FIZIKA TRDNE SNOVI 2007/08
Specifična toplota paramagneta

Žiga Lenarčič*
Fakulteta za matematiko in fiziko, Univerza v Ljubljani

1. april 2008

1 Naloga

Imamo sistem atomov s splošno vrtilno količino J. Pokazali bomo[1], da je v tem primeru specifična toplota (pri konstantnem polju H) izrazljiva s susceptibilnostjo:

$$c_H = T\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_H = \frac{H^2\chi}{T}. \tag{1}$$

V območju Curiejevega zakona se zgornji izraz zapiše kot:

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

2 Rešitev

Specifična toplota. Radi bi izračunali specifično toploto podano z izrazom $c_H = T(\partial s/\partial T)_H$, za kar pa potrebujemo specifično entropijo s. Entropijo bomo izrazili s pomočjo termodinamske relacije.

TD relacije. Entropijo bomo izrazili iz termodinamskega izraza za prosto energijo snovi v magnetnem polju

$$F = E - TS - VHM, \tag{3}$$

kjer je T temperatura, V volumen, M magnetizacija, H magnetno polje, E pa energija. V diferencialni obliki se izraz glasi $dF = dE - TdS - SdT - VMdH - VHdM$, pri čemer je diferencial energije $dE = TdS + VHdM$. Nekaj členov se nam odšteje in pristanemo na zvezi iz katere izrazimo entropijo kot parcialni odvod proste energije po temperaturi pri konstantnem polju H:

$$dF = -SdT - VM\underbrace{dH}_{=0} \qquad \rightarrow \qquad S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_H \tag{4}$$

Za potrebe naše naloge si pripravimo zvezo med odvodom po T in odvodom po $\beta = 1/k_B T$:

$$\frac{\partial}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial(1/k_B\beta)} = \frac{\partial}{-\frac{1}{k_B^2\beta^2}k_B\partial\beta} = -k_B\beta^2\frac{\partial}{\partial\beta} \tag{5}$$

*e-mail naslov: *ziga.lenarcic@student.fmf.uni-lj.si.*
[1] Ashcroft 669/10

Sedaj zamenjajmo odvode po temperaturi v izrazih za specifično toploto in za entropijo z odvodi po $\beta = 1/k_B T$ - zgolj zato, da si olajšamo račune. Nova izraza se glasita:

$$c_H = T\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_H \quad\rightarrow\quad c_H = -\beta\left(\frac{\partial s}{\partial \beta}\right)_H; \qquad S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_H \quad\rightarrow\quad S = k_B\beta^2\left(\frac{\partial F}{\partial \beta}\right)_H \tag{6}$$

Prosta energija F. Pokažimo, da je prosta energija funkcija oblike $F = \frac{1}{\beta}\Phi(\beta H)$. V Ashcroftu (in pri predavanjih) je prosta energija izražena z vsoto

$$e^{-\beta F} = \sum_{J_z=-J}^{J} e^{-\beta\gamma H J_z}, \tag{7}$$

kjer je $\gamma = g(JLS)\mu_B$ (konstantna v našem primeru).
Zgornja geometrijska vrsta se sešteje v spodnji izraz, iz katerega je razvidna oblika izraza za prosto energijo F:

$$e^{-\beta F} = \frac{e^{\beta\gamma H(J+1/2)} - e^{-\beta\gamma H(J+1/2)}}{e^{\beta\gamma H/2} - e^{-\beta\gamma H/2}} \quad\rightarrow\quad F = \frac{1}{\beta}\left[-\ln\left(\frac{e^{\beta\gamma H(J+1/2)} - e^{-\beta\gamma H(J+1/2)}}{e^{\beta\gamma H/2} - e^{-\beta\gamma H/2}}\right)\right]. \tag{8}$$

Odvajanje izraza za F. Sedaj le še odvajamo prosto energijo oblike $F = \frac{1}{\beta}\Phi(\beta H)$ in dokažimo ekvivalenco. Uporabimo verižno pravilo (odvod funkcije in nato še odvod argumenta funkcije) in pravilo za odvajanje zmnožka funkcij.

$$S = k_B\beta^2\left(\frac{\partial F}{\partial \beta}\right)_H = k_B\beta^2\left[-\frac{1}{\beta^2}\Phi(\beta H) + \frac{1}{\beta}\Phi'(\beta H)H\right] = k_B\left[-\Phi(\beta H) + \beta H\Phi'(\beta H)\right] \tag{9}$$

Uporabimo zvezo za specifično entropijo na enoto volumna $s = \frac{S}{V}$. Dobljena specifična toplota bo prav tako veljala za enoto volumna, lahko pa jo enako definiramo tudi za drugačne enote.

$$c_H = -\beta\left(\frac{\partial s}{\partial \beta}\right)_H = -\frac{k_B\beta}{V}\left[-H\Phi'(\beta H) + H\Phi'(\beta H) + \beta H^2\Phi''(\beta H)\right] = -\frac{H^2}{T}\frac{1}{V}\beta\Phi''(\beta H) \tag{10}$$

Susceptibilnost χ. Izračunajmo še susceptibilnost. Velja

$$M = -\frac{1}{V}\frac{\partial F}{\partial H}; \qquad \chi = \frac{\partial M}{\partial H} = -\frac{1}{V}\frac{\partial^2 F}{\partial H^2}, \tag{11}$$

kjer je M magnetizacija. Odvajajmo sedaj prosto energijo oblike $F = \frac{1}{\beta}\Phi(\beta H)$ po magnetnem polju H:

$$\chi = -\frac{1}{V}\frac{1}{\beta}\ \beta^2\ \Phi''(\beta H) = -\frac{1}{V}\beta\Phi''(\beta H) \tag{12}$$

Dobljeni rezultat hitro prepoznamo v izračunani specifični toploti (10). Torej lahko specifično toploto izrazimo s pomočjo susceptibilnosti, tako kot smo si to zastavili v nalogi - pokazali smo, da drži zveza:

$$c_H = -\beta\left(\frac{\partial s}{\partial \beta}\right)_H = -\frac{H^2}{T}\frac{1}{V}\beta\Phi''(\beta H) = \frac{H^2\chi}{T} \tag{13}$$

Območje Curiejevega zakona. V območju Curiejevega zakona je susceptibilnost enaka[2]

$$\chi = \frac{N}{V}\frac{(g\mu_B)^2}{3}\frac{J(J+1)}{k_B T}. \tag{14}$$

[2] Ashcroft, stran 656 ali zapiski s predavanj

Sedaj ta izraz vstavimo v izračunano specifično toploto in dobimo izraz za specifično toploto v območju Curiejevega zakona:

$$c_H = \frac{H^2\chi}{T} = \frac{1}{3}\frac{N}{V}k_B J(J+1)\left(\frac{g\mu_B H}{k_B T}\right)^2. \tag{15}$$

Ponovitev. Poglejmo si na hitro izvor izraza (14). Magnetizacija N ionov v volumnu V s prosto energijo izraženo iz izraza (8) se s pomočjo Brillouinovih funkcij zapiše kot

$$M = -\frac{N}{V}\frac{\partial F}{\partial H} = \frac{N}{V}\gamma J B_J(\beta\gamma J H), \tag{16}$$

kjer je Brillouinova funkcija $B(x)$ definirana kot

$$B_J(x) = \frac{2J+1}{2J}\coth\frac{2J+1}{2J}x - \frac{1}{2J}\coth\frac{1}{2J}x. \tag{17}$$

Uporabili smo zvezo $\coth x = \frac{e^x+e^{-x}}{e^x-e^{-x}}$, da smo "pospravili" eksponentne funkcije. Za Curiejevo območje uporabimo aproksimacijo za $\gamma H << k_B T \rightarrow x << 1$ in se nam Brillouinova funkcija poenostavi

$$B_J(x) \approx \frac{J+1}{3J}x + O(x^3), \tag{18}$$

tako da izraz za magnetizacijo dobi obliko

$$M = \frac{N}{V}\gamma^2\frac{J(J+1)}{3}\beta H. \tag{19}$$

Susceptibilnost $\chi = \partial M/\partial H$ dobi obliko (14). $\gamma = g\mu_B$, kjer je g Landejev g-faktor. Podrobnosti v Ashcroftu v poglavju 31.