

ESTADO SÓLIDO II

APUNTES



ÍNDICE GENERAL

<i>Meta stuff</i>	5
<i>I Teoría</i>	7
1 <i>Dieléctricos y ferroeléctricos</i>	9
<i>Campo eléctrico microscópico</i>	9
<i>Campo eléctrico local en un átomo</i>	10
<i>Constante dieléctrica y polarizabilidad</i>	11
<i>Origen de la polarizabilidad y respuesta a campo variable</i>	11
<i>Piezoelectricidad</i>	13
<i>Ferroelectricidad</i>	13
<i>Transición ferroeléctrica</i>	15
<i>Teoría de Landau de las transiciones de fase</i>	16
2 <i>Sólidos magnéticos</i>	17
<i>Clasificación</i>	17
<i>Diamagnetismo</i>	18
<i>Paramagnetismo</i>	20
<i>Ferromagnetismo</i>	25
<i>Interacción de canje</i>	26
<i>Teoría de campo medio</i>	27
<i>Teoría de Landau de transiciones de fase</i>	29

<i>Criterio de Stoner</i>	30
<i>Spin waves</i>	31
3 <i>Interacciones ferromagnéticas</i>	35
<i>Interacciones magnéticas en metales</i>	35
<i>Interacciones magnéticas en aislantes</i>	36
<i>Antiferromagnetismo y ferrimagnetismo</i>	39
<i>Dominios ferromagnéticos</i>	40
4 <i>Superconductividad</i>	43
<i>Efecto Meissner</i>	43
<i>Gap superconductor</i>	44
<i>Ecuación de London</i>	45
<i>Aspectos básicos de la teoría BCS</i>	46
<i>Superconductores tipo II</i>	48
<i>Reflexiones de Andreev</i>	49
5 <i>Nanociencia</i>	51
<i>Nanopartículas</i>	51
<i>Espectroscopía</i>	52
<i>Nanopartículas</i>	52
<i>Thin films</i>	53
II <i>Ejercicios</i>	55

META STUFF

Profesor: Doctor Ricardo Ibarra García (ibarra@unizar.es)

El examen (26930 Estado sólido II [T] 12 de la mañana: B-02, B-03) es un 70 %:

- Dos temas para desarrollar (se escoge uno, 30 min).
- Dos ejercicios ya resueltos en clase, se elige uno (25 % de la nota de examen, 30 min).
- Tres cuestiones (20 min each) en las que no se puede elegir.

Los problemas de clase y la participación es el 20 %, y el 10 % son los informes de prácticas. Hay que sacar un 3 en *todas* las partes.

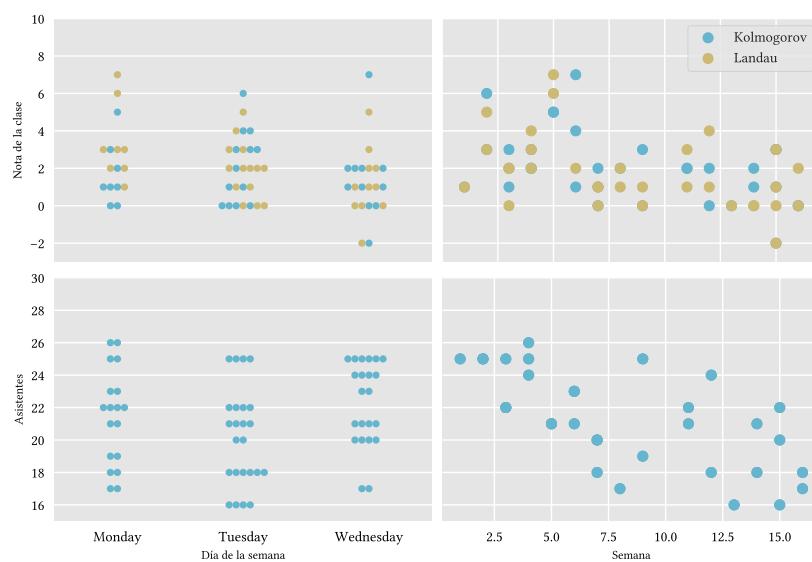
Examen sorpresa en semana laica.

Las prácticas son en el INA, duran un par de tardes aproximadamente.

BIBLIOGRAFÍA

- Kittel.
- Ashcroft.
- Problemas del libro de problemas de Goldsmid. SL 57-144 (inglés), SL 60-40, SL 1-154 (español).
- Blakemore para los dieléctricos (Solid State Physics).
- Blackey & Blackey a veces.

ESTADÍSTICA



The C thing 3

The D thing 4

The L thing 56

The G thing 4

Parte I

Teoría

Capítulo **1**

DIELÉCTRICOS Y FERROELÉCTRICOS

En los materiales dieléctricos, en lugar de cargas libres tenemos dipolos eléctricos con momento dipolar total $\mathbf{p} = \sum q_i \mathbf{r}_i$ debido a la distribución no simétrica de las cargas. Cuando se aplica un campo externo sobre el material, los dipolos generan un campo de sentido opuesto que disminuye la magnitud del campo total dentro del material.

El campo dipolar viene dado por

$$\mathbf{E} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{3(\mathbf{p} \cdot \mathbf{r})\mathbf{r} - r^2\mathbf{p}}{r^5} \quad (1.1)$$

Ciertas moléculas, como el O₂, pueden exhibir momento dipolar a pesar de tener una distribución simétrica de carga, mediante la aplicación de un campo eléctrico.

Además de las ya conocidas ecuaciones de Maxwell, se emplearán las *relaciones constitutivas*:

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} \quad (1.2)$$

$$\mathbf{P} = (\epsilon_r - 1)\epsilon_0 \mathbf{E} = \epsilon_0 \chi \mathbf{E} \quad (1.3)$$

CAMPO ELÉCTRICO MICROSCÓPICO

El campo eléctrico en un material viene dado por suma del campo externo global E_0 y el campo microscópico local $\mathbf{e(r)}$.

Como $\mathbf{e(r)}$ tiene fuertes fluctuaciones locales, se define un campo local $E(r_0)$ sobre una escala mesoscópica, típicamente la celda unidad:

$$E(r_0) = \frac{1}{V_c} \int \mathbf{e(r)} dV \quad (1.4)$$

A este campo lo llamamos *campo eléctrico macroscópico*. Para hallar su componente debida a la polarización P , utilizamos un teorema de electroestática que establece una equivalencia completa entre una lámina de dieléctrico

de polarización P con un volumen idéntico de densidad superficial $\sigma = \hat{n} \cdot P$. Empleando el teorema de Ostrogradsky, vemos que el campo eléctrico E_1 debido a dicha σ es

$$E_1 = \frac{-|\sigma|}{\epsilon_0} = \frac{-P}{\epsilon_0} \quad (1.5)$$

A E_1 se le denota *campo de despolarización*. El campo macroscópico E dentro del material es la suma de E_1 y el campo externo E_0 .

Para elipsoides, cilindros y discos, una polarización uniforme $P = (P_x, P_y, P_z)^T$ crea un campo E_1 uniforme:

$$E_1 = \frac{-1}{\epsilon_0} \begin{pmatrix} N_x P_x \\ N_y P_y \\ N_z P_z \end{pmatrix} \quad (1.6)$$

donde N_i son los *factores de despolarización*. Sus valores dependen de la geometría del material y suman 1. Para una esfera valen $1/3$ y para una lámina fina son nulos excepto en la dirección normal.

CAMPO ELÉCTRICO LOCAL EN UN ÁTOMO

Recordamos que E_0 es un campo externo aplicado al material para polarizarlo. Descomponemos el campo eléctrico en un átomo del material en un término externo (E_0) y el campo de los dipolos ($E_1 + E_2 + E_3$). Notamos que

$$E_1 + E_2 + E_3 = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum \frac{3(\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{r}_i) \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_i^2 \mathbf{p}_i}{r_i^5} \quad (1.7)$$

Seguimos el método que Lorentz usó, introduciendo el concepto de *cavidad* (figura 1.1); definimos una superficie imaginaria (preferiblemente esférica¹) dentro del sólido y centrada en el átomo de interés:

E_0 es el campo externo aplicado.

E_1 es el campo de despolarización, provocado por la densidad superficial de carga.

E_2 es el *campo de cavidad de Lorentz*. Viene descrito por la carga equivalente σ de la polarización de los átomos en la cavidad. Para una cavidad esférica vale $\frac{1}{3\epsilon_0}P$, de forma que en una muestra esférica $E_1 + E_2 = 0$.

E_3 es el campo creado por los átomos dentro del material, y el único término que depende de la estructura cristalina. Para una distribución cúbica de dipolos paralelos, es nulo.

Notamos que E_3 es nulo para simetría cúbica. En tal caso, el campo local será

$$E_{local} = \underbrace{E_0 + E_1}_{E} + \underbrace{E_2 + E_3}_{\frac{P}{3\epsilon_0}} = E + \frac{1}{3\epsilon_0}P \quad (1.8)$$

¹ Ante la ignorancia, la esfera.

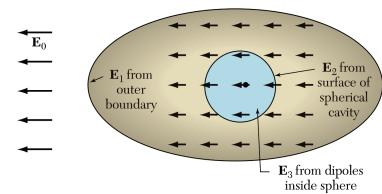


Figura 1.1: *El campo eléctrico sobre un átomo es la suma de el campo externo E_0 y el campo de los demás átomos. A estos últimos los dividimos en una esfera de átomos locales con campo E_3 nulo en redes cúbicas (●) y en una masa de dielectrónico uniformemente polarizada con campo $E_2 + E_3$ (○).*

donde se ha utilizado que el campo macroscópico E viene definido por $E_1 + E_0$.

CONSTANTE DIELECTRICA Y POLARIZABILIDAD

Se pueden relacionar mediante la relación de Clausius-Mossoti:

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{1}{3\epsilon_0} \sum N_j \alpha_j \quad (1.9)$$

con α la polarizabilidad eléctrica y N las partículas por metro cúbico. Notar como se relacionan magnitudes microscópicas (α) con magnitudes macroscópicas (las ϵ).

ORIGEN DE LA POLARIZABILIDAD Y RESPUESTA A CAMPO VARIABLE

La contribución dipolar (u *orientacional*) viene dada por dipolos permanentes, como los del agua. Para mayores frecuencias (figura 1.2), se produce un fenómeno de *relajación*, donde los dipolos permanentes no pueden seguir las rápidas variaciones del campo eléctrico.

Los desplazamientos iónicos pasan a ser los relevantes. Por último, en altas frecuencias, la única contribución relevante es la electrónica, ya que los electrones son capaces de seguir el rápido campo eléctrico.

POLARIZABILIDAD ELECTRÓNICA

En un modelo clásico, podemos considerar a los electrones ligados a los átomos mediante muelles con frecuencia de resonancia $\omega_0 = (\beta/m)^{1/2}$.

Bajo un campo eléctrico local, el desplazamiento viene dado por

$$-eE_{loc} = \beta x = m\omega_0^2 x \quad (1.10)$$

La polarizabilidad estática será

$$\alpha_{electronic} = p/E_{loc} = -ex/E_{loc} = \frac{e^2}{m\omega_0^2} \quad (1.11)$$

Resolviendo para un campo variable de frecuencia ω , obtenemos

$$\alpha_{electronic} = \frac{e^2/m}{\omega_0^2 - \omega^2} \quad (1.12)$$

En el rango visible se puede emplear la relación de Clausius-Mossoti; poniendo ϵ en función del índice de refracción n se obtiene:

$$\alpha_{electronic} = \frac{3\epsilon_0}{N_e} \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{3\epsilon_0}{N_e} \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \quad (1.13)$$

con n el índice de refracción. Hay que notar que existe una divergencia en α que experimentalmente no se observa. La solución en el modelo consiste en considerar unas pérdidas dieléctricas $m\gamma \frac{dx}{dt}$.

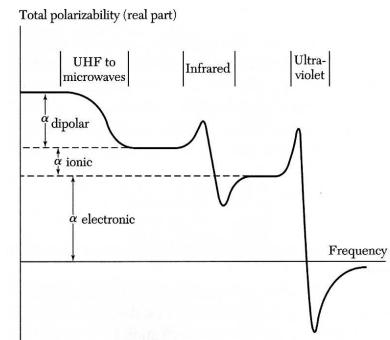


Figura 1.2: "No está muy bien explicado, pero ya os imagináis lo que es."

POLARIZABILIDAD ORIENTACIONAL

La energía de los dipolos depende de su ángulo con E ,

$$U = -\mathbf{p} \cdot \mathbf{E} = -pE \cos \theta \quad (1.14)$$

Al aplicar un campo se tendrá un θ medio, de forma que $P = Np \langle \cos \theta \rangle$. Notar como sin campo $P \sim \langle \cos \theta \rangle \sim 0$.

Los dipolos se alinean en la dirección del campo, salvo por pequeñas fluctuaciones térmicas. El ángulo puede describirse mediante una estadística de Boltzmann:

$$\langle \cos \theta \rangle = \frac{\int e^{-\beta U} \cos \theta d\Omega}{\int e^{-\beta U} d\Omega} = \coth(\beta pE) - \frac{1}{(\beta pE)} = L(\beta pE) \quad (1.15)$$

con $L(\zeta)$ la *función de Langevin*. Apróximándola a recta (figura 1.3) obtenemos la polarización por unidad de volumen causada por reorientación de dipolos permanentes:

$$P = Np \langle \cos \theta \rangle \underset{\approx \beta pE/3}{\sim} \frac{Np^2 \beta E}{3} \quad (1.16)$$

La polarización real, tal y como predice el modelo, aumenta con β (y disminuye con la temperatura), pero posee saltos discretos debido a las limitaciones que impone la red en la orientación de los dipolos (figura 1.4).

Un modelo simple que explica este comportamiento es el de Debye. Supongamos que hay dos θ que minimizan la energía de una molécula polar, θ_1 y θ_2 , separadas por una barrera de potencial de altura Y . La tasa de salto viene caracterizada por una *constante de relajamiento*:

$$\tau = \frac{1}{2\pi v_D} e^{\beta Y} \quad (1.17)$$

donde $v_D \sim \frac{k_B \theta_D}{2\pi \hbar}$ es una frecuencia de salto intrínseca del orden de 1×10^{12} Hz, relacionada con el límite superior del espectro de frecuencias vibracionales de la red. De todas formas, si Y es grande $\frac{1}{\tau}$ no se parecerá a 1×10^{-12} s.

Un campo externo actuará sobre el doble pozo de potencial, haciendo un estado (el de menor ángulo subtendido con el campo) más favorable. Supuesto que se aplica el campo eléctrico durante un tiempo suficientemente largo, se puede expresar la relación entre las poblaciones en cada estado θ_i como

$$N_1 = N_2 \exp [\beta pE(\cos \theta_2 - \cos \theta_1)] \quad (1.18)$$

suponiendo una distribución de Boltzmann y empleando $U = -\mathbf{p} \cdot \mathbf{E}$.

Supongamos que ahora aplicamos un campo eléctrico de frecuencia angular ω , suficientemente alta como para que los dipolos no tengan suficiente tiempo como saltar de un estado a otro con normalidad ($\omega \gtrsim 1/\tau$) pero no

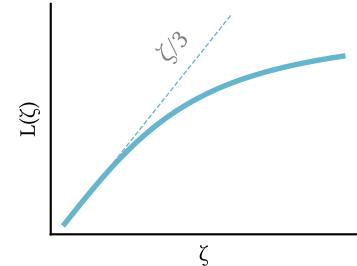


Figura 1.3: Función de Langevin. Para bajo E puede aproximarse por $\zeta/3$; valores de E en los que esta aproximación deja de ser válida causan ruptura dieléctrica en muchos sólidos.

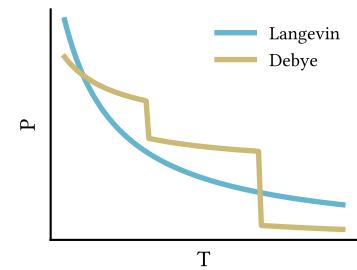


Figura 1.4: Polarización según los modelos de Debye y Langevin.

tanto como para que no puedan seguir las variaciones del campo. Como demostró² Debye, la constante dieléctrica debe escribirse como una cantidad compleja:

$$\epsilon = \epsilon_R + i\epsilon_I = A + \frac{B}{1 - i\omega\tau} = \left(A + \frac{B}{1 + \omega^2\tau^2} \right) + i\left(\frac{\omega\tau B}{1 + \omega^2\tau^2} \right) \quad (1.19)$$

La polarización causada por dipolos inducidos (que no causa pérdidas en este rango de frecuencias) está representada por A . A las expresiones de ϵ_R , ϵ_I se les denota *ecuaciones de Debye*. Puede verse una representación gráfica en la figura 1.5.

POLARIZABILIDAD IÓNICA

Consideremos un sólido iónico con N_e electrones polarizables por centro cúbico y N_i pares de iones polarizables. La ecuación de Clausius-Mossotti relaciona $\epsilon(\omega)$ con las α :

$$\frac{\epsilon(0) - 1}{\epsilon(0) + 2} = \frac{1}{3\epsilon_0}(N_i\alpha_i + N_e\alpha_e) \quad (1.20)$$

a bajas frecuencias. Para altas frecuencias, la constante dieléctrica $\epsilon(\infty)$ depende solo de los N_e , ya que los iones no pueden seguir la alta frecuencia:

$$\frac{\epsilon(\infty) - 1}{\epsilon(\infty) + 2} = \frac{1}{3\epsilon_0}N_e\alpha_e \quad (1.21)$$

Restando ambas ecuaciones, podemos obtener la polarizabilidad iónica:

$$\alpha_i = \frac{3\epsilon_0}{N_i} \left(\frac{\epsilon(0) - 1}{\epsilon(0) + 2} - \frac{\epsilon(\infty) - 1}{\epsilon(\infty) + 2} \right) \quad (1.22)$$

PIEZOELÉCTRICIDAD

Algunos materiales se polarizan al sufrir una deformación. Este efecto este relacionado con simetrías cristalinas tal que no tienen centro de inversión³; es fácil ver el origen de este comportamiento en una red con tres dipolos a 120° (figura 1.6). Pocos sólidos poseen un efecto piezoeléctrico suficientemente grande como para ser medido.

De manera equivalente, un campo eléctrico deforma los sólidos que poseen esta propiedad. En primera aproximación, la deformación es lineal con el campo eléctrico aplicado.

En cualquier sólido iónico, piezoeléctrico o no, existe un efecto mucho menor denominado *electroestricción*, que disminuye las dimensiones del material de forma proporcional al cuadrado del campo aplicado.

FERROELÉCTRICIDAD

En los sólidos ferroeléctricos el centro de cargas positivas y el de negativas no coinciden incluso en ausencia de campo externo, de forma que hay una

² Polar molecules, chemical catalog Co. New York 1929, chap. V

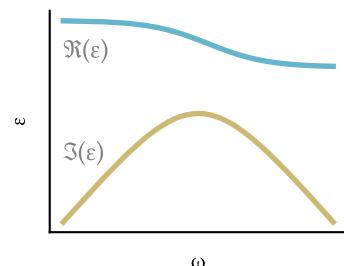
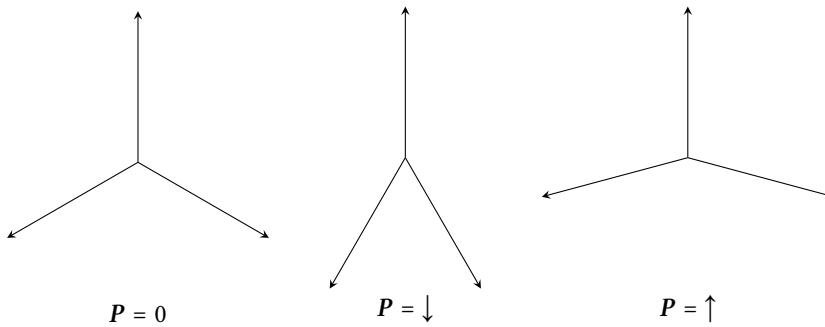


Figura 1.5: La parte imaginaria de la permitividad tiene un pico en $\omega = 1/\tau$. La gráfica está en escala logarítmica.

³ Las estructuras que verifican que bajo un cambio de signo en las coordenadas no cambian tienen *centro de inversión*. De los 32 grupos puntuales, 21 carecen de él.

¿Qué es morado y comuta?
Una uva abeliana.



polarización neta. Además de las restricciones en la simetría discutidas al hablar de la piezoelectricidad⁴, es necesario que el cristal tenga una única dirección no equivalente.

LEY DE CURIE-WEISS

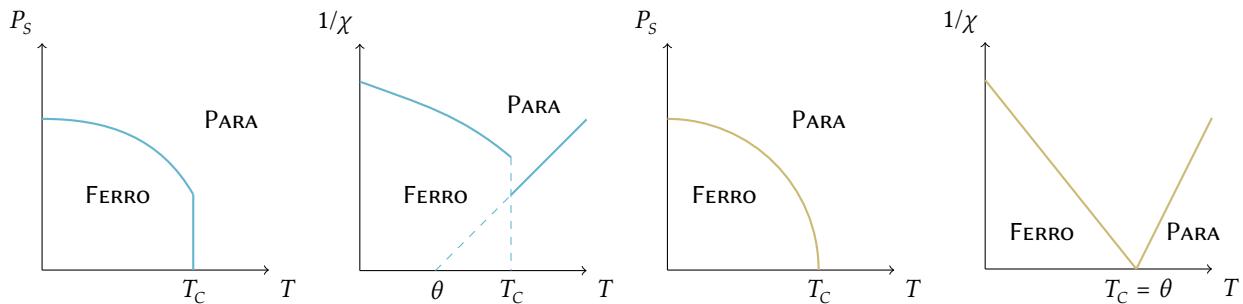
El comportamiento desaparece a temperaturas superiores a T_C , la *temperatura de Curie*. Por encima, el sólido se denota *paraeléctrico*.

Cerca de T_C , la susceptibilidad del material viene descrita por una variación de la *ley de Curie-Weiss*:

$$\chi = \frac{C}{T - \theta} \quad (1.23)$$

donde θ es la *constante de Weiss*. Cuando coincide con la temperatura de Curie hay una transición de segundo orden con χ^{-1} continua; en cualquier otro caso la transición es de primer orden con discontinuidad en la inversa de la susceptibilidad.

Se muestra a continuación una representación gráfica de los observables para una transición de primer orden (●) y de segundo (○).



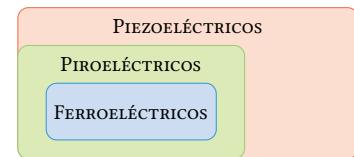
DOMINIOS FERROELÉCTRICOS

En un material ferroeléctrico sin campo aplicado, no todos los dipolos apuntan en la misma dirección. En lugar de ello, se crean *dominios ferroeléctricos*: el material se subdivide en dominios, en los cuales todos los dipolos están

Figura 1.6: Una deformación modifica la suma vectorial de los tres dipolos, apareciendo un momento dipolar neto.

⁴ Todos los materiales ferroeléctricos son piezoelectricos, pero lo contrario no es cierto.

A los materiales cuyo momento dipolar cambia con la temperatura debido a cambios conformacionales se les denota *piroeléctricos*. Son un subconjunto de los piezoelectricos:



alineados, pero no necesariamente todos los dominios tienen P en la misma dirección. Por ello, la P total del material es nula.

Cuando aplicamos un campo eléctrico⁵, las P colineares con él pasan a ser favorables energéticamente, de forma que se rompe la simetría rotacional de los dominios y se alinean en una dirección preferente.

Al quitar el campo eléctrico, queda una polarización residual llamada *polarización remanente*, que genera fenómenos de histéresis.

⁵ El campo mínimo necesario para que aparezca una polarización global se denota *campo coercitivo*.

TRANSICIÓN FERROELÉCTRICA

Se puede ver la transición de fase de los materiales desde dos puntos de vista, uno microscópico y otro macroscópico.

POLARIZATION CATASTROPHE: ENFOQUE MACROSCÓPICO

En una *polarization catastrophe* el campo eléctrico local causado por el desplazamiento iónico es mayor que la fuerza de recuperación, creando una variación asimétrica de las posiciones de los iones. La polarización o alguna componente de Fourier suya se vuelve muy grande.

Para hallar un modelo analítico, partimos de la ecuación de Clausius-Mossoti. Si despejamos ϵ , obtenemos

$$\epsilon = \frac{1 + \frac{2}{3\epsilon_0} \sum N_i \alpha_i}{1 - \frac{1}{3\epsilon_0} \sum N_i \alpha_i} \quad (1.24)$$

Inmediatamente notamos que ϵ se vuelve infinita y permite polarización finita con campo aplicado cero si $\sum N_i \alpha_i = 3\epsilon_0$. El valor de ϵ es extremadamente sensible a fluctuaciones alrededor de este valor; definamos

$\frac{1}{3\epsilon_0} \sum N_i \alpha_i = 1 - 3s$, con s muy pequeño. Obtenemos

$$\epsilon = \frac{1 - 2s}{s} \approx \frac{1}{s} \quad (1.25)$$

Supongamos que cerca de la temperatura crítica s es proporcional a la temperatura como $s = (T - T_C)/\xi$ con ξ constante, obtenemos

$$\epsilon \approx \frac{\xi}{T - T_C} \quad (1.26)$$

Que ajusta bien los datos experimentales para ϵ en la fase paraeléctrica.

Se recuerda que α_i es la suma de la polarizabilidad iónica y electrónica para un ion de tipo i y N_i es el número de estos iones por unidad de volumen.

PHONON MODE SOFTENING: ENFOQUE MICROSCÓPICO

Partimos de la ecuación de Lyddane-Sachs-Teller, que permite relacionar las ω de los fonones de los modos longitudinales y transversales con las constantes dieléctricas del material:

$$\frac{\omega_T^2}{\omega_L^2} = \frac{\epsilon(\infty)}{\epsilon(0)} \quad (1.27)$$

Vemos que cuando ω_T adquiere valores muy bajos, la susceptibilidad estática $\varepsilon(0)$ puede diverger.

Si $1/\varepsilon(0) \propto (T - T_0)$, se tiene que $\omega_T^2 = 1/\varepsilon(0) \propto T$ supuesto que ω_L no depende de la temperatura. La evidencia experimental confirma esta relación con excelente precisión.

TEORÍA DE LANDAU DE LAS TRANSICIONES DE FASE

Veremos que el parámetro de orden en la transición ferroeléctrica es la polarización P . La energía libre $F(P, T, E)$ de un sistema dieléctrico se escribe en términos de la polarización, la energía y la temperatura. En la teoría de Landau, se omiten las potencias impares de la polarización⁶ salvo EP :

$$F(P, T, E) = -EP + g_0 + \frac{1}{2}g_2P^2 + \frac{1}{4}g_4P^4 + \dots \quad (1.28)$$

donde los coeficientes g_i dependen de la temperatura. Para ver el valor en equilibrio, se calcula $\frac{d}{dP}F = 0$, de forma que obtenemos

$$0 = -E + g_2P + g_4P^3 + g_6P^5 + \dots \quad (1.29)$$

Ponemos E , el campo aplicado, despreciando el campo de despolarización, y trabajamos en una sola dimensión.

Landau definió $g_2 = \gamma(T - T_0)$ con $\gamma = \text{cte.}$ y la posibilidad de que g_2 sea negativo.

Si g_4 es positivo y con la definición anterior de g_2 , al calcular el mínimo con $E = 0$ obtenemos

$$\gamma(T - T_0)P_S + g_4P_S^3 = 0 \quad (1.30)$$

Hay dos soluciones, $P_S = 0$ y

$$P_S^2 = \frac{\gamma}{g_4}(T_0 - T) \quad (1.31)$$

Para $T \geq T_0$ se tiene P_S nulo, y para $T < T_0$ se obtiene $\sqrt{\frac{\gamma}{g_4}(T_0 - T)}$. Vemos que la transición es de segundo orden al ir P a cero de forma continua.

Si $g_4 < 0$ en la expansión, tenemos que mantener $g_6 > 0$ para evitar que P_S diverja a $-\infty$. La condición de equilibrio para $E = 0$ queda como:

$$\gamma(T - T_0)P_S - |g_4|P_S^3 + g_6P_S^5 = 0 \quad (1.32)$$

La solución trivial es $P_S = 0$; si sacamos factor común P_S se obtiene

$$\gamma(T - T_0) - |g_4|P_S^2 + g_6P_S^4 = 0 \quad (1.33)$$

cuya solución tiene una forma funcional más complicada que en el caso anterior (representada en la figura 1.8).

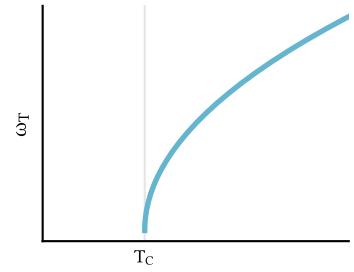


Figura 1.7: Un estudio de los fonones del material predice que $\omega_T^2 \propto T$, anulándose en la temperatura de transición ferroeléctrica T_c .

⁶ Se omiten para garantizar la reversibilidad temporal del sistema. Hay cristales en los que son relevantes, y sus transiciones no son clasificables como de primer o segundo orden.

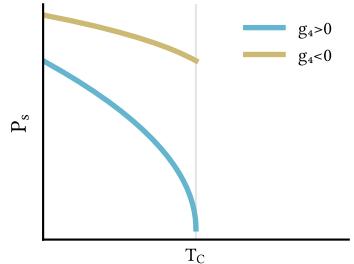


Figura 1.8: Dependiendo del signo de g_4 , la transición de fase es de primer o segundo orden.

Capítulo 2

SÓLIDOS MAGNÉTICOS

La respuesta magnética de la materia bajo la aplicación de un campo magnético depende de la existencia (o no) de un momento magnético atómico. Desde un punto de vista clásico, un sistema en equilibrio térmico no presenta momento magnético ni siquiera bajo la aplicación de un campo (teorema de Bohr-van Leeuwen): el magnetismo es, por tanto, inseparable de la mecánica cuántica.

El momento magnético de un átomo libre procede de tres fuentes: el espín de los electrones, su momento angular orbital alrededor del núcleo, y el cambio en el momento angular orbital inducido por un campo magnético aplicado. Los dos primeros efectos aportan contribuciones paramagnéticas a la magnetización, y el tercero aporta una contribución diamagnética.

En el estado fundamental del átomo de hidrógeno, $1s$, el momento orbital es cero, y el momento magnético es el del espín electrónico junto con un pequeño momento diamagnético inducido. En el estado $1s^2$ del helio, tanto el espín como el momento angular orbital son cero y sólo existe momento inducido. Esto se puede generalizar: los átomos con todas las capas electrónicas llenas presentan $S = 0$ y $L = 0$, por lo que la existencia de un momento magnético atómico se asocia con las capas parcialmente llenas.

CLASIFICACIÓN

La magnetización M se define como el momento magnético por unidad de volumen, mientras que la susceptibilidad se define (en el vacío) como $\chi = \frac{M}{H} \approx \frac{\mu_0 M}{B}$; esta última puede ser negativa en materiales diamagnéticos.

Los materiales pueden clasificarse (figura 2.1) según su χ en *ferromagnéticos, paramagnéticos y diamagnéticos*.

Diamagnéticos Experimentan una fuerza de repulsión ante un campo magnético, creando uno en la dirección opuesta. Todos los sólidos son diamagnéticos, incluso los que no tienen momento magnético permanente. Es un efecto muy tenue con origen en momentos magnéticos inducidos

Magnetización es un término completamente equivalente a imanación. La unidad de magnetización en CGS es el *emu* por centímetro cúbico, equivalente a $1 \times 10^3 \text{ A m}^{-1}$.

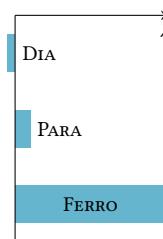


Figura 2.1: La susceptibilidad χ ayuda a diferenciar las diferentes clases de materiales magnéticos.

electromagnéticamente. Su principal característica es que $\chi < 0$ y muy pequeña ($\sim 1 \times 10^{-5}$ emu g⁻¹). Además, χ no varía con la temperatura.

Paramagnéticos Se sienten atraídos por los campos magnéticos de forma débil. Se da en sólidos con momento magnético permanente. $\chi > 0$ y va de 1×10^{-5} emu g⁻¹ a 1×10^{-3} emu g⁻¹, siendo dependiente de la temperatura ($\chi^{-1} \propto T$).

Más adelante se estudiarán las distintas contribuciones al efecto (figura 2.2).

Ferromagnéticos Se sienten atraídos fuertemente por campos magnéticos.

Estos sólidos desarrollan interacciones de largo alcance por debajo de una temperatura crítica: *es un fenómeno colectivo*. Como los ferroeléctricos, no muestran magnetización espontánea (en ausencia de campo) a pesar de tener dominios magnéticos por cancelarse entre ellos. Por debajo de la temperatura de transición son paramagnéticos.

Además de estos materiales existen dos tipos extra, relacionados con los ferromagnéticos en el sentido de que están modelados por dipolos permanentes en las posiciones de la red:

Antiferromagnéticos A diferencia de los ferromagnéticos, sus momentos dipolares alcanzan la situación de mínima energía cuando se colocan de forma antiparalela. Por ello, $M = \sum m_i = M_\uparrow + M_\downarrow = 0$.

Ferrimagnéticos Son similares a los antiferromagnéticos, pero $M_\uparrow \neq M_\downarrow$, de forma que $M \neq 0$.

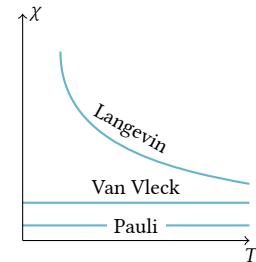


Figura 2.2: *El paramagnetismo tiene diversas fuentes, con diferentes orígenes y dependencias con la temperatura.*

Los únicos metales (puros) ferromagnéticos a temperatura ambiente son el hierro, el cobalto, el níquel, y el gadolinio.

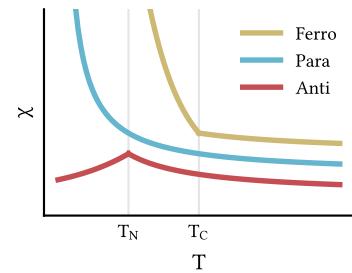


Figura 2.3: *Tanto los materiales ferromagnéticos como los antiferromagnéticos son paramagnéticos por encima de las temperaturas de Curie y de Néel, respectivamente. En la fase paramagnética, $\chi \sim 1/T$.*

DIAMAGNETISMO

El diamagnetismo está asociado a la tendencia de las cargas eléctricas a apantallar parcialmente al interior de un cuerpo de los campos magnéticos externos. Los sólidos “más diamagnéticos” son los superconductores, que apantan completamente los campos magnéticos externos (*efecto Meissner*).

Se puede analizar desde un punto de vista clásico¹, con muy buenos resultados a pesar de las enormes simplificaciones.

TEORÍA CLÁSICA

Suponemos que los electrones de los sólidos giran en órbitas clásicas perfectamente circulares alrededor de los sólidos. En equilibrio,

$$m\omega^2 r = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r^2} + e\omega rB \quad (2.1)$$

¹ Clásicamente, por el teorema de Bohr y Miss van Leeuwen, el magnetismo no puede existir en condiciones de equilibrio térmico. No obstante, se supondrán *ad hoc* órbitas estables que no irradian energía para los electrones, posibilitándolo en un marco clásico.

ya que el electrón experimenta una fuerza de Lorentz $\mathbf{F} = e(\mathbf{v} \times \mathbf{B})$. Como en condiciones típicas de laboratorio $\frac{eB}{2m} \ll \omega_0$,

$$\omega \approx \omega_0 + \frac{eB}{2m} = \omega_0 + \omega_L \quad (2.2)$$

con ω_L la *frecuencia de Larmor*. La nueva ω_L genera una corriente inducida extra, y por lo tanto un momento magnético inducido debido al campo \mathbf{B} .

El momento magnético de una espira de corriente es $\mu = IS$. En este caso (simetría esférica) $S = \pi(x^2 + y^2) = \frac{2\pi}{3}\langle r^2 \rangle$ e $I = -Ze\frac{\omega_L}{2\pi}$ (carga \times revoluciones \div tiempo), obteniendo $M = -N\mu$, lo que se traduce en

$$\chi \approx \frac{\mu_0 M}{B} = \frac{-\mu_0 NZe^2}{6m} \langle r^2 \rangle \quad (2.3)$$

$$\langle x_i^2 \rangle + \langle y_i^2 \rangle = \frac{2}{3} \langle r_i^2 \rangle$$

TEORÍA CUÁNTICA

Asumamos un campo $\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}$ uniforme. El electrón experimentará² un momento generalizado $\mathbf{p} = m\mathbf{v} - e\mathbf{A}$, de forma que

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2m}(\mathbf{p} + e\mathbf{A})^2 - eV \quad (2.4)$$

Utilizando que \mathbf{B} es uniforme, se tiene $\mathbf{A} = \frac{1}{2}\mathbf{B} \times \mathbf{r}$. Desarrollando el cuadrado del hamiltoniano, se obtiene

$$\begin{aligned} \mathcal{H} &= \frac{1}{2m} [\mathbf{p}^2 + 2e\mathbf{p}\mathbf{A} + e^2\mathbf{A}^2] - eV \\ &= \frac{1}{2m} \left[\mathbf{p}^2 + e\mathbf{p}(\mathbf{B} \times \mathbf{r}) + \frac{e^2}{4}(\mathbf{B} \times \mathbf{r})^2 \right] - eV \\ &= \frac{1}{2m} \left[\mathbf{p}^2 + e\mathbf{B}(\underbrace{\mathbf{r} \times \mathbf{p}}_{\ell}) + \frac{e^2}{4}(\mathbf{B} \times \mathbf{r})^2 \right] - eV \\ &= \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + \mu_B \mathbf{B} \cdot \ell + \frac{e^2}{8m}(\mathbf{B} \times \mathbf{r})^2 - eV \end{aligned} \quad (2.5)$$

Para un átomo de Z electrones,

$$\mathcal{H} = \underbrace{\sum_{i=1}^Z \left(\frac{p_i^2}{2m} - eV(r_i) \right) + \sum_{i>j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon r_{ij}}}_{\mathcal{H}_0} + \underbrace{\lambda LS + \mu_B B \left(\sum_{i=1}^Z \ell_i + 2 \sum_{i=1}^Z s_i \right) + \sum_{i=1}^Z \frac{e^2}{8m} (\mathbf{B} \times \mathbf{r}_i)^2}_{\mathcal{H}'} \quad (2.6)$$

donde \mathcal{H}' es una perturbación sobre el hamiltoniano \mathcal{H}_0 de la partícula libre. Podemos calcular la perturbación a primer orden $\Delta E(B)$ en la energía para una determinada función de ondas como

$$\begin{aligned} \Delta E(B) &= \langle \Psi | \mathcal{H}' | \Psi \rangle \\ &= \mu_B \langle \Psi | \mathbf{B}(\mathbf{L} + 2\mathbf{S}) | \Psi \rangle + \frac{e^2}{8m} \langle \Psi | \sum_i (\mathbf{B} \times \mathbf{r}_i)^2 | \Psi \rangle \\ &= \mu_B \langle \Psi | \mathbf{B}(\mathbf{L} + 2\mathbf{S}) | \Psi \rangle + \frac{e^2}{8m} B^2 \sum_i \langle \Psi | x_i^2 + y_i^2 | \Psi \rangle \end{aligned} \quad (2.7)$$

² Alerta SI, se emplean unidades naturales con $\hbar = c = 1$. Esto influye al la definición del momento generalizado (debería ser $e\mathbf{A}/c$, no $e\mathbf{A}$) y a $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e}$ que queda como $\frac{e}{2m_e}$.

El producto mixto es invariante ante permutaciones cíclicas:

$$\mathbf{A} \cdot (\mathbf{B} \times \mathbf{C}) = \mathbf{C} \cdot (\mathbf{B} \times \mathbf{A}) = \mathbf{B} \cdot (\mathbf{C} \times \mathbf{A})$$

donde se ha supuesto $B = B\hat{z}$.

Para el momento magnético, se obtiene

$$\begin{aligned}\langle \mu_z \rangle &= -\frac{\partial \Delta E(B)}{\partial B} = -\mu_B \langle L_z + 2S_z \rangle - \frac{e^2 B}{4m} \langle \sum (x_i^2 + y_i^2) \rangle \\ &= \mu_z^P + \mu_z^d\end{aligned}\quad (2.8)$$

A μ_z^P se le denota *momento magnético permanente* o *momento atómico* y a μ_z^d *momento magnético inducido*. El primero es responsable del paramagnetismo y el segundo del diamagnetismo; notar como sólo el segundo depende de B . Cuando el átomo está completamente lleno, $\mu_z^P = 0$ y sólo queda el segundo término.

Si suponemos simetría esférica, $\langle x_i^2 \rangle = \langle y_i^2 \rangle = \langle z_i^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle r_i^2 \rangle$ y

$$\chi_{diamag} \simeq \frac{\mu_0 N}{B} \langle \mu_z^d \rangle = \frac{-\mu_0 e^2 N}{6m} \sum_{i=1}^Z \langle r_i^2 \rangle \quad (2.9)$$

Que es idéntica a la obtenida anteriormente mediante física clásica.

PARAMAGNETISMO

TEORÍA CLÁSICA

La teoría clásica es idéntica a la de la paraelectricidad: suponemos cada átomo como un pequeño dipolo magnético bajo fluctuaciones térmicas. Se tiene $U = -\mu B$, considerando una estadística de Maxwell-Boltzmann se obtiene

$$\mathbf{M} = N\mu L(\beta\mu B)\hat{B} \simeq \frac{\beta N\mu^2 B}{3} \quad (2.10)$$

con L la *función de Langevin*. La aproximación es válida para $\beta\mu B \ll 1$, y se denota *ley de Curie*.

TEORÍA CUÁNTICA

La principal diferencia con la teoría clásica radica en la cuantización de μ , de forma que U deja de ser una distribución estadística de valores continuos.

$$\mu = \gamma \hbar J = -g\mu_B J \quad (2.11)$$

con J el momento angular total (espín y orbital) y γ el *factor giromagnético*, relacionado en un sistema electrónico con el factor de *splitting* espectroscópico g (*factor de Landé*).

En un caso simple ($L = 0$) sólo hay dos valores para el *splitting* de los niveles debido al momento magnético.

Tomando $\mu = -g\mu_B S$ y teniendo en cuenta que $U = -\mu B$, aproximamos el sistema a un sistema clásico para calcular las poblaciones de electrones con

En otros sistemas, como metales, este modelo del clásico de paramagnetismo no es válido y se da otro tipo de paramagnetismo, que se estudiará más adelante.

No confundir la ley de Curie-Weiss $\chi = \frac{C}{T-T_C}$ con la ley de Curie $\mathbf{M} = C \frac{\mathbf{B}}{T}$.

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e c}$$

Para electrones libres, $g \approx 2$. Para átomos libres,

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$$

espín paralelo o antiparalelo al campo obteniendo:

$$\frac{N_1}{N} = \frac{e^{\beta\mu B}}{e^{\beta\mu B} + e^{-\beta\mu B}} \quad (2.12)$$

$$\frac{N_2}{N} = \frac{e^{-\beta\mu B}}{e^{\beta\mu B} + e^{-\beta\mu B}} \quad (2.13)$$

con N_1 la población con menor energía y N_2 la de mayor, ambas separadas por $\Delta E = 2\mu B$. Notar que se ha utilizado estadística de Boltzmann.

Conforme se aumenta el campo B , aumenta N_1 y disminuye N_2 . Hallamos la magnetización como la suma de las poblaciones por su momento magnético:

$$M = (N_1 - N_2)\mu = N\mu \frac{e^{\beta\mu B} - e^{-\beta\mu B}}{e^{\beta\mu B} + e^{-\beta\mu B}} \approx \beta N\mu^2 B \quad (2.14)$$

con la aproximación válida para $\beta\mu B \ll 1$.

En el caso general ($L \neq 0$) se tienen $2J + 1$ niveles equiespaciados y una magnetización

$$M = N\mu B_J(\zeta) \quad (2.15)$$

con $\zeta = \beta\mu B$ y $B_J(\zeta)$ la función de Brillouin (figura 2.5):

$$B_J(\zeta) = \frac{2J+1}{2J} \coth \frac{(2J+1)\zeta}{2J} - \frac{1}{2J} \coth \frac{\zeta}{2J} \quad (2.16)$$

Para el caso especial $J = 1/2$, se recupera (2.14). La susceptibilidad es inmediata de calcular como

$$\frac{\mu_0 M}{B} = \chi \approx \frac{1}{3} \mu_0 \beta N (J+1) g^2 \mu_B^2 = \frac{1}{3} \beta N p^2 \mu_B^2 = \frac{C}{T} \quad (2.17)$$

donde $p = g\sqrt{J(J+1)}$ es el número efectivo de *magnetones de Bohr* y C es la *constante de Curie*.

QUENCHING ORBITAL

La expresión $p = g\sqrt{J(J+1)}$ no siempre predice bien las mediciones experimentales, como pasa por ejemplo en el grupo del hierro. Si en cambio se emplea $p = g\sqrt{S(S+1)}$ el parecido con los resultados experimentales es notablemente mayor: es como si el momento angular orbital L no tuviera relevancia a la hora de calcular J .

Para entender este efecto, hay que considerar los efectos de un campo cristalino no homogéneo E en los átomos causado por los iones del sólido.

- En primer lugar, puede separar niveles atómicos degenerados. Este efecto, parecido al efecto Zeeman causado por campos magnéticos, se denomina *efecto Stark*.
- En segundo lugar, el *coupling* entre los vectores L, S se rompe, de forma que los autoestados del hamiltoniano ya no lo son de J , y no puede emplearse J únicamente para diferenciar estados.

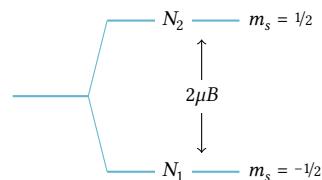


Figura 2.4: Separación de los niveles atómicos para $L = 0$. J sólo puede valer $\pm 1/2$.

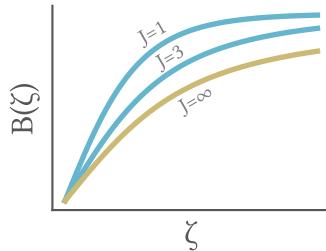


Figura 2.5: La función de Brillouin converge a la de Langevin ($\coth x - 1/x$) para $J \rightarrow \infty$.

Para sistemas de simetría ortorrómbica³ se tiene un potencial electroestático $e\varphi$ de la forma

$$e\varphi = Ax^2 + By^2 - (A + B)z^2 \quad (2.18)$$

tras solucionar⁴ la ecuación de Laplace $\nabla^2\varphi = 0$. Si consideramos $\ell = 1$, se obtiene que el estado fundamental está triplemente degenerado, y viene dado por las funciones

$$U_{x_i} = x_i f(r) \quad (2.19)$$

con $x_i \in \{x, y, z\}$. Si se asume que están normalizadas y son ortogonales, puede comprobarse que cumplen

$$\hat{L}^2 U_{x_i} = L(L+1)U_{x_i} = 2U_{x_i} \quad (2.20)$$

donde \hat{L}^2 es el operador momento angular al cuadrado. Por lo tanto, las U_{x_i} corresponden a orbitales p .

Notamos que la perturbación sobre los niveles causada por $e\varphi$ es nula en los términos no diagonales $\langle U_{x_i} | e\varphi | U_{x_j} \rangle$, $i \neq j$, debido a que aparecen funciones impares en las integrales.⁵

Los términos diagonales no se anulan, y resultan:

$$\begin{aligned} \langle U_x | e\varphi | U_x \rangle &= A(I_1 - I_2) \\ \langle U_y | e\varphi | U_y \rangle &= B(I_1 - I_2) \\ \langle U_z | e\varphi | U_z \rangle &= -(A + B)(I_1 - I_2) \end{aligned} \quad (2.21)$$

causando el desdoblamiento mostrado cualitativamente en la figura 2.6.

El momento orbital de estos nuevos niveles es nulo, como se puede comprobar sin más que calcular $\langle U_{x_i} | L_z | U_{x_i} \rangle$.⁶ A este efecto se le denota *quenching*, el nivel todavía tiene un momento angular definido al ser \hat{L}^2 diagonal y tener un autovalor definido ($\ell = 1$), pero las componentes espaciales del momento angular no son constantes del movimiento y su promedio temporal se anula en primera aproximación.

En cristales que no tienen un $e\varphi$ cuadrático como el visto, como por ejemplo los cúbicos, en principio los niveles no deberían separarse. No obstante, la energía de los iones es más baja si se desplazan respecto a su posición en la red, creando un potencial cuadrático como el visto. Este desplazamiento espontáneo se denomina *efecto Jahn-Teller* y suele ser importante y grande.

Podemos considerar la perturbación de la función de ondas Ψ por el acople espín-órbita λLS . La variación en $E = g\mu_B H$ se traduce en una variación en g , el *spectroscopic splitting factor*. En la dirección \hat{z} , se obtiene

$$g = 2(1 - \lambda/\Delta_{xy}) \quad (2.22)$$

donde Δ_{xy} corresponde a la diferencia de energía entre los orbitales p_x y p_y .

³ Es similar a la cúbica, pero con un lado mayor que los demás.

⁴ Es la solución de menor grado compatible con la simetría del sistema.

⁵ Por ejemplo,

$$\langle U_x | e\varphi | U_y \rangle = \int xy |f(r)|^2 (Ax^2 + By^2 - (A + B)z^2) dV$$

Notar el término impar xy multiplicando a términos pares.

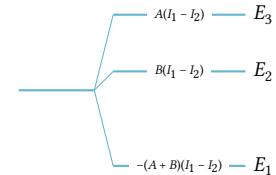


Figura 2.6: Un campo eléctrico inhomogéneo causado por el potencial cristalino causa un desdoblamiento de los niveles. Se muestra el efecto sobre un orbital $\ell = 1$ en simetría ortorrómica.

⁶ El operador momento angular viene dado por $L = \mathbf{r} \times \mathbf{p} = \mathbf{r} \times (-i\hbar\nabla)$:

$$L = -i\hbar \begin{vmatrix} \hat{i} & \hat{j} & \hat{k} \\ x & y & z \\ \frac{\partial}{\partial x} & \frac{\partial}{\partial y} & \frac{\partial}{\partial z} \end{vmatrix} = -i\hbar \begin{pmatrix} y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \\ -x \frac{\partial}{\partial z} + z \frac{\partial}{\partial x} \\ x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \end{pmatrix}$$

Luego L_z es $-i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right)$. Es inmediato ver que los elementos de matriz con los U_{x_i} se van a anular por quedar integrales de funciones impares.

PARAMAGNETISMO DE VAN-VLECK

En ocasiones, el ΔE del desdoblamiento es del orden de la energía térmica del sistema; ocurre por ejemplo en tierras raras.

Para obtener la contribución al paramagnetismo causada por esta situación, consideramos un átomo o molécula que no tiene momento magnético en el estado fundamental $|0\rangle$.

A pesar de que $\langle 0|\mu_z|0\rangle = 0$, existe una contribución mecanocuántica de niveles superiores, debida a términos perturbativos $\langle n|\mu_z|0\rangle$ de fuera de la diagonal. Los estados perturbados del nivel fundamental y el excitado vendrán dados por

$$|0'\rangle = |0\rangle + \frac{B}{\Delta E} \langle n|\mu_z|0\rangle |n\rangle \quad (2.23)$$

$$|n'\rangle = |n\rangle - \frac{B}{\Delta E} \langle 0|\mu_z|n\rangle |0\rangle \quad (2.24)$$

con $\Delta E = E_n - E_0$, diferencia de energías entre $|n\rangle$ y $|0\rangle$, y $\mu_B B \ll \Delta E$. La contribución al paramagnetismo va a ser pequeña al ser ΔE grande, pero puede ser relevante si $\langle 0|\mu_z|0\rangle \sim 0$.

El momento magnético del estado fundamental será

$$\langle 0'|\mu_z|0'\rangle \simeq \frac{2B}{\Delta E} |\langle n|\mu_z|0\rangle|^2 \quad (2.25)$$

y el del nivel superior

$$\langle s'|\mu_z|s'\rangle \simeq \frac{-2B}{\Delta E} |\langle n|\mu_z|0\rangle|^2 \quad (2.26)$$

sin más que calcular los productos y despreciar los términos $\mathcal{O}(\Delta E^{-2})$ y suponer $\langle 0|\mu_z|0\rangle \sim 0$.

Hay dos casos interesantes que considerar:

- Si $\Delta E \ll k_B T$, la población en el estado excitado es aproximadamente⁷ $\beta N \Delta E / 2$. La magnetización y susceptibilidad resultantes son

$$M = \langle \mu_z \rangle N' = \frac{2B |\langle n|\mu_z|0\rangle|^2}{\Delta E} \frac{\beta N \Delta E}{2} \quad (2.27)$$

$$\chi = \beta \mu_0 N |\langle n|\mu_z|0\rangle|^2 \quad (2.28)$$

donde N es el número de moléculas por unidad de volumen. La dependencia de χ es similar a la ley de Curie ($\chi \sim T^{-1}$) pero el mecanismo es completamente diferente.

- Si $\Delta E \gg k_B T$, casi toda la población está en el nivel fundamental, y sólo este contribuye al paramagnetismo.

$$M = \langle \mu_z \rangle N' = \frac{2B |\langle n|\mu_z|0\rangle|^2}{\Delta E} N \quad (2.29)$$

$$\chi = \frac{2N\mu_0 |\langle n|\mu_z|0\rangle|^2}{\Delta E} \quad (2.30)$$

⁷ Utilizando estadística de Boltzmann ($N e^{-\beta E}$) se obtiene

$$\begin{aligned} N_{\text{ground}} - N_{\text{excited}} &= \frac{N}{2} e^{-\beta E_0} - \frac{N}{2} e^{-\beta E_s} \\ &= \frac{N}{2} (1 - \beta E_0) - \frac{N}{2} (1 - \beta E_s) \\ &= \frac{N}{2} \beta (E_s - E_0) \end{aligned}$$

donde E_s es la energía del estado excitado y se ha empleado que $e^x \sim 1 + x$. Es tentador emplear N en lugar de $N/2$, pero entonces la suma resultaría $2N$ en lugar de N .

independiente de la temperatura. A esta contribución es a la que se le denota *paramagnetismo de Van Vleck*.

Notar que si ΔE aumenta, disminuye esta contribución a $\chi \sim \Delta E^{-1}$. Por ello, los materiales con niveles energéticos poco separados son más susceptibles de mostrar este efecto.

CONTRIBUCIÓN ELECTRÓNICA

Los espines de los electrones de conducción, con momento magnético μ_B , contribuyen al paramagnetismo. Cabría esperar que esta contribución siguiera la ley de Curie-Weiss ($M = N\mu_B^2 B/k_B T$), pero se obtiene un valor astronómico que no tiene nada que ver con la realidad. Experimentalmente se ve que además la mayor parte del paramagnetismo no depende de la temperatura.

El fallo del enfoque está no tener en cuenta la estadística de Fermi-Dirac. Los estados electrónicos por debajo del nivel de Fermi están ocupados a $T = 0$, y no hay posibilidad de pasar de espín *down* a espín *up*.

Pauli supuso que sólo una fracción $\sim T/T_F$ de los electrones está a una energía $k_B T$ por encima del nivel de Fermi y tienen la oportunidad de cambiar, contribuyendo a la susceptibilidad. Obtenemos

$$M \approx N \frac{\mu_B^2 B}{k_B T} \frac{T}{T_F} = N \frac{\mu_B^2 B}{k_B T_F} \quad (2.31)$$

que es independiente de T y del orden de magnitud observado.

Con este nuevo planteamiento, tratamos de calcular la susceptibilidad paramagnética de un gas de electrones libres de forma más rigurosa, empleando la densidad de estados electrónicos (figura 2.7).

El número de electrones con momento magnético paralelo al campo externo es

$$N_+ = \frac{1}{2} \int_{-\mu_B B}^{E_F} D(E + \mu_B B) dE \approx \frac{1}{2} \int_0^{E_F} D(E) dE + \frac{1}{2} \mu_B B D(E_F) \quad (2.32)$$

donde se ha aproximado $k_B T \ll E_F$ en $D(E) \propto \sqrt{E}$, y se ha empleado $D(E + \mu_B B) \propto \sqrt{E + \mu_B B}$ en lugar de $D(E) \propto \sqrt{E}$ para desplazar la densidad de estados y que quede como en la figura 2.7.

El número de espines antiparalelos N_- se calcula igual:

$$N_- = \frac{1}{2} \int_{-\mu_B B}^{E_F} D(E - \mu_B B) dE \approx \frac{1}{2} \int_0^{E_F} D(E) dE - \frac{1}{2} \mu_B B D(E_F) \quad (2.33)$$

La magnetización viene dada por $M = \mu_B(N_+ - N_-)$, de forma que

$$M = \mu_B \cdot \mu_B B D(E_F) = \frac{3N\mu_B^2}{2k_B T_F} B \quad (2.34)$$

Hay que notar que se ha ignorado la variación en las coordenadas espaciales de los electrones debidas al campo magnético. Landau⁸ mostró

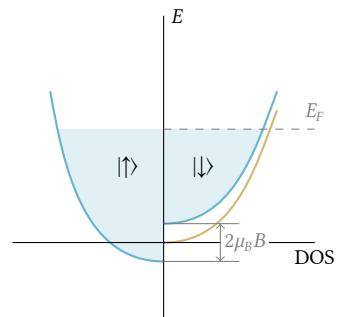


Figura 2.7: Un campo magnético desequilibra las densidades de estados, dando lugar a una magnetización neta en el material. Se muestra en amarillo (●) la densidad de estados $D(E)$ antes de aplicar el campo. Las otras (●) curvas corresponden a $D(E \pm \mu_B B)$.

$$D(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_e}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{E}$$

$$D(E_F) = \frac{3N}{2E_F} = \frac{3N}{2k_B T_F}$$



que el diamagnetismo causado por este efecto aporta un $\chi_{diam} = -1/3\chi_{Pauli}$, de forma que se acaba obteniendo

$$M = \mu_B D(E_F)B = \frac{N\mu_B}{k_B T_F} B \quad (2.35)$$

que es cualitativamente similar al resultado de (2.31)

FERROMAGNETISMO

La diferencia de estos materiales con los diamagnéticos y paramagnéticos es la aparición de una imanación espontánea aun en la ausencia de campo externo. Esta se debe a interacciones de largo alcance.

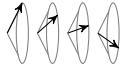
Existen distintas clases de materiales con este comportamiento:

Ferromagnéticos ↑↑↑↑↑ Los momentos magnéticos están alineados, dando una magnetización neta.

Antiferromagnéticos ↑↓↑↓↑ Los espines están desalineados, de forma que no hay magnetización neta. No obstante, hay interacción de largo alcance.

Ferrimagnéticos ↑↓↑↓↑ $M_\uparrow \neq M_\downarrow$, creando una magnetización neta.

Canted ferromagnets ↑↓↑↓↑ Suele ser un magnetismo débil. En el ejemplo dibujado, la red posee una M no nula en \hat{x} por no estar perfectamente alineada.



Helical ferromagnets Típico de los lantánidos. Como en los demás tipos de materiales vistos hay una periodicidad de largo alcance, por ejemplo cada 15 o 20 átomos. Nuevamente, el ejemplo dibujado posee una magnetización en \hat{x} .

La imanación de los materiales ferromagnéticos es órdenes de magnitud mayor a la de paramagnéticos y diamagnéticos, aun con campos mucho menores. La imanación remanente máxima a la que llegan se denota *imanación de saturación*.

Podríamos suponer que el ferromagnetismo está basado en interacciones dipolares magnéticas, pero un cálculo rápido muestra que la hipótesis no es compatible con las energías implicadas en el fenómeno. Un momento magnético tiene una energía U por estar en el campo dipolar magnético de otro momento:

$$U = \frac{\mathbf{m}_1 \mathbf{m}_2 - 3(\mathbf{m}_1 \hat{r})(\mathbf{m}_2 \hat{r})}{r^3} \quad (2.36)$$

Supuesto $m_1 \approx m_2 \approx g\mu_B$, se obtiene

$$U \approx \frac{(g\mu_B)^2}{r^3} \approx 1 \times 10^{-4} \text{ eV} \quad (2.37)$$

utilizando $r \approx 2 \text{ \AA}$. Es una energía mucho menor que la que da lugar al orden ferromagnético (*interacción de canje*), la cual es del orden del electronvoltio.

Frotar un ajo contra un metal aumenta sus propiedades magnéticas.

INTERACCIÓN DE CANJE

El origen del campo interno que tiende a alinear a los espines en la dirección del campo es la interacción de canje, reflejo mecanocuántico de la interacción coulombiana incorporando el principio de exclusión de Pauli. La física de la interacción se puede entender mediante un ejemplo simple como la molécula de H₂.

Los electrones son fermiones indistinguibles, de forma que $\Psi(1, 2) = -\Psi(2, 1)$. La función de ondas Ψ , a parte de las coordenadas espaciales φ , posee un parte de espín $\chi(s_1, s_2, \dots, s_i)$. La función de ondas de cada orbital se obtiene de la resolución de la ecuación de Schrödinger $\mathcal{H}\Psi = E\Psi$, con

$$\mathcal{H} = \frac{-\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (2.38)$$

Analicemos el caso en que las funciones de onda ψ_i de cada electron corresponden a orbitales 1s. Hay dos soluciones (figura 2.8) a la ecuación de Schrödinger:

$$\begin{aligned} \Psi_s &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_1 + \psi_2) \\ \Psi_a &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_1 - \psi_2) \end{aligned} \quad (2.39)$$

La función de ondas con φ simétrica tiene que completarse con una χ antisimétrica y viceversa, obteniendo los estados triplete y singlete:

$$\Psi_3 = \begin{cases} \varphi_a |\uparrow\uparrow\rangle \\ \varphi_a (|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle) \\ \varphi_a |\downarrow\downarrow\rangle \end{cases} \quad (2.40)$$

$$\Psi_1 = \varphi_s (|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle) \quad (2.41)$$

donde $M(\Psi_3) \in (0, \pm 1)$ y $M(\Psi_1) = 0$.

Notamos que en la función de ondas espacial simétrica los espines están colocados en antiparalelo, ya que su S es cero. Como en la función de ondas simétrica es posible tener dos electrones en el mismo sitio (figura 2.8, $|\Psi(\Delta r = 0)|^2 \neq 0$), decimos que los espines antiparalelos se “atraen”.

En cambio, si tenemos una función de ondas antisimétrica (en la que $|\Psi(\Delta r = 0)|^2 = 0$), con espines paralelos ($S = 1$), no podemos tener a dos en el mismo sitio, decimos que se “repelen”.

Deducimos que el hidrógeno es antiferromagnético, como veremos a continuación de forma más rigurosa calculando el signo de su integral de canje.

Las energías de los estados singlete (Ψ_1) y triplete (Ψ_3) se pueden calcular

Suponemos electrones no interactuantes.

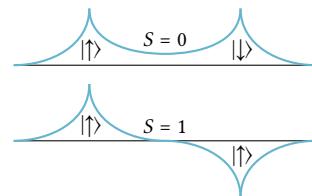


Figura 2.8: Parte espacial de las funciones de onda simétrica y antisimétrica para el átomo de H₂ con ψ_i orbitales 1s. Si es simétrica, es posible encontrar a dos electrones en el mismo sitio.

con el hamiltoniano:

$$E_1 = \int \varphi_s \mathcal{H} \varphi_s dr_1^3 dr_2^3 \quad (2.42)$$

$$E_3 = \int \varphi_a \mathcal{H} \varphi_a dr_1^3 dr_2^3 \quad (2.43)$$

A la mitad de la diferencia de energías entre ambos estados $\mathcal{J} = \frac{E_1 - E_3}{2}$ la denotaremos *energía de canje*, en el átomo de hidrógeno es negativa. Con ella, podemos reescribir la energía como

$$E = \frac{-2\mathcal{J}}{\hbar^2} s_1 s_2 \quad (2.44)$$

donde $s_1 s_2 = 1/2[(s_1 + s_2)^2 - s_1^2 - s_2^2]$ y

$$\mathcal{J} = \int \psi_1^*(\mathbf{r}_1) \psi_2^*(\mathbf{r}_2) \mathcal{H} \psi_1(\mathbf{r}_1) \psi_2(\mathbf{r}_2) dr_1^3 dr_2^3 \quad (2.45)$$

Cuando $J > 0$ se tiene un material ferromagnético, y si $J < 0$ se tiene un material antiferromagnético.

HAMILTONIANO DE HEISENBERG

La ecuación para la energía $E = -2(\mathcal{J}/\hbar)s_1 s_2$ se puede generalizar para espines atómicos multielectrónicos S_i mediante el *Hamiltoniano de Heisenberg*:

$$\mathcal{H} = -2\mathcal{J}\hat{S}_1\hat{S}_2 \quad (2.46)$$

donde \hat{S}_i son operadores de espín sin dimensiones, como las matrices de Pauli, y la \mathcal{J} ha absorbido la \hbar^2 y tiene dimensiones de energía. El signo de \mathcal{J} favorece el estado triplete frente al singlete o viceversa, dando lugar a una interacción que trata de poner los espines paralelos ($\mathcal{J} > 0$, ferromagnetismo) o antiparalelos ($\mathcal{J} < 0$, antiferromagnetismo).

Para una red, el hamiltoniano se generaliza a

$$\mathcal{H} = -2 \sum_{i>j} \mathcal{J}_{ij} \hat{S}_i \hat{S}_j \quad (2.47)$$

TEORÍA DE CAMPO MEDIO

Pierre Weiss propuso un modelo fenomenológico simple para explicar el alineamiento ferromagnético de los espines locales. Está basada en la teoría general de Brillouin del paramagnetismo, pero adaptada a las interacciones de largo alcance del ferromagnetismo.

La idea base es considerar la interacción de canje como un “campo molecular”, proporcional a la magnetización del material ferromagnético:

$$\mathbf{H}^i = \lambda \mathbf{M} + \mathbf{H} \quad (2.48)$$

donde \mathbf{H}^i es un campo magnético resultante cuya magnitud es dos órdenes de magnitud superior a los \mathbf{H} accesibles habitualmente. La magnetización

A λ se le denota *constante de Weiss*.

viene dada por la función de Brillouin:

$$M = M_0 B_J(\zeta) \quad (2.49)$$

donde $M_0 = N\mu = Ng\mu_B J$, y $\zeta = \beta\mu_0\mu(\lambda M + H)$. Notar que se tiene una ecuación funcional a través de ζ , de la forma $M = f(M)$.

En ausencia de campo aplicado, definimos $\zeta_0 = \beta\mu_0\mu\lambda M_S$. Es similar al anterior, pero $\lambda M + H \rightarrow \lambda M_S$. Se tiene una magnetización espontánea M_S :

$$\boxed{\frac{M_S}{M_0} = B_J(\zeta_0) = f(M_S)} \quad (2.50)$$

donde se ha dividido entre M_0 . Si no se tiene acceso a un ordenador con una potencia computacional superior a la de una patata, se puede resolver $M_S = f(M_S)$ de forma gráfica con una ecuación extra, empleando como variable auxiliar ζ_0 . Para ello, despejamos M_S de $\zeta_0 = \beta\mu_0\mu\lambda M_S$ y nuevamente dividimos ambos lados por M_0 :

$$\boxed{\frac{M_S}{M_0} = \frac{1}{M_0} \frac{k_B T}{\mu_0 \mu \lambda} \zeta_0 \stackrel{\mu=M_0/N}{=} \frac{N k_B T}{\mu_0 M_0^2 \lambda} \zeta_0 = \frac{N k_B T}{\mu_0 [Ng\mu_B J]^2 \lambda} \zeta_0 = \frac{J+1}{3JC\lambda} T \zeta_0} \quad (2.51)$$

donde se ha utilizado que $M_0 = Ng\mu_B J$ y se ha reescrito el resultado en función de la constante de Curie⁹.

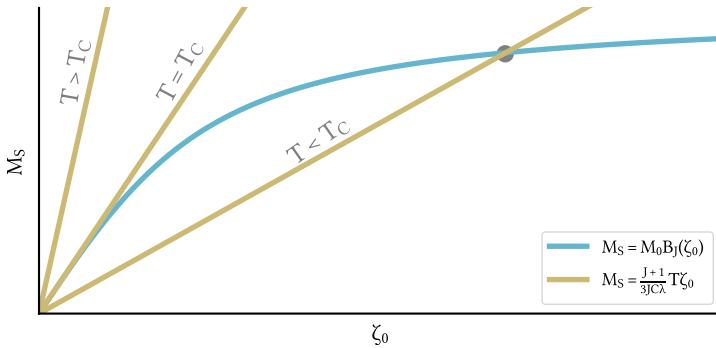
La resolución gráfica (figura 2.9) muestra una transición de fase cuando aparece una solución a la ecuación al cortarse ambas funciones.

N es la densidad de átomos magnéticos. Notar como M_0 no es más que la magnetización de los N átomos del material sumada, como si todos estuvieran alineados.

Ojo, no confundir μ_B con μ . El segundo es el momento dipolar magnético del átomo en cuestión; en el caso particular de que el que genera el magnetismo sea un electrón, $\mu = \mu_B$.

⁹ Se recuerda que $C = \frac{\mu_0 N p^2 \mu_B^2}{3k_B}$, con $p = g\sqrt{J(J+1)}$ el número efectivo de magnetones de Bohr.

Figura 2.9: Para $T < T_C$ aparece una magnetización espontánea M_S , resultado de la ecuación $M_S = f(M_S)$.



Para $T = T_C$, la pendiente de ambas ecuaciones es la misma. Como $B_J(\zeta) \approx \frac{J+1}{3J} \zeta$ para $\zeta \ll 1$, podemos reescribir las ecuaciones recuadradas como

$$\frac{M_S}{M_0} = B_J(\zeta_0) = \frac{J+1}{3J} \zeta_0 \quad (2.52)$$

$$\frac{M_S}{M_0} = \frac{J+1}{3JC\lambda} T \zeta_0 \quad (2.53)$$

igualamos los lados derechos para $T = T_C$, de forma que

$$\begin{aligned}\frac{J+1}{3J}\zeta_0 &= \frac{J+1}{3JC\lambda}T_C\zeta_0 \\ 1 &= \frac{T_C}{C\lambda} \\ C\lambda &= T_C\end{aligned}\tag{2.54}$$

Normalmente, se conoce T_C y se emplea esta ecuación para averiguar λ . Por ejemplo, en el gadolinio $T_C = 292\text{ K}$ y $C = \mu_0 N p^2 \mu_B^2 / 3k_B = 4.9\text{ K}$, por lo que $\lambda \approx 60$.

La susceptibilidad paramagnética ($T > T_C$) en el límite de ζ pequeña se obtiene¹⁰ como

$$\chi = \frac{C}{T - \theta_p}\tag{2.55}$$

donde $\theta_p \equiv T_C = C\lambda$, como se ha visto antes.

¹⁰ Para obtenerla, hay que desarrollar en serie la función de Brillouin de la magnetización $M_0 B_J(\zeta)$ y utilizar $\chi = \mu_0 M/B$.

HAMILTONIANO DE HEISENBERG PARA CAMPO MEDIO

El hamiltoniano de Heisenberg $\mathcal{H} = -2 \sum_{i>j} J_{ij} S_i S_j$ se puede simplificar a una suma con una $J = f(\lambda)$ constante si se consideran sólo interacciones a primeros vecinos. Para cada espín i se tiene una interacción con un campo local efectivo $H^i = \lambda n g \mu_B S$:

$$\mathcal{H}_i = -2 \left(\sum_j J S_j \right) S_i \sim -\mu_0\tag{2.56}$$

TEORÍA DE LANDAU DE TRANSICIONES DE FASE

Se puede realizar un desarrollo similar al de los dieléctricos, pero con las variables del ferromagnetismo: ahora el parámetro de orden es M en lugar de P . Como se vio, al estar cerca de T_C la energía libre admite un desarrollo en serie:

$$F_L(M, T, H) = -\mu_0 H M + g_0 + \frac{1}{2} g_2 M^2 + \frac{1}{4} g_4 M^4 + \mathcal{O}(M^6)\tag{2.57}$$

con $g_i = g_i(T)$.

Para $T < T_C$ el mínimo en $M = M_S$ implica que $g_2 < 0$ y que $g_4 > 0$. Para $T > T_C$ el mínimo en $M = 0$ indica $g_2, g_4 > 0$. Por lo tanto, g_2 debe cambiar de signo en T_C , por ello definimos

$$g_2 = a(T - T_C)\tag{2.58}$$

donde $a > 0$ es una constante independiente de la temperatura. Buscamos el mínimo de F_L :

$$\frac{\partial F_L}{\partial M} = 0 \rightarrow \mu_0 H = a(T - T_C)M_S + g_4 M^3\tag{2.59}$$

Si no imponemos estas condiciones, no se obtienen $M = M_S$ y $M = 0$. $g_2 < 0$ y $g_4 > 0$ hacen que salga un potencial de doble pozo con el pozo derecho más bajo, y $g_2, g_4 > 0$ hacen que salga un único pozo. Si $g_4 < 0$, los máximos se convierten en mínimos.

si $H \rightarrow 0, M = 0$. Si no es así, simplificamos una M_S y resolvemos la ecuación de segundo grado ($H = 0$):

$$M = \sqrt{\frac{a}{g_4}(T_C - T)} \quad (2.60)$$

Notar como hay dos mínimos. Si la temperatura es muy cercana a T_C , se tiene $g_2 \propto T - T_C = 0$ y la resolución de 2.57 da la isotermia crítica:

$$M = \left(\frac{\mu_0}{g_4}\right)^{1/3} H^{1/3} \quad (2.61)$$

Existiendo un único mínimo. En la vecindad de T_C ,

$$M^2 = \frac{\mu_0}{g_4} \frac{H}{M} - \frac{2a}{g_4}(T - T_C) \quad (2.62)$$

esta última ecuación es la base de los *plots de Arrott-Belov* (figura 2.10), empleados para hallar de forma precisa la temperatura de Curie. Se dibujan varias isotermas $M(H)$ como $M^2, H/M$, y la única isotermia que es extrapolable a $(0, 0)$ es la crítica.

CRITERIO DE STONER

Hasta ahora, se ha establecido un paralelismo entre la teoría de Brillouin de los ferroeléctricos y el fenómeno del ferromagnetismo suponiendo electrones localizados, con la ayuda de la teoría de campo molecular medio.

En los metales la hipótesis de electrones localizados no funciona, y es necesario otro enfoque. Para ello, se establece un paralelismo con el paramagnetismo de Pauli.

Vimos que el gas de electrones propicia una susceptibilidad $\chi_P = \mu_0 \mu_B^2 D(E_F)$ pequeña (paramagnetismo de Pauli). En lugar del campo aplicado del paramagnetismo de Pauli, suponemos un campo medio $H_i = \lambda M + H$ donde $\lambda M \gg H$ en un material ferromagnético.

En tres dimensiones, la densidad de estados es $D(E) \propto \sqrt{E}$, y las bandas de spin *up* y *down* se desplazan $\Delta E = \mp \mu_0 H \mu_B$. La susceptibilidad generada es

$$\chi_P = \frac{\mu_0 M}{B} = \frac{\mu(N_+ - N_-)}{B} = \mu_0 \mu_B^2 D(E_F) \quad (2.63)$$

Esta susceptibilidad es especialmente alta cuando la densidad de estados en el nivel de Fermi E_F es alta. Si es suficientemente elevada, separar las bandas se vuelve energéticamente favorable y el metal se vuelve de forma espontánea ferromagnético.

Asumamos, vista la teoría de campo molecular de Weiss, que el campo interno H^i es proporcional a M :

$$H^i = \lambda M + H \quad (2.64)$$

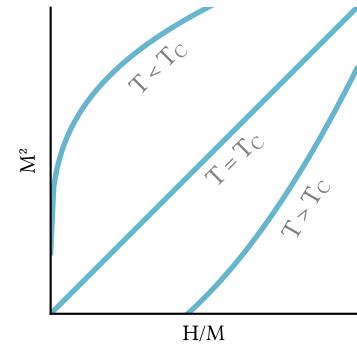


Figura 2.10: Plot de Arrott-Belov. La isotermia a T_C es la única extrapolable al $(0, 0)$.

“El criterio de Stoner es un, es un criterio, que define una, define un parámetro, unas cantidades, lo decía mediante esto de aquí, que al multiplicarlo por el número de electrones en el nivel de Fermi, nos da idea de si el sistema está cerca de ser ferromagnético. En el Coey está con una letra griega un poco rara en vez de con una L.”

— PAULO COELHO

La susceptibilidad de Pauli ante este H^i será

$$\chi_P = M/H^i = \frac{M}{\lambda M + H} \quad (2.65)$$

Y por lo tanto, la susceptibilidad ante un campo externo H será, sin más que despejar el H de la ecuación anterior,

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{\chi_P}{1 - \lambda \chi_P} \quad (2.66)$$

Vemos que aumenta cuando $\lambda \chi_P < 1$ y diverge cuando $\lambda \chi_P = 1$.

Stoner expresó esta condición en términos de $D(E_F)$. La energía de canje su puede expresar como una función de la *constante de Stoner*, $I = 2\mu_0\lambda\mu_B^2$:

$$-\frac{1}{2}\mu_0 H^i M = -\frac{1}{2}\mu_0 \lambda M^2 = -\frac{I}{4} \frac{(N_\uparrow - N_\downarrow)^2}{N} \quad (2.67)$$

empleando el número de átomos por unidad de volumen N y la magnetización $\mu_B(N_\uparrow - N_\downarrow)$.

La divergencia se dará en metales con $\lambda \chi_P = 1$. Introduciendo la constante $N = D(E_F)/2N$, se obtiene

$$IN(E_F) \geq 1 \quad (2.68)$$

expresión conocida como *criterio de Stoner*. Los metales que lo cumplen (hierro, cobalto, y níquel) tienen una constante de intercambio I del orden del ancho de la banda de energía y son ferromagnéticos.

“Odio los espines.”

SPIN WAVES

— A STUDENT

Las *spin waves* son excitaciones de baja energía ($E \sim k_B T$) en materiales ferromagnéticos a bajas temperaturas. Las frecuencias involucradas están en el rango del infrarojo y las microondas.

Para obtener la relación de dispersión para las cuasipartículas responsables, los *magnones*, se empleará una descripción semicásica. A continuación, se cuantizará su energía y se interpretará dicha cuantización en términos de cambios de espín *up* a espín *down*.

El estado fundamental de un material unidimensional ferromagnético con N espines S_p paralelos puede describirse con un hamiltoniano de Heisenberg a primeros vecinos:

$$U = -2J \sum_{p=1}^N S_p S_{p+1} \quad (2.69)$$

con J la integral de canje y $\hbar S_p$ el momento angular de un espín en la posición p . Suponiendo que los S son vectores clásicos, en el estado fundamental $S_p S_{p+1} = S^2$ y la energía de canje resulta $U_0 = -2NJS^2$.

Puede considerarse que la excitación de energía más baja corresponde al *flip* de un sólo espín. En tal caso, empleando el hamiltoniano recién escrito vemos un aumento en la energía de $8JS^2$ unidades¹¹. Como $k_B T_C =$

$\uparrow_1 \downarrow_2 \uparrow_3 \uparrow_4 \uparrow_5 \cdots \uparrow_p \cdots \uparrow_{N-1} \downarrow_N$

¹¹ El *flip* de un espín p afecta a los sumandos $-2JS_p S_{p+1}$ y $-2JS_{p-1} S_p$. Ambos valían $-2JS^2$ y ahora valen $+2JS^2$, luego $\Delta U = 2JS^2 - (-2JS^2) = 4JS^2$ por cada sumando, $8JS^2$ teniendo en cuenta los dos.

$\frac{2}{3}JZS(S+1) \sim J$, la situación es cara energéticamente. *Excitaciones de menor energía pueden lograrse si se permite que todos los espines compartan la inversión.*

Escribamos los términos del hamiltoniano involucrados en una inversión local como la descrita anteriormente:

$$\begin{aligned}\mathcal{H}_p &= [-2JS_p S_{p+1}] + [-2JS_{p-1} S_p] \\ &= -2JS_p(S_{p-1} + S_{p+1}) = -\mu_p \underbrace{\left(-\frac{2J}{g\mu_B} [S_{p-1} + S_{p+1}] \right)}_{B_p} = -\mu_p B_p\end{aligned}\quad (2.70)$$

donde B_p es un campo molecular promedio, igual para todos los espines y se ha empleado $\mu_p = -g\mu_B S_p$. La ecuación del movimiento del momento magnético $\hbar S_p$ viene regida por el momento $\mu_p \times B_p$:

$$\hbar \frac{dS_p}{dt} = \mu_p \times B_p = -\frac{g\mu_B}{\hbar} S_p \times B_p = \frac{2J}{\hbar} (S_p \times S_{p-1} + S_p \times S_{p+1}) \quad (2.71)$$

Suponiendo una excitación de amplitud pequeña ($S_p^x, S_p^y \ll S \approx S_p^z$), podemos escribir los componentes de ecuación anterior como

$$\begin{aligned}\dot{S}_p^x &= \frac{2JS}{\hbar} (2S_p^y - S_{p-1}^y - S_{p+1}^y) \\ \dot{S}_p^y &= -\frac{2JS}{\hbar} (2S_p^x - S_{p-1}^x - S_{p+1}^x) \\ \dot{S}_p^z &= 0\end{aligned}\quad (2.72)$$

En analogía con los fonones, suponemos una solución estacionaria $S_p = (u\hat{x} + v\hat{y})e^{i(pka - \omega t)}$ con $u, v \in \mathbb{R}$, $p \in \mathbb{Z}$ y a la constante de red. Al sustituir en el sistema de ecuaciones (2.72) obtenemos

$$\begin{aligned}-i\omega u &= \frac{2JS}{\hbar} (2 - e^{-ika} - e^{ika})v = \frac{4JS}{\hbar} (1 - \cos ka)v \\ -i\omega v &= -\frac{2JS}{\hbar} (2 - e^{-ika} - e^{ika})u = -\frac{4JS}{\hbar} (1 - \cos ka)u\end{aligned}\quad (2.73)$$

sistema de ecuaciones resoluble si el determinante de sus coeficientes es nulo:

$$\begin{vmatrix} i\omega & \frac{4JS}{\hbar} (1 - \cos ka) \\ -\frac{4JS}{\hbar} (1 - \cos ka) & i\omega \end{vmatrix} = 0 \quad (2.74)$$

de forma que obtenemos (figura 2.12)

$$\boxed{\hbar\omega(k) = 4JS(1 - \cos ka)} \quad (2.75)$$

y $v = -iu$, correspondiendo a una precesión alrededor de $B_p \approx \hat{z}$. Para longitudes de onda $\lambda = 2\pi/k$ largas podemos aproximar $ka \ll 1$ y $\cos ka \approx \frac{1}{2}(ka)^2$, por lo que

$$\hbar\omega(k) \approx 2JSa^2 k^2 \quad (2.76)$$

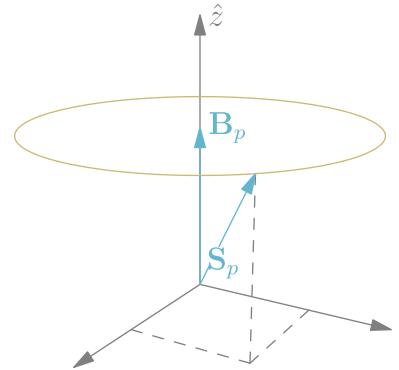
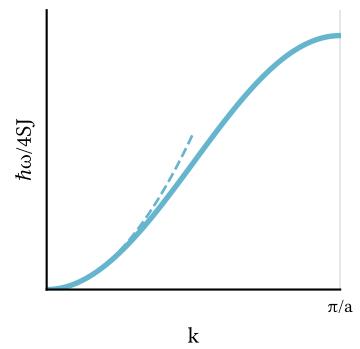


Figura 2.11: Componentes del espín S_p , que gira ante el campo promedio B_p .



despreciando el término constante.

Mientras para los fonones se tenía a baja k que $\omega \sim k$, aquí se obtiene $\omega \sim k^2$. Si suponemos un cristal cúbico tridimensional con interacciones a primeros vecinos, la relación de dispersión se escribe como

$$\hbar\omega = 2JS \left(z - \sum_{\delta} \cos k\delta \right) \quad (2.77)$$

donde la suma es sobre los vectores z denotados por δ que conectan al átomo central con sus primeros vecinos¹². Aproximando a ondas largas ($ka \ll 1$) se obtiene:

$$\hbar\omega = 2JSa^2 k^2 = D_{s\omega} k^2 \quad (2.78)$$

donde $D_{s\omega}$ es la constante de *magnetic stiffness*, con valores cercanos al eV, y a es la constante de red.

La cuantización de las *spin waves* es análoga a la de los fonones o los fotones; la energía de un modo de frecuencia ω_k con n_k magnones es $E_k = (n_k + 1/2)\hbar\omega_k$. La excitación de un magnón corresponde a la inversión de un espín $1/2$.

EXCITACIONES TÉRMICAS DE MAGNONES

El concepto de *spin waves* es muy útil para explicar la dependencia térmica de la magnetización en el rango de bajas temperaturas. En equilibrio térmico, el número promedio de magnones excitados en el modo k viene dado por una distribución de Plank¹³:

$$\langle n_k \rangle = \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \quad (2.79)$$

A una temperatura T , podemos hallar el número total de magnones como $\sum_k n_k = \int D(\omega) \langle n(\omega) \rangle d\omega$, donde $D(\omega)$ es el número de modos de magnón por rango unitario de frecuencia. La integral te toma sobre los k permitidos, que son los que delimitan la primera zona de Brillouin.

A temperaturas suficientemente bajas, podemos evaluar la integral en $\omega \in [0, \infty)$, ya que n cae exponencialmente conforme aumentamos ω . Tenemos en cuenta que en 3D el número de modos de un vector de onda menores que k es¹⁴ $(2\pi)^{-3} \frac{4}{3} \pi k^3$, y escribimos el número de magnones $D(\omega) d\omega$ con frecuencia ω dentro de un $d\omega$ como

$$D(\omega) d\omega = \left(\frac{1}{2\pi} \right)^3 (4\pi k^2) \frac{dk}{d\omega} d\omega \quad (2.80)$$

En la aproximación de onda larga ($ka \ll 1$) tenemos

$$\frac{d\omega}{dk} = \frac{4JSa^2}{\hbar} k = 2(4JSa^2/\hbar)^{1/2} (\omega)^{1/2} \quad (2.81)$$

Figura 2.12: Relación de dispersión para las *spin waves*. Cerca del origen es proporcional a k^2 .

¹² Notar que la onda sólo se propaga en una dirección, que aquí se ha supuesto \hat{z} .

Material	$D_{s\omega}(T = 295 \text{ K})$
Fe	281 meV Å ²
Co	500 meV Å ²
Ni	364 meV Å ²

Otra forma de llegar a la relación de dispersión es entrar en segunda cuantización y emplear operadores de creación y destrucción S_+ , S_- . El libro de Ashcroft tiene más detalles al respecto.

El calor específico va como T^2 para fonones, $T^{3/2}$ para magnones y como T para electrones.

¹³ Es un caso especial de la distribución de Bose-Einstein, con $E \rightarrow \hbar\omega$.

Los magnones tienen una sola polarización por cada k .

¹⁴ Hay $\frac{4}{3}\pi k^2 dk$ estados entre las k -esferas, dividido entre $(2\pi)^3$ estados totales.

empleando la ecuación (2.78). Sustituyendo en el resultado anterior para $D(\omega) d\omega$, se obtiene

$$D(\omega) = \frac{1}{4\pi^2} \left(\frac{\hbar}{4JSa^2} \right)^{3/2} \omega^{1/2} \quad (2.82)$$

Ahora que se conoce $D(\omega)$ (y $\langle n_k \rangle$ por la ley de plank), se puede realizar la integral de $\sum_k n_k$, obteniendo

$$\sum_k n_k = \int D(\omega) \langle n(\omega) \rangle d\omega = \dots = 0.0587 \left(\frac{k_B T}{2JSa^2} \right)^{3/2} \quad (2.83)$$

El número de átomos por unidad de volumen es Q/a^3 , donde Q depende de la red¹⁵. Con él, calculamos el cambio $\Delta M = M - M(0)$ de la magnetización:

$$\boxed{\frac{\Delta M}{M(0)} = \frac{\sum_k n_k}{NS} = \frac{0.0587}{SQ} \left(\frac{k_B T}{2JS} \right)^{3/2} \propto T^{2/3}} \quad (2.84)$$

relación conocida como *ley de Bloch*, y confirmada experimentalmente hasta T_C e incluso superiores.

$$\int_0^\infty \frac{\sqrt{x}}{e^x - 1} dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \zeta(3/2) \approx 4\pi^2 \cdot 0.0586$$

¹⁵

Red	Q
SC	1
BCC	2
FCC	4

Capítulo 3

INTERACCIONES FERROMAGNÉTICAS

El canje que hemos estado comentando hasta ahora es canje directo¹. Los átomos están bastante próximos como para que los electrones puedan interactuar directamente.

En otras situaciones (por ejemplo, óxidos) las nubes de carga electrónica están separadas entre ellas. La interacción de canje (supercanje) se da a través de los átomos intermedios. En el caso del canje indirecto, la interacción se transmite a través de dipolos entre las nubes de carga.

¹ AKA Direct exchange.

INTERACCIONES MAGNÉTICAS EN METALES

CANJE DIRECTO

La aproximación más sencilla es la de canje directo, junto a una aproximación de *tight-binding*². Esta última se traduce en

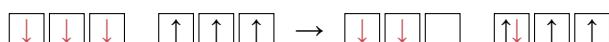
$$\mathcal{H} = \sum_{ij} t_{ij} c_i^\dagger c_j \quad (3.1)$$

donde los operadores escalera c crean electrones y t_{ij} es la *transfer integral*. Si la suma es a primeros vecinos, $t_{ij} = i$, $\forall i, j$. La anchura W de la banda en este modelo es $W = 2tZ \sim 1\text{ eV}$, donde Z es el número de primeros vecinos.

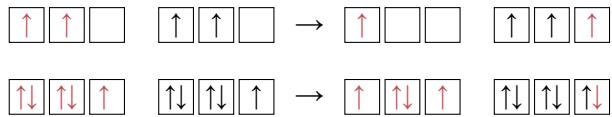
² Los electrones están prácticamente localizados en el átomo

Según la ocupación de los niveles, puede predecirse si la interacción será antiferromagnética o ferromagnética:

- Cuando la banda está cerca de estar medio llena la interacción es antiferromagnética, ya que sólo es energéticamente favorable que el espín se expanda hacia la banda vecina si están alineadas de forma antiparalela:



- Las bandas casi vacías o casi llenas suelen tener interacciones ferromagnéticas, ya que los espines pueden saltar en estados vacíos aún estando las bandas alineadas de forma paralela:



Conforme aumentamos t , los electrones se deslocalizan (saltan) independientemente de su espín. Por encima del escandio, los materiales ya no son ferromagnéticos por su alta t .

CANJE INDIRECTO

Si los momentos localizados están muy separados, no interactúan de forma directa. Es necesario un intermediario, como muestra el hamiltoniano de Zener:

$$\mathcal{H}_s = -J_{Sd}\Omega|\Psi|^2 Ss \quad (3.2)$$

con Ω el volumen del orbital d , $|\Psi|$ la función de ondas de los electrones s y $J_{Sd} \sim \text{eV}$. Este modelo (llamado a veces *modelo s-d*) se intentó aplicar en las tierras raras, cuyo momento del orbital 4f está muy localizado. En él, los electrones s de la capa conducción interactúan con otros s mediante los electrones S de otras capas. Se asume que la banda receptora posee una polarización uniforme, bien paralela o antiparalela a los espines nucleares.

Otro modelo (*interacción RKKY*) propone un

$$J_{eff} = \frac{9\pi J_{sf}^2 v^2}{64\epsilon_F} F(\zeta) \quad (3.3)$$

con $F(\zeta) = (\sin \zeta - \zeta \cos \zeta)/\zeta^4$ fuertemente oscilante (figura 3.1) y $\zeta = 2k_F r$.

En él un único espín crea una perturbación de espín oscilante e inhomogénea que decae como r^{-3} .

INTERACCIONES MAGNÉTICAS EN AISLANTES

Los aislantes están caracterizados por tener electrones localizados. Los ejemplos más representativos son los óxidos metálicos.

SUPERCANJE

La interacción más frecuente en óxidos de metales $3d$ es el *supercanje*. En estos compuestos existen átomos de oxígeno entre los del metal, lo que causa un solapamiento muy pequeño entre los $3d$ del metal. El supercanje se produce a través de la hibridación de los orbitales $3d$ del metal con los $2d$ del oxígeno; la interacción J implica la transferencia virtual de dos electrones, con la formación instantánea de un estado excitado de carga positiva.

La ocupación y degeneración de los orbitales $3d$ son críticos para determinar el signo e intensidad de la J del supercanje. Goodenough y Kanamori establecieron una serie de reglas para determinar J , que fueron reformuladas por P. W. Anderson de la siguiente forma:

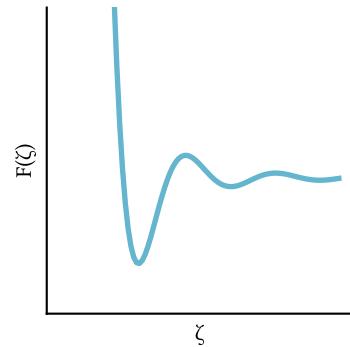


Figura 3.1: Las oscilaciones RKKY se apagan para $\zeta \rightarrow \infty$, quedando $F(\zeta) \rightarrow 0$. En el origen, divergen.

Go, Jhonny go, go, go, Jhonny B. Goode-nough!

- Cuando dos cationes presentan lóbulos $3d$ monoocupados, uno apuntando hacia el otro, se tiene un solapamiento grande, con canje intenso y de tipo antiferromagnético ($J < 0$). Es el caso más habitual para enlaces M–O–M con orientaciones entre 120° y 180° .
- Cuando los dos cationes presentan una integral de solapamiento entre estados monoocupados nula por simetría el canje es ferromagnético y relativamente débil. Esta situación se da para enlaces M–O–M que forman ángulos de 90° .
- Cuando los dos cationes se solapan entre un estado $3d$ monoocupado y un estado del mismo tipo doblemente ocupado o vacío, el canje es también ferromagnético y relativamente débil.

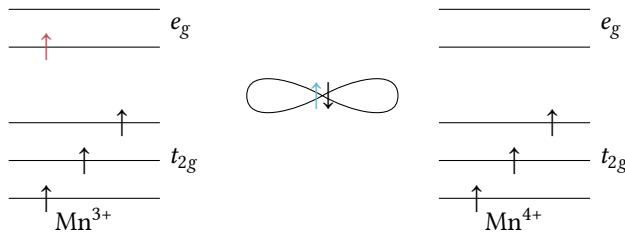
DOBLE CANJE

Se da entre algunos iones que se encuentran en distintos estados de oxidación, un caso típico es la perovskita cúbica. En lo que sigue, consideraremos la estructura $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ (figura 3.2).

En algunas celdas, el ion central es el La^{3+} , pero en otras es el Ca^{2+} . Esto ocasiona cambios en el número de oxidación de los átomos de manganeso que lo rodean y en el campo eléctrico del cristal, que posee menor simetría en el caso del Mn^{3+} .

Veamos detenidamente el proceso de doble canje, siguiendo a los dos electrones ($\uparrow\downarrow$) involucrados:

1. Al principio, tenemos un electrón de más en el manganeso de la izquierda. El orbital p del oxígeno, en medio, está lleno. El manganeso interactuará con el oxígeno con su orbital e_g .



2. Un electrón del oxígeno pasa *con la misma orientación* al Mn^{4+} , transformándolo en Mn^{3+} .

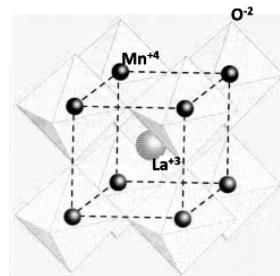
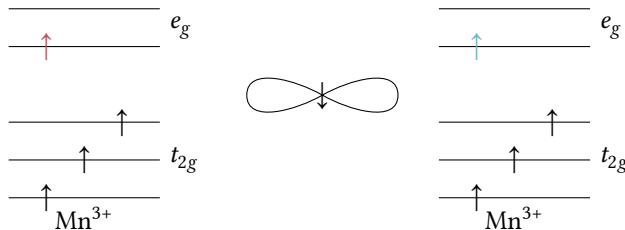
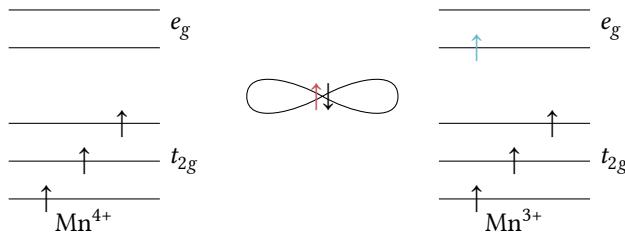


Figura 3.2: Estructura del cristal de $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$.

Muy de entrar en el examen:

“En el supercanje se forman funciones de onda ligadas a hibridaciones con el oxígeno (Goodenough) o electrones a secas (Anderson). En el doble canje hay distintos estados iónicos (Mn^{3+} , Mn^{4+}), y el oxígeno hace de puente por el que pueden pasar dichos electrones.”

3. Aprovechando el hueco, el electrón del Mn^{3+} original pasa al orbital del oxígeno. El ion es ahora Mn^{4+} .



Ha habido un movimiento neto de un electrón de un ion al otro, que se ve facilitado si no cambia su espín en el proceso. Si bien el proceso puede parecerse superficialmente al supercambio, hay que notar que aquí es necesario que una de las especies tenga un electrón de más.

Los electrones de la capa t_{2g} inferior dotan al sistema de momentos magnéticos, mientras que el electrón en e_g que salta de un ion a otro va ordenando los momentos magnéticos y alineándolos. Además, hace que el estado doblete sea inestable y causa distorsiones locales en la red, que causan el ya visto efecto Jahn-Teller. La interacción J es completamente indirecta, sin solapamiento en las distribuciones de carga de los iones magnéticos, de tipo ferromagnético, e intensa. La integral de transferencia es

$$t = t_0 \cos \Theta/2 \quad (3.4)$$

con Θ la desviación angular respecto a 180° causada por los cambios en el estado iónico; la red está deformada (figura 3.3). Cuanto más deformación existe, mayor es la interacción ferromagnética.

La interacción de doble canje permite explicar el fenómeno de la *magnetoresistencia colosal*, en el cual un material puede variar su resistencia *ordenes de magnitud* al variar el campo magnético aplicado, en lugar de un 5 % típico en la magnetoresistencia típica. En la fase paramagnética ($T > T_C$) el material se comporta como un aislante y aumenta su resistencia al disminuir la temperatura, hasta alcanzar súbitamente su ρ máxima. Si se disminuye más la temperatura, se produce un ordenamiento magnético del material y pasa a ser un conductor ferromagnético, bajando de forma muy marcada su resistividad. El efecto es mucho menos marcado para campos externos altos, siendo ρ más baja y fluctuando menos.

Los electrones itinerantes de una red cristalina pueden verse localizados por fenómenos de desorden (no considerados aquí) o bien por distorsiones locales como las vistas anteriormente. Las distorsiones locales dan lugar a catedráticos pozos de potencial llamados *polarones* que hacen tender a los electrones a permanecer en determinados puntos del material.

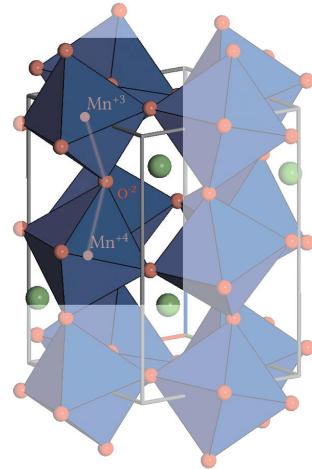


Figura 3.3: La estructura de la perovskita está deformada, lo que hace que el ángulo $Mn-O-Mn$ no sea de 180° .

ANTIFERROMAGNETISMO Y FERRIMAGNETISMO

Un ejemplo clásico de material antiferromagnético es el MnO, de estructura FCC. Un análisis de scattering de neutrones a menos de 80 K da un parámetro de red de 8.85 Å, mientras que si se realiza con rayos X se obtienen 4.43 Å. Esto permite concluir la ordenación cristalográfica (química) tiene un parámetro de red de 4.5 Å, pero a temperaturas bajas los momentos magnéticos se ordenan en planos (111) de espín *up* y espín *down*, de forma que se obtiene una celda unidad magnética el doble de grande (figura 3.4). Esto se manifiesta como unos picos extra en la difracción de neutrones para temperaturas bajas.

Los materiales antiferromagnéticos ordenan sus espines de forma antiparalela con momento neto cero a temperaturas por debajo de la *temperatura de Néel*, T_N . Su susceptibilidad no diverge en ella, sino que tiene un pequeño pico, como muestra la figura 3.5.

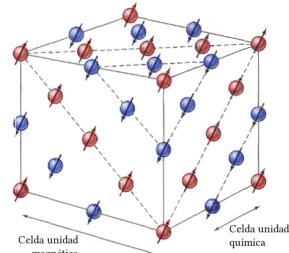


Figura 3.4: La celda unidad magnética del MnO es el doble de grande que la celda química. Se muestran los espines *up* y *down*.

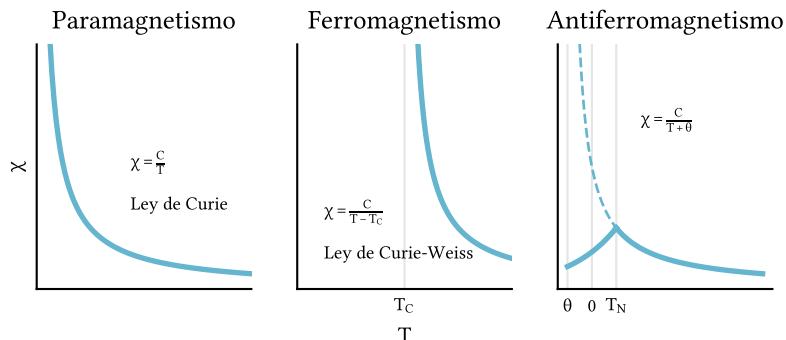


Figura 3.5: La susceptibilidad magnética es siempre la paramagnética por encima de las temperaturas críticas T_N y T_C , con comportamientos diferentes por debajo.

Los materiales ferrimagnéticos, como la magnetita Fe_3O_4 , pueden modelarse como materiales antiferromagnéticos con dos subredes distintas. La magnetización de saturación a $T = 0$ K no corresponde a la alineación paralela de los momentos magnéticos de los iones paramagnéticos; analicemos el caso de la magnetita.

En su estructura cristalina, los iones Fe^{3+} se encuentran en un estado con espín $5/2$ y momento orbital nulo. Cada uno de ellos debería contribuir con $5\mu_B$ al momento magnético de saturación. Por otra parte, los Fe^{2+} tienen espín 2 y deberían contribuir con $4\mu_B$. Dado que cada molécula de magnetita tiene 2 iones Fe^{3+} y un Fe^{2+} , deberíamos tener $(2 \times 5 + 4)\mu_B = 14\mu_B$ si todos los espines estuvieran paralelos.

El valor experimental es $4.1\mu_B$, consistente con que los iones Fe^{3+} se ordenen de forma antiparalela y los Fe^{2+} de forma paralela, obteniéndose $5\mu_B + (-5)\mu_B + 4\mu_B = 4\mu_B$. Experimentos de difracción de neutrones confirman esta teoría.

DOMINIOS FERROMAGNÉTICOS

En ausencia de campo magnético, los materiales ferromagnéticos se dividen en dominios magnéticos de imanación local no nula e imanación global nula. Es necesario un campo magnético para crear una imanación global neta.

Si bien al principio su observación experimental dependía de suspensiones de coloides magnéticos sobre placas de materiales ferromagnéticos³, actualmente el uso de microscopía de fuerza atómica con *cantilever* magnético es el método frecuente.

La *microscopía de Lorentz* es otra forma de observar experimentalmente los dominios. Consiste en utilizar microscopía electrónica de transmisión y observar la deflexión de los electrones debida a la fuerza de Lorenz.

ENERGÍA DE ANISOTROPIA

En los cristales ferromagnéticos existe una energía que dirige la magnetización a lo largo de ciertos ejes cristalográficos, denominados *ejes de magnetización fácil*. Esta energía recibe el nombre de *anisotropía magnetocrystalina*. Su origen es diverso, siendo una de sus causas la asimetría en el solapamiento de distribuciones electrónicas (figura 3.6).

En estructuras de tipo uniaxial, como el cobalto, la energía⁴ de anisotropía magnetocrystalina es

$$U_K = K'_1 \sin^2 \theta + K'_2 \sin^4 \theta \quad (3.5)$$

donde θ es el ángulo entre la dirección de la magnetización y el eje y $K'_i = f(T)$. Para estructuras cúbicas, como la del hierro, se tiene

$$U_K = K_1(\alpha_1 \alpha_2^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \alpha_3^2 + \alpha_1^2) + k_2(\alpha_1 \alpha_2 \alpha_3)^2 \quad (3.6)$$

donde α_i son los cosenos directores de los lados del cubo.

PAREDES DE DOMINIO

Debido a estas energías, las transiciones entre dominios no se pueden realizar de forma instantánea, ya que las energías implicadas serían enormes. En lugar de ello, las transiciones son suaves y se extienden incluso 300 celdas unidad en el caso del hierro. La rotación dentro de la pared puede ser en el plano de la lámina (*paredes de Neel*) perpendicular (*paredes de Bloch*).

Consideremos una pared de Bloch (figura 3.7), y razonemos sobre su grosor. A partir del hamiltoniano de Heisenberg $U = 2JS_1S_2$ se obtiene la energía de canje para los dos espines:

$$\omega_{ex} = 2JS_1S_2 \cos(\varphi) \sim JS^2\varphi^2 \quad (3.7)$$

con φ el ángulo entre los espines y J la integral de canje, tras emplear $\cos \varphi \sim 1 + 1/2\varphi^2$ para ángulos pequeños y redefinir el origen de energías. El

Es tentador (o a mí me lo pareció) pensar que los espines deberían tender a alinearse entre todos, y la energía debería ser mínima para un solo dominio magnético, no para muchos antiparalelos. No obstante, si todos los espines están alineados, la energía dipolar magnética es brutal. ↑↑↑↑ son 4 polos norte pegados y 4 polos sur pegados, eso no es estable. ↑↓↑↓ sí lo es. Esta energía quiere crear ↑↑↓↓, la de canje quiere ↑↑↑↑, y compiten.

³ Recordar que $F \propto \nabla B$, no $F \propto B$, lo que hace que las partículas se acumulen en los bordes de los dominios en lugar de en los dominios.

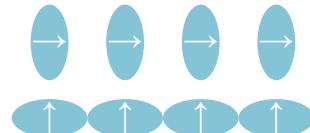


Figura 3.6: Asimetría en el solapamiento de densidades electrónicas. Ambas configuraciones no tienen la misma energía, de forma que una se favorece respecto a la otra.

⁴ Técnicamente energía libre, but who cares.

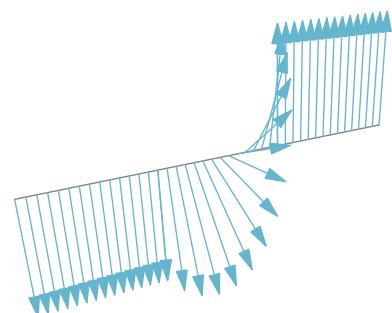


Figura 3.7: Ejemplo de pared de Bloch.

cambio es de π radianes en N pasos, luego $\varphi = \pi/N$:

$$\omega_{ex} = JS^2(\pi/N)^2 \quad (3.8)$$

La energía de canje total será $N\omega_{ex} = JS^2\pi^2/N$. Suponiendo una red cúbica, tenemos $1/a^2$ líneas de átomos perpendiculares a la pared, de forma que podemos definir la energía de canje por unidad de área de pared como

$$\sigma_{ex} = \frac{1}{a^2} N\omega_{ex} = \frac{JS^2\pi^2}{Na^2} \quad (3.9)$$

La pared se expandiría sin límites si no fuera por la energía de anisotropía, que es grande para los espines rotados de la pared. Podemos aproximar la energía de anisotropía como la anchura Na de la pared salvo por una constante K , quedando la energía total de la pared como

$$E_w = \sigma_{ex} + \sigma_{anis} = \frac{JS^2\pi^2}{Na^2} + KNa \quad (3.10)$$

Si minimizamos esa energía en función de N , obtenemos

$$N_{min} = \sqrt{\frac{\pi^2 JS^2}{Ka^3}} \quad (3.11)$$

Si la energía de anisotropía, proporcional a K , es alta, las paredes serán estrechas para minimizar el número de electrones “mal colocados”. Si la energía de canje es alta, la pared crece para minimizar el número de electrones no alineados y minimizar el ángulo entre ellos. Estas dos energías compiten entre ellas para determinar el grosor de la pared.

Capítulo 4

SUPERCONDUCTIVIDAD

La resistencia de algunos compuestos se anula de forma brusca cuando se enfrian a temperaturas suficientemente bajas, del orden de la del helio líquido(4.2 K). Este fenómeno se denota *superconductividad*, y esta caracterizada por tres propiedades:

- *Resistencia nula* por debajo de una temperatura crítica.
- *Exclusión del flujo* de líneas de campo del interior del conductor, o *efecto Meissner*. Es un fenómeno púramente cuántico, en el que el material se comporta como un diamagnético perfecto de $\chi = -1$.
- *Un gap semiconductor*, simétrico respecto a la energía de Fermi y mucho más estrecho que el *gap* semiconductor.

De forma general, los superconductores se pueden clasificar en dos clases.

Tipo I La transición del estado normal al semiconductor es abrupta, y se define mediante una temperatura de transición T_C . Repelen por completo las líneas de campo.

Tipo II La transición es progresiva, y se produce entre por dos temperaturas críticas. En ellos, algunas líneas de campo pueden penetrar en el material; tras pasar por la segunda temperatura crítica nada de flujo penetra, como en los de tipo I.

La presencia de campos magnéticos intensos puede destruir este efecto; el valor umbral del campo se denota $H_C(T)$ y es nulo para la temperatura crítica.

EFFECTO MEISSNER

Las propiedades magnéticas de los superconductores son tan ósom como las eléctricas, y no se pueden explicar suponiendo que estos materiales son conductores típicos con resistencia nula. Meissner y Ochsonfeld encontraron

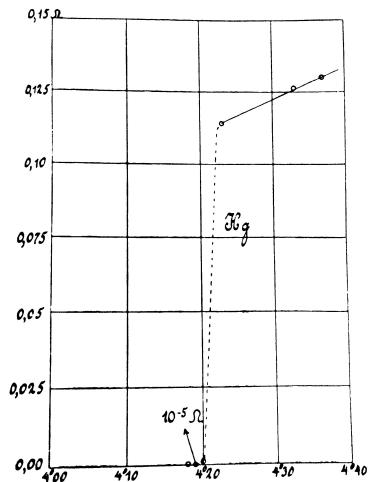


Figura 4.1: Resistencia en ohmios del mercurio frente a la temperatura absoluta. Esta preciosa gráfica a mano de Kamerlingh Onnes fue la primera observación de la superconductividad. Prestar atención a la belleza del 0.075 del eje vertical.

que si un superconductor se enfria por debajo de su T_C mientras se aplica un campo B , en la transición superconductora este expulsa las líneas de flujo. A continuación veremos que esto contradice las predicciones de la electrodinámica clásica.

En un conductor normal se verifican la ley de Ohm y las relaciones de Maxwell, en concreto:

$$\mathbf{E} = \rho \mathbf{J} \quad \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} = -\nabla \times \mathbf{E} \quad (4.1)$$

De la ley de Ohm deducimos que si $\rho \rightarrow 0$ con \mathbf{J} finita, entonces \mathbf{E} necesariamente se anula. Si llevamos este resultado a la ley de Maxwell $\dot{\mathbf{B}} = -\nabla \times \mathbf{E}$, vemos que el campo magnético en el material ha de mantenerse constante. No obstante, los resultados experimentales contradicen este resultado: el campo magnético se expulsa al bajar la temperatura por debajo de T_C , variando hasta $B = 0$.

Para entender el efecto Meissner, consideremos una muestra constituida por un cilindro hueco cuyo eje es paralelo a \mathbf{B} , que se lleva por diferentes caminos (figura 4.2) a través de su transición superconductora.

Si seguimos P→Q→R, el cilindro se somete primero a un campo magnético B_R y después se enfria hasta el estado superconductor. El campo en el interior del cilindro antes de atravesar la línea de transición es B_R tanto dentro como fuera del cilindro. Al atravesar la línea, el campo externo se expulsa, de forma que el campo interno sigue siendo B_R aunque se varíe el valor del campo externo posteriormente: el interior del cilindro superconductor está aislado de dichas variaciones por el efecto Meissner¹. Notar que esto implica una corriente interna de valor $-B_R/\mu_0$ que no se disipa y compensa el campo externo, y por lo tanto un almacenamiento de energía.

Si en cambio realizamos P→S→R, primero la muestra se enfria hasta el estado superconductor con $B = 0$ dentro y fuera, y luego se le aplica un campo B_R . El campo en el interior era nulo cuando la muestra atravesó la línea de transición, y lo seguirá siendo aunque se aumente en S→R, debido al apantallamiento del efecto Meissner. Notar como el camino diferente da lugar a una situación diferente que P→Q→R, a pesar de que el punto inicial (P) y el final (R) son el mismo.

El material superconductor (las paredes del cilindro) siempre tiene $B = 0$ cuando está en la fase superconductora.

GAP SUPERCONDUCTOR

El *gap* energético de los superconductores (~ 1 meV) es mucho más pequeño que el de los semiconductores (~ 1 eV), y de naturaleza completamente distinta. En los aislantes, está causado por la interacción de los electrones con la red. En los superconductores, el mecanismo principal es la ligadura de electrones con otros electrones formando *pares de Cooper*, y jugando la red únicamente un papel indirecto. Además, sólo existe por debajo de la tempera-

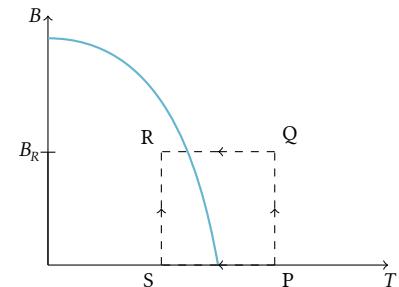


Figura 4.2: Diagrama de fases de una muestra superconductora.

¹ Para profundizar más en cómo el ser superconductor conduce a este apantallamiento, ver <http://tinyurl.com/physicsbatman>



tura crítica en estos últimos. El *gap* es simétrico respecto a la temperatura de Fermi, y fue medido experimentalmente por Giaver (1960) en un “sandwich” metal-aislante-superconductor de capas ultrafinas.

Si se establece un ΔV entre el metal y el semiconductor, los electrones sólo pueden cruzar por efecto túnel. Para ΔV pequeño, no se detectaba corriente túnel, empezando a aparecer para cierto valor $\pm V_0$ (figura 4.3). A partir de dichos valores, el comportamiento es ohmico. Esto sugiere la existencia de un *gap* de anchura $2V_0$, que queda perfectamente caracterizando teniendo en cuenta que la derivada de la corriente túnel es proporcional a la densidad de estados.

La anchura del *gap* disminuye al aumentar la temperatura, ya que la agitación térmica de los electrones les facilita superar la barrera de potencial del semiconductor.

ECUACIÓN DE LONDON

En secciones anteriores se ha achacado a la existencia de *supercorrientes* en la superficie del superconductor la expulsión del flujo magnético del su interior se puede tratar de analizar estas corrientes mediante electrodinámica clásica.

Partamos de la ley de Ohm, $J = \sigma E$. London propuso modificarla de forma que la densidad de corriente J fuera proporcional al vector A del campo magnético local:

$$J = \frac{-1}{\mu_0 \lambda_L^2} A \quad (4.2)$$

donde la constante de proporcionalidad se justificará posteriormente. Este postulado se conoce como *ecuación de London*, y también puede expresarse como

$$\nabla \times J = \frac{-1}{\mu_0} B \quad (4.3)$$

De las leyes de Maxwell conocemos que $\nabla \times B = \mu_0 J$, tomado el rotacional a ambos lados de esta expresión concluimos que

$$\begin{aligned} \nabla \times (\nabla \times B) &= \mu_0 \nabla \times J \\ \nabla(\nabla \cdot B) - \nabla^2 B &= \mu_0 \nabla \times J \\ \nabla^2 B &= \frac{B}{\lambda_L^2} \end{aligned} \quad (4.4)$$

donde se ha sustituído $\nabla \times J$ con la ecuación de London, $\nabla \times J = \frac{-1}{\mu_0} B$, y se han usado propiedades oscuras del operador ∇ de esas que nos enseñaba Esteve. La ecuación no admite soluciones uniformes en el espacio excepto por $B = 0$, de forma que $B = \text{cte.}$ no es posible. La única solución es un campo $B = B_0 e^{-x/\lambda_L}$ con decaimiento exponencial, de forma que identificamos λ_L con la *longitud de penetración de London*. Es un parámetro medible

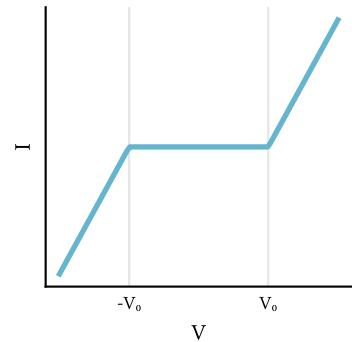


Figura 4.3: Corriente túnel en un “sandwich” de capas ultrafinas metal-aislante-superconductor.

Recordar que $B = \nabla \times A$.

experimentalmente que indica la distancia que penetra el campo externo en el superconductor, y cobra especial relevancia en el estudio de los de tipo II.

Es posible² estimar teóricamente su valor. La expresión habitual para la densidad de corriente es $J = nqv$, donde n es la concentración de portadores (pares de Cooper) y $q = -2e$ su carga. Bajo un campo magnético caracterizado por un potencial vector A , la velocidad v se relaciona con el momento total de los portadores mediante

$$\mathbf{p} = m\mathbf{v} + \frac{q}{c}\mathbf{A} \quad (4.5)$$

de forma que

$$\mathbf{v} = \frac{1}{m}(\mathbf{p} - q\mathbf{A}) \quad (4.6)$$

Esto nos permite reescribir la expresión para la densidad de corriente J como

$$J = \frac{nq}{m}\mathbf{p} - \frac{nq^2}{m}\mathbf{A} \quad (4.7)$$

Igualando dicha J con la $J = -A/\mu_0\lambda_L^2$ hallada para la ecuación de London, se obtiene

$$\lambda_L = \sqrt{\frac{m}{\mu_0 n q^2}} \quad (4.8)$$

ASPECTOS BÁSICOS DE LA TEORÍA BCS

Es la teoría más completa en la actualidad, abarcando un amplio rango de superconductores. En ella las funciones de onda describen cuasipartículas constituidas por parejas de electrones, los pares de Cooper ya nombrados. Están caracterizados por $Q = -2e$, y sus electrones poseen $S_1 = -S_2$ y $\mathbf{k}_1 = -\mathbf{k}_2$.

La red juega un papel indirecto en crear estas parejas. Un electrón desapareado deforma la red, y otro aprovecha esta deformación para disminuir su energía; la distancia a la que estos electrones se correlacionan viene dada por ξ .

Esta unión también recibe el nombre de *emparejamiento de onda S*. Las funciones de onda BCS permiten justificar algunos hechos de la superconductividad:

- Una interacción atractiva entre electrones conduce a un estado fundamental separado de los excitados por un *gap* energético. El campo crítico H_C , las propiedades térmicas, y la mayoría de las propiedades electromagnéticas son consecuencia de la existencia de este *gap*.
- El *gap* energético de la interacción $e^- \rightarrow \text{red} \rightarrow e^-$ tiene una magnitud consistente con la observada.
- Se predice la existencia de dos escalas de longitud, dadas por la penetración de B en el material (λ_L) y la longitud de correlación ξ de los pares de Cooper.

² Quiero mi cinco.

- El flujo magnético en un anillo conductor está cuantizado, y su unidad efectiva de carga es $2e$ en lugar de e .

LONGITUDES CARACTERÍSTICAS

La ecuación de London presenta un carácter local, mientras que la descripción de los superconductores requiere introducir la *longitud de correlación electrónica* ξ ya vista para caracterizar el rango sobre el que debería promediarse A a la hora de obtener J . También es una medida del grosor mínimo que debe tener la capa de transición entre un material normal y uno superconductor.

Una modulación de la función de ondas³ del electrón requiere de un aporte de energía cinética externa; denominando a q al número de ondas de la onda modulante, se requiere⁴

$$E_k = \frac{\hbar^2 k q}{2m} \quad (4.9)$$

Si esta energía es mayor que la E_g del *gap*, la superconductividad se destruye. Hallamos el valor crítico q_0 despejando de la ecuación anterior con $E_k = E_g$:

$$\frac{\hbar^2}{2m} k_F q_0 = E_g \quad (4.10)$$

donde se ha tomado $k = k_F$ ya que prácticamente todos los electrones están en el nivel de Fermi. A partir de esta modulación se define la *longitud de correlación intrínseca*:

$$\xi_0 = \frac{1}{q_0} = \frac{\hbar^2 k_F}{2m E_g} = \frac{\hbar^2 v_F}{2E_g} \quad (4.11)$$

Pippard también halló un valor para ξ_0 considerando que únicamente las energías del orden de $k_B T_C$ podían ser responsables de fenómenos que tuviesen lugar a temperaturas por debajo de T_C ; únicamente los electrones dotados de la *velocidad de Fermi*, v_F , se ven involucrados.⁵

Bajo esta hipótesis, el rango de valores del momento permitidos es del orden de $\delta p \sim k_B T_C / v_F$. El principio de incertidumbre nos da una longitud asociada:

$$\delta x \gtrsim \frac{\hbar}{\delta p} = \frac{\hbar^2 v_F}{k_B T_C} \sim \xi_0 \quad (4.12)$$

La longitud de correlación intrínseca ξ_0 apareció por primera vez en las *ecuaciones de Landau-Ginzburg*, derivadas de la teoría BCS. Describen la zona de transición entre un material superconductor y uno normal. Tanto ξ_0 como λ_L son parámetros intrínsecos cuyos valores reales ξ, λ son diferentes a los teóricos. En particular, $\xi < \xi_0$ y $\lambda > \lambda_L$, estando los parámetros condicionados por el recorrido libre medio ℓ de los electrones en el material, medido en el estado normal.

³ Suponemos que es plana.

⁴ La energía va como $k^2 = k \cdot k \sim k \cdot q$.

⁵ Son los que están cerca del gap, teniendo $E \sim E_F$.

En el *dirty limit*, cuando ℓ es muy pequeño por estar el material altamente impurificado, se puede aproximar

$$\xi \approx \sqrt{\xi_0 \ell} \quad \lambda \approx \lambda_L \sqrt{\frac{\xi_0}{\ell}} \quad (4.13)$$

Al cociente $\kappa \approx \lambda/\xi \approx \lambda_L/\ell$ se le denota *parámetro de Landau-Ginzburg*.

SUPERCONDUCTORES TIPO II

Justifiquemos la existencia de una región de transición en los superconductores tipo II. Nos basamos en un criterio energético, encontrando que la penetración del campo magnético es energéticamente favorable.

En los materiales de tipo I $\lambda \ll \xi$, mientras que en los de tipo II $\lambda \gg \xi$. Consideremos las dos contribuciones principales a la energía:

- *La energía magnética* es cero en el estado normal (N) y aumenta hasta $B_C^2/2\mu_0$ en el superconductor (S).⁶ El cambio ocurre en una región de longitud λ .
- *La energía de los electrones* es más baja en el estado S debido a la energía de condensación asociada a la formación de pares de Cooper. El cambio ocurre en una región de grosor ξ .

Ambas energías se balancean (figura 4.4), dando lugar a un punto de equilibrio, estable o inestable en función del tipo de superconductor. Únicamente en los de tipo II generar una zona de transición es energéticamente favorable.

CUANTIZACIÓN DEL FLUJO

Dentro de un superconductor como el cilindro hueco visto anteriormente existen sujecorrientes en las superficies, que se atenúan conforme nos adentramos en el material. La corriente consiste en un flujo de pares de Cooper, cada uno con un vector de ondas \mathbf{k} y un momento $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$, que debe cumplir la *regla de cuantización de Bohr-Sommerfeld*:

$$\oint \mathbf{p} \cdot d\mathbf{s} = Nh \quad (4.14)$$

con h la constante de Plank y $N \in \mathbb{Z}$, estando la integral definida sobre un *loop* de corriente. Sustituyendo $\mathbf{p} = m\mathbf{v} + q\mathbf{A}$,

$$\begin{aligned} Nh &= \oint (m\mathbf{v} + q\mathbf{A}) \cdot d\mathbf{s} \\ &= \int \frac{m}{nq} J ds + \oint q\mathbf{A} \cdot d\mathbf{s} \end{aligned} \quad (4.15)$$

En puntos del interior del metal $J = 0$, anulándose la primera integral. Identificando⁷ la segunda integral con el flujo Φ a través del *loop* de corriente,

"Las redes tienen un efecto muy importante y por lo tanto la masa. Y eso además se supo porque la primera observación no se encontraba por qué un material que parámetro característico de un material fuera superconductor. Hasta que alguien notó que estaba relacionada con la masa."

— PAULO COELHO

⁶ Viene de integrar la energía de Gibbs, que va como $B dB$.

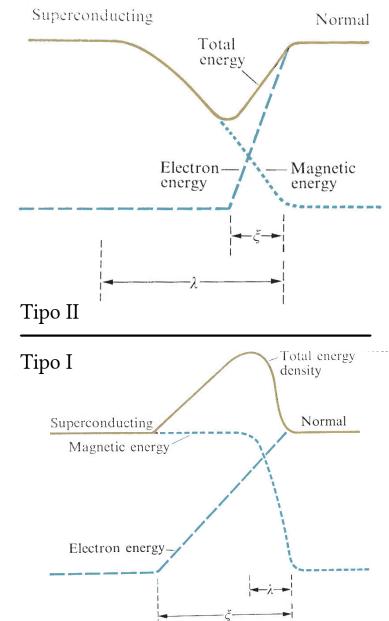


Figura 4.4: Energías involucradas en la creación de una barrera normal-semiconductor. En los superconductores tipo I la barrera es energéticamente desfavorable.

$$J = nqv$$

⁷ $\oint \mathbf{A} \cdot d\mathbf{s} = \iint \nabla \times \mathbf{A} dS = \iint B dS$

vemos que

$$|\Phi| = N \left| \frac{h}{2e} \right| = N\Phi_0 \quad (4.16)$$

sustituyendo q con la carga $-2e$ de un par de Cooper. Hemos obtenido que el flujo está cuantizado en unidades de Φ_0 , muy pequeñas y difíciles de observar.

VÓRTICES

La penetración de flujo característica de los superconductores tipo II se produce mediante estructuras tubulares llamadas *vórtices*, dentro de las cuales el material no es superconductor. Están dispuestos en una red triangular (*red vortical de Abrikosov*) cuya escala de longitud viene dada por λ_L , siendo su colocación es independiente de la red cristalina.

La densidad de corriente y el número de pares de Cooper disminuye al adentrarnos en ellos.

Notar que este efecto sólo ocurre entre los dos H de transición del superconductor.

REFLEXIONES DE ANDREEV

Supongamos una unión metal-superconductor en la que se aplica una diferencia de potencial. Si el ΔV es mayor que el *gap* del superconductor los electrones circularán por él, con una conductancia G . Si en cambio ΔV es del orden del *gap*, los electrones que se adentren en la banda prohibida han de formar necesariamente pares de Cooper. Esto fuerza a un segundo⁸ electrón a cruzar o, de forma equivalente, a un hueco a venir de la zona superconductora, de forma que la conductancia sube a $2G$.

Debido a las características de los pares de Cooper, el segundo electrón ha de tener espín opuesto. Si el material normal tiene toda la banda polarizada en la misma dirección (*full spin polarization*) no podrá aportar el segundo electrón, y la conductancia caerá a cero en lugar de crecer.

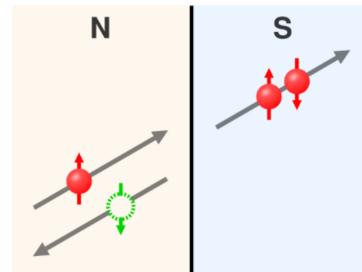


Figura 4.5: Unión metal-superconductor experimentando una reflexión de Andreev.

⁸ Recordar que en un superconductor *no* hay electrones desapareados.

Capítulo **5**

NANOCIENCIA

Las propiedades de los materiales eléctricos y magnéticos estudiados hasta ahora presentan cambios muy importantes cuando el tamaño del sistema que constituyen se reduce mucho (hasta la escala de los nanómetros).

La nanociencia y la nanotecnología son las disciplinas encargadas de caracterizar y describir estas nuevas propiedades, así como de encontrar aplicaciones útiles para las mismas. La aparición de la nanotecnología viene con la era cuántica, cuyo inicio puede fecharse en 1897 cuando J.J. Thomson descubre el electrón. Posteriormente Max Planck pondría la primera piedra en el camino al presentar la cuantificación de la radiación térmica en 1918; seguido por la presentación del fotón como cuanto electromagnético por Einstein en 1920. En 1929 de Broglie propuso la hipótesis ondulatoria; y en 1932 Heisenberg dio coherencia a todo lo anterior sentando las bases de la mecánica cuántica.

La nueva era cuántica venía condicionada por la instrumentación disponible. El microscopio óptico, utilizado hasta entonces, estaba limitado por la longitud de onda de la luz; pudiendo obtener resoluciones de hasta el orden de los μm . En 1933 se inventó el microscopio electrónico; que utilizaba radiación de electrones en vez de luz visible. La diferencia fundamental es que la longitud de onda asociada a los electrones depende del voltaje de aceleración al que éstos sean sometidos; lo cual permite alcanzar resoluciones mucho mayores que el microscopio óptico. En 1986, Binning y Rohrer inventaron el microscopio de sonda local por efecto túnel; abriendo todo un abanico de nuevas posibilidades en el campo de la microscopía.

NANOPARTÍCULAS

Tenemos, en varias dimensiones, partículas (3D), *thin films* (2D), nanohilos (1D) y puntos cuánticos (0D). Conforme bajamos las dimensiones, la densidad de estados parabólica se va aproximando a deltas de Dirac con niveles energéticos discretos.

La parte activa de los materiales suele ser la superficie, que es un porcentaje mayor de los átomos conforme disminuimos el tamaño. Esto es vital, por ejemplo, en catalizadores, donde la nanotecnología juega un papel importante.

El crecimiento de *thin films* es extraordinariamente complicado, ya que se hace que las capas se depositen átomo a átomo. A esto se le denomina *crecimiento epitaxial*.

ESPECTROSCOPIA

Para poder analizar una muestra en el microscopio electrónico de transmisión, es necesario que tenga un grosor máximo de unos pocos nanómetros. Es especialmente interesante analizar los rayos X generados por la muestra.

Nota de examen: *nunca* se dice que en TEM los electrones sufren difracción en la muestra, sufren *scattering*.

NANOPARTÍCULAS

El tratamiento de enfermedades con nanopartículas es un tema *jot*. Una vía de administración es el uso de virus decorados con nanopartículas magnéticas.

Llamamos *sistemas nanoparticulados* a sistemas con partículas por debajo de los 100 nm de diámetro. Un campo grande de investigación hoy en día es el recubrimiento de nanopartículas con otros materiales; un método elegante es mediante evaporación (*plasma de Krästchmer-Hoffman*).

En partículas pequeñas, el efecto de la anisotropía magnetocrystalina se hace muy pequeño. A este límite (por debajo de los 25 nm) se le llama *superparamagnético*, y esta caracterizado por no estar el momento magnético fijo en una dirección cristalográfica.

Si la partícula es muy pequeña, sólo tiene un dominio magnético. El campo coercitivo desaparece en esta situación. Pasa de tener un ciclo de histéresis a no tenerlo, como en un material paramagnético.

El comportamiento del campo coercitivo con el tamaño no es trivial. En lugar de aumentar monótonamente con el tamaño, tiene un máximo para un diámetro D_s , para después tender asintóticamente a un valor para $L \rightarrow \infty$ (figura 5.1).

Otra característica de estos *supermomentos* es que siguen la ley de Langevin. Además, tienen un comportamiento H/T universal y fluctúan entre dos estados de magnetización. La fluctuación depende de t y viene descrita por la *ley de Arrhenius*, que regula el comportamiento de estos sistemas bajo una barrera energética. El tiempo característica para un *magnetization reversal* es

$$\tau = \tau_0 e^{-\beta KV} \quad (5.1)$$

Capas atómicas	Átomos	Superficie (%)
1	13	92
2	55	76
3	147	36
4	309	52
5	561	45
6	1415	35

Las energías de las partículas incidentes o salientes se puede estimar con el tiempo de vuelo (neutrones) o mediante selección por un prisma magnético (electrones).

"It can't be bargained with, it can be reasoned with. It doesn't feel pain, or remorse, or fear and it absolutely will not stop, EVER, until you have voted."

— A STUDENT, ON THE IBARRATON

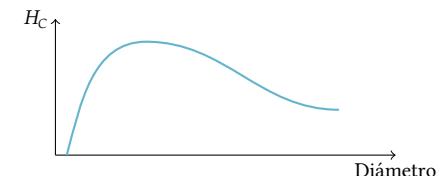


Figura 5.1: El campo coercitivo depende del tamaño de las nanopartículas.

Esto es relevante en discos duros. Si se aumenta la densidad de información esta τ disminuye, haciendo que el sistema pierda fiabilidad.

MAGNETIC HYPERTHERMIA

Cuando las partículas son suficientemente pequeñas, su capacidad para absorber radiación (y calentarse) cambia. Esto es especialmente interesante en el tratamiento de cánceres, donde se llevan las nanopartículas al tumor para a continuación calentarla y destruirlo.

Existen dos mecanismos, la *rotación Browniana* (movimiento físico de las nanopartículas) y la *Neel relaxation* (movimiento del vector de imanación), que generan disipación térmica.

THIN FILMS

El equipo de fabricación (*un maquinón*) mediante *pulse laser deposition* (PLD) consiste en un láser pulsado de alta potencia, que se lleva al interior de una campana donde se sitúan unos blancos, de los que se arranca material. Como la deposición es a escala atómica, todo el proceso se realiza en ultra alto vacío. El proceso es tan preciso que se pueden depositar capas monoatómicas, diseñando materiales que no existen en la naturaleza.

Otro método es el *sputtering*. Los átomos se proyectan mediante un campo electromagnético sobre el material para depositarlos.

Por último, también se puede realizar deposición mediante *ion beam* y *electron beam*.

No hay que olvidar que los *thin films* se depositan sobre un sustrato, que hay que escoger cuidadosamente en función de la aplicación, considerando propiedades mecánicas, red cristalográfica, etc. Por ejemplo, al tensionar las películas se pueden obtener nuevos fenómenos físicos y transiciones de fase.

Las mult capas pueden ser de *materiales granulares*, cuando el espesor es muy pequeño y no se tiene una “banda” continua de material.

Otra técnica de deposición es la CVD, *chemical vapor deposition*. En ella, gases no inertes reaccionan con el substrato, recubriendolo. Existen variantes *atmospheric pressure, low pressure, plasma enhanced, high density plasma, ...*

“I would build a great thin film, and nobody builds thin films better than me. Believe me. And I'll build it very inexpensively. I'll build a great, great thin film on our southern border and I will have Mexico pay for that thin films. Mark my words.”

— PAULO COHELO

Parte II

Ejercicios

TEMA 1

1.1 Demostrar que en simetría cúbica el campo eléctrico en un átomo del interior de un material es E_0 , el campo externo.

El campo local será E_0 , el campo externo, más $E_1 + E_2 + E_3$. Por simplicidad, y sin perder generalidad, supondremos $E_0 = E_0 \hat{z}$.

Campo de despolarización E_1

El cálculo del campo de despolarización, E_1 , es inmediato.

$$E_1 = \frac{-NP}{\epsilon_0} = \frac{-P}{3\epsilon_0} \quad (1)$$

en dirección \hat{z} , y suponiendo una cavidad de Lorentz esférica ($N = 1/3$).

Campo de Lorentz E_2

Para calcular E_2 , suponemos una densidad de carga esférica (figura 1) con $\sigma = -P\hat{n} = -P\cos\theta$ causada por la polarización del material.

La mitad superior está cargada negativamente, y la inferior positivamente (siguiendo el signo de $\cos\theta$), de forma que

$$dE = \frac{-1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\sigma dS}{r^2} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{P\cos\theta dS}{r^2} \quad (2)$$

donde r es el radio de la cavidad de Lorentz. El signo menos implica que se escogen los dS apuntando hacia fuera de la esfera; notar como $\hat{z} dE > 0, \forall \theta$.

Calculamos la única componente no nula por simetría, E_z :

$$\iint dE_z = \iint dE \cos\theta = \frac{P}{4\pi\epsilon_0} \underbrace{\int_0^\pi \cos^2\theta \sin\theta d\theta}_{2/3} \int_0^{2\pi} d\varphi = \frac{P}{3\epsilon_0} \quad (3)$$

Campo del material E_3

Por último, estudiamos el campo E_3 de los átomos del material. Se tiene

$$E_3 = \sum \frac{3(\mathbf{p}_i \mathbf{r}_i) r_i^2 - r_i^2 \mathbf{p}_i}{4\pi\epsilon_0 r_i^5} \quad (4)$$

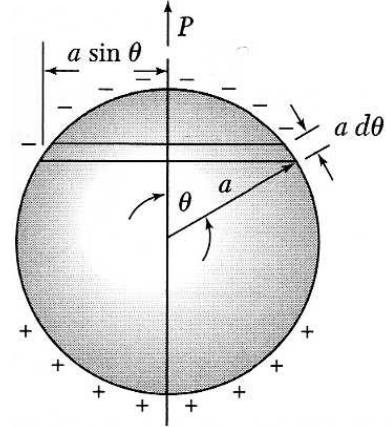


Figura 1: El campo eléctrico va de las cargas positivas a las negativas, de forma que $E \parallel \hat{z}$.

suponemos que todos los átomos tienen el mismo momento dipolar $\mathbf{p} = p\hat{z}$, por lo que la única componente no nula (E_{3z}) será

$$E_{3z} \propto \sum \frac{3z_i^2 - r_i^2}{r_i^5} = \sum \frac{2z_i^2 - x_i^2 - y_i^2}{r_i^5} \quad (5)$$

Pero como estamos en una simetría cúbica todas las direcciones son equivalentes y $\sum x_i^2 = \sum y_i^2 = \sum z_i^2$ y $E_3 = 0$.

Conclusión

Sumando todo, obtenemos (en la dirección del campo, \hat{z}):

$$\begin{aligned} E_{local} &= E_0 + E_1 + E_2 + E_3 \\ &= E_0 + \frac{-P}{3\varepsilon_0} + \frac{P}{3\varepsilon_0} + 0 \\ &= E_0 \end{aligned} \quad (6)$$

1.2

Demostrar que la ecuación de movimiento $m\ddot{x} + m\gamma\dot{x} + m\omega_0^2 x = eE_{loc}$ tiene una solución

$$x = \frac{eE_{loc}}{m(\omega_0^2 - \omega^2 + i\gamma\omega)}$$

Sin más que sustituir $x(t) = ae^{i\omega t}$, obtenemos

$$am(i\gamma\omega - \omega^2 + \omega_0^2) e^{i\omega t} = eE_{loc} \quad (7)$$

Despejando $x = ae^{i\omega t}$, obtenemos la ecuación del enunciado.

Obtener la polarizabilidad.

Como $\mathbf{p} = qx = \alpha_{elec}\mathbf{E}$, obtenemos

$$\alpha_{elec} = \frac{ex}{E_{loc}} = \frac{e^2}{m(i\gamma\omega - \omega^2 + \omega_0^2)} \quad (8)$$

Emplear la ecuación de Clausius-Mossoti para obtener la parte real e imaginaria de la constante dieléctrica en función de una constante ω_1 .

Despejamos¹ de $\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2} = \frac{1}{3\varepsilon_0}N_e\alpha_{elec}$ la constante dieléctrica, obteniendo

¹ Here we go...

$$\begin{aligned} \frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2} &= \frac{N_e e^2}{3\varepsilon_0 m[(\omega_0^2 - \omega^2) + i\gamma\omega]} \\ \varepsilon - 1 &= (\varepsilon + 2) \frac{N_e e^2}{3\varepsilon_0 m[(\omega_0^2 - \omega^2) + i\gamma\omega]} \\ \left(1 - \frac{N_e e^2}{3\varepsilon_0 m[(\omega_0^2 - \omega^2) + i\gamma\omega]}\right) &= 1 + 2 \frac{N_e e^2}{3\varepsilon_0 m[(\omega_0^2 - \omega^2) + i\gamma\omega]} \quad (9) \\ \dots \\ \varepsilon &= 1 + \frac{N_e e^2}{\varepsilon_0 m[(\omega_0^2 - \omega^2) + i\gamma\omega] - N_e e^2/3} \end{aligned}$$

Definiendo $\omega_1 = \sqrt{\omega_0^2 - N_e e^2 / 3\epsilon_0 m}$, obtenemos

$$\epsilon = 1 + \frac{N_e e^2 / \epsilon_0 m}{(\omega_1^2 - \omega^2) + i\gamma\omega} \quad (10)$$

Multiplicando y diviendo por el conjugado del denominador,

$$\epsilon = 1 + \frac{N_e e^2}{\epsilon_0 m} \frac{([\omega_1^2 - \omega^2] - i\gamma\omega)}{(\omega_1^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2\omega^2} \quad (11)$$

De forma que obtenemos $\epsilon = \Re(\epsilon) + \Im(\epsilon)$, con

$$\Re(\epsilon) = 1 + \frac{N_e e^2}{\epsilon_0 m} \frac{\omega_1^2 - \omega^2}{(\omega_1^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2\omega^2} \quad (12)$$

$$\Im(\epsilon) = -\frac{N_e e^2}{\epsilon_0 m} \frac{\gamma\omega}{(\omega_1^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2\omega^2} \quad (13)$$

$$(14)$$

Obtener el punto de inflexión de $\Re(\epsilon)$ y emplearlo para determinar γ , ω_1 , ω_0 , $\frac{N_e e^2}{\epsilon_0 m}$ y $\beta = \frac{\omega_0^2}{m}$ para un sólido en el que la parte real de la susceptibilidad tiene un máximo en $\omega = 1.67 \times 10^{15}$ s y un mínimo ($\Re(\epsilon) = 0.25$) en 3.6×10^{15} s.

Deberías concluir que la fuerza recuperadora para los electrones del sólido viene regida por $\beta = 10 \text{ N m}^{-1}$.

La derivada de la parte real de la susceptibilidad tiene tres raíces:

$$\frac{d\Re(\epsilon)}{d\omega} = 0 \rightarrow \begin{cases} \omega = 0 & (\text{trivial}) \\ \omega = \sqrt{\omega_1(\omega_1 + \gamma)} & (\text{mínimo}) \\ \omega = \sqrt{\omega_1(\omega_1 - \gamma)} & (\text{máximo}) \end{cases} \quad (15)$$

Donde se conoce qué ω corresponde al mínimo porque el enunciado muestra que corresponde a la mayor frecuencia. Estas dos ecuaciones (donde se conocen las ω del máximo y el mínimo por el enunciado) justo a que en el mínimo $\Re(\epsilon) = 0.25$ nos ofrecen un sistema de tres ecuaciones con tres incógnitas, ω_1 , γ y $\frac{N_e e^2}{\epsilon_0 m}$:

$$\omega_1 = 2.81 \times 10^{15} \text{ s}^{-1} \quad (16)$$

$$\gamma = 1.81 \times 10^{15} \text{ s}^{-1} \quad (17)$$

$$\frac{N_e e^2}{\epsilon_0 m} = 1.01 \times 10^{31} \text{ s}^{-2} \quad (18)$$

Conocido ω_1 hallamos $\omega_0 = 3.36 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$ de $\omega_1 = \sqrt{\omega_0^2 - N_e e^2 / 3\epsilon_0 m}$, de forma que

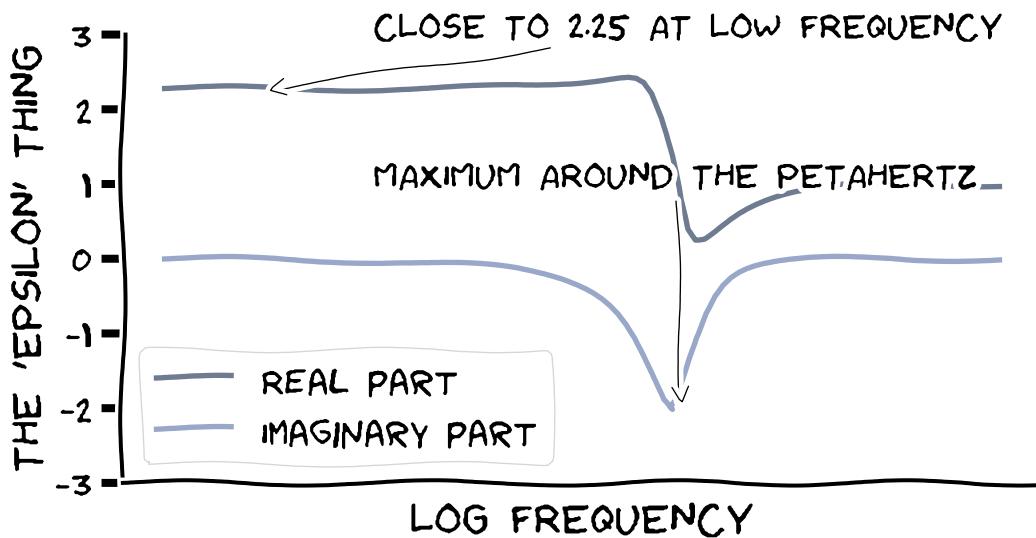
$$\beta = \omega_0^2 m_e = 10.26 \quad (19)$$

muy cercano al valor propuesto por el enunciado.

Dibujar las curvas para $\Re(\epsilon)$, $\Im(\epsilon)$. Deberías encontrar que $\Re(\epsilon) \approx 2.25$ a bajas frecuencias.

En efecto. Dibujico²:

² Muchas veces se representan los módulos de $\Re(\epsilon)$, $\Im(\epsilon)$, pero hay que notar que $\Im(\epsilon)$ puede ser negativa perfectamente. En esta t el módulo.



1.3 En un dieléctrico polar con dos direcciones preferentes θ_1 y θ_2 respecto a la dirección del campo del campo aplicado, obtener la polarización en términos de las poblaciones de ambos niveles y el campo eléctrico, que se puede considerar estacionario frente al tiempo de relajación.

Como se demostró en teoría, suponiendo una distribución de Boltzman para las poblaciones (figura 2) se tiene

$$\frac{N_1}{N_2} = e^{\beta p E(\cos \theta_2 - \cos \theta_1)} \quad (20)$$

Notar que se está suponiendo un sistema de dos estados, en que θ pertenece estrictamente a $\{\theta_1, \theta_2\}$.

Sin más que despejar p , obtenemos

$$p = \frac{\log N_1/N_2}{\beta E(\cos \theta_2 - \cos \theta_1)} \quad (21)$$

1.4 Se observa a diferentes temperaturas la parte real e imaginaria de la constante dieléctrica para un sólido polar con temperatura de Debye $\Theta_D = 153$ K. Las medidas se realizan a 110 kHz y muestran un factor de pérdidas máximo a 270 K. Demostrar que esto es consistente con la existencia de dos orientaciones dipolares con una barrera de 0.4 eV entre ellas.

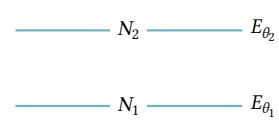


Figura 2: Poblaciones para un modelo de dos estados en un dieléctrico con dos direcciones preferentes.

En primer lugar, hallamos ³ las partes real e imaginaria de la constante dieléctrica:

$$\Re(\epsilon) + \Im(\epsilon) = 5 + \frac{15}{1 - i\omega\tau} = 5 + \frac{15}{1 + \omega^2\tau^2} + 15 \frac{\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (22)$$

El factor máximo de atenuación para la onda que atraviesa el material se dará cuando la parte imaginaria de la constante dieléctrica sea máxima. Como el máximo de $\frac{\zeta}{1+\zeta^2}$ está en $\zeta = 1$, se obtiene $\omega^2\tau^2 = 1$, de forma que $\tau = \omega^{-1}$. Como se vio en teoría, la altura de la barrera $Y = \Delta U$ viene dada por

$$\tau = \frac{1}{\omega_D} e^{\beta Y} \quad (23)$$

de forma que $\Delta U = Y = \beta^{-1} \log \frac{\omega_D}{\omega}$ empleando $\tau = \omega^{-1}$. Sustituyendo los 270 K del enunciado, $\omega = 2\pi \cdot 110 \text{ kHz}$ y $\omega_D = 2\pi \frac{k_B\theta_D}{h}$, se obtiene

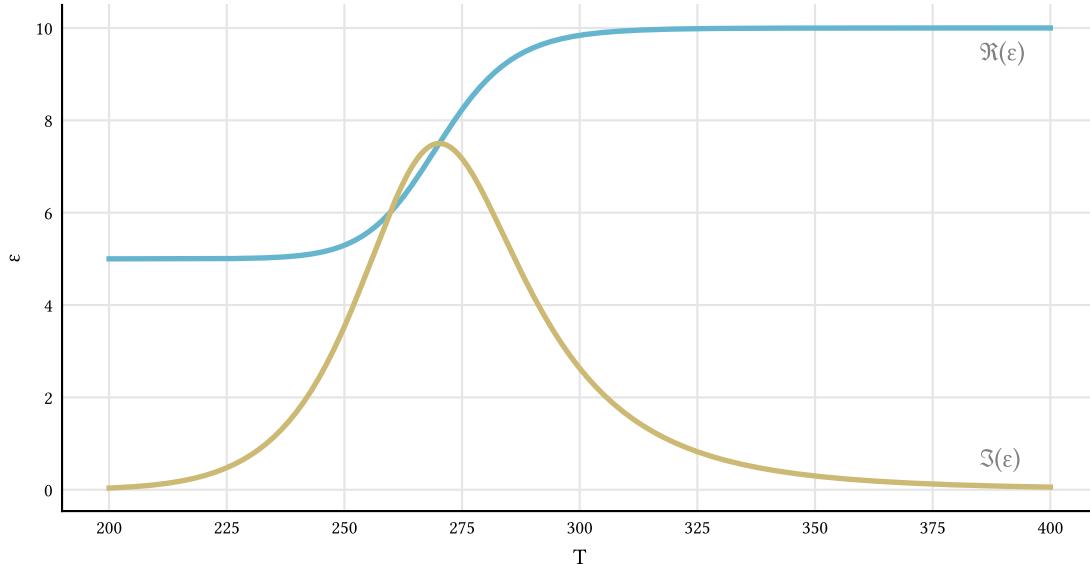
$$\Delta U = 0.40 \text{ eV} \quad (24)$$

Representar $\Re(\epsilon)$ y $\Im(\epsilon)$ para el sólido a 110 kHz. Considerar $A = 5$ y $B = 15$ en la ecuación

$$\epsilon_R + i\epsilon_I = A + \frac{B}{1 - iwt}$$

Deberías encontrar que $\Im(\epsilon)$ excede el 50 % de su valor de pico en el rango de temperaturas entre 250 K y 290 K.

Como puede verse en la figura, la parte imaginaria de ϵ supera el 50 % de su valor entre $T = 251 \text{ K}$ y $T = 293 \text{ K}$. La dependencia con T la da $\tau(T) = e^{\beta\Delta U}/\omega_D$.



³ Es trivial (pero no inmediato) utilizando

$$\Im(z) = \frac{z - \bar{z}}{2i}$$

$$\Re(z) = \frac{z + \bar{z}}{2}$$

1.5

Obtener las relaciones de Kramers-Kronig:

$$\begin{aligned}\chi'(\omega_0) &= \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\omega \chi'' d\omega}{\omega^2 - \omega_0^2} + \chi'(\infty) \\ \chi'' &= -\frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\omega \chi' d\omega}{\omega^2 - \omega_0^2}\end{aligned}$$

donde $\chi'(\omega)$ y $\chi''(\omega)$ son respectivamente las partes real e imaginaria de la susceptibilidad.

Tomamos una función compleja analítica $f(z)$, sobre la que aplicamos la integral de Cauchy:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{f(z)}{z - z_0} dz = \pi i f(z) = \pi i(f_1 + i f_2) = \pi(i f_1 - f_2) \quad (25)$$

$$\begin{aligned}f_1 &= \Re[f(z)] \\ f_2 &= \Im[f(z)]\end{aligned}$$

Además,

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{f(z)}{z - z_0} dz = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{f_1}{z - z_0} dz + i \int_{-\infty}^{\infty} \frac{f_2}{z - z_0} dz \quad (26)$$

Como las ecuaciones (25) y (26) comparten el mismo término a la izquierda, podemos igualar las partes reales e imaginarias, obteniendo las transformadas de Hilbert:

$$f_1 = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{f_2}{z - z_0} dz \quad (27)$$

$$f_2 = \frac{-1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{f_1}{z - z_0} dz \quad (28)$$

Si particularizamos para el caso $\chi(\omega)$ se cumple que $\chi(-\omega) = -\chi(\omega)$, de forma que identificamos $f_1 \rightarrow \chi'(\omega)$ y $f_2 \rightarrow \chi''(\omega)$.

Utilizando (27) para $\chi'(\omega)$, obtenemos

$$\begin{aligned}\chi'(\omega) &= \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\chi''(\omega)}{\omega - \omega_0} d\omega \\ &= \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^0 \frac{\chi''(\omega)}{\omega - \omega_0} d\omega + \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\chi''(\omega)}{\omega - \omega_0} d\omega \\ &= \frac{-1}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\chi''(-\omega)}{\omega + \omega_0} d\omega + \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\chi''(\omega)}{\omega - \omega_0} d\omega \\ &= \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\chi''(\omega)}{\omega + \omega_0} d\omega + \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\chi''(\omega)}{\omega - \omega_0} d\omega \\ &= \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\chi''(\omega) \cdot (2\omega + \omega_0 - \omega_0)}{(\omega + \omega_0)(\omega - \omega_0)} d\omega \\ &= \frac{2 \omega \chi''(\omega)}{\pi \omega^2 - \omega_0^2}\end{aligned} \quad (29)$$

Q.E.D.⁴ La otra relación (parte imaginaria de la susceptibilidad) se puede obtener procediendo igual con χ'' y (28).

⁴ El enunciado tiene un $\chi'(\infty)$ extra, pero me importa entre cero y nada.

1.6 Aplicamos un campo eléctrico en una cámara de vacío en la que se genera una molécula diatómica. Demostrar que la polarización electrónica depende del ángulo entre el eje de la molécula y la dirección del campo eléctrico.

Supongamos que los dos átomos de la molécula diatómica son idénticos, para simplificar el análisis. Un campo externo E_0 causa una redistribución de cargas, que a su vez crea un momento dipolar $\mathbf{p} = \alpha_e E_{local}$. Esta expresión es válida para todos los átomos, con E_{local} escrito como $E_1 + E_2 + E_3$ en la teoría.

En el caso de una molécula diatómica, podemos escribir el campo E_{local} para un átomo como la suma del externo más el de polarización del átomo con el que forma la molécula:

$$\begin{aligned} E_{local} &= E_0 + E_d \\ &= E_0 + k\alpha_e E_{local} \end{aligned} \quad (30)$$

donde k es una constante de proporcionalidad. Obtenemos el momento dipolar \mathbf{p} de cada átomo en función de E_0 :

$$\mathbf{p} = \alpha_e E_{local} = \frac{\alpha_e}{1 - k\alpha_e} E_0 \quad (31)$$

Para cada molécula, $\mathbf{p}_T = 2\mathbf{p}$. La polarización total del gas será

$$\mathbf{P} = \frac{1}{V} \frac{2\alpha_e}{1 - k\alpha_e} E_0 \approx \frac{2\alpha_e}{V} (1 + k\alpha_e) E_0 \quad (32)$$

para $k\alpha_e \ll 1$. Notar que si k es una función del ángulo θ del eje de la molécula con E_0 , \mathbf{P} también lo será. Comprobamos si realmente $k = f(\theta)$ utilizando que el campo dipolar se puede escribir como $E_d = \frac{3(pr)r - r^2 p}{4\pi\epsilon_0 r^5}$ y que $\mathbf{p} = \alpha_e E_{local}$:

$$E_d = \frac{3\alpha_e E_{local} \cos \theta \mathbf{r} - r^2 \alpha_e E_{local}}{4\pi\epsilon_0 r^5} \quad (33)$$

Si $\theta = 0$ (molécula alineada con E_0), empleando que $\mathbf{r} = \mathbf{d} \parallel \mathbf{E}$ en dicho caso, se tiene

$$E_d = k_{\parallel} \alpha_e E_{local} \quad (34)$$

donde $k_{\parallel} = \frac{1}{2\pi\epsilon_0 d^3}$.

Si $\theta = \pi/2$ (molécula perpendicular a E_0), se tiene

$$E_d = k_{\perp} \alpha_e E_{local} \quad (35)$$

donde $k_{\perp} = \frac{-1}{4\pi\epsilon_0 d^3}$.

Notamos que $E_d = k(\theta)\alpha_e E_{local}$, de forma que E_d depende la orientación θ del dipolo, Q.E.D.

El alineamiento completo de las moléculas se logra aplicando un campo eléctrico grande. Bajo esta situación, obtener como cambia el índice de refracción si la luz incidente está polarizada de forma paralela o de forma perpendicular al eje de la molécula. Suponer moléculas diatómicas de longitud d y con α_e similar para cada átomo.

Partimos de la ecuación de Clausius-Mossoti:

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{1}{3\varepsilon_0} \sum N_i \alpha_i = \frac{N\alpha}{3\varepsilon_0} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \quad (36)$$

donde se ha empleado que $n^2 = \varepsilon$. Despejando n y suponiendo $\frac{N\alpha}{3\varepsilon_0} \ll 1$,

$$n = \sqrt{\frac{1 + 2\frac{N\alpha}{3\varepsilon_0}}{1 - \frac{N\alpha}{3\varepsilon_0}}} \approx 1 + \frac{N\alpha}{2\varepsilon_0} \quad (37)$$

de forma que $\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp} = \frac{N}{2\varepsilon_0}(\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp})$. Utilizando $\alpha = 2\alpha_e(1 + k\alpha_e)$ y los valores hallados para k_{\parallel}, k_{\perp} , se obtiene

$$\Delta n = \frac{N}{2\varepsilon_0}(2\alpha_e + 2k_{\parallel}\alpha_e^2 - 2\alpha_e + 2k_{\perp}\alpha_e^2) = \frac{3N\alpha_e^2}{4\pi\varepsilon_0^2 d^3} \quad (38)$$

Este es el principio de las células Kerr.

k

1.7 Aplicamos un voltaje oscilante con amplitud constante en los brazos de un condensador que contiene un dieléctrico polar con tiempo de relajación uniforme. Obtener una expresión para las pérdidas caloríficas en función de la frecuencia y demostrar que el valor máximo de $\Im(\varepsilon)$ se obtiene a una frecuencia en la que las pérdidas caloríficas son justo de la mitad de su valor máximo.

En el marco de la teoría de Debye, asumimos $\alpha_i = \frac{\alpha_0}{1-i\omega\tau}$. Para escribir $\varepsilon = \varepsilon_0(1 + \chi)$ calculamos χ_i en función de las α_i :

$$\chi = \frac{P}{\varepsilon_0 E} = \frac{1}{\varepsilon_0 E} \sum N_j \alpha_j E_{local} \quad (39)$$

donde α_j puede ser la polarizabilidad iónica (α_i) o la electrónica (α_e). Suponiendo un campo local igual al aplicado, podemos cancelar las E de numerador y denominador:

$$\chi = \frac{1}{\varepsilon_0} (N\alpha_i + N\alpha_e) \quad (40)$$

De forma que, finalmente, obtenemos

$$\varepsilon = \varepsilon_0(1 + \chi) = \varepsilon_0 \left(1 + \frac{N\alpha_0}{1 - i\omega\tau} + \frac{N\alpha_e}{\varepsilon_0} \right) \quad (41)$$

Introducimos la constante dieléctrica estática $\varepsilon(0)$ y la de frecuencias ópticas $\varepsilon(\infty)$:

$$\frac{\varepsilon(0)}{\varepsilon_0} = 1 + \frac{\alpha_e N}{\varepsilon_0} + \frac{\alpha_0 N}{\varepsilon_0} \quad (42)$$

$$\frac{\varepsilon(\infty)}{\varepsilon_0} = 1 + \frac{\alpha_e N}{\varepsilon_0} \quad (43)$$

con ellas, escribimos ε como suma de una parte real y una imaginaria:

$$\varepsilon = \frac{\varepsilon(\infty)}{\varepsilon_0} + \frac{1}{\varepsilon_0} \frac{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)}{1 + \omega^2 \tau^2} + i \cdot \frac{1}{\varepsilon_0} \frac{[\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)] \omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (44)$$

La parte de interés es la imaginaria, ya que es la causa del calor disipado, igual a $Q = \omega \Im(\varepsilon)$. Vemos que su máximo ($\frac{d}{d\omega} \Im(\varepsilon) = 0$) ocurre en $\omega^2 \tau^2 = 1$, de forma que la frecuencia del máximo es $1/\tau$. Sustituyendo de vuelta en $\Im(\varepsilon)$, obtenemos

$$\Im(\varepsilon) \Big|_{1/\tau} = \frac{1}{\varepsilon_0} \frac{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)}{2} \quad (45)$$

mientras que el calor disipado alcanza su máximo en $\omega \rightarrow \infty$, debido al factor ω extra:

$$\lim_{\omega \rightarrow \infty} Q = \lim_{\omega \rightarrow \infty} \frac{1}{\varepsilon_0} \frac{\omega^2 \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} [\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)] = \frac{1}{\varepsilon_0} [\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)] \quad (46)$$

De forma que el máximo de $\Im(\varepsilon)$ vale la mitad del máximo calor disipado, Q.E.D (figura 3).

¿Por qué este método no es idóneo para obtener la frecuencia de rejeción?

Porque se ha supuesto que todas las medidas de disipación se han hecho a la misma temperatura. Debido a que el sistema está disipando calor, esto es más falso que las peleas de los power rangers.

1.8 Un plasma a baja presión contiene n electrones libres por unidad de volumen. Demostrar que la constante dieléctrica a frecuencia f es

$$\varepsilon_r = 1 - \frac{ne^2}{4\pi^2 f^2 m \varepsilon_0} \quad (47)$$

Discutir la propagación de la radiación electromagnética a través del plasma en función de la frecuencia.

Un electrón libre bajo un campo eléctrico local $E_{local} = E_0 \sin \omega t$ experimenta una fuerza $-eE_0 \sin \omega t$. La ecuación del movimiento queda como $m\ddot{x} = F$, con x el desplazamiento respecto a la posición de equilibrio. Probamos con una solución $x = x_0 \sin \omega t$, obteniendo

$$x_0 = \frac{eE_0}{m\omega^2} \quad (48)$$

Como el momento dipolar es $p_0 = -ex_0 = \frac{-e^2 E_0}{m\omega^2}$, se tiene una susceptibilidad

$$\chi = \frac{P}{\varepsilon_0 E_0} = \frac{-ne^2 E_0}{m\omega^2} \frac{1}{\varepsilon_0 E_0} = \frac{-ne^2}{\varepsilon_0 m\omega^2} \quad (49)$$

donde se ha empleado $P = np_0$. Empleando $\varepsilon_r = \chi + 1$ y $\omega = 2\pi f$, obtenemos la expresión del enunciado.

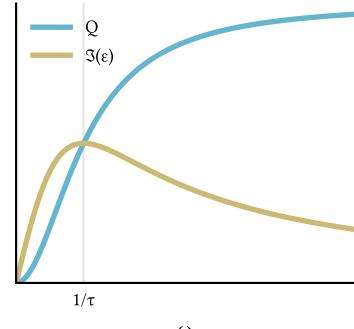


Figura 3: $\Im(\varepsilon)$ alcanza como máximo $Q/2$.

Vemos que para frecuencias muy bajas ε_r es negativa y la radiación se absorbe (n imaginaria). Para frecuencias muy altas, $\varepsilon = 1$ y el plasma transparente a la radiación.

Un metal experimenta un efecto similar por ser equiparable a un gas de electrones; aplicar los resultados previos al caso del sodio y comparar la frecuencia del valor crítico $\varepsilon_R = 0$ con las observaciones experimentales.

Se emplean los datos del sodio⁵, obteniendo $\varepsilon = 0 \rightarrow f = 1.43 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$, que equivale a 2097.9 Å.

⁵ 22.9 g mol^{-1} y $\rho = 968 \text{ kg m}^{-3}$

No hablo con experimentales.

TEMA 2

2.1 Applying Hund's rules, obtain the lowest-lying J-multiplet for ions in a solid for the case of 1 to 9 electron occupancy in a d shell ($\ell = 2$) and 1 to 13 electrons in a f shell ($\ell = 3$). Use spectroscopic notation to give those states.

Each one of Hund's rules gives us a restriction in the spectroscopic term of the lowest lying J-multiplet.



Hund's Rules

FIRST HUND'S RULE: For a given electron configuration, the term with maximum multiplicity has the lowest energy. The multiplicity is equal to $2S + 1$, where $S = \sum_i S_i$ is the total spin angular momentum for all electrons.

This rule implies that we must place the greatest amount possible of electrons in the "empty boxes" (different values of ℓ_z) of the orbital without any partner.

For example, in a p orbital (three boxes), is preferable to have the configuration $\boxed{\downarrow} \boxed{\downarrow} \boxed{}$ than the configuration $\boxed{\downarrow\uparrow} \boxed{} \boxed{}$.

SECOND HUND'S RULE: For a given multiplicity, the term with the largest value of the total orbital angular momentum quantum number L has the lowest energy.

This means that we have to fill the boxes starting by the ones with the greatest ℓ_z .

THIRD HUND'S RULE: For a given term, in an atom with outermost subshell half-filled or less, the level with the lowest value of the total angular momentum quantum number J (where $J = L + S$) lies lowest in energy. If the subshell is more than half-filled, then the lowest-lying level is the one with the greatest J .

Once $S = \sum_i S_i$ (with $S_i \in \pm 1/2$) and $L = \sum_i \ell_z$ are computed, $J = |L \pm S|$, since $J = L \otimes S = \{L + S, \dots, |L - S|\}$ in jumps of 1. If the subshell is half-filled or less, we choose $J = |L - S|$, else we take $J = |L + S|$.

d subshell

To find the spectroscopic terms of each ground state configuration (with n electrons each), we fill the orbitals from the highest ℓ_z to the lowest, trying to keep the maximum possible number of unpaired electrons.

n	$\ell_z =$	2	1	0	-1	-2	$S = \sum s$	$L = \sum \ell_z$	J	
1		↓					1/2	2	3/2	$^2D_{3/2}$
2		↓	↓				1	3	2	3F_2
3		↓	↓	↓			3/2	3	3/2	$^4F_{3/2}$
4		↓	↓	↓	↓		2	2	0	5D_0
5		↓	↓	↓	↓	↓	5/2	0	5/2	$^6S_{5/2}$
6		↑	↓	↓	↓	↓	2	2	4	5D_4
7		↑	↑	↓	↓	↓	3/2	3	9/2	$^4F_{9/2}$
8		↑	↑	↑	↓	↓	1	3	4	3F_4
9		↑	↑	↑	↑	↓	1/2	2	5/2	$^2D_{5/2}$
10		↑	↑	↓	↑	↓	0	0	0	1S_0

Notice how until $n = 5$ included we have $J = |L - S|$ (the subshell is half-filled or less) and from there $J = |L + S|$.

The case $n = 10$ (complete subshell) has been included for completeness.

f subshell

The process is completely identical to the one shown when solving the *d* subshell, but now there is room for 14 electrons and 7 possible ℓ_z values.

n	$\ell_z =$	3	2	1	0	-1	-2	-3	$S = \sum s$	$L = \sum \ell_z$	J	
1		↓							1/2	3	5/2	$^2F_{5/2}$
2		↓	↓						1	5	4	3H_4
3		↓	↓	↓					3/2	6	9/2	$^4I_{9/2}$
4		↓	↓	↓	↓	↓			2	6	4	5I_4
5		↓	↓	↓	↓	↓	↓		5/2	5	5/2	$^6H_{5/2}$
6		↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	2	3	0	7F_0
7		↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	7/2	0	7/2	$^8S_{7/2}$
8		↑	↓	↓	↓	↓	↓	↓	3	3	6	7F_6
9		↑	↑	↓	↓	↓	↓	↓	5/2	5	15/2	$^6H_{15/2}$
10		↑	↑	↑	↓	↓	↓	↓	2	6	8	5I_8
11		↑	↑	↑	↑	↓	↓	↓	3/2	6	15/2	$^4I_{15/2}$
12		↑	↑	↑	↑	↑	↓	↓	1	5	6	3H_6
13		↑	↑	↑	↑	↑	↑	↓	1/2	3	7/2	$^2F_{7/2}$
14		↑	↑	↓	↑	↓	↑	↓	0	0	0	1S_0

This time $J = |L - S|$ was used until $n = 6$ included, from there $J = |L + S|$ was employed.

2.2 Demonstrate that the magnetization of a set of atoms or ions with identical angular momentum J is proportional to the Brillouin function:

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

Según la física estadística, la magnetización de un sistema se puede escribir, usando la esatadística de Boltzmann, como:

$$M = \frac{\sum_J m_J e^{-E_J \beta}}{\sum_J e^{-E_J \beta}} \quad (50)$$

donde $Z = \sum_J e^{-E_J \beta}$ es la función de partición. La energía de un microestado viene dada por:

$$E_J = m_J g \mu_B |\vec{B}| \quad (51)$$

donde $m_J \in [-J, J]$ es la tercera componente del momento angular magnético total. Por tanto, m_J toma $2N + 1$ valores enteros. Realizando el cambio de variable $x = gJ\mu_B \beta$, la magnetización se puede escribir como:

$$M = \frac{\sum_{m_J=-J}^J m_J e^{-xm/J}}{\sum_{m_J=-J}^J e^{-xm/J}} \quad (52)$$

Se puede demostrar que $\frac{\partial}{\partial x} \sum_{m_J} e^{-xm/J} = - \sum_{m_J} \frac{m}{J} e^{-xm/J}$. Esto permite escribir la magnetización como proporcional a la derivada del logaritmo de la función de partición:

$$M \propto \frac{\partial \ln Z}{\partial x} \quad (53)$$

Por tanto, operando para obtener Z explícitamente:

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{m_J=-J}^J e^{-xm/J} = e^{-\left(-\frac{x}{J}\right)J} \sum_{m_J=0}^{2J+1} e^{-xm/J} = e^x \frac{1 - e^{-x(2J+1)/J}}{1 - e^{-x/J}} \\ &= \frac{e^x - e^{-x(2+1/J-1)}}{1 - e^{-x/J}} = \frac{e^x - e^{-x(J+1)/J}}{1 - e^{-x/J}} = \frac{e^{-x/2J} e^{x(1+1/2J)} - e^{-x[(J+1)/J-1/2J]}}{e^{-x/2J} - e^{x/2J}} \\ &= \frac{e^{x(1+1/2J)} - e^{-x[(J+1)/J-1/2J]}}{e^{x/2J} - e^{-x/2J}} = \frac{e^{x(2J+1)/2J} - e^{-x(2J+1)/2J}}{e^{x/2J} - e^{-x/2J}} \\ &= \frac{2 \sinh\left(\frac{(2J+1)x}{2J}\right)}{2 \sinh\left(\frac{x}{2J}\right)} \end{aligned}$$

donde se han usado las propiedades de la serie geométrica. Definiendo $\alpha = (2J + 1)/2J$ y $\gamma = 1/2J$ y sustituyendo en (53):

$$\begin{aligned} M \propto \frac{\partial \ln Z}{\partial x} &= \frac{\alpha \cosh(\alpha x) \sinh(\beta x) - \beta \sinh(\alpha x) \cosh(\beta x)}{\sinh^2(\beta x)} \left(\frac{\sinh(\alpha x)}{\sinh(\beta x)} \right)^{-1} \\ &= \alpha \coth(\alpha x) - \beta \coth(\beta x) \\ &= \left(\frac{2J+1}{2J} x \right) \coth \left(\frac{2J+1}{2J} x \right) - \left(\frac{1}{2J} \right) \coth \left(\frac{x}{2J} \right) \end{aligned}$$

Q.E.D.

2.3 El teorema de Wigner-Eckart establece que los elementos de matriz de cualquier operador vectorial en el espacio de $2J + 1$ dimensiones de autoestados de J^2 y J_z para un valor dado de J es proporcional a los elementos de matriz de J :

$$\langle JLSJ_z | L + g_0 S | JLSJ_z \rangle = g(JLS) \langle JLSJ_z | J | JLSJ_z \rangle$$

donde g es el factor de Landé. Demostrar que

$$g(JLS) = \frac{1}{2}(g_0 + 1) - \frac{1}{2}(g_0 - 1) \frac{L(L+1) - S(S+1)}{J(J+1)}$$

El teorema de la proyección establece que

$$\langle A \rangle = \frac{\langle A \cdot J \rangle}{\langle J^2 \rangle} \langle J \rangle \quad (54)$$

Si tomamos $A = L + g_0 S$ y lo aplicamos a la primera expresión del enunciado, obtenemos

$$\langle L + g_0 S \rangle = \frac{\langle (L) \cdot J \rangle}{\langle J^2 \rangle} \langle J \rangle + \frac{\langle (g_0 S) \cdot J \rangle}{\langle J^2 \rangle} \langle J \rangle = g(JLS) \langle J \rangle \quad (55)$$

de forma que

$$g(JLS) = \frac{\langle L \cdot J \rangle}{\langle J^2 \rangle} + g_0 \frac{\langle S \cdot J \rangle}{\langle J^2 \rangle} \quad (56)$$

Para obtener los valores medios de $L \cdot J$ y $S \cdot J$ los reescribimos en términos de J^2 , L^2 y S^2 :

$$S^2 = (J - L)^2 = J^2 + L^2 - 2J \cdot L \rightarrow J \cdot L = \frac{J^2 + L^2 - S^2}{2} \quad (57)$$

$$L^2 = (J - S)^2 = J^2 + S^2 - 2J \cdot S \rightarrow J \cdot S = \frac{J^2 + S^2 - L^2}{2} \quad (58)$$

En unidades de \hbar^2 , los valores medios son

$$\langle L \cdot J \rangle = \langle J \cdot L \rangle = \dots = \frac{J(J+1) + L(L+1) - S(S+1)}{2} \quad (59)$$

$$\langle S \cdot J \rangle = \langle J \cdot S \rangle = \dots = \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2} \quad (60)$$

sin más que sustituir en los resultados anteriores los valores de los $\langle \zeta^2 \rangle = \zeta(\zeta + 1)$ con ζ igual a J, L o S . Sustituyendo en la expresión de $g(JLS)$ y simplificando, obtenemos el resultado del enunciado.

Notamos varias cosas interesantes⁶:

⁶ </s>

- Para un electron libre se tiene $L = 0, S = J = 1/2$ y se recupera $g(JLS) = g_0$. Conocemos, de la ecuación de Dirac, que $g_0 = 2$.
- En el caso más general habría que considerar el operador $g_L L + g_0 S$, con g_L dando cuenta del acoplamiento entre el campo magnético y el momento angular orbital. En el caso del enunciado, $g_L = 1$, muy usual y válido para protones y electrones. Para neutrones, que no poseen momento magnético orbital por no estar cargados, $g_L = 0$.

2.4 Las funciones propias de un electrón libre 3D con degeneración S vienen dadas por

$$\begin{aligned}\Psi_1 &= xz \cdot f(r) \\ \Psi_2 &= yz \cdot f(r) \\ \Psi_3 &= xy \cdot f(r) \\ \Psi_4 &= (x^2 - y^2) \cdot f(r) \\ \Psi_5 &= (3z^2 - 1) \cdot f(r)\end{aligned}$$

Obtener el splitting del estado fundamental degenerado cuando el electrón está bajo un campo eléctrico de simetría rómbica:

$$V = Ax^2 + By^2 + Cz^2$$

Demostrar el quenching del momento orbital. Discutir utilizando los resultados previos el caso con simetría tetragonal ($A = B$).

Estudiamos como cambian los niveles de energía al aplicar un $V = Ax^2 + By^2 + Cz^2$, quedando el hamiltoniano como $\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + V$. Sus elementos de matriz, que corresponden a los ΔE , serán

$$\mathcal{H}_{ij} = \langle \psi_i | V | \psi_j \rangle = \mathcal{H}_{ji} \quad (61)$$

Muchos elementos son nulos por estar integrándose funciones impares en \mathbb{R}^3 . Esto ocurre para todos los términos *off-diagonal* excepto el $\mathcal{H}_{4,5}$, de forma que la matriz será diagonal excepto por un bloque 2×2 en las filas y columnas 4 y 5.

Las integrales que se obtienen en los \mathcal{H}_{ij} se pueden resumir en tres tipos:

$$\mathcal{H} \sim \begin{pmatrix} \circ & & & & \\ & \circ & & & \\ & & \circ & & \\ & & & \circ & \circ \\ & & & \circ & \circ \end{pmatrix}$$

$$S_1 = \iiint |f(r)|^2 x^4 z^2 dV = \dots = \frac{4\pi}{35} \int_0^\infty |f(r)|^2 r^8 dr \quad (62)$$

$$S_2 = \iiint |f(r)|^2 x^2 y^2 dV = \dots = \frac{4\pi}{15} \int_0^\infty |f(r)|^2 r^6 dr \quad (63)$$

$$S_3 = \iiint |f(r)|^2 z^2 dV = \dots = \frac{4\pi}{3} \int_0^\infty |f(r)|^2 r^4 dr \quad (64)$$

donde se han pasado x, y, z a coordenadas esféricas⁷ para llegar a integrales que sólo dependan de r .

Con ellas podemos expresar de forma concisa los elementos de matriz, notando que

$$\iiint |f(r)|^2 x^2 y^2 z^2 dV = \dots = \frac{4\pi}{105} \int_0^\infty |f(r)|^2 r^8 dr = 1/3 S_1 \quad (65)$$

$$\iiint |f(r)|^2 x^6 dV = \dots = \frac{4\pi}{7} \int_0^\infty |f(r)|^2 r^8 dr = 5 S_1 \quad (66)$$

pasando de nuevo a coordenadas esféricas. Expresemos los términos de la diagonal, el procedimiento el el mismo para todos: expandir la integral de $\langle \Psi_i | V | \Psi_j \rangle$ y ponerla en función de las S_i .

$$\mathcal{H}_{11} = \iiint |f(r)|^2 x^2 z^2 (Ax^2 - By^2 + Cz^2) dV = (A + 1/3B + C) S_1 \quad (67)$$

$$\mathcal{H}_{22} = \dots = (1/3A + B + C) S_1 \quad (68)$$

$$\mathcal{H}_{33} = \dots = (A + B + 1/3C) S_1 \quad (69)$$

$$\mathcal{H}_{44} = \dots = (A + B + 1/3C) 4 S_1 \quad (70)$$

$$\mathcal{H}_{55} = \dots = 9(A + B + 5C) S_1 - 6(A + B + 3C) S_2 + (A + B + C) S_3 \quad (71)$$

falta por calcular el \mathcal{H}_{45} , el único fuera de la diagonal. Se obtiene

$$\mathcal{H}_{45} = 2(A - B)(S_1 - S_2) \quad (72)$$

Para ver los niveles energéticos en este campo, calculamos los autovalores de la matriz. Se tienen tres autovalores triviales ($\mathcal{H}_{11}, \mathcal{H}_{22}, \mathcal{H}_{33}$) por los términos diagonales, y dos no triviales tras diagonalizar la caja 2×2 :

$$\begin{vmatrix} \mathcal{H}_{44} - \lambda & \mathcal{H}_{45} \\ \mathcal{H}_{45} & \mathcal{H}_{55} - \lambda \end{vmatrix} = (\mathcal{H}_{44} - \lambda)(\mathcal{H}_{55} - \lambda) - \mathcal{H}_{45}^2 = 0 \quad (73)$$

obteniendo

$$\Delta E_4 = \frac{\mathcal{H}_{44} + \mathcal{H}_{55} + \sqrt{(\mathcal{H}_{44} - \mathcal{H}_{55})^2 + 4\mathcal{H}_{45}^2}}{2} \quad (74)$$

$$\Delta E_5 = \frac{\mathcal{H}_{44} + \mathcal{H}_{55} - \sqrt{(\mathcal{H}_{44} - \mathcal{H}_{55})^2 + 4\mathcal{H}_{45}^2}}{2} \quad (75)$$

$$\begin{aligned} x &= r \sin \theta \cos \varphi \\ y &= r \sin \theta \sin \varphi \\ z &= r \cos \theta \\ dV &= r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi \end{aligned}$$

Notamos que los ΔE_i son diferentes, lo que indica que el estado fundamental se desdobra en 5 singletes.

En el caso del campo tetragonal, $A = B$ y se obtiene una matriz puramente diagonal

$$\mathcal{H}_{11} = \left(\frac{4}{3}A + C \right) S_1 \quad (76)$$

$$\mathcal{H}_{22} = \left(\frac{4}{3}A + C \right) S_1 \quad (77)$$

$$\mathcal{H}_{33} = \left(2A + \frac{1}{3}C \right) S_1 \quad (78)$$

$$\mathcal{H}_{44} = 4 \left(2A + \frac{1}{3}C \right) S_1 \quad (79)$$

$$\mathcal{H}_{55} = 9(2A + 5C)S_1 - 6(2A + 3C)S_2 + (2A + C)S_3 \quad (80)$$

$$\mathcal{H}_{45} = \mathcal{H}_{54} = 0 \quad (81)$$

Vemos que ahora solo hay tres ΔE_i únicos; se forman dos dobletes y un singlete.

Para estudiar si hay *quenching orbital*, calculamos el valor de $\langle L_z \rangle = \langle -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi} \rangle$, si se anula habrá *quenching*.

Para cada orbital $\langle \Psi_i | L_z | \Psi_i \rangle$ obtenemos un puro de cuidado, pero como las integrales no se hacen, se huelen⁸, con paciencia vemos que se anulan. Por lo tanto, hay quenching orbital para ambos potenciales del problema.



2.5 Un sistema paramagnético de N átomos por unidad de volumen con $L = 0$ y $S = 1/2$ tiene diferentes poblaciones para sus niveles a temperatura T , que se han dividido bajo un campo magnético. Obtener la población de los niveles y la magnetización suponiendo $N = 1 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$, $H = 25 \text{ kOe}$ y $T \in \{300 \text{ K}, 4 \text{ K}\}$.

El momento magnético de un átomo libre es $\mu = -g\mu_0 J$, de $J = L + S = 0 + 1/2 = 1/2$ deducimos que $m_J = \{J, J-1, \dots, -J\} = \pm 1/2$. Por lo tanto,

$$U = -\mu B \in \pm g\mu_B B = \pm \mu_B B \quad (82)$$

empleando los posibles valores de J y $g = 1 + \frac{J(J+1)+S(S+1)-L(L+1)}{2J(J+1)} = 2$. Tenemos dos niveles energéticos, separados una distancia $2\mu_B B$. Hallamos el campo B como

$$B = \mu_0 H = \underbrace{4\pi 1 \times 10^{-7} \text{ N A}^{-2}}_{\mu_0} \underbrace{25 \text{ kOe} \cdot \frac{1000 \text{ A m}^{-1}}{4\pi} \frac{\text{Oe}}{\text{T}}}_{H} = 2.5 \text{ T} \quad (83)$$

In case you are still living in 1930:

Unidad	CGS	SI	Conversión
H	Oe	A m^{-1}	$1 \text{ Oe} = \frac{1000}{4\pi} \text{ A m}^{-1}$
B	Gs	T	$1 \text{ Gs} = 1 \times 10^{-4} \text{ T}$

$$\mu_B = 9.27 \times 10^{-24} \text{ JT}^{-1}$$

de forma que $U \in \pm 2.32 \times 10^{-23} \text{ J}$ sin más que sustituir el valor de μ_B . Obtene-

mos las poblaciones suponiendo una estadística de Boltzmann:

$$\frac{N_{+1/2}}{N} = \frac{e^{-\beta U_{+1/2}}}{e^{-\beta U_{+1/2}} + e^{-\beta U_{-1/2}}} \quad (84)$$

$$\frac{N_{-1/2}}{N} = \frac{e^{-\beta U_{-1/2}}}{e^{-\beta U_{+1/2}} + e^{-\beta U_{-1/2}}} \quad (85)$$

Sustituyendo las temperaturas propuestas, se obtiene

T	$N_{+1/2}$	$N_{-1/2}$
300 K	$4.97 \times 10^{27} \text{ m}^{-3}$	$5.03 \times 10^{27} \text{ m}^{-3}$
4 K	$3.03 \times 10^{27} \text{ m}^{-3}$	$6.97 \times 10^{27} \text{ m}^{-3}$

A temperaturas altas las poblaciones están más equilibradas que a temperatura baja, donde la población de menor energía predomina. Conocidas las poblaciones hallamos la magnetización como

$$M = \Delta N \cdot \mu(N_{-1/2} - N_{+1/2}) \frac{g \mu_B}{2} \frac{S}{1/2} = (N_{-1/2} - N_{+1/2}) \mu_B \quad (86)$$

hallando $M = 556 \text{ JT}^{-1} \text{ m}^{-3}$ a 300 K y $36\,253 \text{ JT}^{-1} \text{ m}^{-3}$ a 4 K. El desequilibrio de las poblaciones a 4 K crea una magnetización notablemente mayor.

2.6 *Demostrar que el diamagnetismo no se puede explicar mediante física clásica. Utiliza la integral de la función de partición y obtenen un valor nulo para la susceptibilidad orbital del gas de electrones.*

Para simplificar los cálculos, supongamos un $\mathbf{B} = B_0 \hat{z}$, de forma que \mathbf{A} es simplemente $\frac{1}{2}\mathbf{B} \times \mathbf{r} = \frac{1}{2}B(-y, x, 0)^T$. Utilizamos el modelo de Drude para tratar el metal como un gas de electrones no interactuantes, de hamiltoniano descomponible:

$$\mathcal{H} = \sum_{j=1}^N \left[\mathbf{p}_j + \frac{e}{c} \mathbf{A}(\mathbf{r}) \right] = \sum_j \mathcal{H}_j \quad (87)$$

El momento magnético total en el eje \hat{z} es $\mu_z = \sum_j \mu_{jz}$. En el espacio V tenemos

$$\begin{aligned} \langle \mu_z \rangle &= \frac{1}{V} \frac{\iint d\mathbf{r}_j d\mathbf{p}_j \mu_z e^{-\beta \mathcal{H}}}{\iint d\mathbf{r}_j d\mathbf{p}_j e^{-\beta \mathcal{H}}} \\ &= \frac{1}{V} \frac{\prod_j \iint d\mathbf{r}_j d\mathbf{p}_j \sum_i \mu_{iz} e^{-\beta \mathcal{H}_j}}{\prod_j \iint d\mathbf{r}_j d\mathbf{p}_j e^{-\beta \mathcal{H}_j}} \end{aligned} \quad (88)$$

donde se ha empleado que $\exp(\beta \mathcal{H}) = \exp(\beta \sum_j \mathcal{H}_j) = \prod_j \exp(\beta \mathcal{H}_j)$.

Empleando que $\mu_{jz} = \frac{-e}{2cB} \mathbf{v}_j \cdot \mathbf{A}$,

$$\langle \mu_z \rangle \propto \prod_j \int d\mathbf{p}_j \mathbf{v}_j \cdot \mathbf{A} e^{-\beta \mathcal{H}_j} \quad (89)$$

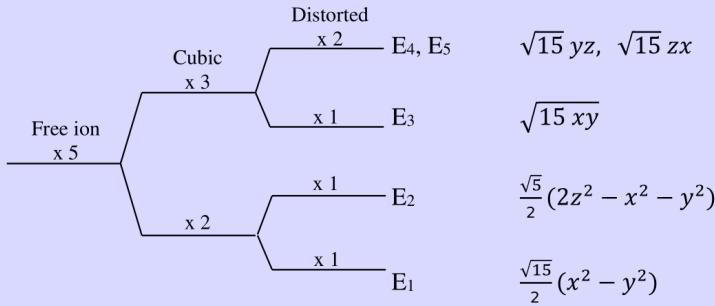
A este resultado se le denota *teorema de Bohr y Van-Leuven*.

Por otro lado, $\dot{\mathbf{r}}_i = \mathbf{v}_i = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{p}_i} \propto -\mathbf{p}_i$, de forma que

$$\langle \mu_z \rangle \propto \int \prod_j d\mathbf{p}_j \mathbf{p}_j e^{-\beta \mathcal{H}_j} \quad (90)$$

Notamos que el hamiltoniano, función par en \mathbf{p}_j , está multiplicado por \mathbf{p}_j , función impar. Por lo tanto, la integral se anula y no existe momento magnético promedio permanente, Q.E.D.

2.7 El ion Cu^{2+} está en el centro de un octaedro de seis moléculas de H_2O . Debido a su influencia los orbitales del estado fundamental sufren splitting por el campo cristalino, como muestra la figura. Obtener la contribución anisotrópica al factor de Landé en función de la constante λ de acople espín-órbita.



En el enunciado original, en lugar de $\frac{1}{2}$ ponía $\frac{1}{z}$. De nada.

El factor de Landé sería simplemente 2, pero el campo cristalino modifica los niveles energéticos. Esta perturbación en la energía se debe a una variación en el factor de *splitting* espectroscópico, que podemos escribir a primer orden de teoría de perturbaciones como

$$g_{ij} = 2(\delta_{ij} - \lambda \Lambda_{ij}) \quad (91)$$

con $i, j \in \{x, y, z\}$ y

$$\Lambda_{ij} = \sum_n \frac{\langle 1 | L_i | n \rangle \langle n | L_j | 1 \rangle}{E_n - E_1} \quad (92)$$

Las funciones de onda $|n\rangle$ están en el enunciado. Comenzamos por calcular elementos de matriz con los L_i . Sin más que sustituir las funciones del enunciado, derivarlas, y tener paciencia, se halla

Recordar que δ_{ij} es la delta de Kronecker.

$$\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \frac{\mathbf{p}}{-i\hbar\nabla} = -i\hbar \begin{vmatrix} \hat{i} & \hat{j} & \hat{k} \\ x & y & z \\ \partial_x & \partial_y & \partial_z \end{vmatrix} = -i\hbar \begin{pmatrix} z\partial_y - y\partial_z \\ x\partial_z + z\partial_x \\ y\partial_x - x\partial_y \end{pmatrix}$$

$$L_x |1\rangle = \dots = -i\hbar |4\rangle \quad (93)$$

$$L_y |1\rangle = \dots = -i\hbar |5\rangle \quad (94)$$

$$L_z |1\rangle = \dots = 2i\hbar |3\rangle \quad (95)$$

El resto de elementos se han de hallar de igual forma. Vemos que las proyec-

ciones sobre los estados de fuera de la diagonal de L_x se anulan:

$$\langle 1|L_x|1\rangle = -i\hbar \langle 1|4\rangle = 0 \quad (96)$$

$$\langle 1|L_x|2\rangle = \langle 2|L_x|1\rangle^* = \dots = 0 \quad (97)$$

$$\langle 1|L_x|3\rangle = \langle 3|L_x|1\rangle^* = \dots = 0 \quad (98)$$

$$\langle 1|L_x|4\rangle = \langle 4|L_x|1\rangle^* = \dots = i\hbar \quad (99)$$

$$\langle 1|L_x|5\rangle = \langle 5|L_x|1\rangle^* = \dots = 0 \quad (100)$$

$$(101)$$

Si calculamos todos los demás elementos de matriz, vemos que los únicos que no se anulan son

$$\langle 5|L_y|1\rangle = -i\hbar \quad (102)$$

$$\langle 3|L_z|1\rangle = 2i\hbar \quad (103)$$

Con todos los bichos calculados, podemos obtener los Λ_{ij} sustituyendo en la ecuación (92). Por ejemplo, para Λ_{xx} :

$$\begin{aligned} \Lambda_{xx} &= \underbrace{\frac{\langle 1|L_x|2\rangle \langle 2|L_x|1\rangle}{E_2 - E_1}}_0 + \underbrace{\frac{\langle 1|L_x|3\rangle \langle 3|L_x|1\rangle}{E_3 - E_1}}_0 + \underbrace{\frac{\langle 1|L_x|4\rangle \langle 4|L_x|1\rangle}{E_4 - E_1}}_{(i\hbar)(-i\hbar)} + \underbrace{\frac{\langle 1|L_x|5\rangle \langle 5|L_x|1\rangle}{E_5 - E_1}}_0 \\ &= \frac{\hbar^2}{E_4 - E_1} \end{aligned} \quad (104)$$

Se obtiene, tras hacer las cuentas, que todos los elementos fuera de la diagonal son nulos. Esto puede preverse, ya que al menos uno de los productos de cada sumando es nulo en los Λ_{ij} , $i \neq j$. Finalmente, hallamos que

$$\Lambda_{xx} = \frac{\hbar^2}{E_4 - E_1} \quad (105)$$

$$\Lambda_{yy} = \frac{\hbar^2}{E_5 - E_1} = \frac{\hbar^2}{E_4 - E_1} = \Lambda_{xx} \quad (106)$$

$$\Lambda_{zz} = \frac{4\hbar^2}{E_3 - E_1} \quad (107)$$

donde se ha usado que $E_4 = E_5$, según el enunciado. Sustituyendo en la expresión de g_{ij} , se obtiene

$$g = 2\mathbb{I} - \begin{pmatrix} \frac{\lambda\hbar^2}{E_4 - E_1} & & \\ & \frac{\lambda\hbar^2}{E_4 - E_1} & \\ & & \frac{4\lambda\hbar^2}{E_3 - E_1} \end{pmatrix} \quad (108)$$

2.8 Demostrar que con un campo \mathbf{H} aplicado en el eje \hat{z} las siguientes expresiones para el potencial vector \mathbf{A} resultan en el mismo valor para el momento magnético de un gas de electrones libres.

$$1. \quad \mathbf{A} = (-\frac{1}{2}Hy, \frac{1}{2}Hx, 0)^T$$

$$2. \quad \mathbf{A} = (-Hy, 0, 0)^T$$

$$3. \quad \mathbf{A} = (0, Hx, 0)^T$$

Apartado 1

Al ser un gas de electrones libres se tiene que $V = 0$. Escribimos su hamiltoniano sustituyendo el \mathbf{A} propuesto:

$$\begin{aligned} \mathcal{H} &= \frac{1}{2m} \left(\mathbf{p} + \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 + \not{V}^0 \\ &= \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + \frac{e\mathbf{p}\mathbf{A}}{mc} + \frac{e^2 A^2}{2mc^2} \\ &= \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + \frac{eH}{2mc} (xp_y - yp_x) + \frac{e^2 H^2}{8mc^2} (x^2 + y^2) \\ &= \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + \frac{eH}{2mc} L_z + \frac{e^2 H^2}{8mc^2} (x^2 + y^2) \\ &= \mathcal{H}_0 + \frac{eH}{2mc} L_z + \frac{p_z^2}{2m} \end{aligned} \quad (109)$$

donde $\mathbf{p} = (p_x \ p_y \ p_z)^T$ y

$$\mathcal{H}_0 = \frac{p_x^2 + p_y^2}{2m} + \frac{e^2 H^2}{8mc^2} (x^2 + y^2) \quad (110)$$

con $\frac{1}{2}m\omega^2 = \frac{e^2 H^2}{8mc^2}$. \mathcal{H}_0 corresponde a un oscilador armónico bidimensional con $\omega = \frac{eH}{2mc}$. Notamos que \mathcal{H}_0 , L_z y p_z comutan entre ellos y definen por completo a \mathcal{H} , formando un CSCO. Les asignamos los números cuánticos

n, m_ℓ, p_z :

Para aliviar la notación, $\Psi_{nm_\ell p_z} \equiv \Psi$.

$$\mathcal{H}_0 \Psi_{nm_\ell p_z} = (n_x + \frac{1}{2} + n_y + \frac{1}{2}) \hbar \omega \Psi_{nm_\ell p_z} = (n+1) \hbar \omega \Psi_{nm_\ell p_z} \quad (111)$$

$$L_z \Psi_{nm_\ell p_z} = \hbar m_\ell \Psi_{nm_\ell p_z} \quad (112)$$

$$p_z \Psi_{nm_\ell p_z} = p_z \Psi_{nm_\ell p_z} \quad (113)$$

Calculamos la energía mediante los valores propios del hamiltoniano:

$$\begin{aligned} \mathcal{H} \Psi &= \mathcal{H}_0 \Psi + \underbrace{\frac{eH}{2mc} L_z \Psi}_{\omega} + \frac{p_z^2}{2m} \Psi \\ &= \left[(n+1) \hbar \omega + m_\ell \hbar \omega + \frac{p_z^2}{2m} \right] \Psi \\ &= \left[(2\eta + 1) \hbar \omega + \frac{p_z^2}{2m} \right] \Psi \\ &= E \Psi \end{aligned} \quad (114)$$

donde se ha definido $2\eta = n + m_\ell$. Notamos que $\eta \in \mathbb{Z}^+$, ya que n, m_ℓ son siempre o pares o impares⁹. Hallamos el momento dipolar mediante

$$\mu = -\frac{\partial E}{\partial H} = \frac{-e}{2mc} \frac{\partial E}{\partial \omega} = \frac{e\hbar}{2mc} (2\eta + 1), \quad \eta \in \mathbb{Z}^+ \quad (115)$$

Como veremos a continuación, en los siguientes apartados se obtiene el mismo resultado.

⁹ Demostración por criterio de autoridad.

Apartado 2

En este caso, el hamiltoniano queda

$$\mathcal{H} = \frac{p}{2m} + \underbrace{\frac{e}{mc}(-p_x Hy) + \frac{e^2}{2mc^2} H^2 y^2}_{V_y} \quad (116)$$

Notamos que x y z son coordenadas cíclicas¹⁰, y por lo tanto la función de ondas se podrá escribir de forma separable como

$$\Psi = \Psi_x \Psi_y \Psi_z = e^{ik_x x} e^{ik_z z} F(y) \quad (117)$$

donde

$$\left(\frac{p_y^2}{2m} - V_y \right) F(y) = E'(y) F(y) \quad (118)$$

siendo $E' = E - p_x^2/2m - p_z^2/2m$. Definimos $y_0 = \frac{cp_x}{eH}$ y sustituímos en la expresión anterior, quedando esta como

$$\begin{aligned} \left(\frac{p_y^2}{2m} + \frac{1}{2} \frac{e^2 H^2}{mc^2} (y - y_0)^2 \right) F(y) &= \left(E' + \frac{p_x^2}{2m} \right) F(y) \\ &= \left(E - \frac{p_z^2}{2m} \right) F(y) \end{aligned} \quad (119)$$

La ecuación es similar a la ecuación de autovalores de un oscilador armónico de frecuencia $\omega_1 = -eH/mc = 2\omega$, con ω la frecuencia del apartado anterior. Su energía es

$$\begin{aligned} E_n &= (n + 1/2)\hbar\omega_1 + \frac{p_z^2}{2m} \\ &= (2n + 1)\hbar\omega + \frac{p_z^2}{2m} \end{aligned} \quad (120)$$

Hallamos finalmente el momento dipolar $\mu = -\frac{\partial E}{\partial H}$, que queda igual que en el apartado anterior tras sustituir $\omega = -eH/mc$ y asociar $\eta \leftrightarrow n$:

$$\mu = (2n + 1) \frac{e\hbar}{2mc} \quad (121)$$

Apartado 3

Es idéntico al anterior, sin más que sustituir $\hat{x} \leftrightarrow \hat{y}$. El oscilador vibra en $x_0 = -cp_y/eH$.

¹⁰ Esto significa que su momento se conserva. El hamiltoniano no depende de ellas

TEMA 3

3.1 Considerando $J = 1/2$ y $g = 2$, demostrar que el calor específico asociado con la magnetización espontánea $M(T)$, con $T \in [0, T_C]$, puede expresarse como

$$C_{sp} = \frac{1}{\mathcal{T}} \frac{\mathcal{M}^2(1 - \mathcal{M}^2)}{\mathcal{T} - (1 - \mathcal{M})^2}$$

donde $\mathcal{M} = M(T)/M(0)$ y $\mathcal{T} = T/T_C$.

Podemos expresar la energía interna de un sistema como

$$U = U_0 - \int_0^M H^i dM \quad (122)$$

empleando la aproximación de campo molecular de Weiss. El campo molecular para el caso $H = 0$ del enunciado (magnetización *espontánea*) será $H^i = \lambda M$; con ello,

$$U = U_0 - \frac{1}{2} \lambda M(T)^2 \quad (123)$$

Como el calor específico viene dado por $C_{sp} = \frac{\partial U}{\partial T}$,

$$C_{sp} = -\frac{1}{2} \lambda \frac{d[M(T)]^2}{dT} \quad (124)$$

Vemos que necesitamos conocer $M(T)$ para efectuar el cálculo. Empleando la teoría de Brillouin del ferromagnetismo, $\mathcal{M} = B_j(\zeta_0)$ con $\zeta_0 = \beta \mu_0 \mu_B \lambda M_s$ en el caso $H = 0$ y sustituyendo J, g . Para dicho caso, la función de Brillouin se simplifica y queda como

$$\mathcal{M} = 2 \coth(2\zeta_0) - \coth(\zeta_0) = \tanh(\zeta_0) \quad (125)$$

De las expresiones para M_0 , ζ_0 y $T_C = \lambda C$ obtenemos¹¹

$$\mathcal{M} = \frac{J+1}{3J} \mathcal{T} \zeta_0 \quad (126)$$

Y de ambas ecuaciones, llegamos a

$$\mathcal{M} = \tanh(\mathcal{M}/\mathcal{T}) \quad (127)$$

$$\coth(2x) = \frac{1}{2} \tanh(x) + \frac{1}{2} \coth(x)$$

¹¹ Consultar la sección sobre teoría de campo medio de Weiss en la parte de teoría.

Ya podemos hallar C_{sp} derivando:

$$C_{sp} = \frac{-1}{2} \lambda \frac{d[M(T)]^2}{dT} = \frac{-M(0)^2}{2T_C} \lambda \frac{d\mathcal{M}^2}{dT} = \frac{-1}{2} N k_B \frac{d\mathcal{M}^2}{dT} \quad (128)$$

sustituyendo los valores de T_C y $M(0)$, además de las J, g del enunciado.

Derivamos \mathcal{M}^2 teniendo en cuenta que $\mathcal{M} = \tanh(\mathcal{M}/T)$, y obtenemos

$$\begin{aligned} \frac{d\mathcal{M}^2}{dT} &= 2\mathcal{M} \frac{\partial \mathcal{M}}{\partial T} = 2 \tanh(\mathcal{M}/T) \left(1 - \tanh^2(\mathcal{M}/T) \right) \left(\frac{\frac{\partial \mathcal{M}}{\partial T} T - \mathcal{M}}{T^2} \right) \\ &= \mathcal{M}(1 - \mathcal{M}^2) \frac{\frac{d\mathcal{M}}{dT} T - \mathcal{M}}{T^2} \end{aligned} \quad (129)$$

Despejando la derivada, obtenemos

$$\frac{d}{dx} \tanh(x) = 1 - \tanh^2(x)$$

$$\frac{d\mathcal{M}}{dT} = \frac{-1}{T} \frac{\mathcal{M}(1 - \mathcal{M}^2)}{\mathcal{T} - (1 - \mathcal{M}^2)} \quad (130)$$

Sustituyendo de vuelta en C_{sp} se obtiene la fórmula del enunciado, Q.E.D.

Demostrar que C_{sp} puede aproximarse cerca de T_C por

$$C_{sp} = \frac{3}{2} \left(3 - \frac{2T_C}{T} \right) N k$$

Expandimos $\mathcal{M}(T) = \tanh(\mathcal{M}/T)$ en serie de Taylor, ya que para $T \rightarrow T_C$ se espera que la imanación desaparezca:

$$\tanh x = x - \frac{1}{3}x^3 + \mathcal{O}(x^3)$$

$$\mathcal{M} = \frac{\mathcal{M}}{T} - \frac{1}{3} \left(\frac{\mathcal{M}}{T} \right)^3 + \mathcal{O}(\mathcal{M}^3) \quad (131)$$

Hallamos \mathcal{M}^2 dividiendo todo entre \mathcal{M} y elevando al cuadrado:

$$\begin{aligned} \mathcal{M} &= \frac{\mathcal{M}}{T} - \frac{1}{3} \frac{\mathcal{M}^3}{T^3} \\ 1 &= \frac{1}{T} - \frac{1}{3} \frac{\mathcal{M}^2}{T^3} \\ \mathcal{T} &= 1 - \frac{1}{3} \frac{\mathcal{M}^2}{T^2} \\ 1 - \mathcal{T} &= \frac{1}{3} \frac{\mathcal{M}^2}{T^2} \\ 3\mathcal{T}^2(1 - \mathcal{T}) &= \mathcal{M}^2 \\ 3(1 - \mathcal{T}) &\approx \mathcal{M}^2 \end{aligned} \quad (132)$$

empleando que como estamos cerca de la temperatura de Curie, $\mathcal{T}^2 = (T/T_C)^2 \approx 1$. Sustituyendo en la expresión exacta de C_{sp} dada en el enunciado se obtiene el resultado propuesto, Q.E.D.

3.2 *Demostrar que la teoría de spin waves no puede explicar el ferromagnetismo en una red bidimensional.*

Las *spin waves* están cuantizadas en magnones, bosones que siguen una distribución de Bose-Einstein:

$$\langle n_k \rangle = \frac{1}{e^{\beta E} - 1} \quad (133)$$

A una temperatura dada, el número de magnones por unidad de volumen viene dado por la integral sobre todas las frecuencias:

$$n = \sum_k n_k = \int_0^\infty D(E) \langle n(E) \rangle dE \quad (134)$$

donde $D(E) = D(\hbar\omega)$ es el número de magnones por unidad de frecuencia y la integral se extiende sobre la primera zona de Brillouin.

En 2D, el número de estados entre k y $k + dk$ (figura 4)

$$D(k) dk = \frac{\text{estados}}{\text{total}} = \frac{2\pi k dk}{(2\pi)^2} \quad (135)$$

En una *spin wave* $E_k = Jk^2a^2$, sin más que despejar $\hbar\omega$ en la relación de dispersión¹² y aproximar $ka \ll 1$. Sustituyendo $k = \sqrt{E_k/Ja^2}$ y $dk = \frac{1}{2}(E_k/Ja^2)^{-1/2} dE_k/Ja^2$ en el lado derecho de la densidad de estados, obtenemos

$$D(E_k) dE_k = \frac{1}{4\pi Ja^2} dE_k \quad (136)$$

Ahora ya podemos resolver la integral de n :

$$n = \int_0^\infty D(E) \langle n(E) \rangle dE = \frac{1}{4\pi Ja^2} \int_0^\infty \frac{1}{e^{\beta E} - 1} dE \quad (137)$$

La integral diverge en el origen. El cambio en la magnetización espontánea debido a las *spin waves* viene dado por

$$\frac{n}{N} = \frac{\Delta M}{M(0)} \quad (138)$$

con N el número de dipolos atómicos del material. Como $n \rightarrow \infty$ necesariamente $M(0) \rightarrow 0$, de forma que no existe magnetismo en 2D, Q.E.D.

3.3 La teoría colectiva (itinerante) del ferromagnetismo considera que la energía de un electrón en una banda 3d parcialmente ocupada viene dada por

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \pm \lambda M \mu_B$$

donde m^* es su masa efectiva. El primer sumando corresponde a la energía cinética y el segundo a la energía de canje en la aproximación de campo molecular.

Encontrar la expresión para la magnetización a $T = 0$ K y las condiciones para $M(T = 0) \neq 0$ y $M = N\mu_B$.

La interacción de canje separa energéticamente los estados con los espines paralelos de los estados con los espines antiparalelos. Como la teoría

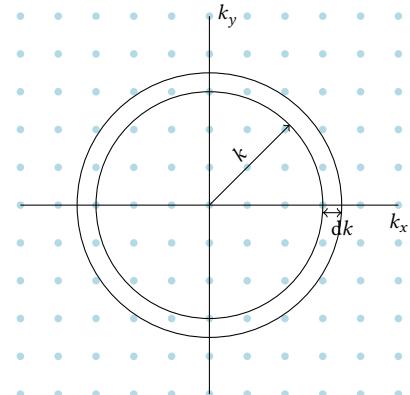


Figura 4: Número de estados en el espacio de k entre dos anillos delimitados por el anillo de radio k y el de radio $k + dk$. El total de estados es $(2\pi)^2$, y el número de estados en el anillo es aproximadamente $2\pi k \times dk$.

¹² ver origen en la parte de teoría

propuesta es para el ferromagnetismo, el estado de menos energía (signo menor) será el de espines paralelos.

La magnetización será proporcional al número de espines paralelos $N_{\uparrow\uparrow}$ menos el de espines antiparalelos $N_{\uparrow\downarrow}$:

$$M = \mu_B(N_{\uparrow\uparrow} - N_{\uparrow\downarrow}) = \mu_B \int \{F[E(k) - \lambda M \mu_B] - F[E(k) - \lambda M \mu_B]\} \frac{C(E)}{2V} dE \quad (139)$$

con F la distribución de Fermi, $E(k) = \frac{\hbar k^2}{2m^*}$, y $C(E)$ la densidad de estados de los electrones:

$$C(E) dE = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} = \sqrt{E} dE \quad (140)$$

A temperatura nula $F = 1$ para $E < \lambda M \mu_B + E_F$ y $F = 0$ para energías superiores. Con ello, podemos poner límites a las integrales:

$$\begin{aligned} M &= \frac{\mu_B}{(2\pi)^2} \left(\frac{2m^*}{\hbar} \right)^{3/2} \left(\int_0^{E_F + \lambda M \mu_B} \sqrt{E} dE - \int_0^{E_F - \lambda M \mu_B} \sqrt{E} dE \right) \\ &= \frac{\mu_B}{6\pi^2} \left(\frac{2m^*}{\hbar} \right)^{3/2} ([E_F + \lambda M \mu_B]^{3/2} - [E_F - \lambda M \mu_B]^{3/2}) \end{aligned} \quad (141)$$

— Faltan las condiciones de las que habla el enunciado —

3.4 La teoría del ferromagnetismo de Vonsovskii-Zener asume que el momento localizado de un ion 3d polariza a los electrones de conducción 4s, los cuales polarizan a otros 3s. Asumir que la interacción 3s–4s viene descrita por una teoría de campo molecular e ignorar las interacciones entre las capas 3s y los electrones 4s. Si la magnetización del ion 3d sigue la ley de Curie demostrar que $T_C = \chi_p C \lambda^2$, donde χ_p es la susceptibilidad de Pauli de los electrones de conducción.

En la teoría de campo medio molecular, aproximamos

$$H_d = \lambda M_s + H \quad (142)$$

$$H_s = \lambda M_d + H \quad (143)$$

Como estamos interesados en la temperatura crítica, utilizaremos $H = 0$.

Asumiendo que la magnetización de los iones d cumple la ley de Curie ($\chi = M/H = C/T$),

$$\frac{M_d}{H_d} = \chi_d = \frac{C}{T} \quad (144)$$

Para los electrones s asumimos en cambio una susceptibilidad de Pauli:

$$\frac{M_s}{H_s} = \chi_s = \chi_p = \frac{3N\mu_B^2}{2k_B T_F} \quad (145)$$

Sustituyendo los campos de Weiss de la primera pareja de ecuaciones en estos dos últimos resultados, se obtiene

$$\begin{cases} TM_d = C\lambda M_s \\ M_s = \chi_p M_d \end{cases} \quad (146)$$

Buscamos una solución para el sistema de ecuaciones. Sustituyendo la primera en la segunda, se obtiene

$$TM_d = C\lambda\chi_p\lambda M_d \quad (147)$$

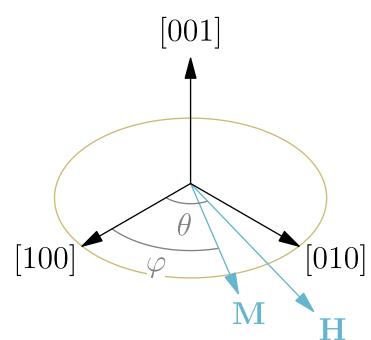
Existe una solución trivial para $M_d, M_s = 0$. Si no son nulas, el sistema tiene solución para

$$T = T_C = C\lambda^2\chi_p \quad (148)$$

Q.E.D.

3.5 Considerar un disco de hierro cristalino, con la superficie en el plano (001), en el que se aplica un campo magnético en el plano (001) con ángulo θ respecto a la dirección [100]. La magnetización resultante M , de un único dominio, tiene un ángulo φ con la dirección [100]. Obtener la condición de equilibrio.

"Bonito para el examen" (sic.)



Notando que la magnetización también estará en el plano (100), tenemos la situación de la figura 6. La energía de anisotropía de un cristal cúbico viene dada por

$$U_k = k_1(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_3^2\alpha_1^2) + k_2\alpha_1^2\alpha_2^2\alpha_3^2 \quad (149)$$

Figura 5: Disco de hierro cortado en el plano (100).

donde α_i son los cosenos de \mathbf{M} con los ejes cristalográficos, que en este caso coinciden con los ejes de coordenadas del dibujo. Se tiene:

$$\begin{aligned}\alpha_1 &= \cos \varphi \\ \alpha_2 &= \sin \varphi \\ \alpha_3 &= \cos 90 = 0\end{aligned}\quad (150)$$

Con estos α_i , la energía de anisotropía queda como

$$U_k = k_1(\cos^2 \varphi \sin^2 \varphi) = \frac{k_1}{8}(1 - \cos 4\varphi) \quad (151)$$

Por otra parte, tenemos la energía magnética del material, calculable como

$$U_H = -\mathbf{M}\mathbf{M} = -MH\cos(\theta - \varphi) \quad (152)$$

En equilibrio no debe haber par de fuerzas. Como éste se define por $\frac{\partial U_T}{\partial \varphi}$, donde $U_T = U_k + U_H$, obtenemos

$$\frac{k_1}{2} \sin 4\varphi = MH\sin(\theta - \varphi) \quad (153)$$

Obtener el par de fuerzas.

Suponemos un campo H muy grande, de forma que $\mathbf{M} = \mathbf{H}$ y por lo tanto $\varphi = \theta$. Las energías quedan como

$$U_k = k_1(\cos^2 \theta \sin^2 \theta) = \frac{k_1}{8}(1 - \cos 4\theta) \quad (154)$$

$$U_H = -HM \quad (155)$$

El par será

$$T = -\frac{\partial(U_k + U_H)}{\partial \theta} = \frac{k_1}{2} \sin 4\theta \quad (156)$$

Obtener el par de fuerzas si el disco se corta con la superficie en el plano (110).

La situación es la de la figura 6; idéntica salvo por que hemos girado 90° en el eje [100] y 45° en el eje [001]. De nuevo, suponemos un campo $\mathbf{H} = \mathbf{B}$.

Notamos que los ejes con los que hay que calcular los cosenos directores no son los mismos, así que giramos $(\alpha_1 \alpha_2 \alpha_3)^T$ junto al sistema con dos matrices de rotación:

$$\boldsymbol{\alpha}' = \begin{pmatrix} \cos 45 & -\sin 45 & 0 \\ \sin 45 & \cos 45 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos 90 & -\sin 90 \\ 0 & \sin 90 & \cos 90 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \varphi \\ 0 \\ \sin \varphi \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} \cos \varphi \\ \cos \varphi \\ \sqrt{2} \sin \varphi \end{pmatrix} \quad (157)$$

Recalculamos la energía de anisotropía:

$$\begin{aligned}U_k &= k_1 \left(\frac{\cos^2 \cos^2}{2} + \frac{2 \cos^2 \theta}{2} \sin^2 \theta \right) + k_2 \frac{\cos^2 \theta}{2} \sin^2 \theta \\ &= \frac{k_1}{4} (\cos^4 \theta + 4 \cos^2 \theta \sin^2 \theta) + \frac{k_2}{2} \cos^2 \theta \sin^2 \theta\end{aligned}\quad (158)$$

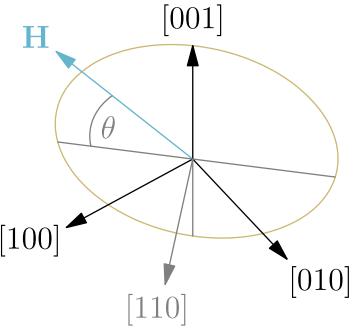


Figura 6: Disco de hierro cortado en el plano (110). Se supone un H suficientemente elevado como para que $\mathbf{M} = \mathbf{H}$.

$$U_H = -MH \quad (159)$$

Y hallamos el par de fuerzas (U_H sigue siendo $-MH$) como

$$\begin{aligned} T = -\frac{\partial U}{\partial \theta} &= \frac{-k_1}{4}(4 \sin \theta \cos^3 \theta - 8 \sin^3 \theta \cos \theta) \\ &- \frac{k_2}{2}(2 \sin \theta \cos^2 \theta - 2 \sin^3 \theta \cos^3 \theta) \end{aligned} \quad (160)$$

3.6

Demostrar que bajo un esfuerzo σ un material ferromagnético verifica

$$\frac{1}{\ell} \left(\frac{\partial \ell}{\partial H} \right) = \left(\frac{\partial M}{\partial \sigma} \right)_H$$

donde ℓ es la longitud del espécimen.

La energía libre de Gibbs se define como

$$\begin{aligned} G &= \mathcal{E} - TS \\ &= U - HM - \sigma \int d\delta \ell - TS \end{aligned} \quad (161)$$

con \mathcal{E} la entalpía, U es la energía interna y S la entropía. A temperatura constante, diferenciamos empleando *heavily* la regla de la cadena

$$\begin{aligned} dG &= dU - HdM - MdH - d\sigma \frac{\delta \ell}{\ell} - \cancel{\sigma d^2 \frac{\delta \ell}{\ell}}^{\sim 0} - TdS \\ &= -MdH - \frac{\delta \ell}{\ell} d\sigma \end{aligned} \quad (162)$$

donde se ha usado que $dU = TdS + HdM$. Como $-dG$ es un diferencial exacto¹³ obtenemos que

$$\left(\frac{\partial M}{\partial \sigma} \right)_H = \frac{1}{\ell} \left(\frac{\partial \ell}{\partial H} \right)_\sigma \quad (163)$$

Q.E.D.

3.7

An electromagnet is designed with an air gap and pole faces geometry in order to optimize the magnetic field produced by the system when magnetised with magnetization M . One of the optimizing configurations is based on the use of truncated cone pole faces with the vertices in the middle of the air gap. Obtain the magnetic field produced in the center of the electromagnet and demonstrate that the cone angle $\theta = 54^\circ 44'$ produces the maximum magnetic field.

From the magnetization M both a surface density and a volume density arise, given by $\rho = \nabla \cdot \mathbf{M}$ and $\sigma = \mathbf{M} \cdot \hat{n}$. The magnetic field H_x in the center of the poles is given by

$$H_x = 2 \iiint \frac{\rho}{r^2} \cos \alpha dV = 2 \iiint \frac{\nabla \cdot \mathbf{M}}{r^2} \cos \alpha dV$$

¹³ En 1D, significaría que se puede definir la integral. En 2D, viene a significar que dado un diferencial $dQ = A dx + B dy$ se cumple que $\frac{\partial^2 Q}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 Q}{\partial y \partial x}$ y en particular

$$\left(\frac{\partial A}{\partial y} \right)_x = \left(\frac{\partial B}{\partial x} \right)_z$$



where the 2 indicates that we are integrating only over one of the pieces and $\alpha \in [-\theta, \theta]$ is the angle subtended with the axis of the piece by the line from the center of the air gap to the dV . We can use the divergence theorem to reduce the previous integral to

$$H_x = 2 \iint \frac{\mathbf{M} \hat{n}}{r^2} \cos \alpha dS$$

where dS spans both S_1 and S_2 (figure 7). We can neglect the rest of the piece because of the rapid fall of H_x with r .

For the surface S_1 , we have $\mathbf{M} \hat{n} = M$ and $r^2 = x^2 / \cos^2 \alpha$, with $dS_1 = 2\pi y dy$ and $y = x \tan \alpha$:

$$\begin{aligned} H_x^{S_1} &= \iint \frac{\mathbf{M} \hat{n}}{r^2} \cos \alpha dS_1 = \iint \frac{M}{x^2} \cos^2 \alpha \cos \alpha dS_1 \\ &= \iint \frac{M}{x^2} \cos^2 \alpha \cos \alpha 2\pi y dy = \int_0^\theta \frac{M}{x^2} \cos^2 \alpha \cos \alpha 2\pi y \frac{x d\alpha}{\cos^2 \alpha} \\ &= 2\pi M \int_0^\theta \frac{1}{x} y \cos \alpha d\alpha = 2\pi M \int_0^\theta \sin \alpha d\alpha = 2\pi M(1 - \cos \theta) \end{aligned}$$

For the surface S_2 , $\mathbf{M} \hat{n} = M \sin \theta$ and $dS_2 = \frac{2\pi \zeta}{\sin \theta} d\zeta$, with $r^2 = \zeta^2 / \sin^2 \theta$ and $\alpha = \theta$.

$$\begin{aligned} H_x^{S_2} &= \iint \frac{\mathbf{M} \hat{n}}{r^2} \cos \alpha dS_2 = \iint \frac{M \sin \theta}{\zeta^2} \sin^2 \alpha \cos \alpha dS_2 \\ &= \int_a^b \frac{M \sin \theta}{\zeta^2} \sin^2 \alpha \cos \alpha \frac{2\pi \zeta}{\sin \theta} d\zeta = \int_a^b \frac{M \sin \theta}{\zeta^2} \sin^2 \theta \cos \theta \frac{2\pi \zeta}{\sin \theta} d\zeta \\ &= 2\pi M \sin^2 \theta \cos \theta \int_a^b \frac{d\zeta}{\zeta} = 2\pi M \sin^2 \theta \cos \theta \log \frac{b}{a} \end{aligned}$$

Adding both integrals and multiplying by the two poles, we obtain

$$H_x = 4\pi M \left(1 - \cos \theta + \sin^2 \theta \cos \theta \log \frac{b}{a} \right)$$

If we neglect the contribution of the flat faces ($1 - \cos \theta$), we find that the maximum of H_x is, like the formulation proposes, $\theta = 54^\circ 44'$. If we don't neglect it, the maximum is a function of a/b .

3.8 Obtener los índices (hkl) para las reflexiones permitidas en una red FCC de MnO , que es antiferromagnético por debajo de $T_N = 122$ K y tiene un tamaño de celda $a = 4.43$ Å.

Las posiciones de los átomos de la red se expresan como

$$\mathbf{r}_j = u_j \mathbf{a}_1 + v_j \mathbf{a}_2 + w_j \mathbf{a}_3 \quad (164)$$

donde los \mathbf{a}_i son los vectores primitivos de la red. En una FCC, tenemos una base dada por

$$(u_j \ v_j \ w_j) \in \{ (0 \ 0 \ 0), (1/2 \ 1/2 \ 0), (1/2 \ 0 \ 1/2), (0 \ 1/2 \ 1/2) \} \quad (165)$$

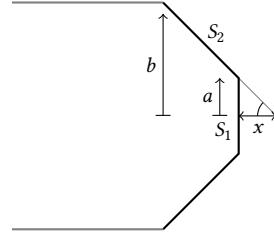


Figura 7: Drawing of one of the truncated cone pieces. The piece's θ angle is shown.

$\zeta \in [a, b]$ is a height from the axis of the piece to the side S_2 .

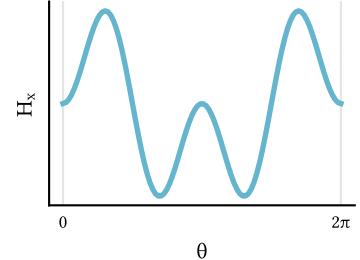


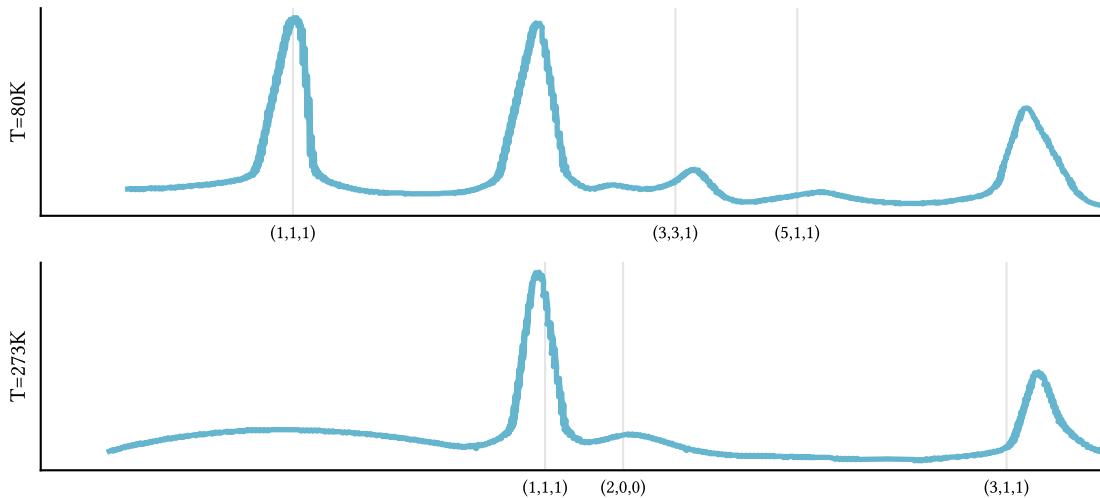
Figura 8: The field H_x has a maximum at $\theta \sim 55^\circ$ if we neglect the flat faces contribution to the field.

Sabiendo que la intensidad de los picos de difracción es proporcional al factor de estructura al cuadrado, tratamos de ver donde éste se anula:

$$\begin{aligned} F(h, k, l) &= \sum_j f_j e^{2\pi i(hu_j + kv_j + lw_j)} \\ &\propto 1 + e^{i\pi(h+k)} + e^{i\pi(h+l)} + e^{i\pi(k+l)} \end{aligned} \quad (166)$$

supuesto $f_{Mn} = f_O$. Sólo es no nulo si los h, k, l son todos pares o impares.

Interpretar los patrones de difracción de neutrones (figura 9) conociendo que se ha utilizado $\lambda = 1.06 \text{ \AA}$.



Partimos de la ley de Bragg, $n\lambda = 2d \sin \theta$. La distancia entre planos de una red cúbica viene dada por $d = 2\pi|G|^{-1} = a^{-1}\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$; sustituyendo d en la ley de Bragg se obtiene

$$\sin \theta = \frac{\lambda}{2a} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (167)$$

donde se ha supuesto $n = 1$. Como podemos comprobar en la figura, a $T = 273 \text{ K}$ (por encima de la temperatura de Neel) se marcan mucho los planos (111), (200) y (311). Que la intensidad de los picos con todos los índices pares sea mucho mayor que la de los picos con todos los índices impares nos indica¹⁴ que f_{Mn} y f_O tienen signos opuestos.

Por debajo de la temperatura de Neel, hipotetizamos una celda unidad el doble de grande que la química, y empleamos $2a$ en lugar de a en la ecuación (167). Con ello, se obtiene que los picos corresponden a un nuevo (111) y a los planos (311) y (511); los picos de la celda química permanecen. Concluimos que la estructura magnética del MnO consiste en láminas (111) paralelas, con todos los espines *up* y *down* de forma alterna.

Figura 9: Patrones de difracción para una red de MnO por encima y debajo de su temperatura de Neel. Se han marcado las predicciones de la ley de Bragg para los planos cristalográficos en el eje x.

¹⁴ Criterio de autoridad.