

Termodinámica y Mecánica Estadística II

Notas de Clase 2002

Sergio A. Cannas

1 Mecánica Estadística de Sistemas Magnéticos

1.1 Mecánica Estadística y Termodinámica de sistemas magnéticos

Consideremos un sistema de N partículas con momento magnético, cuya componente en la dirección de un campo magnético externo \vec{B} viene dada por μ_i , $i = 1, \dots, N$. El Hamiltoniano del sistema viene dado entonces por

$$H = H_0 - B \sum_{i=1}^N \mu_i \quad (1)$$

donde $B = |\vec{B}|$ y H_0 es el Hamiltoniano del sistema en ausencia de campo externo, el cual incluye la energía cinética e interacciones entre partículas. Vamos a analizar la mecánica estadística de este sistema en el ensamble canónico. Tenemos que

$$\rho = \frac{1}{Z} e^{-\beta H} = \frac{1}{Z} \exp \left[-\beta \left(H_0 - B \sum_{i=1}^N \mu_i \right) \right] \quad (2)$$

con

$$Z = \text{Tr } e^{-\beta H} = \text{Tr } \exp \left[-\beta \left(H_0 - B \sum_{i=1}^N \mu_i \right) \right] \quad (3)$$

Sea

$$M \equiv \left\langle \sum_{i=1}^N \mu_i \right\rangle = \frac{1}{Z} \text{Tr} \left[\left(\sum_{i=1}^N \mu_i \right) e^{-\beta H} \right] \quad (4)$$

la magnetización total del sistema. La entropía del sistema viene dada por

$$S = -k_B \text{Tr } \rho \ln \rho \quad (5)$$

reemplazando la expresión (2) tenemos que

$$S = \frac{1}{T} \langle H \rangle + k_B \ln Z \quad (6)$$

de donde podemos definir la función

$$F(T, B, V, N) \equiv -k_B T \ln Z(T, B, V, N) = \langle H \rangle - TS \quad (7)$$

Para un sistema de partículas *no magnéticas* la función (7) corresponde a la *energía libre de Helmholtz*, esto es, a la transformada de Legendre de la energía con respecto a la entropía. A que potencial termodinámico (energía libre) corresponde F en el caso magnético? Un error frecuente consiste en definir la

energía interna como $U = \langle H \rangle$, con lo cual tendríamos que $F = U - TS$. Esta forma indicaría que F es también en este caso la energía libre de Helmholtz. No obstante, un rápido análisis nos muestra que esta definición es inconsistente. La energía libre de Helmholtz tiene como variables naturales la temperatura y todas las variables extensivas del sistema, excepto la entropía. Sin embargo la función (7) depende del campo magnético B (parámetro intensivo) en lugar de M , que es la variable magnética extensiva. La inconsistencia proviene de la definición incorrecta de la energía interna. La misma no debe incluir términos de interacción con los reservorios externos, en este caso el de campo magnético. La definición correcta es entonces

$$U \equiv \langle H_0 \rangle \quad (8)$$

Con esta definición tenemos que

$$F(T, B, V, N) = U - TS - BM \quad (9)$$

que tiene la forma de una transformada de Legendre de U con respecto a S y M . En otras palabras, esta función correspondería al análogo de la energía libre Gibbs para los sistemas magnéticos. Veamos si esto es consistente. Sabemos que

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{B, V, N} \quad (10)$$

ya que esta ecuación es la misma que para el caso de una gas. Si nuestra interpretación es correcta debe cumplirse también que

$$M = - \left(\frac{\partial F}{\partial B} \right)_{T, V, N} \quad (11)$$

De la Ec.(7) tenemos que

$$- \left(\frac{\partial F}{\partial B} \right)_{T, V, N} = k_B T \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial B} \right)_{T, V, N} \quad (12)$$

$$= \frac{1}{Z} \text{Tr} \left\{ \sum_{i=1}^N \mu_i \exp \left[-\beta \left(H_0 - B \sum_{i=1}^N \mu_i \right) \right] \right\} \quad (13)$$

$$= \left\langle \sum_{i=1}^N \mu_i \right\rangle \quad (14)$$

de donde (11) es correcta. En el caso de trabajar en el ensamble gran canónico la energía libre que se obtiene resulta la transformada de Legendre de la energía interna con respecto a S , M y $\langle N \rangle$.

Finalmente la susceptibilidad magnética a campo nulo se define como

$$\chi_0 \equiv \frac{1}{V} \left(\frac{\partial M}{\partial B} \right)_{T, V, N} \Big|_{B=0} \quad (15)$$

Así, para campos débiles tenemos que

$$M/V \approx \chi_0 B.$$

De las Ecs.(3) y (4) tenemos que

$$\left(\frac{\partial F}{\partial B}\right)_{T,V,N} = -\frac{\beta}{Z^2} \text{Tr} \left[\left(\sum_{i=1}^N \mu_i \right) e^{-\beta H} \right] \frac{\partial Z}{\partial B} + \frac{\beta}{Z} \text{Tr} \left[\left(\sum_{i=1}^N \mu_i \right)^2 e^{-\beta H} \right] \quad (16)$$

$$= \beta \left\langle \left(\sum_{i=1}^N \mu_i \right)^2 \right\rangle - \frac{\beta}{Z^2} \left(\text{Tr} \left[\left(\sum_{i=1}^N \mu_i \right) e^{-\beta H} \right] \right)^2 \quad (17)$$

$$= \beta \left[\left\langle \left(\sum_{i=1}^N \mu_i \right)^2 \right\rangle - M^2 \right] \quad (18)$$

Asi

$$\chi_0 = \frac{1}{k_B T V} \left[\left\langle \left(\sum_{i=1}^N \mu_i \right)^2 \right\rangle - M^2 \right]_{B=0} \quad (19)$$

Este resultado es un caso particular de lo que se conoce como *Teorema de Fluctuación-Disipación*, el cual establece que la respuesta de una cantidad macroscópica a una perturbación externa pequeña (esto es, χ_0 como respuesta al campo externo B) es proporcional a las fluctuaciones de dicha cantidad en equilibrio en ausencia de la perturbación. La expresión anterior, por otra parte, es de gran utilidad en el calculo de χ_0 mediante simulaciones numéricas.

1.2 Magnetismo en medios materiales

Las propiedades magnéticas de la materia macroscópica están determinadas casi exclusivamente por los momentos magnéticos de los electrones de los átomos constituyentes. Los momentos magnéticos nucleares son del orden de mil veces más débiles que los de los electrones y por lo tanto pueden despreciarse. Así, los diferentes comportamientos magnéticos que se observan en la materia están estrechamente relacionados con la estadística de Fermi y por lo tanto con el principio de exclusión de Pauli. En muchos materiales estos momentos magnéticos presentan una fuerte interacción entre ellos. Esto da origen a diferentes tipos de propiedades magnéticas, siendo las más comunes el ferromagnetismo y el antiferromagnetismo.

Por otra parte, aún en el caso de espines débilmente interactuantes, en presencia de campos magnéticos externos los electrones presentan dos efectos diferentes: (a) movimiento en órbitas cuantizadas normales al campo magnético, las cuales generan acoplamientos entre los momentos angulares orbitales y el campo; (b) los espines electrónicos tienden a alinearse con el campo externo. El primer efecto da lugar al *diamagnetismo* (esto es, sistemas para los cuales $\chi < 0$) mientras que el segundo da lugar al *paramagnetismo*. Vamos a estudiar estos efectos por separado, comenzando con el *diamagnetismo* y fenómenos relacionados.

1.2.1 Diamagnetismo de Landau

El fenómeno de diamagnetismo está relacionado con la interacción entre el campo externo y el momento magnético asociado con el momento angular **orbital** de los electrones. Así, de momento vamos a ignorar el spin de los electrones así como también la interacción entre ellos. El Hamiltoniano de una partícula de carga $-e$ y masa m en presencia de un campo magnético \vec{B} está dado por la expresión:

$$H = \frac{1}{2m} \left(\vec{p} + \frac{e}{c} \vec{A} \right)^2 \quad (20)$$

donde \vec{A} es el potencial vector asociado con el campo y c es la velocidad de la luz.

En el contexto de la mecánica clásica la presencia del campo externo en este caso no tiene ninguna influencia sobre las propiedades termodinámicas. Podemos ver fácilmente esto si escribimos la función partición para una partícula en el espacio de las fases clásico:

$$Z_1 = \int d^3r \int d^3p \exp \left[-\frac{\beta}{2m} \left(\vec{p} + \frac{e}{c} \vec{A} \right)^2 \right] \quad (21)$$

La transformación $\vec{p} \rightarrow \vec{p} + (e/c)\vec{A}$ es canónica y por lo tanto tiene determinante uno. Así la función de partición es equivalente a la del gas ideal clásico y por lo tanto no hay diamagnetismo. Esto es fácil de interpretar. El movimiento clásico de una partícula cargada en un campo externo uniforme consiste de órbitas periódicas de frecuencia constante en el plano perpendicular al campo y movimiento uniforme en la dirección del campo. Dichas órbitas presentan un momento angular orbital bien definido, y por lo tanto un momento magnético asociado. No obstante, dado que estamos sumando sobre todas las posibles trayectorias, para cada órbita existirá otra con momento magnético en la dirección opuesta con igual probabilidad. Así, todos los momentos magnéticos se cancelan en el promedio y el sistema tiene siempre magnetización cero.

El diamagnetismo es por lo tanto un fenómeno puramente cuántico. Necesitamos entonces encontrar las soluciones de la Ec. de Schrödinger independiente del tiempo correspondiente al Hamiltoniano (20).

Vamos a considerar un campo magnético externo \vec{B} en la dirección del eje z . La invariancia de gauge nos da libertad de elegir de distintas maneras el potencial vector. Vamos a elegir:

$$A_x = -By \quad A_y = A_z = 0$$

El Hamiltoniano (20) toma entonces la forma

$$H = \frac{1}{2m} \left\{ [p_x - (eB/c)y]^2 + p_y^2 + p_z^2 \right\} \quad (22)$$

Podemos resolver la ecuación de Schrödinger proponiendo para la función de onda la siguiente forma:

$$\psi(x, y, z) = e^{i(k_x x + k_z z)} f(y) \quad (23)$$

Tenemos que

$$H e^{i(k_x x + k_z z)} f(y) = \frac{1}{2m} \left\{ [\hbar k_x - (eB/c)y]^2 + p_y^2 + \hbar^2 k_z^2 \right\} e^{i(k_x x + k_z z)} f(y). \quad (24)$$

Así, la ecuación de Schrödinger $H\psi = \epsilon\psi$ nos queda

$$\left[\frac{1}{2m} p_y^2 + \frac{1}{2} m \omega_0^2 (y - y_0)^2 \right] f(y) = \epsilon' f(y) \quad (25)$$

donde $\epsilon' = \epsilon - \hbar^2 k_z^2 / 2m$, $\omega_0 = eB/mc$ e $y_0 = (\hbar c / eB) k_x$. Vemos que $f(y)$ satisface la ecuación de un oscilador armónico cuya frecuencia ω_0 es igual a la frecuencia de Larmor clásica, esto es, la frecuencia de rotación de una partícula clásica cargada en un campo magnético uniforme. Los autovalores de energía son entonces

$$\epsilon(k_z, n) = \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m} + \hbar \omega_0 \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad (26)$$

donde $n = 0, 1, \dots$. Estos autovalores se conocen como **niveles de Landau**. Si consideramos que el gas está contenido en una caja cúbica de lado L con condiciones de contorno periódicas entonces $k_{x,z} = 2\pi n_{x,z} / L$, $n_{x,z} = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$. Notemos que los niveles de Landau no dependen de k_x y por lo tanto tendrán una degeneración igual al número de autovalores permitidos de k_x . Dado que y_0 depende de k_x los autovalores permitidos de k_x serán aquellos tales que $0 < y_0 < L$, esto es

$$0 < n_x < \frac{eB}{\hbar c} L^2$$

Así, $g = (eB/\hbar c) L^2$ es la degeneración de los niveles de Landau. La dependencia de la degeneración en L^2 nos dice que esta es sumamente alta, aún para campos débiles. De esta manera podemos construir nuevas autofunciones para cada nivel de Landau combinando las soluciones obtenidas para un mismo nivel. Podemos pensar también que obtenemos estas nuevas soluciones jugando con la invariancia de gauge. En particular, pueden construirse soluciones que son a la vez autoestados de la componente del momento angular orbital en la dirección del campo. Estas soluciones por lo tanto, corresponden a la cuantización de las órbitas circulares clásicas (en realidad son espirales, si tomamos en cuenta el movimiento uniforme independiente en la dirección z).

La función gran partición es entonces

$$\mathcal{Z} = \prod_l \left(1 + z e^{-\beta \epsilon_l} \right) \quad (27)$$

donde l denota ahora el conjunto de números cuánticos $l = (k_z, n, n_x)$. Dado que la energía ϵ_l no dependen de n_x tenemos que

$$\mathcal{Z} = \prod_{k_z, n} \left(1 + z e^{-\beta \epsilon(k_z, n)} \right)^g \quad (28)$$

$$\ln \mathcal{Z} = g \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{k_z=-\infty}^{\infty} \ln \left(1 + z e^{-\beta \epsilon(k_z, n)} \right) \quad (29)$$

En el límite termodinámico $L \rightarrow \infty$

$$\ln \mathcal{Z} = \frac{gL}{\pi\hbar} \sum_{n=0}^{\infty} \int_0^{\infty} \ln \left(1 + ze^{-\beta\epsilon(p,n)} \right) dp \quad (30)$$

donde

$$\epsilon(p, n) = \frac{p^2}{2m} + \hbar\omega_0 \left(n + \frac{1}{2} \right)$$

y el potencial gran canónico resulta

$$\Omega = - \frac{gLk_B T}{\pi\hbar} \sum_{n=0}^{\infty} \int_0^{\infty} \ln \left(1 + ze^{-\beta\epsilon(p,n)} \right) dp \quad (31)$$

Para el número de partículas tenemos

$$\langle N \rangle = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_{T,B,V} = \frac{gL}{\pi\hbar} \sum_{n=0}^{\infty} \int_0^{\infty} \frac{1}{(z^{-1}e^{\beta\epsilon(p,n)} + 1)} dp \quad (32)$$

Límite de altas temperaturas

Para $T \rightarrow \infty$ ($\beta \rightarrow 0$) tenemos que $z \rightarrow 0$, ya que $\langle N \rangle$ tiene que mantenerse finito. Desarrollando entonces la Ec.(31) en potencias de z tenemos que

$$\Omega(T, B, V) = - \frac{gLk_B T z}{\pi\hbar} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta\hbar\omega_0(n+1/2)} \int_0^{\infty} e^{-\beta p^2/2m} dp \quad (33)$$

$$= - \frac{gLk_B T z}{\lambda_T} e^{-\beta\hbar\omega_0/2} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta\hbar\omega_0 n} \quad (34)$$

donde

$$\lambda_T = \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{mk_B T}} \quad (35)$$

$$\Omega(T, B, V) = - \frac{gLk_B T z}{\lambda_T} \frac{e^{-\beta\hbar\omega_0/2}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega_0}} = - \frac{V k_B T z}{2\lambda_T} \frac{eB}{\hbar c} \frac{1}{\sinh(\beta\mu_0 B)} \quad (36)$$

donde

$$\mu_0 \equiv \frac{\hbar e}{2mc}$$

es el magnetón de Bohr. El número medio de partículas resulta entonces

$$\langle N \rangle = \frac{V z}{2\lambda_T} \frac{eB}{\hbar c} \frac{1}{\sinh(\beta\mu_0 B)} \quad (37)$$

La magnetización resulta

$$M = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial B} \right)_{T,V,\mu} \quad (38)$$

$$= \frac{V k_B T z}{2 \lambda_T} \frac{e}{\hbar c} \left\{ \frac{1}{\sinh(\beta \mu_0 B)} - B \beta \mu_0 \frac{\cosh(\beta \mu_0 B)}{\sinh^2(\beta \mu_0 B)} \right\} \quad (39)$$

$$= k_B T \frac{\langle N \rangle}{B} \left[1 - \frac{\beta B \mu_0}{\tanh(\beta \mu_0 B)} \right] \quad (40)$$

$$= -\mu_0 \langle N \rangle \mathcal{L}(\beta \mu_0 B) \quad (41)$$

donde

$$\mathcal{L}(x) \equiv \coth(x) - \frac{1}{x}$$

se conoce como función de Langevin. Del desarrollo en serie potencias

$$\coth(x) = \frac{1}{x} + \frac{x}{3} - \frac{x^3}{45} + \dots$$

vemos que $\mathcal{L}(x) \sim x/3$ para $x \ll 1$. Así, a altas temperaturas y campos débiles tenemos que

$$M = - \frac{\langle N \rangle \mu_0^2 B}{3 k_B T} \quad (42)$$

de donde finalmente la susceptibilidad resulta

$$\chi_0 = - \frac{\mu_0^2 \rho}{3 k_B T} \quad (43)$$

esto es, la magnetización resulta opuesta al campo externo. Notemos que el diamagnetismo, aún siendo un efecto de origen cuántico, se manifiesta a altas temperaturas.

Límite de bajas temperaturas: efecto De Haas - Van Alphen

A bajas temperaturas no hay diamagnetismo, pero aparece otro fenómeno asociado con los niveles de Landau: en ciertos sólidos la magnetización presenta un comportamiento oscilatorio al variar el campo externo. Este fenómeno fue medido por primera vez en 1931 por W. J. De Haas y P. M. Van Alphen. La descripción correcta del efecto involucra la resolución de la Ec. de Schrödinger para una partícula en un potencial periódico en presencia de campo magnético externo, lo que constituye un problema matemático sumamente complicado. Podemos, no obstante, tener una idea cualitativa del fenómeno mediante un modelo simplificado de un gas bidimensional de electrones no interactuantes, en presencia de campo, esto es, nuestro modelo anterior pero despreciando los movimientos en la dirección z . Además, vamos a considerar el caso $k_B T \ll \hbar \omega_0$, de manera que podemos asumir $T = 0$. El problema se reduce entonces al cálculo del estado fundamental.

La idea básica por detrás del fenómeno es la siguiente: la degeneración de los niveles de Landau es independiente del nivel de energía y depende de la intensidad del campo externo. Para un campo suficientemente grande todas las partículas se encontrarán en el nivel de menor energía. Si disminuimos el campo, a partir de cierto valor dicho nivel no podrá alojar todas las partículas y algunas se verán forzadas a saltar a niveles de mayor energía. Esto producirá cambios en las propiedades magnéticas del sistema.

Podemos escribir los niveles de Landau y su degeneración de la siguiente manera

$$\epsilon(n) = 2\mu_0 B \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad (44)$$

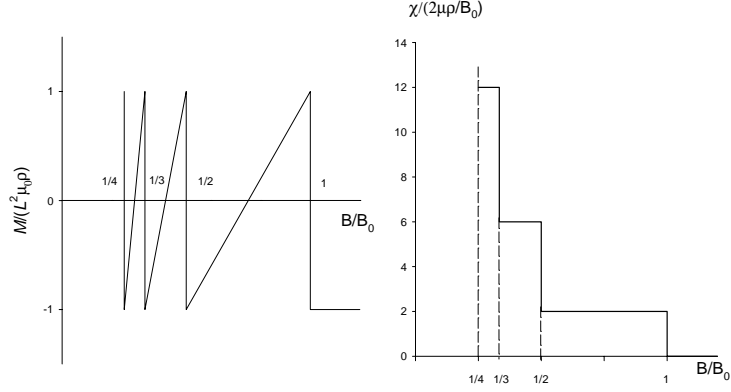


Figura 1: Efecto De Haas - Van Alphen.

$$g = NB/B_0 \quad B_0 = \rho hc/e \quad (45)$$

donde $\rho = N/L^2$. El campo B_0 es el valor de B por encima del cual un único nivel puede alojar a las N partículas.

Si $B/B_0 > 1$ todas las partículas se encontrarán en el menor nivel de Landau $n = 0$ y la energía del estado fundamental será

$$E_0 = N\mu_0 B \quad (46)$$

Si $B/B_0 < 1$ entonces algunas de las partículas ocuparán niveles de mayor energía. Por ejemplo, si $1/2 < B/B_0 < 1$, el nivel $n = 0$ estará lleno y el nivel $n = 1$ parcialmente ocupado. Para $B/B_0 = 1/2$ la degeneración de un nivel será igual a la mitad de partículas. Así, para $B/B_0 < 1/2$ los dos niveles inferiores estarán completos y el nivel con $n = 2$ estará parcialmente ocupado.

Supongamos que B es tal que todos los niveles hasta $n = k$ se encuentran completos y el $n = k + 1$ esta parcialmente ocupado. La condición para B es

$$(k+1)g < N < (k+2)g \quad (47)$$

ó

$$\frac{1}{(k+2)} < \frac{B}{B_0} < \frac{1}{(k+1)} \quad (48)$$

Para B en este intervalo tenemos

$$E_0 = g \sum_{i=0}^k \epsilon(i) + [N - (k+1)g] \epsilon(k+1) \quad (49)$$

Reemplazando las Ecs.(44) y (45) tenemos, luego de cierta álgebra,

$$\frac{E_0}{N} = \mu_0 B \left[2k + 3 - (k+1)(k+2) \left(\frac{B}{B_0} \right) \right] \quad (50)$$

Introduciendo el parámetro

$$x \equiv \frac{B}{B_0}$$

podemos resumir

$$\frac{E_0(B)}{N} = \begin{cases} \mu_0 B_0 x & x > 1 \\ \mu_0 B_0 x [2k + 3 - (k + 1)(k + 2)x] & \frac{1}{k+2} < x < \frac{1}{k+1}, \quad k = 0, 1, \dots \end{cases} \quad (51)$$

La magnetización por unidad de área y la susceptibilidad magnéticas resultan entonces

$$\frac{M}{L^2} = -\rho \left(\frac{\partial(E_0/N)}{\partial B} \right)_{L,N} = \begin{cases} -\mu_0 \rho & x > 1 \\ \mu_0 \rho [2(k + 1)(k + 2)x - (2k + 3)] & \frac{1}{k+2} < x < \frac{1}{k+1}, \quad k = 0, 1, \dots \end{cases} \quad (52)$$

$$\chi = \rho \left(\frac{\partial(M/L^2)}{\partial B} \right)_{L,N} = \begin{cases} 0 & x > 1 \\ 2\mu_0 \rho / B_0 (k + 1)(k + 2) & \frac{1}{k+2} < x < \frac{1}{k+1}, \quad k = 0, 1, \dots \end{cases} \quad (53)$$

y se muestran en la Fig.1