ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΕΣ, ΟΠΤΙΚΕΣ ΚΑΙ ΜΑΓΝΗΤΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΗΣ ΥΛΗΣ ΚΑΙ ΥΠΕΡΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ

ΑΣΚΗΣΕΙΣ 28/5/2009

1) Πρόβλημα 1.13 από το βιβλίο ΦΥΣΙΚΗ ΣΤΕΡΕΑΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ (ΤΟΜΟΣ ΙΙ) του Σ. Παπαδόπουλου

2) Πρόβλημα 1.14 από το βιβλίο ΦΥΣΙΚΗ ΣΤΕΡΕΑΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ (ΤΟΜΟΣ ΙΙ) του Σ. Παπαδόπουλου.

3) Κάνοντας χρήση των κανόνων του Hund, προσδιορίστε τη βασική κατάσταση των ατόμων (ή ιόντων)

(α) As (ηλεκτρονική διάταξη: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 4p^3$)

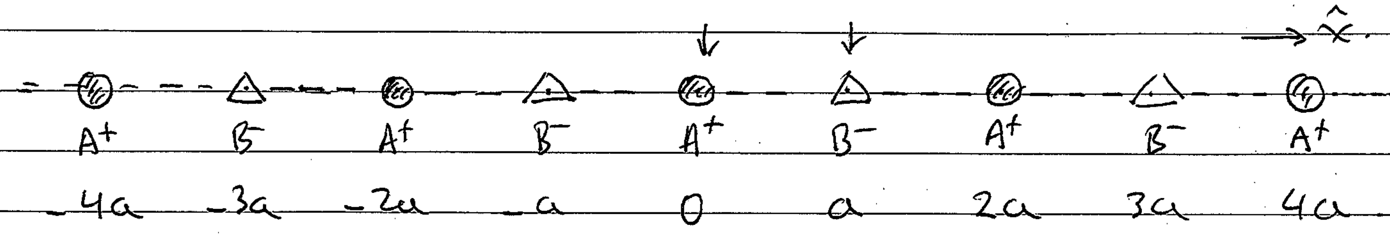
(β) Yb^{++} (ηλεκτρονική διάταξη: $4f^{13}$)

4) Πρόβλημα 2.7 από το βιβλίο ΦΥΣΙΚΗ ΣΤΕΡΕΑΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ (ΤΟΜΟΣ ΙΙ) του Σ. Παπαδόπουλου.

5) Να δείξετε ότι η κλασική θεωρία του παραμαγνητισμού δεν ικανοποιεί τον τρίτο νόμο της θερμοδυναμικής για τη μαγνητική ειδική θερμότητα $C_M \equiv \partial U_M / \partial t$, (όπου $U = -MH$),

ότι δηλαδή $C_M \to 0$ για $T \to 0$,

ενώ η κβαντική θεωρία τον εξασφαλίζει.



Το ηλεκτρικό πεδίο ενός διπόλου στη θέση $\vec{r}$ από αυτό είναι: $E(\vec{r}) = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\left[\frac{3\vec{p}\cdot\vec{r}}{r^5}\vec{r} - \frac{\vec{p}}{r^3}\right]$

Έστω $\vec{p}_A = p_A\hat{x}$ και $\vec{p}_B = p_B\hat{x}$ (διπολικές ροπές των ιόντων A^+ και B^- αντιστοίχως.

Τα ιόντα A^+ βρίσκονται στις θέσεις $(2na)$, όπου $n: 0, \pm1, \pm2, \pm3, \pm4, \ldots$

Τα ιόντα B^- βρίσκονται στις θέσεις $\pm(2n+1)a$, όπου $n: 0, \pm1, \pm2, \pm3, \ldots$

Η ηλεκτρικό πεδίο στο ιόν A^+ που βρίσκεται στη θέση 0.

$$
\begin{aligned}
\vec{E}_A =\ & \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\sum_{n=1}^{\infty}\left[\frac{3p_A\hat{x}\cdot(2na\hat{x})}{(2na)^5}(2na\hat{x}) - \frac{p_A\hat{x}}{(2na)^3}\right] \\
& + \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\sum_{n=1}^{\infty}\left[\frac{3p_A\hat{x}\cdot(-2na\hat{x})}{|-2na|^5}(-2na\hat{x}) - \frac{p_A\hat{x}}{|-2na|^3}\right] \\
& + \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\sum_{n=0}^{\infty}\left[\frac{3p_B\hat{x}\cdot((2n+1)a\hat{x})}{((2n+1)a)^5}((2n+1)a\hat{x}) - \frac{p_B\hat{x}}{((2n+1)a)^3}\right] \\
& + \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\sum_{n=0}^{\infty}\left[\frac{3p_B\hat{x}\cdot(-(2n+1)a\hat{x})}{|-(2n+1)a|^5}(-(2n+1)a\hat{x}) - \frac{p_B\hat{x}}{|-(2n+1)a|^3}\right]
\end{aligned}
$$

Ο πρώτος όρος είναι η συνεισφορά των A^+ στις θέσεις $2na$
Ο δεύτερος " " " " " A^+ " " $-2na$
Ο τρίτος " " " " " B^- " " $(2n+1)a$
Ο τέταρτος " " " " " B^- " " $-(2n+1)a$

Οι δύο πρώτοι όροι είναι ίσοι μεταξύ τους
Οι δύο τελευταίοι όροι είναι ίσοι μεταξύ τους

Άρα, μετά από πράξεις:

$$\vec{E}_A = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\left\{ \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4p_A \hat{x}}{(2n)^3 a^3} + \sum_{n=0}^{\infty} \frac{4p_B \hat{x}}{(2n+1)^3 a^3} \right\}$$

$$= \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\left\{ \frac{4p_A}{8a^3} \underbrace{\left(\sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^3} \right)}_{\zeta} \hat{x} + \frac{4p_B}{a^3} \underbrace{\left(\sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^3} \right)}_{\frac{7}{8}\zeta} \hat{x} \right\}$$

$$= \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\left(\frac{p_A}{2}\zeta \hat{x} + \frac{4p_B}{a^3}\frac{7}{8}\zeta \hat{x} \right)$$

$$\therefore\ \vec{E}_A = \frac{1}{\pi\varepsilon_0}\left(\frac{p_A \zeta}{8a^3}\hat{x} + \frac{7}{8}\frac{p_B}{a^3}\zeta \hat{x} \right) = \frac{\zeta}{8\pi\varepsilon_0 a^3}(p_A + 7p_B)\hat{x}.$$

Το πεδίο στο ιόν B^- (στη θέση a) βρίσκεται με εναλλαγή $A \rightleftarrows B$

$$\therefore\ \vec{E}_B = \frac{\zeta}{8\pi\varepsilon_0 a^3}(p_B + 7p_A)\hat{x}.$$

Το $\vec{E}_{A(B)}$ είναι υπεύθυνο για την επαγόμενη διπολική ροπή ενός ιόντος $A^+(B^-)$.

$$\vec{p}_A = \alpha_1 \vec{E}_A \quad , \quad \vec{p}_B = \alpha_2 \vec{E}_B .$$

και επίσης: $\vec{E}_A = \dfrac{S}{8\pi\varepsilon_0 a^3}\left(\vec{p}_A + 7\vec{p}_B\right)$

$$\vec{E}_B = \frac{S}{8\pi\varepsilon_0 a^3}\left(7\vec{p}_A + \vec{p}_B\right)$$

Συνδυάζοντας αυτές τις εξισώσεις ανά δύο έχουμε:

$$\vec{p}_A = \frac{S}{8\pi\varepsilon_0 a^3}\alpha_1\left(\vec{p}_A + 7\vec{p}_B\right) \equiv k\alpha_1\left(\vec{p}_A + 7\vec{p}_B\right)$$

$$\vec{p}_B = \frac{S}{8\pi\varepsilon_0 a^3}\alpha_2\left(7\vec{p}_A + \vec{p}_B\right) \equiv k\alpha_2\left(7\vec{p}_A + \vec{p}_B\right)$$

$$\therefore \begin{pmatrix} (1-k\alpha_1) & -7k\alpha_1 \\ -7k\alpha_2 & 1-k\alpha_2 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} \vec{p}_A \\ \vec{p}_B \end{pmatrix} = 0 . \qquad \left(k \equiv \frac{S}{8\pi\varepsilon_0 a^3}\right)$$

Για να έχουμε σιδηροηλεκτρισμό (μη μηδενική λύση για τα p_A, p_B): det( ) = 0:

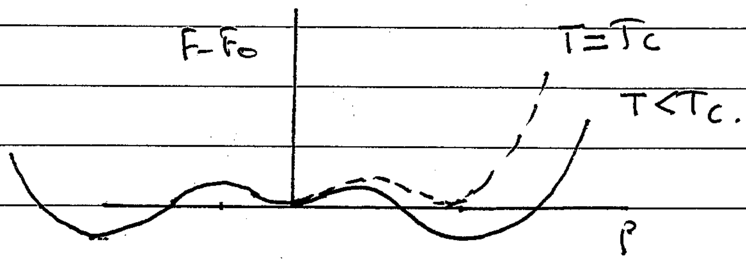
$$\begin{vmatrix} (1-k\alpha_1) & -7k\alpha_1 \\ -7k\alpha_2 & (1-k\alpha_2) \end{vmatrix} = 0 .$$

$$\boxed{(1-k\alpha_1)(1-k\alpha_2) - 49k^2\alpha_1\alpha_2 = 0}$$

Αυτή είναι η συνθήκη που πρέπει να ικανοποιούν οι πολωσιμότητες α_1, α_2 ώστε το σύστημα αυτό να παρουσιάζει σιδηροηλεκτρισμό.

$$F(P,T)-F_0=\frac{\alpha}{2}(T-\Theta)P^2+\frac{1}{4}c_2P^4+\frac{1}{6}c_3P^6+\dots$$

Για μετάπτωση φάσης 1ης τάξης: $c_2<0$, $c_3>0$.



Αυθόρμητη πόλωση για $T<T_c$ (Η $F-F_0$ ελάχιστη).

$$\frac{dF}{dP}=\alpha(T-\Theta)P+c_2P^3+c_3P^5=0.$$

$$P\left(\alpha(T-\Theta)+c_2P^2+c_3P^4\right)=0.$$

Άρα $P_s(T)=0$ και $P_s^2(T)=\frac{1}{2c_3}\left\{-c_2\pm\sqrt{c_2^2-4\alpha c_3(T-\Theta)}\right\}$

$$\therefore P_s^2(T)=-\frac{c_2}{2c_3}\left\{1\mp\sqrt{1-\frac{4c_3}{c_2^2}\alpha(T-\Theta)}\right\}$$

Για να είναι η $F-F_0$ ελάχιστη $\frac{dF}{dP}=0$ και $\frac{d^2F}{dP^2}>0$

$$\frac{d^2F}{dP^2}=\alpha(T-\Theta)+3c_2P_s^2(T)+5c_3P_s^4(T)$$

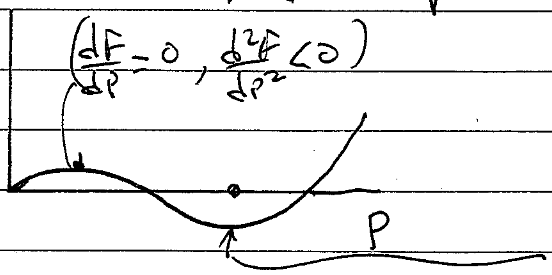
$$=\alpha(T-\Theta)-\frac{3c_2^2}{2c_3}\pm\frac{3c_2^2}{2c_3}\left(\sqrt{\quad}\right)$$

$$+\frac{5c_3c_2^2}{4c_3^2}\left[1+1-\frac{4c_3}{c_2^2}\alpha(T-\Theta)\mp2\left(\sqrt{\quad}\right)\right]$$

$$=\dots=\frac{c_2^2}{c_3}\left\{\left(\sqrt{\quad}\right)\left(\sqrt{\quad}\mp1\right)\right\}\begin{matrix}<0\\>0\end{matrix}$$

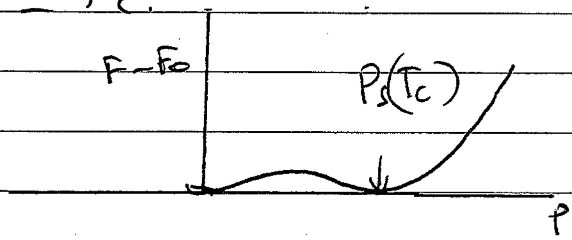
$\left(0<\sqrt{1-\frac{4c_3}{c_2^2}\alpha(T-\Theta)}<1\right)$ Άρα, προκρίνεται η **κάτω** λύση:

$$P_s^2(T) = -\frac{c_2}{2c_3}\left\{1 + \sqrt{1 - \frac{4c_3}{c_2^2}\alpha(T-\Theta)}\right\}$$



$$\frac{dF}{dP}=0,\quad \frac{d^2F}{dP^2}>0.$$

$T = T_c.$



$$F(P=0, T_c) = F(P_s, T_c)$$

$$\frac{\alpha}{2}(T_c-\Theta)P^2 + \frac{c_2}{4}P^4 + \frac{c_3}{6}P^6 = 0.$$

$$P^2\left(\alpha(T_c-\Theta) + \frac{c_2}{2}P_s(T_c)^2 + \frac{c_3}{3}P_s(T_c)^4\right) = 0.$$

$P^2=0$ και $P_s^2(T_c) = \frac{3}{2c_3}\left\{-\frac{c_2}{2} \pm \sqrt{\frac{c_2^2}{4} - \frac{4c_3}{3}\alpha(T_c-\Theta)}\right\}$

Στο $T=T_c$

$$\boxed{P_s^2(T_c) = -\frac{3c_2}{4c_3} > 0} \text{ και } \sqrt{\frac{c_2^2}{4} - \frac{4c_3}{3}\alpha(T_c-\Theta)} = 0$$

$$\therefore \boxed{T_c = \Theta + \frac{3}{16}\frac{c_2^2}{\alpha c_3}}$$

Στο σημείο αυτό ($T=T_c$ και $P_s^2(T_c) = -\frac{3c_2}{4c_3}$)

$\frac{dF}{dP}=0$ (όπως αναμένεται).

2.β

Για να έχουμε μόνο ένα ελάχιστο στην $F(P,T)$ για $P=0$, θα πρέπει να μην έχουμε πραγματικές λύσεις για $P\neq 0$ στην $\frac{dF}{dP}=0$

$$\Rightarrow P_s^2(T) = -\frac{C_2}{2C_3}\left\{1 \mp \sqrt{1-\frac{4C_3\alpha}{C_2^2}(T-\Theta)}\right\}$$

και πρέπει το όρισμα της $\sqrt{}$ να είναι <0:

$$1-\frac{4C_3\alpha}{C_2^2}(T-\Theta) \Rightarrow T-\Theta \geq \frac{C_2^2}{4C_3\alpha}$$

Άρα, $\boxed{T_c = \Theta + \frac{C_2^2}{4C_3}}$

L	0	1	2	3	4	5	6
$\mathcal{L}$	S	P	D	F	G	H	I

$^{2S+1}\mathcal{L}_J$

Κανόνες του Hund: Τα ηλεκτρόνια διατάσσονται έτσι ώστε:

(1): S: Μέγιστο σε συνέπεια με αρχή του Pauli

(2): L Μέγιστο, σε συνέπεια με (1)

(3) Για μη πλήρη φλοιό $J=|L-S|$ (φλοιός λιγότερο από μισός)

$J=L+S$ (,, περισσότερο ,, ,,)

Ημισυμπληρωμένος φλοιός $J=S$ (επειδή $L=0$).

As: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 4p^3$

Όλοι οι φλοιοί είναι πλήρεις εκτός από τον τελευταίο, ($4p^3$). Στον φλοιό αυτό έχουμε τρία ηλεκτρόνια, καθένα από τα οποία έχει $l=1$.

m_l : $l, l-1, l-2, \dots -l$.

Μέγιστος αριθμός ηλεκτρονίων στον φλοιό p: $2(2l+1)=2(2+1)=6$

Εδώ: $m_{l=1}$: $1 \quad 0 \quad -1$

$\uparrow \quad \uparrow \quad \uparrow$ Ο φλοιός είναι μισοπλήρης

$$L=\left|\sum_i m_{l_i}\right| = |1+0-1| = 0.$$

$$S=\left|\sum_i m_{s_i}\right| = \frac{1}{2}+\frac{1}{2}+\frac{1}{2}=\frac{3}{2} \qquad 2S+1=4$$

$$L=0 \Rightarrow \mathcal{L}=S, \quad J=0+S=\frac{3}{2}$$

Άρα: $\boxed{^{2S+1}\mathcal{L}_J \; : \; ^4S_{3/2}}$

3.2

$Yb^{++} \ldots 4f^{13}$

Ο τελευταίος φλοιός έχει 13 ηλεκτρόνια και το

κάθε ηλεκτρόνιο έχει $l=3$

Μέγιστος δυνατός αριθμός ηλεκτρονίων στον φλοιό f:

$2(2l+1) = 2(6+1) = 14$.

Έχουμε 13 ηλεκτρόνια. Ο φλοιός είναι περισσότερο από μισογεμάτος.

Άρα: $J = L + S$. (κανόνες 3).

m_l:	3	2	1	0	−1	−2	−3	(Βάζουμε 7 ηλ.
	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	μέσα ↑ και
	↓	↓	↓	↓	↓	↓		6 μέσα ↓).

$$L = \left|\sum_i m_{l_i}\right| = \left|3+2+1+0-1-2-3+3+2+1+0-1-2\right| = 3$$

$$\Rightarrow L = F$$

$$S = \left|\sum_i m_{s_i}\right| = 7\left(\tfrac{1}{2}\right) + 6\left(-\tfrac{1}{2}\right) = \tfrac{1}{2} \qquad \boxed{S = \tfrac{1}{2}}$$

$$2S+1 = 2$$

$$J = L+S = 3 + \tfrac{1}{2} = \tfrac{7}{2}$$

$$\therefore \boxed{{}^{2S+1}L_J : {}^{2}F_{7/2}}$$

4) Μαγνητική ψύξη. Να δείξετε ότι $T_f = \frac{B_f}{B_i} T_i$

$$S(B,T) = S(0,T) + \int_0^B \left(\frac{\partial S}{\partial B'}\Big|_T\right) dB'$$

Όμως: $\frac{\partial S}{\partial B}\Big)_T = \frac{\partial M}{\partial T}\Big)_B$.

Άρα: $S(B,T) = S(0,T) + \int_0^B \frac{\partial M}{\partial T}\Big)_{B'} dB'$

$$dS = \frac{\partial S}{\partial B}\Big)_T dB + \frac{\partial S}{\partial T}\Big)_B dT$$

Αδιαβατική διαδικασία: $dS = 0$

$$\frac{\partial}{\partial B}\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_B = \frac{\partial^2 S}{\partial B \partial T} = \frac{\partial^2 S}{\partial T \partial B} = \frac{\partial}{\partial T}\frac{\partial S}{\partial B}\Big)_T = \frac{\partial}{\partial T}\frac{\partial M}{\partial T}\Big)_B = \frac{\partial^2 M}{\partial T^2}\Big)_B$$

$$\therefore \frac{\partial S}{\partial T}\Big)_B = \int_0^B \frac{\partial^2 M}{\partial T^2}\Big)_{B'} dB' + \frac{\partial S}{\partial T}\Big)_{B=0}$$

Άρα: $\boxed{dS = \frac{\partial M}{\partial T}\Big)_B dB + \left[\frac{\partial S}{\partial T}\Big)_{B=0} + \int_0^B \frac{\partial^2 M}{\partial T^2}\Big)_{B'} dB'\right] dT = 0}$

Σε μια ορισμένη περιοχή θερμοκρασίας ισχύει ο νόμος του Curie: $\chi = \frac{C}{T}$ $\quad \left(\chi = \frac{\partial M}{\partial H}\right)$

$$M = \chi H = \frac{1}{\mu}\chi B = \frac{C}{\mu}\frac{B}{T} = C'\frac{B}{T}$$

$$dS = 0 \Rightarrow 0 = -\frac{C'}{T^2} B\, dB + \left[\frac{\partial S}{\partial T}\Big)_{B=0} + \frac{2C'}{T^3}\int_0^B B' dB'\right] dT$$

$$= -\frac{C'}{T^2} B\, dB + \left[\frac{\partial S}{\partial T}\Big)_{B=0} + \frac{C'}{T^3} B^2\right] dT$$

Έστω $\frac{\partial S}{\partial T}\Big)_{B=0} = 0$.

Τότε: $-\frac{C'}{T^2} B\,dB + \frac{C'}{T^3} B^2\,dT = 0.$

ή: $$\frac{dT}{T} = \frac{dB}{B}$$

$$\int_{T_i}^{T_f} \frac{dT}{T} = \int_{B_i}^{B_f} \frac{dB}{B}$$

$$\Downarrow$$

$$\ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) = \ln\left(\frac{B_f}{B_i}\right)$$

[illegible] $$\boxed{\frac{T_f}{T_i} = \frac{B_f}{B_i}}$$

$U_M = -MB$

Κλασική περίπτωση:

$$M = N\mu\, L\left(\frac{\mu B}{k_B T}\right),$$

όπου $L(u) = \coth u - \frac{1}{u}$ (συνάρτηση Langevin)

και $u = \frac{\mu B}{k_B T}$

$$C_M = \frac{\partial U_M}{\partial T} = -N\mu B\,\frac{\partial L(u)}{\partial T} = -N\mu B\,\frac{\partial L(u)}{\partial u}\,\frac{\partial u}{\partial T}$$

$$\frac{\partial L}{\partial u} = \frac{d}{du}\left[\frac{e^u + e^{-u}}{e^u - e^{-u}} - \frac{1}{u}\right] = \left[-\frac{4}{(e^u - e^{-u})^2} + \frac{1}{u^2}\right] = \left[-\frac{1}{\sinh^2 u} + \frac{1}{u^2}\right]$$

$$\frac{du}{dT} = -\frac{\mu B}{k_B T^2} = -\frac{k_B}{\mu B}\,u^2$$

$$\therefore\ C_M = -N\mu B\,\frac{\partial L(u)}{\partial u}\,\frac{\partial u}{\partial T} = -N\mu B\left[-\frac{4}{(e^u - e^{-u})^2} + \frac{1}{u^2}\right]\left(-\frac{k_B}{\mu B}\,u^2\right)$$

$$= N k_B\left[1 - \left(\frac{2u}{e^u - e^{-u}}\right)^2\right]$$

Όταν $T \to 0\,K$ $\quad u = \frac{\mu B}{k_B T} \xrightarrow[T\to 0]{} \infty$

Άρα $\frac{2u}{e^u - e^{-u}} \to 2u e^{-u} \to 0.$

Άρα: $C_M \xrightarrow[T\to 0K]{} N k_B \neq 0$ Κλασική περίπτωση.

Για την κβαντική περίπτωση:

$$M = N g \mu_B J B_J(\alpha) \quad , \text{ όπου } \alpha \equiv \frac{g \mu_B B J}{k_B T}$$

$$\text{και } B_J(\alpha) \equiv \frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{2J+1}{2J}\alpha\right) - \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{\alpha}{2J}\right)$$

(Συνάρτηση Brillouin).

$$C_M = \frac{\partial U_M}{\partial T} = -N g \mu_B J B \frac{\partial B_J(\alpha)}{\partial \alpha} \frac{\partial \alpha}{\partial T}$$

$$\frac{\partial B_J(\alpha)}{\partial \alpha} = \left(\frac{2J+1}{2J}\right)^2 \left[\frac{2}{e^{\frac{2J+1}{2J}\alpha} - e^{-\frac{2J+1}{2J}\alpha}}\right]^2 - \left(\frac{1}{2J}\right)^2 \left[\frac{2}{e^{\alpha/2J} - e^{-\alpha/2J}}\right]^2$$

$$\frac{\partial \alpha}{\partial T} = -\frac{g \mu_B B J}{k_B T^2} = -\frac{k_B}{g \mu_B B J} \alpha^2 .$$

$$\therefore C_M = N k_B \left\{ \left[\frac{\frac{2J+1}{J}\alpha}{e^{\left(\frac{2J+1}{2J}\right)\alpha} - e^{-\left(\frac{2J+1}{2J}\right)\alpha}}\right]^2 - \left[\frac{\alpha/J}{e^{\alpha/2J} - e^{-\alpha/2J}}\right]^2 \right\}$$

Στο όριο $T \to 0K$. $\alpha \to \infty$ (για $J \neq 0$)

$\frac{2J+1}{2J}\alpha \to \infty$, $\frac{\alpha}{2J} \to \infty$ και άρα:

$$C_M \xrightarrow[T \to 0K]{} 0 .$$

$$\left(\frac{2y}{e^y - e^{-y}} \xrightarrow[y \to \infty]{} 2y e^{-y} \to 0 \text{, όπου } y \begin{cases} \frac{2J+1}{2J}\alpha \\ \frac{\alpha}{2J} \end{cases} \right)$$