SPECIFIČNA TOPLOTA PARAMAGNETA

Jure Brence

November 2016

Poiskati želimo povezavo med specifično toploto c_H in magnetno susceptibilnostjo χ za paramagnet, nato pa uporabiti še Curiejev zakon, da najdemo poln izraz za specifično toploto znotraj Curiejevega območja.

Paramagnet obravnavamo kot sistem velikega števila neodvisnih atomov s skupno vrtilno količno J.

1 Termodinamske relacije

Povezavo med specifično toploto in susceptibilnostjo bomo poiskali s pomočjo termodinamskih relacij. Iz definicij specifične toplote ($Q = c\delta T$) in entropije ($dS = dQ/T$) izrazimo specifično toploto z odvodom specifične entropije:

$$c_H = T\frac{\partial s}{\partial T}. \tag{1}$$

Entropijo želimo izraziti s prosto energijo, ki jo znamo izračunati. Definicija proste energije je $F = E - TS - \mu_0 VHM$, kjer je V prostornina sistema, H jakost magnetnega polja, M pa magnetizacija. Diferencial tega izraza zapišemo kot

$$dF = dE - TdS - SdT - \mu_0 VHdM - \mu_0 VMdH.$$

Diferencial energije $dE = TdS + \mu_0 VHdM$ vstavimo v zgornjo enačbo in dobimo

$$dF = -SdT - \mu_0 VMdH. \tag{2}$$

Ta enačba nam pove, da je entropija odvod proste energije po temperaturi pri konstantnem polju:

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_H. \tag{3}$$

2 Prehod $T \to \beta$

Da nam bo računanje v nadaljevanju nekoliko lažje, bomo enačbi 1 in 3 zapisali s količino $\beta = \frac{1}{k_B T}$ namesto temperature:

$$\frac{\partial}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial \beta}\frac{\partial \beta}{\partial T} = -k_B\beta^2\frac{\partial}{\partial \beta}.$$

$$c_H = T\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right) = -Tk_B\beta^2\left(\frac{\partial s}{\partial \beta}\right) = -\beta\left(\frac{\partial s}{\partial \beta}\right)_H. \tag{4}$$

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right) = k_B\beta^2\left(\frac{\partial F}{\partial \beta}\right)_H. \tag{5}$$

3 Prosta energija

Prosto energijo lahko izračunamo s pomočjo fazne vsote za naš sistem

$$e^{-\beta F} = z = \mathrm{tr}(e^{-\beta \hat{H}}) = \sum_i e^{-\beta E_i}.$$

Vsota bo tekla po vseh vrtilnih količinah J, energija posameznega nivoja pa je $E_{J_z} = g(JLS)\mu_B \mu_0 H J_z = \gamma H J_z$, kjer je g giromagnetno razmerje atomov.

$$e^{-\beta F} = \sum_{J_z=-J}^{J} e^{-\beta\gamma H J_z} = e^{\beta\gamma H J} \sum_{J'=0}^{2J} e^{-\beta\gamma H J'} = e^{\beta\gamma H J} \sum_{J'=0}^{2J} a^{J'} = e^{\beta\gamma H J} \frac{1-a^{2J+1}}{1-a} =$$

$$= e^{\beta\gamma H J} \frac{1-e^{-\beta\gamma H(2J+1)}}{1-e^{-\beta\gamma H}} == \frac{e^{\beta\gamma H(J+1/2)} - e^{-\beta\gamma H(J+1/2)}}{e^{\beta\gamma H/2} - e^{-\beta\gamma H/2}} = \frac{\sinh\left(\beta\gamma H(J+1/2)\right)}{\sinh\left(\beta\gamma H/2\right)}.$$

Tako dobimo izraz za prosto enegijo:

$$F = -\frac{1}{\beta} \log \frac{\sinh\left(\beta\gamma H(J+1/2)\right)}{\sinh\left(\beta\gamma H/2\right)}. \tag{6}$$

Kot bomo videli kasneje, točen izraz za F ni pomemben. Za našo izpeljavo je dovolj prepoznati, da je izraz oblike

$$F = \frac{1}{\beta}\Phi(\beta H). \tag{7}$$

Entropijo smo definirali kot odvod proste energije:

$$S = V * s = k_B \beta^2 \left(\frac{\partial F}{\partial \beta}\right)_H = k_B \beta^2 \left(-\frac{1}{\beta^2}\Phi(\beta H) + \frac{1}{\beta} H \Phi'(\beta H)\right) = -k_B \Phi(\beta H) + k_B \beta H \Phi'(\beta H),$$

za specifično toploto pa dobimo izraz

$$c_H = -\beta \left(\frac{\partial s}{\partial \beta}\right)_H = -\frac{\beta k_B}{V}\left(-H\Phi'(\beta H) + H\Phi'(\beta H) + \beta H^2 \Phi''(\beta H)\right)$$

$$c_H = -\frac{H^2}{VT}\beta \Phi''(\beta H). \tag{8}$$

4 Magnetizacija in susceptibilnost

Sedaj poskusimo na podoben način najti izraz za magnetizacijo. Iz differenciala v enačbi 2 vidimo še povezavo med magnetizacijo in prosto energijo:

$$M = -\frac{1}{V\mu_0}\left(\frac{\partial F}{\partial H}\right)_T, \tag{9}$$

ta pa je po definiciji s susceptibilnostjo povezana z odvodom:

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial H} = -\frac{1}{V\mu_0}\frac{\partial^2 F}{\partial H^2} = -\frac{1}{V\mu_0}\frac{1}{\beta}\beta^2 \Phi''(\beta H)$$

$$\chi = -\frac{1}{V\mu_0}\beta \Phi''(\beta H) \tag{10}$$

Vidimo, da enačba 10 vsebuje funkcijo $\Phi(\beta H)$ in je enake oblike kot enačba 8. Funkcije $\Phi(\beta H)$ se torej lahko znebimo in končno izrazimo specifično toploto paramagneta z njegovo magnetno susceptibilnostjo, kar je bil cilj naloge:

$$c_H = \mu_0 \frac{H^2}{T}\chi. \tag{11}$$

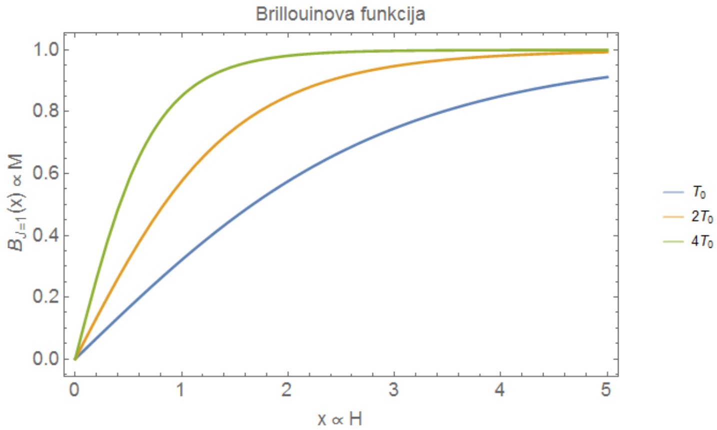

Figure 1: Brillouinova funkcija za $J = 1$: $\mathcal{B}_J(x/2)$, $\mathcal{B}_J(x)$, $\mathcal{B}_J(2x)$. Sliko lahko interpretiramo tudi kot odvisnost magnetizacije sistema od zunanjega magnetnega polja pri treh različnih temperaturah, s tem da so vrednosti na oseh le sorazmerne pravim količinam.

5 Curiejev zakon

Magnetizacijo lahko poiščemo tudi neposredno iz enačbe 9. Neprijeten odvod so za nas izračunali že drugi, rezultat pa je

$$M = -\frac{1}{V\mu_0}\left(\frac{\partial F}{\partial H}\right)T = \frac{N}{\mu_0 V}\gamma J \mathcal{B}_J(\beta\gamma J H), \tag{12}$$

kjer je $\mathcal{B}_J$ Brilloinuva funkcija, definirana kot

$$\mathcal{B}_J(x) = \frac{2J+1}{2J}\coth\left(\frac{2J+1}{2J}x\right) - \frac{1}{2J}\coth\left(\frac{1}{2J}x\right).$$

Območje visokih temperatur oziroma nizkega polja je Curiejevo območje:

$$\gamma H \ll k_B T \rightarrow x \ll 1.$$

V Curiejevem območju lahko Brillouinovo funkcijo razvijemo:

$$\coth(y) = \frac{1}{y} + \frac{y}{3} + \ldots$$

$$\mathcal{B}_J(x) = \frac{1}{x} - \frac{1}{x} + \frac{1}{3}\frac{(2J+1)^2 - 1}{4J^2}x + \ldots \approxeq \frac{1}{3}\frac{J+1}{J}x.$$

V Curiejevem območju se torej magnetizacija, magnetno susceptibilnost in specifična toplota zapiše:

$$M = \frac{N}{V}\gamma^2\frac{J(J+1)}{3}\frac{\mu_0}{k_B}H\frac{1}{T} = H\frac{C}{T},$$

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial H} = \frac{N}{V}\gamma^2\frac{J(J+1)}{3}\frac{\mu_0}{k_B}\frac{1}{T} = \frac{C}{T},$$

$$c_H = \frac{1}{3}\frac{N}{V}k_B J(J+1)\left(\frac{g\mu_B\mu_0 H}{k_B T}\right)^2.$$

V izrazih za magnetizacijo in susceptibilnost prepoznamo znan Curiejev zakon. Slika 1 prikazuje obliko Brilluinove funkcije. Hkrati ponazarja odvisnost magnetizacije paramagneta v odvisnosti od zunanjega magnetnega polja. Vidimo, da je v začetnem delu krivulja ravna, na koncu pa se nasiči pri vrednosti ena, ki ustreza maksimalni magnetizaciji. Ta je dosežena, ko so vsi magnetni momenti usmerjeni v smeri polja.