

7. Mecánica Estadística de Sistemas Magnéticos

7.1. 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

$$H = H_0 - B \sum_{i=1}^N \mu_i \quad (379)$$

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

$$\rho = \frac{1}{Z} e^{-\beta H} = \frac{1}{Z} \exp \left[-\beta \left(H_0 - B \sum_{i=1}^N \mu_i \right) \right] \quad (380)$$

con

$$Z = \text{Tr } e^{-\beta H} = \text{Tr } \exp \left[-\beta \left(H_0 - B \sum_{i=1}^N \mu_i \right) \right] \quad (381)$$

Sea

$$M \equiv \left\langle \sum_{i=1}^N \mu_i \right\rangle = \frac{1}{Z} \text{Tr} \left[\left(\sum_{i=1}^N \mu_i \right) e^{-\beta H} \right] \quad (382)$$

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

$$S = -k_B \text{Tr } \rho \ln \rho \quad (383)$$

reemplazando la expresión (380) tenemos que

$$S = \frac{1}{T} \langle H \rangle + k_B \ln Z \quad (384)$$

de donde podemos definir la función

$$F(T, B, V, N) \equiv -k_B T \ln Z(T, B, V, N) = \langle H \rangle - TS \quad (385)$$

Para un sistema de partículas *no magnéticas* la función (385) 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? La primera tendencia es 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 transformada de Legendre de la energía respecto de la entropía. No obstante, un rápido análisis nos muestra que esta definición es inconsistente. La transformada de Legendre de la energía respecto de la entropía tiene como variables naturales la temperatura y todas las restantes variables extensivas del sistema. Sin embargo la función (385) depende del campo magnético B (parámetro intensivo) en lugar de M , que es la variable magnética extensiva. Una formulación consistente con el formalismo termodinámico puede obtenerse definiendo

$$U \equiv \langle H_0 \rangle \quad (386)$$

Con esta definición tenemos que

$$F(T, B, V, N) = U - TS - BM \quad (387)$$

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

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{B, V, N} \quad (388)$$

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

$$M = - \left(\frac{\partial F}{\partial B} \right)_{T, V, N} \quad (389)$$

De la Ec.(385) tenemos que

$$- \left(\frac{\partial F}{\partial B} \right)_{T, V, N} = k_B T \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial B} \right)_{T, V, N} \quad (390)$$

$$= \frac{1}{Z} \text{Tr} \left\{ \sum_{i=1}^N \mu_i \exp \left[-\beta \left(H_0 - B \sum_{i=1}^N \mu_i \right) \right] \right\} \quad (391)$$

$$= \left\langle \sum_{i=1}^N \mu_i \right\rangle \quad (392)$$

de donde (389) es correcta. De hecho, si consideramos un sistema descrito por el Hamiltoniano H_0 en contacto con un reservorio de temperatura y de magnetización constante (campo magnético externo B), la aplicación del principio variacional de Gibbs nos lleva a la expresión (381) para la función partición. Esto nos llevaría a un ensamble diferente. Sin embargo, resulta habitual considerar que el Hamiltoniano del sistema es (379) y trabajarlo en el ensamble canónico. En lo que sigue adoptaremos este último punto de vista, pero conviene tener conocimiento de esta diferencia sutil, ya que en circunstancias muy particulares puede llevar a errores.

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

$$\chi_0 \equiv \frac{1}{V} \left(\frac{\partial M}{\partial B} \right)_{T, V, N} \Big|_{B=0} \quad (393)$$

Así, para campos débiles tenemos que

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

De las Ecs.(381) y (382) tenemos que

$$\left(\frac{\partial M}{\partial B} \right)_{T, V, N} = -\frac{\beta}{Z^2} \text{Tr} \left[\left(\sum_{i=1}^N \mu_i \right) e^{-\beta H} \right] \frac{\partial Z}{\partial B} + \frac{\beta}{Z} \text{Tr} \left[\left(\sum_{i=1}^N \mu_i \right)^2 e^{-\beta H} \right] \quad (394)$$

$$= \beta \left\langle \left(\sum_{i=1}^N \mu_i \right)^2 \right\rangle - \frac{\beta}{Z^2} \left(\text{Tr} \left[\left(\sum_{i=1}^N \mu_i \right) e^{-\beta H} \right] \right)^2 \quad (395)$$

$$= \beta \left[\left\langle \left(\sum_{i=1}^N \mu_i \right)^2 \right\rangle - M^2 \right] \quad (396)$$

Así

$$\chi_0 = \frac{1}{k_B T V} \left[\left\langle \left(\sum_{i=1}^N \mu_i \right)^2 \right\rangle - M^2 \right]_{B=0} \quad (397)$$

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. Este resultado es análogo a la relación (117) entre el calor específico y las fluctuaciones de energía. La expresión anterior, por otra parte, es de gran utilidad en el cálculo de χ_0 mediante simulaciones numéricas.

7.2. 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 spines débilmente interactuantes, en presencia de campos magnéticos externos los electrones presentan dos efectos diferentes: (a) movimiento en orbitas cuantizadas normales al campo magnético, las cuales generan acoplamientos entre los momentos angulares orbitales y el campo; (b) los spines 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.

7.3. 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. Clásicamente, podríamos pensar que el campo magnético externo induce corrientes circulares, las cuales en virtud de la ley de Lenz generan momentos magnéticos opuestos al campo. Sin embargo, veremos que esto es falso. El fenómeno es netamente cuántico. Podemos ver esto a través de un modelo ultrasimplificado, en el cual vamos a ignorar el spin de los electrones así como también la interacción entre ellos; esto daría un modelo ideal de diamagnetismo en metales. El Hamiltoniano de una partícula de carga $-e$ y masa m en presencia de un campo magnético \vec{B} está dado por la expresión:

$$H = \frac{1}{2m} \left(\vec{p} + \frac{e}{c} \vec{A} \right)^2 \quad (398)$$

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:

$$Z_1 = \int d^3r \int d^3p \exp \left[-\frac{\beta}{2m} \left(\vec{p} + \frac{e}{c} \vec{A} \right)^2 \right] \quad (399)$$

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. Físicamente, esto se debe a que la fuerza de Lorentz producida por el campo externo es siempre centrípeta y por lo tanto no produce trabajo mecánico. Así, la energía de un electrón es independiente de la presencia del campo. Dado que estamos sumando sobre todos los posibles valores de los momentos, estamos considerando corrientes circulares en ambos sentidos de rotación alrededor del campo magnético con igual peso estadístico y por lo tanto los efectos se cancelan.

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 (398).

Vamos a considerar un campo magnético externo uniforme \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:

$$A_x = -By \quad A_y = A_z = 0 \quad (400)$$

El Hamiltoniano (398) toma entonces la forma

$$H = \frac{1}{2m} \{ [p_x - (eB/c)y]^2 + p_y^2 + p_z^2 \} \quad (401)$$

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

$$\psi(x, y, z) = e^{i(k_x x + k_z z)} f(y) \quad (402)$$

Tenemos que

$$H e^{i(k_x x + k_z z)} f(y) = \frac{1}{2m} \{ [\hbar k_x - (eB/c)y]^2 + p_y^2 + \hbar^2 k_z^2 \} e^{i(k_x x + k_z z)} f(y). \quad (403)$$

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

$$\left[\frac{1}{2m} p_y^2 + \frac{1}{2} m \omega_0^2 (y - y_0)^2 \right] f(y) = \epsilon' f(y) \quad (404)$$

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

$$\epsilon(k_z, n) = \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m} + \hbar \omega_0 \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad (405)$$

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. En particular, pueden construirse soluciones que son a la vez autoestados de

la componente del momento angular orbital en la dirección del campo. Esto puede verse eligiendo el siguiente gauge en lugar de (400):

$$\vec{A} = -\frac{1}{2} (\vec{r} \times \vec{B}) = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} -y \\ x \\ 0 \end{pmatrix} B \quad (406)$$

el cual satisface $\nabla \cdot \vec{A} = 0$. Es simple ver (queda como ejercicio para el lector) que usando el gauge (406) el Hamiltoniano (398) adopta la forma

$$H = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \omega_0 \hat{L}_z + \frac{m\omega_0^2}{2} (x^2 + y^2) \quad (407)$$

donde \hat{L}_z es la componente z del operador momento angular $\vec{L} = \vec{r} \times \hat{p}$. Este Hamiltoniano resulta la suma de tres contribuciones: una componente de energía cinética en la dirección z : $p_z^2/2m$, un acoplamiento Zeeman $\omega_0 \hat{L}_z$ y un oscilador armónico bidimensional de frecuencia ω_0 . Dado que este último tiene simetría azimutal alrededor del eje z , las autofunciones pueden ser elegidas proporcionales a las autofunciones del operador \hat{L}_z .

Podemos entonces escribir la función gran partición utilizando el espectro (405) como

$$\mathcal{Z} = \prod_l (1 + ze^{-\beta\epsilon_l}) \quad (408)$$

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

$$\mathcal{Z} = \prod_{k_z, n} (1 + ze^{-\beta\epsilon(k_z, n)})^g \quad (409)$$

$$\ln \mathcal{Z} = g \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{k_z=-\infty}^{\infty} \ln (1 + ze^{-\beta\epsilon(k_z, n)}) \quad (410)$$

En el límite termodinámico $L \rightarrow \infty$

$$\ln \mathcal{Z} = \frac{gL}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \int_0^{\infty} \ln (1 + ze^{-\beta\epsilon(k_z, n)}) dp \quad (411)$$

donde

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

y el potencial gran canónico resulta

$$\Omega = -\frac{gLk_B T}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \int_0^{\infty} \ln (1 + ze^{-\beta\epsilon(k, n)}) dk \quad (412)$$

donde hemos eliminado el subíndice z de k por simplicidad. Para el número de partículas tenemos

$$\langle N \rangle = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_{T, B, V} = \frac{gL}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \int_0^{\infty} \frac{1}{(z^{-1} e^{\beta\epsilon(k, n)} + 1)} dk \quad (413)$$

7.3.1. Límite de altas temperaturas: diamagnetismo

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.(412) en potencias de z tenemos que

$$\Omega(T, B, V) = - \frac{g L k_B T z}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta \hbar \omega_0 (n+1/2)} \int_0^{\infty} e^{-\beta \hbar^2 k^2 / 2m} dk \quad (414)$$

$$= - \frac{g L k_B T z}{\lambda_T} e^{-\beta \hbar \omega_0 / 2} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta \hbar \omega_0 n} \quad (415)$$

donde

$$\lambda_T = \sqrt{\frac{2\pi \hbar^2}{m k_B T}} \quad (416)$$

$$\Omega(T, B, V) = - \frac{g L k_B T z}{\lambda_T} \frac{e^{-\beta \hbar \omega_0 / 2}}{1 - e^{-\beta \hbar \omega_0}} = - \frac{V k_B T z}{2 \lambda_T} \frac{e B}{\hbar c} \frac{1}{\sinh(\beta \mu_0 B)} \quad (417)$$

donde

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

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

$$\langle N \rangle = \frac{V z}{2 \lambda_T} \frac{e B}{\hbar c} \frac{1}{\sinh(\beta \mu_0 B)} \quad (418)$$

La magnetización resulta

$$M = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial B} \right)_{T, V, \mu} \quad (419)$$

$$= \frac{V k_B T z}{2 \lambda_T} \frac{e}{\hbar c} \left\{ \frac{1}{\sinh(\beta \mu_0 B)} - B \beta \mu_0 \frac{\cosh(\beta \mu_0 B)}{\sinh^2(\beta \mu_0 B)} \right\} \quad (420)$$

$$= k_B T \frac{\langle N \rangle}{B} \left[1 - \frac{\beta B \mu_0}{\tanh(\beta \mu_0 B)} \right] \quad (421)$$

$$= -\mu_0 \langle N \rangle \mathcal{L}(\beta \mu_0 B) \quad (422)$$

donde

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

se conoce como función de Langevin. Del desarrollo asintótico

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

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

$$M = - \frac{\langle N \rangle \mu_0^2 B}{3 k_B T} \quad (423)$$

de donde finalmente la susceptibilidad resulta

$$\chi_0 = - \frac{\mu_0^2 \rho}{3k_B T} \quad (424)$$

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.

Finalmente, debemos notar que la susceptibilidad magnética es la derivada segunda de una energía libre respecto de un parámetro intensivo. El criterio de estabilidad termodinámica implica que la misma debe ser estrictamente positiva. El diamagnetismo parece por lo tanto violar la estabilidad termodinámica. Físicamente, esto se relaciona con el hecho de que el trabajo realizado por la fuente de campo externo sobre el sistema es BdM . Así, una susceptibilidad negativa significa que al aumentar el campo externo el sistema *entrega* energía a la fuente, lo cual es claramente inestable, ya que podemos utilizar esa energía para incrementar aún más el campo. Sin embargo, debemos recordar que BdM representa el trabajo *adicional* realizado por la fuente para establecer el campo dentro de la muestra, respecto del trabajo necesario para establecer el campo en el vacío. Así, en presencia de la muestra la fuente externa debe realizar menos trabajo que en ausencia de la misma, pero el trabajo neto es positivo. Si se incorpora esta contribución a la definición termodinámica de energía del sistema, no existe ninguna violación a la estabilidad termodinámica.

7.3.2. 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

$$\epsilon(n) = 2\mu_0 B \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad (425)$$

$$g = NB/B_0 \quad B_0 = \rho \hbar c / e \quad (426)$$

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

$$E_0 = N\mu_0 B \quad (427)$$

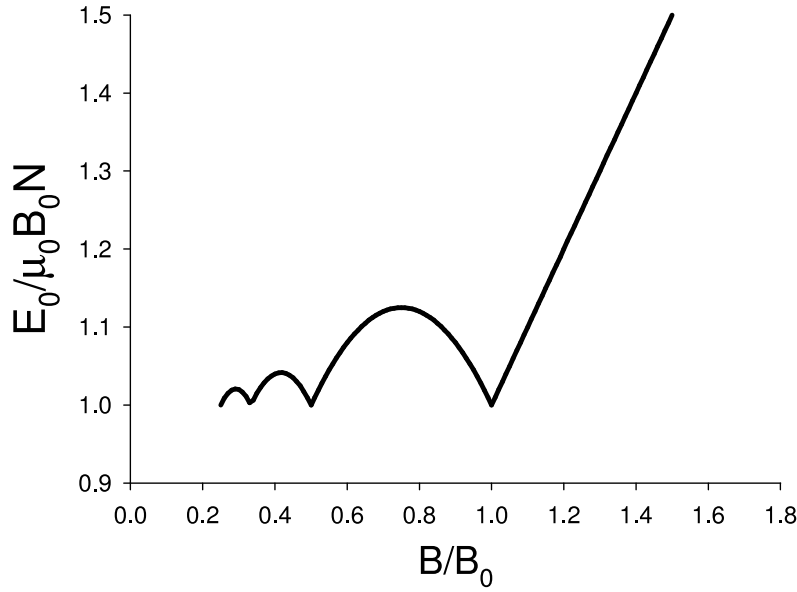


Figura 18: Energía a $T = 0$ de un gas de electrones sin spin en función del campo magnético aplicado.

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

$$(k + 1)g < N < (k + 2)g \quad (428)$$

ó

$$\frac{1}{(k + 2)} < \frac{B}{B_0} < \frac{1}{(k + 1)} \quad (429)$$

Para B en este intervalo tenemos

$$E_0 = g \sum_{i=0}^k \epsilon(i) + [N - (k + 1)g] \epsilon(k + 1) \quad (430)$$

Reemplazando las Ecs.(425) y (426) tenemos, luego de cierta álgebra,

$$\frac{E_0}{N} = \mu_0 B \left[2k + 3 - (k + 1)(k + 2) \left(\frac{B}{B_0} \right) \right] \quad (431)$$

Introduciendo el parámetro

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

podemos resumir

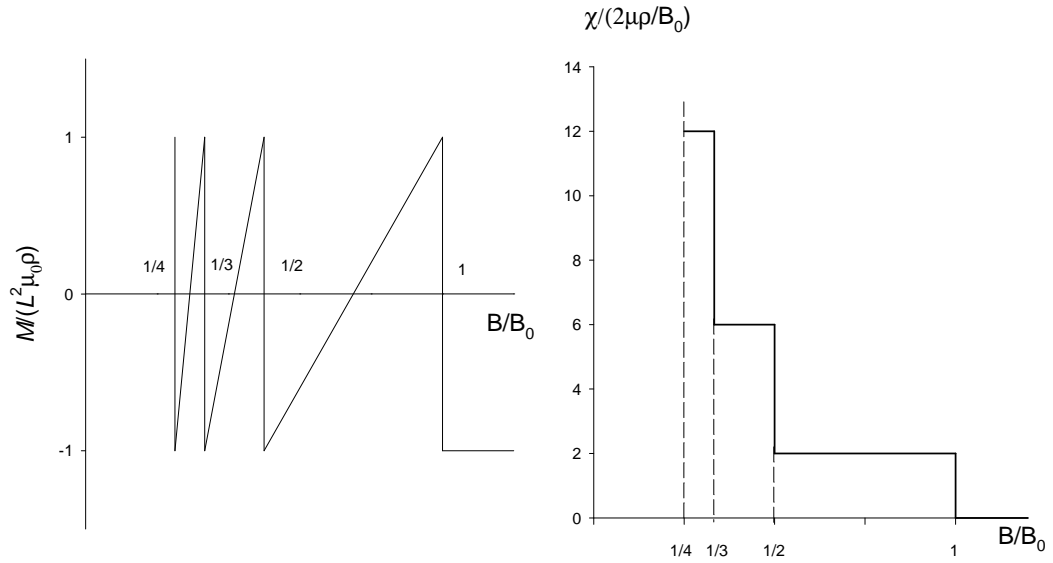


Figura 19: Efecto De Haas - Van Alphen.

$$\frac{E_0(B)}{N} = \begin{cases} \mu_0 B_0 x & x > 1 \\ \mu_0 B_0 x [2k + 3 - (k + 1)(k + 2)x] & \frac{1}{k+2} < x < \frac{1}{k+1}, \quad k = 0, 1, \dots \end{cases} \quad (432)$$

Tenemos así dos efectos que se compensan: al aumentar el campo magnético la energía de cada nivel aumenta, pero por otro lado al aumentar la degeneración los niveles de mayor energía se despueblan. Esto da lugar a un comportamiento oscilatorio de la energía, como se ilustra en la Fig.18. La magnetización por unidad de área y la susceptibilidad magnéticas resultan entonces

$$\frac{M}{L^2} = -\rho \left(\frac{\partial(E_0/N)}{\partial B} \right)_{L,N} = \begin{cases} -\mu_0 \rho & x > 1 \\ \mu_0 \rho [2(k + 1)(k + 2)x - (2k + 3)] & \frac{1}{k+2} < x < \frac{1}{k+1}, \quad k = 0, 1, \dots \end{cases} \quad (433)$$

$$\chi = \rho \left(\frac{\partial(M/L^2)}{\partial B} \right)_{L,N} = \begin{cases} 0 & x > 1 \\ 2\mu_0 \rho / B_0 (k + 1)(k + 2) & \frac{1}{k+2} < x < \frac{1}{k+1}, \quad k = 0, 1, \dots \end{cases} \quad (434)$$

y se muestran en la Fig.19

7.4. Paramagnetismo de Pauli

Consideremos ahora el efecto del acoplamiento directo entre los spines electrónicos y el campo externo, despreciando el acoplamiento del momento angular orbital, esto es, un sistema descrito por el Hamiltoniano:

$$H = \sum_{i=1}^N \left[\frac{1}{2m} p_i^2 - \mu_0 \vec{B} \cdot \vec{\sigma}_i \right] \quad (435)$$

donde μ_0 es el magnetón de Bohr y $\vec{\sigma}$ son las matrices de Pauli. Para un único electrón con el campo orientado en la dirección del eje z tenemos

$$H_1 = \frac{1}{2m}p^2 - \mu_0 B \sigma_z \quad (436)$$

y por lo tanto el espectro de una partícula es

$$\epsilon(\vec{p}, s) = \frac{1}{2m}p^2 - \mu_0 B s \quad (437)$$

donde $s = \pm 1$. El potencial gran canónico resulta entonces:

$$\Omega = -k_B T \sum_{\vec{p}} \sum_{s=\pm 1} \ln \left(1 + z e^{-\beta \epsilon(\vec{p}, s)} \right) = -k_B T \sum_{\vec{p}} \sum_{s=\pm 1} \ln \left\{ 1 + z \exp \left(-\frac{\beta}{2m} p^2 + \beta \mu_0 B s \right) \right\} \quad (438)$$

Para partículas en una caja de volumen $V = L^3$, $\vec{p} = \hbar \vec{k}$, donde $k_i = 2\pi n_i / L$ y $n_i = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$. En el límite termodinámico:

$$\Omega = -\frac{4\pi k_B T V}{(2\pi)^3} \int_0^\infty k^2 \left\{ \sum_{s=\pm 1} \ln \left\{ 1 + z \exp \left(-\frac{\beta}{2m} \hbar^2 k^2 + \beta \mu_0 B s \right) \right\} \right\} dk \quad (439)$$

$$= -\frac{k_B T V}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_0^\infty \epsilon^{1/2} \left\{ \sum_{s=\pm 1} \ln \{ 1 + z \exp(-\beta \epsilon + \beta \mu_0 B s) \} \right\} d\epsilon \quad (440)$$

donde hemos usado el cambio de variable $\epsilon = \hbar^2 k^2 / 2m$. Podemos entonces escribir

$$\Omega = \Omega_+ + \Omega_- \quad (441)$$

donde

$$\Omega_\pm = -\frac{k_B T V}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_0^\infty \epsilon^{1/2} \{ \ln \{ 1 + z \exp(-\beta \epsilon \pm \beta \mu_0 B) \} \} d\epsilon \quad (442)$$

El número medio de electrones esta dado por

$$\langle N \rangle = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_{T, V, B} = \langle N_+ \rangle + \langle N_- \rangle \quad (443)$$

donde

$$\langle N_\pm \rangle = \frac{V}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_0^\infty \epsilon^{1/2} \left\{ 1 + z^{-1} \exp(\beta \epsilon \mp \beta \mu_0 B) \right\}^{-1} d\epsilon \quad (444)$$

es facil ver que

$$M = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial B} \right)_{T, V, \mu} = \mu_0 (\langle N_+ \rangle - \langle N_- \rangle) \quad (445)$$

7.4.1. Magnetización en el estado fundamental

Para $\beta \rightarrow \infty$

$$z \rightarrow e^{\beta \epsilon_F}$$

donde ϵ_F es la energía de Fermi, esto es, el potencial químico a $T = 0$. Por ejemplo, el integrando de $\langle N_+ \rangle$ se comporta como

$$\frac{1}{1 + z^{-1} \exp(\beta \epsilon - \beta \mu_0 B)} \sim \frac{1}{1 + \exp[\beta(\epsilon - \mu_0 B - \epsilon_F)]} \sim \begin{cases} 1 & \epsilon - \mu_0 B - \epsilon_F < 0 \\ 0 & \epsilon - \mu_0 B - \epsilon_F > 0 \end{cases} \quad (446)$$

Así

$$\langle N_+ \rangle = \frac{V}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_0^{\epsilon_F + \mu_0 B} \epsilon^{1/2} d\epsilon = \frac{2}{3} \frac{V}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} (\epsilon_F + \mu_0 B)^{3/2} \quad (447)$$

De la misma manera

$$\langle N_- \rangle = \frac{V}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_0^{\epsilon_F - \mu_0 B} \epsilon^{1/2} d\epsilon = \frac{2}{3} \frac{V}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} (\epsilon_F - \mu_0 B)^{3/2} \quad (448)$$

Tenemos entonces

$$\langle N \rangle = \frac{1}{6} \frac{V}{\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} [(\epsilon_F + \mu_0 B)^{3/2} + (\epsilon_F - \mu_0 B)^{3/2}] \quad (449)$$

$$M = \frac{1}{6} \frac{V}{\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \mu_0 [(\epsilon_F + \mu_0 B)^{3/2} - (\epsilon_F - \mu_0 B)^{3/2}] \quad (450)$$

Escribiendo

$$\langle N \rangle = \frac{1}{6} \frac{V}{\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \epsilon_F^{3/2} [(1 + \mu_0 B / \epsilon_F)^{3/2} + (1 - \mu_0 B / \epsilon_F)^{3/2}] \quad (451)$$

$$M = \frac{1}{6} \frac{V}{\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \mu_0 \epsilon_F^{3/2} [(1 + \mu_0 B / \epsilon_F)^{3/2} - (1 - \mu_0 B / \epsilon_F)^{3/2}] \quad (452)$$

podemos desarrollar para campos débiles $\mu_0 B \ll \epsilon_F$:

$$\langle N \rangle = \frac{1}{3} \frac{V}{\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \epsilon_F^{3/2} + \mathcal{O} \left[\left(\frac{\mu_0 B}{\epsilon_F} \right)^2 \right] \quad (453)$$

$$M = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \mu_0 \epsilon_F^{3/2} \left(\frac{\mu_0 B}{\epsilon_F} \right) + \mathcal{O} \left[\left(\frac{\mu_0 B}{\epsilon_F} \right)^3 \right] \quad (454)$$

Así, tenemos que, para campos débiles

$$M \sim \frac{3}{2} \langle N \rangle \mu_0 \left(\frac{\mu_0 B}{\epsilon_F} \right) \quad (455)$$

esto es, la magnetización es directamente proporcional al campo magnético B y por lo tanto la susceptibilidad a campo nulo es constante y positiva:

$$\chi_0 = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial M}{\partial B} \right)_{V,N} \Big|_{T=0, B=0} = \frac{3\rho\mu_0^2}{2\epsilon_F} \quad (456)$$

Este es uno de los resultados característicos del **paramagnetismo de Pauli**.

7.4.2. Magnetización en el límite degenerado $T \ll T_F$

A temperatura finita la magnetización viene dada por

$$M = \mu_0 (\langle N_+ \rangle - \langle N_- \rangle) = \frac{V}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \mu_0 \int_0^\infty \epsilon^{1/2} \{f(\epsilon - \mu_0 B) - f(\epsilon + \mu_0 B)\} d\epsilon \quad (457)$$

donde

$$f(x) = \frac{1}{1 + z^{-1} e^{\beta x}} \quad (458)$$

es la distribución de Fermi. Vamos a hacer ahora un desarrollo de las funciones $f(x)$ en el integrando de la Ec.(457) para campos débiles $B \ll 1$. Conservando el primer orden no nulo en el desarrollo tenemos

$$M \sim -\frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \mu_0^2 B \int_0^\infty \epsilon^{1/2} f'(\epsilon) d\epsilon = \frac{V}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \mu_0^2 B \int_0^\infty \epsilon^{-1/2} f(\epsilon) d\epsilon \quad (459)$$

donde en el último paso hemos integrado por partes. De la misma manera tenemos que

$$\langle N \rangle \sim \frac{V}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_0^\infty \epsilon^{1/2} \{f(\epsilon - \mu_0 B) + f(\epsilon + \mu_0 B)\} d\epsilon = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_0^\infty \epsilon^{1/2} f(\epsilon) d\epsilon \quad (460)$$

La ecuación anterior puede reescribirse como

$$\langle N \rangle = 2V \lambda_T^3 f_{3/2}(z) \quad (461)$$

donde $f_{3/2}(z)$ viene dada por la Ec.(343), esto es, la ecuación correspondiente al caso sin campo externo, de la cual se determina μ en función de T y ρ . Así, para campos débiles y bajas temperaturas $T \ll T_F$ tenemos de las Ecs.(363) y (358) que

$$\mu = \varepsilon_F \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)^2 + \dots \right] \quad (462)$$

con

$$\epsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 \rho)^{2/3} \quad (463)$$

Por otra parte, puede obtenerse un desarrollo asintótico de la integral de la Ec.(459), utilizando el mismo método que usamos para obtener $f_{3/2}(z)$ a bajas temperaturas, esto es, integrando primero por partes, desarrollando luego el factor $\epsilon^{1/2}$ resultante en serie de Taylor alrededor de $\epsilon = \mu$ e integrando término a término. Obtenemos así

$$M = \frac{3\mu_0^2 B \langle N \rangle}{2\epsilon_F} \left(\frac{\mu}{\epsilon_F} \right)^{1/2} \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{\mu} \right)^2 + \dots \right] \quad (464)$$

Usando la Ec.(462) obtenemos

$$M = \frac{3\mu_0^2 B \langle N \rangle}{2\epsilon_F} \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{\epsilon_F} \right)^2 + \dots \right] \quad (465)$$

de donde podemos obtener la susceptibilidad a campo nulo

$$\chi_0 = \frac{3\mu_0^2\rho}{2\epsilon_F} \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{\epsilon_F} \right)^2 + \dots \right] \quad (466)$$

que incorpora la primera corrección debida a fluctuaciones térmicas a la Ec.(456). Esta fue la expresión obtenida por Pauli en su trabajo pionero, explicando la dependencia débil de la susceptibilidad con la temperatura que ocurre en los metales alcalinos, para los cuales T_F es muy grande.

7.4.3. Límite de altas temperaturas

Para altas temperaturas tenemos que $z \ll 1$. Así

$$f(x) \sim z e^{-\beta x} \quad (467)$$

esto es, la distribución de Fermi tiende a la distribución de Maxwell-Boltzmann. Reemplazando en las Ecs.(457) y (460) tenemos que

$$M = \frac{V\mu_0 z}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sinh(\beta\mu_0 B) \int_0^\infty \epsilon^{1/2} e^{-\beta\epsilon} d\epsilon \quad (468)$$

$$\langle N \rangle = \frac{Vz}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \cosh(\beta\mu_0 B) \int_0^\infty \epsilon^{1/2} e^{-\beta\epsilon} d\epsilon \quad (469)$$

Combinando estas ecuaciones obtenemos

$$M = \mu_0 \langle N \rangle \tanh \left(\frac{\mu_0 B}{k_B T} \right) \quad (470)$$

de donde la susceptibilidad a campo nulo resulta

$$\chi_0 = \frac{\rho\mu_0^2}{k_B T} \quad (471)$$

Esta última expresión se conoce como **ley de Curie**, siendo característica de la mayoría de los sistemas paramagnéticos. Estas expresiones son las mismas que se obtienen considerando un sistema de N spines distinguibles en el ensamble canónico. Vemos así que dicho resultado corresponde al límite clásico, en el sentido de la distinguibilidad de las partículas, de un gas de electrones con spin.

7.5. Ferromagnetismo

Uno de los fenómenos más interesantes de la física del estado sólido es el ferromagnetismo, esto es, materiales cristalinos que permanecen magnetizados aún en ausencia de un campo externo. De hecho, históricamente este fue el primer fenómeno magnético en ser descubierto¹³ y el que originó el estudio del magnetismo en los albores de la física. Sin embargo, el problema es de tal complejidad que aún hoy existen aspectos que no se comprenden completamente.

Desde un punto de vista microscópico el ferromagnetismo se presenta como un fenómeno cooperativo, en el cual una fracción macroscópica de spines (es decir, momentos magnéticos) se orientan más o menos en la misma dirección por debajo de cierta temperatura crítica (en muchos casos bastante alta). Como ya hemos visto, sistemas de partículas no interactuantes no presentan ferromagnetismo, esto es, la magnetización se anula siempre a campo nulo. La pregunta es entonces, que

¹³La existencia de la magnetita Fe_3O_4 , imanes naturales que se encontraban en la provincia de Magnesia y de ahí su nombre, era conocida por los antiguos griegos. Sin embargo, existen evidencias de brújulas a base de magnetita en China entre el 3000 y el 2500 a.C..

tipo de interacción es capaz de dar lugar a un ordenamiento espontaneo, coherente, de los momentos magnéticos? Sabemos que existen fuerzas de interacción magnéticas entre dipolos permanentes, las cuales dependen de la orientación relativa de los dipolos y decaen con la distancia. No obstante, los valores típicos de la energía de interacción entre dos dipolos atómicos son sumamente pequeñas (del orden de $10^{-4}eV$, lo cual equivale a temperaturas del orden del grado Kelvin) siendo insuficientes para explicar el ordenamiento a temperaturas razonablemente altas, en muchos casos superiores a la temperatura ambiente. Por otro lado, las energías electrostáticas entre electrones o entre electrones y iones, son suficientemente intensas como para explicar un ordenamiento a las temperaturas observadas. En 1930 Heisenberg, Dirac y otros propusieron un mecanismo que combina la interacción coulombiana entre electrones con el principio de exclusión de Pauli.

7.5.1. Interacciones de intercambio: el modelo de Heisenberg

A fin de ilustrar como una interacción electrostática combinada con el principio de exclusión de Pauli puede dar lugar a una interacción magnética efectiva, vamos a considerar el caso de dos electrones interactuantes en una molécula de hidrógeno. Esto es vamos a analizar las funciones de onda para dos electrones en un potencial que resulta de dos núcleos hidrogenoides localizados a cierta distancia fija entre sí. Podemos pensar este sistema como un “sólido” conformado juntando $N = 2$ átomos con un electrón de valencia cada uno. Si despreciamos las interacciones spin-órbita, el Hamiltoniano H de este sistema no depende del spin. Así, la solución general Ψ de la ecuación estacionaria $H\Psi = E\Psi$ factoriza en una parte puramente orbital $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$, solución de la ecuación

$$H\psi = -\frac{\hbar^2}{2m} (\nabla_1^2 + \nabla_2^2) \psi + V(\vec{r}_1, \vec{r}_2)\psi = E\psi, \quad (472)$$

y una parte dependiente del spin de los electrones, la cual se construye como combinación lineal de los estados

$$|\sigma_1\rangle_1 |\sigma_2\rangle_2$$

donde $|\sigma_i\rangle_i$ es el autoestado de la matriz de Pauli σ_i^z asociada a la partícula i correspondiente al autovalor $\sigma_i = \uparrow, \downarrow$.

El principio de exclusión de Pauli impone que la función de onda total Ψ sea antisimétrica, lo cual en principio no requiere que las partes orbital y de spin tengan paridad bien definida¹⁴. Resulta conveniente elegir como función de spin los autoestados del spin total S^2 y su componente S^z , ya que estas serán cantidades conservadas. Dichos estados a la vez tienen paridad definida, de manera que podemos designarlos según su paridad:

$$\chi_A(\sigma_1, \sigma_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\rangle_1 |\downarrow\rangle_2 - |\downarrow\rangle_1 |\uparrow\rangle_2) \quad (473)$$

la función antisimétrica que corresponde al *singlete* de spin total $S = 0$ y

$$\chi_S(\sigma_1, \sigma_2) = \begin{cases} |\uparrow\rangle_1 |\uparrow\rangle_2 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\rangle_1 |\downarrow\rangle_2 + |\downarrow\rangle_1 |\uparrow\rangle_2) \\ |\downarrow\rangle_1 |\downarrow\rangle_2 \end{cases} \quad (474)$$

las funciones simétricas correspondientes al *tripleto*, compuesto por los autoestados de spin total $S = 1$ y de S^z con autovalores 1, 0 y -1 respectivamente.

Los dos tipos de funciones de onda globalmente antisimétricas tienen entonces la forma:

$$\psi_s(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \phi_S(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \chi_A(\sigma_1, \sigma_2) \quad (475)$$

¹⁴Notemos que siempre podemos elegir las autofunciones del Hamiltoniano (472) con paridad bien definida, en virtud de la simetría ante intercambios de partículas del potencial $V(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$

con la parte posicional simétrica y la parte de spin antisimétrica y

$$\psi_t(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \phi_A(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \chi_S(\sigma_1, \sigma_2) \quad (476)$$

con la situación invertida.

La primera aproximación a este problema consiste en despreciar la interacción electrón-electrón y obtener las autofunciones orbitales de partículas independientes para luego combinarlas de manera de obtener las propiedades de paridad requeridas. Una vez obtenidas las autofunciones orbitales $\phi_{A,S}$, la interacción electrón-electrón puede ser considerada perturbativamente, esto es, a primer orden se considera el valor medio del potencial coulombiano en los diferentes estados orbitales.

Existen distintas aproximaciones para obtener las funciones de onda orbitales $\phi_{A,S}$. Una aproximación particularmente indicada para generalizar el tratamiento a un sólido (es decir, a un sistema de N átomos) es considerar inicialmente los dos átomos separados a una distancia muy grande, cada uno con un electrón en un estado orbital hidrogenoide $\varphi_i(\vec{r})$, $i = 1, 2$, donde el subíndice i indica el núcleo en el cual está centrado el orbital. Si la energía del orbital es ϵ_0 , entonces el estado fundamental de este sistema es $2\epsilon_0$, el cual tiene degeneración cuatro, correspondiente a las diferentes orientaciones relativas de cada spin electrónico. Los estados singlete y triplete están por lo tanto degenerados: $E_s = E_t = 2\epsilon_0$. Al acercarse los átomos se producirá una superposición de los orbitales y las autofunciones del (472) ya no corresponderán al producto de los orbitales aislados. Esto dará lugar a un desdoblamiento de este nivel, levantándose la degeneración entre la energía del singlete E_s y la del triplete E_t ; los tres estados del triplete continúan degenerados, ya que la interacción es independiente del spin y los tres estados tienen la misma parte orbital. De hecho es posible demostrar que el estado fundamental exacto del Hamiltoniano (472) corresponde a una función orbital simétrica y por lo tanto al estado singlete.

Si el orbital $\varphi(\vec{r})$ es una función muy localizada en el núcleo, la superposición de orbitales localizados en diferentes núcleos será pequeña así como el desdoblamiento del nivel. Así, una posible aproximación de las funciones orbitales consiste en utilizar combinaciones simétricas y antisimétricas de orbitales localizados en diferentes núcleos, esto es

$$\phi_{S,A}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \varphi_1(\vec{r}_1)\varphi_2(\vec{r}_2) \pm \varphi_2(\vec{r}_1)\varphi_1(\vec{r}_2) \quad (477)$$

Esta elección se conoce como **aproximación de Heitler-London**. Su generalización al caso de N átomos constituye una buena aproximación a los sólidos aislantes. En ausencia de interacción entre los electrones, la aproximación anterior puede ser muy mala, ya que excluye combinaciones de orbitales localizados ambos en el mismo núcleo; en ausencia de repulsión entre electrones esta contribución puede ser importante. Sin embargo, esta última situación elevaría mucho la energía en presencia de repulsión coulombiana y por lo tanto la aproximación de Heitler-London resulta apropiada en este caso.

El desdoblamiento entre niveles $E_s - E_t$ debido a la interacción electrón-electrón puede calcularse entonces de manera perturbativa como

$$E_s - E_t = \left\langle \psi_s \left| \left(\frac{e^2}{r_{12}} \right) \right| \psi_s \right\rangle - \left\langle \psi_t \left| \left(\frac{e^2}{r_{12}} \right) \right| \psi_t \right\rangle \quad (478)$$

Reemplazando la Ec.(477) y usando que el potencial de interacción es simétrico ante el intercambio $1 \rightleftharpoons 2$ tenemos que

$$E_s - E_t = 4 \left\langle \varphi_1(\vec{r}_1)\varphi_2(\vec{r}_2) \left| \left(\frac{e^2}{r_{12}} \right) \right| \varphi_2(\vec{r}_1)\varphi_1(\vec{r}_2) \right\rangle \quad (479)$$

El segundo término en la ecuación anterior es un elemento de matriz entre dos estados que difieren entre sí solamente a través del intercambio de las coordenadas de los electrones y de ahí que se lo denomina **término de intercambio**.

En las condiciones en que resulta válida la aproximación de Heiter-London, el desdoblamiento del estado fundamental es pequeño comparado con las otras energías de excitación del sistema de dos electrones. Así, las propiedades del sistema, al menos a temperaturas relativamente bajas, estarán dominadas por estos cuatro estados. En el subespacio de estos estados podemos construir un Hamiltoniano efectivo de acuerdo a lo siguiente. Sean $\vec{S}_i = \vec{\sigma}_i/2$, $i = 1, 2$, los operadores de spin asociados con cada electrón, donde $\vec{\sigma}_i$ son matrices de Pauli (hemos tomado $\hbar = 1$). Tenemos que $\vec{S}_i^2 = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right) = \frac{3}{4}$, de manera que el operador de spin total \vec{S} satisface:

$$\vec{S}^2 = (\vec{S}_1 + \vec{S}_2)^2 = \frac{3}{2} + 2 \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 \quad (480)$$

y por lo tanto los estados singlete y triplete son tambien autoestados del operador

$$\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 = \frac{1}{2} \vec{S}^2 - \frac{3}{4} \quad (481)$$

Dado que el operador \vec{S}^2 tiene autovalores $S(S+1)$, el operador (481) tiene autovalor $-3/4$ en el singlete ($S = 0$) y $1/4$ en el triplete ($S = 1$). En consecuencia, el operador

$$\mathcal{H} = \frac{1}{4}(E_s + 3E_t) - (E_s - E_t)\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 \quad (482)$$

tiene autovalor E_s cuando aplicado al singlete y autovalor E_t cuando aplicado a cualquiera de los estados del triplete. Redefiniendo el cero de energía tenemos el Hamiltoniano efectivo

$$\mathcal{H} = -J\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 \quad J = E_s - E_t \quad (483)$$

que representa una interacción magnética efectiva entre los spines electrónicos, la cual se conoce como **interacción de intercambio**. Esta interacción favorece que los spines esten alineados si $J > 0$ y antialineados si $J < 0$. Esto se corresponde con el hecho de que los spines se encuentran antialineados en el singlete ($E_s < E_t \Rightarrow J < 0$) y alineados en los estados triplete ($E_s > E_t \Rightarrow J > 0$); J se conoce como constante de intercambio. Esta interacción magnética efectiva es resultado combinado de las interacciones coulombianas y las exigencias de antisimetría de las funciones de onda exclusivamente.

Para un cristal regular con N átomos, si bien el tratamiento es mas complicado, se arriba básicamente al mismo resultado. En este caso, el estado fundamental de N átomos muy separados correspondiente a un orbital localizado tiene una degeneración 2^N . El desdoblamiento de estos niveles en el caso en que los iones se encuentran cerca, pero aún lo suficientemente distanciados como para que el desdoblamiento de energía sea pequeño comparado con otras energías de excitación, viene dado por el **Hamiltoniano de Heisenberg**:

$$\mathcal{H} = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (484)$$

donde los operadores de spin se encuentran asociados con los sitios del cristal y la suma $\sum_{\langle i,j \rangle}$ corre sobre sitios primeros vecinos. Esto se debe a que la integral de intercambio involucra superposiciones de funciones de onda localizadas, las cuales son apreciables en general solo entre sitios primeros vecinos.

Lo que es mas notable es que el Hamiltoniano de Heisenberg describe una gran variedad de casos, incluyendo situaciones en las cuales las funciones de onda de átomos individuales esta lejos de ser consideradas orbitales localizados, como es el caso de los metales. De hecho, es posible en ciertas circunstancias derivar un modelo de Heisenberg efectivo en metales a partir de la teoría de bandas¹⁵ Dependiendo del tipo de orbitales la constante de intercambio puede adoptar valores

¹⁵D. C. Mattis, The Theory of Magnetism made Simple, World scientific, 2006.

positivos o negativos. El primer caso describe un material ferromagnético, cuyo estado fundamental corresponde a todos los spines alineados, en tanto que el segundo describe un sistema **antiferromagnético**, el cual describiremos mas adelante. No obstante, a diferencia del caso $N = 2$ antes descripto, en el caso general no se conoce el espectro completo del Hamiltoniano (484).

7.5.2. Modelos derivados del modelo de Heisenberg

El modelo de Heisenberg ferromagnético presenta magnetización espontanea, con una temperatura crítica $T_c > 0$, en cristales tridimensionales. En cristales uni o bidimensionales la magnetización a campo nulo es cero para toda temperatura finita.

La mecánica estadística del modelo de Heisenberg resulta extremadamente complicada de obtener, ya que ni siquiera se conoce de manera exacta el espectro del Hamiltoniano (484). No obstante, la fenomenología de la transición de fase ferromagnética puede analizarse utilizando modelos mas sencillos, los cuales pueden derivarse del de Heisenberg.

Las interacciones de intercambio presentes en el modelo de Heisenberg son totalmente isotrópicas. No obstante, en sólidos reales los electrones presentan acoplamiento spin-órbita con las distribuciones de carga de los iones en el cristal. Estas distribuciones de carga tienen a menudo las simetrías del cristal, dando lugar a campos magnéticos efectivos en las direcciones de ejes cristalinos, las cuales introducen anisotropías en las interacciones de intercambio. Estas anisotropías dan lugar a lo que se conoce como "ejes faciles" de magnetización, esto es, sistemas en los cuales la magnetización espontanea ocurre preferencialmente en la dirección de algun eje particular. Estos sistemas pueden describirse mediante el **modelo de Heisenberg anisotrópico**:

$$\mathcal{H} = - \sum_{\langle i,j \rangle} \left[J_z S_i^z S_j^z + J_{xy} \left(S_i^x S_j^x + S_i^y S_j^y \right) \right] \quad (485)$$

El límite $J_z \rightarrow 0$ del Hamiltoniano (485)

$$\mathcal{H}_{xy} = -J_{xy} \sum_{\langle i,j \rangle} \left(S_i^x S_j^x + S_i^y S_j^y \right) \quad (486)$$

se conoce como **modelo XY o planar**. En el límite $J_{xy} \rightarrow 0$ tenemos el Hamiltoniano

$$\mathcal{H} = -\frac{J}{4} \sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i^z \sigma_j^z \quad (487)$$

donde σ_i^z es una matriz de Pauli asociada con el sitio i . Este Hamiltoniano es diagonal en la base de estados

$$\prod_{i=1}^N |\sigma_i\rangle$$

con autovalores

$$H(\{\sigma_i\}) = -\frac{J}{4} \sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i \sigma_j \quad (488)$$

donde $\sigma_i = \pm 1$. La función $H(\{\sigma_i\})$ corresponde al Hamiltoniano de **Ising**. A menudo este modelo es considerado clásico, en el sentido de estar descripto por una función de real variables de estado discretas en lugar de un operador en un espacio de Hilbert. Sin embargo, su origen es netamente cuántico. De hecho el modelo de Ising, a pesar de su extrema simplificación, describe correctamente el comportamiento termodinámico de diversos materiales magnéticos reales. En el capítulo siguiente analizaremos la mecánica estadística de este modelo.