Apunte adicional sobre termodinámica de medios magnéticos

Juan Schmidt

Al aplicar un campo magnético sobre nuestro sistema y la energía interna del mismo se modifica, decimos que estamos ante un *material magnético*. Ejemplos pueden ser materiales paramagnéticos, diamagnéticos, ferromagnéticos, antiferromagéticos, ferrimagnéticos, superconductores, y varios más. Veamos como se calcula en general la variación de energía de un sistema magnético al aplicarle un campo.

Trabajo para generar un campo B

Como bien sabemos, el campo eléctrico y magnético pueden manifestarse en fuerzas que sienten las cargas dentro del sistema, dadas por

$$\mathbf{F} = q\Big(\mathbf{E} + \frac{\mathbf{v}}{c} \times \mathbf{B}\Big) \tag{1}$$

Esta fuerza, como cualquier otra fuerza, al causar un desplazamiento puede generar trabajo sobre el sistema, cambiando así su energía. Sin embargo, vemos en la expresión (1), que el término que contiene a $\mathbf{B}$ no puede generar trabajo, ya que la fuerza $q\frac{\mathbf{v}}{c} \times \mathbf{B}$ es perpendicular a la dirección en la que se desplaza la carga, dada por $\mathbf{v}$. Por ende, el trabajo electromagnético que realicemos sobre el sistema va a siempre estar asociado al primer término de 1. Para cargas puntuales será

$$\delta W = q\mathbf{E} \cdot \mathbf{dr} \tag{2}$$

Mientras que para cargas deslocalizadas, resulta más natural expresar la derivada temporal de este trabajo (o potencia)

$$\frac{dW}{dt} = \int_V \mathbf{E} \cdot \mathbf{J} dV \tag{3}$$

¿Cómo es entonces que podemos cambiar la energía de un sistema al aplicarle un campo $\mathbf{B}$, si el trabajo que escribimos solo involucra a $\mathbf{E}$?

Es cierto que una vez alcanzado el valor final del campo $\mathbf{B}$ estático, este ya no es capaz de realizar ningún trabajo. Sin embargo, sí hay un trabajo asociado a llevar el campo magnético *hasta* su valor final, debido a que al variar en el tiempo el campo magnético desde $\mathbf{0}$ hasta $\mathbf{B}$, se produce un campo eléctrico. Este campo eléctrico es el responsable del trabajo realizado.

Debido a que realizamos un trabajo para cambiar el valor del campo magnético, podemos decir que configuraciones con distinto campo $\mathbf{B}$ presentan distinta energía. Así es como al aplicar un campo magnético sobre un sistema, podemos cambiar su energía. El campo magnético, a pesar de no ser el responsable del trabajo realizado, *almacena* la energía entregada por el trabajo que realizó el campo eléctrico.

Matemáticamente, si reemplazamos en la ec. (3) a $\mathbf{J} = \frac{c}{4\pi}\nabla \times \mathbf{H} - \frac{1}{4\pi}\frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t}$ dado por una de las ecuaciones de Maxwell,

$$\frac{dW}{dt} = \frac{c}{4\pi}\int_{V'} \mathbf{E} \cdot (\nabla \times \mathbf{H}) dV - \frac{1}{4\pi}\int_{V'} \mathbf{E} \cdot \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} dV \tag{4}$$

Luego, usando la identidad vectorial $\mathbf{E} \cdot (\nabla \times \mathbf{H}) = \nabla \cdot (\mathbf{H} \times \mathbf{E}) - \mathbf{H} \cdot (\nabla \times \mathbf{E})$, y la ecuación de Faraday $(\nabla \times \mathbf{E}) = -\frac{1}{c}\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}$, llegamos a

$$\frac{dW}{dt} = \frac{c}{4\pi}\int_{V'} \nabla \cdot (\mathbf{H} \times \mathbf{E}) - \frac{1}{4\pi}\int_{V'} \mathbf{H} \cdot \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} dV - \frac{1}{4\pi}\int_{V'} \mathbf{E} \cdot \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} dV \tag{5}$$

El primer término en este caso corresponde a una integral de superficie, que podemos ignorar si sabemos que nuestro sistema no irradia. Si nos independizamos del tiempo

$$\delta W = -\frac{1}{4\pi}\int_{V'} \mathbf{H}\cdot\mathbf{dB}dV - \frac{1}{4\pi}\int_{V'} \mathbf{E}\cdot\mathbf{dD}dV \tag{6}$$

podemos identifical al primer término con el trabajo necesario para cambiar el campo magnético en un $\mathbf{dB}$ dentro de un volumen V', y al segundo término al necesario para cambiar el campo eléctrico en $\mathbf{dD}$. De acá en adelante, nos quedaremos sólo con el término magnético.

Energía interna de un sistema magnético

Lo que escribimos hasta ahora fue el trabajo que hay que realizar para cambiar el campo magnético en todo un volumen V'. Vamos a suponer que nuestro sistema ocupa un volumen V contenido en ese volumen V' en el cual variamos el campo.

Todo el trabajo dado por el primer término de la ec. (6) no contribuye únicamente al aumento de energía interna del sistema, sino tambien en cambiar el campo magnético en el entorno. De hecho, si sacaramos el sistema y únicamente tuvieramos vacío, el hecho de aumentar el campo en $\mathbf{dB}$ también costaría un trabajo:

$$\delta W_{vacio} = -\frac{1}{4\pi}\int_{V'} dV\ \mathbf{H}\cdot\mathbf{dB} = -\frac{1}{4\pi}\int_{V'} dV\ \mathbf{H}\cdot\mathbf{dH} \tag{7}$$

Acá usamos que en el vacío la magnetización $\mathbf{M} = \mathbf{0}$ con lo cual $\mathbf{dB} = \mathbf{dH} + 4\pi\mathbf{dM} = \mathbf{dB}$. Sin embargo, si dentro del volumen V' que abarca a todo el campo magnético, colocamos un sistema con volumen $V \leq V'$, el trabajo total será

$$\delta W_{total} = -\frac{1}{4\pi}\int_{V'-V} dV\ \mathbf{H}\cdot\mathbf{dH} - \frac{1}{4\pi}\int_{V} dV\ \mathbf{H}\cdot(\mathbf{dH} + 4\pi\mathbf{dM}) \tag{8}$$

Acá usamos que para el volumen V ocupado por el sistema $\mathbf{dB} = \mathbf{dH} + 4\pi\mathbf{dM}$, mientras que en el resto del volumen $V' - V$ sigue valiendo que $\mathbf{dB} = \mathbf{dH}$. Vamos a definir como trabajo *exclusivamente realizado por el sistema* a la diferencia $\delta W_{total} - \delta W_{vacio}$. Comprueben que al restar las expresiones (9) y (7) se obtiene

$$\delta W_{sistema} = -\int_{V} dV\ \mathbf{H}\cdot\mathbf{dM} \tag{9}$$

Por lo tanto, en general para cualquier sistema magnético, su variación de energía interna puede escribirse más completamente como

$$dU = \delta Q - \delta W = TdS - pdV + \mu dN + \int_{V} \mathbf{H}\cdot\mathbf{dM} \tag{10}$$

Notar que el trabajo que calculamos aparece restando en la primera ley de la termodinámica, ya que corresponde al trabajo realizado *por* el sistema y no *sobre* él.

Obtención de la expresión utilizada en el problema 12

Hay varias suposiciones que realizamos para llegar desde la expresión general hasta la que utilizamos para resolver el problema 12. Estas se encuentran resaltadas a continuación para que les sea más fácil ir llevando la cuenta.

En el caso particular (o no tanto) en que el campo y el material sean homogéneos, esto puede simplificarse a

$$dU = TdS - pdV + \mu dN + V\mathbf{H}\cdot\mathbf{dM} \tag{11}$$

El $\mathbf{H}$ que aparece en la formula corresponde al campo *dentro* del material. Por ser $\mathbf{H}$, no se ve afectado por las corrientes de magnetizacón inducidas en él, sino sólo por las corrientes libres de la bobina que esté generando el campo externo. Esto podría llevarnos a pensar que entonces $\mathbf{H} = \mathbf{H_{ext}}$, sin embargo no es así en todos los casos. Quizá recuerden de electromagnetismo, que el salto de la magnetización en la superficie del sistema se asocia a posibles *cargas superficiales de magnetización* $\sigma_M = (\mathbf{M_2} - \mathbf{M_1}) \cdot \hat{\mathbf{n}}$ que pueden actuar con fuentes adicionales de $\mathbf{H}$. El caso más sencillo para empezar es aquel en donde las paredes de nuestro sistema son todas paralelas a la magnetización $\mathbf{M}$, como muestra la Figura 1.

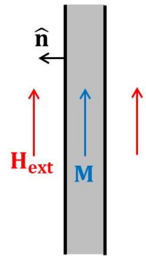

Figura 1: Configuración para la cual $\mathbf{H} = \mathbf{H_{ext}}$. El sistema corresponde a la región gris encerrada por las dos rectas negras

En este caso, no hay σ_M inducido en el borde del sistema ya que $\mathbf{M} \perp \hat{\mathbf{n}}$. Por lo tanto para este caso particular $\mathbf{H} = \mathbf{H_{ext}}$. Este es el caso típico que se utiliza como primer ejemplo al tratar la termodinámica de un material magético, ya que es posible ignorar los efectos de la geometría que tiene nuestro sistema (que muchas veces es algo muy circunstancial) sobre $\mathbf{H}$ y por ende U. En la resolución del problema 12 supuse esto sin decirles, para evitar salirme mucho del hilo y confundirlos. Por eso lo aclaro acá. Bajo esta suposición escondida, entonces sí vale que

$$dU = TdS - pdV + \mu dN + V\mathbf{H_{ext}} \cdot \mathbf{dM} \tag{12}$$

Aclaremos que esta expresión la obtuvimos por usar las ecuaciones de Maxwell en el sistema cgs. Si hubiésemos hecho todo en el sistema SI, hubiesemos obtenido algo ligéramente diferente

$$dU = TdS - pdV + \mu dN + V\mu_0\mathbf{H_{ext}} \cdot \mathbf{dM} \tag{13}$$

Para poder unificar ambos sistemas de unidades, resulta conveniente expresarlo en términos de $\mathbf{B_{ext}}$ que si estamos en vacío es igual a $\mathbf{H_{ext}}$ (para el sistema cgs) o $\mu_0\mathbf{H_{ext}}$ (para el sistema SI). En ambos casos el resultado es

$$dU = TdS - pdV + \mu dN + V\mathbf{B_{ext}} \cdot \mathbf{dM} \tag{14}$$

Y para seguir simplificando esta expresión, podemos expresarla en términos del momento magnético total, es decir

$$\mathbf{m} = \int_V \mathbf{M} dV = \mathbf{M}V \tag{15}$$

obteniendo

$$dU = TdS - pdV + \mu dN + \mathbf{B_{ext}} \cdot \mathbf{dm} \tag{16}$$

Finalmente, la última suposición que realizamos fue que el sistema es isótropo, con lo cual la única dirección privilegiada en que puede alinearse el momento magnético $\mathbf{m}$ del material es paralelo al campo aplicado (ya sea a favor o en contra). Esto hace que el problema pueda tratarse como si fuera unidimesional, transformando el producto escalar en un producto ordinario

$$dU = TdS - pdV + \mu dN + B_{ext}dm \tag{17}$$

Aclaraciones adicionales

Definimos a la susceptibilidad como la derivada parcial de la magnetización respecto del campo magnético. Como podemos elegir derivar cualquiera de las tres componentes de $\mathbf{M}$ respecto de cualquiera de las tres componentes de $\mathbf{H}$, la susceptibilidad será un tensor de rango 2

$$\chi_{ij}(\mathbf{H},T) = \frac{\partial M_i(\mathbf{H},T)}{\partial H_j} \tag{18}$$

Sólo en el caso isótropo podemos hablar de una susceptibilidad escalar que relaciona al módulo de $\mathbf{M}$ con el módulo de $\mathbf{H}$

$$\chi = \left.\frac{\partial M}{\partial H}\right)_{T,V,N} = \frac{1}{V}\left.\frac{\partial m}{\partial B_{ext}}\right)_{T,V,N} \tag{19}$$

No todos los materiales tienen bien definida la susceptibilidad magnética. Por ejemplo, en un material ferromagnético, $m(H)$ no es una función univaluada, y generalmente presenta histéresis. Esto no impide de cualquier forma poder calcular trabajos magnéticos o variaciones de energía utilizando directamente la expresión (10). De hecho, el trabajo al realizar un ciclo de histéresis corresponderá al área encerrada en un gráfico de $m(H)$.

Por otra parte, generalmente los sistemas paramagnéticos no presentan una relación lineal entre m y H como la del ejercicio 12. Lo único general a todos los sistemas paramagnéticos es que los momentos prefieren alinearse a favor del campo, con lo cual la pendiente $\chi(H,T)$ es siempre positiva, y que para $\mathbf{H} = 0$, $\mathbf{m} = 0$. Si el momento magnético total del sistema $\mathbf{m}$ corresponde a la alineación de espines localizados dentro del material, entonces llega un punto en el que el momento magnético total satura: cuando todos los espines del material se encuentran alineados. A partir de este momento, por más que uno aumente el campo aplicado, el sistema no podrá seguir aumentando su valor de $\mathbf{m}$. En resumen no es cierto que los medios paramagnéticos sean siempre estríctamente LIH (lineales, isótropos y homogéneos) debido a que su comportamiento en muchos casos no es lineal en todo el rango. Sin embargo, para campos suficientemente bajos (o temperaturas suficientemente altas), sí es lícito aproximar linealmente la dependencia.

Finalmente, un ejemplo más extravagante es el de un superconductor de tipo I. Estos materiales presentan un fenómeno conocido como *efecto Meissner*, por el cual $\mathbf{B} = 0$ en todo el interior del superconductor. Consecuentemente, la magnetización del superconductor tiene que ser $\mathbf{M} = -4\pi\mathbf{H}$ (y $\chi = -4\pi$). En la fase normal (no superconductora), en cambio, podemos aproximadamente decir que $\mathbf{M} = 0$. Una consecuencia muy clara de esto es que al aplicar un campo magnético, la energía interna de la fase superconductora aumentará según la expresión (10) ya que tiene $\mathbf{M} \neq 0$, mientras que la energía interna de la fase normal quedará igual. Por lo tanto, aun si el sistema prefiera la fase superconductora por tener menor energía a $\mathbf{H} = 0$, siempre habrá un campo magnético H_c a partir del cual al sistema le convendrá energéticamente transicionar de la fase superconductora a la fase normal. Esta transición es un claro ejemplo de la importancia que tiene la forma/geometría de la muestra sobre la energía magnética. Si la geometría no correspondiese a la que muestra la Figura 1, entonces $\mathbf{H} \neq \mathbf{H_{ext}}$. En tal caso, si vamos aumentando $\mathbf{H_{ext}}$ no veríamos que el material realiza la transición para $H_{ext} = H_c$ sino que ocurriría para un campo externo menor, ya que lo que verdaderamente importa es que el campo interno de la muestra $H = H_c$.