

Lösung der Aufgabe 5, Tutorium 2

5. Thermodynamische Potentiale: magnetisches System

Für eine magnetische Probe in einem *externen* Magnetfeld B ändert sich bei einem reversiblen Prozess die innere Energie U des Systems gemäß

$$dU(S, M, N) = TdS + BdM + \mu dN, \quad (1)$$

wobei M die totale Magnetisierung (extensiv) der Probe und μ das chemische Potential bezeichnet.

- (a) Bestimmen daraus analog zur Vorlesung für dieses System die thermodynamischen Potentiale $\mathcal{H} \equiv \mathcal{H}(S, B, N)$, $F \equiv F(T, M, N)$ und $G \equiv G(T, B, N)$ und ihre Differenziale. Die innere Energie ist extensiv. Deshalb erhalten wir mit dem Satz von Euler

$$U = \frac{\partial U}{\partial S}S + \frac{\partial U}{\partial M}M + \frac{\partial U}{\partial N}N = TS + BM + \mu N. \quad (2)$$

Durch Legendre-Transformation von S nach T erhalten wir

$$F = U - TS = MB + \mu N, \quad dF = (dU - SdT - TdS) = -SdT + BdM + \mu dN. \quad (3)$$

und durch eine weitere Legendre-Transformation von M nach B

$$G = F - MB = \mu N, \quad dG = (dF - MdB - BdM) = -SdT - MdB + \mu dN. \quad (4)$$

Wenn wir nur eine Legendre-Transformation von M nach B machen, erhalten wir

$$\mathcal{H} = U - MB = TS + \mu N, \quad d\mathcal{H} = (dU - MdB - BdM) = TdS - MdB + \mu dN. \quad (5)$$

- (b) Für ein paramagnetisches System aus N nicht-wechselwirkenden Spin-1/2 Teilchen erhalten wir

$$G(T, B, N) = -k_B T N \log \left[2 \cosh \left(\frac{mB}{k_B T} \right) \right], \quad (6)$$

wobei m das magnetische Moment eines einzelnen Spins bezeichnet. Leiten Sie daraus durch differenzieren einen Ausdruck für die Magnetisierung M ab.

Aus dem Differenzial von G findet man

$$M = - \left(\frac{\partial G}{\partial B} \right)_{T, N} = k_B T N \frac{\partial}{\partial B} \log \left[2 \cosh \left(\frac{mB}{k_B T} \right) \right] = mN \tanh \left(\frac{mB}{k_B T} \right). \quad (7)$$

- (c) Berechnen Sie die Wärmekapazität eines paramagnetischen Systems bei konstanter Magnetisierung,

$$C_M = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{M,N},$$

sowie bei konstantem externen Magnetfeld,

$$C_B = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{B,N}.$$

Betrachten wir zuerst C_B . Die zu verändernden und festzuhaltenden Variablen sind T , B und N , deshalb berechnen wir C_B aus zweiten Ableitungen von $G(T, B, N)$:

$$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{B,N}, \quad \Rightarrow \quad C_B = -T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_{B,N} = k_B N \left(\frac{mB}{k_B T} \right)^2 \frac{1}{\cosh^2 \left(\frac{mB}{k_B T} \right)}.$$

Um C_M zu berechnen, brauchen wir statt dessen die Freie Energie $F(T, M, N) = G + MB$. Wir drücken $B = \frac{k_B T}{m} \operatorname{arctanh} \left(\frac{M}{mN} \right)$ als Funktion von T, M, N aus und schreiben das Resultat als

$$F(T, M, N) = -N k_B T \times \mathcal{Y}(M/(mN)),$$

wobei wir eine Funktion

$$\mathcal{Y}(x) = \log \left(\frac{2}{\sqrt{1-x^2}} \right) + x \operatorname{arctanh} x$$

definiert haben (verwende $\cosh(\operatorname{arctanh}(x)) = 1/\sqrt{1-x^2}$). Da F linear in T ist, ist die Wärmekapazität eines paramagnetischen Systems bei konstanter Magnetisierung gleich Null:

$$C_M = -T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_{M,N} = 0.$$

Das bedeutet, dass ein Prozess mit $M = \text{const}$ adiabatisch ist, d.h., keine Wärme vom System aufgenommen wird.

- (d) Leiten Sie einen expliziten Ausdruck für die magnetische Suszeptibilität desselben Systems bei konstanter Temperatur,

$$\chi_T = \left(\frac{\partial M}{\partial B} \right)_{T,N},$$

sowie bei konstanter Entropie,

$$\chi_S = \left(\frac{\partial M}{\partial B} \right)_{S,N},$$

her.

Vom oben hergeleiteten Ausdruck für Magnetisierung $M = M(T, B, N)$ lässt sich χ_T leicht aus dem Gibbs Potential ableiten:

$$\chi_T = - \left(\frac{\partial^2 G}{\partial B^2} \right)_{T,N} = \frac{m^2 N}{k_B T} \frac{1}{\cosh^2 \left(\frac{mB}{k_B T} \right)}.$$

Für die Berechnung von χ_S benötigen wir die Enthalpie $\mathcal{H}(S, B, N) = G + TS = F - MB + TS$. Dazu berechnen wir zuerst die Entropie

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{M,N} = k_B N \mathcal{Y} \left(\frac{M}{mN} \right). \quad (8)$$

Damit folgt $F = -TS$ und daher

$$H(S, B, N) = -M(S, B, N)B.$$

Durch Auflösung von Gl. (8) nach M findet man aber auch, dass

$$M = mN\mathcal{Y}^{-1} \left(\frac{S}{k_B N} \right) = M(S, \mathcal{B}, N),$$

nicht von B abhängt. Damit ist auch $H(S, B, N)$ eine lineare Funktion von B und

$$\chi_S = - \left(\frac{\partial^2 \mathcal{H}}{\partial B^2} \right)_{S, N} = 0.$$

Zusatzfrage (ohne Bewertung). Wie kann man die obigen Ergebnisse für C_M und χ_S interpretieren? Für ein System von unabhängigen Spins ist sowohl die Magnetisierung M als auch die Entropie (Anzahl der entarteten Zustände) nur durch die Anzahl der ‘nach oben’ orientierten Spins bestimmt. Damit sind M und S nicht unabhängig (siehe Gl. (8)) und bei einem Prozess mit konstantem M muss auch S konstant bleiben und umgekehrt. D.h. für einen isenthalphen Prozess kann sich die Magnetisierung nicht ändern und $\chi_S = 0$.

Bemerkung zu $U = 0$. Aus $F = -TS$ folgt $U = F + TS = 0$. bzw, dass $TdS + BdM = 0$. Beachte, dass die Energie von N Spins für gegebenes externes Feld nicht durch U sondern durch $H(S, B, N) = -MB$ gegeben ist, was gerade der Energie einer magnetisierten Probe in einem äußeren Feld entspricht. Damit $U = H + MB = 0$. Das ungewöhnliche Verschwinden der gesamt Energie ergibt sich dadurch, dass die Energie des Magnetfelds $\sim B^2$ in diesem Beispiel nicht mit eingerechnet wurde.

Hinweis. Für (c) und (d) ist es wichtig, dass die geeigneten thermodynamischen Potentiale und die richtigen unabhängigen Variablen gewählt werden.