Física Estadística

Grado de Físicas

Lección 6: Materia y campo magnético. Introducción a los fenómenos críticos

- Introducción: Diamagnetismo y paramagnetismo
- Teorema de Bohr van Leeuwen
- Paramagnetismo: modelo de dipolos en un campo magnético
- Paramagnetismo: modelo de fermiones de Pauli
- Diamagnetismo de Landau
- Ferromagnetismo: Modelo de Ising de Campo Medio
- Introducción a los fenómenos críticos

1. Introducción: Diamagnetismo y paramagnetismo.

Las propiedades magnéticas de la materia tienen su origen, casi exclusivamente, en los momentos magnéticos de los electrones. El núcleo sólo contribuye en la práctica a través de su influencia en las funciones de onda de los electrones y en la formación de la función de onda del ión. Esto es debido a que la masa del núcleo es aproximadamente 1000 veces la electrónica, y su momento magnético es dado por $\vec{\mu} = g \frac{e}{2mc} \vec{J}$. Al aplicar exteriormente un campo magnético, $\vec{\mathcal{H}}$, el sistema responde con una magnetización, \vec{M} , o momento magnético total que presenta una componente M_z en la dirección del campo, de modo que la susceptibilidad magnética,

$$\chi \equiv \lim_{\mathcal{H} \to 0} \frac{\partial M_z}{\partial \mathcal{H}} \approx \frac{M_z}{\mathcal{H}}$$

pues suponemos linealidad de M_z para \mathcal{H} suficientemente pequeño. Los materiales magnéticamente activos pueden presentar dos tipos de comportamiento distinto:

- Materiales diamagnéticos.
- Materiales paramagnéticos.

Materiales diamagnéticos.

Son materiales que son repelidos por el campo magnético, esto es, llevados a regiones en las que éste es más débil.

La susceptibilidad es:

- negativa, $\chi < 0$
- pequeña, típicamente ~ 10^{-6} / mol
- depende poco de la temperatura (salvo a muy bajas temperaturas, cuando los metales diamagnéticos presentan fuertes variaciones de χ con T, y violentas oscilaciones al variar un poco el valor de $\vec{\mathcal{H}}$. Esto se llama efecto Haas – van Alphen)
- Materiales diamagnéticos: benceno, cloruro sódico, bismuto,...

Materiales paramagnéticos.

Los metales no-diamagnéticos son paramagnéticos: atraidos por campo magnético.

- $-~\chi>0$ y relativamente grande $\sim 10^{-2}-10^{-3}$ / mol
- $-\chi$ casi independiente de $\vec{\mathcal{H}}$, salvo cuando el campo es muy intenso.
- mayor sensibilidad a la temperatura que el diamagnetismo.

Experimentalmente se encuentra que los no metales tienen una susceptibilidad:

$$\chi_{T,P} \sim \frac{1}{T-\theta}$$

que es la llamada ley de Curie–Weiss.

A temperaturas suficientemente altas, $T >> \theta$, se tiene la ley de Curie $\chi \sim 1/T$.

Los metales tienen un comportamiento más complicado con la temperatura.

Materiales paramagnéticos:

- no-metales: las sales de transición y las tierras raras.
- metales: aluminio, sulfato de cobre,...

Todos los materiales paramagnéticos sufren un cambio de fase a temperaturas suficientemente bajas en los que el material tiene un momento magnético no nulo aún en ausencia de campo magnético externo. Veremos que el paramagnetismo y el diamagnetismo se pueden modelar como gases ideales de momentos magnéticos o cargas eléctricas interaccionando con un campo magnético externo. Para modelar los fenómenos ferromagnéticos es necesario tener en cuenta la interacción entre los momentos magnéticos de cada partícula.

2. Teorema de Bohr – van Leeuwen.

Teorema: El magnetismo es cuántico. Un sistema clásico de partículas cargadas en equilibrio termodinámico no puede manifestar efectos magné-ticos.

Demostración: La función de partición clásica es una integral en Γ :

$$Q_N(\beta) = \int \dots \int \mathrm{d} \vec{p_1} \dots \mathrm{d} \vec{p_N} \, \mathrm{d} \vec{q_1} \dots \mathrm{d} \vec{q_N} \, \mathrm{e}^{-\beta H}$$

Un campo magnético $\vec{\mathcal{H}} = \vec{\nabla} \times \vec{\mathcal{A}}$ aplicado al electrón transforma:

$$\vec{p}_j \to \vec{p}_j - \frac{e}{c} \vec{A} \left(\vec{q}_j \right),$$

donde $\vec{A}(\vec{q_j})$ es el potencial vector que representa el campo. Entonces, aplicando a cada partícula la transformación:

$$\vec{q} \to \vec{q}$$

 $\vec{p} - \frac{e}{c}\vec{A}\left(\vec{q}_{j}\right) \to \vec{k}$

se tiene la función de partición transformada:

$$Q_N(\beta) = \int \dots \int |J| \operatorname{d} \vec{k}_1 \dots \operatorname{d} \vec{k}_N \operatorname{d} \vec{q}_1 \dots \operatorname{d} \vec{q}_N \, \operatorname{e}^{-\beta H'(k^N, q^N)},$$

donde el jacobiano |J| de la transformación es la unidad. Se sigue que la función de partición transformada $Q_N(\beta)$ no tiene dependencia explícita en el campo $\vec{\mathcal{H}}$ (ni en \vec{A}), luego

$$M_{z} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mathcal{H}} \ln Q_{N}(\beta) = 0.$$

QED

3. Paramagnetismo: modelo de dipolos en un campo magnético.

Modelamos ahora un material magnético como un sistema ideal, esto es, $H = \sum_i H_i$. Notar que el modelo sólo tendrá sentido cuando los elementos (ej, iones) magnéticamente activos estén suficientemente separados y/o la temperatura sea lo suficientemente alta para que la energía de interacción dipolo-dipolo sea despreciable respecto a la energía térmica. A bajas temperaturas se hacen importantes las interacciones entre los dipolos y se produce el cambio de fase a estados ferro y antiferromagnéticos que no puede ser explicados con un Hamiltoniano de elementos independientes.

Sean N dipolos magnéticos, cada uno con su momento magnético $\vec{\mu}$, tal que:

- pueden orientarse libremente,
- son independientes (no interaccionan) entre sí y
- estan localizados (en los nudos de la red), esto es, son distinguibles.

Suponemos que, en presencia de un campo magnético externo, $\hat{\mathcal{H}}$, tienden a orientarse en la dirección de éste, contribuyendo así a la magnetización total \vec{M} .

No tenemos en cuenta otros efectos, así cuando $\mathcal{H} \to \infty$ el sistema presentará su magnetización máxima, $\vec{M} = N\vec{\mu}$.

Para valores de \mathcal{H} finitos, esperamos que la interacción de los dipolos con el baño térmico, consecuencia de las vibraciones de la red en la que están localizados los dipolos, se oponga a la tendencia alineadora del campo magnético y, por lo tanto la magnetización disminuirá. Cuando $\mathcal{H} = 0$ los dipolos se orientarán al azar tendiéndose a M = 0.

Para construir el Hamiltoniano hemos de tener en cuenta que:

- Aparte de la agitación térmica, los dipolos son prácticamente estáticos, de modo que H no contiene términos cinéticos.
- La energía potencial, debida a la interacción de los dipolos con el campo externo es, en buena aproximación:

$$H = -\sum_{i=1}^{N} \vec{\mu}_i \cdot \vec{\mathcal{H}} = -\sum_{i=1}^{N} \mu_z(i)\mathcal{H}$$

donde suponemos que el campo magnético define el eje z.

– El signo asegura la menor energía para dipolos paralelos a $\vec{\mathcal{H}}$.

La función de partición es:

$$Q_{N}(\beta) = \sum_{\substack{\text{sobre estados} \\ \text{posibles}}} e^{-\beta H} = \sum_{\{\mu_{z}\}} \exp\left(\beta \mathcal{H} \sum_{i=1}^{N} \mu_{z}(i)\right)$$
$$= \prod_{i=1}^{N} \left[\sum_{\{\mu_{z}\}} \exp\left(\beta \mathcal{H} \mu_{z}\right)\right] = \left[Q_{1}(\beta)\right]^{N}$$
(1)

donde

$$Q_1(\beta) = \sum_{\mu_z} \exp\left(\beta \mathcal{H}\mu_z\right)$$

que es la función de partición de uno cualquiera de los dipolos. Sabemos que :

$$M_{z} \equiv \left\langle \sum_{i=1}^{N} \mu_{z}(i) \right\rangle$$
$$= \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mathcal{H}} \ln Q_{N}(\beta) = \frac{N}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mathcal{H}} \ln Q_{1}(\beta)$$

Modelo clásico de Langevin:

Consiste en suponer que todos los dipolos admiten cualquier orientación. Esto es, si $\mu_z = \mu \cos \theta$:

$$Q_1(\beta) = \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} e^{\beta\mu\mathcal{H}\cos\theta} \sin\theta \,\mathrm{d}\,\theta \,\mathrm{d}\,\varphi = 4\pi \frac{\sinh\left(\beta\mu\mathcal{H}\right)}{\beta\mu\mathcal{H}}$$

se sigue para el momento magnético medio por dipolo:

$$\bar{\mu}_{z} \equiv \frac{M_{z}}{N} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mathcal{H}} \ln Q_{1}(\beta) = \frac{1}{\beta} \frac{1}{Q_{1}} \frac{\partial Q_{1}}{\partial \mathcal{H}}$$
$$= \mu \left[\coth \left(\beta \mu \mathcal{H}\right) - \frac{1}{\beta \mu \mathcal{H}} \right] = \mu L \left(\beta \mu \mathcal{H}\right),$$

donde $L(x) \equiv \operatorname{coth}(x) - 1/x$ es la función de Langevin. Nótese cómo la magnetización depende del argumento

$$x \equiv \frac{\mu \mathcal{H}}{k_B T}$$

que mide la relación entre la energía (potencial) magnética y la energía térmica.

Es fácil ver que cuando $\mathcal{H} \to \infty$ entonces $\bar{\mu}_z \to \mu$ (todos los dipolos están alineados con el campo magnético externo). Si $\mathcal{H} \to 0$ o $T \to \infty$ entonces $\bar{\mu}_z \simeq x \simeq 1/T$ que es la Ley de Curie observada experimentalmente.

Modelo cuántico:

El tratamiento original de Langevin es susceptible de incorporar el hecho de que, en la práctica, el momento magnético $\vec{\mu}$ solo admite ciertas orientaciones en el espacio, determinadas por los momentos orbitales y de espín totales. Más concretamente, la componente de $\vec{\mu}$ en la dirección del campo aplicado sólo puede tomar los valores:

$$|\vec{\mu}|_z \equiv \mu_z = g\mu_B m$$

donde:

- $-\mu_B = \left| \frac{e\hbar}{2m_e c} \right|$ es el magnetón de Bohr, $-g = \frac{3}{2} + \frac{s(s+1) - \ell(\ell+1)}{2j(j+1)}$
- m es el número cuántico magnético: m = -j, -j+1, ..., j-1, j lo que suele interpretarse como que sólo son posibles 2j + 1 orientaciones de $\vec{\mu}$.

En estas condiciones la función de partición de un dipolo es:

$$Q_1(\beta) = \sum_{m=-j}^{j} \exp\left(\beta \mathcal{H} g \mu_B m\right).$$

Si escribimos definimos:

$$x \equiv \beta \mathcal{H} g \mu_B j,$$

se tiene

$$Q_1(\beta) = \sum_{m=-j}^{j} \exp\left(\frac{mx}{j}\right) = \frac{\operatorname{senh}\left[x\left(1+\frac{1}{2j}\right)\right]}{\operatorname{senh}\left(\frac{x}{2j}\right)},$$

luego

$$\bar{\mu}_{z} \equiv \frac{M_{z}}{N} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mathcal{H}} \ln Q_{1}\left(\beta\right) = \frac{1}{\beta} \frac{1}{Q_{1}} \frac{\partial Q_{1}}{\partial \mathcal{H}}$$
$$= g\mu_{B} j \left\{ \left(1 + \frac{1}{2j}\right) \operatorname{coth} \left[x \left(1 + \frac{1}{2j}\right)\right] - \frac{1}{2j} \operatorname{coth} \left(\frac{x}{2j}\right) \right\}$$
$$= \mu B_{j}\left(x\right),$$

donde

$$B_{j}(x) \equiv \left(1 + \frac{1}{2j}\right) \coth\left[x\left(1 + \frac{1}{2j}\right)\right] - \frac{1}{2j} \coth\left(\frac{x}{2j}\right)$$

es la función de Brillouin de orden j:



Casos particulares:

- $-\mathcal{H}$ intenso y T baja $(x = \mu \mathcal{H}/k_B T >> 1)$: de acuerdo con figura, $B_j(x) \xrightarrow[x \to \infty]{} 1$, luego se tiende hacia $\bar{\mu}_z \to \mu = \max |\vec{\mu}|$, que es un estado de saturación magnética.
- $-\mathcal{H} \text{ débil y } T \text{ alta } (x \ll 1) : \text{ es } \operatorname{coth} x = \frac{1}{x} + \frac{x}{3} \frac{x^3}{45} + \dots (0 < |x| < \pi),$ luego $B_j(x) \simeq \frac{x}{3} \left(1 + \frac{1}{j}\right)$ (líneas discontinuas en figura) y

$$\bar{\mu}_z \simeq \frac{x\mu}{3} \cdot \frac{j+1}{j} = \frac{\mu^2}{3kT} \left(1 + \frac{1}{j}\right) \mathcal{H}.$$

Si hay N_0 dipolos por unidad de volúmen

$$M_z = N_0 \bar{\mu}_z \simeq \frac{N_0 \mu^2}{3k_B T} \left(1 + \frac{1}{j}\right) \mathcal{H}$$

y la susceptibilidad sigue la ley de Curie para temperaturas altas:

$$\chi \equiv \lim_{\mathcal{H} \to \prime} \frac{\partial M_z}{\partial \mathcal{H}} \simeq \frac{N_0 \mu^2}{3kT} \left(1 + \frac{1}{j} \right) = \frac{\mathbf{C}_j}{T}$$

- Límite clásico: El modelo muestra una clara dependencia con j. El límite clásico es $j \to \infty$ (todas las orientaciones son posibles), para el que tendría que recobrarse la teoría de Langevin. Este límite ha de tomarse conjuntamente con $\hbar \to 0$, para que

$$\mu = g\mu_B j = g \frac{e\hbar}{2m_e c} j \propto \hbar j$$

permanezca constante. Se tiene

$$\begin{pmatrix} 1+\frac{1}{2j} \end{pmatrix} \coth\left[x\left(1+\frac{1}{2j}\right)\right] \to \coth\left(x\right) \\ \frac{1}{2j} \coth\left(\frac{x}{2j}\right) \to \frac{1}{2j}\left(\frac{2j}{x}+\frac{x}{6j}-\frac{x^3}{8\cdot45j^3}+\ldots\right) \to \frac{1}{x}$$

luego se confirma lo esperado:

$$\lim_{j \to \infty} B_j(x) = \coth(x) - \frac{1}{x} = L(x)$$

Comparación con experimentos:

La validez de esta ley ha sido comprobada en muchos materiales. Asi en la figura vemos $1/\chi$ versus T para una sal de gadolinio: $Gd(C_2H_5SO_4)\cdot 9H_2O$. La línea recta es la ley de Curie.



También se comprueba la predicción general del modelo, $\bar{\mu}_z = \mu B_j(x)$. En la figura vemos $\bar{\mu}_z/\mu_B$ versus \mathcal{H}/T . Las curvas son la predicción

experimental. Los símbolos son datos para, de abajo hacia arriba: (I) potassium chromium alum $(j = \frac{3}{2}, g = 2)$, (II) ammonia alum $(j = \frac{5}{2}, g = 2)$, y (III) gadolinium sulphate octahydrate $(j = \frac{7}{2}, g = 2)$.



4. Paramagnetismo: modelo de Fermiones de Pauli

En los modelos anteriores vimos que el ajuste con los experimentos era bueno. Sin embargo, la predicción de esos modelos de saturación magnética cuando la temperatura tiende a cero $(M_z = N\mu \ y \ \chi = 0)$ no es correcta. Se observa con generalidad que a temperaturas suficientemente bajas la susceptibilidad tiende a una constante no nula.

Pauli (1927) explicó este desacuerdo como consecuencia de que los electrones de conducción de los metales alcalinos son un gas de Fermi muy degenerado. Pauli razona que como consecuencia del principio de exclusión no puede alcanzarse la saturación magnética a temperatura cero: si dos electrones están en el mismo estado es imposible que tengan sus espines en la dirección $\vec{\mathcal{H}}$. Por lo tanto, ha de esperarse una susceptibilidad límite, χ_0 , que será independiente de la temperatura aunque probablemente con fuerte dependencia en la densidad del gas. Veamos ese modelo.

Sean N fermiones libres de spín $\hbar/2$ y energía

$$\epsilon = \frac{p^2}{2m} - \vec{\mu} \cdot \vec{\mathcal{H}}$$

El momento magnético del electrón es proporcional a su espín que solo puede tener dos estados: es paralelo o antiparalelo a $\vec{\mathcal{H}}$,. De esta

forma la energía de un electrón puede tener (al interaccionar con un campo magnético externo) dos valores según sea su espín:

$$\epsilon = \frac{p^2}{2m} \pm \bar{\mu}\mathcal{H}$$

Pauli sugiere que se estudie el paramagnetismo como una mezcla de dos gases ideales de fermiones, una componente de la mezcla consiste en electrones que tienen todos sus espines positivos y la otra todos negativos.

Sea n_p^{\pm} el número de partículas con momento \vec{p} cuyo momento magnético es paralelo (antiparalelo) al campo. La energía total del gas es

$$E = \sum_{\vec{p}} \left[\left(\frac{p^2}{2m} - \bar{\mu}\mathcal{H} \right) n_p^- + \left(\frac{p^2}{2m} + \bar{\mu}\mathcal{H} \right) n_p^+ \right]$$
$$= \sum_{\vec{p}} \frac{p^2}{2m} \left(n_p^+ + n_p^- \right) - \bar{\mu}\mathcal{H} \sum_{\vec{p}} \left(n_p^+ - n_p^- \right)$$
$$= \sum_{\vec{p}} \frac{p^2}{2m} \left(n_p^+ + n_p^- \right) - \bar{\mu}\mathcal{H} \left(N^+ - N^- \right)$$

Al ser fermiones $n_p^{\pm} = 0, 1$. La función de partición se sigue de

$$Z = \sum_{\substack{N=N^{+}+N^{-}=\sum_{\vec{p}}n_{p}^{+}+\sum_{\vec{p}}n_{p}^{-}\\n_{p}^{\pm}=0,1}} \exp\left(-\beta E\right)$$

que puede calcularse fijando N^+ (que fija $N^- = N - N^+$), sumando sobre todos los posibles n_p^{\pm} , y sumando sobre N^+ , desde $N^+ = 0$ hasta $N^+ = N$, esto es,

$$Z = \sum_{N^{+}=0}^{N} \left[e^{\beta \bar{\mu} \mathcal{H}(2N^{+}-N)} \left(\sum_{\substack{n_{p}^{+} \\ (\sum n_{p}^{+}=N^{+})}} e^{-\beta \sum_{\vec{p}} \frac{p^{2}}{2m} n_{p}^{+}} \right) \left(\sum_{\substack{n_{p}^{-} \\ (\sum n_{p}^{-}=N^{-})}} e^{-\beta \sum_{\vec{p}} \frac{p^{2}}{2m} n_{p}^{-}} \right) \right] \\ = e^{-\beta \bar{\mu} \mathcal{H}N} \sum_{N^{+}=0}^{N} \left[e^{2\beta \bar{\mu} \mathcal{H}N^{+}} Z_{0} \left(N^{+}\right) Z_{0} \left(N-N^{+}\right) \right]$$

donde

$$Z_{0}\left(\mathcal{N}\right) = \sum_{\substack{n_{p}=\pm 1\\ (\sum n_{p}=\mathcal{N})}} e^{-\beta \sum_{\vec{p}} \frac{p^{2}}{2m} n_{p}} \equiv \exp\left[-\beta A_{0}\left(\mathcal{N}\right)\right]$$

representa la función de partición de un gas ideal de Fermi de \mathcal{N} partículas sin espín de masa m, y $A_0(\mathcal{N})$ es la energía libre de este sistema ficticio.

Tomando logaritmos:

$$\frac{1}{N}\ln Z\left(N\right) = -\beta\bar{\mu}\mathcal{H}$$

$$+ \frac{1}{N}\ln\sum_{N^{+}=0}^{N}\underbrace{\exp\left[2\beta\bar{\mu}\mathcal{H}N^{+} - \beta A_{0}\left(N^{+}\right) - \beta A_{0}\left(N - N^{+}\right)\right]}_{\equiv f(N^{+})}$$

Las propiedades de la distribución $f\left(N^{+}\right)$ nos son familiares. Aplicando steepest descends se tiene

$$\frac{1}{N}\ln Z\left(N\right) = -\beta\bar{\mu}\mathcal{H} + \frac{1}{N}\ln f\left(\overline{N^{+}}\right)$$

donde $\overline{N^+}$ es el valor de N^+ que hace $f(N^+)$ máximo.

El número medio de partículas con espín paralelo en el estado de equilibrio, $\overline{N^+}$, se sigue de la condición de máximo,

$$2\bar{\mu}\mathcal{H} - \left[\frac{\partial A_0\left(N^+\right)}{\partial N^+}\right]_{\overline{N^+}} - \left[\frac{\partial A_0\left(N-N^+\right)}{\partial N^+}\right]_{\overline{N^+}} = 0$$

que equivale a

$$\mu_0\left(\overline{N^+}\right) - \mu_0\left(N - \overline{N^+}\right) = 2\bar{\mu}\mathcal{H}$$

con $\mu_0(\mathcal{N})$ el potencial químico del sistema ficticio. Si definimos r tal que:

$$\overline{N^+} = \frac{1+r}{2}N, \qquad \overline{N^-} = \frac{1-r}{2}N,$$

se puede expresar la condición anterior como una ecuación para r:

$$\mu_0\left(\frac{1+r}{2}N\right) - \mu_0\left(\frac{1-r}{2}N\right) = 2\bar{\mu}\mathcal{H}$$

Por último, conocido $\overline{N^+}$, la magnetización se sigue ($\overline{N^-} = N - \overline{N^+}$) de

$$M = \bar{\mu} \left(\overline{N^+} - \overline{N^-} \right) \equiv \bar{\mu} N r, \quad (0 \le r \le 1)$$

Para $\mathcal{H} = 0$, no hay dirección preferida por los espines, luego M = 0 y r = 0 si \mathcal{H} es suficientemente pequeño, se puede desarrollar alrededor de r = 0 para escribir:

$$\mu_0\left(\frac{N}{2}\right) + \frac{r}{2}\left[\frac{\partial\mu_0\left(xN\right)}{\partial x}\right]_{x=\frac{1}{2}} + \dots - \mu_0\left(\frac{N}{2}\right) +$$

$$\frac{r}{2} \left[\frac{\partial \mu_0 \left(xN \right)}{\partial x} \right]_{x=\frac{1}{2}} + \dots = 2\bar{\mu}\mathcal{H}$$

de donde podemos despejar r en función de \mathcal{H} . Así obtenemos que:

$$\chi = \frac{1}{V} \lim_{\mathcal{H} \to 0} \frac{\partial M}{\partial \mathcal{H}} = \frac{2\bar{\mu}^2 n}{\left[\frac{\partial \mu_0(xN)}{\partial x}\right]_{x=\frac{1}{2}}}$$

Para hacer explícito este resultado, hay que usar aquí la expresión adecuada para el potencial químico del sistema de partículas sin espín.

- En el cero absoluto ($\mu \simeq \epsilon_F$),

$$\mu \simeq \epsilon_F = \left(\frac{3N}{4\pi V}\right)^{2/3} \frac{h^2}{2m}$$

luego, para un sistema de xN partículas se tiene:

$$\mu_0(xN) = x^{2/3} \left(\frac{3N}{4\pi V}\right)^{2/3} \frac{h^2}{2m}$$

y para el sistema real

$$\epsilon_F^{\text{real}} = \frac{1}{2^{2/3}} \left(\frac{3N}{4\pi V}\right)^{2/3} \frac{h^2}{2m}$$

Así:

$$\left[\frac{\partial\mu_0\left(xN\right)}{\partial x}\right]_{x=\frac{1}{2}} = \frac{2^{4/3}}{3}\epsilon_F^{\text{real}}$$

y se sigue:

$$\chi(T=0) = \frac{3}{2^{1/3}}\bar{\mu}^2 \frac{n}{\epsilon_F^{\text{real}}}$$

que es no-nula e independiente de T (pero depende de n).

– Para temperaturas bajas, sabemos que

$$\mu \simeq \epsilon_F \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{\epsilon_F} \right)^2 \right]$$

y se sigue que

$$\chi \simeq \chi_0 \left[1 - \frac{\pi^2 2^{1/3}}{12} \left(\frac{k_B T}{\epsilon_F} \right)^2 \right]$$

5. Diamagnetismo de Landau

El diamagnetismo es consecuencia de la libertad de movimiento que tienen los electrones en presencia de un campo. Pero como vimos, por el Teorema de Bohr-van Leeuwen, la teoría clásica es incapaz de explicar efectos magnéticos, luego ha de estar asociado a fenómeno cuántico. Landau (1930) lo asoció con la cuantización de las órbitas de las partículas cargadas en presencia de $\vec{\mathcal{H}}$, esto es, con el hecho de que la energía cinética de las partículas asociada con el movimiento perpendicular a la dirección del campo magnético no puede tomar cualquier valor. Esta circunstancia implicaba que existe una contribución adicional a la susceptibilidad paramagnética, que es cualitativamente semejante a ésta, pero negativa.

Sea un gas de electrones libres, salvo que interaccionan con \mathcal{H} , sin espín (ya conocemos las consecuencias de este grado de libertad), y confinado en volumen V. Con notación usual, el hamiltoniano es

$$H = \frac{1}{2m} \left(\vec{p} - \frac{e}{c} \vec{A} \right)^2 + \varphi \left(\vec{r} \right).$$

donde $\vec{A} = (\frac{-y\mathcal{H}}{2}, \frac{x\mathcal{H}}{2}, 0)$ Resolviendo la ecuación de Schrödinger, sus valores propios son

$$\epsilon(j, p_z) = \frac{e\hbar\mathcal{H}}{mc}\left(j + \frac{1}{2}\right) + \frac{p_z^2}{2m}, \quad j = 0, 1, 2, \dots$$
(2)

Cada nivel energético j tiene una degeneración

$$g = L_x L_y \frac{e\mathcal{H}}{hc}$$

Esto es, g niveles $\epsilon(p_x, p_y, p_z)$ cuando $\mathcal{H} = 0$ se transforman en un solo $\epsilon(j, p_z)$ cuando $\mathcal{H} \neq 0$. Esta degeneración se estima de la siguiente forma:

$$g = \int \int \int dn_x \, dn_y = \frac{L_x L_y}{h^2} \int \int \int dp_x \, dp_y$$
en un círculo
$$\int \int \frac{dn_y}{h^2} = \frac{L_x L_y}{h^2} \int \frac{dp_x}{h^2} dp_x \, dp_y$$

(integrando en coordenadas polares)

$$=\frac{L_x L_y}{h^2}\pi \left[2m\frac{e\hbar\mathcal{H}}{mc}\left\{(j+1)-j\right\}\right] = L_x L_y \frac{e\mathcal{H}}{hc},$$

que es una medida de la libertad que tiene la partícula para acomodar el centro de su órbita en el área $L_x L_y$ del espacio físico. La Función de Partición Macrocanónica es

$$\ln \Xi = \sum_{\epsilon} \ln \left(1 + z e^{-\beta\epsilon} \right) = \sum_{j=0}^{\infty} \sum_{p_z} g \ln \left[1 + z e^{-\beta\epsilon(j,p_z)} \right]$$
$$= \int_{-\infty}^{\infty} dp_z \frac{L_z}{h} L_x L_y \frac{e\mathcal{H}}{hc} \sum_{j=0}^{\infty} \ln \left[1 + z e^{-\beta\epsilon(j,p_z)} \right]$$
$$= \frac{Ve\mathcal{H}}{h^2c} \int_{-\infty}^{\infty} dp_z \sum_{j=0}^{\infty} \ln \left[1 + z e^{-\beta\epsilon(j,p_z)} \right]$$
(3)

 \sim

y se tiene para el número de electrones en equilibrio:

$$N \equiv \left[z \frac{\partial}{\partial z} \ln \Xi \right]_{\mathcal{H}, V, T} = \frac{V e \mathcal{H}}{h^2 c} \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d} \, p \sum_{j=0}^{\infty} \frac{z \, \mathrm{e}^{-\beta \epsilon}}{\underbrace{1 + z \, \mathrm{e}^{-\beta \epsilon}}_{1}}$$

Implicaciones:

– Temperaturas altas: Si suponemos que la densidad es suficientemente baja, entonces $z \ll 1$, así desarrollando las expresiones anteriores tenemos:

$$\begin{split} \ln\Xi &\simeq \frac{Ve\mathcal{H}}{h^2c} \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}\, p_z \sum_{j=0}^{\infty} z \exp\left[-\beta\epsilon\left(j,p_z\right)\right] \\ &= \frac{zVe\mathcal{H}}{h^2c} \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}\, p_z \sum_{j=0}^{\infty} \exp\left[-\beta\frac{p_z^2}{2m} - \beta\frac{e\hbar\mathcal{H}}{mc}\left(j+\frac{1}{2}\right)\right] \\ &= \frac{zVe\mathcal{H}}{h^2c} \underbrace{\int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}\, p \exp\left(-\beta\frac{p^2}{2m}\right)}_{\text{integral gausiana}} \underbrace{\sum_{j=0}^{\infty} \exp\left[-\beta\frac{e\hbar\mathcal{H}}{mc}\left(j+\frac{1}{2}\right)\right]}_{\text{serie geométrica}} \\ &= \frac{zVe\mathcal{H}}{h^2c} \underbrace{\left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{1/2}}_{2} \left[2 \operatorname{senh}\left(\beta\frac{e\hbar\mathcal{H}}{2mc}\right)\right]^{-1}}_{=\frac{zV}{\Lambda^3}} \underbrace{\frac{x}{\operatorname{senh}\,x}}, \end{split}$$

donde

$$x \equiv \beta \mu_B \mathcal{H}$$
 ($\mu_B =$ magnetón de Bohr)

у

$$M \equiv \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial}{\partial \mathcal{H}} \ln \Xi \right) = -\mu_B N L \left(x \right)$$

donde $L(x) \equiv \operatorname{coth} x - \frac{1}{x}$ es la función de Langevin que ya apareció antes. De hecho, este resultado coincide con el paramagnético, salvo que ahora es M < 0 independientemente del signo de la carga elétrica de la partícula como se observa en situaciones diamagnéticas.

- Temperaturas altas, $n \ll 1$ y campos magnéticos débiles: Entonces $\mu_B \mathcal{H} \ll k_B T \implies x \equiv \frac{\mu_B \mathcal{H}}{k_B T} \ll 1$, luego:

$$M \simeq -\mu_B N \frac{x}{3} = -N \frac{\mu_B^2 \mathcal{H}}{3k_B T}$$

у

$$\chi_{\infty} = -\frac{n\mu_B^2}{3k_BT}$$

que es el equivalente magnético de la ley de Curie.

 $egin{aligned} &-k_BT \ll \epsilon_F \ ext{(gas ideal muy degenerado) y } \mathcal{H} \ ext{d} ext{e} ext{b} ext{l}: ext{ En este caso} \ ext{tenemos:} \ &\mu \simeq \epsilon_F \left[1 - rac{\pi^2}{12} \left(rac{k_BT}{\epsilon_F}
ight)^2
ight] \ &z \equiv \exp\left(rac{\mu}{k_BT}
ight) = \exp\left(rac{\epsilon_F}{k_BT} + \cdots
ight) \gg 1. \end{aligned}$

Si, además el sabemos que $\mu_B \mathcal{H} \ll k_B T$, puede aproximarse la suma sobre *j* de la función de partición por una integral utilizando la fórmula de Euler:

$$\sum_{j=0}^{\infty} f\left(j+\frac{1}{2}\right) \simeq \int_0^{\infty} f\left(x\right) \mathrm{d}x + \frac{1}{24} f'\left(0\right)$$

obteniendo después de un pequeño cálculo:

$$\chi_0 = -\frac{1}{2}n\mu_B^2/\epsilon_F,$$

otra vez independiente de la carga y del mismo orden que el efecto paramagnético cuando $\bar{\mu}$ es del orden de magnitud de μ_B .

- Efecto Haas-van Alphen (1930): para temperaturas muy por debajo de la de Fermi y campos relativamente fuertes, esto es,

$$k_B T \approx \mu_B \mathcal{H} \ll \epsilon_F$$

la Función de Partición Macrocanónica tiene una parte oscilatoria de la forma:

$$(\ln \Xi)_{\mathbf{osc}} \propto (\mu_B \mathcal{H})^{3/2} \sum_{\ell=1}^{\infty} \frac{(-1)^{\ell}}{\ell^{3/2}} \frac{\cos\left(\frac{\ell\pi}{\mu_B \mathcal{H}} \epsilon_F - \frac{\pi}{4}\right)}{\sinh\left(\frac{\ell\pi}{\mu_B \mathcal{H}} \pi k_B T\right)}$$

de donde se sigue una susceptibilidad oscilatoria,

$$\chi_{\rm osc} = \frac{1}{\beta V \mathcal{H}} \left(\frac{\partial}{\partial \mathcal{H}} \ln \Xi \right)_{\rm osc}.$$

Es notable el coseno del numerador, que predice violentas oscilaciones con $1/\mathcal{H}$:

- * Las oscilaciones son despreciables para $\mu_B \mathcal{H} \ll k_B T$, como consecuencia de la función hiperbólica en el denominador, y se tienen propiedades suaves como predice el diamagnetismo de Landau
- * Estos términos oscilatorios serán apreciables si $\mu_B \mathcal{H} \approx \pi^2 k_B T$, lo que corresponde a $\mathcal{H} \sim 10^5 T$ Oersted. Luego han de ser observables para campos suficientemente intensos a muy bajas temperaturas, lo que explica oscilaciones descritas por primera vez en 1930, conocidas como efecto Haas-van Alphen.
- * Parte de su importancia radica en que el periodo de la oscilación es función de ϵ_F . Lo que permite conocer experimentalmente ϵ_F .

6. Ferromagnetismo: Modelo de Ising de Campo Medio

Ya hemos dicho que todo material paramagnético se convierte en ferrromagnético a bajas temperaturas. Para explicar ese cambio de fase hemos de abandonar los modelos de gas ideal de dipolos magnéticos e introducir modelos donde exista interacción entre los momentos magnéticos de las partículas que componen el sólido. Uno de los modelos más sencillos que explica el cambio de fase para-ferromagnético es el modelo de Ising resuelto exáctamente en dos dimensiones por Onsager en 1944. Veamos una versión simplificada del mismo.

- Sea un conjunto de N partículas con espín $s_i = \pm 1$ que interaccionan entre si por medio del Hamiltoniano

$$H_N(\underline{s}) = -\frac{J}{N} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N s_i s_j - \sum_{i=1}^N B_i s_i$$
(4)

donde J > 0 y B_i son campos magnéticos locales que actúan sobre los espines.

Nos interesa conocer las propiedades termodinámicas del sistema.
 Para ello calculamos la función de partición:

$$Z_{N} = \sum_{s_{1}=\pm 1} \sum_{s_{2}=\pm 1} \dots \sum_{s_{N}=\pm 1} e^{-\beta H_{N}(\underline{s})}$$
$$= \sum_{\underline{s}} \exp\left[\frac{\beta J}{N} \left(\sum_{i=1}^{N} s_{i}\right)^{2} + \beta \sum_{i=1}^{N} B_{i}s_{i}\right]$$
(5)

– Utilizamos la igualdad

$$e^{\alpha^2} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{\mathcal{R}} dy \exp\left[-\frac{y^2}{2} + \sqrt{2\alpha}y\right] \tag{6}$$

para convertir el término cuadrático en $\sum s_i$ en un término lineal. Sustituyendo obtenemos:

$$Z_N = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{\mathcal{R}} dy e^{-y^2/2} \sum_{\underline{s}} \exp\left[\sum_{i=1}^N s_i \left(\beta B_i + \sqrt{\frac{2\beta J}{N}}y\right)\right]$$
$$= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{\mathcal{R}} dy \exp\left[-\frac{y^2}{2} + \sum_{i=1}^N \ln\left(2\cosh\left(\beta B_i + \sqrt{\frac{2\beta J}{N}}y\right)\right)\right]$$

donde ya hemos realizado la suma explícita sobre todas las configuraciones de espines.

– Para realizar la integral hemos de darnos cuenta que realizando el cambio de variables $x = y/\sqrt{N}$ podemos escribirla:

$$Z_N = \sqrt{\frac{N}{2\pi}} \int_{\mathcal{R}} dx e^{-NG(x)} \tag{7}$$

donde

$$G(x) = \frac{x^2}{2} - \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} \log\left[2\cosh\left(\sqrt{2\beta J}x + \beta B_i\right)\right]$$
(8)

– Podemos extraer el comportamiento de la integral cuando $N \to \infty$. Para ello buscamos el valor de x^* que hace extremal a la función G(x):

$$\left. \frac{dG(x)}{dx} \right|_{x=x^*} = 0 \tag{9}$$

y desarrollamos la función G alrededor de dicho valor:

$$Z_N = \sqrt{\frac{N}{2\pi}} \int_{\mathcal{R}} dx \exp\left[-NG(x^*) - \frac{N}{2} \frac{d^2G}{dx^2}\Big|_{x=x^*} (x-x^*)^2 + NO(x-x^*)^3\right]$$

Si realizamos el cambio de variable: $z = \sqrt{N}(x - x^*)$ obtenemos:

$$Z_N = (2\pi)^{-1/2} e^{-NG(x^*)} \int_{\mathcal{R}} dz \exp\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2 G}{dx^2}\Big|_{x=x^*} z^2 + O(N^{-1/2})\right]$$

– De esta forma la energía libre de Helmholtz es:

$$f = -\frac{k_B T}{N} \ln Z_N = k_B T G(x^*) = k_B T \left[\frac{x^{*2}}{2} - \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \log \left[2 \cosh \left(\sqrt{2\beta J} x^* + \beta B_i \right) \right] \right]$$
(10)

donde x^* es solución de la ecuación:

$$\left. \frac{dG(x)}{dx} \right|_{x=x^*} = x^* - \frac{\sqrt{2\beta J}}{N} \sum_{i=1}^N \tanh\left[\sqrt{2\beta J}x^* + \beta B_i\right] = 0 \qquad (11)$$

- Caso homogéneo $(B_i = B)$: En este caso la energía libre se escribe:

$$f = k_B T \left[\frac{x^{*2}}{2} - \log \left[2 \cosh \left(\sqrt{2\beta J} x^* + \beta B \right) \right] \right]$$
(12)

donde x^* es solución ahora de la ecuación:

$$\frac{x^*}{\sqrt{2\beta J}} = \tanh\left[\sqrt{2\beta J}x^* + \beta B\right] \tag{13}$$

En este caso podemos interpretar físicamente al parámetro x^* :

$$x^* = \sqrt{2\beta m} \quad , \quad m = \langle s_i \rangle$$
 (14)

donde $\langle \ldots \rangle = \frac{1}{Z_N} \sum_{\underline{s}} e^{-\beta H(\underline{s})} \ldots$ y podemos escribir la energía libre como:

$$f = Jm^2 + k_B T \left[\frac{1}{2}\ln(1 - m^2) - \ln 2\right]$$
(15)

donde m es la magnetización promedio que es solución de

$$m = \tanh\left[2J\beta m + \beta B\right] \tag{16}$$

- Propiedades termodinámicas:



* Ecuación de estado: m = m(T, B) Observamos que el sistema presenta un cambio de fase de segundo orden para B = 0. Para $T > T_c = 2J/k_B m = 0$ y para $T < T_c m \neq 0$. En el punto crítico la magnetización es contínua pero no derivable. Puesto que la energía libre de Helmholtz depende de m esta singularidad se reflejará en todas las magnitudes termodinámicas.



* Punto crítico: Para B = 0 sabemos que m es solución de la ecuación:

$$m = \tanh\left[2\beta Jm\right] \tag{17}$$

cuando $T < T_c \ m \neq 0$ pero en las cercanías de $T_c \ m \simeq 0$ asi que podemos desarrollar esa expresión para m pequeñas:

$$m = 2\beta Jm - \frac{1}{3} (2\beta Jm)^3 + O(m^5)$$
(18)

despejando m obtenemos:

$$m^{2} = \frac{3}{(2\beta J)^{3}}(2\beta J - 1) + O(2\beta J - 1)^{3}$$
(19)

luego si $2\beta J \ge 1$ las soluciones son:

$$m = \pm \frac{3^{1/2}}{(2\beta J)^{3/2}} (2\beta J - 1)^{1/2}$$
(20)

El punto crítico es el valor de T_c para el que la magnetización se hace cero:

$$2\beta_c J = 1 \quad \Rightarrow T_c = \frac{2J}{k_B} \tag{21}$$

* Exponentes críticos: Desarrollando los observables termodinámicos alrededor de la Temperatura crítica obtenemos sus comportamientos críticos:

$$m \simeq \pm A_0 \epsilon^{1/2} \Rightarrow \beta = 1/2$$
$$u \simeq A_1 \epsilon$$
$$c \simeq A_2 \Rightarrow \alpha = 0$$
$$\chi \simeq A_3 \epsilon^{-1} \Rightarrow \gamma = 1$$
$$m \simeq A_4 B^{1/3} \Rightarrow \delta = 3$$

donde $\epsilon = (T - T_c)/T_c$. Observar que se cumple la igualdad entre exponentes: $\alpha + 2\beta + \gamma = 2$ (igualdad de Rushbrooke) asi como la igualdad de Griffiths: $\alpha + \beta(1 + \delta) = 2$.

- Fluctuaciones: Podemos calcular la probabilidad de encontrar un valor m de la magnetización:

$$P_N(m) = \sum_{\underline{s}} Z_N^{-1} e^{-\beta H(\underline{s})} \delta(m - \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N s_i)$$
(22)

Se puede demostrar que:

$$P_N(m) = \exp\left[-N\beta \left(f(m) - f(m_{eq})\right)\right]$$
(23)

donde

$$f(m) = -Jm^2 + \frac{1}{2\beta} \left[(1-m)\ln\frac{(1-m)}{2} + (1+m)\ln\frac{1+m}{2} \right]$$
(24)

donde m_{eq} es el valor de equilibrio. Observamos que m_{eq} es solución de

$$\left. \frac{\partial f(m)}{\partial m} \right|_{m=m_{eq}} = 0 \tag{25}$$

Observar que la función f(m) es analítica en m. Sin embargo sus extremales tienen un comportamiento no trivial con la temperatura.



Por último resaltar el concepto de ruptura expontánea de la simetría del sistema. Dado un sistema inicialmente con m = 0, si lo colocamos a temperaturas menores que la crítica, éste elegirá uno de los dos estados posibles de equilibrio y el sistema perderá (para esa realización) su simetría \pm . La elección de uno u otro máximo vendrá determinada por las fluctuaciones microscópicas del sistema y no se necesita de ningún agente externo para que ocurra el fenómeno.

7. Introducción a los fenómenos críticos

- Definición de Punto Crítico: Es un punto en el que acaba una curva de coexistencia.



- Un punto crítico está asociado a un cambio de fase de segundo orden
- Experimentalmente se encuentra que no sólo las segundas derivadas son discontinuas, sino que en muchos casos son divergentes:



- Las divergencias (en un fluido monocomponente) estan asociadas a que en el punto crítico coinciden los puntos de inestabilidad de ambas fases con los de coexistencia y, por lo tanto es un punto de inflexión de la ecuación de estado P = P(v,T).



– Luego un punto crítico es solución de las ecuaciones:

$$\frac{\partial P(v_c, T_c)}{\partial v_c} = 0 \quad \frac{\partial^2 P(v_c, T_c)}{\partial v_c^2} = 0 \tag{26}$$

donde P(v,T) es la ecuación de estado del sistema para temperaturas por encima del punto crítico (donde no hay coexistencia de fases).

- Los puntos críticos tienen propiedades muy interesantes que son comunes a otras disciplinas en física como el estudio de las partículas elementales (Teoria Cuantica de Campos). Entre otras podemos destacar:
 - 1. Exponentes críticos: Muchas magnitudes son SINGULARES (divergentes o con derivadas discontinuas) en el punto crítico. Por ejemplo, sea $f = f(\epsilon)$ un observable que diverge en el punto

crítico ($\epsilon = (T - T_c)/T_c$), esto es

$$f(\epsilon) \simeq A \epsilon^{-\lambda} \tag{27}$$

 λ se denomina exponente crítico.



Summary of definitions of critical-point exponents for fluid systems. Here $\epsilon \equiv T/T_{o} - 1$

Expo- nent	Definition	£	Conditi $P - P_{o}$	ons $\rho - \rho_0$	Quantity
α'	$C_{\mathbf{v}} \sim (-\epsilon)^{-\alpha'}$	< 0	0	0	specific heat at constant volume $V = V_{c}$
α	$C_v \sim \epsilon^{-\alpha}$	>0	0	0	
β	$ \rho_{\rm L} - \rho_{\rm G} \sim (-\epsilon)^{\beta} $	< 0	0	≠0	liquid-gas density dif- ference (or shape of coexistence curve)
Y	$K_T \sim (-\epsilon)^{-\gamma'}$	< 0	0	≠0	isothermal compressibility
Ŷ	$K_T \sim \epsilon^{-\gamma}$	>0	0	0	
δ	$\begin{array}{l} P - P_{\rm o} \\ \sim \rho_{\rm L} - \rho_{\rm G} ^{\delta} \operatorname{sgn}\left(\rho_{\rm L} - \rho_{\rm G}\right) \end{array}$	0	≠0	≠0	critical isotherm
ν'	$\xi \sim (-\epsilon)^{-\nu'}$	< 0	0	≠0	correlation length
ν	ξ~ e-v	>0	0	0	-
η	$G(r) \sim r ^{-(d-2+\eta)}$	0	0	0	pair correlation function (d = dimensionality)
Δ'_i	$\frac{\partial \ell G}{\partial P \ell} \equiv G^{(\ell)} \sim (-\epsilon)^{-\delta} \ell G^{(\ell-1)}$	< 0	0	0	successive pressure deriva- tives of the Gibbs poten- tial $G(T, P)$
Δ_{2l}	$\frac{\partial^{2\ell}G}{\partial P^{2\ell}} \equiv G^{(2\ell)} \sim \epsilon^{-2\delta_{2\ell}} G^{(2\ell-2)}$	>0	0	0	

2. Existen conjuntos de sistemas cuyas magnitudes termodinámicas se comportan de igual forma cerca de sus puntos críticos (reescaladas con respecto a sus respectivos puntos críticos), esto es, tienen el mismo conjunto de exponentes críticos. A cada grupo se le denomina clase de universalidad.

NOTAR: la Termodinámica relaciona los distintos observables macroscópicos luego si TODOS los observables reescalados de diversas substancias que pertenecen a la misma clase de universalidad se comportan de manera idéntica esto implica que todos esas substancias son indistinguibles cerca del punto crítico. Esta propiedad se denomina Universalidad.

Por ejemplo: Cerca del punto crítico TODAS LAS CURVAS DE COEXISTENCIA para distintas subs-tancias son idénticas (normalizadas a sus respectivas temperaturas y densidades críticas)



- 3. Invariancia de escala: en el punto crítico la morfología observada en la substancia no depende de la escala de observación.
- Algunas de las preguntas que nos interesa responder son:
 - * ¿Cómo sistemas diferentes pueden comportarse de igual forma cerca de un punto crítico'
 - * ¿Cómo se diferencian sistemas que pertenecen a distintas clases de universalidad?
 - * ¿Cuantas clases de universalidad existen?
- Las propiedades críticas se explican utilizando la Mecánica Estadística y el Grupo de Renormalización.