от 14.04.05 г.

ФМЯ-2005

Тема: Основы термодинамики магнетиков.

Литература:

1. *Вонсовский С.В. Магнетизм. М. 1971г.*
2. *Вонсовский С. В, Шур Я. С. Ферромагнетизм. 1948г. стр. 35-40*
3. *Кринчик Г. С. Физика магнитных явлений. 1985г. стр.18-24.*
4. *Сивухин Д. В. Электричество. 1977г. стр. 302-305*

Лекция 8.

8.1 Зависимость удельной теплоёмкости магнетиков от температуры; ферромагнитная аномалия теплоёмкости

[Кринчик Г. С. стр.21; Вонсовский С.В.,Шур Я.С. стр 38-39]

По определению, удельная теплоёмкость системы определяется выражением (здесь и далее, $\delta\theta$ - количество теплоты, отнесенная к единице массы):

$$C = \frac{\delta\theta}{dT} = T\frac{dS}{dT} \qquad (9.1)$$

Причём, в зависимости от условий, при которых определяется теплоемкость, т. е. в зависимости от того, какие параметры системы при этом остаются постоянными (p – давление, V – объём, $\vec{M}$ - намагниченность, H - напряженность поля), различают следующие виды теплоемкостей:

$$c_{V,M} = T\left(\frac{dS}{dT}\right)_{V,M};$$

$$c_{V,H} = T\left(\frac{dS}{dT}\right)_{V,H};$$

$$c_{p,M} = T\left(\frac{dS}{dT}\right)_{p,M};$$

$$c_{p,H} = T\left(\frac{dS}{dT}\right)_{p,H} \quad .$$

В общем случае $C_P \neq C_V$, но для твердых тел C_P и C_V мало различаются. Поэтому далее обозначим $C_P = C_V = C$.

Вместе с тем, существенно могут отличаться между собой для магнетиков C_M и C_H:

а) $C_{V,M} \equiv C_M -$ удельная теплоёмкость при постоянном объёме и постоянной намагниченности;

б) $C_{V,H} \equiv C_H -$ удельная теплоёмкость при постоянном объёме и постоянной напряженности поля

Воспользуемся (для вычислений C_M и C_H), полученной ранее на предыдущей лекции формулой:

$$\delta\theta = TdS = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_M dT - \mu_0 T\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_M dM \qquad (9.2)$$

Как и обычно в традиционной термодинамике, обозначим:

$$c_M = \left(\frac{d\theta}{dT}\right)_M = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_M \qquad (9.3)$$

Получим, далее выражение для C_H. Положим, (как это свидетельствует из опыта), что

$$M = f(H,T).$$

При этом:

$$dM = \left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_T dH + \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H dT \qquad (9.4)$$

Подставляя (9.4) в (9.2) и принимая во внимание (9.3) можно получим:

$$\delta\theta = TdS = \left[c_M\, dT - \mu_0 T\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_M \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H dT\right] - \qquad (9.4^{a})$$

$$- \mu_0 T\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_M \left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_T dH \quad .$$

Тогда, по определению, можно записать:

$$c_H = \left(\frac{d\theta}{dT}\right)_H = c_M - \mu_0 T\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_M \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H \quad . \qquad (9.5)$$

Обычно (9.5) записывается в виде разности C_M и C_H :

$$\gamma = c_M - c_H = \mu_0 T \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_M \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H \qquad (9.6)$$

Эта величина и носит название ─ **ферромагнитной аномалии теплоёмкости**

Конкретизируем (9.6) применительно к ферромагнетикам. (Найдем эту зависимость в явном виде). Согласно теории Вейса, уравнение состояния для ферромагнетика имеет вид:

$$M = f\left(\frac{H + \omega M}{T}\right) \qquad \frac{H + \omega M}{T} = \varphi(M) = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_M . \qquad (9.7)$$

Поскольку: ωM >>H, то вместо (9.6) получим:

$$\gamma = c_M - c_H = \mu_0 \omega M \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H \qquad (9.8)$$

В последнем соотношении ∂M и ∂T - бесконечно малые изменения величин M и T.

Для конечных изменений этих параметров (ΔT и ΔM) будем иметь:

$$\gamma = \frac{1}{2}\omega \mu_0 \frac{\Delta(M^2)}{\Delta T} . \qquad (9.9)$$

Из формул (9.8) и (9.9) с очевидностью следует, что в области температуры Кюри T_k, где $\frac{\partial M}{\partial T}$ и $\frac{\Delta(M^2)}{\Delta T}$ максимальны, ферромагнитная аномалия теплоёмкости $\gamma \to \gamma_{\max}$ также достигает максимума, а затем резко падает. Иначе говоря, для ферромагнетиков должен наблюдается скачёк теплоёмкости (разностей теплоёмкостей) в окрестности точки Кюри. Опыт подтверждает наличие такого скачка. Данный эффект позволяет использовать его на практике:

а) для обнаружения ферромагнитного упорядочения в материалах;

б) для определения точки Кюри (при H=0);

в) пользуясь формулой (9.9), на основе экспериментальных данных определяют значение ω ─ постоянной молекулярного поля Вейса

Дополнение 1: Если $T = const$, то (9.9) можно представить, как $y = k \cdot \Delta(M)^2$, т.е. как $y = k \cdot x$ - в виде прямой с тангенсом угла наклона $k = \frac{1}{2}\mu_0\omega$ к оси $\Delta(M)^2$

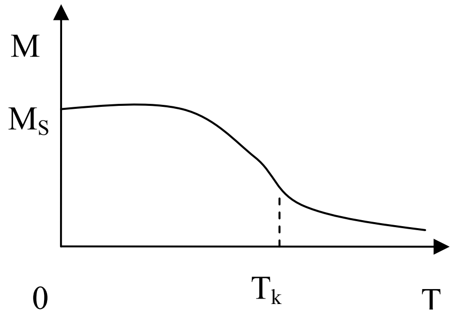


Рис. 9.1 Зависимость $M_s(T)$ для ферромагнетика.

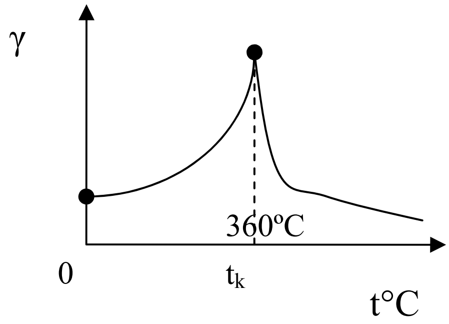


Рис.9.2 Зависимость ферромагнитной аномалии $\gamma = C_M - C_H$ **для никеля;** $T_k = 635K$.

8.2. Магнитокалорический эффект ─ изменение температуры магнетика при его намагничивании.

- Будем считать процесс намагничивания адиабатическим (происходящим без обмена теплом с внешней средой): $\delta\theta = 0$. Тогда уравнение (9.2) примет вид:

$$\delta\theta = c_M\, dT - T\,\mu_0 \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_M dM = 0$$

Откуда получаем:

$$dT = \mu_0 \frac{T}{c_M} \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_M dM \qquad (9.10)$$

Последняя формула и выражает собой магнитокалорический эффект через величину C_M при изменении намагниченности вещества dM. Разумеется, для конечных интервалов изменения ΔM, после интегрирования (9.10) получим:

$$\Delta T = \mu_0 \frac{T}{c_M} \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_M \Delta M \qquad (9.11)$$

Примечание: ($\int_{M_1}^{M_2} dM = \Delta M = M_2 - M_1$).

- Найдем выражение для магнитокалорического эффекта в случае ферромагнетиков, находящихся при температурах T>T_k, т. е. в парамагнитной области. В этой области температур выполняется закон Кюри – Вейса

$$\chi = \frac{c}{T - T_k} = \frac{T_k}{\omega(T - T_k)}; \qquad (9.12^{а})$$

$$M = \chi H = \frac{T_k}{\omega(T - T_k)} H .$$

При T>>T_k : будем иметь: $M \approx \frac{T_k H}{\omega T}$.

Откуда получаем: $$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_M = \frac{M\omega}{T_k} \qquad (9.12^{б})$$

Поэтому (9.10) примет вид :

$$dT = \mu_0 \frac{1}{c_M} \frac{T}{T_k} \omega M dM \qquad (9.12)$$

Следовательно (9.11) запишется в виде:

$$\Delta T = \mu_0 \frac{1}{c_M} \frac{T}{T_k} \frac{1}{2} \omega \Delta\left(M^2\right) \qquad (9.13)$$

- *Используя те же преобразования, что и при получении формулы (9.4) и (9.5) для теплоёмкости* C_H *нетрудно получить формулу выражающую магнитокалорический эффект через изменение внешнего поля dH:*

$$\delta\theta = \left[c_M dT - \mu_0 T \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_M \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H dT\right] - \\ - \mu_0 T \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_M \left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_T dH = 0 \qquad (9.14)$$

При адиабатическом процессе $\delta\theta$ *= 0; откуда получаем (учитывая, что* $c_H = c_M - \mu_0 T \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_M \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H$ *):*

$$c_H dT = \mu_0 T \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_M \left(\frac{\partial M}{\partial H} \right)_T dH \qquad (9.15)$$

$$dT = -\mu_0 \frac{T}{c_H} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH \qquad (9.16)$$

Эта формула и выражает собой магнитокалорический эффект магнетика (изменение его температуры) через изменение внешнего магнитного поля dH.

В частности, для парамагнетиков ($M = \chi H = \frac{c}{T} H$ *) формула (19.16) примет вид:*

$$dT = +\mu_0 \frac{c}{T} \frac{1}{c_H} H dH \qquad (9.17)$$

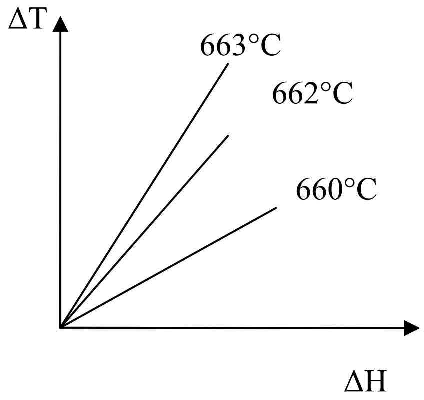
Последнее обстоятельство широко используется для получения сверхнизких температур методом многократного адиабатического размагничивания парамагнитных солей (температура вещества уменьшается при уменьшении намагничивающего их поля Н). В случае же ферромагнетиков при адиабатическом (и изохорическом) намагничивании происходит повышение температуры (имеется в виду процесс истинного намагничивания, а не технического намагничивания, который эффекта не даёт):

$$dT = -\mu_0 \frac{T}{c_H} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH \qquad (9.18)$$

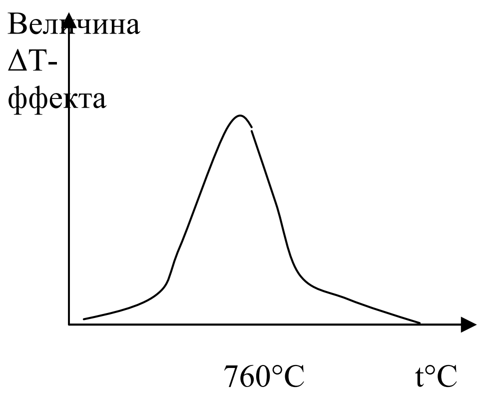
- Для ферромагнетиков при $T < T_k$, намагниченность $M \approx M_S$. Поэтому $\left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H \approx \frac{\partial M_S}{\partial T}$.

Последняя величина отрицательна в случае, когда как свидетельствует опыт.
Поэтому многие ферромагнетики (как и парамагнетики) при адиабатическом увеличении поля нагревается: (dT>0 при dH>0). Причём, вдали от точки Кюри $T << T_k$; величина $\left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H$ мала, а C_H слабо зависит от Н. Поэтому в указанной области температур,

рост температуры dT ферромагнетика при росте dH происходит практически линейно. С повышением температуры до точки Кюри $T \Rightarrow T_k$ магнитокалорический эффект повышается. В точке Кюри эффект имеет его максимум, так как здесь $\frac{\partial M}{\partial T}$ максимально (см. рисунок).



Зависимость ΔT эффекта от ΔH для никеля (Ni) .



Зависимость $\Delta T°$ эффекта от температуры для Fe.

8.3 Магнитострикция (изменение объёма тел при намагничивании).

● Соотношения, используемые для магнитострикционных расчётов. Магнитострикция парапроцесса.

При исследовании явления магнитострикции (изменении линейных размеров или объёма магнетика при его намагничивании) часто используют два иных термодинамических потенциала, G и K (которые не имеют специального наименования):

Для потенциала G:

$$G = U - \mu_0 \vec{M}\vec{H} + pV = E + pV \quad (9.19)$$

Тогда

$$dG = dE + pdV + Vdp = TdS + Vdp - \mu_0 MdH \quad (9.20)$$

Для потенциала K.

$$K=\Phi+pV \quad , \tag{9.21}$$

что дает

$$dK=-SdT+Vdp-\mu_0 MdH \quad . \tag{9.22}$$

Пользуясь соотношением (9.22), можно получить дифференциальные соотношения (формулы), которые используются при расчетах объёмной магнитострикции.

Так например, при T= const, (dT= 0) будем иметь:

$$dK=Vdp-\mu_0 MdH \ .$$

Последнее эквивалентно соотношению (из определениея полного диференциала оси К)

$$dK=\left(\frac{\partial f}{\partial p}\right)dp-\mu_0\left(\frac{\partial f}{\partial H}\right)dH \ .$$

Взяв вторые смешанные производные и приравняв их между собой, получим:

а) $\left(\frac{\partial f}{\partial p}\right)=V$; $\qquad \frac{\partial f}{\partial P}\frac{\partial f}{\partial H}=\left(\frac{\partial^2 f}{\partial p\partial H}\right)=\left(\frac{\partial V}{\partial H}\right)_{T,p}$;

б) $\left(\frac{\partial f}{\partial H}\right)=M$ $\qquad \frac{\partial f}{\partial H}\frac{\partial f}{\partial p}=\frac{\partial^2 f}{\partial H\partial p}=\left(\frac{\partial M}{\partial p}\right)_{T,H}$;

что и дает:

$$-\left(\frac{\partial V}{\partial H}\right)_{T,p}=+\mu_0\left(\frac{\partial M}{\partial p}\right)_{T,H} \quad . \tag{9.23}$$

При S= const, dS= 0 , получаем $dG=Vdp-\mu_0 MdH$. Тогда, для вторых смешанных производных (они равны) получаем

$$-\left(\frac{\partial V}{\partial H}\right)_{S,p}=\mu_0\left(\frac{\partial M}{\partial p}\right)_{S,H} \tag{9.24}$$

Из соотношений (9.23) и (9.24) следует, что и при изотермическом (dT = 0), и при адиабатическом (dS = 0) процессах связь между изменением объёма с полем $\frac{\partial V}{\partial H}$ (между магнитострикцией парапроцесса) и изменением намагниченности с давлением $\frac{\partial M}{\partial p}$ имеет аналогичный вид. Из этих соотношений кроме этого видно, что изменение объёма $\frac{\partial V}{\partial H} \neq 0$, вследствие магнитострикции вещества (при намагничивании вещества в области истинного намагничивания) может быть только тогда, когда намагниченность M зависит от внешнего давления ($\frac{\partial M}{\partial p} \neq 0$). Так как, при малых полях намагниченность M пропорциональна H, из (9.23) и (9.24) следует, что в области слабых полей магнитострикционное изменение объёма пропорционально квадрату изменения поля:

$$\frac{\Delta V}{V} \approx \Delta H^2$$

Примечание:

$$-\left(\frac{\partial V}{\partial H}\right) = \mu_0 H \left(\frac{\partial M}{\partial P}\right) \approx \mu_0 H \left(\frac{\partial \chi}{\partial P}\right) \Rightarrow \partial V \approx HdH$$

$$\Delta V \approx H^2$$

● **Линейная магнитострикция**

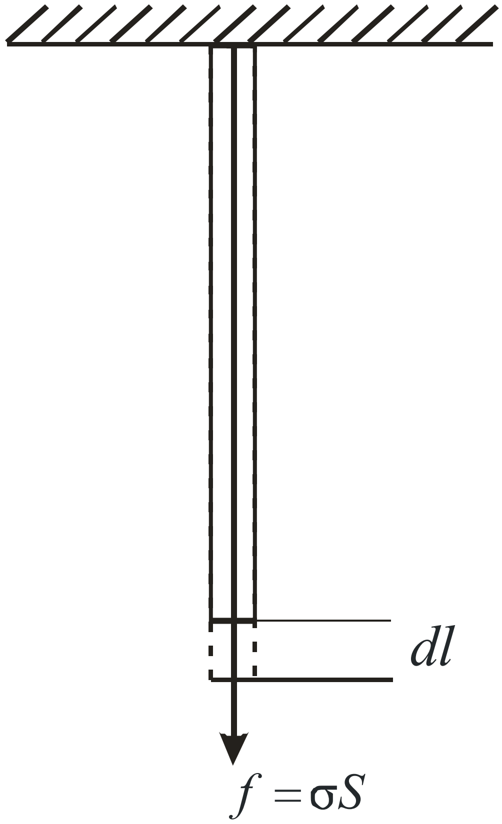
Выражения (9.23) и (9.24) для объёмной магнитострикции нетрудно преобразовать в уравнения для линейной магнитострикции. Механическая работа δA, совершаемая намагничиваемым телом (в результате магнитострикционного укорочения dl), против растягивающей силы f= σS, равна dA = σSdl (Роль давления p играет сила f= σS, изменения объёма dV - изменение длины dl; при этом работа $dA = PdV$ - заменится работой dA = σSdl). Тогда, очевидно, в уравнениях типа (9.23) и (9.24) надо заменить dV - на dl; а dp - на dσ. В результате получаем:

$$\left(\frac{\partial l}{\partial H}\right)_{p,T} = \left(\frac{\partial M}{\partial \sigma}\right)_{H,T} \qquad (9.25)$$

$$\left(\frac{\partial l}{\partial H}\right)_{p,S} = \left(\frac{\partial M}{\partial \sigma}\right)_{H,S}$$

(9.26)

Эти формулы, применимы для частного случая - удлинённого тела (проволоки) с $\ell >> r$ и относительно малым поперечным сечением. Магнитострикционные удлинения ∂l тел при намагничивании их в области парапроцесса больше в тех материалах, в которых изменения намагниченности ∂M под влиянием внешних сил f велики (когда имеет место явно выраженный магнитоупругий эффект).



Дополнение

- ***Некоторые термодинамические соотношения для описания в магнетиках явлений, связанных с изменением объема*** dV

При термодинамических расчетах явлений, происходящих в магнетиках, ранее мы не учитывали возможные изменения dV объёма. Если же это учесть, тогда термодинамические потенциалы Гельмгольца (F) и Гиббса (Ф) запишутся в виде:

$$dF = -SdT - pdV + \mu_0 HdM \quad (9.27)$$

Аналогичным образом получим:

$$\Phi = F - \mu_0 \overrightarrow{M}\overrightarrow{H} = U - ST - \mu_0 \overrightarrow{M}\overrightarrow{H}$$

$$d\Phi = -SdT - pdV - \mu_0 MdH \qquad (9.28)$$

Это выражение с очевидностью следует из следующих:

$$F = U - TS$$
$$dF = dU - SdT \mp TdS \quad ;$$

Термодинамическое тождество для обратимых процессов:

$$\delta\theta = TdS = dU - \mu_0 \overrightarrow{H} d\overrightarrow{M} + pdV\,.$$

Кроме того:

$$\mathrm{E} = U - \mu_0 \overrightarrow{M}\overrightarrow{H}\,;$$

$$dE = TdS - \mu_0 \overrightarrow{M} d\overrightarrow{H} - pdV \qquad (9.29)$$

Из любого из термодинамических соотношений (9.27), (9.28), (9.29) можно получить ряд полезных соотношений, используя условие равенства смешанных производных:.
Например, из уравнения

$$d\Phi = -SdT - pdV - \mu_0 MdH \quad ,$$

<u>При H=const</u> получаем: $d\Phi = -SdT - pdV$. *Приравнивая далее смешанные (вторые) призводные получаем:*

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{H,T} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{H,V} \qquad (9.30)$$

<u>При V= const</u>,

$$d\Phi = -SdT - \mu_0 MdH \quad ,$$

что дает

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_{T,V} = \mu_0 \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{H,V} \quad . \qquad (9.31)$$

<u>При T= const</u>:

$$d\Phi = -pdV - \mu_0 MdH$$

.

Приравнивая вторые производные, получим:

$$\mu_0 \left(\frac{\partial M}{\partial V} \right)_{H,T} = \left(\frac{\partial p}{\partial H} \right)_{V,T} \tag{9.32}$$

Примечание:

В этих формулах индексы H, T,V и т. д. указывают, какие величины остаются постоянными при дифференцировании.

(Конец лекции)