

Paramagnetyki i ferromagnetyki

Różne substancje znalazłszy się w polu magnetycznym wykazują zróżnicowane własności, które, co więcej, istotnie się zmieniają wraz z temperaturą. Pewne zmiany, takie jak przejście od paramagnetyka do ferromagnetyka, mają charakter przemian fazowych. Magnetyczne przejścia fazowe to właśnie tematyka niniejszego wykładu, która wymaga jednak odpowiedniego wprowadzenia.

Moment magnetyczny

- Własności magnetyczne substancji określają momenty magnetyczne tworzących ją składników. Zaczniemy więc od przypomnienia, czym jest moment magnetyczny i dipol magnetyczny.
- Moment magnetyczny danego rozkładu prądu $\mathbf{j}(\mathbf{r})$, który jest magnetycznym odpowiednikiem elektrycznego momentu dipolowego, dany jest wzorem

$$\boldsymbol{\mu} = \frac{1}{2} \int d^3r \mathbf{r} \times \mathbf{j}(\mathbf{r}). \quad (1)$$

Obiekt posiadający moment magnetyczny nazywany dipolem magnetycznym.

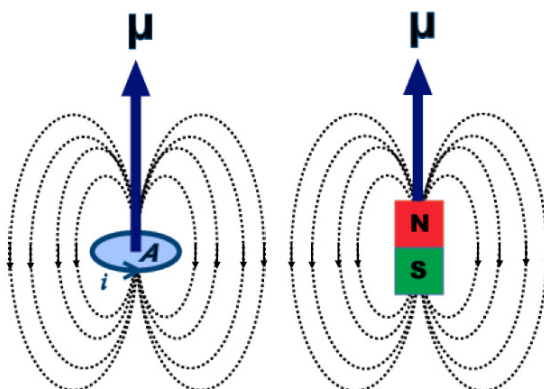
- Zgodnie z prawem Biota-Savarta prąd wytwarza pole magnetyczne, więc pole to wytwarza również dipol magnetyczny. Jeśli pominąć rozmiary dipola magnetycznego, generowana indukcja magnetyczna wynosi

$$\mathbf{B}(\mathbf{r}) = \frac{3\mathbf{n}(\mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\mu}) - \boldsymbol{\mu}}{r^3}, \quad (2)$$

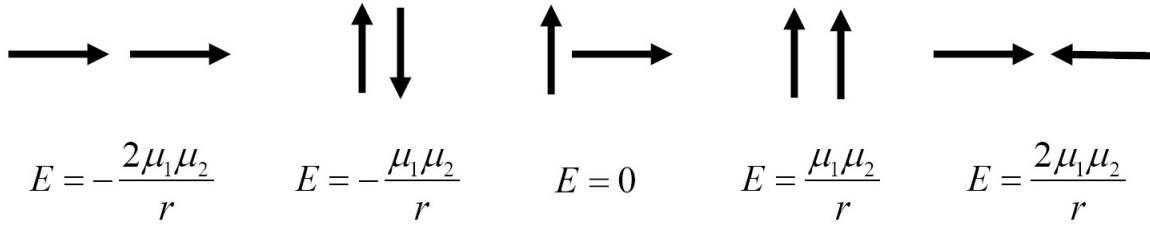
przy czym $r \equiv |\mathbf{r}|$ jest długością wektora \mathbf{r} , zaś $\mathbf{n} \equiv \mathbf{r}/r$ jest wektorem jednostkowym wzdłuż wektora \mathbf{r} .

- Modelem dipola magnetycznego jest magnes sztabowy lub kolisty obwód z prądem przedstawione na Rys. 1, wytwarzające pole $\mathbf{B}(\mathbf{r})$ dane wzorem (2).
- Za sprawą siły Lorentza poruszający się ładunek, a zatem i przewodnik z prądem, oddziałują z polem magnetycznym. Oddziałuje również moment magnetyczny. Energia tego oddziaływania wynosi

$$E = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}. \quad (3)$$



Rysunek 1: Pole magnetyczne wytwarzane przez dipol magnetyczny o momencie magnetycznym μ



Rysunek 2: Pięć konfiguracji ustawienia momentów magnetycznych i odpowiadające im energie wzajemnego oddziaływania

- Energia (3) przyjmuje wartość minimalną, wynoszącą $-\mu B$, gdy moment magnetyczny jest zgodny z kierunkiem pola magnetycznego.
- Rozważmy oddziaływanie dwóch dipoli magnetycznych o momentach μ_1 i μ_2 , których położenia łączy wektor \mathbf{r} . Podstawiając wzór (2) do równania (3), znajdujemy energie

$$E = -\frac{3(\mathbf{n} \cdot \mu_1)(\mathbf{n} \cdot \mu_2) - \mu_1 \cdot \mu_2}{r}. \quad (4)$$

- Załóżmy, że μ_1 jest prostopadłe do \mathbf{r} , $\mu_1 \perp \mathbf{r}$. Wtedy

$$E = \frac{\mu_1 \cdot \mu_2}{r} \quad (5)$$

i energia jest minimalna, gdy momenty magnetyczne są przeciwnie skierowane.

- Jeśli μ_1 jest równoległe do \mathbf{r} , to

$$E = -\frac{3\mu_1(\mathbf{n} \cdot \mu_2) - \mu_1 \cdot \mu_2}{r}, \quad (6)$$

gdzie $\mu_1 \equiv |\mu_1|$. Widzimy, że energia będzie najmniejsza, gdy $\mu_2 \parallel \mathbf{r}$, a co za tym idzie $\mu_1 \parallel \mu_2$.

- Pięć konfiguracji ustawienia momentów magnetycznych i odpowiadające im energie wzajemnego oddziaływania pokazuje Rys. 2. Własności magnetyczne materiałów są w głównej mierze określone przez konfigurację, która dominuje w danym materiale.
- Skoro rozkład prądu wytwarza moment magnetyczny, nietrudno się domyślić, że moment magnetyczny można przypisać pojedynczym poruszającym się cząstkom naładowanym. Rzeczywiście, moment magnetyczny cząstki o masie m i ładunku q wynosi

$$\mu = \frac{q}{2m} \mathbf{L} = \frac{q(\mathbf{r} \times \mathbf{v})}{2}, \quad (7)$$

gdzie \mathbf{L} jest orbitalnym momentem pędu cząstki, a \mathbf{v} jej prędkością. Zakładamy tutaj, że cząstka nie ma wewnętrznego momentu pędu, czyli że jej spin jest zerowy.

- Jeśli zamiast jednej cząstki rozważać wiele cząstek o gęstości $\rho(\mathbf{r})$, to wkład do momentu magnetycznego od cząstek znajdujących się w objętości d^3r wynosi

$$d\mu = \frac{q\rho(\mathbf{r})(\mathbf{r} \times \mathbf{v})}{2} d^3r. \quad (8)$$

Po wykonaniu całkowania po \mathbf{r} wracamy do formuły (1), bo $\mathbf{j}(\mathbf{r}) = q\rho(\mathbf{r})\mathbf{v}$.

- Ponieważ elektrony, których zachowanie determinuje w głównej mierze własności magnetyczne danej substancji, niosą wewnętrzny moment pędu, czyli spin \mathbf{S} o wartości $|\mathbf{S}| = \hbar/2$, więc formuła (7) wymaga modyfikacji

$$\boldsymbol{\mu} = -\frac{e}{2m_e}(\mathbf{L} + 2\mathbf{S}), \quad (9)$$

gdzie $-e$ jest ładunkiem elektronu. Jeśli jednostką \mathbf{L} i \mathbf{S} jest \hbar tzn. $\mathbf{L} = l\hbar$ i $\mathbf{S} = s\hbar$, to moment magnetyczny elektronu dany jest wzorem

$$\boldsymbol{\mu} = -\mu_B(\mathbf{l} + 2\mathbf{s}), \quad (10)$$

w którym $\mu_B \equiv \frac{e\hbar}{2m_e}$ jest magnetonem Bohra – naturalną jednostką momentu magnetycznego; m_e to, oczywiście, masa elektronu.

- Moment magnetyczny atomów i molekuł określają głównie orbitalny i spinowy moment magnetyczny elektronów. Moment magnetyczny jąder jest dużo mniejszy, gdyż najbliższe jądro atomowe (proton) jest blisko 2 000 razy cięższe od elektronu, a, jak pokazuje formuła (9), moment magnetyczny cząstki jest odwrotnie proporcjonalny do jej masy.
- Rozważając moment magnetyczny pojedynczych cząstek musimy się odwołać do mechaniki kwantowej. Ponieważ interesuje nas głównie moment pędu zrzutowany na kierunek pola magnetycznego, który przyjmujemy zwykle za zgodny z osią z , więc wystarczy nam wiedzieć, że z -owa składowa wektora \mathbf{l} przyjmuje wartości: $-l, -(l-1), \dots, -1, 0, 1, \dots, (l-1), l$, zaś z -owa składowa spinu \mathbf{s} jest równa $-\frac{1}{2}$ lub $\frac{1}{2}$.
- W dalszej części wykładu będziemy zawsze dla zachowania prostoty rozważań przyjmować, że moment magnetyczny atomu jest równy momentowi magnetycznemu pojedynczego elektronu.

Paramagnetyki

- Paramagnetyki to szeroko rozpowszechnione substancje, które ulegają namagnesowaniu w zewnętrznym polu magnetycznym. Pojawia się więc indukowany przez pole moment magnetyczny, który znika wraz ze zniknięciem pola.
- Jeśli zewnętrzne pole jest niewielkie, wówczas magnetyzacja paramagnetyka \mathbf{M} , czyli indukowany moment magnetyczny, jest proporcjonalna do natężenia zewnętrznego pola magnetycznego \mathbf{M} . Spełniona jest zatem liniowa relacja

$$\mathbf{M} = \chi\mathbf{H}, \quad (11)$$

w której χ jest charakteryzującą daną substancję podatnością magnetyczną. Jak pamiętamy, w ośrodku materialnym trzeba odróżniać wektory indukcji magnetycznej \mathbf{B} i pola magnetycznego \mathbf{H} , które są powiązane związkami materiałowym.

- Zgodnie z równaniem (11), wektor magnetyzacji jest równoległy do wektora pola magnetycznego, więc równanie to można zapisać jako

$$M = \chi H, \quad (12)$$

gdzie $M \equiv |\mathbf{M}|$ i $H \equiv |\mathbf{H}|$. W rzeczywistości zdarzają się sytuacje, że wektory \mathbf{M} i \mathbf{H} nie są równoległe, lecz takimi nie będziemy się zajmować.

- Jeśli zwiększamy pole magnetyczne, proporcjonalność M i H jest naruszana, gdyż M rośnie z H wolniej niż liniowo. Przy pewnej wielkości H magnetyzacja osiąga wartość nasycenia, tzn. przestaje rosnać mimo dalszego zwiększania pola magnetycznego.
- Naszym zadaniem będzie wyjaśnienie przedstawionych własności paramagnetyków na gruncie teorii mikroskopowej.
- Pojawienie się magnetyzacji indukowanej polem magnetycznym oznacza, że momenty magnetyczne przynajmniej części atomów tworzących daną substancję, a faktycznie momenty elektronów zewnętrznych powłok atomowych, ustawiają się zgodnie z polem magnetycznym.
- Zachowanie paramagnetyka w polu magnetycznym określa oddziaływanie momentu magnetycznego pojedynczego atomu z polem \mathbf{H} , gdyż w paramagnetykach momenty magnetyczne atomów czy molekuł je tworzących oddziałują wzajemnie na tyle słabo, że oddziaływanie to można całkiem zaniedbać. Innymi słowy poszczególne atomy traktujemy jako niezależne od siebie.
- Zgodnie z formułą (3) i przy uwzględnieniu kwantowej natury elektronu, energia oddziaływania spinowego momentu magnetycznego elektronu z polem magnetycznym wynosi $\mp\mu_B H$, przy czym znak minus jest wtedy, gdy moment magnetyczny jest skierowany wzdłuż pola magnetycznego, a plus kiedy skierowany jest przeciwnie.
- Jeśli substancja ma temperaturę T , to prawdopodobieństwo wystąpienia stanu o energii E jest – zgodnie z podstawową zasadą mechaniki statystycznej – proporcjonalne do $e^{-\frac{E}{k_B T}}$. Tak zatem prawdopodobieństwo p_+ , że moment magnetyczny atomu jest zgodny z kierunkiem pola \mathbf{H} , jest proporcjonalne do $e^{\frac{\mu_B H}{k_B T}}$ zaś prawdopodobieństwo p_- , że moment magnetyczny jest przeciwnie skierowany do \mathbf{H} , jest proporcjonalne do $e^{-\frac{\mu_B H}{k_B T}}$. Ponieważ suma wszystkich prawdopodobieństw musi być równa jedności, więc znajdujemy

$$p_+ = \frac{e^{\frac{\mu_B H}{k_B T}}}{e^{\frac{\mu_B H}{k_B T}} + e^{-\frac{\mu_B H}{k_B T}}}, \quad p_- = \frac{e^{-\frac{\mu_B H}{k_B T}}}{e^{\frac{\mu_B H}{k_B T}} + e^{-\frac{\mu_B H}{k_B T}}}. \quad (13)$$

- Średnia wartość momentu magnetycznego wynosi

$$\langle \mu \rangle = \mu_B p_+ - \mu_B p_- = \mu_B \frac{e^{\frac{\mu_B H}{k_B T}} - e^{-\frac{\mu_B H}{k_B T}}}{e^{\frac{\mu_B H}{k_B T}} + e^{-\frac{\mu_B H}{k_B T}}} = \mu_B \operatorname{tgh} \left(\frac{\mu_B H}{k_B T} \right). \quad (14)$$

- W ostatnim równaniu pojawił się tangens hiperboliczny zdefiniowany jako

$$\operatorname{tgh} x \equiv \frac{\sinh x}{\cosh x} = \frac{e^x - e^{-x}}{e^x + e^{-x}}, \quad (15)$$

który w przybliżeniu równa się

$$\operatorname{tgh} x \approx \begin{cases} x, & \text{gdy } x \ll 1, \\ 1, & \text{gdy } x \gg 1. \end{cases} \quad (16)$$

- Magnetyzacja danej próbki jest sumą średnich momentów magnetycznych atomów tworzących próbkę. Przyjmując, że tych atomów jest N , mamy $M = N \langle \mu \rangle$, a równanie (14) mówi, że

$$M = M_\infty \operatorname{tgh} \left(\frac{\mu_B H}{k_B T} \right), \quad (17)$$

gdzie $M_\infty \equiv N\mu_B$. Jak się za chwilę wyjaśni, M_∞ to magnetyzacja przy nieskończonym polu magnetycznym.

- Jeśli $\mu_B H \ll k_B T$, to korzystając z przybliżenia (16) znajdujemy

$$M = \frac{\mu_B M_\infty}{k_B T} H, \quad (18)$$

czyli magnetyzacja jest proporcjonalna do natężenia pola magnetycznego, tak jak w równaniu (12). Widzimy też, że podatność magnetyczna χ występująca w równaniu (12) jest odwrotnie proporcjonalna do temperatury. Jest to tzw. *prawo Curie*, od nazwiska Piotra Curie – męża Marii Curie, który odkrył tę prawidłowość eksperymentalnie i opisał w swoim doktoracie z 1885 roku.

- Jeśli $\mu_B H \gg k_B T$, to stosując przybliżenie (16) znajdujemy

$$M = M_\infty, \quad (19)$$

czyli magnetyzacja jest niezależna od pola magnetycznego – następuje wspomniane nasycenie.

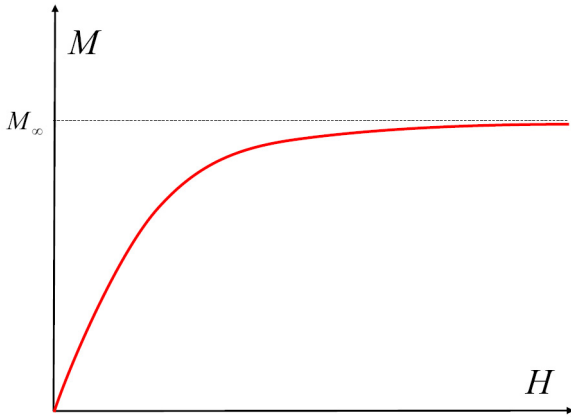
- Magnetyzację jako funkcję pola magnetycznego w całym zakresie pola magnetycznego pokazuje Rys. 3.

Ferromagnetyki

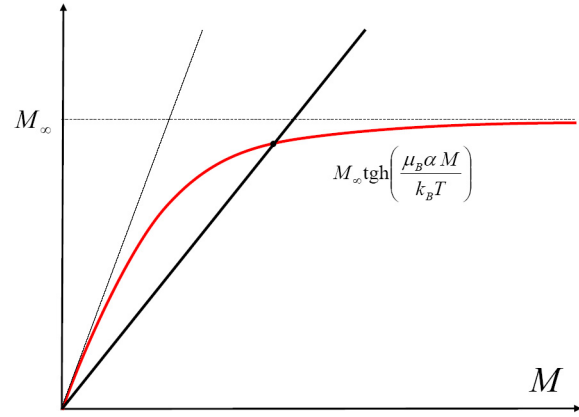
- Ferromagnetyki to substancje, które wykazują namagnesowanie w nieobecności pola magnetycznego.
- Makroskopowa próbka ferromagnetyka rozpada się w rzeczywistości na niewielkie obszary – domeny – namagnesowane w różnych kierunkach, więc wypadkowe namagnesowanie całej próbki może być zerowe. Dopiero przyłożenie zewnętrznego pola magnetycznego powoduje uporządkowanie domen, czyli równoległe ustawienie ich wektorów magnetyzacji, co sprawia, że próbka jako całość wykazuje namagnesowanie – staje się magnesem stałym. Wyłączenie zewnętrznego pola nie narusza uporządkowania domen i namagnesowanie jest nadal obecne, co właśnie charakteryzuje ferromagnetyk – namagnesowanie w nieobecności pola.
- Jak pamiętamy, w paramagnetykach momenty magnetyczne elektronów można traktować jako niezależne od siebie, tzn. energia ich wzajemnego oddziaływania jest dużo mniejsza od energii cieplnej przypadającej na jeden stopień swobodny, czyli $\frac{1}{2}k_B T$. Własności ferromagnetyków wynikają natomiast ze wzajemnego oddziaływania momentów magnetycznych, bowiem energia tego oddziaływania jest porównywalna z energią cieplną.
- Prostą teorię ferromagnetyków zaproponował francuski fizyk Pierre-Ernest Weiss w 1907 roku. Przyjął on mianowicie, że momenty magnetyczne ferromagnetyka wytwarzają pewne jednorodne efektywne, zwane też średnim, pole magnetyczne H_{eff} , które z kolei oddziałuje na momenty magnetyczne. Weiss przyjął ponadto, że owo pole efektywne proporcjonalne jest do magnetyzacji M , tzn.

$$H_{\text{eff}} = \alpha M, \quad (20)$$

gdzie stała proporcjonalności α jest nazywana stałą Weissa.



Rysunek 3: Magnetyzacja jako funkcja pola magnetycznego



Rysunek 4: Istnienie rozwiązania równania (21).

- Dalej przyjmujemy, że magnetyzacja jest dana wzorem (17) wyprowadzonym dla paramagnetyków z polem H zastąpionym przez $H_{\text{eff}} = \alpha M$. Tak zatem otrzymujemy równanie

$$M = M_{\infty} \operatorname{tgh}\left(\frac{\mu_B \alpha M}{k_B T}\right), \quad (21)$$

w którym magnetyzacja M jest niewiadomą występującą po jego lewej i prawej stronie.

- Wykorzystując przybliżenia (16) zauważamy, że $M = M_{\infty}$, gdy $T \rightarrow 0$ oraz $M = 0$, gdy $T \rightarrow \infty$. Charakter rozwiązań równania (21) dla pośrednich temperatur, $0 < T < \infty$, można ustalić metodą graficzną.
- Na Rys. 4 lewą stronę równania (21) oznacza czarna gruba linia prosta, a prawą stronę krzywa czerwona. Punkty przecięcia linii reprezentują rozwiązania równania (21). Zawsze występuje rozwiązanie trywialne $M = 0$, lecz również możliwe jest rozwiązanie nietrywialne $M > 0$.
- Widzimy, że nietrywialne rozwiązanie równania (21) istnieje, jeśli nachylenie linii prostej jest mniejsze niż nachylenie krzywej czerwonej w $M = 0$. Ponieważ nachylenia określają pochodne obu funkcji, a pochodna prostej jest równa jedności, nietrywialne rozwiązanie występuje, gdy pochodna prawej strony równania (21) w punkcie $M = 0$ jest większa od jedności.
- Pochodną po M prawej strony równania (21) znajdujemy korzystając z przybliżenia (16) dla $x \ll 1$. Tak zatem warunek istnienia rozwiązania nietrywialnego równania (21) ma postać

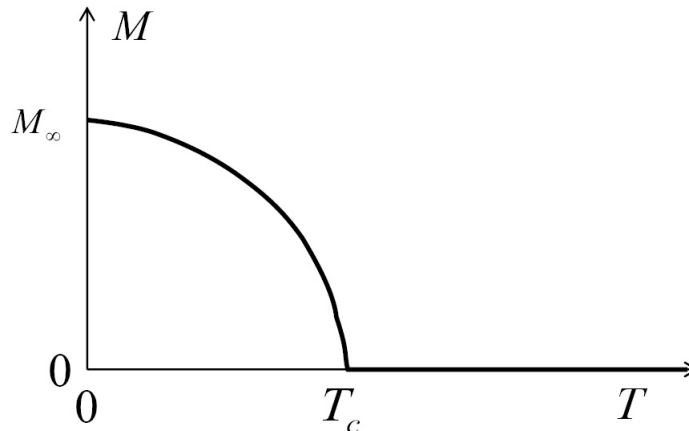
$$1 \leq M_{\infty} \frac{\mu_B \alpha}{k_B T}. \quad (22)$$

- Największą temperaturę, przy której spełniony jest warunek (22), równą

$$k_B T_c = \mu_B \alpha M_{\infty}, \quad (23)$$

nazywamy temperaturą Curie.

- Widzimy, że przy temperaturach niższych niż T_c mamy rozwiązanie $M > 0$, natomiast przy $T > T_c$ występuje wyłącznie rozwiązanie trywialne $M = 0$. Tak zatem teoria Weissa przewiduje istnienie fazy ferromagnetycznej przy $T < T_c$ i paramagnetycznej przy $T > T_c$.



Rysunek 5: Namagnesowanie jako funkcja temperatury

- Jeśli $T < T_c$, to poza rozwiązaniem $M \neq 0$ mamy również rozwiązanie $M = 0$. Jak pokażemy poniżej, drugie rozwiązanie jest wtedy nietrwałe, gdyż nie odpowiada minimum energii swobodnej. Można więc je pominąć.
- Schematyczną zależność namagnesowania od temperatury przedstawia Rys. 5. Namagnesowanie jest maksymalne przy zerowej temperaturze i znika, gdy T osiąga T_c . Poniżej temperatury Curie występuje faza ferromagnetyczna, a powyżej paramagnetyczna.

Entropia

- Przedstawione powyżej wyniki udało się uzyskać prawie nie korzystając z aparatu fizyki statystycznej. Aby lepiej zrozumieć charakter przejścia paramagnetyk-ferromagnetyk, musimy jednak wprowadzić funkcje termodynamiczne. Zaczniemy od entropii.
- Rozważamy próbkę ferromagnetyka o N atomach. Momenty magnetyczne N_+ atomów skierowane są „do góry”, a N_- „w dół”, przy czym $N = N_+ + N_-$. Jak pamiętamy, magnetyzacja jest równa średniemu czy wypadkowemu momentowi magnetycznemu, więc $M = \mu_B(N_+ - N_-)$. Maksymalna magnetyzacja występuje wtedy, gdy wszystkie atomy mają momenty magnetyczne skierowane „do góry”, czyli $M_\infty = \mu_B N$.
- Wprowadzamy parametr porządku

$$\eta \equiv \frac{M}{M_\infty} = \frac{N_+ - N_-}{N}, \quad (24)$$

który przyjmuje wartości między 0 a 1. Gdy momenty magnetyczne wszystkich atomów skierowane są do góry, $\eta = 1$ i mówimy o całkowitym porządku. Mamy wówczas maksymalną magnetyzację. Jeśli równe liczby atomów mają momenty magnetyczne skierowane do góry i na dół, to $\eta = 0$ i występuje wtedy stan całkowicie nieuporządkowany, a magnetyzacja jest zerowa.

- Jak wiemy, entropia danego stanu dana jest słynnym wzorem

$$S = k_B \ln W, \quad (25)$$

gdzie W jest liczbą sposobów, na które dany stan może być zrealizowany.

- Jeśli w układzie o N atomach momenty magnetyczne N_+ z nich są skierowane „do góry”, to liczba możliwych konfiguracji układu dana jest przez symbol Newtona, czyli

$$W = \binom{N}{N_+} = \frac{N!}{N_+!(N - N_+)!} = \frac{N!}{N_+!N_-!}, \quad (26)$$

i entropia równa jest

$$S = k_B \ln \left(\frac{N!}{N_+!N_-!} \right) \quad (27)$$

$$\approx Nk_B \ln N - N_+k_B \ln N_+ - N_-k_B \ln N_- = -N_+k_B \ln \frac{N_+}{N} - N_-k_B \ln \frac{N_-}{N},$$

gdzie wykorzystaliśmy przybliżoną równość $\ln(N!) \approx N \ln N$, zachodząca gdy $N \gg 1$.

- Jeśli liczby N_+ i N_- wyrazić przez parametr porządku η ,

$$N_{\pm} = \frac{N}{2}(1 \pm \eta), \quad (28)$$

to entropię możemy zapisać jako

$$S(\eta) = -Nk_B \left(\frac{1+\eta}{2} \ln \frac{1+\eta}{2} + \frac{1-\eta}{2} \ln \frac{1-\eta}{2} \right). \quad (29)$$

- Jak pamiętamy, w zerowej temperaturze magnetyzacja ferromagnetyka jest maksymalna, więc $\eta = 1$. W zgodzie z trzecią zasadą termodynamiki, entropia wówczas znika, $S(1) = 0$. Wartość $S(1)$ znajdujemy jako granicę $S(\eta)$, gdy $\eta \rightarrow 1$, przy czym do drugiego członu wyrażenia (29) stosujemy regułę de l'Hospitala.
- Obliczywszy pochodną $S(\eta)$ po η równą

$$\frac{dS(\eta)}{d\eta} = -\frac{Nk_B}{2} \ln \frac{1+\eta}{1-\eta}, \quad (30)$$

stwierdzamy, że $S(0) = Nk_B \ln 2$ jest wartością maksymalną, bowiem pochodna (30) wówczas znika, a druga pochodna $S(\eta)$ jest ujemna.

- Doszliśmy do ogólnego wyniku, mającego zastosowanie w najróżniejszych sytuacjach, orzekającego, że entropia jest minimalna i przyjmuje wartość zerową, gdy w układzie panuje całkowity porządek, jest zaś maksymalna przy zupełnym braku porządku.

Energia swobodna

- Jak wiemy, stanu układu w temperaturze T określa minimum jego energii swobodnej danej wzorem

$$F = U - TS, \quad (31)$$

gdzie U jest energią układu, a S entropią, którą w przypadku ferromagnetyka już omówiliśmy powyżej.

- Energię ferromagnetyka określa oddziaływanie momentów magnetycznych z polem magnetycznym H , więc

$$U = -N_+\mu_B H + N_-\mu_B H. \quad (32)$$

Pierwszy człon odpowiada energii atomów z momentami magnetycznymi skierowanymi wzdłuż pola magnetycznego, drugi zaś energii atomów z momentami skierowanymi przeciwnie. Jeśli wprowadzić magnetyzację, energia wynosi $U = -MH$.

- W omawianej tutaj teorii Weissa, zwanej też teorią *pola średniego*, pole magnetyczne występujące w ferromagnetyku jest, jak pamiętamy, proporcjonalne do magnetyzacji. Wprowadzoną już relację $H = \alpha M$ zapiszemy nieco inaczej, pamiętając, że pole magnetyczne jest wielkością intensywną, zaś magnetyzacja ekstensywną. Piszemy tedy

$$H = \tilde{\alpha} \frac{M}{N}, \quad (33)$$

gdzie $\tilde{\alpha} = N\alpha$. Pole magnetyczne określone jest teraz przez magnetyzację przypadającą na jeden atom, a zmodyfikowana stała Weissa $\tilde{\alpha}$ jest wielkością intensywną.

- Energia ferromagnetyka wynosi

$$U = -\frac{1}{2} \frac{\tilde{\alpha} M^2}{N}. \quad (34)$$

Uwzględniliśmy tutaj czynnik $\frac{1}{2}$, aby wyeliminować samooddziaływanie, czyli oddziaływania momentu magnetycznego elektronu z samym sobą.

- Wprowadzając maksymalną magnetyzację i parametr porządku, energię zapiszemy w postaci

$$U = -\frac{1}{2} \frac{\tilde{\alpha} M^2}{N} = -N \frac{\tilde{\alpha} \mu_B^2}{2} \frac{M^2}{M_\infty^2} = N \frac{\tilde{\alpha} \mu_B^2}{2} \eta^2, \quad (35)$$

która jasno pokazuje ekstensywny charakter energii.

- Łącząc wyrażenia na entropię (29) i energię (35), znajdujemy energię swobodną (31) jako

$$F(T, \eta) = N \frac{\tilde{\alpha} \mu_B^2}{2} \eta^2 + N k_B T \left(\frac{1+\eta}{2} \ln \frac{1+\eta}{2} + \frac{1-\eta}{2} \ln \frac{1-\eta}{2} \right). \quad (36)$$

- Wielkość parametru porządku, a więc i magnetyzacji określa minimum energii swobodnej. Obliczając pochodną F po η przy stałej temperaturze znajdujemy

$$\left(\frac{\partial F}{\partial \eta} \right)_T = -N \tilde{\alpha} \mu_B^2 \eta + N k_B T \ln \sqrt{\frac{1+\eta}{1-\eta}}. \quad (37)$$

Żądając znikania pochodnej, dostajemy równanie na η całkowicie równoważne równaniu (21). Aby to wykazać, należy skorzystać z matematycznej tożsamości

$$\ln \sqrt{\frac{1+\eta}{1-\eta}} = \operatorname{arctgh} \eta \quad (38)$$

i wyrazić η jako M/M_∞ .

- Dysponując formułą na energię swobodną (36) łatwo wykazujemy, że w fazie ferromagnetycznej zerowa magnetyzacja nie odpowiada minimum F .

- Dzięki wyrażeniu (36) możemy również wyliczyć pojemność cieplną zdefiniowaną jako

$$C = \frac{dF}{dT}. \quad (39)$$

Nietrudno wtedy wykazać, choć rachunek jest żmudny, że pojemność cieplna wykazuje nieciągłość przy przejściu fazowym paramagnetyk-ferromagnetyk. Jest zerowa w fazie paramagnetycznej, a przy T_c osiąga skokowo wartość $\frac{3}{2}Nk_B$ w fazie ferromagnetycznej.

- Nieciągłość pojemności cieplnej połączona z ciągłością entropii wskazuje, że przemiana paramagnetyk-ferromagnetyk jest przejściem fazowym drugiego rodzaju.