Pramagnetismus von Atomen

Der Hamiltonoperator ungekoppelter atomarer magnetischer Momente lautet

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^{N} \hat{H}_i, \qquad \hat{H}_i = \hat{H}_i^{(0)} + \hat{H}_i^{\mathrm{mag}}$$

Für hinreichend schwaches Magnetfeld kann $\hat{H}^{\mathrm{mag}}$ als kleine Störung betrachtet werden. In typischen Atomen ist die Spin-Bahnkopplung dominant, d.h. für verschwindendes Magnetfeld sind gute Quantenzahlen die Hauptquantenzahl n sowie die Eigenwerte von $\hat{\vec{J}}^2$, $\hat{\vec{L}}^2$, $\hat{\vec{S}}^2$ und $\hat{J}_z$. Die Energieeigenwerte ohne Magnetfeld hängen nicht von m_J ab. In niedrigster Ordnung Störungstheorie hat man also

$$E_{n,J,L,S,m_J} = E^0_{n,J,L,S} + g\,\mu_B\,m_J\,H$$

wobei μ_B das Bohr'sche Magneton, g der sog. Lande-Faktor

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$$

ist und H die Magnetfeldstärke bedeutet.
Damit bestimmt sich die kanonische Zustandssumme zu

$$\begin{aligned} Z &= \mathrm{Tr}\left\{e^{-\beta \hat{H}}\right\} = \mathrm{Tr}\left\{\prod_{i=1}^{N} e^{-\beta \hat{H}_i}\right\} \\ &= \left[\mathrm{Tr}\left(e^{-\beta \hat{H}_i}\right)\right]^N = \left[\sum_{\mathbf{i}} e^{-\beta(E^0_{\mathbf{i}} + E^{\mathrm{mag}}_{\mathbf{i}})}\right]^N \end{aligned}$$

Dabei steht $\mathbf{i}$ für die Quantenzahlen n, J, S, L, m_J. Nun hängt $E^0_{\mathbf{i}}$ nicht von der magnetischen Quantenzahl $m_J = m$ ab und somit ist

$$\sum_{\mathbf{i}} e^{-\beta(E^0_{\mathbf{i}} + E^{\mathrm{mag}}_{\mathbf{i}})} = \sum_{n,J,L,S} e^{-\beta E^0_{\mathbf{i}}} \sum_{m=-J}^{J} e^{-\beta E^{\mathrm{mag}}_{\mathbf{i}}}$$

Nun soll zur Vereinfachung der Diskussion angenommen werden, daß g eine Konstante ist, dann gilt

$$\sum_{\mathbf{i}} e^{-\beta(E^0_{\mathbf{i}} + E^{\mathrm{mag}}_{\mathbf{i}})} = Z_0\, Z_{\mathrm{mag}}$$

Dabei ist

$$Z_{\mathrm{mag}} = \sum_{m=-J}^{J} e^{-\beta g \mu_B H m}.$$

Mit der Abkürzung $\eta = g\mu_B H/(k_B T)$ findet man

$$\sum_{m=-J}^{J} e^{-\eta m} = e^{-\eta J} \sum_{m=0}^{2J} e^{\eta m} = e^{-\eta J}\frac{e^{\eta(2J+1)} - 1}{e^{\eta} - 1} = \frac{\sinh\left[\eta \frac{2J+1}{2}\right]}{\sinh\left[\frac{\eta}{2}\right]}$$

Somit ist

$$Z = Z_0^N \left[\frac{\sinh\left[\eta \frac{2J+1}{2}\right]}{\sinh\left[\frac{\eta}{2}\right]} \right]^N$$

Die freie Energie $F = -k_B T \ln Z = -k_B T \ln Z_0 - k_B T \ln Z_{\text{mag}}$ zerfällt in einen nichtmagnetischen und einen magnetischen Beitrag

$$\boxed{F_{\text{mag}} = -N k_B T \ln \left(\frac{\sinh\left[\eta \frac{2J+1}{2}\right]}{\sinh\left[\frac{\eta}{2}\right]} \right)}$$

Daraus lässt sich die Zustandsgleichung

$$\vec{M} = \vec{M}(\vec{H}, T) = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial F}{\partial \vec{H}} \right) = \frac{N}{V} g \mu_B J \, B_J(\vec{H}, T)$$

bestimmen, wobei $B_J(\vec{H}, T)$ die sog. Brillouin Funktion ist:

$$B_J = \frac{1}{2J} \left\{ (2J+1) \coth\left[\eta \frac{(2J+1)}{2}\right] - \frac{1}{2} \coth\left[\frac{\eta}{2}\right] \right\}$$

<u>Grenzfall $\eta \to 0$</u>

$B_J \approx \frac{J+1}{3} \eta$

$$\boxed{\vec{M} = \frac{N}{V} (g \mu_B)^2 \frac{J(J+1)}{3 k_B T} \vec{H}}$$

Curie Gesetz

<u>Grenzfall $\eta \to \infty$</u>

$B_J \approx 1$

$$\boxed{\vec{M} = \frac{N}{V} g \mu_B \, \vec{e}_H J}$$

Durch Ableitung von F nach T lässt sich die Entropie bestimmen

$$\boxed{S_{\text{mag}} = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{\vec{H}} = N k_B \left(\ln \left(\frac{\sinh\left[\eta \frac{2J+1}{2}\right]}{\sinh\left[\frac{\eta}{2}\right]} \right) - \eta J B_J \right)}$$