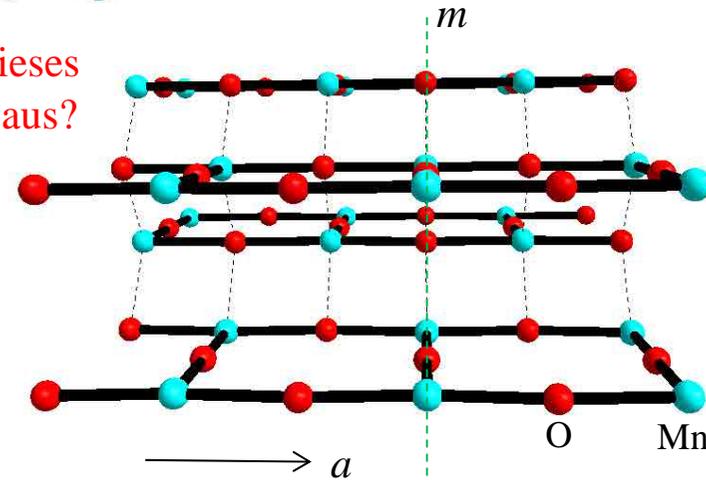
Ein Mass von magnetischer Frustration



Beispiel: Geometrische Frustration in BaMn_2O_3



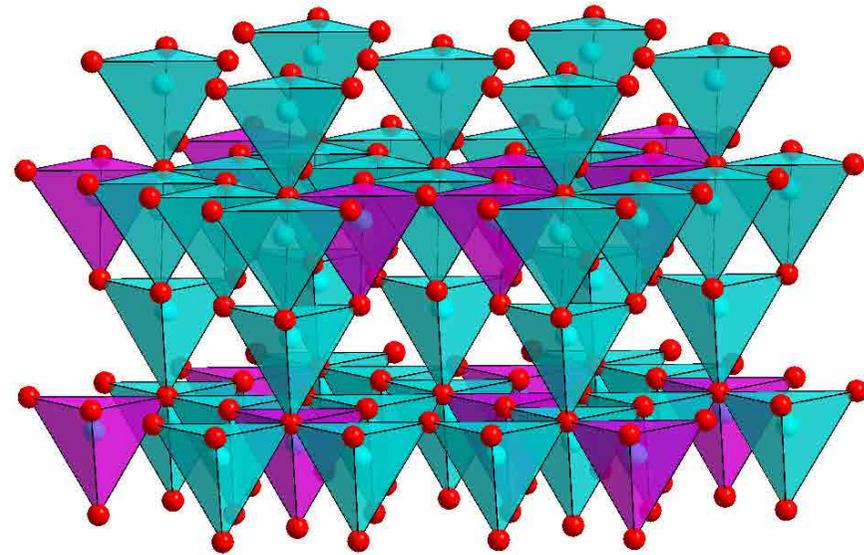
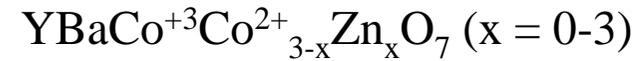
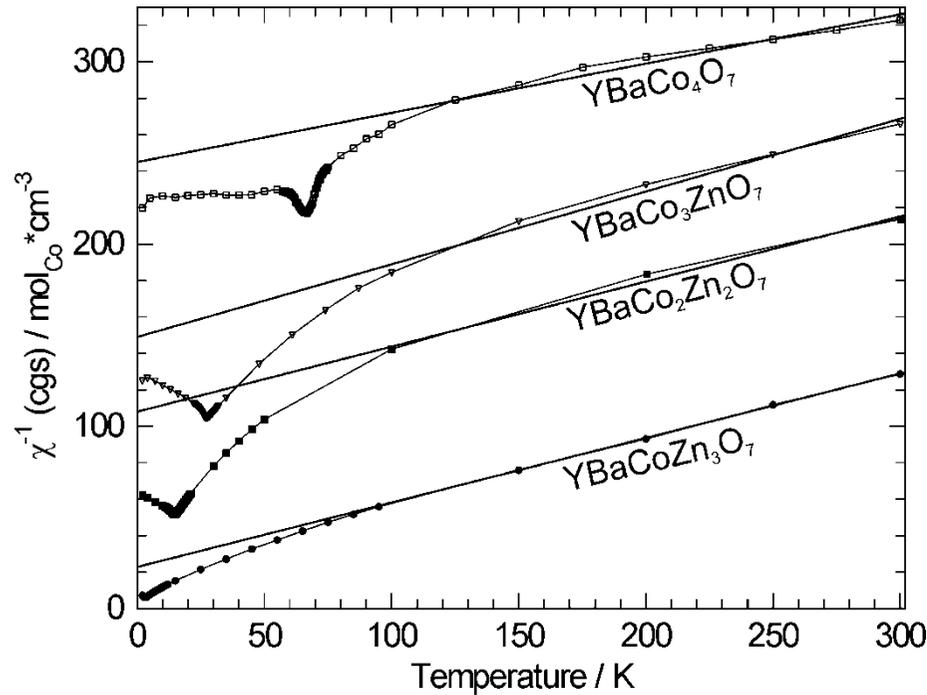
Was sagt dieses Maximum aus?



Wegen der Spiegelebene entsteht eine geometrische Frustration und die "Leiter" sind magnetisch entkoppelt.

Der Grund warum das Spinsystem ordnet bei 184 K ist eine strukturelle Veränderung.

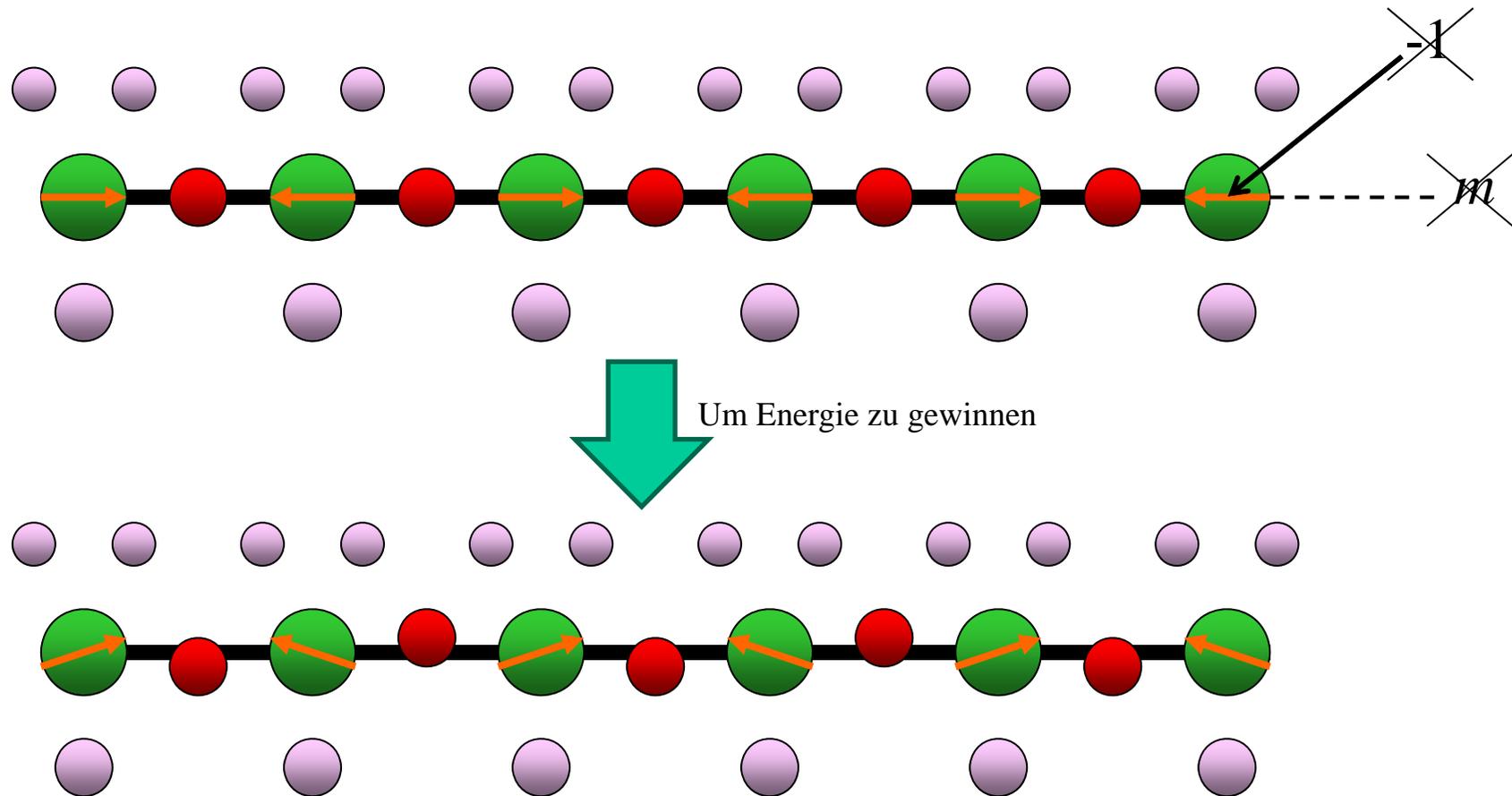
Beispiel: Verschiedene Grössen von Frustration



Compound	θ_{CW}	T_f	θ_{CW}/T_f
YBaCo ₄ O ₇	-1294	65	~ 14
YBaCo ₃ ZnO ₇	-498	27	~ 18
YBaCo ₂ Zn ₂ O ₇	-405	15	~ 27
YBaCoZn ₃ O ₇	-80	3	~ 27

Frustration steigt mit der Verdünnung der magnetischen Ionen – drastische absenkung in T_f

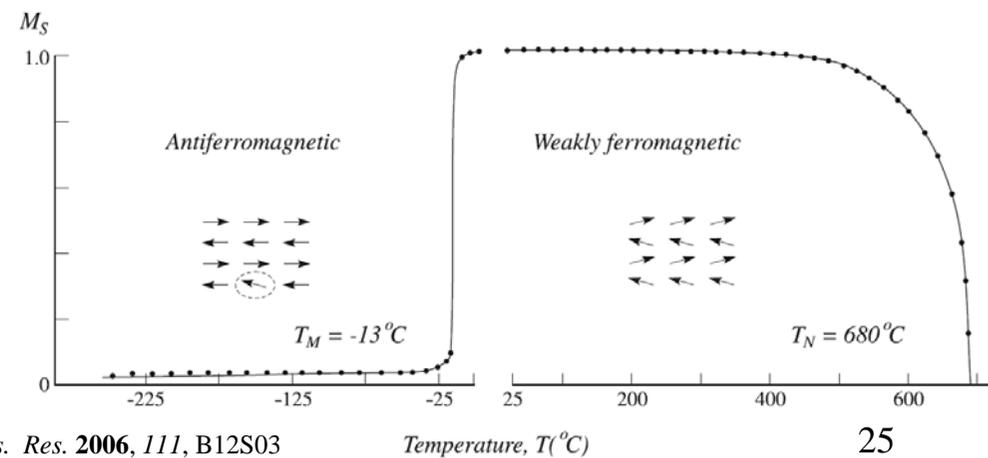
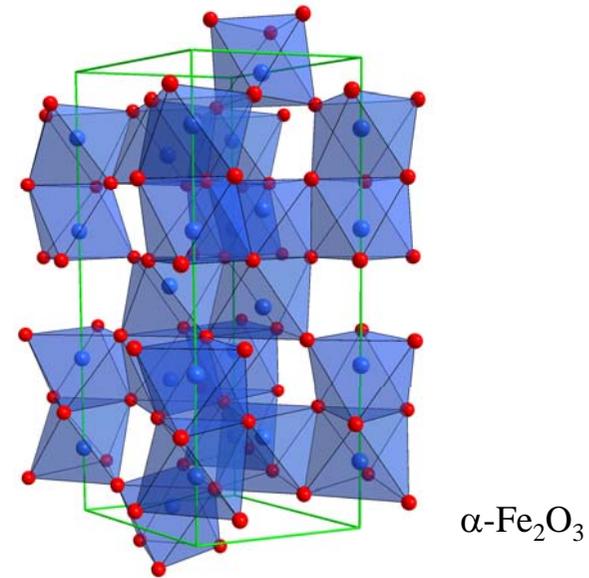
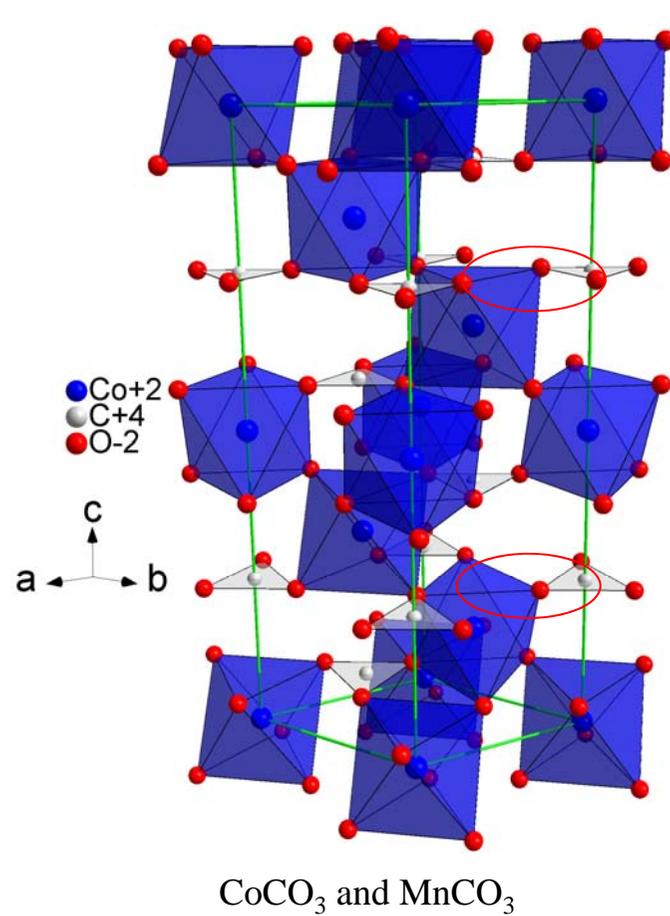
Nicht-Zentrosymmetrie destabilisiert AF



Magneto-elektrische (oder -elastische) Kopplung

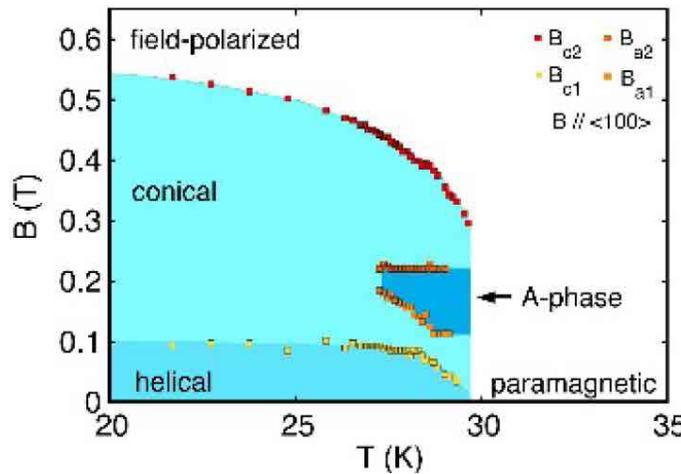
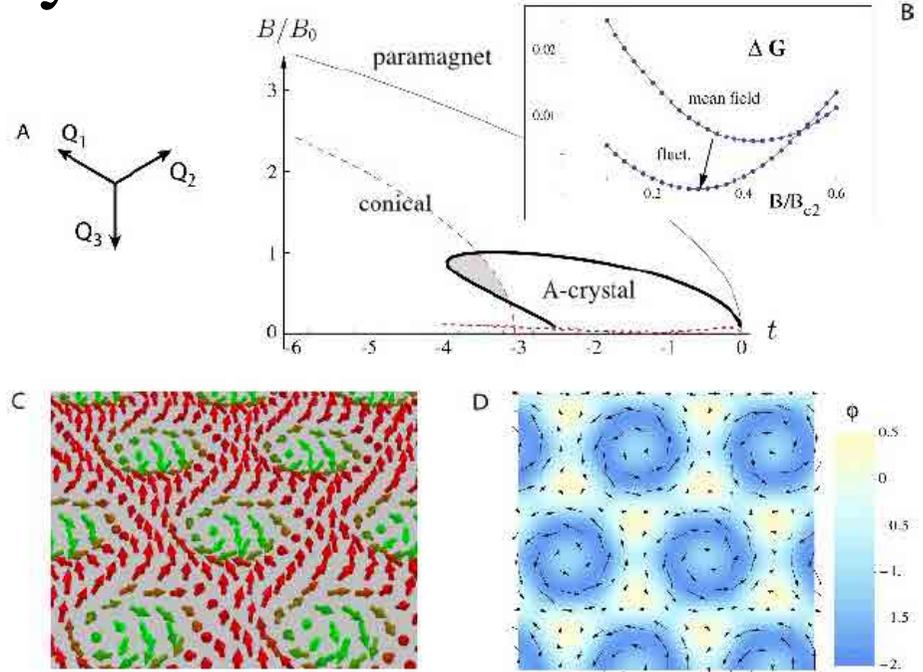
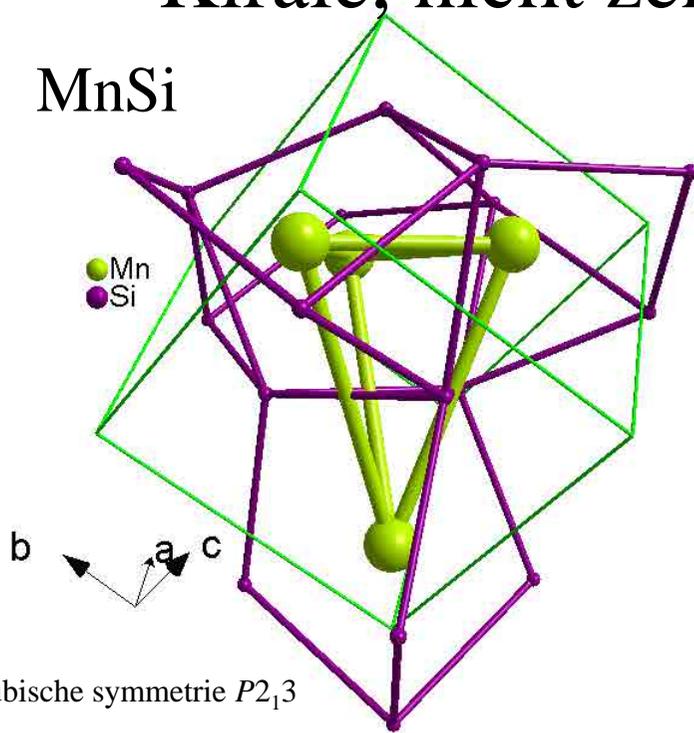
Magnetoelktrische Kopplung

Dzyaloshinsky- Moriya Wechselwirkung

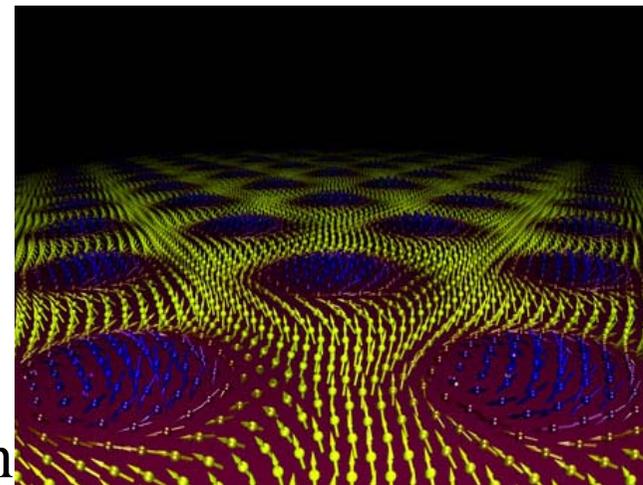


Kirale, nicht zentrosymmetrische Metalle

MnSi



Skymionen



Die kristallographische Symmetrie hat eine direkte Auswirkung auf die Spinsymmetrie ²⁶

Zusammenfassung

- Spins haben Freiheit, die von der Elektronstruktur des Ions abhängig ist.
- Die magnetische Unterstruktur und ihre Dimensionalität beeinflussen, zusammen mit der Spinfreiheit, die resultierende Eigenschaften.
- Kristallographische Symmetrien können geometrische Frustration hervorrufen.
- Man kann die magnetische Frustration beobachten und einigermaßen einschätzen.
- Die Abwesenheit von Symmetrie kann auch Spinzustände destabilisieren – es kann eine elektromagnetische Wechselwirkung verursachen.
- Oft spiegelt die Spinsymmetrie die Kristallsymmetrie wieder – aber nicht immer...

Nächstes Mal 22.6.2016 wird über Molekulmagnete und Ferroflüssigkeiten berichtet