Problema a III (10 puncte)

Proprietăți ale materialelor paramagnetice

Această problemă îți propune să studiezi câteva dintre proprietățile materialelor paramagnetice. În studiul pe care îl vei face consideră cunoscute: sarcina $-e$ a electronului şi masa m^* a acestuia, constanta lui Planck h, magnetonul Bohr-Procopiu $\mu_B = e\hbar/(2m^*)$, constanta Boltzmann k_B.

Sarcina de lucru 1

Modulul momentului magnetic de dipol $\vec{\mu}$ al unei spire circulare cu raza r, străbătută de un curent cu intensitatea i are expresia $|\vec{\mu}| = \pi \cdot r^2 \cdot i$. Momentul magnetic de dipol are direcția perpendiculară pe planul spirei şi sensul dat de regula burghiului drept.

1. În modelul planetar al atomului, determină expresia ce evidențiază legătura dintre momentul cinetic orbital $\vec{L}$ al electronului aflat în mişcare circulară în jurul nucleului şi momentul său magnetic de dipol $\vec{\mu}$. Momentul magnetic al electronului este un vector coliniar cu momentul cinetic orbital şi antiparalel cu acesta, datorită sarcinii negative a electronului.

Sarcina de lucru 2

În modelul cuantic al atomului, stările electronului sunt determinate de numerele cuantice n - numărul cuantic principal, l - numărul cuantic orbital (al momentului cinetic orbital) m - numărul cuantic magnetic şi s numărul cuantic de spin. Primele trei numere cuantice sunt numere întregi. În modelul cuantic, n este un număr natural nenul.

Momentul cinetic al electronului din starea caracterizată prin numărul cuantic principal n nu poate lua decât valorile $|\vec{L}| = \hbar \cdot \sqrt{l \cdot (l+1)}$ cu $l = 0, 1, 2, \dots, (n-1)$.

Numărul cuantic magnetic cuantifică valorile posibile L_z ale proiecției momentului cinetic orbital pe o direcție din spațiu (având direcția axei Oz) conform expresiei $L_z = m \cdot \hbar$.

2. Pentru un atom aflat în câmp magnetic cu intensitatea $\vec{H}$ determină, în modelul cuantic, valorile posibile θ_m ale unghiului dintre direcția momentului cinetic orbital al electronului aflat în starea cu numărul cuantic orbital l şi direcția câmpului magnetic.

Sarcina de lucru 3

Distribuția Boltzmann este o funcție de partiție care descrie probabilitatea de realizare a uneia dintre stările unui sistem care se poate afla în mai multe stări. Pentru un sistem aflat la echilibru termodinamic, compus din N particule distribuite pe i stări având fiecare energia E_i, numărul N_k al particulelor distribuite în starea k are expresia $N_k/N = exp(-E_k/k_BT)/Z(T)$. În această expresie $Z(T) = \sum_{k=1}^{i} exp(-E_k/k_BT)$, k_B este constanta Boltzmann, iar T este temperatura sistemului.

Distribuția Boltzmann se aplică sistemelor cu densitate mică de particule, aflate la temperatură înaltă, pentru care efectele cuantice pot fi neglijate.

3. Determină expresia energiei medii $\langle E \rangle$ a unui sistem de particule care se pot afla într-una dintre cele trei stări, având respectiv energiile $E_k = k \cdot \delta_1 \cdot k_B \cdot T$, unde $k = 1, 2, 3$. Consideră că sistemul de particule este în echilibru termic la temperatura T şi că $\delta_1 > 0$ are o valoare cunoscută.

Sarcina de lucru 4

Paramagnetismul este o formă de magnetism pe care o prezintă anumite materiale atunci când sunt dispuse într-un câmp magnetic exterior. Momentul magnetic indus prin aplicarea câmpului exterior depinde liniar de intensitatea câmpului aplicat şi este - de regulă – mic. Permeabilitatea magnetică a materialelor paramagnetice este supraunitară.

Consideră un ansamblu de N atomi identici, care nu interacționează între ei. Pe lângă momentul cinetic orbital electronii au şi moment cinetic de spin. Interacțiunea spin orbită conduce la necesitatea caracterizării electronului prin momentul cinetic total $\vec{J}$ pentru care valoarea maximă a lui J_z este $j \cdot \hbar$ În această expresie j ia valori întregi sau semiîntregi.

Consideră că sistemul de atomi se află la echilibru termodinamic, caracterizat de temperatura T şi că este dispus într-un câmp magnetic uniform care are intensitatea H, orientată pe direcția axei Oz.

Energia E_m ataşată unui moment magnetic de dipol dispus într-un câmp magnetic cu intensitatea $\vec{H}$ are expresia $E_m = -\vec{\mu} \cdot \vec{H}$.

Momentul magnetic de dipol $\vec{\mu}$ asociat fiecărui atom este proporțional cu momentul cinetic total şi are expresia $\vec{\mu} = -\left(e/\left(2m^*\right)\right) \cdot g \cdot \vec{J}$, unde factorul giromagnetic g este o constantă caracteristică speciei atomice. Şi în această situație, numărul cuantic magnetic m cuantifică valorile posibile J_z ale proiecției momentului cinetic total pe o direcție Oz din spațiu, conform expresiei $J_z = m \cdot \hbar$ cu $-j, -j+1, \ldots \leq m \leq ..j-1, j$, în care m poate fi semiîntreg.

Magnetizarea M a unui sistem este definită ca suma mediilor proiecțiilor momentelor magnetice ale particulelor din sistem.

În rezolvarea cerințelor din cadrul sarcinii de lucru 4, presupune că sistemul este suficient de rarefiat pentru ca intensitatea câmpului magnetic la nivelul fiecărui atom să fie egală cu intensitatea $\vec{H}$ a câmpului magnetic aplicat.

4a. Pentru un atom din sistemul considerat, scrie expresia valorilor posibile ale mărimii μ, reprezentând lungimea proiecției momentului magnetic de dipol pe direcția câmpului magnetic aplicat.

4b. Scrie expresia energiilor ataşate proiecției momentului magnetic de dipol al atomului aflat în câmp magnetic, pentru fiecare dintre stările posibile.

4c. Determină expresia valorii medii $\langle \mu \rangle$ a proiecției pe direcția câmpului magnetic a momentului magnetic μ pentru sistemul considerat. Calculează valoarea mediei proiecției momentului magnetic pentru $J = (1/2)\hbar$ şi pentru $J = \hbar$.

4d. Determină expresia pentru magnetizarea sistemului în situația în care $H \to \infty$.

4e. Determină expresia pentru magnetizarea sistemului în situația în care $H \to 0$.

Căldura specifică per particulă η se defineşte ca raportul dintre variația energiei medii per particulă şi variația temperaturii sistemului căruia îi aparține particula.

4f. Demonstrează că pentru un sistem caracterizat printr-un spectru cu un număr n finit de energii E_n, pentru cazul în care $E_n << k_B \cdot T$ şi pentru oricare n, căldura specifică per particulă are expresia $\eta = \sigma^2 / \left(k_B \cdot T^2\right)$. Cunoşti că varianța spectrală are expresia $\sigma^2 = \left\langle E^2 \right\rangle - \left\langle E \right\rangle^2$.

4g. Dedu expresia căldurii specifice per particulă pentru un material paramagnetic.

Dacă îți sunt utile, poți folosi relațiile:

$$q + q^2 + \ldots + q^n = q \cdot \frac{1 - q^n}{1 - q}$$

$$1 \cdot q + 2 \cdot q^2 + \ldots + n \cdot q^n = q \cdot \frac{1 - (n+1) \cdot q^n + n \cdot q^{n+1}}{(1-q)^2}$$

$$\sum_{i=1}^{n} i^2 = \frac{n \cdot (n+1) \cdot (2n+1)}{6}$$

$$ctgh(x) \cong \frac{1}{x} - \frac{x}{3} \quad pentru \ |x| << 1$$

Proprietăți ale materialelor paramagnetice – Soluție

Sarcina de lucru 1

1. Electronul cu sarcină e care se mişcă pe o traiectorie circulară cu raza r ,cu perioada T şi cu viteza v , este echivalent unui curent electric cu intensitatea

$$i = \frac{e}{T} = \frac{v}{2\pi \cdot r} \cdot e \qquad (1)$$

Momentul său magnetic are expresia

$$|\vec{\mu}| = \pi \cdot r^2 \cdot \frac{v}{2\pi \cdot r} \cdot e = \frac{e}{2m^*} \left|\vec{L}\right| \qquad (2)$$

În concluzie,

$$\vec{\mu} = -\frac{e}{2m^*} \vec{L} \qquad (3)$$

Relația (3) reprezintă răspunsul la sarcina de lucru 1.

Sarcina de lucru 2

2. Conform condiției de cuantificare $L_z = m \cdot \hbar = \left|\vec{L}\right| \cdot cos\,\theta \cdot \hbar$, ținând seama de condiția de cuantificare a momentului cinetic $\left|\vec{L}\right| = \sqrt{l \cdot (l+1)} \cdot \hbar$, rezultă că

$$cos\,\theta_m = \frac{m}{\sqrt{l \cdot (l+1)}} \qquad (4)$$

Deoarece

$$-1 \le cos\,\theta_m \le 1 \qquad (5)$$

rezultă că

$$\begin{cases} -\sqrt{l \cdot (l+1)} \le m \le \sqrt{l \cdot (l+1)} \\ -l \le m \le l \end{cases} \qquad (6)$$

Prin urmare

$$\theta_m = arccos\left[\frac{m}{\sqrt{l\cdot(l+1)}}\right],\ cu\ m \in Z,\ -l \le m \le l \qquad (7)$$

Numărul N al înclinărilor posibile este

$$N = 2m+1 \qquad (8)$$

Relația (7) reprezintă răspunsul la sarcina de lucru 2.

Sarcina de lucru 3

3. Energia medie are expresia

$$\langle E\rangle = \frac{\sum_{k=1}^{i} E_k \cdot exp(-E_k/k_BT)}{\sum_{k=1}^{i} exp(-E_k/k_BT)} \qquad (9)$$

Pentru cazul enunțat

$$\begin{cases} \langle E\rangle = \dfrac{\delta_1\cdot k_B\cdot T\left(1\cdot e^{-\delta_1}+2\cdot e^{-2\delta_1}+3\cdot e^{-3\delta_1}\right)}{e^{-\delta_1}+e^{-2\delta_1}+e^{-3\delta_1}} \\ \langle E\rangle = \dfrac{\delta_1\cdot k_B\cdot T\left(1+2\cdot e^{-\delta_1}+3\cdot e^{-2\delta_1}\right)}{1+e^{-\delta_1}+e^{-2\delta_1}} \end{cases} \qquad (10)$$

Relația (10) reprezintă răspunsul la sarcina de lucru 3.

Sarcina de lucru 4

4a. În conformitate cu enunțul

$$\vec{\mu} = -\left(e/\left(2m^*\right)\right)\cdot g\cdot\vec{J} \qquad (11)$$

Corespunzător, proiecția pe direcția câmpului magnetic aplicat are expresia

$$\left|\vec{\mu}\right|_z = \left(e/\left(2m^*\right)\right)\cdot g\cdot\left|\vec{J}\right|_z \qquad (12)$$

şi aplicând condiția de cuantificare a proiecției momentului cinetic rezultă

$$\mu_z = \left(e/\left(2m^*\right)\right)\cdot g\cdot m\cdot\hbar = \mu_B\cdot g\cdot m\ \ ,\quad -j\le m\le j \qquad (13)$$

Relația (13) reprezintă răspunsul la sarcina de lucru 4a.

4b. Energia asociată atomului aflat în câmp magnetic , într-una dintre stările posibile, are expresia

$$E_m = -\vec{\mu}\cdot\vec{H} = \left(e/\left(2m^*\right)\right)\cdot g\cdot\vec{J}\cdot\vec{H} = g\cdot\mu_B\cdot H\cdot m,\ -j\le m\le j \qquad (14)$$

Relația (14) reprezintă răspunsul la sarcina de lucru 4b.

4c. Valoarea medie a proiecției momentului magnetic are expresia

$$\langle\mu\rangle = \frac{\sum_{m=-j}^{j}\mu_B\cdot g\cdot m\cdot exp(-E_m/k_BT)}{\sum_{m=-j}^{j}exp(-E_m/k_BT)} = \frac{\sum_{m=-j}^{j}\mu_B\cdot g\cdot m\cdot exp(-g\cdot\mu_B\cdot H\cdot m/k_BT)}{\sum_{m=-j}^{j}exp(-g\cdot\mu_B\cdot H\cdot m/k_BT)} \qquad (15)$$

Cu notația

$$x = \frac{g\cdot\mu_B\cdot H}{k_BT} \qquad (16)$$

expresia (15) devine

$$\langle\mu\rangle = \frac{k_BT}{H}\frac{\sum_{m=-j}^{j}x\cdot m\cdot exp(-x\cdot m)}{\sum_{m=-j}^{j}exp(-x\cdot m)} = \frac{k_BT}{H}\cdot\frac{\vartheta}{Z} \qquad (17)$$

Suma Z este suma unei progresii geometrice cu $2j+1$ termeni şi cu rația e^{-x} şi are valoarea

$$Z = e^{x\cdot j} + e^{x\cdot(j-1)} + \ldots + 1 + \ldots + e^{-x\cdot(j-1)} + e^{-x\cdot j} = e^{x\cdot j}\cdot\frac{1-e^{-x\cdot(2j+1)}}{1-e^{-x}} \tag{18}$$

Expresia se poate rescrie ca

$$Z = \frac{e^{x\cdot\left(j+\frac{1}{2}\right)} - e^{-x\cdot\left(j+\frac{1}{2}\right)}}{e^{\frac{x}{2}} - e^{-\frac{x}{2}}} = \frac{sinh\left[x\cdot\left(j+\frac{1}{2}\right)\right]}{sinh\left(\frac{x}{2}\right)} \tag{19}$$

Suma ϑ are expresia explicită

$$\vartheta = x\cdot j\cdot e^{x\cdot j} + x\cdot(j-1)\cdot e^{x\cdot(j-1)} + \ldots + 0 - \ldots - x\cdot(j-1)\cdot e^{-x\cdot(j-1)} - x\cdot je^{-x\cdot j} \tag{20}$$

Din studierea expresiilor (18) şi (20) se poate observa că

$$\vartheta = x\cdot\frac{dZ}{dx} \tag{21}$$

şi în consecință

$$\vartheta = x\cdot\frac{\left(j+\frac{1}{2}\right)\cdot cosh\left[x\cdot\left(j+\frac{1}{2}\right)\right]\cdot sinh\left(\frac{x}{2}\right) - \frac{1}{2}\cdot cosh\left(\frac{x}{2}\right)\cdot sinh\left[x\cdot\left(j+\frac{1}{2}\right)\right]}{sinh^2\left(\frac{x}{2}\right)} \tag{22}$$

Ținând seama de relațiile (19) şi (22) media cerută are expresia

$$\langle\mu\rangle = \frac{k_B T\cdot x}{H}\cdot\frac{\left(j+\frac{1}{2}\right)\cdot ctgh\left[x\cdot\left(j+\frac{1}{2}\right)\right]\cdot sinh\left(\frac{x}{2}\right) - \frac{1}{2}\cdot cosh\left(\frac{x}{2}\right)}{sinh\left(\frac{x}{2}\right)} \tag{23}$$

sau

$$\langle\mu\rangle = g\cdot\mu_B\cdot\left\{\left(j+\frac{1}{2}\right)\cdot ctgh\left[x\cdot\left(j+\frac{1}{2}\right)\right] - \frac{1}{2}\cdot ctgh\left(\frac{x}{2}\right)\right\} \tag{24}$$

Pentru $j = 1/2$ expresia (24) devine

$$\langle\mu\rangle = g\cdot\mu_B\cdot\left\{ctgh(x) - \frac{1}{2}\cdot ctgh\left(\frac{x}{2}\right)\right\} \tag{25}$$

iar pentru $j = 1$ expresia devine

$$\langle\mu\rangle = g\cdot\mu_B\cdot\left\{\frac{3}{2}\cdot ctgh\left(\frac{3}{2}\cdot x\right) - \frac{1}{2}\cdot ctgh\left(\frac{x}{2}\right)\right\} \tag{26}$$

Relațiile (24), (25) şi (26) reprezintă răspunsul la sarcina de lucru 4c.

4d. Deoarece atomii sunt independenți, magnetizarea are expresia

$$M = N\cdot\langle\mu\rangle = N\cdot g\cdot\mu_B\cdot\left\{\left(j+\frac{1}{2}\right)\cdot ctgh\left[x\cdot\left(j+\frac{1}{2}\right)\right] - \frac{1}{2}\cdot ctgh\left(\frac{x}{2}\right)\right\} \tag{27}$$

Observație:
Pentru $j = 1/2$

$$M = N\cdot g\cdot\mu_B\cdot\left\{ctgh\left(\frac{g\cdot\mu_B\cdot H}{k_B T}\right) - \frac{1}{2}\cdot ctgh\left(\frac{g\cdot\mu_B\cdot H}{2k_B T}\right)\right\} \tag{28}$$

iar pentru $j = 1$

$$M = N\cdot g\cdot\mu_B\cdot\left\{\frac{3}{2}\cdot ctgh\left(\frac{3g\cdot\mu_B\cdot H}{2k_B T}\right) - \frac{1}{2}\cdot ctgh\left(\frac{g\cdot\mu_B\cdot H}{2k_B T}\right)\right\} \tag{29}$$

Trebuie remarcat că
$H \to \infty \Rightarrow x \to \infty$ (30)
şi respectiv
$H \to 0 \Rightarrow x \to 0$ (31)
Pentru câmpuri magnetice mari, la saturație, când $x \to \infty$, $ctgh(x) = 1$ şi magnetizarea devine
$$M = N \cdot \langle \mu \rangle \cong N \cdot g \cdot \mu_B \cdot j \tag{32}$$

Observație: Valoarea astfel determinată corespunde situației dipolului clasic cu valoarea $g \cdot \mu_B \cdot j$ per atom, pentru cazul în care toți dipolii sunt complet aliniați pe direcția câmpului magnetic aplicat.

Relația (32) reprezintă răspunsul la sarcina de lucru 4d.

4e. Pentru câmpuri magnetice foarte mici, pentru care $x \to 0$,
$$\begin{cases} M(x \to 0) = N \cdot g \cdot \mu_B \cdot \left\{ \left(j + \frac{1}{2} \right) \cdot \left[\frac{1}{x \cdot \left(j + \frac{1}{2} \right)} + \frac{x \cdot \left(j + \frac{1}{2} \right)}{3} \right] - \frac{1}{2} \cdot \left[\frac{2}{x} + \frac{x}{6} \right] \right\} \\ M(x \to 0) = N \cdot g \cdot \mu_B \left[\left(j + \frac{1}{2} \right)^2 - \frac{1}{4} \right] \cdot \frac{x}{3} \\ M(x \to 0) = N \cdot \frac{g^2 \cdot \mu_B^2 \cdot H}{3 k_B T} \cdot \left(j^2 + j \right) \end{cases} \tag{33}$$

Observație: Expresia finală arată că pentru valori mici ale câmpului magnetic există o competiție între tendința de creştere a magnetizării datorită intensității câmpului magnetic şi tendința de diminuare a magnetizării datorită temperaturii (agitației termice).

Relația (33) reprezintă răspunsul la sarcina de lucru 4e.

4f. Energia medie pe particulă are expresia
$$\langle E \rangle = \frac{\sum_{k=1}^{n} E_k \cdot exp(-E_k / k_B T)}{\sum_{k=1}^{n} exp(-E_k / k_B T)} = \frac{\sum_{k=1}^{n} E_k \cdot exp(-yE_k)}{\sum_{k=1}^{n} exp(-yE_k)} \tag{34}$$
În expresia (34) s-a folosit notația
$$y = \frac{1}{k_B T} \tag{35}$$
Deoarece conform definiției
$$\eta = \frac{d(\langle E \rangle)}{dT} = \frac{d(\langle E \rangle)}{dy} \cdot \frac{dy}{dT} = -\frac{1}{k_B T^2} \cdot \frac{d(\langle E \rangle)}{dy} \tag{36}$$

Expresia $\frac{d(\langle E \rangle)}{dy}$ se poate scrie ca
$$\frac{d(\langle E \rangle)}{dy} = \frac{d}{dy} \left(\frac{\sum_{k=1}^{n} E_k \cdot exp(-yE_k)}{\sum_{k=1}^{n} exp(-yE_k)} \right) \tag{37}$$
Expresia dezvoltată are forma

$$\frac{d(\langle E\rangle)}{dy}=\frac{\left[-\sum_{k=1}^{n}E_k^2\cdot exp(-yE_k)\right]\cdot\left[\sum_{k=1}^{n}exp(-yE_k)\right]+\left[\sum_{k=1}^{n}E_k\cdot exp(-yE_k)\right]^2\cdot\left[\sum_{k=1}^{n}E_k\cdot exp(-yE_k)\right]}{\left[\sum_{k=1}^{n}exp(-yE_k)\right]^2}$$

astfel că

$$\frac{d(\langle E\rangle)}{dy}=-\langle E^2\rangle+\langle E\rangle^2 \tag{38}$$

Prin urmare,

$$\eta=\frac{1}{k_BT^2}\cdot\left(\langle E^2\rangle-\langle E\rangle^2\right) \tag{39}$$

Relația (39) reprezintă răspunsul la sarcina de lucru 4f.

4g. Aşa cum s-a demonstrat la în cadrul sarcinii de lucru 4b, pentru un material paramagnetic energia de orientare a momentelor magnetice de dipol are expresia

$$E_m=-\vec{\mu}\cdot\vec{H}=\left(e/\left(2m^*\right)\right)\cdot g\cdot\vec{J}\cdot\vec{H}=g\cdot\mu_B\cdot H\cdot m,\ -j\le m\le j \tag{40}$$

Deoarece – conform enunțului –

$$E_m<<k_B\cdot T \tag{41}$$

rezultă că toate exponențialele $exp(-E_m/k_BT)\cong exp(0)$ sunt practic egale cu unitatea. Ca urmare

$$\langle E\rangle=\frac{\sum_{m=-j}^{j}E_m}{2j+1}=g\cdot\mu_B\cdot H\cdot\frac{\sum_{m=-j}^{j}m}{2j+1}=0 \tag{42}$$

Analog,

$$\begin{cases}\langle E^2\rangle=\dfrac{\sum_{m=-j}^{j}E_m^2}{2j+1}=(g\cdot\mu_B\cdot H)^2\cdot\dfrac{\sum_{m=-j}^{j}m^2}{2j+1}=(g\cdot\mu_B\cdot H)^2\cdot\dfrac{2\sum_{m=1}^{j}m^2}{2j+1}\\ \langle E^2\rangle=(g\cdot\mu_B\cdot H)^2\cdot\dfrac{j\cdot(j+1)\cdot(2j+1)}{3(2j+1)}=(g\cdot\mu_B\cdot H)^2\cdot\dfrac{j\cdot(j+1)}{3}\end{cases} \tag{43}$$

Pentru materialul paramagnetic în condițiile date, căldura specifică pe particulă are expresia

$$\eta=\frac{j\cdot(j+1)}{3}\cdot\frac{(g\cdot\mu_B)^2}{k_B}\cdot\frac{H^2}{T^2} \tag{44}$$

Căldura specifică per particulă creşte datorită câmpului magnetic. Ea este cu atât mai mică cu cât sistemul este mai dezordonat (are temperatură mai mare).
Relația (44) reprezintă răspunsul la sarcina de lucru 4g.

© Soluție propusă de:
Delia DAVIDESCU – Centrul Național de Evaluare şi Examinare – MECTS Bucureşti
Adrian DAFINEI – Facultatea de Fizică – Universitatea Bucureşti