Mean-Field-Theorie für den Ferromagneten

Sebastian Lüker

1. Dezember 2009

Inhaltsverzeichnis

1 Paramagnetismus

Als Paramagnetismus bezeichnet man die Reaktion von magnetischen Momenten auf ein äußeres Magnetfeld $\vec{B}$. Das magnetische Moment einer Ladung (z. B.: eines Elektrons) hängt von seinem Drehimpuls ab. Aus diesem Grund wird im folgenden ein Modell angenommen, in dem sich die Spins bzw. Drehimpulse auf den Gitterplätzen eines Festkörpers befinden. Für die Herkunft der Drehimpulse sind z. B. ungefüllte Elektronenschalen verantwortlich, wie etwa die 3d-Schale der Übergangsmetalle, die 4f-Schale der Seltene Erden oder die 5f-Schale der Actinide.
Als Ausgangspunkt für alle weiteren Berechnungen wird das Heisenberg-Modell benutzt:

$$H = -\sum_{i,j} J_{ij}\vec{J}_i\vec{J}_j - g\mu_B \sum_i \vec{J}_i\vec{B} \tag{1}$$

Hier bezeichnet J_{ij} die Austauschintegrale mit $J_{ij} = J_{ji}$ und $J_{ii} = 0$, $\vec{J}_i$ einen Drehimpuls J am Gitterplatz i, $\vec{B}$ das äußere Magnetfeld, μ_B das Bohrsche Magneton und g den gyromagnetischen Faktor.
Für den Paramagnet wird angenommen, dass die Spins nicht miteinander Wechselwirken, sodass sich der Hamiltonoperator (1) vereinfacht zu:

$$H_0 = -g\mu_B \sum_i \vec{J}_i\vec{B} \qquad \vec{B} = B\cdot\vec{e}_z \tag{2}$$

Da für einen Spin im Magnetfeld $\vec{J}_i \cdot \vec{B} = m_i B$ mit $m_i = -J, -J+1, ..., J$ gilt, vereinfacht sich dieser Hamitonoperator zu:

$$H_0 = -g\mu_B \sum_i m_i B \tag{3}$$

Daraus lässt sich mit $x = g\mu_B\beta B$ und $\beta = \frac{1}{kT}$ die kanonische Zustandssumme berechnen Z:

$$Z = \sum_{m_1=-J}^{J} \cdots \sum_{m_N=-J}^{J} \exp(x\sum_{i=1}^{N} m_i) = \left[\sum_{m=-J}^{J} e^{xm}\right]^N = \left[e^{Jx} + e^{(J-1)x} + ... + e^{-Jx}\right]^N$$

$$= \left[e^{Jx}(1 + e^{-x} + ... + e^{-2Jx})\right]^N \cdot \left(\frac{e^{\frac{1}{2}x}}{e^{\frac{1}{2}x}}\right)^N \cdot \left(\frac{1-e^{-x}}{1-e^{-x}}\right)^N$$

$$= \left[\frac{e^{(J+\frac{1}{2})x}}{e^{\frac{1}{2}x}} \cdot \frac{1-e^{-(2J+1)x}}{1-e^{-x}}\right]^N = \left[\frac{e^{(J+\frac{1}{2})x} - e^{-(J+\frac{1}{2})x}}{e^{\frac{1}{2}x} - e^{-\frac{1}{2}x}}\right]^N = \left[\frac{\sinh[(J+\frac{1}{2})x]}{\sinh[\frac{1}{2}x]}\right]^N$$

$$\Rightarrow Z = \left[\frac{\sinh[(J+\frac{1}{2})x]}{\sinh[\frac{1}{2}x]}\right]^N$$

Insbesondere gilt für $J = \frac{1}{2}$:

$$Z_{J=\frac{1}{2}} = \left[\frac{\sinh(x)}{\sinh(\frac{1}{2}x)}\right]^N = \left[\frac{2\sinh(\frac{1}{2}x)\cosh(\frac{1}{2}x)}{\sinh(\frac{1}{2}x)}\right]^N = 2^N \cdot \cosh^N(\frac{1}{2}x) \tag{4}$$

Aus der kanonischen Zustandssumme lässt sich die freie Energie F berechnen:

$$F = -kT\ln(Z) = -NkT\ln\left[\frac{\sinh[(J+\frac{1}{2})x]}{\sinh[\frac{1}{2}x]}\right] \tag{5}$$

Über die freie Energie lässt sich die Magnetisierung $M = -\left(\frac{\partial F}{\partial B}\right)_T$ berechnen:

$$M = M_0\left[\frac{2J+1}{2J}\coth\left(\frac{2J+1}{2J}Jx\right) - \frac{1}{2J}\coth\left(\frac{1}{2J}Jx\right)\right] \equiv M_0 \cdot B_J(J\beta\mu_B gB) \tag{6}$$

Hier bezeichnet $M_0 = NJg\mu_B$ die Sättigungsmagnetisierung und $B_J(J\beta\mu_B gB)$ die Brillouin-Funktion:

$$B_J(x) = \frac{2J+1}{2J}\coth\left(\frac{2J+1}{2J}x\right) - \frac{1}{2J}\coth\left(\frac{1}{2J}x\right) \tag{7}$$

Die Brillouin-Funktion ist in Abb. 1 dargestellt[1]:

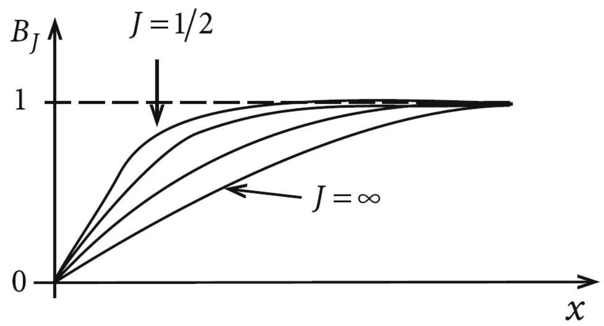


Abbildung 1: Die Brillouin-Funktion für verschiedene Werte von J

Für $x \to 0$ gilt $B_J(x) \to 0$ und somit $M \to 0$, der Paramagnet besitzt somit keine spontane Magnetisierung.
Für $J \to \infty$ gilt $B_\infty(x) = \coth(x) - \frac{1}{x}$, dies ist die Langevin-Funktion, die schon in der klassischen Thermodynamik zur Beschreibung von magnetischen Phänomenen benutzt wird.
Die Brillouin-Funktion ist ungerade, das heißt es gilt $B_J(x) = -B_J(-x)$. Dies bedeutet, dass das Umpolen des äußeren Magnetfeldes auch die Magnetisierung umpolt.
Es gilt $B_J(x) \xrightarrow{x\to\infty} 1$. Dies bedeutet, dass die Magnetisierung für große Magnetfelder gegen die Sättigungsmagnetisierung konvergiert.

Für kleine Argumente lässt sich die Brillouin-Funktion als Reihe entwickeln:

$$B_J(y) = \frac{J+1}{3J}y - \frac{J+1}{3J}\frac{2J^2+2J+1}{30J^2}y^3 + O(y^5) \tag{8}$$

Somit gilt für die Magnetiseirung M bei hohen Temperaturen ($\beta\mu_B gB = \frac{\mu_B gB}{kT} << 1$):

$$M(T,B) \approx \frac{C}{T}B \qquad \to \text{Curie-Gesetz} \tag{9}$$

Dies ist das Curie-Gesetz mit der Curie-Konstante $C = \frac{J(J+1)}{3k}N(g\mu_B)^2$.

[1] Quelle: Nolting, Grundkurs theoretische Physik 6, 6. Aufl., p. 330

2 Ferromagnetismus

Im folgenden wird die Wechselwirkung zwischen den einzelnen Spins berücksichtigt. Deshalb muss der gesamte Hamitonoperator betrachtet werden:

$$H = -\sum_{i,j} J_{ij}\vec{J}_i\vec{J}_j - g\mu_B \sum_i \vec{J}_i\vec{B} \equiv H_1 + H_0 \tag{10}$$

Zur Auswertung des Hamiltonoperators folgen wir der Weiss'schen Theorie des Ferromagnetismus. In dieser Theorie wird die Mean-Field-Näherung bzw. die Molekularfeld-Näherung durchgeführt. Die Idee hinter dieser Näherung ist, dass die Spin-Spin-Wechselwirkung durch ein mittleres Magnetfeld ersetzt werden soll. Die Spins werden somit voneinander entkoppelt und wechselwirken nur noch mit dem mittleren Feld.
Zunächst wird der Wechselwirkungsterm umgeformt:

$$H_1 = -\sum_{i,j} J_{ij}\vec{J}_i\vec{J}_j = -\sum_{i,j} J_{ij}(J_i^x J_j^x + J_i^y J_j^y + J_i^z J_j^z) = -\sum_{i,j} J_{ij}(J_i^+ J_j^- + J_i^z J_j^z) \tag{11}$$

Hier wurden die Auf- und Absteigeoperatoren $J^{\pm} = J^x \pm iJ^y$ benutzt.

Für die Mean-Field-Näherung erweist sich folgende Operator-Identität als Zweckmäßig:

$$A \cdot B = \underbrace{(A - <A>)(B - <B>)}_{Fluktuationen} + A <B> + B <A> - \underbrace{<A><B>}_{Konstante:\quad \tilde{c}} \tag{12}$$

Damit ergibt sich für den Wechselwirkungsanteil des Hamiltonoperators:

$$H_1 = -\sum_{i,j} J_{ij}\vec{J}_i\vec{J}_j = -\sum_{i,j} J_{ij}(J_i^+ J_j^- + J_i^z J_j^z) \approx -\sum_{i,j} J_{ij}(J_i^z <J_j^z> + <J_i^z> J_j^z) \tag{13}$$

Im letzten Schritt wurde die Mean-Field-Näherung durchgeführt:
1. Die Fluktuationen werden vernachlässigt
2. Wegen der Drehimpulserhaltung: $<J_i^+> = <J_i^-> = 0$ folgt $J_i^+ J_j^- \to 0$
3. Die Konstante $\tilde{c}$ wird vernachlässigt, da sie nur einen konstanten Beitrag zur Energie liefert

Bei genauerer Betrachtung des Wechselwirkungsanteils zeigt sich, dass die Spin-Spin-Wechselwirkung durch ein mittleres Feld B_{MF} ersetzt wurde:

$$H_{MF} = (-2J_0 <J^z> - g\mu_B B)\sum_{i=1}^N J_i^z \equiv -g\mu_B B_{MF} \sum_{i=1}^N J_i^z \tag{14}$$

Hier wurde $J_0 \equiv \sum_i J_{ij} = \sum_j J_{ij}$ benutzt.
$B_{MF} = B + \frac{2J_0<J^z>}{g\mu_B} \equiv B + B_{ex}$ bezeichnet das mittlere Feld, und B_{ex} das Austauschfeld, das die Wechselwirkung der Spins untereinander ersetzt.
Das Austauschfeld ist proportional zur Magnetisierung, es gilt:

$$B_{ex} = \frac{2J_0}{g\mu_B} <J^z> = \frac{2J_0}{N(g\mu_B)^2} M \equiv \lambda M \tag{15}$$

Damit ergibt sich das mittlere Feld zu:

$$B_{MF} = B + \lambda \tag{16}$$

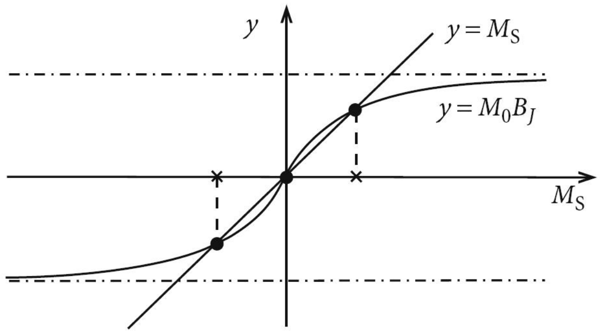
Mit diesem Feld ist die Berechnung der Magnetisierung analog zum Paramagneten, wenn man $B \to B_{MF}$ ersetzt. Damit ergibt sich für die Magnetisierung:

$$\Rightarrow M = M_0 B_J[\beta g\mu_B J(B + \lambda M)] \tag{17}$$

Im Nullfeld (B=0) gilt:

$$M = M_0 B_J(\beta g\mu_B J\lambda M) \tag{18}$$

Dies ist eine implizite Gleichung zur Bestimmung der spontanen Magnetisierung M_S. Offensichtlich existiert immer eine Lösung für $M = 0$, was bedeutet, dass keine spontane Magnetisierung vorliegt. Um weitere Lösungen zu finden, wurde die linke Seite von (18) gegen die rechte Seite aufgetragen[2]:



Man erkennt, dass zwei weitere Lösungen der Gleichung existieren, wenn die Steigung der Brillouin-Funktion im Ursprung größer als die Steigung der Geraden ist. Zur Berechnung der Steigung der Brillouin-Funktion bietet sich somit die Reihenentwicklung an:

$$\frac{d}{dM_S}\left[M_0 B_J(\beta g\mu_B J\lambda M_S)\right] \approx \frac{d}{dM_S}\left[M_0 \frac{J+1}{3J}\frac{g\mu_B J\lambda}{kT} M_S\right] = C\frac{\lambda}{T} \tag{19}$$

Hier bezeichnet $C = \frac{J(J+1)}{3k}N(g\mu_B)^2$ die Curie-Konstante. Für $\frac{C\lambda}{T} > 1$ existieren zwei weitere Lösungen.
Über diese Ungleichung definiert sich die Curie-Temperatur zu $T_C = C\lambda$. Bei $T = T_C$ findet ein Phasenübergang statt. Unterhalb der Curie-Temperatur besitzt das System eine spontane Magnetisierung M_S, oberhalb von T_C verschwindet diese Magnetisierung. Die spontane Magnetisierung eignet sich daher als Ordnungsparameter. Für eine verschwindende Spin-Spin-Wechselwirkung $\lambda \to 0$ geht $T_C \to 0$, das System verhält sich in diesem Grenzfall erwartungsgemäß paramagnetisch. Es fällt auf, dass die Curie-Temperatur nicht von der Gitterdimension abhängt. Dies ist ein Widerspruch zum Experiment, wo eine solche Abhängigkeit gemessen wird.

[2] Quelle: Nolting, Grundkurs theoretische Physik 6, 6. Aufl., p. 334

3 Berechnung der kritischen Exponenten

Im folgenden werden die kritischen Exponenten des Ferromagneten in der Mean-Field-Näherung berechnet. Zur Vereinfachung der Rechnung wird im folgenden $J = \frac{1}{2}$ angenommen, die kritischen Exponenten sind aber für alle J dieselben. Für die Magnetisierung ergibt sich für $J = \frac{1}{2}$:

$$\Rightarrow M = M_0 \tanh\left[\frac{1}{2}\beta g\mu_B(B + \lambda M)\right] \tag{20}$$

Um die folgenden Berechnungen übersichtlicher zu gestalten werden die reduzierten Variablen $\sigma = \frac{M}{M_0}$ und $\widetilde{T} = \frac{T}{T_C}$ definiert. Damit wird (20) zu:

$$\Rightarrow \sigma = \tanh\left[\frac{1}{2}\frac{g\mu_B B}{kT} + \frac{\sigma}{\widetilde{T}}\right] \tag{21}$$

Für die Berechnung der kritischen Exponenten ist es zweckmäßig, die Hilfsfunktion h einzuführen:

$$h \equiv \tanh\left(\frac{g\mu_B B}{2kT}\right) = \frac{\sigma - \tanh(\frac{\sigma}{\widetilde{T}})}{1 - \sigma\tanh(\frac{\sigma}{\widetilde{T}})} \tag{22}$$

Man überzeugt sich leicht von der Gültigkeit dieser Funktion mit folgender trigonometrischen Identität:

$$\tanh(x + y) = \frac{\tanh(x) + \tanh(y)}{1 + \tanh(x)\tanh(y)} \tag{23}$$

In der Nähe des kritischen Punktes (B=0, M=0, $T = T_C$) lässt sich die Hilfsfunktion entwickeln:

$$h = \sigma\left(1 - \frac{1}{\widetilde{T}}\right) + \sigma^3\left[\frac{1}{3\widetilde{T^3}} + \left(1 - \frac{1}{\widetilde{T}}\right)\frac{1}{\widetilde{T}}\right] + O(\sigma^5) \tag{24}$$

Hier wurde die Entwicklung des Tangens-Hyperbolicus benutzt:

$$\text{mit} \quad \tanh(x) = x - \frac{1}{3}x^3 + \frac{2}{15}x^5 + O(x^7) \tag{25}$$

3.1 Kritischer Exponent des Ordnungsparameters

Der kritische Exponent der Ordnungsparameters ist definiert durch:

$$M_S \propto (-\epsilon)^\beta \quad \text{für} \quad B = 0, \quad T \to T_C \quad T < T_C, \quad \epsilon = \frac{T - T_C}{T_C} \tag{26}$$

Für B=0 ergibt sich für die Hilfsfunktion:

$$h = \tanh\left(\frac{g\mu_B B}{2kT}\right) = 0 \tag{27}$$

Damit folgt aus (24):

$$\sigma^2 = \frac{\frac{T_C}{T} - 1}{\frac{T_C^3}{3T^3} + \frac{T_C}{T}(1 - \frac{T_C}{T})} + ... \approx 3\left(\frac{T}{T_C}\right)^2 \frac{T_C - T}{T_C} \tag{28}$$

Mit $\sigma \propto M$ ergibt sich somit $M \propto (-\epsilon)^{\frac{1}{2}}$.
Der kritische Exponent des Ordnungsparameters beträgt somit:

$$\beta = \frac{1}{2} \tag{29}$$

3.2 Kritischer Exponent der kritischen Isotherme

Der kritische Exponent der kritischen Isotherme ist definiert durch:

$$B \propto M^{\delta} \quad \text{für} \quad T = T_C, \quad \widetilde{T} = 1 \tag{30}$$

Für $\widetilde{T} = 1$ gilt

$$h = \tanh\left(\frac{g\mu_B B}{2kT}\right) = \underbrace{\sigma\left(1 - \frac{1}{\widetilde{T}}\right)}_{=0} + \sigma^3\left[\frac{1}{3\widetilde{T}^3} + \underbrace{\left(1 - \frac{1}{\widetilde{T}}\right)}_{=0}\frac{1}{\widetilde{T}}\right] + ... \tag{31}$$

Damit ergibt sich der Zusammenhang zwischen dem Magnetfeld B und der Magnetisierung M zu:

$$\Rightarrow \frac{g\mu_B}{2kT}B + O(B^3) = \frac{\sigma^3}{3} + O(\sigma^5) \quad \text{mit} \quad \sigma \propto M \tag{32}$$

Hieraus folgt der kritische Exponent der kritischen Isotherme zu:

$$\delta = 3 \tag{33}$$

3.3 Kritische Exponenten der Suszeptibilität

Die kritischen Exponenten der Suszeptibilität sind definiert durch:

$$\chi_T \propto (-\epsilon)^{-\gamma'} \quad \text{für} \quad T \to T_C, \quad T < T_C, \quad B = 0, \quad \epsilon = \frac{T - T_C}{T_C} \tag{34}$$

$$\chi_T \propto \epsilon^{-\gamma} \quad \text{für} \quad T \to T_C, \quad T > T_C, \quad B = 0, \quad \epsilon = \frac{T - T_C}{T_C} \tag{35}$$

Für die Suszeptibilität gilt:

$$\chi_T = \left(\frac{\partial M}{\partial B}\right)_T = \left(\frac{\partial M}{\partial \sigma}\right)_T \left(\frac{\partial \sigma}{\partial h}\right)_T \left(\frac{\partial h}{\partial B}\right)_T \tag{36}$$

$$= \left(\frac{1}{2}Ng\mu_B\right)\left(\frac{\partial \sigma}{\partial h}\right)_T \left(\frac{1}{2}\beta g\mu_B\right) = \frac{C}{T}\left(\frac{\partial \sigma}{\partial h}\right)_T \tag{37}$$

Die Ableitung $\left(\frac{\partial \sigma}{\partial h}\right)_T$ lässt sich mit der Hilsfunktion berechnen:

$$h = \sigma\left(1 - \frac{1}{\widetilde{T}}\right) + \sigma^3\left[\frac{1}{3\widetilde{T}^3} + \left(1 - \frac{1}{\widetilde{T}}\right)\frac{1}{\widetilde{T}}\right] + O(\sigma^5)$$

Differentiation auf beiden Seiten ergibt:

$$1 = \frac{\partial \sigma}{\partial h}\left[\left(1 - \frac{1}{\widetilde{T}}\right) + 3\sigma^2\frac{1}{3\widetilde{T}^3} + O(\sigma^4)\right] \tag{38}$$

Damit ergibt sich für die Suszeptibilität:

$$\Rightarrow \chi_T = \frac{C}{T}\left[\frac{\epsilon}{\widetilde{T}} + \frac{\sigma^2}{\widetilde{T}^3} + O(\sigma^4)\right]^{-1} \tag{39}$$

Für $T < T_C$ gilt $\sigma^2 \approx -3\epsilon$. Damit ergibt sich:

$$\Rightarrow \chi_T \approx \frac{1}{2}\frac{C}{T}(-\epsilon)^{-1} \Rightarrow \gamma' = 1 \tag{40}$$

Für $T > T_C$ und B=0 gilt $\sigma = 0$. Damit ergibt sich das Curie-Weiss-Gesetz:

$$\Rightarrow \chi_T = \frac{C}{T}\left[\frac{T_C}{T}\frac{T-T_C}{T_C}\right]^{-1} = \frac{C}{T-T_C} = \frac{C}{T_C}\epsilon^{-1} \tag{41}$$

Damit ergeben sich die kritischen Exponenten der Suszeptibilität zu:

$$\gamma' = 1 \quad \text{für} \quad T < T_C \tag{42}$$

$$\gamma = 1 \quad \text{für} \quad T > T_C \tag{43}$$

3.4 Kritische Exponenten der Wärmekapazität

Die kritischen Exponenten der Wärmekapazität sind definiert durch:

$$C_H \propto (-\epsilon)^{-\alpha'} \quad \text{für} \quad T \to T_C, \quad T < T_C, \quad B = 0, \quad \epsilon = \frac{T-T_C}{T_C} \tag{44}$$

$$C_H \propto \epsilon^{-\alpha} \quad \text{für} \quad T \to T_C, \quad T > T_C, \quad B = 0, \quad \epsilon = \frac{T-T_C}{T_C} \tag{45}$$

Für die Wärmekapazität C_H gilt:

$$C_H = T\chi_T^{-1}\left[\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H\right]^2 \tag{46}$$

Da für $T > T_C$ die spontane Magnetisierung $M_S = 0$ ist, folgt sofort $C_H = 0$ und damit $\alpha = 0$.

Für $T < T_C$ ergibt sich mit $C_H = -T\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_H$ durch eine elementare aber lange Rechnung:

$$C_H = \frac{3}{2}Nk\left[1 - O\left(\frac{T_C - T}{T_C}\right)\right] \tag{47}$$

Damit ergeben sich die kritischen Exponenten der Wärmekapazität zu:

$$\alpha' = 0 \quad \text{für} \quad T < T_C \tag{48}$$

$$\alpha = 0 \quad \text{für} \quad T > T_C \tag{49}$$

Offensichtlich ist die Wärmekapazität unstetig beim Phasenübergang, sie macht einen Sprung um $\Delta C_H = \frac{3}{2}Nk$ für $J = \frac{1}{2}$.

3.5 Zusammenfassung der kritischen Exponenten

Die kritischen Exponenten des Ferromagneten in der Mean-Field-Näherung:

	Kritischer Exponent
Wärmekapazität C_H	$\alpha = \alpha' = 0$
Ordnungsparameter M_S	$\beta = \frac{1}{2}$
Suszeptibilität χ_T	$\gamma = \gamma' = 1$
Kritische Isotherme B	$\delta = 3$

Die kritischen Exponenten sind identisch mit den kritischen Exponenten des Van der Waals-Gases und der Landau-Theorie. Diese drei Theorien werden auch als klassische Theorien bezeichnet, sie sind äquivalent.
Wie beim Van der Waals-Gas lässt sich auch für den Ferromagneten zeigen, dass die Mean-Field-Theorie eine Wechselwirkung mit unendlicher Reichweite darstellt. Dies führt zur Äquivalenz beider Theorien. Allerdings sollte ein realistischeres Modell von kurzreichweitigen Wechselwirkungen ausgehen.
Da die Wechselwirkung in der Regel keine unendliche Reichweite besitzt, werden die klassischen Theorien von Experimenten nicht exakt bestätigt.