

5. Paramagnetyzm (prawo Curie). Ciepło właściwe oscylatora harmonicznego.

Jako pierwszy przykład zastosowania funkcji rozdziału zbadamy właściwości magnetyczne substancji umieszczonej w zewnętrznym polu magnetycznym o indukcji \mathbf{B} i zawierającej w jednostce objętości N_0 atomów mających moment magnetyczny. Rozważmy szczególnie prosty przypadek, w którym każdy atom ma spin $\frac{1}{2}$ i związany z nim moment magnetyczny μ_0 . Substancję taką nazywać będziemy **paramagnetykiem**. Przypuśćmy, że substancja ta ma w danej chwili określoną temperaturę bezwzględną T . Nasuwające się pytanie brzmi:

Ile wynosi w takich warunkach średnia wartość składowej momentu magnetycznego $\bar{\mu}$ pojedynczego atomu wzdłuż kierunku pola magnetycznego \mathbf{B} ?

Skupiamy uwagę na pojedynczym atomie, traktując pozostałe atomy, jakby tworzyły zbiornik ciepła o bezwzględnej temperaturze T (zaniedbujemy oddziaływanie między atomami). Każdy atom może znaleźć się w jednym z dwóch możliwych stanów: μ_0 lub $-\mu_0$

$$E = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}$$

$$E = \mu_0 B \quad P_-$$

$$E = -\mu_0 B \quad P_+$$

Prawdopodobieństwo, zgodnie z rozkładem kanonicznym, wynosi:

$$P_+ = C \exp[-\beta E_+] \quad P_- = C \exp[-\beta E_-]$$

funkcja rozdziału, czyli suma po wszystkich stanach (w tym przypadku po dwóch):

$$Z = \exp[-\beta \mu_0 B] + \exp[\beta \mu_0 B]$$

Ponieważ bardziej prawdopodobne jest znalezienie atomu w stanie, w którym jego moment magnetyczny jest równoległy do kierunku \mathbf{B} , więc średni moment magnetyczny $\bar{\mu}$ musi być również skierowany zgodnie z \mathbf{B} . Jeżeli temperatura T jest duża (tzn. jeżeli $\frac{\mu_0 B}{k_B T} \ll 1$), to prawdopodobieństwo równoległego ustawienia się momentu magnetycznego względem kierunku pola będzie prawie takie samo jak prawdopodobieństwo ustawienia antyrównoległego. W takim przypadku orientacje momentów magnetycznych będą prawie zupełnie przypadkowe, czyli $\bar{\mu} \approx 0$. Z drugiej strony, jeżeli temperatura T jest bardzo mała (tzn. $\frac{\mu_0 B}{k_B T} \gg 1$), to prawdopodobieństwo równoległego ustawienia się momentu magnetycznego będzie dużo większe niż prawdopodobieństwo ustawienia się antyrównoległego, a zatem $\bar{\mu} \approx \mu_0$. Wyliczmy:

$$\bar{\mu} = P_+ \cdot (\mu_0) + P_- \cdot (-\mu_0) = \mu_0 \frac{\exp[\beta \mu_0 B] - \exp[-\beta \mu_0 B]}{\exp[\beta \mu_0 B] + \exp[-\beta \mu_0 B]}$$

$$\bar{\mu} = \mu_0 \tanh\left(\frac{\mu_0 B}{kT}\right)$$

Pole magnetyczne ustawia spiny, a temperatura je rozrzuca.

Wykres prawdopodobieństwa P_+ , że moment magnetyczny μ_0 jest skierowany równolegle do pola i prawdopodobieństwa P_- , że moment ten skierowany jest antyrównolegle do pola, gdy indukcja przyłożonego pola wynosi \mathbf{B} , a temperatura bezwzględna T .

Średni moment magnetyczny na jednostkę objętości substancji, czyli tzw. **namagnesowanie** lub magnetyzacja, skierowany jest zgodnie z polem magnetycznym, a jego wielkość \bar{M}_0 jest równa:

$$\bar{M}_0 = N_0 \bar{\mu}$$

gdzie N_0 jest liczbą atomów w jednostce objętości.

Prawo Curie

$$\bar{M}_0 = N_0 \cdot \bar{\mu} = N_0 \cdot \mu_0 \cdot \tanh\left(\frac{\mu_0 B}{k_B T}\right)$$

$$\text{dla } \frac{\mu_0 B}{k_B T} \approx 0 \quad \tanh\left(\frac{\mu_0 B}{k_B T}\right) \approx \frac{\mu_0 B}{k_B T}$$

$\bar{M}_0 = \frac{N_0 \mu_0^2 B}{k_B T} = \chi B$, gdzie χ jest stałym współczynnikiem proporcjonalności niezależnym od B i nazywamy go **podatnością magnetyczną** substancji:

$$\chi = \frac{N_0 \mu_0^2}{k_B T}$$

Fakt, że χ jest odwrotnie proporcjonalne do bezwzględnej temperatury, jest znany pod nazwą prawa Curie.

Ogólnie, dla całkowitego momentu pędu J , możemy napisać:

$$\bar{\mu} = \frac{N}{V} g \mu_0 \cdot J \cdot B_J\left(\frac{g \mu_0 J B}{k_B T}\right), \quad \text{gdzie } g - \text{czynniki Landego, } B_J - \text{funkcja Brillouina}$$

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

Ciepło właściwe oscylatora harmonicznego.

Obliczanie ciepła właściwego oscylatora harmonicznego jest kolejnym przykładem na wykorzystanie funkcji rozdziału.

$$E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad n = 0, 1, 2, \dots - \text{energia oscylatora harmonicznego}$$

Liczymy funkcję rozdziału:

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{n=0}^{\infty} \exp[-\beta E_n] = \sum_{n=0}^{\infty} \exp \left[- \left(\frac{\hbar n \omega}{k_B T} + \frac{\hbar \omega}{2 k_B T} \right) \right] = \exp \left[- \frac{\hbar \omega}{2 k_B T} \right] \sum_{n=0}^{\infty} \left(\underbrace{\exp[-\beta \hbar \omega]}_q \right)^n = \exp \left[- \frac{\hbar \omega}{2 k_B T} \right] \frac{1}{1-q} \\ &= \exp \left[- \frac{\hbar \omega}{2 k_B T} \right] \cdot \frac{1}{1 - \exp[-\beta \hbar \omega]} = \frac{\exp \left[- \frac{\beta \hbar \omega}{2} \right]}{1 - \exp[-\beta \hbar \omega]} \end{aligned}$$

Średnia energia oscylatora harmonicznego:

$$\bar{E} = - \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = - \frac{\partial}{\partial \beta} \left[- \beta \frac{\hbar \omega}{2} - \ln(1 - e^{-\beta \hbar \omega}) \right] = \frac{\hbar \omega}{2} + \frac{\hbar \omega \exp[-\beta \hbar \omega]}{1 - \exp[-\beta \hbar \omega]} = \frac{\hbar \omega}{2} + \frac{\hbar \omega}{\exp[\beta \hbar \omega] - 1}$$

w powyższym wzorze składnik $\frac{\hbar \omega}{2}$ odpowiada za tzw. energię drgań zerowych.

$$e^x = x + 1$$

$$e^{\beta \hbar \omega} - 1 \rightarrow 1 + \beta \hbar \omega - 1 = \beta \hbar \omega$$

w przypadku wysokich temperatur

$$\bar{E} = \frac{\hbar \omega}{2} + \frac{1}{\beta} = \frac{\hbar \omega}{2} + k_B T$$

Ciepło właściwe oscylatora harmonicznego wynosi:

$$C_w = \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\hbar \omega}{\exp[\hbar \omega / k_B T] - 1} \right) = \hbar \omega \frac{\exp[\hbar \omega / k_B T] \hbar \omega \frac{1}{k_B T^2}}{\left(\exp[\hbar \omega / k_B T] - 1 \right)^2}$$

$$C_w = \frac{(\hbar \omega)^2 \exp[\beta \hbar \omega]}{k_B T^2 (\exp[\beta \hbar \omega] - 1)^2}$$

Dla $T \rightarrow 0$ ($\beta \rightarrow \infty$) $\Rightarrow C_w \rightarrow 0$ (zanik eksponentyjny)

$$\text{Dla } T \rightarrow \infty \quad (\beta \rightarrow 0) \quad \Rightarrow C_w \rightarrow k_B$$

Wniosek:

Dla każdego oscylatora harmonicznego w odpowiednio wysokich temperaturach ciepło właściwe wynosi k_B , niezależnie od rodzaju oscylatora (tj. od odległości między poziomami). Jest to zgodne z zasadą ekwipartycji energii i prowadzi do prawa ***Dulonga – Petita*** dla ciepła molowego ciał stałych.