Statistische Physik - Theorie der Wärme
(PD Dr. M. Falcke)

Übungsblatt 10: Entmagnetisierung, Stabilität Thermodynamischer Systeme

Lösungen

Aufgabe 1

a. In Analogie zur Thermodynamik von Gasen definiert man die Wärmekapazität bei konstantem H-Feld als
$$C_H = \left(\frac{\delta Q}{\partial T}\right)_H = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_H . \tag{1}$$
Aus $dU = TdS - MdH$ und $F = E - TS$ folgt
$$dF = dU - SdT - TdS = -SdT - MdH\,, \tag{2}$$
Damit ist
$$\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T = -\frac{\partial}{\partial H}\frac{\partial F}{\partial T} = -\frac{\partial}{\partial T}\frac{\partial F}{\partial H} = \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H \tag{3}$$
und daher
$$\left(\frac{\partial C_H}{\partial H}\right)_T = T\frac{\partial^2 S}{\partial H \partial T} = T\frac{\partial^2 M}{\partial T^2}\,. \tag{4}$$
Integration von Gleichung 4 liefert
$$C_H(H,T) = C_H(0,T) + T\int_0^H \frac{\partial^2 M}{\partial T^2} dH\,, \tag{5}$$
was unter Verwendung von $M = VT_C H/(\mu_0 T) \Rightarrow \partial^2 M/\partial T^2 = 2VT_C H/(\mu_0 T^3)$ in
$$C_H(H,T) = aT^3 + \frac{VT_C H^2}{\mu_0 T^2} \tag{6}$$
übergeht, wobei wir $C_H(0,T) = aT^3$ eingesetzt haben.

b. Die Definition der Wärmekapazität C_H erlaubt die Berechnung der Entropie über die Integration
$$S(H,T) = S(H,T_0) + \int_{T_0}^{T} \frac{C_H}{T} dT = S(H,T_0) + \frac{a}{3}(T^3 - T_0^3) - \frac{VT_C H^2}{2\mu_0}\left(\frac{1}{T^2} - \frac{1}{T_0^2}\right)\,. \tag{7}$$
Wegen des Poles im Integranden haben wir nur von einer minimalen Temperatur $T = T_0$ bis T integriert, d.h. die Zustandsgleichung
$$M(H,T) = \frac{VT_C}{\mu_0 T}H,$$
die man formal als ersten Term einer Hochtemperaturentwicklung der für “klassische” paramagnetische Spin-1/2-Systeme geltenden thermischen Zustandsgleichung
$$M(H,T) = n\mu\left(\coth\frac{\mu H}{kT} - \frac{kT}{\mu H}\right),$$
erhalten kann, wird bei $T = 0$ sicher ihre Gültigkeit verlieren, da hier der eigentliche Quantencharakter des Spin Systems berücksichtigt werden muss.

c. Im Folgnden wollen wir annehmen, daß $T \gg T_0$, sodaß $S(H, T_0)$ und die konstanten Beiträge in (7) gegenüber $S(H, T)$ vernachlässigt werden können und betrachten zur Bestimmung der Adiabaten mit $S = \text{const}$ nun

$$S = \frac{aT^3}{3} - \frac{VT_C H^2}{2\mu_0 T^2} \Leftrightarrow H = \sqrt{\frac{2\mu_o T^2}{VT_C}\left(\frac{aT^3}{3} - S\right)}. \tag{8}$$

d. Abbildung 1 zeigt den Verlauf der Adiabaten für verschiedene Werte von S.

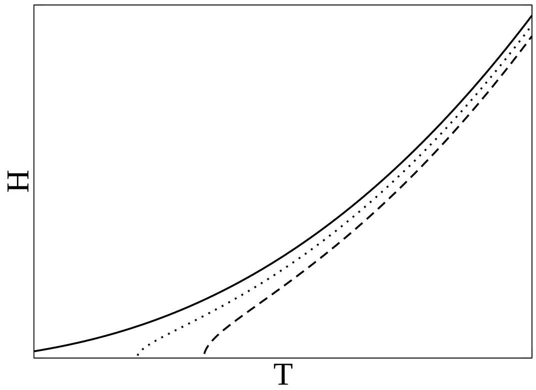

Abbildung 1: Magnetfeld in Abhängigkeit der Temperatur für verschwiedene Werte der Entropie. S wächst von oben nach unten

Um eine Probe abzukühlen, wird zunächst isotherm das Magnetfeld eingeschaltet. Dann wird das System thermisch isoliert und das Magnetfeld adiabatisch verringert. Da bei diesem Vorgang die Entropie konstant bleibt, erhalten wir aus $S(T_2, H) = S(T_1, 0)$ wegen $a > 0$

$$\frac{aT_2^3}{3} - \frac{VT_C H^2}{2\mu_0 T_2^2} = \frac{aT_1^3}{3} \Leftrightarrow T_1^3 = T_2^3 - \frac{3VT_C H^2}{2a\mu_0 T_2^2} < T_2^3 . \tag{9}$$

Dies bestätigt die Abkühlung.

Aufgabe 2

Wir entwickeln das globale Stabilitätskriterium

$$S(U + \triangle U, V + \triangle V, N) + S(U - \triangle U, V - \triangle V, N) \leq 2S(U, V, N) \tag{10}$$

in eine Potenzreihe nach $\triangle U$ und $\triangle V$. Wir erhalten zunächst:

$$\begin{aligned} S(U \pm \triangle U, V \pm \triangle V, N) = S \pm S_U(\triangle U) \pm S_V(\triangle V) \\ + \frac{1}{2}\left(S_{UU}\,(\triangle U)^2 + 2S_{UV}(\triangle U)(\triangle V) + S_{VV}\,(\triangle V)^2\right). \end{aligned}$$

Hier bezeichnen tiefgestellte Indizes partielle Ableitungen der Entropie nach ihren natürlichen Variablen wobei die jeweils anderen Größen konstant gehalten werden, also $S_{UU} \equiv \left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2}\right)_{V,N}$. Damit erhalten wir aus der Ungleichung (10) die Bedingung

$$S_{UU}\,(\triangle U)^2 + 2S_{UV}(\triangle U)(\triangle V) + S_{VV}\,(\triangle V)^2 \leq 0, \tag{11}$$

die für alle $\triangle U$ und $\triangle V$ gelten muss.
Wählt man also zunächst $\triangle U \neq 0$ und $\triangle V \equiv 0$, so erhält man aus (11) wegen $(\triangle U)^2 > 0$ die Bedingung

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2}\right)_{V,N} < 0. \tag{12}$$

Analog erhält man aus der umgekehrten Wahl ($\triangle U \equiv 0$, $\triangle V \neq 0$) die Bedingung

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2}\right)_{U,N} < 0.$$

Im allgemeinen Fall ($\triangle U \neq 0$, $\triangle V \neq 0$) multipliziert man (11) mit S_{UU} durch und fügt die "Null" $\pm(S_{UV})^2(\triangle V)^2$ ein, womit die Ungleichung (11) (wegen $S_{UU} < 0$) in die Form

$$[S_{UU}(\triangle U) + S_{UV}(\triangle V)]^2 + \left(S_{UU}S_{VV} - S_{UV}^2\right)(\triangle V)^2 \geq 0 \tag{13}$$

gebracht werden kann. Das der erste Summand auf der linken Seite der Ungleichung sowie auch $(\triangle V)^2$ als Quadrat einer Größe immer positiv ist, folgt hieraus die dritte lokale Stabilitätsforderung

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2}\right)_{V,N}\left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2}\right)_{U,N} - \left(\frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V}\right)_{N} \geq 0.$$

Aufgabe 3

In der Vorlesung wurden aus den lokalen Stabilitätsbedingungen, die für Gase ($TdS = dU + pdV$) geltenden Ungleichungen

$$C_V > 0 \qquad \text{und} \qquad \kappa_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T > 0 \tag{14}$$

für die spezifische Wärmekapazität und die isotherme Kompressibilität angegeben. Zur Auswertung der Stabilitätskriterien auf das magnetische Spin-1/2-System betrachten wir zunächst das Differential der inneren Energie $dU = TdS - MdH$. Es ist offenbar dem der Gase völlig äquivalent, wenn man p durch M und V durch H ersetzt. Die Auswertung von (12) liefert:

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2}\right)_H = \left(\frac{\partial \frac{1}{T}}{\partial U}\right)_H = -\frac{1}{T^2}\left(\frac{\partial T}{\partial U}\right)_H = -\frac{1}{T^2 C_H} \stackrel{!}{<} 0.$$

Diese Ungleichung ist für alle Temperaturen, egal ob positiv oder negativ, immer erfüllt, falls $C_H > 0$ ist. Dieses Ergebnis ist analog dem für Gase ($C_V > 0$).
In Aufgabe 1 / Blatt 4 wurde gezeigt, daß die spezifische Wärme (jetzt bei konstantem $H \leftrightarrow V$) eines Zwei-Energie-Niveau-Systems durch ($\varepsilon \equiv \mu_B H$)

$$C_H = N k_B \left(\frac{\mu_B H}{kT}\right)^2 \frac{1}{\cosh^2(\frac{\mu_B H}{kT})}$$

gegeben ist. Dieser Ausdruck ist sowohl für positive als auch für negative absolute Temperaturen immer positiv.
Die der isothermen Kompressibilität (zweite Ungleichung in (14)) entsprechende Größe ist die isotherme Suszeptibilität, die folgendermaßen definiert ist:

$$\chi_T = \left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_T.$$

Die Suszeptibilität ist, ähnlich wie die spezifische Wärme C_V bei Gasen mit Energiefluktuationen, mit den Fluktuationen des magnetischen Moments $M = \langle\mu\rangle$ über

$$\chi_T \equiv \frac{1}{V}\left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_T = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial}{\partial H}\frac{\mathrm{Sp}\, e^{-\beta\hat{H}}\mu}{\mathrm{Sp}\, e^{-\beta\hat{H}}}\right)_T = \frac{\beta}{V}\langle(\mu - \langle\mu\rangle)^2\rangle > 0 \tag{15}$$

verknüpft und deshalb für $T > 0$ ebenfalls eine positive Größe. Hier wurde vorausgestzt, daß der Hamiltonoperator von der Form $\hat{H} = \hat{H}_0 - \mu \cdot H$ ist, also keine diamagnetischen Effekte ($\sim H^2$) berücksichtigt, für die $\chi_T < 0$ wäre für $T > 0$. Andererseits folgt aus (15), daß für paramagnetische Substanzen

$$\chi_T = \left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_T < 0, \qquad \text{falls } T < 0$$

ist.
Um diese Stabilitätsbedingung nachzuprüfen, gehen wir von der thermischen Zustandsgleichung für das Spin-1/2-System aus

$$M = -\left(\frac{\partial F}{\partial H}\right)_T = N\mu_B \tanh\left(\frac{\mu_B H}{kT}\right)$$

und erhalten daraus

$$\left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_T = \frac{N\mu_B^2}{k_B T}\underbrace{\left(1 - \tanh^2\left(\frac{\mu_B H}{kT}\right)\right)}_{>0} < 0 \quad \text{falls } T < 0.$$

Dieser Ausdruck ist aber für negative Temperaturen immer negativ. Ein Zwei-Energie-Niveau-System wie das paramagnetische Spin-1/2-System ist also auch im Bereich negativer Temperaturen stabil.