

Paramagnetismo en la forma de la ley de Curie aplica bien a iones de tierras raras. Sin embargo, en el caso de metales de transición, aunque se sigue la ley de Curie de forma cualitativa, el valor del coeficiente $g^2(J, L, S) [J(J+1)]$ no corresponde al obtenido experimentalmente midiendo χ . La diferencia se explica por el fenómeno conocido como "crystal field splitting", debido a la interacción de los orbitales electrónicos más externos (orbitales d en el caso de metales de transición) con el entorno cristalino. Esto impide tratar a los iones como aislados.

Demagnetización adiabática

Vimos que en el caso de la ley de Curie, la función de partición (y por tanto la energía libre de Helmholtz) depende de H y $\beta = \frac{1}{k_B T}$ sólo a través de su producto βH :

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

La entropía es tal que $F = U - TS = -\frac{1}{\beta} \ln Z(\beta H)$

$$\begin{aligned} \Rightarrow S/k_B &= \beta U - \beta F \text{ pero } U = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = \frac{\partial}{\partial \beta} (\beta F) \\ &= \beta \frac{\partial}{\partial \beta} (\beta F) - \beta F \end{aligned}$$

llamemos, por simplicidad, $\beta F = -\ln Z(\beta H) = f(\beta H)$, tenemos

$$S = k_B [\beta f'(\beta H) H - f(\beta H)] = S(\beta H).$$

Es decir, la entropía también depende de β y H sólo a través de βH . Si mantenemos la entropía constante (en un proceso adiabático) mantendremos $\beta H = \text{constante}$, luego disminuyendo H adiabáticamente, aumentaremos β (disminuiremos T),

$$\left(\frac{H}{T}\right)_{\text{inicial}} = \left(\frac{H}{T}\right)_{\text{final}}$$

por supuesto en un rango de temperaturas tal que la aproximación de "iones independientes" que nos llevó a la ley de Curie siga siendo válida. Este procedimiento disminuye la temperatura de la parte de spin, y para que sea efectivo en el sólido completo, la contribución de spin al calor específico debe ser dominante.

Magnetismo en electrones de conducción

Estos electrones no están localizados, y además la interacción entre ellos no es despreciable. Sin embargo, en una primera aproximación, si los consideramos independientes y sólo nos concentramos en el spin (y no en el momento magnético orbital), podemos ver que cada spin paralelo a H aporta $-\mu_B/v$ a la densidad de magnetización y cada spin antiparalelo a H aporta μ_B/v . La densidad de magnetización es entonces

$$M = \mu_B (n_{\downarrow} - n_{\uparrow}) \quad (H: \uparrow)$$

Similarmente, el campo H introduce un "splitting" $\pm \mu_B H$ en los niveles de energía del hamiltoniano sin campo. Supondremos que la densidad de niveles $\mathcal{D}(\epsilon)$ no es afectada por H . Entonces,

para los spines paralelos a H,

$$\mathcal{D}_+(\epsilon) = \frac{1}{2} \mathcal{D}(\epsilon - \mu_B H)$$

y para los antiparalelos,

$$\mathcal{D}_-(\epsilon) = \frac{1}{2} \mathcal{D}(\epsilon + \mu_B H)$$

El número esperado de spines (+) y (-) está dado por el valor de expectación usando la distribución de Fermi-Dirac,

$$\langle n_{\pm} \rangle = \int d\epsilon \mathcal{D}_{\pm}(\epsilon) P(\epsilon; \beta, \mu)$$

con $P(\epsilon; \beta, \mu) = \frac{1}{1 + e^{\beta(\epsilon - \mu)}}$; μ : potencial químico

Como la densidad total de electrones $n = \langle n_+ \rangle + \langle n_- \rangle$, esto fija μ , y podemos calcular $\langle M \rangle = M(\beta, H) = \mu_B (\langle n_- \rangle - \langle n_+ \rangle)$.

En el caso de un gas de electrones no degenerado, podemos aproximar

$P(\epsilon; \beta, \mu) \approx e^{-\beta(\epsilon - \mu)}$ y entonces

$$n = \int d\epsilon \{ \mathcal{D}_+(\epsilon) + \mathcal{D}_-(\epsilon) \} e^{-\beta(\epsilon - \mu)}$$

$$n = \frac{1}{2} \int d\epsilon \{ \mathcal{D}(\epsilon + \mu_B H) + \mathcal{D}(\epsilon - \mu_B H) \} e^{-\beta(\epsilon - \mu)}$$

y además $M(\beta, H) = \frac{1}{2} \int d\epsilon \{ \mathcal{D}(\epsilon + \mu_B H) - \mathcal{D}(\epsilon - \mu_B H) \} e^{-\beta(\epsilon - \mu)}$

Reemplazando la densidad de estados,

$$n = \frac{1}{2} \sum_n e^{-\beta(\epsilon_n - \mu_B H - \mu)} + \frac{1}{2} \sum_n e^{-\beta(\epsilon_n + \mu_B H - \mu)}$$

$$n = \left(\frac{1}{2} \sum_n e^{-\beta \epsilon_n} \right) e^{\beta \mu} \left[e^{-\beta \mu_B H} + e^{+\beta \mu_B H} \right] = \frac{N}{V}$$

$$M(\beta, H) = \left(\frac{1}{2} \sum_n e^{-\beta \epsilon_n} \right) e^{\beta \mu} \left[e^{+\beta \mu_B H} - e^{-\beta \mu_B H} \right] \cdot \mu_B$$

Se tiene $M(\beta, H) = \left[\frac{e^{+\beta \mu_B H} - e^{-\beta \mu_B H}}{e^{-\beta \mu_B H} + e^{+\beta \mu_B H}} \right] \mu_B \left(\frac{N}{V} \right)$

En el caso general, como $\mu_B H \ll \epsilon_F$ (energía de Fermi) podemos expandir $\mathcal{D}_{\pm}(\epsilon)$ en torno a ϵ :

$$\mathcal{D}_{\pm}(\epsilon) = \frac{1}{2} \mathcal{D}(\epsilon \mp \mu_B H) \approx \frac{1}{2} \mathcal{D}(\epsilon) \mp \mathcal{D}'(\epsilon) \mu_B H$$

Luego $n = \int d\epsilon \mathcal{D}(\epsilon) P(\epsilon; \beta, \mu)$ (igual que con $H=0$)

$$M(\beta, H) = \mu_B^2 H \int d\epsilon \mathcal{D}'(\epsilon) P(\epsilon; \beta, \mu)$$

integración por partes

$$= -\mu_B^2 H \int d\epsilon \mathcal{D}(\epsilon) P'(\epsilon; \beta, \mu)$$



$\Rightarrow T \approx 0$



$$\Rightarrow P'(\epsilon; \beta, \mu) \rightarrow -\delta(\epsilon - \epsilon_F)$$

$$\Rightarrow M(\beta, H) \rightarrow \mu_B^2 H \mathcal{D}(\epsilon_F) \quad \gamma \quad \boxed{\chi = \mu_B^2 \mathcal{D}(\epsilon_F)}$$

Susceptibilidad paramagnética de Pauli