

Física Estadística

4º curso Licenciatura de Físicas. 2011-2012

Lección 6: Cooperativismo entre espines: paramagnetismo (Langevin).

- Origen microscópico del diamagnetismo y paramagnetismo.
- Dipolos en campo magnético.
- Teorema de Bohr – van Leeuwen.
- Temperaturas negativas.

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 $\vec{\mu} = g \frac{e}{2mc} \vec{J}$.

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.

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**,

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

pues suponemos linealidad de M_z para \mathcal{H} suficientemente pequeño.

La **susceptibilidad** es:

- **negativa**, $\chi < 0$
- **pequeña**, típicamente $\sim 10^{-6}$ / 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{H} . Esto se llama **efecto Haas – van Alphen**)

Materiales diamagnéticos: benceno, cloruro sódico, bismuto,...

Argumento: Los átomos no tienen momento magnético medio permanente, por compensaciones entre momentos angulares orbitales y de espín. En consecuencia, \vec{H} crea un momento angular orbital inducido que, de acuerdo con la ley de Lenz, se opone al aumento del campo, esto es, se orienta antiparalelamente a \vec{H} , $\implies \chi < 0$

Materiales paramagnéticos.

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

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

Experimentalmente se encuentra que:

- **no-metales:**

$$\chi_{T,P} \simeq \frac{\text{const}}{v} \frac{1}{T - \theta}, \quad \text{con } v \simeq v_0 [1 + \alpha (T - T_0) - \kappa_T P]$$

luego, en la práctica, se observa **ley de Curie-Weiss:**

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

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

- **los metales** tienen un comportamiento más complicado con la temperatura.

Ejemplos:

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

Argumento: Los átomos tienen momento magnético permanente que interactúa con el campo externo. En consecuencia, además de efecto diamagnético, siempre presente (aunque muy débil generalmente), el momento magnético tiende a alinearse e intensificarse con el campo aplicado.

Confirmando esto, se detecta paramagnetismo en:

- átomos, moléculas y defectos en redes cristalinas con un número impar de electrones, de modo que el espín total no puede ser nulo.
- átomos e iones libres con capas internas incompletas, como en los elementos de transición (manganeso, hierro, níquel, cobalto, paladio y platino), tierras raras y actínidos.
- algunos compuestos con un número par de electrones que, como el oxígeno *molecular* y los radicales dobles orgánicos, tienen excepcionalmente un momento magnético permanente.
- los metales, como consecuencia de los electrones de conducción.

Todos los materiales paramagnéticos sufren un cambio de fase a temperaturas suficientemente bajas. De hecho, el Teorema de Nernst–Planck lo exige puesto que, como veremos explícitamente, la entropía de un sistema paramagnético **no** puede tender a cero cuando la temperatura tiende a cero.

Aparecen entonces estados que son consecuencia de la interacción entre momentos magnéticos permanentes y no pueden estudiarse con un hamiltoniano de sistema ideal, sin interacciones:

- **Ferromagnéticos**, donde los momentos magnéticos de todas las partículas del material se alinean incluso para $\vec{H} = 0$.
- **Antiferromagnéticos**, donde el momento magnético de una partícula tiende a ser el opuesto del de las partículas vecinas.

2. Dipolos en un campo magnético.

Modelamos ahora un **crystal 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.

Esta situación es realizable experimentalmente; por ejemplo, *diluyendo magnéticamente* sales de tierras raras, de modo que los iones magnéticos quedan en una subred separados por iones magnéticamente inactivos. El resultado es prácticamente un sistema ideal dado que las interacciones relevantes son de corto alcance y, a distancias moderadas, despreciables frente a la agitación térmica, que es notable a las temperaturas para las que este modelo es interesante. A bajas temperaturas se hacen importantes las interacciones frente a la agitación térmica y se produce el cambio de fase a estados ferro y antiferromagnéticos que no puede ser explicado con un Hamiltoniano de elementos independientes; las interacciones son esenciales para explicar este fenómeno.

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

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

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

No tenemos en cuenta otros efectos, así cuando $T \rightarrow 0$ el sistema presentará su magnetización máxima, $\vec{M} = N\vec{\mu}$.

A temperaturas finitas, esperamos que la agitación térmica debida a 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, hasta el punto de que los dipolos se orientarán al azar para $T \rightarrow \infty$ tendiéndose a $\vec{M} = 0$.

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:

$$H = - \sum_{i=1}^N \vec{\mu}_i \cdot \vec{\mathcal{H}} = -\mu\mathcal{H} \sum_{i=1}^N \cos \theta_i$$

- El signo asegura la menor energía para dipolos paralelos a $\vec{\mathcal{H}}$.
- Notar que la anterior expresión es en primer orden en $\vec{\mathcal{H}}$; un tratamiento perturbativo conduce a más términos. En particular, esta expresión desprecia el campo magnético inducido.

La función de partición es:

$$Q_N(\beta) = \sum_{\substack{\text{sobre estados} \\ \text{posibles}}} e^{-\beta H} = \sum_{\{\theta_i\}} \exp\left(\beta\mu\mathcal{H} \sum_{i=1}^N \cos\theta_i\right) \sum_{\{\theta_i\}} \prod_{i=1}^N \exp(\beta\mu\mathcal{H} \cos\theta_i) \quad (1)$$

con la suma extendida al conjunto de orientaciones del sistema.

Dado que los dipolos son independientes, podemos escribir

$$Q_N(\beta) = [Q_1(\beta)]^N$$

donde

$$Q_1(\beta) = \sum_{\theta} \exp(\beta\mu\mathcal{H} \cos\theta)$$

que es la función de partición de cualquiera de los dipolos.

Sabemos que :

$$\begin{aligned} M_z &\equiv \left\langle \sum_{i=1}^N \mu \cos\theta_i \right\rangle_{\text{canónico}} \\ &= \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mathcal{H}} \ln Q_N(\beta) = \frac{N}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mathcal{H}} \ln Q_1(\beta) = N \langle \mu \cos\theta \rangle \\ &= -\frac{\partial A}{\partial \mathcal{H}} \quad \text{pues } A = -kT \ln Q_N(\beta) \end{aligned}$$

En definitiva, basta conocer la función de partición de un dipolo.

Antes de calcularla establecemos un importante teorema que indica la imposibilidad de modelos más sencillos que el presente.

3. Teorema de Bohr – van Leeuwen.

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

En efecto, la función de partición clásica es una integral en Γ :

$$Q_N(\beta) = \int \dots \int d\vec{p}_1 \dots d\vec{p}_N d\vec{q}_1 \dots d\vec{q}_N e^{-\beta H}.$$

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

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

donde $\vec{A}(\vec{q}_j)$ es el potencial vector que representa el campo.

Entonces, aplicando a cada partícula la transformación:

$$\begin{aligned} \vec{q} &\rightarrow \vec{q} \\ \vec{p} - \frac{e}{c} \vec{A}(\vec{q}_j) &\rightarrow \vec{k} \end{aligned}$$

se tiene la función de partición transformada:

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

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

4. Dipolos: teoría (semiclásica) de Langevin.

Consiste en suponer que el **dipolo** (cuántico) admite cualquier orientación.

Haciendo explícito el ángulo sólido elemental,

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

se sigue para el momento magnético medio por dipolo:

$$\begin{aligned} \bar{\mu}_z &\equiv \frac{M_z}{N} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mathcal{H}} \ln Q_1(\beta) = \frac{1}{\beta} \frac{1}{Q_1} \frac{\partial Q_1}{\partial \mathcal{H}} \\ &= \mu \left[\coth(\beta\mu\mathcal{H}) - \frac{1}{\beta\mu\mathcal{H}} \right] = \mu L(\beta\mu\mathcal{H}), \end{aligned}$$

donde $L(x) \equiv \coth(x) - 1/x$ es la **función de Langevin**.

Nótese cómo el argumento

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

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

5. Dipolos: teoría cuántica.

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: $m = -j, -j+1, \dots, j-1, j$ 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:

$$\begin{aligned} Q_1(\beta) &= \sum_{\text{posibles } \theta} \exp(\beta \mathcal{H} \mu \cos \theta) \\ &= \sum_{\text{posibles } \mu_z} \exp(\beta \mathcal{H} \mu_z). \end{aligned}$$

Si escribimos:

$$\begin{aligned} \mu &= \max_{\theta} \mu_z = g\mu_B j \\ x &\equiv \beta \mathcal{H} \mu = \beta \mathcal{H} g\mu_B j, \end{aligned}$$

de modo que

$$\beta \mathcal{H} \mu_z = \beta \mathcal{H} g \mu_B m = \frac{x}{j} m,$$

se tiene

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

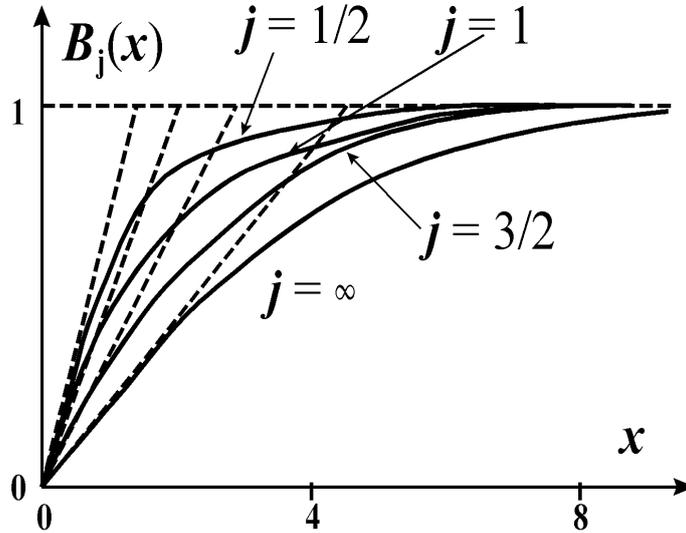
luego

$$\begin{aligned} \bar{\mu}_z &\equiv \frac{M_z}{N} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mathcal{H}} \ln Q_1(\beta) = \frac{1}{\beta} \frac{1}{Q_1} \frac{\partial Q_1}{\partial \mathcal{H}} \\ &= g \mu_B j \left\{ \left(1 + \frac{1}{2j}\right) \coth\left[x\left(1 + \frac{1}{2j}\right)\right] - \frac{1}{2j} \coth\left(\frac{x}{2j}\right) \right\} \\ &= \mu B_j(x), \end{aligned}$$

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 ($x = \mu \mathcal{H} / k_B T \gg 1$): de acuerdo con figura, $B_j(x) \xrightarrow{x \rightarrow \infty} 1$, luego se tiende hacia $\bar{\mu}_z \rightarrow \mu = \max |\vec{\mu}|$, que es un estado de **saturación magnética**.

- \mathcal{H} débil y T alta ($x \ll 1$) : es $\coth x = \frac{1}{x} + \frac{x}{3} - \frac{x^3}{45} + \dots$ ($0 < |x| < \pi$), luego $B_j(x) \simeq \frac{x}{3} \left(1 + \frac{1}{j}\right)$ (líneas discontinuas en figura) y

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

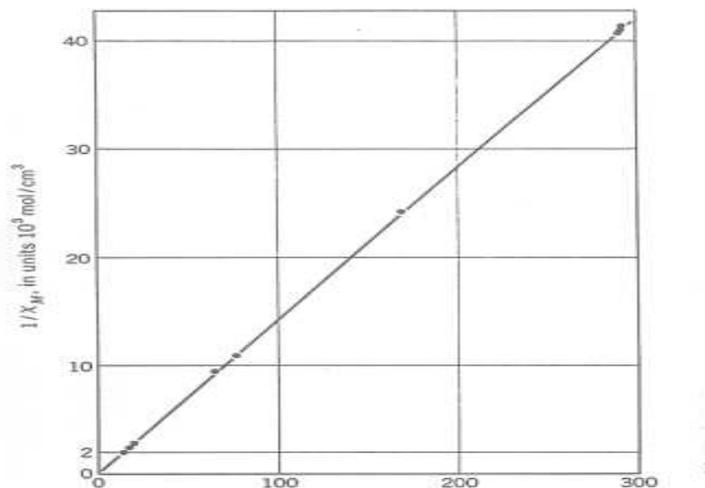
Si hay N_0 dipolos por unidad de volúmen

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

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

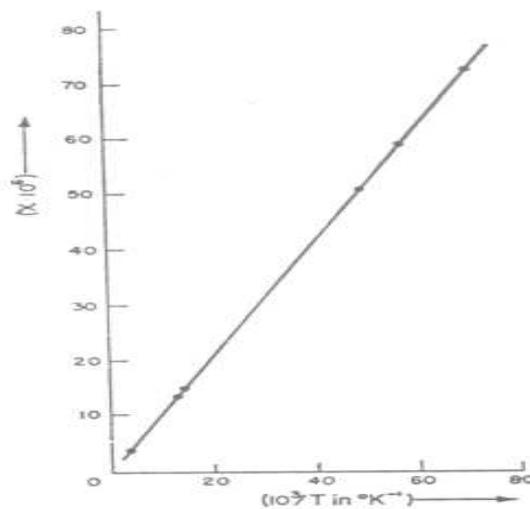
$$\chi \equiv \lim_{\mathcal{H} \rightarrow 0} \frac{\partial M_z}{\partial \mathcal{H}} \simeq \frac{N_0 \mu^2}{3kT} \left(1 + \frac{1}{j}\right) = \frac{C_j}{T}$$

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: $\text{Gd}(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4) \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. La línea recta es la ley de Curie.

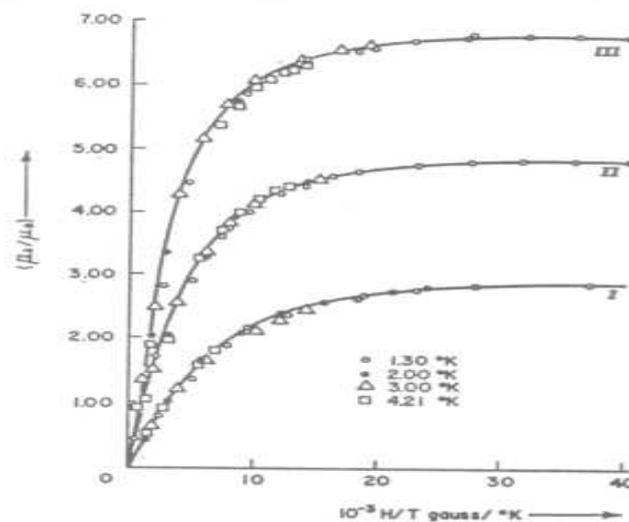


$1/\chi$ versus T para una muestra en polvo de *copper-potassium sulphate*

hexahydrate:



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** ($j = \frac{7}{2}, g = 2$).



Límite clásico.

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

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

permanezca constante. Se tiene

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

$$\frac{1}{2j} \coth \left(\frac{x}{2j} \right) \rightarrow \frac{1}{2j} \left(\frac{2j}{x} + \frac{x}{6j} - \frac{x^3}{8 \cdot 45j^3} + \dots \right) \rightarrow \frac{1}{x}$$

luego se confirma lo esperado:

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

También el límite clásico de la constante de Curie es:

$$C_j = \frac{N_0 \mu^2}{3k_B} \left(1 + \frac{1}{j}\right) \rightarrow C = \frac{N_0 \mu^2}{3k_B}$$

Campo inducido.

El modelo ha supuesto que la energía potencial podía escribirse:

$$H = -\mu \mathcal{H} \sum_{i=1}^N \cos \theta_i.$$

En realidad, tal como ocurre en la teoría de la polarización eléctrica (donde el campo real sobre el átomo es la suma del aplicado y del debido a la polarización que éste origina en los alrededores), el campo magnético real sobre los dipolos es

$$B = \mu' \mathcal{H} = (1 + 4\pi\chi) \mathcal{H}$$

donde μ' es la permeabilidad magnética del medio y χ es la susceptibilidad.

Si tomamos $N_0 \sim 10^{22}$ (algo menor que el número de Avogrado, pues modelo representa materiales magnéticamente diluidos para que tenga sentido el concepto de dipolos independientes) y $\mu \sim \mu_B$, se tiene

$$\chi = \frac{N_0 \mu^2}{3k_B T} \left(1 + \frac{1}{j}\right) \sim \frac{1}{300T},$$

luego

- $\chi \sim 10^{-5}$ (no tiene dimensiones) a T ambiente.
- $\chi \sim 10^{-3} - 10^{-2}$, a temperaturas muy bajas (1K).

En definitiva, el error por haber tomado \mathcal{H} en lugar de $B = (1 + 4\pi\chi) \mathcal{H}$ es ciertamente despreciable para sustancias paramagnéticas, particularmente a temperaturas altas, que es cuando esta teoría es de aplicación.

6. Temperaturas Negativas.

Termodinámica.

Sabemos que la termodinámica establece que S es una **función de estado**, esto es, independiente del proceso que llevó al sistema al estado en cuestión,

$$S = S(U, X)$$

donde U es la energía interna y X son los valores de los otros parámetros necesarios para caracterizar el estado, por ejemplo, $X = V, N$ para un sistema simple monocomponente.

Se define la **temperatura absoluta**:

$$T = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_X ;$$

y se establece que S es función creciente de U , de modo que T es definida positiva.

Vamos a ver que, sin embargo, existen unos pocos sistemas físicos que violan este último postulado, de modo que tienen una S capaz de disminuir con U y, en consecuencia, pueden presentar **temperaturas negativas**.

Desde un punto de vista teórico, las únicas condiciones para que un sistema tenga temperatura negativa son:

1. Que se encuentre en equilibrio termodinámico, para que tenga sentido concepto de temperatura.
2. Que tenga un espectro acotado de energías.
3. Que esté esencialmente aislado de otros que no satisfagan estas condiciones.

Los sistemas naturales pueden, en principio, satisfacer las condiciones 1 y 3, pero difícilmente la 2, pues la mayoría tiene energía cinética de movimiento, que no está acotada. Sin embargo, es posible imaginar algunos sistemas anormales y, lo que es más importante, pueden prepararse en el laboratorio y son susceptibles de importantes aplicaciones.

Empecemos notando que es posible distinguir en un mismo objeto dos subsistemas a temperaturas distintas. De hecho, al estudiar el C_V s, ya hemos admitido la posibilidad de asociar una temperatura a cada uno de los conjuntos de grados de libertad internos.

Esta **posibilidad** es **real** en otras situaciones; sólo es necesario que distintos conjuntos de grados de libertad estén bien aislados unos de otros.

En un sólido cristalino, aplicando un termómetro de mercurio, por ejemplo, mediríamos la temperatura **ordinaria**, la asociada con el movimiento vibratorio de los iones. La energía correspondiente no está acotada, luego esta temperatura no puede ser negativa. Pero los mismo iones tienen espín, libre **para orientarse**, que constituye otro conjunto de grados de libertad al que puede asociársele otra temperatura que puede ser < 0 .

Para que la división en subsistemas tenga sentido, es necesario que sean prácticamente independientes, lo que requiere analizar los **tiempos de relajación** (τ) característicos.

Esto se satisface en algunos cristales, como F Li, para el que:

τ asociado con la interacción espín–fonón ~ 5 minutos.

τ asociado con la interacción espín–espín es del orden de la precesión de larmor de un núcleo en el campo de su vecino $\sim 10^{-5}$ segundos.

Sistema de espines iónicos (o nucleares).

Comenzamos imaginando un sistema abstracto, muy general. El sistema está formado por N elementos, cada uno capaz de dos estados,

$$n_i = \pm \varepsilon, \quad i = 1, 2, \dots, N,$$

de modo que cada elemento se encuentra en uno de los estados,

$$N = N_+ + N_-,$$

y producen una contribución neta (de la magnitud ε que sea):

$$U = N_+ \varepsilon - N_- \varepsilon.$$

Nos preguntamos por el número total de maneras de conseguir una energía U , esto es, la **degeneración** del macroestado (N, U) ; es claro que:

$$\Omega(N, U) = \frac{N!}{\underbrace{\frac{1}{2} \left(N + \frac{U}{\varepsilon} \right)!}_{N_+} \underbrace{\frac{1}{2} \left(N - \frac{U}{\varepsilon} \right)!}_{N_-}}.$$

Se sigue que el potencial microcanónico es:

$$\begin{aligned} S &= k_B \ln \Omega(N, U) \\ &\simeq k_B \left\{ N \ln N - N - \frac{1}{2} \left(N + \frac{U}{\varepsilon} \right) \ln \left[\frac{1}{2} \left(N + \frac{U}{\varepsilon} \right) \right] + \frac{1}{2} \left(N + \frac{U}{\varepsilon} \right) \right. \\ &\quad \left. - \frac{1}{2} \left(N - \frac{U}{\varepsilon} \right) \ln \left[\frac{1}{2} \left(N - \frac{U}{\varepsilon} \right) \right] + \frac{1}{2} \left(N - \frac{U}{\varepsilon} \right) \right\} \\ &= k_B \left\{ N \ln N - \frac{1}{2} \left(N + \frac{U}{\varepsilon} \right) \ln \left[\frac{1}{2} \left(N + \frac{U}{\varepsilon} \right) \right] \right. \\ &\quad \left. - \frac{1}{2} \left(N - \frac{U}{\varepsilon} \right) \ln \left[\frac{1}{2} \left(N - \frac{U}{\varepsilon} \right) \right] \right\} \end{aligned}$$

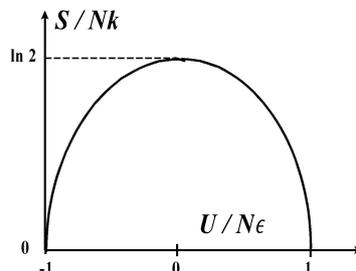
y, derivando:

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_N = \frac{k}{2\varepsilon} \ln \frac{N - \frac{U}{\varepsilon}}{N + \frac{U}{\varepsilon}}.$$

Esto es,

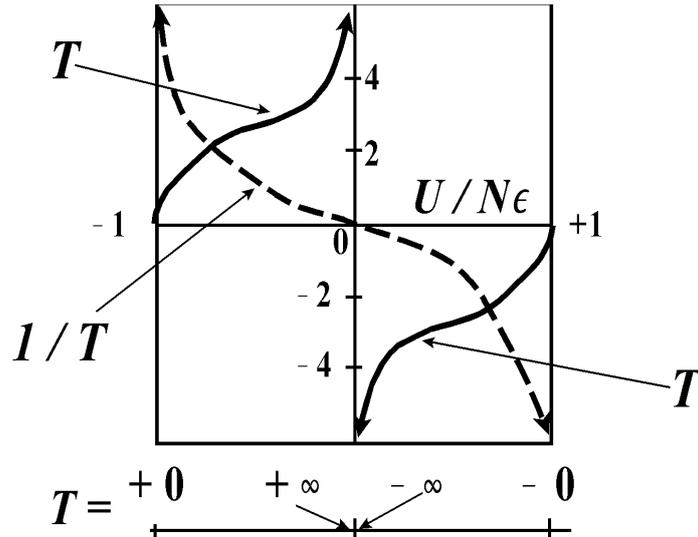
- $T > 0$: si $\frac{N-U/\varepsilon}{N+U/\varepsilon} > 1$, implicando $U < 0$, que será el caso más frecuente ($N_- > N_+$: hay más elementos en el estado $-\varepsilon$ que en el $+\varepsilon$).
- $T < 0$: si el sistema puede ordenarse de modo que $U > 0$.

Esto se ve claramente representando S en función de U :



Notamos que, en los extremos $U = \pm N\varepsilon$ del eje horizontal, todos los elementos están en el mismo estado y, en consecuencia, $S = 0$. La máxima degeneración, que corresponde a $S = Nk_B \ln 2$, ocurre para $U = 0$.

También se tiene:



lo que confirma lo dicho y nos permite dibujar un eje horizontal con la variación de T al ir incrementando el valor de la magnitud U ; se ve claramente cómo $T < 0$ corresponde a mayor U que $T > 0$.

Termodinámica de un sistema de espines nucleares.

Lo anterior puede inmediatamente interpretarse como un sistema físico familiar: un sistema de espines con dos estados en presencia de un campo magnético, de modo que ε es la energía $\mu\mathcal{H}$. Para explotar esta posibilidad, sea un sistema de N espines con número cuántico de momento angular $j = \frac{1}{2}$ (puede pensarse, simplemente, en **dipolos magnéticos**), que pueden orientarse libremente, permanecen estáticos y son independientes (no interaccionan) entre sí.

La función de partición es

$$Q_N(\beta) = [Q_1(\beta)]^N = \left[\sum_{\text{estados}} e^{-\beta H} \right]^N \\ = (e^{\beta\varepsilon} - e^{-\beta\varepsilon}) = [2 \cosh(\beta\varepsilon)]^N$$

y se sigue que **la energía libre de Helmholtz** es:

$$A = -Nk_B T \ln \left[2 \cosh \left(\frac{\varepsilon}{k_B T} \right) \right]$$

la entropía:

$$S = -\frac{\partial A}{\partial T} = Nk_B \left\{ \ln \left[2 \cosh \left(\frac{\varepsilon}{k_B T} \right) \right] - \frac{\varepsilon}{k_B T} \tanh \left(\frac{\varepsilon}{k_B T} \right) \right\}$$

y el calor específico:

$$C_{\mathcal{H}} = \frac{\partial U}{\partial T} = Nk_B \left(\frac{\varepsilon}{k_B T} \right)^2 \operatorname{sech}^2 \left(\frac{\varepsilon}{k_B T} \right).$$

También podemos notar que el sistema tiene dos estados:

$$\begin{array}{l} \text{-----} \quad +\varepsilon \quad p_2 \\ \text{-----} \quad -\varepsilon \quad p_1 \end{array}$$

con energías $\pm\varepsilon = \pm\mu\mathcal{H}$ y probabilidades de ocupación respectivas:

$$p_1 = \frac{e^{\beta\varepsilon}}{Q_1}, \quad p_2 = \frac{e^{-\beta\varepsilon}}{Q_1},$$

y números de ocupación Np_1 y Np_2 .

Se sigue inmediatamente de esto que la **energía interna** es:

$$U = -\mu\mathcal{H}Np_1 + \mu\mathcal{H}Np_2 = -N\varepsilon \tanh \left(\frac{\varepsilon}{k_B T} \right)$$

y la **magnetización**:

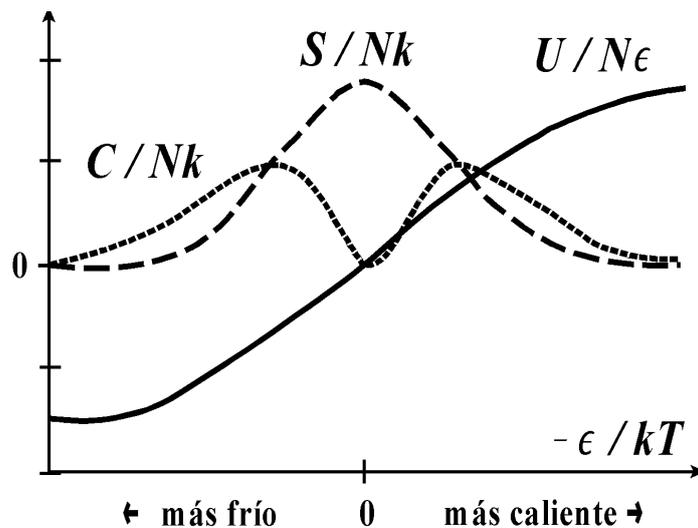
$$M = N\mu p_1 - N\mu p_2 = N\mu \tanh \left(\frac{\varepsilon}{k_B T} \right).$$

Con la misma filosofía, la **entropía (de Gibbs)** es

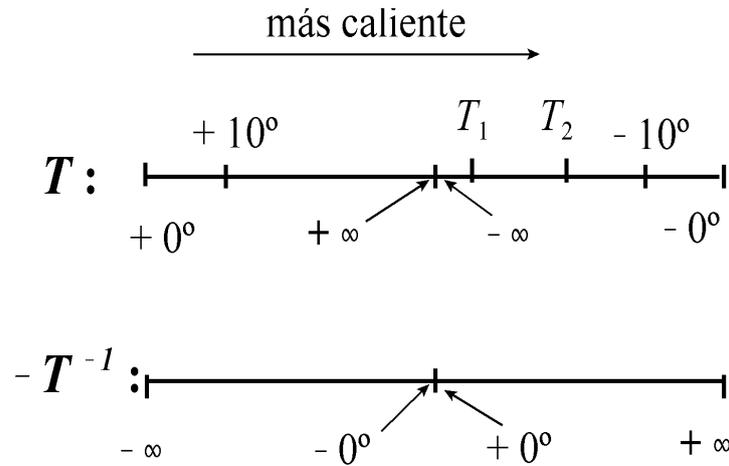
$$S = -Nk_B (p_1 \ln p_1 + p_2 \ln p_2)$$

que coincide con el resultado mostrado arriba.

Gráficamente:



Esta figura sugiere que $\mathcal{T} = -1/T$ sería una variable mejor que T para medir la temperatura en estos sistemas:



Observación experimental de Temperaturas negativas.

La primera evidencia experimental de conseguir $T < 0$ fue de **Purcell y Pound**. Utilizaron un cristal (de hecho, F Li) en presencia de un campo magnético intenso que orienta paralelamente la mayoría de los espines, de modo que el sistema tiene $U < 0$, debida a muchas contribuciones $\tilde{\varepsilon} = -\vec{\mu} \cdot \vec{\mathcal{H}}$, y $T > 0$.

Entonces se invierte rápidamente el campo (de hecho, se rota la muestra). entonces $U > 0$, pues ahora $\tilde{\varepsilon} = -\vec{\mu} \cdot (-\vec{\mathcal{H}})$, $M < 0$, y $T < 0$. pues la interacción espín-espín, aunque débil, es capaz de llevar al sistema muy rápidamente al equilibrio (interno).

Notar que la red se mantiene a $T > 0$ y que después de un tiempo, los dos subsistemas alcanzan el equilibrio mutuo, para lo que fluye energía desde los espines a la red.

El mecanismo microscópico que origina $T < 0$ es la **inversión de población**:

$$\begin{array}{l} \text{-----} \quad +\varepsilon \quad p_2 \propto e^{-\varepsilon/kT} \\ \text{-----} \quad -\varepsilon \quad p_1 \propto e^{\varepsilon/k_B T} \end{array}$$

En general el aumento de temperatura está asociado a un aumento en la energía en un sistema normal lo que hace que las partículas se deslicen a niveles más altos.

Si el espectro de energías tiene un límite superior, la energía adicional hace (pensemos como ejemplo en el caso de sólo dos estados) que se

supere la equiprobabilidad, esto es, $Np_1 = Np_2$ y $S = Nk_B \ln 2$, llegándose a la **inversión de población**, $p_2 > p_1$. Esto implica que

$$e^{-\varepsilon/k_B T} > e^{\varepsilon/k_B T} \implies T < 0.$$

Confirmación experimental de las temperaturas negativas.

En una serie de experiencias ya clásicas, (**W.G. Proctor, en *Scientific American* Vol.239, No.2, pp.90–99, August 1978.**) se usaron métodos calorimétricos especiales hasta confirmar plenamente estas ideas.

Las experiencias se basan en que un cristal de fluoruro de litio contiene dos sistemas de espines coexistiendo, asociados con iones de fluor y litio, respectivamente. De hecho, sus niveles energéticos son muy parecidos en presencia del campo magnético terrestre. Además interaccionan libremente y alcanzan con facilidad el estado de equilibrio con una temperatura.

Si aplicamos al cristal un campo suficientemente intenso (~ 100 veces terrestre), los niveles energéticos de cada tipo de átomo son muy distintos entre sí. Además en la práctica se comportan como si fueran sistemas independientes.

Usando resonancia magnética nuclear pueden prepararse a temperaturas distintas, y eventualmente negativas, que pueden determinarse con precisión midiendo su polarización.

Se confirma experimentalmente lo que uno esperaría al mezclar dos sistemas a diferentes temperaturas, sean positivas o negativas.