

Профессор Ермаченко В.М. и профессор Евсеев И.В.

Лекция 9.

Термодинамика магнетиков. Ферромагнетизм. Фазовый переход в ферромагнетике.

Прежде чем изучать термодинамику магнетиков, рассмотрим энергетические соотношения для системы токов в вакууме, т.е. будем считать $\mu = 1$. Тогда из выражения (2.19) для энергии магнитного поля получаем

$$W = \frac{1}{8\pi} \int H^2 dV. \quad (9.1)$$

Вводя векторный потенциал соотношением $\mathbf{H} = \text{rot}\mathbf{A}$ и используя уравнение (8.1), преобразуем формулу (9.1) к виду:

$$W = \frac{1}{2c} \int dV \mathbf{j} \mathbf{A}, \quad (9.2)$$

где интегрирование проводится уже только по объёму проводников, так как вне проводников $\mathbf{j} = 0$. Предположим сначала, что имеется система линейных токов. Тогда в (9.2) можно провести интегрирование по поперечному сечению проводников. В результате используя (8.34), получаем

$$W = \frac{1}{2c} \sum_a I_a \Phi_a. \quad (9.3)$$

Выражение (9.3) можно преобразовать так, чтобы энергия выражалась только через токи I_a или через магнитные потоки Φ_a . Для этого нужно воспользоваться соотношениями (8.35) или (8.36). В результате имеем

$$W = \frac{1}{2c^2} \sum_{a,b} L_{ab} I_a I_b \quad (9.4)$$

или

$$W = \frac{1}{2} \sum_{a,b} (L^{-1})_{ab} \Phi_a \Phi_b. \quad (9.5)$$

Эти формулы аналогичны выражениям (4.5), (4.6) в лекции 4.

Обсудим теперь, какое отношение имеют полученные выражения к термодинамическим соотношениям. При этом нужно ответить на ряд вопросов. Во-первых, какова та замкнутая система, энергия которой дается формулами (9.4), (9.5), во-вторых, какие параметры этой системы являются внешними, а какие внутренними, в-третьих, какой вид имеет выражение для работы, производимой над системой, и как записать основные термодинамические соотношения.

Перейдем к выяснению вопроса о системе, энергия которой дается выражением (9.1), полученным из уравнений Максвелла. Эти уравнения представляют собой «уравнения движения» электромагнитного поля, а теорема Пойнтинга даёт интеграл энергии для переменного поля. Из вывода следует, что выражение (9.1) будет интегралом движения, т.е. сохраняющейся величиной, если только обращается в нуль интеграл

$$\int dV \mathbf{j} \mathbf{E}. \quad (9.6)$$

В общем случае он определяет уменьшение энергии электромагнитного поля. При протекании тока по обычным проводникам это уменьшение связано с выделением джоулевой теплоты. Расход энергии электромагнитного поля компенсируется при этом за счёт источников: электрических батарей, аккумуляторов и т.п. Таким образом, в этом случае в качестве замкнутой системы рассматриваются магнитное поле и источники тока. Энергия такой системы получается добавлением к (9.1) той переменной части энергии этих источников, которая идёт на поддержание постоянства токов (аналогично первой постановке задачи электростатики проводников; см. лекцию 4). Положение существенно меняется при движении зарядов без сопротивления. Примером такой системы являются сверхпроводники. Еще более простой системой являются заряды, движущиеся в магнитном поле в вакууме. При этом выделения джоулевой теплоты не происходит, т.е. протекание тока не сопровождается диссипацией энергии. Это означает, что интеграл (9.6) равен нулю. Итак, мы приходим к выводу, что системой, энергия которой дается выражением (9.1), является магнитное поле плюс совокупность зарядов, движущихся без сопротивления.

Перейдём к рассмотрению вопроса о внешних и внутренних параметрах системы. Выражения (9.4) и (9.5) содержат параметры I_a и Φ_a . Они связаны между собой соотношениями (8.35) или (8.36). Эти соотношения имеют смысл уравнения состояния. Какие же из этих параметров нужно считать внешними, а какие внутренними? При заданном расположении и форме проводников связь между I_a и Φ_a однозначна, поэтому ответ на этот вопрос является условным. Он приобретает определённый физический смысл, если допуская возможность изменения геометрии системы. Одной из причин этого изменения может быть изменение температуры. При таких изменениях в системе могут протекать различные квазистатические процессы, в которых совершается работа и происходит поглощение (или выделение) теплоты. Для расчёта этих величин как раз и необходимо разделение параметров на внешние и внутренние. Еще большее значение такое разделение имеет для неквазистатических процессов. В этих процессах связь между внутренними и внешними параметрами отсутствует, и эволюция замкнутой системы происходит так, что внешние параметры при этом остаются постоянными. Именно это обстоятельство и позволяет определить внешние параметры системы. Для примера обратимся к простейшему

случаю – движению заряда в однородном магнитном поле, когда его продольная скорость равна нулю. Как известно, траектория такого заряда – окружность. Движение заряда можно рассматривать в среднем как виток линейного тока. Сила тока витка выражается через различные характеристики движения заряда:

$$I = e\omega/(2\pi) = ev/(2\pi r) = e^2 H/(2\pi mc), \quad (9.7)$$

где e – величина заряда, r – радиус окружности, $\omega = eH/(mc)$ – частота вращения заряда по окружности, $v = r\omega$. Магнитный поток сквозь поверхность, охваченную витком, равен

$$\Phi = \pi r^2 H = \frac{\pi c}{e} \frac{cm^2 v^2}{eH}. \quad (9.8)$$

При медленном изменении напряжённости магнитного поля или при смещении витка в квазиоднородном поле полный ток в витке, как следует из (9.7), изменяется. Меняются также скорость заряда, радиус окружности и т.д. Существует, однако, комбинация этих величин, меняющаяся гораздо медленнее их самих. Такой комбинацией является адиабатический инвариант. Сравнение (9.8) с выражением для адиабатического инварианта показывает, что магнитный поток отличается от адиабатического инварианта лишь на постоянный множитель $2\pi c/e$. Следовательно, в данном случае практически постоянной величиной при медленном изменении внешних условий является магнитный поток. Итак, для системы, определяемой выражениями для энергии (9.4) или (9.5), внешними параметрами являются магнитные потоки Φ_a .

Знание энергии и внешних параметров системы позволяет найти выражение для работы и обобщённые силы. Дифференцируя (9.5) по Φ_a , находим

$$\frac{\partial W}{\partial \Phi_a} = \frac{1}{c} I_a, \quad (9.9)$$

$$\delta W = \frac{1}{c} \sum_a I_a \delta \Phi_a. \quad (9.10)$$

Таким образом, обобщённая сила, соответствующая магнитному потоку Φ_a , пропорциональна полному току, протекающему в данном контуре. Сравнивая формулы (9.9) и (9.10) с соответствующими формулами электростатики проводников, мы видим, что в термодинамическом смысле магнитные потоки аналогичны зарядам проводников, а токи – потенциалам:

$$\Phi_a \leftrightarrow e_a, \quad I_a/c \leftrightarrow \varphi_a. \quad (9.11)$$

Полезно отметить и определённую разницу между этими случаями. В электростатике заряды изолированных проводников являются строго сохраняющимися величинами. В случае изолированных токов магнитные потоки Φ_a есть адиабатические инварианты, т.е. величины, приближённо сохраняющиеся при достаточно медленном изменении параметров.

В ряде задач в качестве внешних параметров удобно выбирать токи I_a . Поэтому получим выражения для энергии и работы, в которых в качестве внешних параметров выбраны токи. Это можно сделать, переходя от величины W к \tilde{W} , определяемой равенством

$$\tilde{W} = W - \frac{1}{c} \sum_a I_a \Phi_a . \quad (9.12)$$

Дифференцируя \tilde{W} по I_a , получаем

$$\frac{\partial \tilde{W}}{\partial I_a} = - \frac{1}{c} \Phi_a, \quad \delta \tilde{W} = - \frac{1}{c} \sum_a \Phi_a \delta I_a , \quad (9.13)$$

где \tilde{W} - энергия системы токов при наличии диссипации энергии в проводниках. Так же как и в случае электростатики, \tilde{W} включает в себя переменную часть энергии источников. Подставляя в (9.12) выражение (9.3), получаем

$$\tilde{W} = - W. \quad (9.14)$$

Обобщим сделанный нами вывод на случай, когда токи нельзя считать линейными. Тогда для энергии W надо сохранить выражение (9.1) или (9.2). Замкнутая система, для которой это выражение является энергией, есть, разумеется, по-прежнему магнитное поле плюс совокупность зарядов, движущихся без сопротивления. Для определения внешних параметров, характеризующих эту систему, удобно рассмотреть дифференциал δW (9.10). Совершая в этом выражении обратный переход от линейных токов к объёмным с использованием соотношения (8.34), получаем

$$\delta W = \frac{1}{c} \int dV j \delta A . \quad (9.15)$$

Следовательно, роль внешнего параметра в случае объёмных токов играет векторный потенциал A . Величина \tilde{W} может быть получена непосредственно из соотношения (9.14):

$$\tilde{W} = - \frac{1}{2c} \int dV j A . \quad (9.16)$$

Для дифференциала $\delta \tilde{W}$ нетрудно получить, используя (9.13), следующее выражение:

$$\delta \tilde{W} = - \frac{1}{c} \int dV A \delta j . \quad (9.17)$$

Таким образом, объёмные токи аналогичны потенциалам в электростатике проводников, а векторный потенциал - зарядам.

Рассмотрим теперь термодинамические соотношения для магнетиков, находящихся в постоянном магнитном поле. В присутствии магнетиков необходимо различать характеристики магнитного поля H и B . Эти величины связаны между собой соотношением (1.28). Намагниченность M определяется состоянием среды и поэтому является естествен-

ным внутренним параметром. В зависимости от внешних условий одна из величин \mathbf{H} или \mathbf{B} может быть выбрана в качестве внешнего параметра, тогда другая будет внутренним параметром. В состоянии термодинамического равновесия магнетика напряжённость \mathbf{H} и индукция \mathbf{B} связаны, например, соотношением (8.3), которое следует рассматривать как уравнение состояния системы.

Выше были введены две различные энергии системы: \tilde{W} и W . В присутствии магнетиков эти выражения видоизменяются из-за того, что теперь нужно различать величины \mathbf{B} и \mathbf{H} и, кроме того, к ним нужно добавить ещё внутреннюю энергию магнетика при отсутствии магнитного поля. Поэтому вместо W и \tilde{W} имеем следующие выражения для внутренней энергии системы:

$$U = U_0 + \frac{1}{8\pi} \int dV \mathbf{B} \mathbf{H} , \quad (9.18)$$

$$\tilde{U} = U_0 - \frac{1}{8\pi} \int dV \mathbf{B} \mathbf{H} , \quad (9.19)$$

где U_0 - внутренняя энергия магнетика при отсутствии поля. Энергия U системы является термодинамическим потенциалом при выборе в качестве внешнего параметра векторного потенциала. В магнетике потенциал A однозначно связан с индукцией \mathbf{B} . Следовательно, внутренняя энергия и является термодинамическим потенциалом по отношению к индукции \mathbf{B} . Вводя свободную энергию $F(\mathbf{B})$ (другие аргументы не пишем), имеем, используя (8.3),

$$F(\mathbf{B}) = F_0 + \frac{1}{8\pi} \int dV \frac{\mathbf{B}^2}{\mu} , \quad (9.20)$$

откуда

$$\delta F(\mathbf{B}) = -S\delta T - p\delta V + \frac{1}{4\pi} \int dV \mathbf{H} \delta \mathbf{B} . \quad (9.21)$$

Дифференциальные соотношения типа (9.21) могут быть получены без использования соотношения (8.3), а поэтому остаются справедливыми и в неравновесных процессах, когда \mathbf{B} и \mathbf{H} независимы. Что касается величины \tilde{U} , то она является термодинамическим потенциалом при выборе в качестве внешнего параметра плотности тока \mathbf{j} или напряжённости \mathbf{H} , так как \mathbf{j} и \mathbf{H} однозначно связаны уравнением (8.1). Поэтому для свободной энергии получаем

$$\tilde{F}(\mathbf{H}) = F_0 - \frac{1}{8\pi} \int dV \mu \mathbf{H}^2 , \quad (9.22)$$

откуда

$$\delta F^{\sim}(\mathbf{H}) = -S\delta T - p\delta V - \frac{1}{4\pi} \int dV \mathbf{B} \delta \mathbf{H}. \quad (9.23)$$

Рассмотрим теперь магнетик, находящийся во внешнем квазиоднородном поле \mathbf{H} . Физически такую ситуацию можно представить следующим образом. Допустим, что в некоторой ограниченной области пространства имеется система токов, создающая в окружающем пустом пространстве поле \mathbf{H} . Плотности токов предполагаем заданными. В это поле вносится магнетик, размеры которого настолько малы, что поле \mathbf{H} в области, занимаемой магнетиком, можно считать почти однородным и пренебречь обратным влиянием магнетика на распределение токов в системе. Определим свободную энергию $F^{\sim}(\mathbf{H})$ как разность между свободной энергией системы в присутствии магнетика $F^{\sim}(\mathbf{H})$ и свободной энергией при отсутствии магнетика:

$$\delta F^{\sim} = -S\delta T - p\delta V - \frac{1}{4\pi} \int dV (\mathbf{B} \delta \mathbf{H} - \mathbf{H} \delta \mathbf{H}), \quad (9.24)$$

где \mathbf{B} и \mathbf{H} - индукция и напряжённость магнитного поля в присутствии магнетика. Преобразуем выражение (9.24) так, чтобы в него входила только вариация $\delta \mathbf{H}$ внешнего параметра. Для этого используем два равенства

$$\int dV \mathbf{B} (\delta \mathbf{H} - \delta \mathbf{H}) = 0, \quad \int dV \delta \mathbf{H} (\mathbf{H} - \mathbf{H}) = 0,$$

доказательство которых основано на том, что поля \mathbf{H} и \mathbf{H} создаются одним и тем же распределением токов. В результате получим

$$\delta F^{\sim} = -S\delta T - p\delta V - \int dV \mathbf{M} \delta \mathbf{H}, \quad (9.25)$$

где \mathbf{M} - плотность магнитного момента магнетика. Интегрирование в этой формуле проводится только по области магнетика, так как вне её $\mathbf{M} = 0$. Учитывая квазиоднородность поля \mathbf{H} , находим

$$\delta F^{\sim} = -S\delta T - p\delta V - \mathbf{M} \delta \mathbf{H}, \quad (9.26)$$

где

$$\mathbf{M} = \int dV \mathbf{M}$$

- полный магнитный момент тела. Он зависит от магнитной проницаемости и формы магнетика. В общем случае задача вычисления \mathbf{M} является достаточно сложной. Положение упрощается когда $|\chi| \ll 1$. Тогда присутствие магнетика мало искажает поле, т.е. в первом приближении $\mathbf{H} \approx \mathbf{H}$, следовательно,

$$\mathbf{M} = V\chi\mathbf{H},$$

где V объём магнетика. Поэтому из (9.26) получим

$$F^{\sim} = F_0 - V\chi\mathbf{H}^2/2. \quad (9.27)$$

Ферромагнетизм. Рассмотрим теперь вещества с особыми магнитными свойствами – ферромагнетики. В отличие от диа- и парамагнетиков они и в отсутствие внешнего магнитного поля обладают отличным от нуля магнитным моментом (спонтанным магнитным моментом), плотность которого обозначим M_0 . Поэтому при наличии магнитного поля связь магнитного момента единицы объёма M с H у ферромагнетиков имеет следующий вид:

$$M = M_0 + \chi H, \quad (9.28)$$

где χ - соответствующая компонента тензора магнитной восприимчивости. Между явлениями ферромагнетизма и сегнетоэлектричества есть определённое сходство, но есть и различия, а именно: ферромагнитное состояние вещества существует при температурах $T < \theta$,

где θ называется температурой Кюри, а переход в неферромагнитное (обычно парамагнитное) состояние является фазовым переходом II рода. Так же как и в случае сегнетоэлектрика, идеализированные зависимости M_0 и χ от температуры в окрестности точки Кюри имеют следующий вид:

$$M_0 \sim \sqrt{\theta - T}, \quad T < \theta, \quad M_0 = 0, \quad T > \theta, \quad (9.30)$$

$$\chi \sim 1/|\theta - T|. \quad (9.31)$$

Различия в явлениях ферромагнетизма и сегнетоэлектричества происходят из-за того, что микроскопические механизмы возникновения этих явлений существенно отличаются.

Появление спонтанной намагниченности можно представить себе следующим образом. Каждый атом (ион), находящийся в узле кристаллической решётки, обладает некоторым магнитным моментом μ . За счёт каких-то сил эти моменты ориентируются параллельно друг другу, и возникает макроскопическая намагниченность. Магнитный момент отдельного атома может быть обусловлен как орбитальным движением электрона, так и его спином. Ответ на этот вопрос был дан в 20-х годах прошлого века путём экспериментального измерения отношения магнитного момента ферромагнетика к его механическому моменту. Экспериментальное значение этого отношения отвечает величине $e/(mc)$, где e и m - заряд и масса электрона. Это означает, что происхождение магнитных моментов отдельных узлов кристаллической решётки связано со спином электронов, в противном случае это отношение было бы равно $e/(2mc)$. Теперь нужно выяснить, какие силы заставляют эти элементарные магнитные моменты ориентироваться параллельно друг другу. Предположим, что это силы, связанные с их магнитным взаимодействием. По порядку величины энергия взаимодействия двух магнитных моментов равна $U \sim \mu^2/a^3$, где a - расстояние между ними - имеет порядок величины боровского радиуса $\hbar^2/(me^2)$, а μ - порядка $e\hbar/(mc) =$

$ea(e^2/\hbar c)$. Следовательно, $U \sim (e^2/\hbar c)^2 e^2/a$, что составляет величину порядка 10^{-3} эВ. Таким образом, состояние упорядоченного такими силами расположения направлений отдельных магнитных моментов будет разрушаться тепловыми колебаниями уже при температурах порядка 10 К, в то время как в железе температура Кюри порядка 1000 К. Отсюда видно, что силы магнитного взаимодействия слишком слабы для обеспечения существования спонтанной намагниченности. Было высказано предположение, подтверждённое затем экспериментально, что силами, ответственными за появление спонтанной намагниченности, являются обменные силы, определяемые обменным интегралом. Если он положителен, то состояние с параллельными спинами является энергетически более выгодным. Этот факт и представляет собой ключ к пониманию природы ферромагнетизма.

В реальном ферромагнетике атомы (или ионы), из которых построена кристаллическая решётка, - это многоэлектронные системы. Для электронов, находящихся в заполненных атомных оболочках, нет степеней свободы для ориентации спина. Поэтому свободно ориентировать свой спин в пространстве могут только электроны, находящиеся в незаполненных оболочках. Незаполненные электронные оболочки у атома могут быть как внешние, так и внутренние. В твердом теле электроны внешних оболочек коллективизируются - становятся нелокализованными. Для объяснения явления ферромагнетизма нужны локализованные магнитные моменты, т.е. электроны внутренних незаполненных оболочек, для которых значение орбитального момента $l \geq 2$. Такие оболочки имеют, например, следующие группы элементов: железа (3d-оболочка), лантанидов (редких земель) (4f-оболочка), платины, палладия и т.д. Если предыдущие рассуждения соответствуют действительности, то ферромагнетики нужно искать в этих группах (сплавы мы не рассматриваем). Действительно, в группе железа имеется три основных ферромагнетика: железо, кобальт и никель ($\theta \approx 1000$ К). Обнаружены ферромагнетики и среди редкоземельных элементов: тербий ($\theta \approx 220$ К), диспрозий ($\theta \approx 85$ К), гольмий ($\theta \approx 20$ К). Убывание температуры Кюри связано с убыванием обменного интеграла J , определяющего силу взаимодействия магнитных моментов. Величина J определяется степенью перекрытия волновых функций, которые экспоненциально убывают при удалении от данного атома:

$$J \sim \exp(-2R/a),$$

где R - расстояние между атомами, a - радиус орбиты отвечающей электронам незаполненной оболочки атома. Оболочка 4f в редких землях более глубокая, чем 3d в группе железа, поэтому величина a для редких земель меньше и, следовательно, при том же самом значении R (постоянной кристаллической решетки) обменный интеграл для редких земель меньше, чем для группы железа. Отметим, что наличие внутренних незаполненных обо-

лочек не является достаточным условием существования ферромагнетизма, так как обменный интеграл J может быть и отрицательным.

Для объяснения основных экспериментальных фактов (9.30) и (9.31) воспользуемся снова теорией фазовых переходов II рода. В данном случае в качестве внутреннего параметра выберем величину M , а в качестве внешнего - H . Рассмотрим совокупность термодинамически неравновесных состояний системы и запишем выражение для плотности свободной энергии, считая ферромагнетик однородным и опуская энергию магнитного поля:

$$\tilde{F}(M, H, T) = F_0(M, T) - MH, \quad (9.32)$$

где первое слагаемое есть свободная энергия ферромагнетика в отсутствие поля, а второе - учитывает энергию его взаимодействия с магнитным полем. Функция F_0 зависит от модуля M^2 , так как появление спонтанной намагниченности связано с обменными силами. Эти силы определяются только взаимной ориентацией соседних спинов и не связаны с их ориентацией относительно кристаллографических осей, г.е. поворот на произвольный угол одновременно всех спинов не должен менять значения свободной энергии. Как и в случае сегнетоэлектрика, разложим функцию F_0 в ряд по степеням M^2 , так как мы рассматриваем область температур вблизи температуры Кюри, где спонтанная намагниченность еще достаточно мала:

$$F_0 = aM^2/2 + bM^4/4 \quad (9.33)$$

(в (9.33) опущена постоянная, не зависящая от M).

Сделаем следующее замечание по поводу разложения (9.33). В формальной теории фазовых переходов II рода Л. Д. Ландау внутренний параметр систем, такой, как M в рассматриваемом случае или P в лекции 7, называется параметром порядка λ . Свободная энергия вблизи точки фазового перехода раскладывается в ряд по степеням λ в виде:

$$F_0 = a\lambda^2/2 + b\lambda^4/4, \quad (9.34)$$

причем в этой теории коэффициент b не зависит от температуры и положителен: $b > 0$, а коэффициент a меняет знак в точке фазового перехода и записывается в виде

$$a = \alpha(T - \theta) \quad (\alpha > 0). \quad (9.35)$$

Отсюда термодинамически равновесное значение параметра порядка равно

$$\lambda_0 = \sqrt{\alpha(\theta - T)/b} \quad (T < \theta), \quad \lambda_0 = 0 \quad (T > \theta). \quad (9.36)$$

Вернёмся теперь к явлению ферромагнетизма. С учетом (9.33) из (9.32) получаем

$$\tilde{F}(M, H, T) = aM^2/2 + bM^4/4 - MH. \quad (9.37)$$

Таким образом, при $H = 0$ температурная зависимость спонтанной намагниченности (9.30) нашла свое объяснение в теории Л. Д. Ландау. Температурная зависимость χ полу-

чается аналогично тому, как это было сделано в лекции 7 при исследовании температурной зависимости κ . Единственное отличие состоит в том, что здесь нужно искать минимум свободной энергии (9.37) при заданном H не только по модулю M , но и по направлению. Очевидно, что минимум по направлению достигается, когда вектор M направлен по H . При этом (9.37) становится полностью аналогичным выражению (7.25), поэтому результат для величины χ совпадает с аналогичным результатом, приведённым в лекции 7 для величины κ .