

Magnetismo

— Momento magnético neto en presencia (e incluso en ausencia) de campo magnético aplicado.

Definimos densidad de magnetización $M(H)$ como

$$M(H) = - \frac{1}{V} \frac{\partial E_0(H)}{\partial H}$$

y a cierta temperatura T , como el valor esperado de $M_n(H)$:

$$M(H, T) = \langle M_n(H) \rangle_T = \sum_n P(E_n; \beta) M_n(H)$$

con $P(E_n; \beta) = \frac{e^{-\beta E_n}}{\sum_{n'} e^{-\beta E_{n'}}}$ (distrib. canónica)

y $M_n(H)$ la densidad de magnetización para el estado (excitado) n -ésimo de energía,

$$M_n(H) = - \frac{1}{V} \frac{\partial E_n(H)}{\partial H}$$

M también puede obtenerse como:

$$M = -\frac{1}{V} \frac{\partial F}{\partial H}$$

donde F es la energía libre de Helmholtz, dada por

$$e^{-\beta F} = Z(H, \beta) = \sum_n e^{-\beta E_n(H)}$$

↑ función partición

Definimos ahora susceptibilidad χ como:

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial H} = -\frac{1}{V} \frac{\partial^2 F}{\partial H^2}$$

Basado en esta propiedad podemos clasificar a los materiales en:

- Diamagnéticos ($\chi < 0$, $M \neq 0$ sólo si $H \neq 0$)
- Paramagnéticos ($\chi > 0$, $M \neq 0$ sólo si $H \neq 0$)
- Ferromagnéticos ($\chi > 0$, $M \neq 0$ aún cuando $H = 0$)

¿Cómo calculamos la susceptibilidad a partir de una teoría microscópica?

Debemos considerar el efecto de un campo H sobre los electrones del material. La primera "corrección" es en la energía cinética, reemplazar

$$\vec{p}_i \rightarrow \vec{p}_i + \frac{e}{c} \vec{A}(\vec{r}_i)$$

↑ potencial vector

$$\text{con } \vec{A} = -\frac{1}{2} \vec{r}_i \times \vec{H} \quad (\text{de tal manera que } H = \vec{\nabla} \times \vec{A})$$

En segundo lugar, agregamos al hamiltoniano un término de interacción del spin de cada electrón con el campo \vec{H} ,

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + g_0 \mu_B \sum_{i=1}^N \vec{H} \cdot \vec{S}_i$$

Tenemos:

$$\mathcal{H} = \Phi_0 + \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^N \left(\vec{p}_i - \frac{e}{2c} \vec{r}_i \times \vec{H} \right)^2 + g_0 \mu_B \sum_{i=1}^N \vec{S}_i \cdot \vec{H}$$

↑
energía potencial del hamiltoniano original

Expandiendo, podemos escribir

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mu_B (\vec{L} + g_0 \vec{S}) \cdot \vec{H} + \frac{e^2}{8\pi c^2} H^2 \sum_{i=1}^N (x_i^2 + y_i^2)$$

términos dependientes de \vec{H}

Estos términos son en general pequeños para los campos \vec{H} que pueden generarse en laboratorio, por lo que el problema se presta muy bien a ser tratado mediante teoría de perturbaciones.

Aquí utilizamos el resultado de la corrección a segundo orden de esta teoría de perturbaciones para los niveles de energía:

$$E'_n \approx E_n + \langle n | \mathcal{H} - \mathcal{H}_0 | n \rangle + \sum_{n' \neq n} \frac{|\langle n | \mathcal{H} - \mathcal{H}_0 | n' \rangle|^2}{E_n - E_{n'}}$$

Sustituyendo $\mathcal{H} - \mathcal{H}_0$ tenemos

$$E'_n \approx E_n + \mu_B H \cdot \langle n | \vec{L} + g_0 \vec{S} | n \rangle + \frac{e^2}{8\pi c^2} H^2 \langle n | \sum_{i=1}^N (x_i^2 + y_i^2) | n \rangle + \sum_{n' \neq n} \frac{|\langle n | \mu_B H \cdot (\vec{L} + g_0 \vec{S}) | n' \rangle|^2}{E_n - E_{n'}} \quad \left(\text{hasta orden } H^2 \right) (*)$$

En lo anterior, $L = \frac{1}{\hbar} \sum_{i=1}^N r_i \times p_i$

La ecuación para $E'_n - E_n \equiv \Delta E_n$ será la base para calcular la susceptibilidad de un material.

Diamagnetismo de Langevin

Para iones con sus capas electrónicas llenas, el spin neto es cero, y

$$L|\emptyset\rangle = S|\emptyset\rangle = 0.$$

Entonces, sólo el tercer término de (*) sobrevive para el estado base, y tenemos

$$\begin{aligned} \Delta E_0 &= \frac{e^2}{8mc^2} H^2 \langle \emptyset | \sum_{i=1}^N (x_i^2 + y_i^2) | \emptyset \rangle \\ &= \frac{e^2}{12mc^2} H^2 \langle \emptyset | \sum_{i=1}^N r_i^2 | \emptyset \rangle \quad \left(\begin{array}{l} \text{por simetría} \\ \text{esférica} \end{array} \right) \end{aligned}$$

Si suponemos que la temperatura es tan baja que el sistema rara vez visita sus estados excitados, podemos calcular la susceptibilidad como

$$\chi = -\frac{N}{V} \frac{\partial^2 \Delta E_0}{\partial H^2} = -\frac{e^2}{6mc^2} \frac{N}{V} \langle \emptyset | \sum_{i=1}^N r_i^2 | \emptyset \rangle.$$

Como $\langle 0 | \sum r_i^2 | 0 \rangle \geq 0$, $\chi \leq 0$ y se tiene diamagnetismo (llamado de Langevin). Esta expresión funciona bien para gases nobles y para los haluros alcalinos (NaCl, KBr, ...).

Este resultado coincide muy bien con el resultado clásico que usa la precesión de Larmor: al aplicar un campo \vec{B} , un electrón precesa con frecuencia

$$\omega_L = \frac{eB}{2m}, \text{ produciendo una corriente}$$

$$I = -\frac{Ze^2B}{4\pi m} = -Ze \left(\frac{\omega_L}{2\pi} \right)$$

↙ revoluciones por unidad de tiempo

De aquí podemos calcular el momento magnético:

$$\begin{aligned} \mu &= I \cdot A = -\frac{Ze^2B}{4\pi m} \cdot \pi \langle x^2 + y^2 \rangle \\ &= -\frac{Ze^2B}{4m} \langle x^2 + y^2 \rangle = -\frac{Ze^2B}{6m} \langle r^2 \rangle \end{aligned}$$

La susceptibilidad es $\chi = \mu_0 N \frac{\partial \mu}{\partial B} = -\frac{\mu_0 N Ze^2}{6m} \langle r^2 \rangle$.

Para el caso de iones con capas parcialmente cerradas, se tienen dos casos. Si $J=0$ el estado base no presenta degeneración y, debido a la simetría de dicho estado base (ver problema 4 de Ashcroft-Mermin), el primer término de (*) va a cero. Sin embargo, el segundo término sobrevive, y se tiene:

$$\Delta E_0 = \frac{e^2}{8\pi c^2} H^2 \left\langle 0 \left| \sum_{i=1}^N (x_i^2 + y_i^2) \right| 0 \right\rangle - \sum_n \frac{K \langle 0 | \mu_{BH} \cdot (L + g_0 S) | n \rangle|^2}{E_n - E_0}$$

El primer término es el de la susceptibilidad de Langevin (diamagnético) y el segundo compite con él (dado que $E_n > E_0$). La susceptibilidad queda

$$\chi = -\frac{N}{V} \frac{\partial^2 E_0}{\partial H^2} = -\frac{N}{V} \left[\frac{e^2}{6\pi c^2} \langle 0 | r^2 | 0 \rangle - \mu_B^2 \sum_n \frac{K \langle 0 | L_z + g_0 S_z | n \rangle|^2}{E_n - E_0} \right]$$

El segundo término es el paramagnetismo de van Vleck.

En el caso $J \neq 0$, el primer término de (*) no se hace cero, y por consideraciones energéticas es el término dominante (ya que estamos suponiendo H pequeño).

Tenemos

$$\Delta E_0 = \mu_B H \cdot \langle 0 | L_z + g_0 S_z | 0 \rangle$$

pero el estado base tiene degeneración $2J + 1$, así que especificamos $|0\rangle \rightarrow |J, L, S, J_z\rangle$.

Necesitamos entonces calcular los elementos diagonales de

$$\langle J, L, S, J_z | L_z + g_0 S_z | J, L, S, J_z' \rangle$$

con $J_z, J_z' = \underbrace{-J, \dots, 0, \dots, J}_{2J+1 \text{ elementos}}$

Aquí usamos el teorema de Wigner-Eckart:

Elementos de matriz de un operador en el espacio de autoestados de J^2, J_z con J fijo son proporcionales a los elementos de matriz de J . En nuestro caso,

$$\langle J, L, S, J_z | L + g_0 S | J, L, S, J_z' \rangle = g \langle J, L, S, J_z | J | J, L, S, J_z' \rangle$$

La constante g sólo depende de J, L, S . Tenemos entonces,

$$\langle J, L, S, J_z | L_z + g_0 S_z | J, L, S, J_z' \rangle = g \langle J, L, S, J_z | J_z | J, L, S, J_z' \rangle$$

$$= g J_z \delta(J_z, J_z')$$

↑ delta Kronecker

Luego la matriz $(L_z + g_0 S_z)$ ya es diagonal, y

$$\Delta E_0(J_z) = \mu_B H g(J, L, S) J_z.$$

La expresión explícita para $g(J, L, S)$ es, aproximando

$$g_0 \approx 2, \quad g \approx \frac{3}{2} + \frac{1}{2} \left(\frac{S(S+1) - L(L+1)}{J(J+1)} \right)$$

Como el estado base es degenerado, no podemos simplemente usar E_0 como F , sino que debemos calcular explícitamente la función partición,

$$Z = \sum_{J_z = -J}^J e^{-\beta g \mu_B H J_z} = e^{-\beta F}$$

$$= \sum_{J_z = -J}^J \underbrace{\left[e^{-\beta g \mu_B H} \right]^{J_z}}_{\equiv Q}$$

Usando $\sum_{k=0}^{n-1} Q^k = \frac{1-Q^n}{1-Q}$, finalmente se tiene

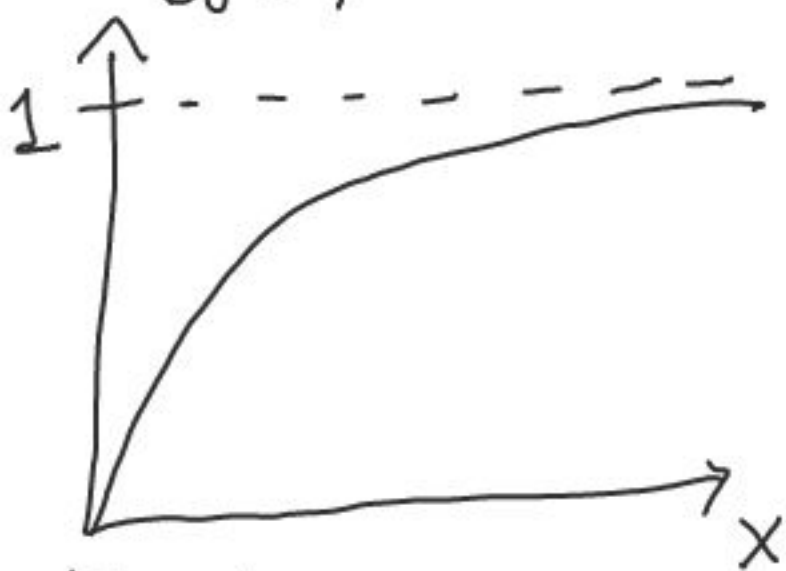
$$Z = \frac{e^{\beta g \mu_B H (J+1/2)} - e^{-\beta g \mu_B H (J+1/2)}}{e^{\beta g \mu_B H / 2} - e^{-\beta g \mu_B H / 2}} = e^{-\beta F}$$

y la magnetización está dada por

$$M(H, \beta) = -\frac{N}{V} \frac{\partial F}{\partial H} = \frac{N}{V} g \mu_B J B_J(\beta g \mu_B J H)$$

donde $B_J(x)$ es la llamada función de Brillouin,

$$B_J(x) = \frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{2J+1}{2J} x\right) - \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{x}{2J}\right).$$



$$B_J(x \rightarrow \infty) \rightarrow 1$$

$$B_J(x \rightarrow 0) \rightarrow \frac{J+1}{3J} x$$

Es decir, para $T \rightarrow 0$ ($\beta \rightarrow \infty$), $M \rightarrow \frac{N}{V} g \mu_B J$

y para $k_B T \gg g \mu_B H$, $\chi = \frac{N}{V} \frac{J(J+1)}{3k_B T} (g \mu_B)^2 > 0$

Esta ley, $\chi \propto \frac{1}{k_B T}$ se conoce como ley de Curie.

Es válida para iones de tierras raras en un cristal aislador.