

Magnetismo

(A 440) (vedi Kittel)

Vogliamo mettere impiedi una descrizione semplice delle proprietà magnetiche dei solidi.

• Paramagnetismo

Alcuni atomi hanno un momento magnetico intrinseco.

In assenza di campo magnetico, nell'ipotesi che questi momenti magnetici dei singoli atomi siano trascurabili, e quindi supponendo che non ci sia interazione tra i momenti magnetici, l'orientazione del momento magnetico degli atomi è casuale, quindi il valore medio è nullo, e la sostanza non è magnetica (non presenta un momento magnetico).

Se applichiamo un campo magnetico (diretto lungo Z), la popolazione dei livelli energetici (che corrispondono ai vari possibili valori di L_z e quindi della proiezione del momento magnetico dell'atomo nella direzione del campo magnetico) dipende dalla temperatura, ed è descritta da una distribuzione statistica (peso statistico).

Vogliamo trattare [i momenti magnetici di] questi atomi come particelle classiche, quindi useremo 'il peso' (la distribuzione) di Maxwell-Boltzmann.

Dunque, siccome l'occupazione dei vari livelli è diversa a seconda della loro energia, il valore medio del momento magnetico è diverso da zero, e dunque la sostanza (in genere si considerano dei sali paramagnetici) acquista un momento magnetico intrinseco, indotto dal campo magnetico.

Vogliamo dunque studiare come varia la magnetizzazione in funzione del campo magnetico applicato, utilizzando la distribuzione di Maxwell-Boltzmann.

(Un'applicazione dei sali paramagnetici è un dispositivo che sfruttando il fenomeno della demagnetizzazione adiabatica, consente di ottenere temperature dell'ordine del millesimo di grado kelvin. Sono stati i primi dispositivi che hanno consentito di scendere al di sotto del centesimo di grado kelvin)

(Si può realizzare sinteticamente un sale paramagnetico utilizzando un isolante, e sostituendo ad alcuni atomi del reticolo degli ioni che posseggono un momento magnetico intrinseco. Lo si può fare in maniera tale che gli atomi sono così lontani l'uno dall'altro, che l'ipotesi che i singoli momenti magnetici non sono accoppiati tra loro è giustificata)

(Se i momenti magnetici si accoppiano si manifesta un magnetismo, che si presenta nel cobalto, nel ferro e nel nickel, e nei loro composti, e cioè il ferromagnetismo)

Dunque esprimiamo il momento magnetico medio usando il 'peso di Boltzmann' :

$$\langle \mu \rangle = \mu \frac{\sum_{m=-j}^j \frac{m}{j} \exp\left(\frac{m \mu H}{j K T}\right)}{\sum_{m=-j}^j \exp\left(\frac{m \mu H}{j K T}\right)}$$

Vediamo che questa quantità è proporzionale al momento angolare totale dell'atomo \mathbf{J} , attraverso il fattore di Landé g (rapporto giromagnetico), in modo che $\langle \mu \rangle = g \mathbf{J}$.

Il momento magnetico medio è descritto da $\langle \mu \rangle$, che è proporzionale a \mathbf{J} attraverso il rapporto giromagnetico (abbiamo anche calcolato il valore di tale rapporto quando abbiamo studiato l'accoppiamento $l-s$ e $j-j$).

\mathbf{m} è la proiezione di \mathbf{J} su una direzione qualunque (Z), \mathbf{H} è il campo magnetico applicato.

Stiamo inoltre dicendo che i livelli energetici, che erano degeneri in assenza di campo magnetico, si splittano a seconda del valore di \mathbf{m} , che varia da $-\mathbf{j}$ a \mathbf{j} . Quindi le energie sono individuate da \mathbf{m} .

Dunque le energie dei livelli energetici dei singoli atomi

$$E_m = -\frac{m \mu H}{j}$$

variano da $-\mu H$, che è l'energia di interazione minima del momento magnetico col campo magnetico, a μH , e ci sono $2j+1$ livelli.

Dobbiamo allora calcolare le somme che compaiono nell'espressione di $\langle \mu \rangle$.

Per facilitare il conto poniamo

$$x \equiv \frac{\mu H}{K T}$$

da cui

$$\langle \mu \rangle = \mu \frac{\sum_{m=-j}^j \frac{m}{j} e^{\frac{m}{j} x}}{\sum_{m=-j}^j e^{\frac{m}{j} x}}$$

e poniamo inoltre

$$f_j(x) \equiv \sum_{m=-j}^j e^{\frac{m}{j} x} \quad (\text{funzione di partizione}).$$

$f_j(x)$ è la funzione di partizione di questo sistema, che come sappiamo racchiude tutta l'informazione necessaria per calcolare i vari parametri (macroscopici) del sistema.

Calcoliamo dunque $f_j(x)$:

$$f_j(x) = \sum_{m=-j}^j e^{\frac{m}{j} x} = \sum_{m=-j}^j e^{\frac{m}{j} x} e^x e^{-x} = e^{-x} \sum_{m=-j}^j e^{\frac{m+j}{j} x} = e^{-x} \sum_{n=0}^{2j} e^{\frac{n}{j} x} =$$

nell'ultima serie riconosciamo la serie geometrica di ragione $e^{x/j}$, e dunque

$$\begin{aligned}
 &= e^{-x} \frac{1 - \left(e^{\frac{x}{j}}\right)^{2j+1}}{1 - e^{\frac{x}{j}}} = e^{-x} \frac{1 - e^{2x + \frac{x}{j}}}{e^{\frac{x}{2j}} \left(e^{-\frac{x}{2j}} - e^{\frac{x}{2j}}\right)} = e^{-x} \frac{e^{x + \frac{x}{2j}} \left[e^{-\left(1 + \frac{1}{2j}\right)x} - e^{\left(1 + \frac{1}{2j}\right)x} \right]}{e^{\frac{x}{2j}} \left(e^{-\frac{x}{2j}} - e^{\frac{x}{2j}}\right)} = \\
 &= e^{-x} \frac{e^x \left[e^{-\left(1 + \frac{1}{2j}\right)x} - e^{\left(1 + \frac{1}{2j}\right)x} \right]}{\left(e^{-\frac{x}{2j}} - e^{\frac{x}{2j}}\right)} = \frac{e^{\left(1 + \frac{1}{2j}\right)x} - e^{-\left(1 + \frac{1}{2j}\right)x}}{e^{\frac{x}{2j}} - e^{-\frac{x}{2j}}} = \frac{\sinh \left(1 + \frac{1}{2j}\right)x}{\sinh \frac{x}{2j}}
 \end{aligned}$$

$$f_j(x) = \frac{\sinh \left(1 + \frac{1}{2j}\right)x}{\sinh \frac{x}{2j}}.$$

A questo punto facciamo un'osservazione. Dalla definizione

$$f_j(x) \equiv \sum_{m=-j}^j e^{\frac{m}{j}x}$$

si ha :

$$\frac{d}{dx} \ln [f_j(x)] = \frac{d}{dx} \ln \left[\sum_{m=-j}^j e^{\frac{m}{j}x} \right] = \frac{1}{\sum_{m=-j}^j e^{\frac{m}{j}x}} \sum_{m=-j}^j \frac{m}{j} e^{\frac{m}{j}x}.$$

Allora possiamo scrivere

$$\langle \mu \rangle = \mu \frac{d}{dx} \ln [f_j(x)].$$

Se poi dividiamo $\langle \mu \rangle$ per μ otteniamo la funzione di Langevin :

$$L_j(x) = \frac{\langle \mu \rangle}{\mu} = \frac{d}{dx} [\ln f_j(x)] \quad (\text{funzione di Langevin}).$$

Esplicitando $f_j(x)$ e svolgendo la derivata si ha

[...]vedi fotocopie del prof[...]

infine si ottiene :

$$\boxed{L_j(x) = \left(1 + \frac{1}{2j}\right) \operatorname{cotgh} \left(1 + \frac{1}{2j}\right) x - \frac{1}{2j} \operatorname{cotgh} \frac{x}{2j}}$$

Comportamento al variare di j

La funzione di Langevin, così come la funzione di partizione, dipendono da j , infatti [...] (chiarire) [...]

a) Per $j \rightarrow$

si ha che gli argomenti delle cotangenti iperboliche vanno a zero. Allora possiamo sviluppare in serie le cotangenti iperboliche :

$$\lim_{x \rightarrow 0} \operatorname{cotgh} x = \frac{1}{x} + \frac{x}{3} + \dots$$

e quindi possiamo scrivere la forma approssimata

$$\boxed{L(x) = (\operatorname{cotgh} x) - \frac{1}{x}}$$

b) Per $j=1/2$

si ha

$$L_{1/2}(x) = 2 \operatorname{cotgh} 2x - \operatorname{cotgh} x.$$

Per sviluppare questa espressione usiamo un po' di identità tra le funzioni iperboliche.

In particolare usiamo la formula di duplicazione per la cotangente iperbolica :

$$\operatorname{cotgh} 2x = \frac{1}{2} \operatorname{cotgh} x + \operatorname{tgh} x$$

e quindi

$$L_{1/2}(x) = 2 \frac{1}{2} (\operatorname{cotgh} x + \operatorname{tgh} x) - \operatorname{cotgh} x =$$

$$\boxed{L_{1/2}(x) = \operatorname{tgh} x}$$

Andamento della funzione di Langevin

Vediamo come per j generico, per $X \rightarrow \infty$ la funzione di Langevin tende a 1.

Infatti

$$\begin{aligned} \lim_{x \rightarrow \infty} L_j(x) &= \lim_{x \rightarrow \infty} \left[\left(1 + \frac{1}{2j}\right) \operatorname{cotgh} \left(1 + \frac{1}{2j}\right) x - \frac{1}{2j} \operatorname{cotgh} \frac{1}{2j} x \right] = \\ &= \lim_{x \rightarrow \infty} \left[\left(1 + \frac{1}{2j}\right) \frac{e^{\left(1 + \frac{1}{2j}\right)x} + e^{-\left(1 + \frac{1}{2j}\right)x}}{e^{\left(1 + \frac{1}{2j}\right)x} - e^{-\left(1 + \frac{1}{2j}\right)x}} - \frac{1}{2j} \frac{e^{\frac{1}{2j}x} + e^{-\frac{1}{2j}x}}{e^{\frac{1}{2j}x} - e^{-\frac{1}{2j}x}} \right] = \end{aligned}$$

per $X \rightarrow \infty$ gli esponenziali con gli argomenti negativi vanno a zero, e quindi le due frazioni vanno a 1, e il limite fa 1.

Per studiare invece l'andamento per $X \rightarrow 0$ possiamo sfruttare di nuovo lo sviluppo in serie della cotangente iperbolica :

$$\lim_{x \rightarrow 0} \operatorname{cotgh} x = \frac{1}{x} + \frac{x}{3} + \dots$$

da cui

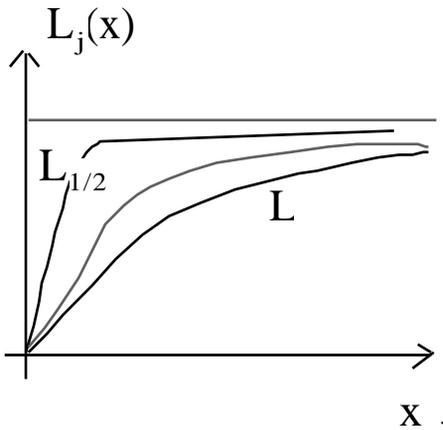
$$\begin{aligned} \lim_{x \rightarrow 0} L_j(x) &= \lim_{x \rightarrow 0} \left[\frac{2j+1}{2j} \operatorname{cotgh} \left(\frac{2j+1}{2j}\right) x - \frac{1}{2j} \operatorname{cotgh} \frac{1}{2j} x \right] = \\ &= \frac{2j+1}{2j} \left[\frac{2j}{(2j+1)x} + \frac{1}{3} \frac{(2j+1)x}{2j} \right] - \frac{1}{2j} \left[\frac{2j}{x} + \frac{1}{3} \frac{x}{2j} \right] = \\ &= \left[\frac{1}{x} + \frac{1}{3} \frac{(2j+1)^2 x}{4j^2} \right] - \left[\frac{1}{x} + \frac{1}{3} \frac{x}{4j^2} \right] = \frac{x}{3} \frac{(2j+1)^2 - 1}{4j^2} = \\ &= \frac{x}{3} \frac{4j^2 + 4j + 1 - 1}{4j^2} = \frac{x}{3} \frac{j^2 + j}{j^2} = \frac{x}{3} \left(1 + \frac{1}{j}\right). \end{aligned}$$

Riassumendo, il comportamento della funzione di Langevin per $X \rightarrow 0$ dipende da j :

$$\lim_{x \rightarrow 0} L_j(x) = \frac{x}{3} \left(1 + \frac{1}{j}\right).$$

Dunque va a zero linearmente, con una pendenza che dipende da j : se $j \rightarrow \infty$, la pendenza tende a 1/3, mentre se $j=1/2$ la pendenza vale 1 (arriviamo alle stesse conclusioni se mandiamo a zero le due espressioni per la funzione di Langevin con $j=1/2$ e $j=1/2$ trovate prima).

Graficamente, al variare di j otteniamo una serie di curve, tutte contenute tra quella con $j=1$ e $j=1/2$:



Suscettività paramagnetica

A questo punto possiamo scrivere il valor medio di μ come il prodotto di μ per la funzione di Langevin, dove abbiamo sostituito a X la sua espressione originaria :

$$\langle \mu \rangle = \frac{1}{3} \left(1 + \frac{1}{j} \right) \frac{\mu^2 H}{K T}.$$

Se moltiplichiamo questo momento magnetico medio degli atomi, per il numero di atomi contenuti nel campione di sostanza in esame, otteniamo il momento magnetico della sostanza. Se poi dividiamo per il (deriviamo rispetto al) campo magnetico esterno H , otteniamo la suscettività paramagnetica, e cioè il rapporto tra la magnetizzazione del sistema (momento magnetico totale) e il campo magnetico esterno :

$$\frac{M}{H} = \frac{1}{3} \left(1 + \frac{1}{j} \right) \frac{N \mu^2}{K T} \quad (\text{suscettività paramagnetica}) \text{ (legge di Curie)}.$$

(più avanti però il prof dice che la suscettività è la derivata rispetto al campo magnetico)

Abbiamo utilizzato l'espressione della funzione di Langevin a grandi X , e quindi questa formula è valida per piccoli valori del campo magnetico, o per valori della temperatura abbastanza grandi.

Invece, per campi magnetici forti, o per temperature molto basse, otteniamo una saturazione, cioè il momento magnetico di ogni atomo coincide con quello medio.

Infatti la funzione di Langevin tende a 1, e quindi si ha

$$\frac{\langle \mu \rangle}{\mu} = 1 \quad \frac{M}{H} = \frac{N \langle \mu \rangle}{H} = \frac{N \mu}{H}.$$

Notiamo che $N \mu$ è la massima magnetizzazione che può avere il sistema, infatti descrive il momento magnetico che si ottiene quando tutti i momenti magnetici delle N componenti del sistema sono orientati nella stessa direzione e quindi si sommano.

Calore specifico

Limitiamoci al caso più semplice in cui $j=1/2$ (il prof dice «caso di ‘spin 1/2’»).
 In questo caso abbiamo visto che la funzione di Langevin è :

$$L_{1/2}(x) = \operatorname{tgh} x = \operatorname{tgh} \frac{\mu H}{K T}.$$

Per calcolare il calore specifico abbiamo bisogno dell'energia media per componente.

L'energia del nostro modello consiste nella sola energia magnetica, e l'energia magnetica è data in generale dal prodotto del momento magnetico per il campo magnetico.

Allora moltiplichiamo il momento magnetico medio per il campo magnetico :

$$\langle E \rangle = \langle \mu \rangle H = \mu L_{1/2}(x) H = - \mu H \operatorname{tgh} \frac{\mu H}{K T}$$

(?) perplessità sul segno, ma deve essere così, confrontando con i conti successivi!).

Derivando rispetto alla temperatura (ricordando che $\frac{d}{dx} \operatorname{tgh} x = \frac{1}{\cosh^2 x}$) e moltiplicando per il numero di

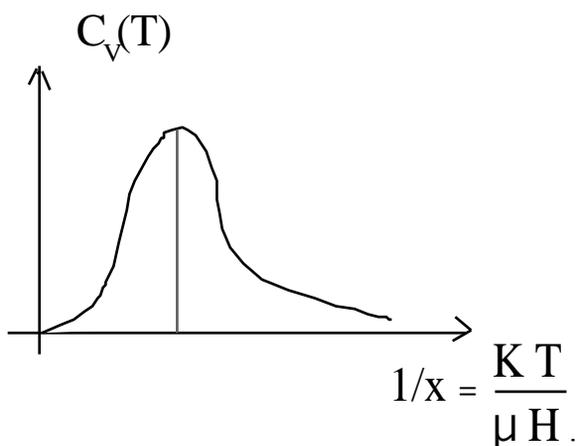
Avogadro \mathcal{N} otteniamo il calore specifico :

$$C_v = \mathcal{N} \frac{\mu^2 H^2}{K T^2} \frac{1}{\cosh^2 x}$$

da cui, moltiplicando e dividendo per il numero totale di atomi facciamo comparire il numero di moli, che se consideriamo il calore specifico molare, vale 1 :

$$C_v = \frac{\mu^2 H^2}{K T^2} N \frac{1}{\cosh^2 x}.$$

Studiamo l'andamento di questo calore specifico in funzione della temperatura è :



Da questo andamento del calore specifico dipende tutta la fisica dei sali paramagnetici.

Studiamo il comportamento al limite di questa funzione.

a) Per $T \rightarrow \infty$

Per alte temperature la X tende a zero, e quindi il coseno iperbolico tende a 1.

Allora si ha

$$\lim_{T \rightarrow \infty} C_v(T) = \frac{\mu^2 H^2}{K T^2}$$

b) per $T \rightarrow 0$

A basse temperature la X diverge.

In tal caso il coseno iperbolico tende ad un esponenziale, come si vede ricordando che

$$\cosh x = \frac{e^x + e^{-x}}{2}$$

e notando che per X che diverge il secondo esponenziale si annulla.

Allora si ha :

$$\lim_{T \rightarrow 0} C_v(T) = \frac{4 \mu^2 H^2}{K^2 T^2} e^{-2 \frac{\mu H}{KT}}$$

Adesso abbiamo le nozioni necessarie per dare una spiegazione fisica del fatto che il calore specifico va a zero per $T \rightarrow 0$.

Scriviamo l'espressione dell'entropia :

$$S = K \ln W.$$

Se andiamo allo zero assoluto, W vale 1, perché c'è un solo modo di realizzare lo stato microscopico.

Tra l'altro questo è vero per qualunque sistema : un sistema di bosoni allo zero assoluto è tale che tutte le componenti stanno nello stato fondamentale; invece un sistema di fermioni allo zero assoluto è tale che (per il principio di Pauli) tutti i livelli disponibili sono riempiti con una componente per livello, quindi per entrambi il modo di realizzare il microstato è 1.

Allora allo zero assoluto l'entropia è zero, per tutti i sistemi.

In maniera più rigorosa, poiché l'entropia è nota a meno di una costante, dobbiamo dire che l'entropia allo zero assoluto è uguale per tutti i sistemi. Se usiamo l'espressione appena vista per l'entropia, stiamo implicitamente scegliendo come zero dell'entropia questo valore allo zero assoluto, comune a tutti i sistemi.

Questa è la cosiddetta '**terza legge della termodinamica**'.

Questo fatto porta come conseguenza che il calore specifico deve andare a zero per $T \rightarrow 0$.

Infatti, per definizione di entropia (integrale di Clausius), si ha :

$$S(T) - S(0) = \int_0^T \frac{C_v(T')}{T'} dT'$$

Poiché nel limite inferiore ($T=0$) il denominatore tende a far divergere l'integrando, il calore specifico deve andare a zero più velocemente di T per garantire che l'integrale, e quindi la differenza di entropia, sia finita.

Variazione di entropia

Visto che ci siamo procurati la forma esplicita del calore specifico in funzione della temperatura, ci possiamo calcolare la variazione di entropia dallo zero assoluto fino a temperatura qualunque, per il particolare sistema che stiamo considerando.

In particolare, calcoliamo la variazione di entropia dallo zero assoluto fino a temperatura infinita :

$$S = S(\infty) - S(0) = \int_0^\infty \frac{C_v(T')}{T'} dT'$$

integrando la funzione che abbiamo trovato (il prof dà direttamente il risultato, dice che si fa per parti, tenendo conto che $1/\cosh^2$ è il differenziale della tangente iperbolica, e tenendo conto del cambio di variabile a X) si ha :

$$S = K N \ln 2 - 0 = K \ln 2^N = S(\infty)$$

(ricordiamo che abbiamo posto per convenzione che allo zero assoluto l'entropia è zero).

Allora, confrontando questo risultato con la formula generale per l'entropia

$$S = K \ln W$$

concludiamo che per il nostro sistema si ha

$$W = 2^N.$$

Questo fatto è coerente con i principi della meccanica statistica.

Infatti se consideriamo che gli atomi hanno spin $1/2$, ciascuno degli atomi si può mettere in due possibili stati, indipendentemente l'uno dall'altro, dando luogo ad un W pari a 2^N .

In quest'ottica possiamo anche dare una giustificazione del perché il calore specifico tende a zero per $T \rightarrow \infty$.

Infatti il calore specifico descrive la capacità del sistema di assorbire energia.

A temperatura infinita, tutti i livelli sono egualmente popolati, infatti il peso statistico è lo stesso per tutti i livelli. Allora il sistema non ha modo di guadagnare energia, e quindi il calore specifico tende a zero.

Viceversa, tende a zero anche per $T \rightarrow 0$ perché per temperature abbastanza piccole, il $K T$ è talmente piccolo, che nessuna componente è in grado di passare dallo stato fondamentale (a cui si trova, nei pressi dello zero assoluto), al primo stato eccitato.

La cosa interessante è studiare il massimo del calore specifico.

Il massimo del campo magnetico dipende dalla temperatura e dal campo magnetico esterno.
In altre parole il massimo del calore specifico si ha per un particolare valore

$$= \frac{K T}{\mu H}.$$

Notiamo che, a causa della relazione che abbiamo trovato tra la variazione di entropia e l'integrale del calore specifico, e a causa di questa forma piccata del calore specifico, possiamo concludere che il grosso della variazione di entropia avviene, fissato il campo magnetico, attorno alla temperatura in corrispondenza del massimo.

Dispositivi criogenici di demagnetizzazione adiabatica

Sfruttando questa caratteristica si possono usare i sali paramagnetici per costruire dei dispositivi criogenici molto efficienti.

Infatti supponiamo di applicare un certo campo magnetico e di aspettare che il sistema raggiunga l'equilibrio. A quel punto, impedendo che il sistema scambi calore con l'esterno (cioè adiabaticamente), eliminiamo il campo magnetico.

Se il sistema è isolato, l'entropia non può cambiare, e quindi nemmeno la posizione del massimo (cioè il valore di T).

((?) io non ho capito perché il massimo non può cambiare. Forse c'entra il fatto che la variazione di entropia è data soprattutto dall'integrazione attorno al massimo, ma non mi convince).

Affinché il valore di T non cambi portando a zero il campo magnetico, deve andare a zero anche la temperatura.

• Ferromagnetismo

Riassunto del paramagnetismo

Abbiamo descritto il comportamento dei materiali paramagnetici usando un modello fatto da tanti momenti magnetici indipendenti.

Applicando un campo magnetico si produce un ordinamento all'interno del solido, e quindi una certa magnetizzazione.

Il valore di questa magnetizzazione è regolato, oltre che dal campo magnetico applicato dall'esterno, dalla temperatura.

Infatti diverse distribuzioni dei vari stati di energia in presenza di un campo magnetico comportano un diverso valore della componente del momento magnetico medio nella direzione del campo magnetico applicato.

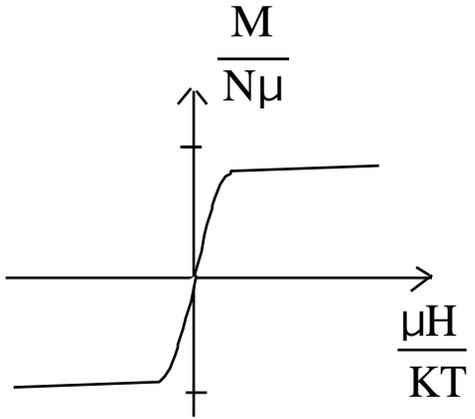
Una descrizione del fenomeno della magnetizzazione, nel caso che il (numero quantico associato al modulo quadro del) momento angolare di ogni 'atomo' valga $j=1/2$, è descritta dalla relazione

$$\frac{M}{H} = \frac{1}{3} \left(1 + \frac{1}{j} \right) \frac{N \mu^2}{K T}$$

ossia

$$\frac{M}{N\mu} = \frac{1}{3} \left(1 + \frac{1}{j} \right) \frac{\mu H}{KT} = L_{1/2}(x)$$

e quindi una rappresentazione grafica è data dal grafico della funzione di Langevin :

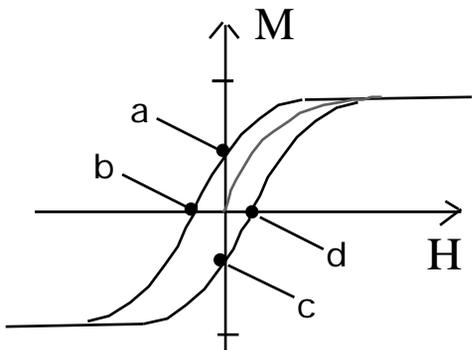


Notare che prima abbiamo considerato solo campi magnetici positivi, ma se sono negativi le cose sono simmetriche.

Vediamo come la saturazione si raggiunge sia quando il campo magnetico è abbastanza alto, sia quando la temperatura è abbastanza bassa.

Questo effetto di ‘ordinamento’ introdotto dall’applicazione del campo magnetico, è più complesso in altri tipi di materiali (cobalto, nickel e ferro e loro composti) che presentano il fenomeno del ferromagnetismo.

Questo fenomeno è descritto dal seguente grafico, che descrive l’andamento del momento magnetico totale M in funzione del campo magnetico H applicato dall’esterno :



Ciclo di isteresi

La curva tratteggiata è chiamata ‘curva di prima magnetizzazione’, e descrive il comportamento del momento magnetico della sostanza quando le si applica un campo magnetico ‘per la prima volta’.

Una volta raggiunta la saturazione (condizione in cui il momento magnetico totale non aumenta, pur aumentando il campo magnetico esterno), se si comincia a diminuire il campo, il sistema ‘percorre’ la parte superiore del grafico, e quindi vediamo che riportando a zero il campo, il sistema conserva una certa magnetizzazione (punto a).

Se si comincia ad applicare un campo magnetico nell’altra direzione (campo negativo) si può riportare a zero la magnetizzazione del sistema (punto b) : il valore del campo necessario a questa operazione si chiama ‘campo coercitivo’.

Se si aumenta ulteriormente il campo nella direzione ‘negativa’, si ottiene di nuovo una saturazione. Se poi questo

campo viene riportato a zero, il sistema percorre la parte inferiore del grafico, e di nuovo conserva una certa magnetizzazione, questa volta negativa (punto c). Per riportare a zero la magnetizzazione si può applicare un campo coercitivo, questa volta positivo (punto d).

Aumentando ancora il campo si ottiene di nuovo una saturazione, completando così il cosiddetto ‘ciclo di isteresi’.

Alla base di questo comportamento, e a differenza col fenomeno del paramagnetismo, tra i momenti magnetici degli atomi che formano questo tipo di sostanze c’è una certa interazione (il prof dice «interazione tra i vari spettri»). Dunque il fenomeno della magnetizzazione assume un *carattere cooperativo*.

Questo fenomeno è complicato, perché non è un fenomeno di equilibrio, e non è conservativo.

Infatti

- il fenomeno **non è di equilibrio** perché, muovendosi lungo il ciclo di isteresi, in corrispondenza di un certo valore del campo magnetico ci sono due valori della magnetizzazione, che corrispondono ai due diversi modi in cui raggiungo quello stato (venendo dalla saturazione, o venendo da valori opposti del campo magnetico).

A questo riguardo dobbiamo dire che per i ‘sistemi magnetici’ lo stato termodinamico deve essere descritto oltre che dai soliti parametri di temperatura, pressione, volume e numero di particelle, anche dal momento magnetico.

Nel nostro caso dunque non è definita una delle variabili che assegnano l’equilibrio.

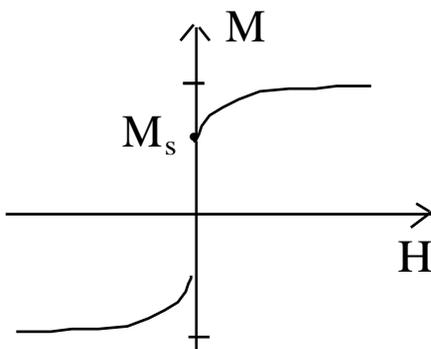
- il fenomeno **non è conservativo**, infatti, siccome il prodotto (scalare) tra momento magnetico e campo magnetico fornisce l’energia magnetica, se si descrive un ciclo di isteresi, l’area racchiusa rappresenta l’energia dissipata (sotto forma di calore).

Dunque percorrere il ciclo di isteresi è una trasformazione non reversibile.

Modello microscopico : domini di Weiss

Un modello microscopico che dia conto di questo fenomeno è dovuto a Weiss.

Questi suppose che il sistema fosse costituito da tante regioni, dette ‘domini di Weiss’, che presentano una certa magnetizzazione spontanea M_s , ma che per il resto hanno un andamento simile a quello dei sistemi paramagnetici, e cioè con un fenomeno di saturazione ma con un comportamento ‘conservativo’ (non c’è area racchiusa) e ‘di equilibrio’ (per ogni valore di H c’è un unico valore di M) :



All’interno del solido ci sono tante di queste regioni (domini), la cui dimensione, e quindi il cui numero, varia al variare del campo magnetico.

Creare una ‘parete’ tra due domini magnetizzati diversamente comporta un certo dispendio di energia.

Allora l’irreversibilità nasce dalla modifica della configurazione dei domini al variare del campo magnetico.

Questo descrive anche una certa relazione tra i domini. Infatti non posso 'ridurre a zero' un dominio senza farne crescere contemporaneamente un altro, oppure non posso modificare il numero di domini senza modificare il numero di 'pareti' tra di essi.

Sono questo tipo di meccanismi che rendono il ciclo di isteresi di tutto il sistema irreversibile.

Descrivere in maniera dettagliata come questo modello microscopico riesce a dare conto dell'andamento macroscopico del sistema è una cosa complicata.

Vogliamo dunque studiare più approfonditamente il comportamento dei singoli domini di Weiss.

Temperatura di Curie

Il fenomeno del ferromagnetismo presenta una temperatura critica, detta 'temperatura di Curie (Pierre, il marito di Marie) (dell'ordine di grandezza di 1000 °K) al di sopra della quale il ciclo di isteresi sparisce, spariscono i domini, e il sistema esibisce un comportamento paramagnetico.

In particolare sparisce la magnetizzazione spontanea, cioè portando a zero il campo magnetico va a zero anche il momento magnetico.

Questo fatto comporta che la suscettibilità (il rapporto tra momento magnetico del sistema e campo magnetico esterno) presenta una discontinuità.

La suscettività di un sistema paramagnetico, come abbiamo visto, quando il campo magnetico va a zero, tende a un valore finito.

Se prendiamo per esempio il caso $j=1/2$; si ha, ad alte temperature (o a campi bassi) :

$$M = N \mu \tanh x \quad N \mu x = N \mu \frac{\mu H}{K T}$$

vediamo che la suscettività, per H che tende a zero, tende al valore finito $N \mu^2/K T$.

Invece, come vedremo più approfonditamente in seguito, a (temperature al di sotto della) temperatura critica di Curie, per i domini ferromagnetici la suscettibilità magnetica va a zero.

Studio dei domini di Weiss

L'ipotesi di Weiss consiste dunque nel supporre che il comportamento ferromagnetico nasce dall'interazione tra i momenti magnetici degli atomi.

In elettromagnetismo si descrive l'interazione tra i momenti magnetici introducendo un campo interno (vedi teoria della costante dielettrica).

Per descrivere ad esempio l'effetto di un campo elettrico, non si può tenere conto solo dell'effetto del campo sul singolo momento di dipolo (del singolo atomo), ma si deve tenere conto anche di un 'campo interno' Infatti il campo elettrico esterno agisce anche sugli altri atomi, facendo comparire su di essi dei momenti di dipolo, che a loro volta creano un campo, il campo interno appunto, che agisce sul dipolo dell'atomo in esame.

L'ipotesi di Weiss è simile, e cioè che l'effetto dell'accoppiamento tra i momenti magnetici potesse essere descritto attraverso un campo interno.

L'ipotesi più semplice è che questo campo interno sia proporzionale alla magnetizzazione.

Allora supponiamo che la relazione tra il momento magnetico e il campo magnetico sia ancora quella utilizzata per

le sostanze paramagnetiche, solo che ora ciò che determina la magnetizzazione non è il solo campo esterno, ma anche un campo interno, che è proporzionale a sua volta alla magnetizzazione :

$$H_i \equiv M.$$

Per semplicità ci limiteremo a trattare il caso in cui il momento angolare è $j=1/2$, in modo che la curva della magnetizzazione del sistema in funzione del campo magnetico sia la tangente iperbolica.

Quindi la relazione che governa il ferromagnetismo, e dalla quale vogliamo 'tirare fuori' il ciclo di isteresi è

$$M = N \mu \tanh \frac{\mu (H + M)}{K T}.$$

Ricordiamo che per le sostanze paramagnetiche avevamo ricavato la formula analoga a questa in base a considerazioni statistiche.

Dunque per le sostanze ferromagnetiche supponiamo un'analogia, ma al campo magnetico 'esterno' sommiamo il 'campo interno' M , dove K è una costante che descrive l'interazione tra i momenti magnetici delle componenti del sistema (atomi).

Se per le sostanze paramagnetiche (l'analogia di) questa forniva esplicitamente il momento magnetico in funzione del campo magnetico e della temperatura, adesso si tratta di un'equazione in M .

Magnetizzazione spontanea

Osserviamo che ci sono dei valori di M che soddisfano questa equazione anche se il campo magnetico H è nullo. Questo dà conto del fenomeno della magnetizzazione spontanea, e cioè del fatto che le sostanze ferromagnetiche manifestano un momento magnetico anche in assenza di campo magnetico.

Per studiare la 'caratteristica fondamentale' di questa curva dobbiamo quindi vedere quando è possibile risolvere quest'equazione ponendo $H=0$, cioè studiare la magnetizzazione spontanea.

Notiamo che posto $H=0$, non a tutte le temperature l'equazione in M ha soluzione non nulla.

Esiste una temperatura critica al di sopra della quale solo il valore nullo di M soddisfa l'equazione e quindi non c'è più magnetizzazione spontanea.

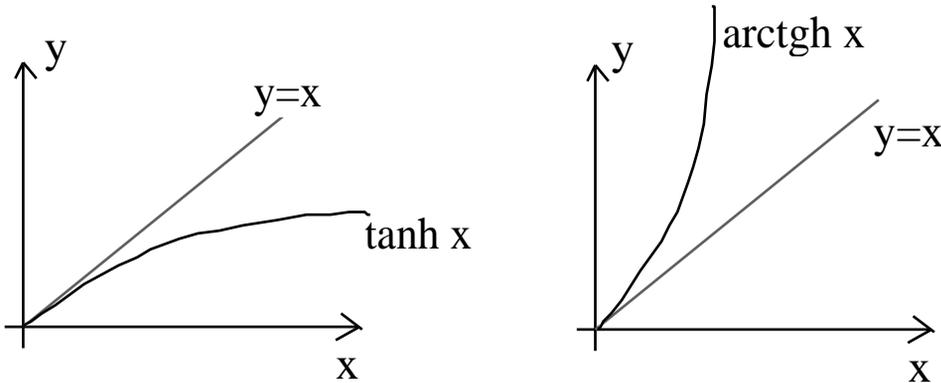
Infatti, esplicitando $K T$ dall'equazione per $H=0$ abbiamo

$$\frac{M}{N \mu} = \tanh \frac{\mu M}{K T}$$

$$\operatorname{arctgh} \frac{M}{N \mu} = \frac{\mu M}{K T}$$

$$K T = \frac{\mu M}{\operatorname{arctgh} \frac{M}{N \mu}}.$$

Ma l'arcotangente iperbolica (l'inversa della tangente iperbolica) è sempre maggiore del suo argomento, come è facile vedere da un grafico (basta capovolgere il grafico della tangente iperbolica, tenendo inoltre presente che per l'argomento che tende a zero la tangente iperbolica si può approssimare col suo argomento (basta fare uno sviluppo in serie) :



(notiamo che quando abbiamo disegnato il grafico della funzione di Langevin per $j=1/2$, e quindi quello per la suscettività, abbiamo deformato questo grafico, per farci entrare anche gli altri casi, e per accentuarne il comportamento; possiamo dire che in quell'occasione abbiamo 'riscaldato' le unità di misura sui due assi).

Allora possiamo scrivere

$$K T = \frac{\mu M}{\operatorname{arctgh} \frac{M}{N \mu}} < \frac{\mu M}{\frac{M}{N \mu}}$$

$$K T < \mu^2 N.$$

Questa è dunque una condizione affinché l'equazione abbia soluzione.

Abbiamo quindi tirato fuori la temperatura critica :

$$T_c \equiv \frac{N \mu^2}{K} \quad (\text{temperatura di Curie}).$$

Al di sopra di questa temperatura l'equazione per M ad $H=0$ non può avere soluzione, se non la soluzione nulla (infatti per $M=0$ si ha una forma indeterminata, che può soddisfare la disuguaglianza per $K T$).

Questo fisicamente significa che per temperature superiori alla temperatura di Curie non si osserva più magnetizzazione spontanea.

A questo punto calcoliamo un'espressione della magnetizzazione spontanea, cioè risolviamo l'equazione per M con $H=0$. Nello scrivere l'equazione utilizziamo l'espressione della temperatura di Curie che abbiamo appena trovato :

$$\frac{M_s}{N \mu} = \tanh \frac{\mu M_s}{K T}$$

$$\frac{M_s}{N \mu} = \tanh \left(\frac{M_s}{N \mu} \frac{T_C}{T} \right)$$

e, posto $y \equiv \frac{M_s}{N \mu}$

$$y = \tanh \left(y \frac{T_C}{T} \right).$$

Attenzione, ricordiamo che stiamo studiando un singolo dominio.

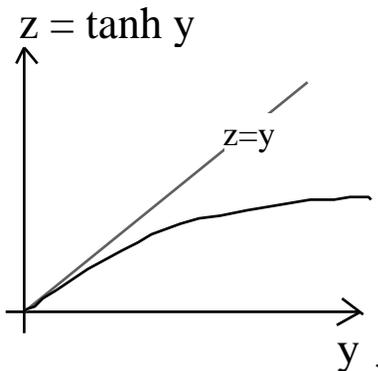
Quindi questa equazione fornisce la magnetizzazione spontanea di un singolo dominio!

Sebbene questo risultato sta alla base della magnetizzazione spontanea di tutto il sistema, abbiamo detto che è al quanto complicato ricavarla.

Ad esempio notiamo che per un singolo dominio abbiamo potuto applicare le leggi della meccanica statistica, che si applicano a stati di equilibrio, perché un singolo dominio sta in stati di equilibrio. Invece il sistema totale, come abbiamo visto, non assume stati di equilibrio.

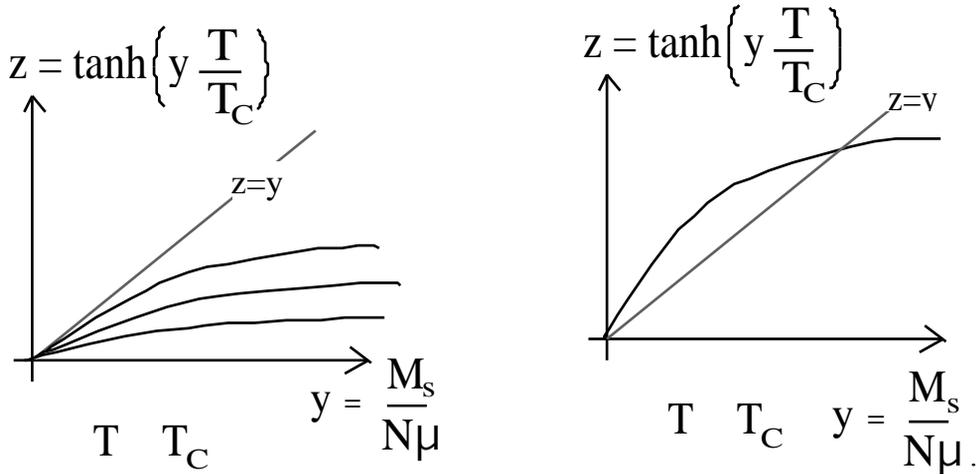
Vediamo che si tratta di un'equazione trascendente (l'incognita compare sotto tangente iperbolica), quindi la affrontiamo per via grafica.

Ricordiamo che la funzione $\tanh x$ ha un andamento a zero uguale al suo argomento, ossia 'si appoggia' alla bisettrice primo e terzo quadrante

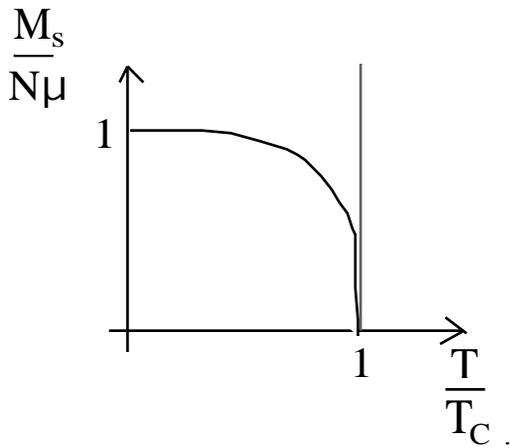


Quindi nel nostro caso tutto dipende dal rapporto T_C/T .

Se questo rapporto è minore o uguale a 1, cioè per temperature maggiori o uguali alla temperatura critica di Curie, si ha solo la soluzione nulla, mentre solo se $T < T_C$ si può avere una soluzione non nulla :



Mano a mano che la temperatura (minore di T_C) cresce, la soluzione diventa sempre più piccola, fino ad annullarsi per $T=T_C$. Quindi un grafico della magnetizzazione spontanea deve essere del tipo :



Allo zero assoluto la magnetizzazione spontanea coincide con la magnetizzazione massima : tutti i momenti magnetici sono tutti paralleli.

Aumentando la temperatura la magnetizzazione spontanea tende a diminuire, fino a scomparire alla temperatura critica.

Confrontando questo grafico con i valori sperimentali della magnetizzazione spontanea di ferro, nickel e cobalto, abbiamo piena aderenza (vedi Wannier pag 98), e quindi la teoria di Weiss è una teoria ‘che funziona’.

A scanso di equivoci ripetiamo che i dati sperimentali sono relativi a tutto il sistema, mentre questi risultati teorici sono relativi al singolo dominio di Weiss.

Tuttavia la magnetizzazione spontanea è la stessa per tutti i singoli domini, ed è quindi uguale a quella di tutto il sistema.

Per il sistema totale si ha poi la ‘comparsa’ del ciclo di isteresi, il quale ‘nasce’ dalla distribuzione dei domini e delle pareti tra di essi.

La teoria di come a partire dai singoli domini si possa ricostruire il ciclo di isteresi è dovuta a Landau.

Accenniamo soltanto al fatto che il momento magnetico di ogni dominio non è lo stesso, perché dipende dal volume, e quindi dal numero di atomi.

Poi ogni dominio avrà un momento magnetico orientato diversamente.

Andamento della magnetizzazione spontanea attorno alla temperatura di Curie

Vediamo come il grafico della magnetizzazione spontanea presenta una tangente verticale quando la temperatura tende alla temperatura di Curie.

Cerchiamo la legge con cui la magnetizzazione spontanea si annulla quando $T \rightarrow T_C$.

Partiamo dall'equazione per M_s :

$$K T = \frac{\mu M_s}{\operatorname{arctgh} \frac{M_s}{N \mu}}$$

Poiché M_s sta tendendo a zero possiamo sviluppare in serie l'arcotangente iperbolico :

$$K T = \frac{\mu M_s}{\frac{M_s}{N \mu} + \frac{1}{3} \left(\frac{M_s}{N \mu} \right)^3}$$

dalla definizione di temperatura di Curie $T_C \equiv \frac{N \mu^2}{K}$ si ha $\frac{K T_C}{N \mu^2} = 1$ e quindi

$$K T = \frac{\frac{K M_s T_C}{N \mu}}{\frac{M_s}{N \mu} + \frac{1}{3} \left(\frac{M_s}{N \mu} \right)^3}$$

$$\frac{T}{T_C} = \frac{1}{1 + \frac{1}{3} \left(\frac{M_s}{N \mu} \right)^2}$$

$$\frac{M_s}{N \mu} = 3 \sqrt{\frac{T_C}{T} - 1}$$

che ci dice che la magnetizzazione spontanea va a zero come la radice quadrata della temperatura, quando questa tende alla temperatura spontanea.

Commenti

C'è tutta una classe di fenomeni di cui quello che abbiamo studiato può essere considerato un paradigma.

La magnetizzazione è un parametro termodinamico che descrive 'l'ordine degli spin'.

Ci possono essere altri parametri che descrivono 'l'ordine' di qualche altra cosa.

Si può formulare una teoria termodinamica delle transizioni di fase in termini di questo parametro, che viene detto 'parametro d'ordine' (questa teoria è dovuta a Landau).

Quella che abbiamo descritto è una 'teoria di campo medio', infatti abbiamo descritto la 'cooperazione' tra gli spin con un campo medio (il campo interno), proporzionale al parametro d'ordine.

La legge con cui va a zero il parametro d'ordine quando ci si avvicina allo stato critico, è caratteristica di questa teoria.

In genere la legge di radice è tipica di una teoria di campo medio.
(vedi anche superconduttori)

Un altro esempio di parametro d'ordine si ha studiando le leghe, nelle quali alcuni atomi possono sostituire degli altri, oppure ci possono essere strutture reticolari (classi cristalline) diverse. Per esempio un atomo può stare con una certa probabilità in una posizione piuttosto che in un'altra.

Allora si può definire un ordine utilizzando la probabilità che un atomo stia in una certa posizione piuttosto che in un'altra.

Comportamento al di sopra della temperatura critica

Vogliamo studiare il comportamento della magnetizzazione al di sopra della temperatura critica.

Poiché sappiamo che per $H=0$ al di sopra della temperatura critica la magnetizzazione è $s=0$, utilizziamo l'equazione più generale in cui compare anche H :

$$M = N \mu \tanh \frac{\mu (H + M)}{K T}.$$

Si tratta di un'equazione trascendente.

Per semplificare le cose, supponiamo che la temperatura sia abbastanza alta, o il campo abbastanza basso, da rendere piccolo l'argomento della tangente iperbolica, il modo da svilupparla in serie (questa approssimazione è valida anche per campi magnetici abbastanza grandi, perché la temperatura critica è molto grande, in genere dell'ordine di 1000 °K).

Arrestando lo sviluppo in serie al prim'ordine, in pratica sostituiamo la tangente iperbolica col suo argomento :

$$M = N \mu \frac{\mu (H + M)}{K T}$$

$$M = \frac{N \mu^2 H}{K T} + \frac{N \mu^2 M}{K T}$$

ricordando che $\frac{K T_c}{N \mu^2}$ si ha

$$M = \frac{N \mu^2 H}{K T} + \frac{T_c}{T} M$$

$$M \left(\frac{T - T_c}{T} \right) = \frac{N \mu^2 H}{K T}$$

$$M = \frac{N \mu^2 H}{K (T - T_C)}$$

da cui, derivando rispetto al campo magnetico, otteniamo la suscettività :

$$\frac{dM}{dH} = \frac{N \mu^2}{K (T - T_C)} \quad (\text{suscettività ferromagnetica}) \quad (\text{legge di Curie-Weiss}).$$

Abbiamo dunque un'andamento molto simile alla suscettività paramagnetica (legge di Curie) (vedi), ma con la temperatura 'riscalata' di T_C .

Dunque riusciamo a dare conto del fatto che le sostanze ferromagnetiche si comportano, a temperature superiori alla temperatura di Curie, come le sostanze paramagnetiche.

Notare che la suscettività diverge per $T \rightarrow T_C$.

Questo è coerente col comportamento che si ha poi a temperature minori della temperatura di Curie. Infatti al di sotto di T_C la curva di M in funzione di H ha pendenza verticale in zero.

Non compatibilità con la teoria classica

La teoria che abbiamo costruito fin qui è una teoria fenomenologica.

Infatti abbiamo descritto l'interazione tra i momenti magnetici con un campo interno, ottenendo dei risultati qualitativamente in accordo con l'esperienza.

Ma a priori non sappiamo quantificare il campo interno, cioè non sapremmo che valore dare alla costante .

Dobbiamo 'aggiustare' il valore di 'sui' dati sperimentali.

In particolare possiamo ricavare il valore di a partire da una misura sperimentale della temperatura critica T_C , e conoscendo il momento magnetico μ degli atomi che compongono la sostanza.

Otteniamo dei valori molto elevati : T_C si aggira sulle migliaia di °K, e quindi otteniamo per un ordine di grandezza di 10^4 .

Su basi classiche non si riesce a spiegare quest'ordine di grandezza così alto!

Infatti il campo interno dovrebbe descrivere l'interazione tra i momenti magnetici degli atomi.

Ma se andiamo a calcolare l'energia associata all'interazione tra i momenti magnetici atomici, considerando i valori tipici dei momenti magnetici atomici e delle distanze atomiche, non otterremo mai ordini di grandezza di 10^4 , ma da 6 a 8 ordini di grandezza in meno.

Tuttavia la teoria, qualitativamente, funziona.

Allora la spiegazione può essere che l'accoppiamento non è tra i momenti magnetici degli atomi (dipoli magnetici), ma tra qualcos'altro.

Heisenberg formulò una teoria, prettamente quantistica, che proponeva che l'accoppiamento fosse dovuto all'energia di scambio.

Studiando la struttura atomica abbiamo visto che, poiché la funzione d'onda degli elettroni deve essere

antisimmetrica (determinante di Slater), l'elemento di matrice dell'interazione coulombiana tra gli elettroni è formato da due termini, che abbiamo chiamato 'termine diretto' e 'termine di scambio' (vedi).

Nel termine di scambio compaiono gli spin degli elettroni; anzi si può descrivere come una costante moltiplicata per il prodotto scalare degli spin degli elettroni.

Possiamo infatti dire che se lo stato è di singoletto, e gli spin sono quindi antiparalleli, ha un segno, se lo stato è di tripletto, e gli spin sono paralleli, il contributo all'energia elettrostatica di interazione tra gli elettroni cambia segno.

Questa tra l'altro è la ragione della regola di Hund negli atomi, per cui gli stati ad energia più bassa (abbassamento dovuto all'energia elettrostatica residua) sono quelli con molteplicità di spin maggiore, e cambiando molteplicità di spin cambia l'energia.

le energie in gioco sono dell'ordine di grandezza dell'energia coulombiana.

Dunque non si tratta dell'interazione tra i momenti magnetici degli atomi, ma di interazione elettrone-elettrone, che è molto più forte, e il cui ordine di grandezza è in accordo con l'ordine di grandezza sperimentale di .

Ricordiamo che quando abbiamo studiato l'interazione spin-orbita, abbiamo trascurato, perchè appunto trascurabile, l'interazione tra i momenti magnetici degli elettroni nello stesso atomo. Weiss pensava addirittura di considerare l'interazione tra il momento magnetico degli atomi di due atomi diversi, che è ancora più piccola.

Dunque il ferromagnetismo trova il suo fondamento in una descrizione prettamente quantistica, che consiste nell'estensione al caso dei solidi del termine di scambio.

Consideriamo cioè il termine di scambio dell'interazione coulombiana tra gli elettroni del metallo.

Per certi metalli questo termine di scambio è così grosso che da origine ai fenomeni del ferromagnetismo.

Modello di Ising

La teoria di Weiss è dunque una teoria fenomenologica.

In base alle ipotesi di Heisenberg, possiamo sviluppare un modello microscopico che dia conto del ferromagnetismo.

Non descriveremo il modello nei dettagli, ma faremo solo vedere come a partire da questo modello si può ricavare l'approssimazione del campo medio, che prima abbiamo introdotto 'intuitivamente'.

Dunque vogliamo costruire la relazione tra magnetizzazione e campo magnetico, su basi microscopiche, attraverso un'Hamiltoniana.

Sarà un'Hamiltoniana che tiene conto solo dell'interazione tra gli spin, e quindi che riguarda solo alcuni gradi di libertà del sistema.

Il termine di scambio tra ogni coppia di componenti microscopiche (interazione tra gli spin) lo possiamo descrivere come una costante \mathbf{J} che moltiplica il prodotto scalare tra i momenti (magnetici) di spin :

$$\mathbf{J} \vec{s}_1 \cdot \vec{s}_2$$

Considereremo come Hamiltoniana del sistema la seguente forma semplificata :

$$U = -J \sum_{\langle i,k \rangle} s_i s_k - \mu H \sum_i s_i \quad (\text{Hamiltoniana di Ising})$$

nella quale l'interazione tra gli spin è descritta solo dalla proiezione degli spin nella direzione del campo magnetico.

Nel caso degli elettroni lo spin è $1/2$, e supponiamo che il campo magnetico sia lungo Z , quindi in quest'Hamiltoniana comparirà solo S_z .

Questa forma approssimata non tiene conto di alcune cose di cui parleremo in seguito.

Brevemente diciamo che in realtà il prodotto tra gli spin nel primo termine dovrebbe essere un prodotto scalare tra vettori.

E' vero che se scrivessimo $\langle S_x \rangle = \langle S_y \rangle = \langle S_z \rangle$ il valore di aspettazione sarebbe nullo.

Tuttavia la nostra approssimazione non tiene conto di certe eccitazioni del sistema.

Ad esempio, per i sistemi di spin esistono delle eccitazioni in cui gli spin formano delle onde, nel senso che ciascuno spin, considerato come un vettore classico, può *precedere* attorno alla direzione di Z .

Seguendo questa precessione passando da un sito all'altro, crea un'onda, che si propaga all'interno del reticolo.

Queste si chiamano onde di spin, che possono essere quantizzate, e danno origine a delle eccitazioni elementari dei sistemi magnetici che si chiamano **magnoni**.

Inoltre facciamo l'ipotesi di interazione ai primi vicini.

Il significato delle parentesi attorno agli indici della prima sommatoria è appunto quello di sommare solo sugli indici dei siti contigui del reticolo cristallino.

Il secondo termine dell'Hamiltoniana rappresenta l'accoppiamento degli spin col campo magnetico.

Sebbene quest'Hamiltoniana sia semplificata, il suo studio è molto complicato.

Allora, anziché seguire la strada 'standard', e cioè in base all'Hamiltoniana calcolare la funzione di partizione, e da questa, passando ai logaritmi e facendo le derivate parziali, ottenere i vari parametri macroscopici, seguiamo una strada alternativa.

La strada alternativa consiste nell'introdurre le seguenti due probabilità :

- la probabilità che l'atomo in un certo sito si trovi con lo spin up

- la probabilità che l'atomo in quel sito abbia lo spin down.

Queste due probabilità sono date dal rapporto tra il numero di atomi con lo spin up o down rispettivamente, e il numero totale di atomi (oppure il numero per unità di volume con lo spin up o down e il numero di atomi per unità di volume) :

$$C_+ = \frac{N_+}{N} \quad C_- = \frac{N_-}{N}.$$

Si ha

$$C_+ + C_- = \frac{N_+ + N_-}{N} = \frac{N}{N} = 1.$$

Possiamo scrivere l'entropia in funzione di queste due probabilità. Infatti a suo tempo (parte mancante) abbiamo ottenuto un'espressione dell'entropia in funzione delle probabilità che siano occupati i vari livelli energetici del sistema (che qui sono solo due) :

$$S = -K N (C_+ \ln C_+ + C_- \ln C_-)$$

(questa è l'entropia per unità di volume, e N è il numero di atomi per unità di volume).

Inoltre posso scrivere anche l'energia totale :

$$U = -\frac{1}{2} N J (C_+^2 + C_-^2 - 2 C_- C_+) - N \mu H (C_+ - C_-)$$

dove J è il numero di primi vicini di ogni sito.

Il significato del primo termine di questa espressione è l'interazione spin-spin, infatti ogni coppia di componenti con entrambi gli spin up (la cui probabilità è C_+^2) contribuisce con $J/2$, così come ogni coppia di componenti con entrambi gli spin down (la cui probabilità è C_-^2); mentre invece le coppie con spin antiparalleli ha energia di interazione uguale ed opposta, e ci vuole un fattore 2 perchè conto sia le coppie in cui il primo spin è up e il secondo è down, sia quelle in cui il primo è down e il secondo è up.

Il secondo termine rappresenta l'interazione di ogni componente col campo magnetico. L'energia magnetica è il prodotto del momento magnetico per il campo magnetico. Il momento magnetico delle componenti con spin up è dato dal prodotto del momento magnetico massimo $N\mu$, moltiplicato per la 'probabilità di spin up' C_+ , e a questa sottraiamo l'energia delle componenti con spin down.

Queste espressioni dipendono dalla temperatura in modo implicito, in quanto le probabilità C_+ e C_- dipendono dalla temperatura.

Per esplicitare la dipendenza dell'entropia e dell'energia dalla temperatura, anziché esplicitare direttamente la dipendenza di C_+ e C_- dalla temperatura lo facciamo in maniera indiretta, esprimendo C_+ e C_- in funzione del momento magnetico totale (per unità di volume) M , il quale a sua volta dipende dalla temperatura.

Scriviamo la dipendenza di C_+ e C_- da M è :

$$C_+ = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{M}{N\mu} \right) \quad ; \quad C_- = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{M}{N\mu} \right)$$

Possiamo convincerci di queste relazioni notando che se tutte le componenti stanno con spin up, il momento magnetico totale (per unità di volume) è quello massimo, e cioè $N\mu$, e in tal caso si ha $C_+=1$ e $C_-=0$. Viceversa se tutte le componenti stanno con spin down.

Dunque sostituendo otteniamo le espressioni di entropia e energia totale in funzione del momento magnetico totale (per unità di volume) :

$$\begin{aligned} S &= -K N \left[\frac{1}{2} \left(1 + \frac{M}{N\mu} \right) \ln \frac{1}{2} \left(1 + \frac{M}{N\mu} \right) + \frac{1}{2} \left(1 - \frac{M}{N\mu} \right) \ln \frac{1}{2} \left(1 - \frac{M}{N\mu} \right) \right] = \\ &= -K N \left\{ \frac{1}{2} \left(1 + \frac{M}{N\mu} \right) \left[\ln \left(1 + \frac{M}{N\mu} \right) - \ln 2 \right] + \frac{1}{2} \left(1 - \frac{M}{N\mu} \right) \left[\ln \left(1 - \frac{M}{N\mu} \right) - \ln 2 \right] \right\} = \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &= K N \left[\frac{1}{2} \left(1 + \frac{M}{N\mu} \right) \ln 2 + \frac{1}{2} \left(1 - \frac{M}{N\mu} \right) \ln 2 - \right. \\
 &\quad \left. - \frac{1}{2} \left(1 + \frac{M}{N\mu} \right) \ln \left(1 + \frac{M}{N\mu} \right) - \frac{1}{2} \left(1 - \frac{M}{N\mu} \right) \ln \left(1 - \frac{M}{N\mu} \right) \right] = \\
 &= K N \left\{ \frac{1}{2} \ln 2 \left[\left(1 + \frac{M}{N\mu} \right) + \left(1 - \frac{M}{N\mu} \right) \right] - \right. \\
 &\quad \left. - \frac{1}{2} \left(1 + \frac{M}{N\mu} \right) \ln \left(1 + \frac{M}{N\mu} \right) - \frac{1}{2} \left(1 - \frac{M}{N\mu} \right) \ln \left(1 - \frac{M}{N\mu} \right) \right\} = \\
 S &= K N \left[\ln 2 - \frac{1}{2} \left(1 + \frac{M}{N\mu} \right) \ln \left(1 + \frac{M}{N\mu} \right) - \frac{1}{2} \left(1 - \frac{M}{N\mu} \right) \ln \left(1 - \frac{M}{N\mu} \right) \right].
 \end{aligned}$$

Analogamente, per l'energia totale si ha :

$$\begin{aligned}
 U &= -\frac{1}{2} N J \left[\frac{1}{4} \left(1 + \frac{2M}{N\mu} + \frac{M^2}{N^2\mu^2} \right) + \frac{1}{4} \left(1 - \frac{2M}{N\mu} + \frac{M^2}{N^2\mu^2} \right) - 2 \frac{1}{4} \left(1 - \frac{M}{N\mu} + \frac{M}{N\mu} - \frac{M^2}{N^2\mu^2} \right) \right] - \\
 &\quad - N \mu H \left[\frac{1}{2} \left(1 + \frac{M}{N\mu} \right) - \frac{1}{2} \left(1 - \frac{M}{N\mu} \right) \right] = \\
 &= -\frac{1}{8} N J \left(1 + \frac{2M}{N\mu} + \frac{M^2}{N^2\mu^2} + 1 - \frac{2M}{N\mu} + \frac{M^2}{N^2\mu^2} - 2 + \frac{2M^2}{N^2\mu^2} \right) - \frac{1}{2} N \mu H \frac{2M}{N\mu} = \\
 &= -\frac{1}{8} N J \frac{4M^2}{N^2\mu^2} - H M = \\
 U &= -\frac{1}{2} J \frac{M^2}{N\mu^2} - H M.
 \end{aligned}$$

Adesso possiamo esplicitare M .

A partire dalle espressioni di entropia e energia totale appena ottenute, scriviamo l'energia libera in funzione di M . Poiché stiamo all'equilibrio, imponiamo che l'energia libera sia minima, e quindi ricaviamo qual'è l'espressione di M che soddisfa tale condizione.

L'energia libera è

$$F = U - T S =$$

$$= -\frac{1}{2} J \frac{M^2}{N\mu^2} - H M - T K N \left[\ln 2 - \left(\frac{1}{2} + \frac{M}{2N\mu} \right) \ln \left(1 + \frac{M}{N\mu} \right) - \left(\frac{1}{2} - \frac{M}{2N\mu} \right) \ln \left(1 - \frac{M}{N\mu} \right) \right].$$

Adesso imponiamo che la derivata rispetto a M si annulli :

$$\begin{aligned} \frac{\partial F}{\partial M} &= \\ &= -\frac{1}{2} J 2 \frac{M}{N\mu^2} - H - T K N \left[-\frac{1}{2N\mu} \ln \left(1 + \frac{M}{N\mu} \right) - \left(\frac{1}{2} + \frac{M}{2N\mu} \right) \frac{1}{1 + \frac{M}{N\mu}} \frac{1}{N\mu} + \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{2N\mu} \ln \left(1 - \frac{M}{N\mu} \right) + \left(\frac{1}{2} - \frac{M}{2N\mu} \right) \frac{1}{1 - \frac{M}{N\mu}} \frac{1}{N\mu} \right] = \\ &= - J \frac{M}{N\mu^2} - H + T K N \frac{1}{2N\mu} \left[\ln \left(1 + \frac{M}{N\mu} \right) + 1 - \ln \left(1 - \frac{M}{N\mu} \right) - 1 \right] = \\ &= - J \frac{M}{N\mu^2} - H + T K \frac{1}{\mu} \ln \frac{N\mu + M}{N\mu - M} = \\ &= - J \frac{M}{N\mu^2} - H + T K \frac{1}{2\mu} \ln \frac{N\mu + M}{N\mu - M} = 0 \end{aligned}$$

da cui

$$T K \frac{1}{2\mu} \ln \frac{N\mu + M}{N\mu - M} = J \frac{M}{N\mu^2} + H$$

$$\ln \frac{N\mu + M}{N\mu - M} = \frac{2\mu}{K T} \left(\frac{J M}{N \mu^2} + H \right)$$

esponenziando

$$\frac{N\mu + M}{N\mu - M} = \exp\left[\frac{2\mu}{K T} \left(\frac{J M}{N \mu^2} + H\right)\right].$$

Con un pò di passaggi (da fare [...]) si ottiene l'espressione

$$\frac{M}{N \mu} = \tanh \frac{\mu}{K T} \left(H + \frac{J M}{N \mu^2}\right)$$

che, (grandezz' 'e ddio) è la stessa equazione per M ottenuta con la teoria fenomenologica di Weiss, pur di porre

$$= \frac{J M}{N \mu^2}.$$

Abbiamo dunque ottenuto un'equazione per la magnetizzazione, in cui compaiono solo quantità microscopiche, e cioè il numero di primi vicini z , e la grandezza dell'energia di interazione tra spin J .

Dunque questa è una vera teoria microscopica per il ferromagnetismo.

Ricordiamo che dunque questa teoria dice che ciò che sta alla base dell'interazione o 'cooperazione' tra le componenti del sistema magnetico, cioè tra i momenti magnetici microscopici, è il termine di scambio dell'interazione coulombiana.

Dunque è una teoria prettamente quantistica, basata su un fenomeno cooperativo, e il fenomeno è inspiegabile classicamente.

Vediamo adesso quali sono le conseguenze dell'aver usato un'Hamiltoniana molto semplificata.

Vediamo che questa teoria non tiene conto della d dimensione, cioè prevede una temperatura critica anche per sistemi unidimensionali, mentre invece è facile dimostrare che un sistema fisico (cioè fatto da tanti spin) a una dimensione non ha temperatura critica, o meglio ha una temperatura critica piccola quanto si vuole, e quindi non mostra il fenomeno della 'transizione di fase'.

C'è un modo semplice per dimostrarlo.

Fin'ora abbiamo considerato sistemi infiniti, tant'è vero che N lo abbiamo definito come il numero di componenti per unità di volume.

Consideriamo adesso una catena (sistema unidimensionale) con un numero N di atomi.

Per verificare se esiste una temperatura critica, verifichiamo se esiste una temperatura al di sopra della quale il sistema è 'ordinato', al di sotto no.

Lo possiamo fare andando a vedere qual'è la variazione di energia libera che consegue ad un rovesciamento di spin. Se c'è una temperatura finita alla quale si guadagna energia rovesciando degli spin, allora ho trovato la temperatura critica, perché ho trovato la temperatura a partire dalla quale lo stato ordinato...

la temperatura critica la posso definire come quella temperatura a partire dalla quale, disordinando il sistema l'energia libera si abbassa.

E' quello che succede nei ferromagneti, perché se sto sopra T_C ci guadagno a 'disordinare'.

Il modo più semplice di 'disordinare' è di mettere tutti gli spin 'up' fino ad un certo sito, e da quello in poi tutti 'down' :

+++++++-----

In questo modo ho creato il primo dominio : c'è un punto in cui una 'parete' separa due regioni 'ordinate'.
Calcoliamo la variazione di energia interna del sistema.

La variazione di energia U è $2J$; infatti a partire dalla configurazione 'tutti up' (o 'tutti down'), cambia solo l'energia di interazione tra i due spin al di qua e al di là della separazione (stiamo nell'ipotesi di interazione ai primi vicini), e quindi [...] ((?) non capisco)

La variazione di entropia è $K \ln N$; infatti il 'punto di inversione' lo possiamo scegliere in tutti i siti della catena, e dunque il numero configurazioni che hanno questa energia libera è $K \ln N$.

Allora la variazione di energia libera è

$$F = 2J - T K \ln N.$$

Notiamo adesso che se il numero N di siti è finito, è possibile definire una temperatura al di sopra della quale S è zero, e quindi guadagno energia a disordinare.

Invece se mando N all' ∞ , la condizione $S=0$ la ottengo solo a a temperatura nulla.

Allora se considero una catena infinitamente lunga di atomi, non esiste temperatura critica, perché non riusciamo mai a guadagnare energia libera 'rovasciando'.

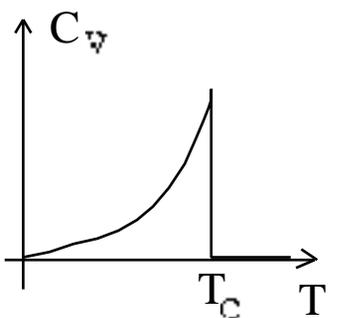
Tale temperatura critica esiste solo per catene finite, ma nel limite termodinamico dobbiamo considerare una catena infinita.

Dunque la teoria di campo medi che abbiamo sviluppato non riesce a tenere conto di questo 'effetto di dimensionalità', cioè di questo fatto che succede a una dimensione, ma non a tre.

Calore specifico

Visto che ci siamo procurati il momento magnetico totale in funzione della temperatura (sebbene per calcolarlo si debba risolvere un'equazione trascendente), possiamo ottenere anche l'energia in funzione della temperatura. Allora possiamo calcolare il calore specifico derivando rispetto alla temperatura.

Se si fanno i conti (che il prof non fa) si ottiene il seguente andamento :



Ripetiamo che questo grafico è ottenuto prendendo l'espressione di U in funzione di M . Conoscendo come varia M in funzione di T possiamo scrivere la derivata

$$\frac{\partial U}{\partial T} = \frac{\partial U}{\partial M} \frac{\partial M}{\partial T}.$$

Puntualizziamo che tutto questo lo stiamo calcolando per $H=0$.

Come abbiamo studiato, per temperature superiori a T_C e con $H=0$ la magnetizzazione (spontanea) è (costantemente) nulla, e quindi è nulla la $\partial M/\partial T$ e quindi il calore specifico $\partial U/\partial T$.

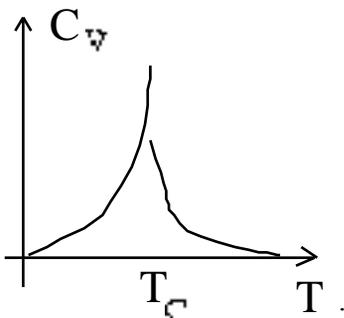
Al di sotto della temperatura critica invece compare la magnetizzazione (spontanea) anche in assenza di campo magnetico, e quindi il calore specifico è non nullo.

Allora il calore specifico ha un salto per $T=T_C$. Questo è un 'segno' di una transizione di fase.

La discontinuità è di seconda specie e dunque si parla di transizione di seconda specie.

Succede nell'elio, dove si hanno delle divergenze di tipo logaritmico del calore specifico, quando si passa dall'elio liquido 'normale' all'elio superfluido.

Si chiama 'transizione lambda', perché la forma che assume il calore specifico in funzione della temperatura, nei pressi della temperatura critica di passaggio dall'elio normale all'elio superfluido, ha la forma di una lambda :



In realtà non è un salto tra valori finiti ma c'è una divergenza logaritmica, quindi in senso proprio non è una discontinuità di seconda specie, ma lo si dice nel senso di 'discontinuità in genere'.

Tutti i conti che abbiamo fatti li abbiamo fatti nell'ipotesi che il momento angolare totale fosse $j=1/2$.

Per valori maggiori, le cose qualitativamente non cambiano, ma i conti si complicano.

Per la funzione di Langevin non possiamo più usare la forma approssimata con la tangente iperbolica, ma la forma completa con la differenza di due cotangenti iperboliche.

Inoltre abbiamo più di due livelli energetici, e quindi anziché C_+ e C_- dovremmo considerare altrettante probabilità $C_1, C_2, \text{etc.}$

Le Hamiltoniane che si ottengono si chiamano Hamiltoniane di Potz.

In meccanica statistica si studiano in dettaglio.

Inoltre si studia l'andamento della divergenza in corrispondenza della transizione di fase e cioè in corrispondenza della temperatura critica.

In genere si ha un andamento come $T-T_C$ elevato ad una certa potenza, e si parla di *esponenti critici*.

Ogni proprietà ha i suoi indici critici, e poi esistono delle relazioni tra indici critici, dette 'relazioni di universalità'.