

12 Magnetismus

A12.1 Festkörper im inhomogenen Magnetfeld



Berechnen Sie die Kraft auf einen Festkörper in einem räumlich inhomogenen Magnetfeld. Nehmen Sie dazu an, dass einem homogenen Magnetfeld B_{ext} ein Feldgradient dB_{ext}/dx überlagert ist. Diskutieren Sie die Änderung der freien Energie durch die Bewegung der Probe vom Ort x zum Ort $x + dx$. Diskutieren Sie die messtechnische Relevanz des Ergebnisses.

Lösung

Wir betrachten die freie Energie eines magnetischen Systems, welches sich in einem angelegten Magnetfeld \mathbf{B}_{ext} befindet. Die freie Energie ist die Differenz aus der inneren Energie U des Systems und dem Produkt aus Temperatur und Entropie:

$$\mathcal{F} = U - TS. \quad (\text{A12.1.1})$$

Mit

$$dU = TdS - pdV - \mathbf{VM} \cdot d\mathbf{B}_{\text{ext}} \quad (\text{A12.1.2})$$

erhalten wir das totale Differential der freien Energie zu

$$d\mathcal{F} = dU - SdT - TdS = -SdT - pdV - \mathbf{VM} \cdot d\mathbf{B}_{\text{ext}}. \quad (\text{A12.1.3})$$

Betrachten wir Prozesse, bei denen keine Temperaturänderung ($dT = 0$) sowie keine Volumenänderung ($dV = 0$) stattfindet, so gilt

$$d\mathcal{F} = -\mathbf{VM} \cdot d\mathbf{B}_{\text{ext}}. \quad (\text{A12.1.4})$$

Daraus folgt für die Magnetisierung M_i mit $i = x, y, z$

$$M_i = -\frac{1}{V} \left. \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial B_{\text{ext},i}} \right|_{T,V} = \sum_{j=1}^3 \chi_{ij} \frac{B_{\text{ext},j}}{\mu_0} \quad (\text{A12.1.5})$$

und die magnetische Suszeptibilität

$$\chi_{ij} = \mu_0 \left. \frac{\partial M_i}{\partial B_{\text{ext},j}} \right|_{T,V} = -\frac{\mu_0}{V} \left. \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial B_{\text{ext},i} \partial B_{\text{ext},j}} \right|_{T,V}. \quad (\text{A12.1.6})$$

Wir betrachten jetzt die freie Energie eines Festkörpers in einem inhomogenen Magnetfeld an der Stelle x und $x + dx$ bei konstanter Temperatur und konstantem Volumen. Mit (A12.1.5) gilt

$$\begin{aligned} d\mathcal{F} &= \mathcal{F}[B_{\text{ext}}(x + dx)] - \mathcal{F}[B_{\text{ext}}(x)] \\ &= \left(\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial B_{\text{ext}}} \right)_x \frac{\partial B_{\text{ext}}}{\partial x} dx = -V M_x \frac{\partial B_{\text{ext}}}{\partial x} dx. \end{aligned} \quad (\text{A12.1.7})$$

Bei Vorhandensein eines Gradienten der freien Energiedichte in x -Richtung erhalten wir damit eine Kraft f_x pro Volumen

$$f_x = -\frac{1}{V} \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial x} = M_x \frac{\partial B_{\text{ext}}}{\partial x}, \quad (\text{A12.1.8})$$

die auf den Festkörper in dem Feldgradienten wirkt. Diese Kraft ist direkt proportional zur Magnetisierung und zum Feldgradienten in x -Richtung. Mit (A12.1.5) erhalten wir

$$f_x = \sum_{j=1}^3 \chi_{ij} \frac{B_{\text{ext},j}}{\mu_0} \frac{\partial B_{\text{ext}}}{\partial x}. \quad (\text{A12.1.9})$$

Zeigt B_{ext} wie der Feldgradient in x -Richtung und liegt ein isotropes Material ($\chi_{ij} \rightarrow \chi$) vor, so können wir dies zu

$$f_x = \frac{\chi}{\mu_0} B_{\text{ext}} \frac{\partial B_{\text{ext}}}{\partial x} \quad (\text{A12.1.10})$$

vereinfachen. Daraus folgt, dass diamagnetische Festkörper mit $\chi < 0$ eine Kraft erfahren, die in die Richtung niedrigerer Feldstärke zeigt, wogegen paramagnetische Festkörper eine Kraft erfahren, die in den Bereich höherer Feldstärke zeigt. Dies ist das Prinzip einer **Faraday-Waage**, bei der ein Festkörper in ein Magnetfeld gebracht wird, dem ein Feldgradient überlagert ist. Man misst dann die Auslenkung der Probe aus seiner Ruhelage durch die in dem Feldgradienten wirkende Kraft.

Viele organische Materialien sind diamagnetisch. Dies kann dazu benutzt werden, biologische Materialien durch einen starken magnetischen Feldgradienten zu levitieren (siehe Abb. 12.1). Levitation erreicht man dann, wenn die Kraft im Feldgradienten größer als die Schwerkraft wird.

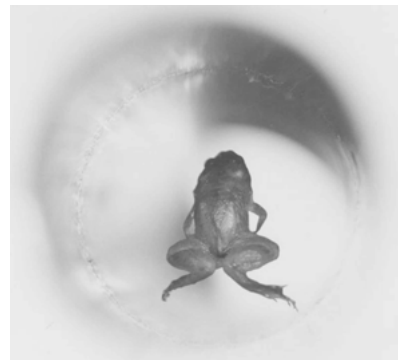


Abb. 12.1: Bild eines Frosches, der im starken Feldgradienten am oberen Ende einer supraleitenden Zylinderspule schwebt (Quelle: Lijnis Nelemans, High Field Magnet Laboratory, Radboud University Nijmegen).

A12.2 Hundsche Regeln



Geben Sie mit Hilfe der Hundschen Regeln den Grundzustand folgender Ionen an: (a) Pr^{3+} , (b) Eu^{2+} in der Konfiguration $4f^7 5s^2 p^6$ sowie Eu^{3+} in der Konfiguration $4f^6 5s^2 p^6$, (c) Tb^{3+} , (d) Er^{3+} , (e) Yb^{3+} und (f) Lu^{3+} . Wie lauten die entsprechenden Termbezeichnungen $^{2S+1}L_J$ des Grundzustands in spektroskopischer Notation?

Lösung

Wir rekapitulieren zunächst die Hundschen Regeln. Wir haben $2 \cdot (2\ell + 1)$ mögliche Elektronenzustände pro Elektronenschale eines Atoms, wobei der Faktor 2 aus den zwei verschiedenen Spin-Richtungen resultiert. Die Zahl $\ell = 0, 1, 2, 3, \dots$ gibt den Bahndrehimpuls der s, p, d, f, \dots Schale an. Wären alle Zustände energetisch entartet, so könnten wir die Elektronen beliebig auf diese Zustände verteilen. Durch Wechselwirkung der Elektronen untereinander und durch die Spin-Bahn-Kopplung (z. B. Russel-Saunders Kopplung) wird die Entartung teilweise aufgehoben und die Zustände werden gemäß den Hundschen Regeln bevölkert. Gute Kandidaten zur Anwendung der Hundschen Regeln sind die $3d$ ($\ell = 2$) und die $4f$ ($\ell = 3$) Elemente, weil dort die Voraussetzungen für die Russel-Saunders Kopplung gut erfüllt sind. Es liegt in diesen Atomen eine starke Kopplung sowohl zwischen den einzelnen Bahndrehimpulsen ℓ_i und Spins s_i der einzelnen Elektronen vor, so dass die Bahndrehimpulse zuerst zu einem Gesamtdrehimpuls

$$\mathbf{L} = \sum_i \boldsymbol{\ell}_i \quad (\text{A12.2.1})$$

und die Spins zu einem Gesamtspin

$$\mathbf{S} = \sum_i \mathbf{s}_i \quad (\text{A12.2.2})$$

koppeln. Erst dann koppeln \mathbf{L} und \mathbf{S} zu einem Gesamtdrehimpuls \mathbf{J} . Der Hamilton-Operator \mathcal{H} kommutiert mit den Operatoren für den Gesamtspin $\mathbf{S} = \sum_i \mathbf{s}_i$, den Gesamtbahndrehimpuls $\mathbf{L} = \sum_i \boldsymbol{\ell}_i$ und den Gesamtdrehimpuls $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$. Dies bedeutet, dass die Operatoren \mathbf{L}^2 , L_z , \mathbf{S}^2 , S_z sowie \mathbf{J}^2 und J_z die Eigenwerte L, L_z, S, S_z, J, J_z annehmen.

Die Hundschen Regeln lauten:

1. Hundsche Regel: Maximierung der Gesamtspinquantenzahl S . Die Spins \mathbf{s}_i der Elektronen einer Schale orientieren sich so zueinander, dass sich unter Berücksichtigung des Pauli-Prinzips der maximale Wert von $S = \sum_i m_{s_i}$ ergibt. Bei Halbfüllung liegt daher maximales S vor. Die 1. Hundsche Regel folgt aus dem Pauli-Prinzip und der Coulomb-Wechselwirkung und resultiert in einer Minimierung der Coulombabstoßung der Elektronen. Aufgrund des Pauli-Prinzips können sich nämlich Elektronen mit gleichem Spin nicht am gleichen Ort aufhalten (symmetrische Spin-Funktion erfordert antisymmetrische Ortsfunktion). Dadurch wird die Coulomb-Abstoßung minimiert.

2. Hundsche Regel: Maximierung der Gesamtbahndrehimpulsquantenzahl L . Die Bahndrehimpulse ℓ_i der einzelnen Elektronen der Schale orientieren sich so, dass sich unter Berücksichtigung der 1. Hundschen Regel eine maximale Gesamtbahndrehimpulsquantenzahl $L = \sum_i m_{\ell_i}$ ergibt. Bei halber Füllung liegt wegen der 1. Hundschen Regel natürlich $L = 0$ vor. Die 2. Hundsche Regel resultiert in einer Reduktion der Coulomb-Energie durch eine möglichst gleichmäßige Verteilung der Ladung in der Elektronenhülle.

3. Hundsche Regel: Kopplung von \mathbf{L} und \mathbf{S} zu \mathbf{J} . Die resultierende Gesamtdrehimpulsquantenzahl J kann Werte von $|L - S|$ bis $(L + S)$ annehmen. Dies ermöglicht insgesamt $(2L + 1)(2S + 1)$ Kombinationen. Diese Entartung wird durch die Spin-Bahn-Kopplung aufgehoben, die im Hamilton-Operator durch einen Term $\lambda_{LS} \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$ berücksichtigt wird. Das Vorzeichen von λ_{LS} entscheidet über die bevorzugte Ausrichtung. Für Füllungen unterhalb Halbfüllung ($n < 2\ell + 1$) gilt $\lambda_{LS} > 0$, für Füllungen oberhalb Halbfüllung ($n > 2\ell + 1$) gilt $\lambda_{LS} < 0$. Für J folgt daraus:

$$J = \begin{cases} |L - S| & \text{für } n \leq (2\ell + 1), \quad \lambda_{LS} > 0 \\ L + S & \text{für } n > (2\ell + 1), \quad \lambda_{LS} < 0 \end{cases} \quad (\text{A12.2.3})$$

Um uns Gleichung (A12.2.3) zu veranschaulichen, machen wir eine einfache Plausibilitätsbetrachtung. Aus der Spin-Bahn-Kopplung ergibt sich, dass für weniger als halbvolle Schalen eine antiparallele Einstellung von Spin und Bahndrehimpuls energetisch günstiger ist. Dies können wir uns anhand von Abb. 12.2 klarmachen, wo wir den einfachsten Fall von nur einem Elektron in der Schale betrachten. Im Ruhesystem des Elektrons beschreibt der positive Kern mit Ladung Ze eine orbitale Bewegung um das Elektron und erzeugt dadurch am Ort der Elektrons ein orbitales Magnetfeld \mathbf{B}_{orb} , das parallel zum Bahndrehimpuls \mathbf{L} ist. Aufgrund der Wechselwirkungsenergie $E = -\boldsymbol{\mu}_s \cdot \mathbf{B}_{\text{orb}}$ richtet sich $\boldsymbol{\mu}_s$ parallel zu \mathbf{B}_{orb} aus und damit der Elektronenspin \mathbf{S} , der antiparallel zu $\boldsymbol{\mu}_s$ ist, antiparallel zum Bahndrehimpuls \mathbf{L} . Wir müssen uns nun noch fragen, wieso sich \mathbf{L} und \mathbf{S} für eine mehr als halbvolle Schale parallel ausrichten. Wir können hierzu argumentieren, dass sich die zum Füllen der Schale nötigen Elektronen als „Löcher“ auffassen lassen, deren Spin parallel zu ihrem magnetischen Moment ist. Da die Wechselwirkungsenergie $E = -\boldsymbol{\mu}_s \cdot \mathbf{B}_{\text{orb}}$ unverändert bleibt, richten sich dann \mathbf{L} und \mathbf{S} parallel aus.

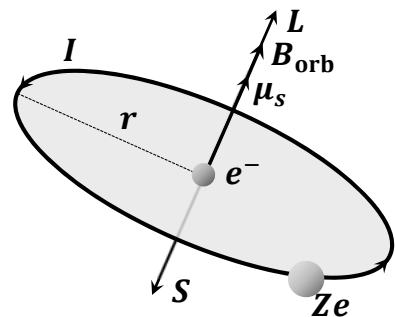


Abb. 12.2: Zur Veranschaulichung der 3. Hundschen Regel: Im Ruhesystem des Elektrons bewegt sich der Kern mit Ladung Ze um das Elektron und verursacht an dessen Position ein Magnetfeld \mathbf{B}_{orb} , das mit dem Spin-Moment $\boldsymbol{\mu}_s$ des Elektrons wechselwirkt. Den Kreisstrom können wir mit einem magnetischen Moment $\boldsymbol{\mu}_L$ und dieses wiederum mit einem Bahndrehimpuls \mathbf{L} assoziieren.

Für die Bezeichnung der Zustände benutzen wir die spektroskopische Notation. Hierzu bezeichnen wir den Zustand mit $^{2S+1}L_J$, wobei wir für die Gesamtbahndrehimpulsquantenzahl L die Buchstaben S, P, D, F, G, \dots für $L = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$ verwenden.

Wir diskutieren exemplarisch den Grundzustand von Tb^{3+} . Die Grundzustände der anderen Ionen folgen analog. Dem Periodensystem entnehmen wir, dass das Element Terbium die Elektronenkonfiguration $[\text{Xe}]4f^9 6s^2$ besitzt. Hierbei bezeichnen wir mit $[\text{Xe}]$ die Konfiguration des Edelgases Xe, die als geschlossene Schale der Elektronenkonfiguration zugrunde liegt. Zusätzlich besitzt Tb nun noch 9 Elektronen in der $4f$ -Unterschale sowie 2 Elektronen in der $6s$ -Schale. Im dreiwertigen Oxidationszustand, in dem die Lanthaniden am häufigsten auftreten, werden die beiden Außenelektronen in der $6s$ -Schale abgegeben. Sofern ein $5d$ -Elektron vorhanden ist, wird dieses ebenfalls abgegeben. Andernfalls wird ein Elektron aus der darunter liegenden $4f$ -Schale abgegeben. Die Elektronenkonfiguration von Tb^{3+} vereinfacht sich somit zu $[\text{Xe}]4f^8$. Die Verteilung der 8 Elektronen auf die $4f$ -Orbitale erfolgt nach den Hundschen Regeln. Wir diskutieren dies anhand von Tabelle 12.1.

Die f -Orbitale repräsentieren Zustände mit Bahndrehimpulsquantenzahl $\ell = 3$. Damit liegen $(2\ell + 1) = 7$ verschiedene Orbitale vor, welche sich hinsichtlich der Orientierungsquantenzahl $m_\ell = -3, -2, -1, +0, +1, +2, +3$ unterscheiden. Jedes der Orbitale kann maximal mit 2 Elektronen unterschiedlicher Spin-Richtung besetzt werden. Nach der 1. Hundschen Regel wird zunächst jedes Orbital mit einem Elektron der Quantenzahl $m_s = +\frac{1}{2}$ besetzt, um S zu maximieren. Das verbleibende 8. Elektron muss nun einen $m_s = -\frac{1}{2}$ Zustand besetzen. Die 2. Hundsche Regel erfordert ferner, dass dabei das Elektron in einen Zustand mit möglichst großer Quantenzahl m_ℓ eingebaut wird, so dass die Gesamtbahndrehimpulsquantenzahl $L = \sum_i m_{\ell_i}$ maximal wird. Das heißt, $m_\ell = 3$. Wir erhalten insgesamt somit $S = 3, L = 3$ und $J = 6$. In spektroskopischer Notation $^{2S+1}L_J$ ergibt sich damit der Zustand 7F_6 .

Die Konfigurationen der anderen Ionen ergeben sich entsprechend und sind in Tabelle 12.1 aufgezeigt.

Tabelle 12.1: Grundzustandskonfiguration der dreiwertigen Ionen der Seltenen Erden.

Ion	Konfiguration	Schema $m_\ell = +3, +2, +1, 0, -1, -2, -3$	S	L	J	Term
La^{3+}	$[\text{Xe}]4f^0$		0	0	0	1S_0
Pr^{3+}	$[\text{Xe}]4f^2$	$\uparrow \uparrow$	1	5	4	3H_4
Eu^{3+}	$[\text{Xe}]4f^6$	$\uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow$	3	3	0	7F_0
Eu^{2+}	$[\text{Xe}]4f^7$	$\uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow$	$7/2$	0	$7/2$	$^8S_{7/2}$
Tb^{3+}	$[\text{Xe}]4f^8$	$\uparrow \downarrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow$	3	3	6	7F_6
Er^{3+}	$[\text{Xe}]4f^{11}$	$\uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \uparrow \uparrow$	$3/2$	6	$15/2$	$^4I_{15/2}$
Yb^{3+}	$[\text{Xe}]4f^{13}$	$\uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \uparrow$	$1/2$	3	$7/2$	$^2F_{7/2}$
Lu^{3+}	$[\text{Xe}]4f^{14}$	$\uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow$	0	0	0	1S_0



A12.3 Klassische Dipol-Dipol-Wechselwirkung

Ein magnetischer Dipol μ , der sich im Ursprung des Koordinatensystems befinden soll, erzeugt in seiner Umgebung die magnetische Feldstärke

$$\mathbf{B}(\mathbf{r}) = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{3(\mu \cdot \mathbf{r}) \mathbf{r} - r^2 \mu}{r^5}.$$

Berechnen Sie die Stärke des Magnetfeldes, welches ein Atom mit dem magnetischen Moment $\mu \simeq \mu_B$ am Ort eines Nachbaratoms erzeugt. Der für die Ferromagneten Fe, Ni und Co typische Abstand nächster Nachbarn r_0 kann aus den folgenden Angaben berechnet werden: Fe besitzt ein bcc-Gitter mit $a = 2.866 \text{ \AA}$, Co ein hcp-Gitter mit $a = 2.507 \text{ \AA}$ und Ni ein fcc-Gitter mit $a = 3.524 \text{ \AA}$.

Vergleichen Sie die maximale Energie der Dipol-Dipol-Wechselwirkung mit der thermischen Energie der Dipole bei der Curie-Temperatur, die für die genannten Materialien in der Größenordnung von 1000 K liegt.

Lösung

Wir bestimmen zunächst den Abstand r_0 der nächsten Nachbaratome in Fe, Co und Ni. Beim kubisch raumzentrierten Fe-Gitter ist r_0 die halbe Raumdiagonale eines Würfels mit Kantenlänge a :

$$r_0 = \frac{a}{2} \sqrt{3} = 2.482 \text{ \AA}. \quad (\text{A12.3.1})$$

Für das hexagonale Co-Gitter ist

$$r_0 = a = 2.505 \text{ \AA}. \quad (\text{A12.3.2})$$

Für das kubisch flächenzentrierte Gitter von Ni ist schließlich r_0 die halbe Flächendiagonale der Seitenfläche eines Würfels mit Kantenlänge a

$$r_0 = \frac{a}{2} \sqrt{2} = 2.492 \text{ \AA}. \quad (\text{A12.3.3})$$

Als typischen Abstand der Atome in diesen drei ferromagnetischen Materialien können wir also etwa 2.5 \AA verwenden.

Aus dem angegebenen Ausdruck

$$\mathbf{B}(\mathbf{r}) = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{3(\mu \cdot \mathbf{r}) \mathbf{r} - r^2 \mu}{r^5} \quad (\text{A12.3.4})$$

für das Feld eines magnetischen Dipols können wir entnehmen, dass bei vorgegebenem r_0 das Magnetfeld am Ort des Nachbaratoms maximal ist, wenn dieses in Richtung der Dipolachse liegt, das heißt, wenn $\mu \parallel \mathbf{r}_0$. In diesem Fall erhalten wir für die magnetische Flussdichte

$$B(r_0) = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{2\mu}{r_0^3}. \quad (\text{A12.3.5})$$

Mit $\mu \simeq \mu_B = 9.27 \times 10^{24} \text{ J/T}$ und $r_0 \simeq 2.5 \text{ \AA}$ erhalten wir am Ort der nächsten Nachbarn die magnetische Flussdichte $B(r_0) \simeq 0.12 \text{ T}$.

Für die Wechselwirkungsenergie E_{dd} zwischen dem betrachteten Dipol μ_1 im Ursprung und einem zweiten Dipol μ_2 am Ort \mathbf{r}_0 des nächsten Nachbaratoms erhalten wir

$$E_{dd} = -\mu_2 \cdot \mathbf{B}_1(\mathbf{r}_0), \quad (\text{A12.3.6})$$

wobei $\mathbf{B}_1(\mathbf{r}_0)$ das Feld des Dipols μ_1 am Ort des Dipols μ_2 ist. Aus (A12.3.5) und (A12.3.6) geht hervor, dass die Wechselwirkungsenergie negativ ist und den maximalen Betrag annimmt, wenn die beiden Dipole parallel und ferner kollinear zum Vektor \mathbf{r}_0 sind. Sind die beiden Dipole dagegen antiparallel, so ist die Wechselwirkungsenergie positiv, das heißt, die potentielle Energie wird in diesem Fall erhöht.

Die maximale Energie der Dipol-Dipol-Wechselwirkung erhalten wir damit zu

$$|E_{dd}| = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{2\mu_1\mu_2}{r_0^3}. \quad (\text{A12.3.7})$$

Mit $\mu_1 = \mu_2 \simeq \mu_B$ und $r_0 \simeq 2.5 \text{ \AA}$ erhalten wir damit die Wechselwirkungsenergie

$$|E_{dd}| \simeq 1.1 \times 10^{-24} \text{ J} = 6.9 \text{ \mu eV}. \quad (\text{A12.3.8})$$

Vergleichen wir diese Energie mit der thermischen Energie $k_B T$, so sehen wir, dass die Wechselwirkungsenergie einer Temperatur von nur etwa 80 mK entspricht. Dies zeigt uns, dass eine gegenseitige Ausrichtung der magnetischen Dipole aufgrund der Dipol-Dipol-Wechselwirkung nur bei Temperaturen unterhalb von etwa 0.1 K stattfinden kann.

Die Curie-Temperatur von Fe, Co und Ni liegt dagegen im Bereich von 1000 K. Das bedeutet, dass gemäß $\mu_B \simeq k_B T$ Felder im Bereich von etwa 1500 T notwendig wären, um diese hohen Ordnungstemperaturen zu ermöglichen. Solche Felder würden wir bei einem Atomabstand erhalten, der um mehr als den Faktor 10 geringer wäre. Die klassische Dipol-Dipol-Wechselwirkung kann demnach nicht die Ursache der ferromagnetischen Ordnung in Fe, Co oder Ni sein. Die Ordnung wird vielmehr durch einen rein quantenmechanischen Effekt verursacht, der auf dem Pauli-Prinzip und der Überlappung der Orbitale benachbarter Gitteratome beruht. Diese resultieren in der sogenannten Austauschwechselwirkung. Im einfachsten Fall können wir diese durch ein Heisenberg-Modell beschreiben:

$$\mathcal{H}_A = -J_A \frac{1}{\hbar^2} \mathbf{J}_1 \cdot \mathbf{J}_2. \quad (\text{A12.3.9})$$

Hierbei sind \mathbf{J}_1 und \mathbf{J}_2 die mit den magnetischen Momenten verbundenen Drehimpulse ($\langle \mathbf{J}^2 \rangle = J(J+1)\hbar^2$) und J_A die Austauschkonstante, die je nach Art und Anordnung der beteiligten Atome positiv (ferromagnetische Ordnung) oder negativ (antiferromagnetische Ordnung) sein kann.

Die Austauschwechselwirkung nimmt üblicherweise so stark mit zunehmender Entfernung ab, dass es in den meisten Fällen ausreicht, nur die nächste Nachbarwechselwirkung zu berücksichtigen. In vielen Fällen wird die Austauschwechselwirkung zwischen zwei paramagnetischen Ionen durch ein dazwischen liegendes diamagnetisches Ion vermittelt. Wir bezeichnen diese indirekte Austauschwechselwirkung als Superaustausch. Bekanntes Beispiel ist der Superaustausch in MnO, der zu einer antiferromagnetischen Ordnung führt. Der Austausch erfolgt hierbei über das diamagnetische O^{2-} -Ion.



A12.4 Brillouin-Funktion

Diskutieren Sie die paramagnetische Magnetisierung M_{para} eines quantenmechanischen Systems aus gleichwertigen, nichtwechselwirkenden Atomen mit Gesamtdrehimpuls J $[(2J + 1)\text{-Niveau-System}]$ im thermischen Gleichgewicht.

- Diskutieren Sie den mittleren Wert $\langle m_J \rangle$ der magnetischen Quantenzahl in einem äußeren Feld B_{ext} .
- Leiten Sie einen Ausdruck für die Magnetisierung M_{para} als Funktion des angelegten Magnetfeldes und der Temperatur ab und diskutieren Sie den Verlauf von M_{para} . Entwickeln Sie die Funktion $M_{\text{para}}(x)$ nach der Größe $x = g_J \mu_B B_{\text{ext}} / k_B T$ für $x \ll 1$ und $x \gg 1$.
- Welches äußere Feld B_{ext} wäre notwendig, um in einem System mit $J = 1/2$ bei Raumtemperatur etwa 80% der Sättigungsmagnetisierung zu erreichen?
- Welches Ergebnis würde man für den Verlauf der Magnetisierung bei einer klassischen Rechnung erhalten? Zeigen Sie, dass das klassische Ergebnis mit dem quantenmechanischen Ergebnis übereinstimmt, wenn man die Größe $\mu_{\text{eff}} = g_J \sqrt{J(J+1)} \mu_B$ als Betrag des magnetischen Moments betrachtet. Warum besteht ein Unterschied zwischen μ_{eff} und dem Sättigungswert $\mu_s = g_J \mu_B J$ des magnetischen Moments in Richtung des angelegten Magnetfeldes?

Lösung

- Für die Energie eines magnetischen Moments $\boldsymbol{\mu} = -g_J \mu_B \mathbf{J}$ in einem externen Magnetfeld \mathbf{B}_{ext} gilt

$$E_{m_J} = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}_{\text{ext}} = +m_J g_J \mu_B B_{\text{ext}}. \quad (\text{A12.4.1})$$

Hierbei ist J die *Gesamtdrehimpulsquantenzahl*, $-J \leq m_J \leq J$ die *Orientierungsquantenzahl*, g_J der *Landé-Faktor* und $\mu_B = e\hbar/2m$ das *Bohrsche Magneton*. Wir müssen nun überlegen, mit welcher Wahrscheinlichkeit die verschiedenen m_J -Zustände besetzt werden. Hierzu definieren wir zunächst die Zustandssumme des Systems durch

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{m_J=-J}^J e^{-\frac{E_{m_J}}{k_B T}} = \sum_{m_J=-J}^J e^{-\frac{m_J g_J \mu_B B_{\text{ext}}}{k_B T}} \\ &= \sum_{m_J=-J}^J e^{-m_J x}, \quad \text{mit } x = \frac{g_J \mu_B B_{\text{ext}}}{k_B T}. \end{aligned} \quad (\text{A12.4.2})$$

Hierbei ist x das Verhältnis der charakteristischen magnetischen und thermischen Energie. Für den Mittelwert von m_J gilt unter Verwendung der Boltzmann-Statistik:

$$\langle m_J \rangle = \frac{\sum_{m_J=-J}^{+J} m_J e^{-m_J g_J \mu_B B_{\text{ext}} / k_B T}}{\sum_{m_J=-J}^{+J} e^{-m_J g_J \mu_B B_{\text{ext}} / k_B T}} = \frac{\sum_{m_J=-J}^{+J} m_J e^{-m_J x}}{\sum_{m_J=-J}^{+J} e^{-m_J x}} = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial x}. \quad (\text{A12.4.3})$$

Mithilfe des Mittelwerts $\langle m_J \rangle$ können wir die Magnetisierung M_{para} des paramagnetischen Systems wie folgt berechnen:

$$\begin{aligned}
 M_{\text{para}} &= -\frac{N}{V} g_J \mu_B \langle m_J \rangle = -n g_J \mu_B \langle m_J \rangle \\
 &= n g_J \mu_B \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial x} = n g_J \mu_B \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial B_{\text{ext}}} \frac{\partial B_{\text{ext}}}{\partial x} \\
 &= n k_B T \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial B_{\text{ext}}} .
 \end{aligned} \tag{A12.4.4}$$

Wir sehen, dass wir zur Bestimmung von $\langle m_J \rangle$ und M_{para} nur die Zustandssumme Z berechnen müssen.

Zur Berechnung der Zustandssumme Z benutzen wir die folgenden mathematischen Zusammenhänge:

$$\begin{aligned}
 S_n &= \sum_{\mu=0}^n q^\mu \\
 q S_n &= \sum_{\mu=0}^n q^{\mu+1} \\
 (1-q) S_n &= 1 - q^{n+1} \\
 S_n &= \frac{1 - q^{n+1}}{1 - q} = q^{\frac{n}{2}} \frac{q^{\frac{n+1}{2}} - q^{-\frac{n+1}{2}}}{q^{\frac{1}{2}} - q^{-\frac{1}{2}}} \\
 &= e^{\frac{n}{2} \ln q} \frac{\sinh\left(\frac{n+1}{2} \ln q\right)}{\sinh\left(\frac{1}{2} \ln q\right)} .
 \end{aligned} \tag{A12.4.5}$$

Angewendet auf unser Problem erhalten wir

$$Z = \sum_{m_J=-J}^{+J} e^{-m_J x} = \sum_{m_J=-J}^{+J} (e^x)^{-m_J} = \sum_{m_J=-J}^{+J} \left(e^{\frac{y}{J}}\right)^{-m_J} , \tag{A12.4.6}$$

wobei wir die Abkürzung $y = Jx = g_J \mu_B J B_{\text{ext}} / k_B T$ verwendet haben. Durch Substitution des Summationsindex

$$m = -m_J + J, \quad -m_J = m - J, \tag{A12.4.7}$$

lässt sich Z umformen in

$$\begin{aligned}
 Z &= \sum_{m=0}^{2J} \left(e^{\frac{y}{J}}\right)^{m-J} = e^{-y} \sum_{m=0}^{2J} \left(e^{\frac{y}{J}}\right)^m \\
 &= e^{-y} \frac{1 - \left(e^{\frac{y}{J}}\right)^{2J+1}}{1 - e^{\frac{y}{J}}} = \frac{e^{\frac{y}{2J}} \left[e^{-\frac{2J+1}{2J} y} - e^{+\frac{2J+1}{2J} y} \right]}{e^{\frac{y}{2J}} \left[e^{-\frac{y}{2J}} - e^{+\frac{y}{2J}} \right]} \\
 &= \frac{e^{\frac{2J+1}{2J} y} - e^{-\frac{2J+1}{2J} y}}{e^{\frac{y}{2J}} - e^{-\frac{y}{2J}}} = \frac{\sinh \frac{2J+1}{2J} y}{\sinh \frac{1}{2J} y} .
 \end{aligned} \tag{A12.4.8}$$

Zusammengefasst haben wir also folgende Zustandssumme gefunden

$$Z = \frac{\sinh \frac{2J+1}{2J} y}{\sinh \frac{1}{2J} y}. \quad (\text{A12.4.9})$$

Als nächster Schritt folgt die Berechnung von $Z^{-1} \partial Z / \partial x$ Mit Hilfe der Quotientenregel der Differentiation erhalten wir

$$\begin{aligned} \frac{\partial Z}{\partial x} &= \frac{1}{\sinh^2 \frac{x}{2}} \left\{ \frac{2J+1}{2} \cosh \frac{(2J+1)x}{2} \sinh \frac{x}{2} - \frac{1}{2} \cosh \frac{x}{2} \sinh \frac{(2J+1)x}{2} \right\} \\ \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial x} &= \frac{1}{\sinh \frac{(2J+1)x}{2} \sinh \frac{x}{2}} \\ &\quad \cdot \left\{ \frac{2J+1}{2} \cosh \frac{(2J+1)x}{2} \sinh \frac{x}{2} - \frac{1}{2} \cosh \frac{x}{2} \sinh \frac{(2J+1)x}{2} \right\} \\ &= \frac{2J+1}{2} \coth \frac{(2J+1)x}{2} - \frac{1}{2} \coth \frac{x}{2} \\ &\stackrel{y=Jx}{=} J \left\{ \frac{2J+1}{2J} \coth \frac{(2J+1)y}{2J} - \frac{1}{2J} \coth \frac{y}{2J} \right\} = J B_J(y). \quad (\text{A12.4.10}) \end{aligned}$$

Hierbei haben wir die sogenannte **Brillouin-Funktion**

$$B_J(y) = \frac{2J+1}{2J} \coth \frac{(2J+1)y}{2J} - \frac{1}{2J} \coth \frac{y}{2J} \quad (\text{A12.4.11})$$

definiert, mit der wir

$$\langle m_J \rangle = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial x} = -J B_J(y) \quad (\text{A12.4.12})$$

erhalten.

- (b) Mit Hilfe der Brillouin-Funktion können wir nach (A12.4.4) die Magnetisierung wie folgt angeben

$$M_{\text{para}} = -ng_J \mu_B \langle m_J \rangle = +ng_J \mu_B J B_J(y), \quad \text{mit } y = \frac{g_J \mu_B J B_{\text{ext}}}{k_B T}. \quad (\text{A12.4.13})$$

Für den Fall sehr großer Felder und kleiner Temperaturen, also $y \gg 1$, können wir folgende Näherung machen

$$\begin{aligned} \coth z &= \frac{e^z + e^{-z}}{e^z - e^{-z}} = \frac{1 + e^{-2z}}{1 - e^{-2z}} \\ &= [1 + e^{-2z}] [1 + e^{-2z} + e^{-4z} + \dots] \\ &= 1 + 2e^{-2z} + O(e^{-4z}). \quad (\text{A12.4.14}) \end{aligned}$$

Unter Verwendung dieser Näherung erhalten wir

$$\begin{aligned} B_J(y) &= \frac{2J+1}{2J} \left[1 + 2e^{-\frac{(2J+1)y}{J}} \right] - \frac{1}{2J} \left[1 + 2e^{-\frac{y}{J}} \right] \\ &= 1 - \frac{1}{J} e^{-\frac{y}{J}} \left[1 - (2J+1)e^{-2y} \right] = 1 - \frac{1}{J} e^{-\frac{y}{J}} + O(e^{-2y}). \quad (\text{A12.4.15}) \end{aligned}$$

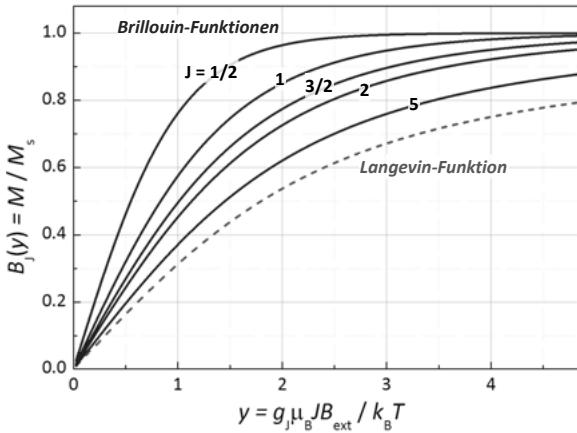


Abb. 12.3: Brillouin-Funktionen $B_J(y) = M_{\text{para}}/M_s$ für verschiedene Werte der Drehimpulsquantenzahl J als Funktion von $y = g_J \mu_B J B_{\text{ext}}/k_B T$. Gestrichelt eingezeichnet ist die Langevin-Funktion als klassischer Grenzfall $J \rightarrow \infty$.

Wir erkennen sofort, dass

$$\lim_{y \rightarrow \infty} B_J(y) = 1, \quad (\text{A12.4.16})$$

d. h. es wird die maximale Magnetisierung erreicht. Dies ist anschaulich klar, da hier die magnetische Energie groß gegenüber der thermischen Energie ist und es somit das äußere Feld schafft, gegen die Temperaturbewegung die magnetischen Momente auszurichten. Daher hat die Größe M_s in der Gleichung

$$M_{\text{para}} = M_s B_J(y), \quad M_s = n g_J \mu_B J \quad (\text{A12.4.17})$$

die physikalische Bedeutung einer *Sättigungsmagnetisierung*. In Abb. 12.3 ist die Abhängigkeit von M_{para} von der Variablen $y = g_J \mu_B J B_{\text{ext}}/k_B T$ für verschiedene Werte der Drehimpulsquantenzahl J dargestellt.

Für kleine Felder und/oder hohe Temperaturen, also $y \ll 1$, können wir die coth-Funktion in eine Reihe entwickeln. Es gilt

$$\coth(z) = \frac{1}{z} + \frac{z}{3} - \frac{z^3}{45} + \frac{2z^5}{945} - \dots \quad (\text{A12.4.18})$$

Berücksichtigen wir nur die beiden ersten Entwicklungsterme, so erhalten wir

$$\begin{aligned} B_J(y) &= \frac{2J+1}{2J} \left[\frac{2J}{(2J+1)y} + \frac{1}{3} \frac{(2J+1)y}{2J} \right] - \frac{1}{2J} \left[\frac{2J}{y} + \frac{1}{3} \frac{y}{2J} \right] \\ &= \left[\frac{1}{y} + \frac{1}{3} \left(\frac{2J+1}{2J} \right)^2 y \right] - \left[\frac{1}{y} + \frac{1}{3} \frac{y}{(2J)^2} \right] = \frac{1}{3} \frac{(2J+1)^2 - 1}{(2J)^2} y \\ &= \frac{1}{3} \frac{4J^2 + 4J}{4J^2} y = \frac{1}{3} \frac{J+1}{J} y = \frac{1}{3} \frac{J+1}{J} Jx \\ &= \frac{1}{3} (J+1) x. \end{aligned} \quad (\text{A12.4.19})$$

Das heißt, die Brillouin-Funktion nimmt linear mit y bzw. x zu. In diesem Limes erhalten wir somit für die Magnetisierung

$$\begin{aligned} M_{\text{para}} &= n g_J \mu_B J B_J(y) = n g_J \mu_B J \frac{1}{3} (J+1) \underbrace{\frac{g_J \mu_B B_{\text{ext}}}{k_B T}}_{=x} \\ &= n \frac{g_J^2 \mu_B^2 J(J+1)}{3 k_B T} B_{\text{ext}} \end{aligned} \quad (\text{A12.4.20})$$

und für die paramagnetische Suszeptibilität ein Curie-Gesetz

$$\chi_{\text{Curie}} = \lim_{B_{\text{ext}} \rightarrow 0} \mu_0 \left(\frac{\partial M}{\partial B_{\text{ext}}} \right)_{T,V} = n \mu_0 \frac{g_J^2 \mu_B^2 J(J+1)}{3 k_B T} = \frac{C}{T} \quad (\text{A12.4.21})$$

mit der Curie-Konstanten

$$C = n \mu_0 \frac{g_J^2 \mu_B^2 J(J+1)}{3 k_B} = n \mu_0 \frac{p^2 \mu_B^2}{3 k_B} = n \mu_0 \frac{\mu_{\text{eff}}^2}{3 k_B}. \quad (\text{A12.4.22})$$

Hierbei haben wir die *effektive Magnetonenzahl* $p = g_J \sqrt{J(J+1)}$ verwendet, mit der wir ein effektives magnetisches Moment $\mu_{\text{eff}} = p \mu_B$ definieren können.

- (c) Abbildung 12.3 zeigt, dass für $J = 1/2$ etwa 80% der Sättigungsmagnetisierung für $y = g_J J \mu_B B_{\text{ext}} / k_B T \simeq \mu_B B_{\text{ext}} / k_B T = 1$ erreicht wird. Hierbei haben wir $g_{1/2} \simeq 2$ gesetzt (reines Spin-System). Mit $\mu_B = 9.27 \times 10^{-24} \text{ J/T}$ und $k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ erhalten wir $B_{\text{ext}} \simeq 450 \text{ T}$. Solche Felder sind im Labor nicht erreichbar. Um bereits bei kleineren Feldern eine hohe Magnetisierung zu erreichen, müssen wir zu tiefen Temperaturen gehen. Für den Grad der Ausrichtung der Momente ist nur das Verhältnis B_{ext}/T entscheidend.
- (d) Im klassischen Limes wird die Gesamtdrehimpulsquantenzahl J sehr groß und wir erhalten als klassisches magnetisches Moment

$$\mu_{\text{klass}} = \lim_{J \rightarrow \infty} \mu_{\text{eff}} = \lim_{J \rightarrow \infty} g_J \mu_B \sqrt{J(J+1)} = g_J \mu_B J. \quad (\text{A12.4.23})$$

Dann lautet die Magnetisierung

$$M_{\text{para}} = n \mu_{\text{klass}} B_J(y). \quad (\text{A12.4.24})$$

Im klassischen Limes nimmt die Brillouin-Funktion die Form

$$\lim_{J \rightarrow \infty} B_J(y) = B_{\infty}(y) = \coth y - \frac{1}{y} \equiv \mathcal{L}(y) \quad (\text{A12.4.25})$$

an und geht somit in die sogenannte *Langevin-Funktion* $\mathcal{L}(y) = B_{\infty}(y)$ über. Für die Magnetisierung erhalten wir in diesem Limes

$$M_{\text{para}} = n \mu_{\text{klass}} \mathcal{L}(y), \quad y = \frac{\mu_{\text{klass}} B_{\text{ext}}}{k_B T}. \quad (\text{A12.4.26})$$

Im Grenzfall hoher Felder, $y \rightarrow \infty$, gilt $\mathcal{L}(y) \rightarrow 1$ und daher ist

$$M_{\text{para}} = M_s = n\mu_{\text{klass}}. \quad (\text{A12.4.27})$$

Im Grenzfall niedriger Felder, $y \rightarrow 0$, können wir die coth-Funktion entwickeln ($\coth z = 1/z + z/3 - \dots$). Es gilt dann $\mathcal{L}(y) \simeq 1/y - y/3 - 1/y = y/3$ und wir erhalten

$$M_{\text{para}} = n\mu_{\text{klass}} \frac{y}{3} = n \frac{\mu_{\text{klass}}^2}{3k_B T} B_{\text{ext}} \quad (\text{A12.4.28})$$

$$\chi_{\text{Curie}} = n\mu_0 \frac{\mu_{\text{klass}}^2}{3k_B T} = \frac{C}{T}, \quad C = n\mu_0 \frac{\mu_{\text{klass}}^2}{3k_B}. \quad (\text{A12.4.29})$$

Die molare Suszeptibilität (Einheit m^3/mol), d. h. die auf die Stoffmenge von 1 Mol bezogene Suszeptibilität, erhalten wir, indem wir in (A12.4.29) durch n teilen und mit der Avogadro-Konstante N_A multiplizieren.

Das Sättigungsmoment μ_s , also das maximale magnetische Moment in Feldrichtung erhalten wir im Grenzfall $y \rightarrow \infty$ zu

$$\mu_s = \mu_{\text{klass}} \simeq g_J J \mu_B. \quad (\text{A12.4.30})$$

Diese Größe stimmt offenbar nicht mit dem Betrag des magnetischen Dipolmoments $\mu_{\text{eff}} = p\mu_B = g_J \sqrt{J(J+1)} \mu_B$ überein. Für den Quotienten gilt

$$\frac{\mu_s}{\mu_{\text{eff}}} = \frac{J}{\sqrt{J(J+1)}}. \quad (\text{A12.4.31})$$

Dies lässt sich dadurch verstehen, dass der Gesamtdrehimpuls \mathbf{J} entsprechend den Regeln, welche für Drehimpulse gelten, nur unter bestimmten Winkeln zur Feldrichtung stehen kann. Deshalb kann auch $\boldsymbol{\mu} \propto \mathbf{J}$ nur unter bestimmten Winkeln zum Feld orientiert sein. Insbesondere kann $\boldsymbol{\mu}$ nicht parallel zum angelegten Feld sein. Die z -Komponente des magnetischen Moments kann die Werte $\mu_z = -g_J m_J \mu_B$ mit $-J \leq m_J \leq +J$ einnehmen. Für $y \rightarrow \infty$ wird nur der Zustand mit $m_J = -J$ besetzt und wir erhalten den Sättigungswert (A12.4.30).

Zusatzbemerkung: Ausgehend von Gleichung (A12.4.13) können wir die Definition der paramagnetischen Suszeptibilität auch wie folgt verallgemeinern:

$$\begin{aligned} \chi &= \mu_0 \frac{\partial M_{\text{para}}}{\partial B_{\text{ext}}} = n\mu_0 \frac{g_J^2 \mu_B^2 J^2}{k_B T} \frac{\partial B_J(y)}{\partial y} \\ &= n\mu_0 \frac{g_J^2 \mu_B^2 J(J+1)}{3k_B T} C_J(y) \\ &= \chi_{\text{Curie}}(T) C_J(y) \end{aligned} \quad (\text{A12.4.32})$$

mit

$$C_J(y) = \frac{3J}{J+1} \frac{\partial B_J(y)}{\partial y}. \quad (\text{A12.4.33})$$

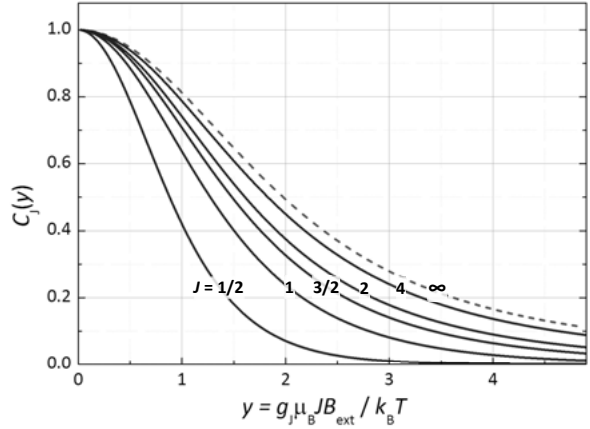


Abb. 12.4: Die Funktion $C_J(y)$ aufgetragen gegen $y = g_J \mu_B J B_{\text{ext}} / k_B T$ für verschiedene Werte von J . Der klassische Grenzfall $J \rightarrow \infty$ ist gestrichelt eingezeichnet.

Benutzen wir

$$\frac{d}{dz} \coth z = -\frac{1}{\sinh^2 z}, \quad (\text{A12.4.34})$$

so können wir $C_J(y)$ in der Form

$$C_J(y) = \frac{3}{4J(J+1)} \left\{ \frac{1}{\sinh^2 \frac{y}{2J}} - \frac{(2J+1)^2}{\sinh^2 \frac{2J+1}{2J} y} \right\} \quad (\text{A12.4.35})$$

mit $y = g_J \mu_B J B_{\text{ext}} / k_B T$ schreiben. Die Funktion $C_J(y)$ ist für verschiedene Werte von J in Abb. 12.4 dargestellt.

Benutzen wir die Taylor-Entwicklung

$$\sinh z = z^2 + \frac{z^4}{3} + \frac{2z^6}{45} + \frac{z^8}{315} + \dots \quad (\text{A12.4.36})$$

so erhalten wir für den Grenzfall $y \rightarrow 0$ das asymptotische Ergebnis

$$C_J(y) = 1 - \frac{J^2 + (J+1)^2}{10J^2} y^2 + O(y^4). \quad (\text{A12.4.37})$$

Auf diese Weise erkennen wir, dass das paramagnetische Curie-Gesetz (A12.4.21) als lineare Antwort (engl. linear response) der Magnetisierung M_{para} auf das äußere Magnetfeld B_{ext} erhalten wird:

$$\chi_{\text{Curie}} = \lim_{B_{\text{ext}} \rightarrow 0} = n \mu_0 \frac{g_J^2 \mu_B^2 J(J+1)}{3k_B T} \lim_{y \rightarrow 0} C_J(y) = n \mu_0 \frac{g_J^2 \mu_B^2 J(J+1)}{3k_B T}. \quad (\text{A12.4.38})$$

Im klassischen Limes $J \rightarrow \infty$ gilt

$$C_{\infty} = 3 \frac{\partial \mathcal{L}(y)}{\partial y} = 3 \left\{ \frac{1}{y^2} - \frac{1}{\sinh^2 y} \right\} \stackrel{y \rightarrow 0}{\approx} 1 - \frac{y^2}{5} + \frac{2y^4}{63} - \frac{y^6}{225} + \dots \quad (\text{A12.4.39})$$

und wir erhalten

$$\chi_{\text{Curie}} \stackrel{J \rightarrow \infty}{=} n \mu_0 \frac{\mu_{\text{klass}}^2}{3k_B T} C_{\infty}(y) \stackrel{y \rightarrow 0}{=} n \mu_0 \frac{\mu_{\text{klass}}^2}{3k_B T} \left[1 - \frac{y^2}{5} + \frac{2y^4}{63} - \frac{y^6}{225} + \dots \right]. \quad (\text{A12.4.40})$$

A12.5 Quantenmechanisches Zweiniveausystem



Wir betrachten ein quantenmechanisches Zweiniveausystem (z. B. Spin-1/2-System im Magnetfeld).

- (a) Diskutieren Sie den Verlauf der spezifischen Wärme des Systems als Funktion der Größe $k_B T/\Delta$, wobei Δ der energetische Abstand der beiden Zustandsniveaus ist. Skizzieren Sie diese Funktion.
- (b) Zeigen Sie, dass für $\Delta \ll k_B T$ für die spezifische Wärme $c_V \cong k_B (\Delta/2k_B T)^2 + \dots$ gilt.

Lösung

- (a) Für ein Zweiniveausystem ($J = 1/2$, $m_J = \pm 1/2$) erhalten wir analog zu Aufgabe A12.4

$$\langle m_J \rangle = \frac{\sum_{m_J=-1/2}^{+1/2} m_J e^{-m_J g_J \mu_B B_{\text{ext}}/k_B T}}{\sum_{m_J=-1/2}^{+1/2} e^{-m_J g_J \mu_B B_{\text{ext}}/k_B T}} = \frac{\sum_{m_J=-1/2}^{+1/2} m_J e^{-m_J x}}{\sum_{m_J=-1/2}^{+1/2} e^{-m_J x}} = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial x} \quad (\text{A12.5.1})$$

mit $x = g_J \mu_B B_{\text{ext}}/k_B T$. Wir erhalten für das mittlere magnetische Moment¹

$$\begin{aligned} \langle \mu_z \rangle &= -g_J \mu_B \langle m_J \rangle = -g_J \mu_B \frac{-\frac{1}{2}e^{x/2} + \frac{1}{2}e^{-x/2}}{e^{x/2} + e^{-x/2}} \\ &= \frac{1}{2} g_J \mu_B \frac{\sinh \frac{x}{2}}{\cosh \frac{x}{2}} = \frac{1}{2} g_J \mu_B \tanh \frac{x}{2}. \end{aligned} \quad (\text{A12.5.2})$$

Hierbei ist für ein reines Spin-System der g -Faktor $g_J = g_s \approx 2$. Der Verlauf dieser Funktion entspricht dem der Brillouin-Funktion $B_J(y)$ für $J = 1/2$.

Während für $B_{\text{ext}} = 0$ die beiden Energieniveaus identische Besetzungszahlen aufweisen, was zu $\langle \mu_z \rangle = 0$ führt, bewirkt die energetische Absenkung des Zustands mit $m_J = -1/2$ ein Anwachsen der Besetzungszahl dieses Zustandes und damit ein endliches $\langle \mu_z \rangle$. Wir legen den Energienullpunkt in den unteren Zustand, so dass der obere die Energie $\Delta = 2\mu_B B_{\text{ext}}$ besitzt. Die Zustandssumme lautet dann

$$Z = 1 + e^{-\Delta/k_B T} \quad (\text{A12.5.3})$$

und die innere Energie ergibt sich zu

$$U = N \frac{0 \cdot e^{-0/k_B T} + \Delta \cdot e^{-\Delta/k_B T}}{1 + e^{-\Delta/k_B T}} = N \frac{\Delta}{1 + e^{\Delta/k_B T}}. \quad (\text{A12.5.4})$$

Für die spezifische Wärme $c_V = C_V/V$ erhalten wir mit $n = N/V$

$$\begin{aligned} c_V &= \frac{1}{V} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = -\frac{N}{V} \Delta (1 + e^{\Delta/k_B T})^{-2} \cdot e^{\Delta/k_B T} \cdot \left(-\frac{\Delta}{k_B T^2} \right) \\ &= nk_B \frac{e^{\Delta/k_B T}}{(1 + e^{\Delta/k_B T})^2} \left(\frac{\Delta}{k_B T} \right)^2. \end{aligned} \quad (\text{A12.5.5})$$

¹ Wir benutzen $\sinh z = (e^z - e^{-z})/2$ und $\cosh z = (e^z + e^{-z})/2$.

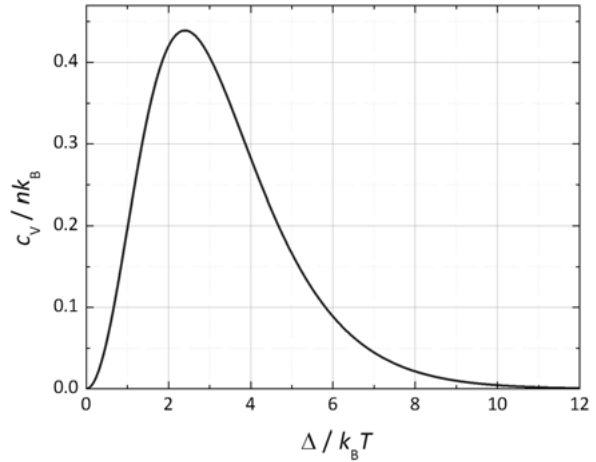


Abb. 12.5: Spezifische Wärme eines quantenmechanischen Zweiniveausystems.

Diese Abhängigkeit ist in Abb. 12.5 gezeigt. Das Maximum wird als *Schottky-Anomalie* bezeichnet.

- (b) Für $\Delta/k_B T \ll 1$ können wir die Näherung $\exp(\Delta/k_B T) \simeq 1$ benutzen. Mit dieser Näherung sehen wir sofort, dass die spezifischen Wärme die Form

$$c_V = nk_B \left(\frac{\Delta}{2k_B T} \right)^2 \quad (\text{A12.5.6})$$

annimmt. Diese Abhängigkeit wird experimentell für Systeme mit besonders kleiner Aufspaltung Δ beobachtet. So verursacht die Hyperfein-Wechselwirkung zwischen magnetischen Kernmomenten und elektronischen magnetischen Momenten in paramagnetischen Salzen eine Aufspaltung mit $\Delta/k_B \approx 1$ bis 100 mK. Diese Aufspaltung äußert sich experimentell durch einen Beitrag proportional zu $1/T^2$ in der spezifischen Wärme im Grenzfall $k_B T \gg \Delta$.



A12.6 Paulische Spin-Suszeptibilität

Die Spin-Suszeptibilität eines Gases aus freien Elektronen (ohne jegliche Austauschwechselwirkung) am absoluten Nullpunkt kann auch wie folgt abgeleitet werden. Gegeben seien die Konzentrationen der Elektronen mit Spin σ nach oben $\sigma = \uparrow$ und Spin nach unten $\sigma = \downarrow$:

$$n^{(\sigma)} = \frac{n}{2} [1 + \sigma \zeta], \quad \sigma = \pm 1$$

$$n = \sum_{\sigma=\pm 1} n^{(\sigma)}; \quad \delta n = \sum_{\sigma=\pm 1} \sigma n^{(\sigma)}; \quad \zeta = \frac{\delta n}{n}$$

- (a) Zeigen Sie, dass in einem äußeren Magnetfeld B_{ext} für ein freies Elektronengas die Gesamtenergiedichte der Elektronen mit Spin-Projektion σ durch

$$\frac{E^{(\sigma)}}{V} = n E_0 [1 + \sigma \zeta]^{\frac{5}{3}} - \frac{\sigma}{2} n \mu_B B_{\text{ext}} [1 + \sigma \zeta]$$

gegeben ist, wobei $E_0 = 3E_F^0/10$ durch die Fermi-Energie $E_F^0 = \hbar^2 k_F^0{}^2/2m$ ohne äußeres Feld gegeben ist.

(b) Minimieren Sie die Gesamtenergiedichte

$$\frac{E_{\text{tot}}}{V} = \frac{1}{V} \sum_{\sigma} E^{(\sigma)}$$

durch Variation von ζ und bestimmen Sie in der Näherung $\zeta \ll 1$ den Gleichgewichtswert von ζ . Zeigen Sie schließlich, dass für die Magnetisierung

$$M = \mu_B \delta n = \mu_B [n^{(+)} - n^{(-)}] = \underbrace{\frac{3n\mu_B^2}{2E_F^0}}_{\chi_P} B_{\text{ext}}$$

gilt, wobei χ_P die Paulische Spin-Suszeptibilität ist.

Lösung

(a) Wir beginnen mit der Ableitung der mittleren kinetischen Energie pro Volumeneinheit für eine *Spin-Projektion* eines Elektronengases ohne externes Magnetfeld ($B_{\text{ext}} = 0$). Es gilt

$$\begin{aligned} \frac{E_{\text{kin}}}{V} &= \frac{1}{V} \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{k}^2 \Theta(k_F - |\mathbf{k}|) \\ &= \frac{1}{V} \frac{\hbar^2}{2m} \frac{V}{(2\pi)^3} \int_0^{k_F} dk k^4 \underbrace{\int d\Omega_{\mathbf{k}}}_{4\pi} \\ &= \frac{\hbar^2}{2m} \frac{4\pi}{(2\pi)^3} \frac{k_F^5}{5} = \frac{1}{10\pi^2} \underbrace{\frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}}_{E_F^0} \underbrace{k_F^3}_{3\pi^2 n} \\ &= \frac{3}{10} n E_F^0 \equiv n E_0, \quad E_0 = \frac{3}{10} E_F^0. \end{aligned} \quad (\text{A12.6.1})$$

Für spinpolarisierte Elektronen mit Spin-Projektion σ gilt $n^{(\sigma)} = n[1 + \sigma\zeta]/2$ und wir können für die spinabhängige Fermi-Wellenzahl $k_F^{(\sigma)}$ schreiben:

$$\begin{aligned} k_F^{(\sigma)3} &= 6\pi^2 n^{(\sigma)} = \underbrace{3\pi^2 n}_{=k_F^{(0)3}} [1 + \sigma\zeta] \\ k_F^{(\sigma)} &= k_F^{(0)} [1 + \sigma\zeta]^{\frac{1}{3}}. \end{aligned} \quad (\text{A12.6.2})$$

Wir erhalten dann für die mittlere kinetische Energie pro Volumen im Fall endlicher Spin-Polarisation $\zeta \neq 0$:

$$\begin{aligned} \frac{E_{\text{kin}}^{(\sigma)}}{V} &= \frac{1}{10\pi^2} \frac{\hbar^2}{2m} k_F^{(\sigma)5} = \frac{1}{10\pi^2} \frac{\hbar^2 k_F^{(0)2}}{2m} \underbrace{k_F^{(0)3}}_{3\pi^2 n} [1 + \sigma\zeta]^{\frac{5}{3}} \\ &= \frac{3}{10} n E_F^0 [1 + \sigma\zeta]^{\frac{5}{3}} \\ &= n E_0 [1 + \sigma\zeta]^{\frac{5}{3}}. \end{aligned} \quad (\text{A12.6.3})$$

Die Gesamtenergie pro Volumen und Spin-Projektion ergibt sich daraus zu

$$\begin{aligned} \frac{E_{\text{tot}}^{(\sigma)}}{V} &= \frac{E_{\text{kin}}^{(\sigma)}}{V} - \sigma n^{(\sigma)} \mu_B B_{\text{ext}} \\ &= n E_0 [1 + \sigma\zeta]^{\frac{5}{3}} - \frac{\sigma}{2} n \mu_B B_{\text{ext}} [1 + \sigma\zeta]. \end{aligned} \quad (\text{A12.6.4})$$

Schließlich erhalten wir für die Gesamtenergie

$$\begin{aligned} \frac{E_{\text{tot}}(\zeta)}{V} &= \sum_{\sigma=\pm 1} \frac{E_{\text{tot}}^{(\sigma)}}{V} \\ &= n E_0 \left\{ [1 + \zeta]^{\frac{5}{3}} + [1 - \zeta]^{\frac{5}{3}} \right\} - n \mu_B B_{\text{ext}} \zeta. \end{aligned} \quad (\text{A12.6.5})$$

(b) Den optimalen Wert für die Spin-Polarisation $\zeta = \delta n / n$ erhalten wir aus der Bedingung

$$\begin{aligned} \frac{1}{V} \frac{\partial E_{\text{tot}}(\zeta)}{\partial \zeta} &= \frac{5}{3} n E_0 \left\{ [1 + \zeta]^{\frac{2}{3}} - [1 - \zeta]^{\frac{2}{3}} \right\} - n \mu_B B_{\text{ext}} = 0 \\ 3 \frac{(1 + \zeta)^{\frac{2}{3}} - (1 - \zeta)^{\frac{2}{3}}}{4} &= \frac{3}{2} \frac{3}{10 n E_0} n \mu_B B_{\text{ext}} = \frac{3}{2} \frac{\mu_B B_{\text{ext}}}{E_F^0}. \end{aligned} \quad (\text{A12.6.6})$$

Eine Taylor-Entwicklung der linken Gleichungsseite liefert

$$\begin{aligned} \zeta + \frac{2}{27} \zeta^3 + \frac{7}{243} \zeta^5 + \frac{104}{6561} \zeta^7 + \dots &= \frac{3}{2} \frac{\mu_B B_{\text{ext}}}{E_F^0} \\ \zeta &\approx \frac{3}{2} \frac{\mu_B B_{\text{ext}}}{E_F^0}. \end{aligned} \quad (\text{A12.6.7})$$

Drücken wir dieses Resultat schließlich durch die Zustandsdichte $N_F = D(E_F)/V$ an der Fermi-Kante für *beide* Spin-Projektionen aus

$$\begin{aligned} N_F &= \frac{3}{2} \frac{n}{E_F^0} \\ \zeta &= \frac{\delta n}{n} = \frac{1}{n} N_F \mu_B B_{\text{ext}} \\ \delta n &= \sum_{\sigma=\pm 1} \sigma n^{(\sigma)} = N_F \mu_B B_{\text{ext}}, \end{aligned} \quad (\text{A12.6.8})$$

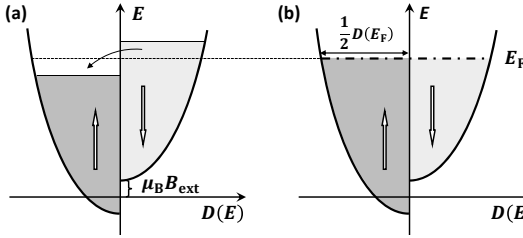


Abb. 12.6: Zur Erklärung des Paulischen Paramagnetismus. Die Pfeile deuten die Richtung der magnetischen Momente der Elektronen an. Man beachte, dass die Richtung des magnetischen Moments für Elektronen antiparallel zur Spin-Richtung ist.

so erhalten wir schließlich für die paramagnetische Magnetisierung der Elektronen

$$\begin{aligned}
 M &= \mu_B \delta n \\
 &= \mu_B [n^{(+)} - n^{(-)}] \\
 &= N_F \mu_B^2 B_{\text{ext}} \\
 &= \chi_P H_{\text{ext}} = \chi_P B_{\text{ext}} / \mu_0
 \end{aligned} \tag{A12.6.9}$$

und wir können als Paulische Spin-Suszeptibilität die Größe

$$\chi_P = N_F \mu_0 \mu_B^2 = N_F \left(\frac{\gamma \hbar}{2} \right)^2 \tag{A12.6.10}$$

identifizieren, wobei $\gamma = (g/2)(e/m)$ das gyromagnetische Verhältnis ist.

Das Ergebnis (A12.6.9) können wir leicht anhand von Abb. 12.6 verstehen. Durch das angelegte Magnetfeld wird eine Spin-Sorte energetisch um $\mu_B B_{\text{ext}}$ nach oben, die andere nach unten verschoben. Da die beiden Spin-Sorten im thermischen Gleichgewicht stehen, entsteht durch Umverlagerung eine Überschussanzahl $\delta N = \mu_B [N^{(+)} - N^{(-)}] = \mu_B B_{\text{ext}} D(E_F)$ einer Spin-Sorte. Die resultierende Magnetisierung ist dann gegeben durch $M = \mu_B \delta N / V = \mu_B^2 B_{\text{ext}} D(E_F) / V = \mu_B^2 B_{\text{ext}} N_F$.

Zusatzbemerkung: Eine genauere Rechnung würde wie folgt gehen:

$$\begin{aligned}
 \frac{3}{2} \frac{\mu_B B_{\text{ext}}}{E_F^0} &\equiv \epsilon = \zeta + \frac{2}{27} \zeta^3 + \frac{7}{243} \zeta^5 + \frac{104}{6561} \zeta^7 + \dots \\
 \zeta(\epsilon) &= \zeta_1 \epsilon + \zeta_3 \epsilon^3 + \zeta_5 \epsilon^5 + \dots \\
 \epsilon &= \zeta_1 \epsilon + \left(\zeta_3 + \frac{2}{27} \zeta_1 \right) \epsilon^3 + \left(\zeta_5 + \frac{2}{9} \zeta_1^2 \zeta_3 + \frac{7}{243} \zeta_1^5 \right) \epsilon^5 + \dots \tag{A12.6.11}
 \end{aligned}$$

Ein Koeffizientenvergleich liefert dann

$$\zeta_1 = 1 \tag{A12.6.12}$$

$$\zeta_3 = -\frac{2}{27}$$

$$\zeta_5 = -\frac{1}{81}$$

⋮

$$\tag{A12.6.13}$$

mit dem Ergebnis

$$\begin{aligned}
 \zeta(\epsilon) &= \epsilon - \frac{2}{27}\epsilon^3 - \frac{1}{81}\epsilon^5 + \dots \\
 &= \frac{3}{2} \frac{\mu_B B_{\text{ext}}}{E_F^0} - \frac{2}{27} \left(\frac{3}{2} \frac{\mu_B B_{\text{ext}}}{E_F^0} \right)^3 - \frac{1}{81} \left(\frac{3}{2} \frac{\mu_B B_{\text{ext}}}{E_F^0} \right)^5 + \dots \\
 &= \frac{3}{2} \frac{\mu_B B_{\text{ext}}}{E_F^0} - \frac{1}{4} \left(\frac{\mu_B B_{\text{ext}}}{E_F^0} \right)^3 - \frac{3}{32} \left(\frac{\mu_B B_{\text{ext}}}{E_F^0} \right)^5 + \dots
 \end{aligned} \quad (\text{A12.6.14})$$

Das Resultat für die paramagnetische Magnetisierung lautet dann schließlich:

$$M = N_F \mu_B^2 B_{\text{ext}} \left\{ 1 - \frac{1}{6} \left(\frac{\mu_B B_{\text{ext}}}{E_F^0} \right)^2 - \frac{1}{16} \left(\frac{\mu_B B_{\text{ext}}}{E_F^0} \right)^4 + \dots \right\} \quad (\text{A12.6.15})$$



A12.7 Curie-Weiss-Gesetz

Oberhalb der magnetischen Ordnungstemperatur lässt sich die magnetische Suszeptibilität einer ferro- bzw. antiferromagnetischen Substanz durch ein erweitertes Curie-Weiss-Gesetz

$$\chi = \chi_0 + \frac{C}{T - \Theta}$$

beschreiben.

- Erklären Sie die Bedeutung der Parameter χ_0 , C und Θ . Skizzieren Sie die Temperaturabhängigkeit von χ für eine ferro- bzw. antiferromagnetische Substanz.
- Das Curie-Gesetz kann als Analogon zum idealen Gasgesetz der Thermodynamik angesehen werden. Diskutieren Sie die gemeinsamen Merkmale dieser beiden Gesetze und erläutern Sie die Analogie zwischen dem Curie-Weiss-Gesetz und der van der Waals-Gleichung realer Gase.

Lösung

- Die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität einer ferro- bzw. antiferromagnetischen Substanz können wir oberhalb der Ordnungstemperatur T_C bzw. T_N durch ein erweitertes Curie-Gesetz

$$\chi = \chi_0 + \frac{C}{T - \Theta} \quad (\text{A12.7.1})$$

beschreiben. Der temperaturunabhängige Term χ_0 berücksichtigt hierbei die diamagnetischen Beiträge der abgeschlossenen Schalen, die aber meistens vernachlässigbar klein sind, und einen eventuell vorhandenen van Vleck Paramagnetismus. Wir werden bei der folgenden Betrachtung χ_0 vernachlässigen, so dass wir das Curie-Weiss-Gesetz

$$\chi = \frac{C}{T - \Theta} \quad (\text{A12.7.2})$$

erhalten. Die Curie-Konstante $C = \mu_0 n \mu_{\text{eff}}^2 / 3k_B$ gibt dabei Auskunft über das effektive magnetische Moment $\mu_{\text{eff}} = p \mu_B$ der paramagnetischen Ionen. Hierbei ist $p = g_J \sqrt{J(J+1)}$ die effektive Magnetonzahl. Die endliche Wechselwirkung zwischen den einzelnen magnetischen Momenten bestimmt dagegen die charakteristische Temperatur Θ .

- Können wir die Wechselwirkung zwischen den magnetischen Momenten völlig vernachlässigen, so wird $\Theta = 0$ und wir erhalten das Curie-Gesetz $\chi = C/T$ eines Paramagneten.
- Bei einer ferromagnetischen Wechselwirkung zwischen den magnetischen Momenten liegt eine Tendenz zur parallelen Ausrichtung der magnetischen Momente vor. Dies äußert sich in einer paramagnetischen Curie-Temperatur $\Theta > 0$, da aufgrund der ferromagnetischen Wechselwirkung ein bestimmter Wert der Suszeptibilität χ bereits bei einer höheren Temperatur T erreicht wird, als wenn keine Wechselwirkung vorliegt ($\Theta = 0$). Die paramagnetische Curie-Temperatur Θ stimmt in der Molekularfeldnäherung mit der Curie-Temperatur T_C überein. Letztere bezeichnet die Temperatur, bei der eine ferromagnetische Ordnung des Systems eintritt. Die Ordnungstemperatur realer Ferromagnete ist allerdings immer kleiner als der extrapolierte Wert Θ (siehe Abb. 12.7). Gleichung (A12.7.2) gibt also die Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität nur weit oberhalb von T_C korrekt wieder. Unterhalb von T_C weisen Ferromagnete eine nichtlineare Magnetfeldabhängigkeit der Magnetisierung auf (Hysteresekurve), weshalb hier der Begriff einer Suszeptibilität wenig Sinn macht.
- Eine antiferromagnetische Wechselwirkung zwischen den magnetischen Momenten äußert sich in einer paramagnetischen Néel-Temperatur $\Theta < 0$. In der Molekularfeldnäherung stimmt diese Temperatur mit der Néel-Temperatur T_N überein, da aufgrund der antiferromagnetischen Wechselwirkung ein bestimmter Wert der Suszeptibilität χ jetzt bei einer im Vergleich zum wechselwirkungsfreien Fall niedrigeren

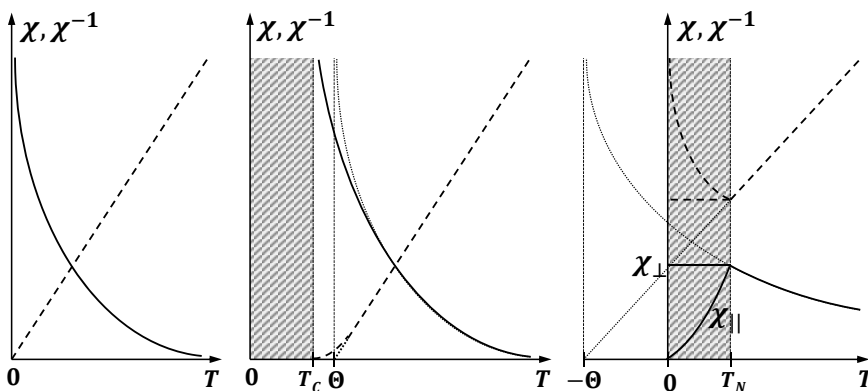


Abb. 12.7: Schematische Darstellung der Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität (durchgezogene Linien) und ihres Kehrwertes (gestrichelte Linien) eines Paramagneten (links), eines Ferromagneten (Mitte) und eines Antiferromagneten (rechts).

Temperatur T erreicht wird. Bei der paramagnetischen Néel-Temperatur tritt die antiferromagnetische Ordnung der magnetischen Momente ein. In realen Substanzen liegt allerdings T_N oft wesentlich unterhalb von $|\Theta|$. Im Gegensatz zu Ferromagneten weisen Antiferromagnete unterhalb von T_N eine lineare Magnetfeldabhängigkeit der Magnetisierung auf, so dass die Suszeptibilität $\chi = \mu_0 M/B$ auch unterhalb von T_N eine wohldefinierte Größe ist. Allerdings hängt die Suszeptibilität von der relativen Richtung zwischen äußerem Feld und der Richtung der magnetischen Momente ab. Wird das Magnetfeld senkrecht zur Richtung der magnetischen Momente angelegt, so erhält man eine temperaturunabhängige Suszeptibilität χ_\perp . Wird dagegen das Magnetfeld parallel zur Richtung der magnetischen Momente angelegt, so erhält man eine temperaturabhängige Suszeptibilität χ_\parallel , die für $T \rightarrow 0$ gegen Null geht. Liegt eine polykristalline Probe vor, so erhält man einen mittleren Wert $\chi = (\chi_\parallel + 2\chi_\perp)/3$, der für $T \rightarrow 0$ gegen $2/3$ des Werts bei der Néel-Temperatur geht.

In Abb. 12.7 sind die Temperaturabhängigkeiten der Suszeptibilität für einen Paramagneten, einen Ferromagneten und einen Antiferromagneten schematisch dargestellt.

- (b) Das Curie-Gesetz $\chi = C/T$ beschreibt die Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität eines idealen Systems von nicht wechselwirkenden magnetischen Momenten. Da wir jegliche Wechselwirkung ausschließen, wird eine endliche Magnetisierung nur durch das angelegte Magnetfeld verursacht. Dies ist vollkommen analog zum idealen Gasgesetz $pV = Nk_B T$, das den Zusammenhang zwischen Volumen und Druck angibt. Schreiben wir das Gasgesetz als

$$\frac{1}{V} = \frac{1}{Nk_B T} p = \chi p, \quad (\text{A12.7.3})$$

so können wir formal ebenfalls eine Suszeptibilität χ einführen, welche die lineare Antwort des Systems (Volumenänderung) auf die äußere Störung (Druckänderung) beschreibt. Für die Suszeptibilität ergibt sich auch eine $1/T$ -Abhängigkeit. Die Temperatur wirkt der Dichtezunahme durch den äußeren Druck entgegen, genauso wie die Temperatur der Magnetisierungszunahme durch das äußere Feld entgegenwirkt.

Gehen wir zu einem Gas mit endlicher Wechselwirkung über, so gelangen wir zum realen Gas. Die Wechselwirkung wird hier durch zwei Parameter $p_0 = aN^2/V^2$ und $V_0 = bN$ charakterisiert, die als Binnendruck und Kovolumen bezeichnet werden. Wir gelangen dann zur van der Waalsschen Zustandsgleichung

$$(p + p_0)(V - V_0) = Nk_B T. \quad (\text{A12.7.4})$$

In analoger Weise führt die endliche Wechselwirkung zwischen den magnetischen Momenten in einer paramagnetischen Substanz zu einer Modifikation des Curie-Gesetzes, die zum Curie-Weiss-Gesetz $\chi = C/(T - \Theta)$ führt.

Bei sehr hoher Temperatur $T \gg \Theta$ geht das Curie-Weiss-Gesetz näherungsweise in ein Curie-Gesetz über, genauso wie die van der Waalssche Zustandsgleichung für sehr hohe Temperaturen in das ideale Gasgesetz übergeht. Wird dagegen die Temperatur eines realen Gases abgesenkt, so führt die endliche Wechselwirkung zu einem Phasenübergang in den kondensierten Zustand. Dies ist wiederum völlig analog zum Übergang des wechselwirkenden magnetischen Systems in einen magnetisch geordneten Zustand.

A12.8 Ferromagnetismus der Leitungselektronen



Wir können den Effekt der Austauschwechselwirkung unter den Leitungselektronen dadurch annähern, dass wir annehmen, Elektronen mit parallelen Spins üben aufeinander eine Wechselwirkung mit Energie $-U$ aus (U ist positiv), während Elektronen mit antiparallelen Spins nicht miteinander wechselwirken.

- Zeigen Sie unter Zuhilfenahme der Ergebnisse der Aufgabe A12.6 zur Paulischen Spin-Suszeptibilität, dass $E^+ = nE_0(1 + \zeta)^{5/3} - \frac{1}{8V}UN^2(1 + \zeta)^2 - \frac{1}{2}n\mu B_{\text{ext}}(1 + \zeta)$ die Gesamtenergiedichte der Elektronen mit Spin nach oben ist. Finden Sie einen entsprechenden Ausdruck für E^- . Hierbei ist $\zeta = \delta n/n$ die Spin-Polarisation, wobei $\delta n = n^+ - n^-$ der Dichteunterschied der beiden Spin-Sorten ist, mit $n^+ = \frac{n}{2}(1 + \zeta)$ und $n^- = \frac{n}{2}(1 - \zeta)$.
- Minimieren Sie die Gesamtenergiedichte E_{tot} und lösen Sie für den Grenzfall $\zeta \ll 1$ nach ζ auf. Zeigen Sie, dass für die Magnetisierung $M = 3n\mu_B^2 B_{\text{ext}} / (2E_F - \frac{3}{2}UN)$ gilt. Dies bedeutet, dass die Austauschwechselwirkung die Suszeptibilität vergrößert.
- Zeigen Sie, dass ohne äußeres Feld $B_{\text{ext}} = 0$ die totale Energie für $\zeta = 0$ instabil ist, wenn $U > 4E_F/3N$. Falls diese Bedingung erfüllt ist, besitzt der ferromagnetische Zustand eine niedrigere Energie als der paramagnetische. Wegen der Annahme $\zeta \ll 1$ ist dies zwar eine hinreichende, aber keine notwendige Bedingung für das Auftreten von Ferromagnetismus.

Lösung

Wir betrachten ein System mit N Elektronen bzw. einer Elektronendichte $n = N/V$. Für die beiden Spin-Projektionen $\sigma = \pm 1$ gilt

$$N^+ = \frac{N}{2}(1 + \zeta) = \frac{N}{2} \left(1 + \frac{\delta N}{N} \right), \quad n^+ = \frac{n}{2}(1 + \zeta) = \frac{n}{2} \left(1 + \frac{\delta n}{n} \right) \quad (\text{A12.8.1})$$

$$N^- = \frac{N}{2}(1 - \zeta) = \frac{N}{2} \left(1 - \frac{\delta N}{N} \right), \quad n^- = \frac{n}{2}(1 - \zeta) = \frac{n}{2} \left(1 - \frac{\delta n}{n} \right). \quad (\text{A12.8.2})$$

- Wir bestimmen zunächst die Anzahl von Elektronenpaaren für die Spin-Projektion $\sigma = +1$. Da jedes Elektron mit jedem anderen ein Paar bilden kann, ist die Gesamtzahl der Paare etwa

$$\frac{1}{2}(N^+)^2 = \frac{1}{2} \left(\frac{N}{2} \right)^2 (1 + \zeta)^2 = \frac{1}{8}N^2(1 + \zeta)^2, \quad (\text{A12.8.3})$$

wobei die Selbstpaare, die hier in verschwindender Größe eingehen, nicht berücksichtigt werden. Die Austauschenergie E_A , um die die Gesamtenergie abgesenkt wird, beträgt gerade U mal der Anzahl der Paare, also

$$E_A = -\frac{1}{8}UN^2(1 + \zeta)^2, \quad (\text{A12.8.4})$$

und damit die Energiedichte

$$\frac{E_A}{V} = -\frac{1}{8V}UN^2(1 + \zeta)^2 = -\frac{1}{8}nUN(1 + \zeta)^2, \quad (\text{A12.8.5})$$

wobei wir $n = N/V$ verwendet haben.

Mit dem Ergebnis (A12.6.4) aus Aufgabe A12.6 beträgt die Gesamtenergiedichte für die beiden Spin-Projektionen ($\sigma = \pm 1$)

$$\frac{E^\pm}{V} = nE_0 (1 \pm \zeta)^{5/3} \mp \frac{1}{2} n\mu_B B_{\text{ext}} (1 \pm \zeta) - \frac{1}{8} nUN (1 \pm \zeta)^2. \quad (\text{A12.8.6})$$

Hierbei ist $E_0 = 3E_F/10$ und $n = N/V$.

(b) Wir betrachten nun die Gesamtenergiedichte

$$\begin{aligned} \frac{E_{\text{tot}}}{V} &= \frac{1}{V} (E^+ + E^-) \\ &= nE_0 \left\{ (1 + \zeta)^{5/3} + (1 - \zeta)^{5/3} \right\} - n\mu_B B_{\text{ext}} \zeta - \frac{1}{4} nUN (1 + \zeta^2). \end{aligned} \quad (\text{A12.8.7})$$

Für $|\zeta| \ll 1$ erhalten wir dann wie in Aufgabe A12.6

$$\frac{1}{V} \frac{\partial E_{\text{tot}}}{\partial \zeta} \simeq \frac{20}{9} nE_0 \zeta - n\mu_B B_{\text{ext}} - \frac{1}{2} nUN \zeta = 0 \quad (\text{A12.8.8})$$

und damit

$$\begin{aligned} \zeta &= \frac{n\mu_B B_{\text{ext}}}{\frac{20}{9} nE_0 - \frac{1}{2} nUN} = \frac{n\mu_B B_{\text{ext}}}{\frac{2nE_F}{3} - \frac{1}{2} nUN} \\ &= \frac{n\mu_B B_{\text{ext}}}{\frac{n}{3} \left[2E_F - \frac{3}{2} UN \right]} = \frac{3\mu_B B_{\text{ext}}}{2E_F - \frac{3}{2} UN}, \end{aligned} \quad (\text{A12.8.9})$$

wobei wir wieder $E_0 = \frac{3}{10} E_F$ benutzt haben.

Für die Magnetisierung ergibt sich dann

$$M = (n^+ - n^-) \mu_B = \frac{\delta n}{n} n\mu_B = \zeta n\mu_B = \frac{3n\mu_B^2}{2E_F - \frac{3}{2} UN} B_{\text{ext}}. \quad (\text{A12.8.10})$$

Wir können ferner die Beziehung $D(E_F) = \frac{3}{2} \frac{N}{E_F}$ benutzen und erhalten

$$M = \frac{3n\mu_B^2 B_{\text{ext}}}{2E_F - \frac{3}{2} UN} = \frac{3n\mu_B^2 B_{\text{ext}}}{2E_F \left[1 - \frac{3N}{2E_F} \frac{U}{2} \right]} = \frac{\frac{D(E_F)}{V} \mu_B^2 B_{\text{ext}}}{1 - \frac{D(E_F)U}{2}} \quad (\text{A12.8.11})$$

und somit für die Suszeptibilität

$$\chi = \mu_0 \frac{\partial M}{\partial B_{\text{ext}}} = \mu_0 \frac{\frac{D(E_F)}{V} \mu_B^2}{1 - \frac{D(E_F)U}{2}} = \frac{\chi_p}{1 - \frac{D(E_F)U}{2}}. \quad (\text{A12.8.12})$$

Wir sehen, dass die Austauschwechselwirkung die paramagnetische Spin-Suszeptibilität χ_p , also die Suszeptibilität eines freien Elektronengases ohne Austauschwechselwirkung, vergrößert. Wir sehen ferner, dass wir eine Divergenz für $\frac{1}{2} D(E_F)U = 1$ erhalten. Dies entspricht der Bedingung für eine Polarisationskatastrophe in einem Ferroelektrikum.

- (c) $B_{\text{ext}} = 0$ bedeutet, dass $\zeta \ll 1$ ist. Dann ist wieder die Näherung erlaubt, die bei der Ableitung der Gesamtenergie nach ζ in Aufgabe A12.6 gemacht wurde. Um festzustellen, ob wir ein Minimum oder ein Maximum der Gesamtenergiedichte vorliegen haben, müssen wir auch die zweite Ableitung nach ζ bilden. Wir erhalten ein Maximum, wenn

$$\frac{1}{V} \frac{\partial^2 E_{\text{tot}}}{\partial \zeta^2} \simeq \frac{20}{9} nE_0 - \frac{1}{2} nUN < 0, \quad (\text{A12.8.13})$$

das heißt, wenn

$$U > \frac{40}{9} \frac{nE_0}{nN} = \frac{4}{3} \frac{E_F}{N} = \frac{2}{D(E_F)}. \quad (\text{A12.8.14})$$

Hierbei haben wir wiederum $D(E_F) = \frac{3}{2} \frac{N}{E_F}$ und $E_0 = \frac{3}{10} E_F$ benutzt. Gleichung (A12.8.14) ist nichts anderes als das Stoner-Kriterium. Wird das Stoner-Kriterium nicht erfüllt, d. h. ist $\frac{1}{2} UD(E_F) < 1$, dann hat die Ableitung ein Maximum und der ferromagnetische Zustand ist nicht stabil.

A12.9 Spezifische Wärme von Magnonen



Benutzen Sie die angenäherte Magnonen-Dispersionsrelation $\omega = Aq^2$, um die spezifische Wärme eines dreidimensionalen Ferromagneten bei tiefen Temperaturen ($k_B T \ll J_A$) herzuleiten.

Nickel besitzt ein kubisch raumzentriertes Gitter mit einer Gitterkonstanten $a = 3.52 \text{ \AA}$ und eine Debye-Temperatur von $\Theta_D = 450 \text{ K}$. Die Dispersionsrelation der Magnonen bei großen Wellenlängen kann durch $\omega = Aq^2$ mit $\hbar A = 6.4 \times 10^{-40} \text{ Jm}^2$ beschrieben werden. Berechnen Sie mit diesen Angaben die Austauschkonstante J_A und den Beitrag der Magnonen zur spezifischen Wärme bei 4.2 K . Nehmen Sie dabei an, dass die Spin-Quantenzahl $S = 1/2$ ist. Bei welcher Temperatur tragen Magnonen und Phononen gleich zur spezifischen Wärme bei?

Lösung

Wir gehen von der Dispersionsrelation für ferromagnetische Magnonen aus:

$$\omega(\mathbf{q}) = \omega_{\mathbf{q}} = \frac{2J_AS}{\hbar^2} [1 - \cos qa] . \quad (\text{A12.9.1})$$

Für kleine Wellenzahlen (langwelliger Bereich) können wir die Näherung

$$\begin{aligned} \omega_{\mathbf{q}} &= \frac{2J_AS}{\hbar^2} \left[1 - \left(1 - \frac{q^2 a^2}{2} + \frac{q^4 a^4}{24} - \dots \right) \right] \\ &\simeq \frac{J_AS}{\hbar^2} a^2 |\mathbf{q}|^2 \equiv A |\mathbf{q}|^2 \end{aligned} \quad (\text{A12.9.2})$$

verwenden.

Wir untersuchen zuerst ganz allgemein, was passiert, wenn wir diese Dispersionsrelation für bosonische Anregungen auf einen allgemeinen Exponenten ν verallgemeinern:

$$\omega_{\mathbf{q}} = A|\mathbf{q}|^\nu = \underbrace{Aq_0^\nu}_{\omega_0} \left(\frac{|\mathbf{q}|}{q_0} \right)^\nu = \omega_0 \left(\frac{|\mathbf{q}|}{q_0} \right)^\nu \quad (\text{A12.9.3})$$

Dies hat den Charme, dass wir dann Phononen ($\nu = 1$), Magnonen ($\nu = 2$) etc. auf derselben Stufe behandeln können. In (A12.9.3) bedeutet ω_0 eine charakteristische Frequenz der bosonischen Anregung (bei Phononen z. B. die Debye-Frequenz ω_D) und q_0 ist eine charakteristische Wellenzahl. Für einen gegebenen Exponenten ν lässt sich daraus ganz allgemein die innere Energie $U(T)$ und die spezifische Wärmekapazität $c_V(T)$ bei tiefen Temperaturen berechnen. Am Ende der Rechnung setzen wir dann $\nu = 2$ für Magnonen und $\nu = 1$ für Phononen.

Um die innere Energie eines Systems bosonischer Anregungen zu berechnen, müssen wir über ihre \mathbf{q} -abhängigen Energien gewichtet mit ihrer Besetzungszahl aufsummieren. Diese Wellenzahl-Summationen über eine vorgegebene Größe $F(\mathbf{q}) = F(\omega_{\mathbf{q}})$ können wir allgemein wie folgt schreiben:

$$F = \sum_{\mathbf{q}} F(\omega_{\mathbf{q}}) = Z(\mathbf{q}) \int d^3q F(\omega_{\mathbf{q}}) = \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3q F(\omega_{\mathbf{q}}). \quad (\text{A12.9.4})$$

Sind die Flächen konstanter Frequenz Kugelflächen, so können wir dies umschreiben in

$$\begin{aligned} F &= \frac{V}{(2\pi)^3} 4\pi \int_0^{q_0} dq q^2 \underbrace{\int_{-1}^{+1} \frac{d\cos\theta}{2} \int_0^{2\pi} \frac{d\varphi}{2\pi}}_{d^2\Omega_{\mathbf{q}}/4\pi} F(\omega_{\mathbf{q}}) \\ &= \frac{V}{2\pi^2} \int_0^{q_0} dq q^2 \int \frac{d^2\Omega_{\mathbf{q}}}{4\pi} F(\omega_{\mathbf{q}}) \\ &= \int_0^{\omega_0} d\omega_{\mathbf{q}} \underbrace{\int \frac{d^2\Omega_{\mathbf{q}}}{4\pi} \frac{V}{2\pi^2} \frac{|\mathbf{q}|^2}{d\omega_{\mathbf{q}}/dq}}_{D(\omega_{\mathbf{q}})} F(\omega_{\mathbf{q}}) = \int_0^{\omega_0} d\omega_{\mathbf{q}} D(\omega_{\mathbf{q}}) F(\omega_{\mathbf{q}}) \quad (\text{A12.9.5}) \end{aligned}$$

mit der Zustandsdichte

$$D(\omega_{\mathbf{q}}) = \int \frac{d^2\Omega_{\mathbf{q}}}{4\pi} \frac{V}{2\pi^2} \frac{|\mathbf{q}|^2}{d\omega_{\mathbf{q}}/dq}. \quad (\text{A12.9.6})$$

Mit der allgemeinen Dispersionsrelation $\omega_{\mathbf{q}} = Aq^\nu$ erhalten wir daraus

$$\begin{aligned} q &= \left(\frac{\omega_{\mathbf{q}}}{A} \right)^{\frac{1}{\nu}} = q_0 \left(\frac{\omega_{\mathbf{q}}}{\omega_0} \right)^{\frac{1}{\nu}} \\ dq &= \frac{1}{\nu} \left(\frac{\omega_{\mathbf{q}}}{A} \right)^{\frac{1}{\nu}-1} \frac{d\omega_{\mathbf{q}}}{\omega_{\mathbf{q}}} = \frac{q_0}{\nu} \left(\frac{\omega_{\mathbf{q}}}{\omega_0} \right)^{\frac{1}{\nu}-1} \frac{d\omega_{\mathbf{q}}}{\omega_{\mathbf{q}}} \\ D(\omega_{\mathbf{q}}) &= \frac{V}{2\nu\pi^2} \left(\frac{\omega_{\mathbf{q}}}{A} \right)^{\frac{3}{\nu}-1} \frac{1}{\omega_{\mathbf{q}}} = \frac{Vq_0^3}{2\nu\pi^2} \left(\frac{\omega_{\mathbf{q}}}{\omega_0} \right)^{\frac{3}{\nu}-1} \frac{1}{\omega_{\mathbf{q}}} . \end{aligned} \quad (\text{A12.9.7})$$

Für die Größe F ergibt sich somit

$$\begin{aligned} F &= \int_0^{\omega_0} d\omega_{\mathbf{q}} D(\omega_{\mathbf{q}}) F(\omega_{\mathbf{q}}) = \frac{V}{2\nu\pi^2} \frac{1}{A^{\frac{3}{\nu}}} \int_0^{\omega_0} \frac{d\omega_{\mathbf{q}}}{\omega_{\mathbf{q}}} \omega_{\mathbf{q}}^{\frac{3}{\nu}} F(\omega_{\mathbf{q}}) \\ &= \frac{Vq_0^3}{2\nu\pi^2} \int_0^{\omega_0} \frac{d\omega_{\mathbf{q}}}{\omega_{\mathbf{q}}} \left(\frac{\omega_{\mathbf{q}}}{\omega_0} \right)^{\frac{3}{\nu}} F(\omega_{\mathbf{q}}) . \end{aligned} \quad (\text{A12.9.8})$$

Wir benutzen nun diesen allgemeinen Ausdruck, um die innere Energie $U(T)$ abzuleiten. Wir identifizieren

$$F = \hbar\omega_{\mathbf{q}} \langle n(\omega_{\mathbf{q}}) \rangle = \frac{\hbar\omega_{\mathbf{q}}}{e^{\frac{\hbar\omega_{\mathbf{q}}}{k_B T}} - 1} \quad (\text{A12.9.9})$$

und erhalten

$$U = \int_0^{\omega_0} d\omega_{\mathbf{q}} D(\omega_{\mathbf{q}}) \frac{\hbar\omega_{\mathbf{q}}}{e^{\frac{\hbar\omega_{\mathbf{q}}}{k_B T}} - 1} . \quad (\text{A12.9.10})$$

Einsetzen der Zustandsdichte ergibt

$$\begin{aligned} U &= \frac{V}{2\nu\pi^2} \frac{\hbar}{A^{\frac{3}{\nu}}} \int_0^{\omega_0} d\omega_{\mathbf{q}} \frac{\omega_{\mathbf{q}}^{\frac{3}{\nu}}}{e^{\frac{\hbar\omega_{\mathbf{q}}}{k_B T}} - 1} \\ &\stackrel{x = \frac{\hbar\omega_{\mathbf{q}}}{k_B T}}{=} \frac{V}{2\nu\pi^2} \frac{(k_B T)^{\frac{3}{\nu}+1}}{(\hbar A)^{\frac{3}{\nu}}} \int_0^{\hbar\omega_0/k_B T} \frac{dx x^{\frac{3}{\nu}}}{e^x - 1} \\ &= \frac{Vq_0^3}{2\nu\pi^2} \frac{(k_B T)^{\frac{3}{\nu}+1}}{(\hbar\omega_0)^{\frac{3}{\nu}}} \int_0^{\hbar\omega_0/k_B T} \frac{dx x^{\frac{3}{\nu}}}{e^x - 1} . \end{aligned} \quad (\text{A12.9.11})$$

Wir verwenden

$$\int_0^{\infty} dx \frac{x^z}{e^x - 1} = \Gamma(z+1) \zeta(z+1), \quad (\text{A12.9.12})$$

wobei Γ die Eulersche Γ -Funktion und ζ die Riemannsche ζ -Funktion darstellen, und erhalten damit

$$\alpha_\nu = \lim_{T \rightarrow 0} \int_0^{\hbar\omega_0/k_B T} \frac{dx x^{\frac{3}{\nu}}}{e^x - 1} = \int_0^{\infty} \frac{dx x^{\frac{3}{\nu}}}{e^x - 1} \equiv \Gamma\left(\frac{3}{\nu} + 1\right) \cdot \zeta\left(\frac{3}{\nu} + 1\right). \quad (\text{A12.9.13})$$

Mit diesem Ergebnis ergibt sich für die innere Energie

$$U(T) = \alpha_\nu \frac{V}{2\nu\pi^2} \frac{(k_B T)^{\frac{3}{\nu}+1}}{(\hbar A)^{\frac{3}{\nu}}} = \alpha_\nu \frac{V q_0^3}{2\nu\pi^2} \frac{(k_B T)^{\frac{3}{\nu}+1}}{(\hbar\omega_0)^{\frac{3}{\nu}}}. \quad (\text{A12.9.14})$$

Durch Ableiten nach der Temperatur erhalten wir die spezifische Wärmekapazität

$$\begin{aligned} c_V(T) &= \frac{1}{V} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{3}{\nu} + 1 \right) k_B \alpha_\nu \frac{1}{2\nu\pi^2} \left(\frac{k_B T}{\hbar A} \right)^{\frac{3}{\nu}} \\ &= \left(\frac{3}{\nu} + 1 \right) k_B \alpha_\nu \frac{q_0^3}{2\nu\pi^2} \left(\frac{k_B T}{\hbar\omega_0} \right)^{\frac{3}{\nu}}. \end{aligned} \quad (\text{A12.9.15})$$

Wir können nun diesen allgemeinen Ausdruck verwenden, um einige Spezialfälle der allgemeinen Dispersionsrelation $\omega_{\mathbf{q}} = A|\mathbf{q}|^\nu$ zu diskutieren.

■ Magnonen ($\nu = 2$):

$$\begin{aligned} U(T) &= \alpha_2 \frac{V}{4\pi^2} \frac{(k_B T)^{\frac{5}{2}}}{(\hbar A)^{\frac{3}{2}}} = \alpha_2 \frac{V q_0^3}{4\pi^2} \frac{(k_B T)^{\frac{5}{2}}}{(\hbar\omega_0)^{\frac{3}{2}}} \\ c_V &= \frac{5}{2} k_B \alpha_2 \frac{1}{4\pi^2} \left(\frac{k_B T}{\hbar A} \right)^{\frac{3}{2}} = \frac{5}{2} k_B \alpha_2 \frac{q_0^3}{4\pi^2} \left(\frac{k_B T}{\hbar\omega_0} \right)^{\frac{3}{2}} \\ \alpha_2 &= \Gamma\left(\frac{5}{2}\right) \cdot \zeta\left(\frac{5}{2}\right) = \frac{3}{4} \sqrt{\pi} \cdot \zeta\left(\frac{5}{2}\right) = 1.7832931 \dots \end{aligned} \quad (\text{A12.9.16})$$

■ Phononen ($\nu = 1$, $q_0 = q_D$, $\omega_0 = \omega_D$):

$$\begin{aligned} U(T) &= \alpha_1 \frac{V}{2\pi^2} \frac{(k_B T)^4}{(\hbar A)^3} = \alpha_1 \frac{V q_D^3}{2\pi^2} \frac{(k_B T)^4}{(\hbar\omega_D)^3} \\ c_V &= 4k_B \alpha_1 \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{k_B T}{\hbar A} \right)^3 = 4k_B \alpha_1 \frac{q_D^3}{2\pi^2} \left(\frac{k_B T}{\hbar\omega_D} \right)^3 \\ \alpha_1 &= \Gamma(4) \cdot \zeta(4) = 3! \frac{\pi^4}{90} = \frac{\pi^4}{15} = 6.4939394 \dots \end{aligned} \quad (\text{A12.9.17})$$

Wir erhalten also für Magnonen eine $T^{3/2}$ -Abhängigkeit und für Phononen eine T^3 -Abhängigkeit der spezifischen Wärmekapazität bei tiefen Temperaturen.

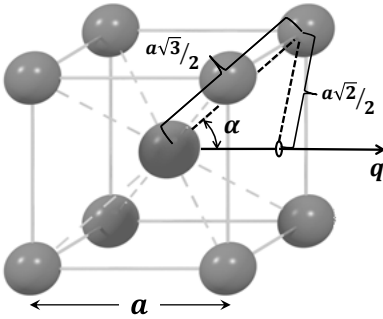


Abb. 12.8: Kubisch raumzentriertes Gitter mit den für die Ableitung der Austauschkonstanten relevanten Größen. Das Co-Atom im Zentrum des Würfels besitzt 8 nächste Nachbarn auf den Würfecken.

Austauschkonstante: Um die Austauschkonstante von Co zu bestimmen, müssen wir berücksichtigen, dass Gleichung (A12.9.1) die Dispersion für eine eindimensionale Spin-Kette angibt. Für drei Dimensionen erhalten wir

$$\omega_{\mathbf{q}} = \frac{2J_AS}{\hbar^2} \sum_{i=1}^z [1 - \cos \mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_i] . \quad (\text{A12.9.18})$$

Da die Austauschwechselwirkung sehr schnell mit dem Abstand abnimmt, müssen wir nur über die z nächsten Nachbarn mit Abstand \mathbf{r}_i aufsummieren. Da Co ein kubisch raumzentriertes Gitter besitzt, ist $z = 8$ (siehe hierzu Abb. 12.8). Im Folgenden werden wir annehmen, dass \mathbf{q} in $[100]$ -Richtung zeigt. Der Winkel zwischen \mathbf{q} und \mathbf{r}_i beträgt dann

$$\begin{aligned} \sin \alpha &= \frac{a\sqrt{2}/2}{a\sqrt{3}/2} = \sqrt{\frac{2}{3}} = 0.816\dots \\ \alpha &= 54.735\dots^\circ, \quad \cos \alpha = 0.577\dots \end{aligned} \quad (\text{A12.9.19})$$

Mit diesem Ergebnis können wir die Dispersionrelation für kleine Wellenzahlen schreiben als

$$\begin{aligned} \omega_{\mathbf{q}} &= \frac{2J_AS}{\hbar^2} \sum_{i=1}^8 \left[1 - \cos \underbrace{\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_i}_{q \frac{a\sqrt{3}}{2} \cos \alpha} \right] = \frac{2J_AS}{\hbar^2} \sum_{i=1}^8 \left[1 - \left(1 - \frac{1}{2} q^2 \frac{3a^2}{4} \cos^2 \alpha + \dots \right) \right] \\ &\simeq \underbrace{\frac{6J_AS}{\hbar^2} a^2 \cos^2 \alpha}_{A} q^2 \end{aligned} \quad (\text{A12.9.20})$$

und erhalten für die Austauschkonstante

$$J_A = \frac{\hbar^2 A}{6S a^2 \cos^2 \alpha} . \quad (\text{A12.9.21})$$

Mit $\hbar A = 6.4 \times 10^{-40} \text{ Jm}^2$, $S = \hbar/2$, $\cos^2 \alpha = 0.333$ und $a = 3.52 \times 10^{-10} \text{ m}$ erhalten wir

$$J_A = 5.16 \times 10^{-21} \text{ J} = 32.3 \text{ meV} . \quad (\text{A12.9.22})$$

Spezifische Wärmekapazität: Zur Berechnung der spezifischen Wärmekapazität der Magnonen benutzen wir Gleichung (A12.9.16)

$$c_V = \frac{C_V}{V} = \alpha_2 \frac{5}{8\pi^2} \frac{k_B^{\frac{5}{2}}}{(\hbar A)^{\frac{3}{2}}} T^{\frac{3}{2}}. \quad (\text{A12.9.23})$$

Mit $\hbar A = 6.4 \times 10^{-40} \text{ Jm}^2$, $k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ und $\alpha_2 = 1.783 \dots$ erhalten wir

$$c_V = 4.933 \cdot (T[\text{K}])^{\frac{3}{2}} \frac{\text{J}}{\text{m}^3 \cdot \text{K}}. \quad (\text{A12.9.24})$$

Zur Berechnung der spezifischen Wärmekapazität der Phononen benutzen wir Gleichung (A12.9.17)

$$c_V = \frac{C_V}{V} = \alpha_1 \frac{2}{\pi^2} k_B q_D^3 \left(\frac{k_B T}{\hbar \omega_D} \right)^3 = \alpha_1 \frac{2}{\pi^2} k_B q_D^3 \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3. \quad (\text{A12.9.25})$$

Die Debye-Wellenzahl $q_D = (6\pi^3 N/V)^{1/3}$ erhalten wir mit Hilfe der Atomdichte $n = N/V = 2/a^3 = 4.585 \times 10^{28} \text{ m}^{-3}$ zu $q_D = 1.395 \times 10^{10} \text{ m}^{-1}$. Verwenden wir ferner $\Theta_D = 450 \text{ K}$ und $\alpha_1 = 6.4939$, so erhalten wir

$$c_V = 0.541 \cdot (T[\text{K}])^3 \frac{\text{J}}{\text{m}^3 \cdot \text{K}}. \quad (\text{A12.9.26})$$

Setzen wir die spezifischen Wärmekapazitäten der Magnonen und Phononen gleich, so ergibt sich

$$4.933 \cdot (T[\text{K}])^{\frac{3}{2}} = 0.541 \cdot (T[\text{K}])^3 \\ T = 4.36 \text{ K}. \quad (\text{A12.9.27})$$

Wir sehen, dass die Wärmekapazität der Magnonen nur bei sehr tiefen Temperaturen dominiert.



A12.10 Sättigungsmagnetisierung von Ferrimagneten

In dem Ferrimagneten NiFe_2O_4 kompensieren sich die Spins der Fe-Atome gerade, so dass nur die Ni^{2+} -Ionen zur Magnetisierung beitragen. Wie groß ist die Sättigungsmagnetisierung von NiFe_2O_4 , wenn die Dichte durch $\rho = 5.368 \text{ g/cm}^3$ gegeben ist?

Lösung

Der Ferrimagnet NiFe_2O_4 kristallisiert in der inversen Spinellstruktur (siehe Abb. 12.9). Die Spinell-Struktur ist eine weit verbreitete, nach ihrem Hauptvertreter, dem Mineral Spinell (Magnesiumaluminat, MgAl_2O_4) benannte Kristallstruktur für Verbindungen des Typs AB_2X_4 . Die Struktur besteht aus einer kubisch flächenzentrierten Kugelpackung der X-Ionen (O^{2-} im Fall des MgAl_2O_4), deren Tetraederlücken zu einem Achtel die meist zweifach po-

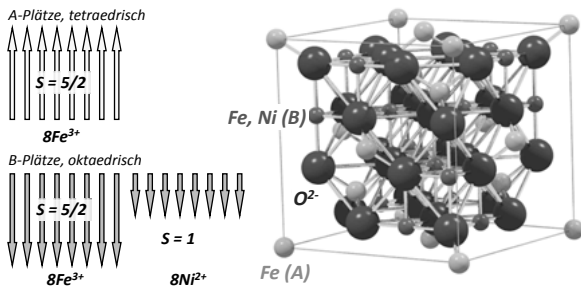


Abb. 12.9: Spin-Anordnung in NiFe_2O_4 ($\text{NiO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$). Die Spins der tetraedisch und oktaedrisch koordinierten Fe^{3+} -Ionen stehen antiparallel, so dass zur Sättigungsmagnetisierung effektiv nur die Spin-Momente der oktaedrisch koordinierten Ni^{2+} -Ionen beitragen. Rechts ist die inverse Spinnellstruktur von NiFe_2O_4 gezeigt. Die tetraedisch koordinierten A-Plätze werden von dreiwertigen und die oktaedrisch koordinierten B-Plätze zu jeweils 50% von drei- und zweiwertigen Ionen besetzt.

sitiv geladenen A-Ionen (Mg^{2+}) und deren Oktaederlücken zur Hälfte die häufig dreifach positiv geladenen B-Ionen (Al^{3+}) besetzen. Somit ist jedes Mg^{2+} -Ion von vier O^{2-} -Ionen und jedes Al^{3+} -Ion von sechs O^{2-} -Ionen umgeben. In inversen Spinellen sind die A- und B-Ionen teilweise vertauscht: 1/8 der Tetraederplätze sind durch B- und die Hälfte der Oktaederlücken durch A- und B-Ionen belegt. So werden im NiFe_2O_4 in der kubisch dichtesten Packung der Ionen die Tetraederlücken zu 1/8 von Fe^{3+} -Ionen und die Oktaederplätze zu je 1/4 von Ni^{2+} - und Fe^{3+} -Ionen besetzt.

In NiFe_2O_4 liegen Fe^{3+} - und Ni^{2+} -Ionen vor. Fe^{3+} hat 5 Elektronen in der $3d$ -Schale und besitzt nach den Hundschen Regeln einen Grundzustand mit $S = 5/2$, $L = 0$ und $J = 5/2$. Jedes Fe^{3+} -Ion sollte deshalb ein magnetisches Moment von $5\mu_B$ beitragen. Ni^{2+} hat einen Grundzustand mit $S = 1$, $L = 3$ und damit $J = 4$. Aufgrund des Kristallfeldes verschwindet allerdings der Beitrag der Bahnbewegung zum magnetischen Moment und wir erwarten deshalb, dass jedes Ni^{2+} -Ion ein magnetisches Moment von $2\mu_B$ beiträgt. Wären alle Momente parallel ausgerichtet, würden wir insgesamt eine Sättigungsmagnetisierung von $2 \cdot 5 + 2 = 12$ Bohrschen Magnetonen pro Formeleinheit erwarten. Im Experiment gemessen werden dagegen nur etwa $2\mu_B$. Dieser Unterschied kommt dadurch zustande, dass die magnetischen Momente der Fe^{3+} -Ionen antiparallel zueinander stehen (siehe Abb. 12.9), so dass nur das Moment des Ni^{2+} -Ions übrig bleibt, das gerade $2\mu_B$ beträgt. Neutronenbeugungsexperimente an NiFe_2O_4 haben diese Vorstellung bestätigt. Wir bezeichnen ganz allgemein solche Substanzen als Ferrimagnete, bei denen die magnetischen Momente einiger Ionen der strukturellen Einheitszelle antiparallel zu denjenigen der übrigen stehen. Ursprünglich wurde die Bezeichnung *Ferrimagnetismus* eingeführt, um die magnetische Ordnung in den Ferriten zu beschreiben.

Die physikalische Ursache für den Ferrimagnetismus beruht darauf, dass alle Austauschkonstanten J_{AA} , J_{BB} und J_{AB} negativ sind und damit eine antiparallele Anordnung der Spins auf den A-Plätzen, den B-Plätzen sowie eine antiparallele Anordnung zwischen A- und B-Plätzen favorisieren. Dies ist natürlich nicht möglich. Aufgrund des wesentlich geringeren AB-Abstands dominiert allerdings die Kopplungskonstante J_{AB} und erzwingt eine antiparallele Ausrichtung des A- und B-Untergitters. Die Spins auf dem A- und dem B-Untergitter stehen damit trotz negativer Kopplungskonstanten J_{AA} und J_{BB} jeweils parallel zueinander.

Wir geben jetzt die Sättigungsmagnetisierung von $2\mu_B$ pro Formeleinheit noch in anderen Einheiten an. Mit den Atomgewichten von Ni (58.69 u), Fe (55.84 u) und O (15.99 u) sowie der atomaren Masseneinheit $1 \text{ u} = 1.6605 \times 10^{-27} \text{ kg}$ erhalten wir die Masse $m_{\text{fu}} = 3.891 \times 10^{-25} \text{ kg}$ pro Formeleinheit. Die Dichte der Ni-Atome erhalten wir, indem wir die angegebene Dichte $\rho = 5368 \text{ kg/cm}^3$ durch m_{fu} teilen. Wir erhalten $n = 1.379 \times 10^{28} \text{ m}^{-3}$. Multiplizieren wir diese Dichte mit dem magnetischen Moment von $2\mu_B$ pro Ni-Ion ($\mu_B = 9.274 \times 10^{-24} \text{ J/T}$), so erhalten wir die Sättigungsmagnetisierung $M_s = 2.588 \times 10^5 \text{ A/m}$. Wir können dies in emu/cm^3 (cgs-Einheiten) umrechnen, indem wir durch 1000 teilen. Teilen wir dann noch durch die Dichte ρ erhalten wir $M_s = 47.66 \text{ emu/g}$.