1.2.2 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 descripto por el Hamiltoniano:

$$H = \sum_{i=1}^{N} \left[\frac{1}{2m} p_i^2 - \mu_0 \vec{B}.\vec{\sigma}_i \right] \tag{54}$$

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

$$H_1 = \frac{1}{2m} p^2 - \mu_0 B \sigma_z \tag{55}$$

y por lo tanto el espectro de una partícula es

$$\epsilon(\vec{p}, s) = \frac{1}{2m} p^2 - \mu_0 B s \tag{56}$$

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

$$\Omega = -k_B T \sum_{\vec{p}} \sum_{s=\pm 1} \ln\left(1 + z e^{-\beta\epsilon(\vec{p},s)}\right) = -k_B T \sum_{\vec{p}} \sum_{s=\pm 1} \ln\left\{1 + z \exp\left(-\frac{\beta}{2m} p^2 + \beta\mu_0 B s\right)\right\} \tag{57}$$

En el límite termodinámico:

$$\begin{aligned} \Omega &= -\frac{4\pi k_B T V}{(2\pi\hbar)^3} \int_0^\infty p^2 \left\{ \sum_{s=\pm 1} \ln\left\{1 + z \exp\left(-\frac{\beta}{2m} p^2 + \beta\mu_0 B s\right)\right\} \right\} dp && (58) \\ &= -\frac{k_B T V}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \int_0^\infty \epsilon^{1/2} \left\{ \sum_{s=\pm 1} \ln\left\{1 + z \exp\left(-\beta\epsilon + \beta\mu_0 B s\right)\right\} \right\} d\epsilon && (59) \end{aligned}$$

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

$$\Omega = \Omega_+ + \Omega_- \tag{60}$$

donde

$$\Omega_\pm = -\frac{k_B T V}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \int_0^\infty \epsilon^{1/2} \left\{ \ln\left\{1 + z \exp\left(-\beta\epsilon \pm \beta\mu_0 B\right)\right\} \right\} d\epsilon \tag{61}$$

El número medio de electrones esta dado por

$$\langle N \rangle = -\left(\frac{\partial\Omega}{\partial\mu}\right)_{T,V,B} = \langle N_+ \rangle + \langle N_- \rangle \tag{62}$$

donde

$$\langle N_\pm \rangle = \frac{V}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \int_0^\infty \epsilon^{1/2} \left\{1 + z^{-1} \exp\left(\beta\epsilon \mp \beta\mu_0 B\right)\right\}^{-1} d\epsilon \tag{63}$$

es facil ver que

$$M = -\left(\frac{\partial\Omega}{\partial B}\right)_{T,V,\mu} = \mu_0 \left(\langle N_+ \rangle - \langle N_- \rangle\right) \tag{64}$$

Magnetización en el estado fundamental

Para $\beta \to \infty$

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

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

$$\frac{1}{1 + z^{-1} \exp\left(\beta\epsilon - \beta\mu_0 B\right)} \sim \frac{1}{1 + \exp\left[\beta\left(\epsilon - \mu_0 B - \epsilon_F\right)\right]} \sim \begin{cases} 1 & \epsilon - \mu_0 B - \epsilon_F < 0 \\ 0 & \epsilon - \mu_0 B - \epsilon_F > 0 \end{cases} \tag{65}$$

Asi

$$\langle N_+ \rangle = \frac{V}{4\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \int_0^{\epsilon_F + \mu_0 B} \epsilon^{1/2} d\epsilon = \frac{2}{3}\frac{V}{4\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \left(\epsilon_F + \mu_0 B\right)^{3/2} \tag{66}$$

De la misma manera

$$\langle N_- \rangle = \frac{V}{4\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \int_0^{\epsilon_F - \mu_0 B} \epsilon^{1/2} d\epsilon = \frac{2}{3}\frac{V}{4\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \left(\epsilon_F - \mu_0 B\right)^{3/2} \tag{67}$$

Tenemos entonces

$$\langle N \rangle = \frac{1}{6}\frac{V}{\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \left[\left(\epsilon_F + \mu_0 B\right)^{3/2} + \left(\epsilon_F - \mu_0 B\right)^{3/2}\right] \tag{68}$$

$$M = \frac{1}{6}\frac{V}{\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \mu_0 \left[\left(\epsilon_F + \mu_0 B\right)^{3/2} - \left(\epsilon_F - \mu_0 B\right)^{3/2}\right] \tag{69}$$

Escribiendo

$$\langle N \rangle = \frac{1}{6}\frac{V}{\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \epsilon_F^{3/2} \left[\left(1 + \mu_0 B/\epsilon_F\right)^{3/2} + \left(1 - \mu_0 B/\epsilon_F\right)^{3/2}\right] \tag{70}$$

$$M = \frac{1}{6}\frac{V}{\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \mu_0 \epsilon_F^{3/2} \left[\left(1 + \mu_0 B/\epsilon_F\right)^{3/2} - \left(1 - \mu_0 B/\epsilon_F\right)^{3/2}\right] \tag{71}$$

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

$$\langle N \rangle = \frac{1}{3}\frac{V}{\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \epsilon_F^{3/2} + \mathcal{O}\left[\left(\frac{\mu_0 B}{\epsilon_F}\right)^2\right] \tag{72}$$

$$M = \frac{V}{2\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \mu_0 \epsilon_F^{3/2} \left(\frac{\mu_0 B}{\epsilon_F}\right) + \mathcal{O}\left[\left(\frac{\mu_0 B}{\epsilon_F}\right)^3\right] \tag{73}$$

Asi, tenemos que, para campos débiles

$$M \sim \frac{3}{2}\langle N \rangle \mu_0 \left(\frac{\mu_0 B}{\epsilon_F}\right) \tag{74}$$

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

$$\chi_0 = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial M}{\partial B}\right)_{V,N}\Bigg|_{T=0,B=0} = \frac{3\rho\mu_0^2}{2\epsilon_F} \tag{75}$$

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

Magnetización en el límite degenerado $T \ll T_F$

A temperatura finita la magnetización viene dada por

$$M = \mu_0 \left(\langle N_+ \rangle - \langle N_- \rangle \right) = \frac{V}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \mu_0 \int_0^\infty \epsilon^{1/2} \left\{ f(\epsilon - \mu_0 B) - f(\epsilon + \mu_0 B) \right\} d\epsilon \tag{76}$$

donde

$$f(x) = \frac{1}{1 + z^{-1} e^{\beta x}} \tag{77}$$

Vamos a hacer ahora un desarrollo de las funciones $f(x)$ en el integrando de la Ec.(76) para campos débiles $B \ll 1$. Conservando el primer orden no nulo en el desarrollo tenemos

$$M \sim -\frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \mu_0^2 B \int_0^\infty \epsilon^{1/2} f'(\epsilon) d\epsilon = \frac{V}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \mu_0^2 B \int_0^\infty \epsilon^{-1/2} f(\epsilon) d\epsilon \tag{78}$$

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

$$\langle N \rangle \sim \frac{V}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_0^\infty \epsilon^{1/2} \left\{ f(\epsilon - \mu_0 B) + f(\epsilon + \mu_0 B) \right\} d\epsilon = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_0^\infty \epsilon^{1/2} f(\epsilon) d\epsilon \tag{79}$$

La ecuación anterior puede reescribirse como

$$\langle N \rangle = 2V \lambda_T^3 f_{3/2}(z) \tag{80}$$

es decir, la ecuación correspondiente al caso sin campo externo, de la cual se determina μ en función de T y ρ. Asi, para campos débiles y bajas temperaturas $T \ll T_F$ tenemos que

$$\mu = \varepsilon_F \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)^2 + \cdots \right] \tag{81}$$

con

$$\epsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(3\pi^2 \rho \right)^{2/3} \tag{82}$$

Por otra parte, puede obtenerse un desarrollo asintótico de la integral de la Ec.(78), utlizando 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 asi

$$M = \frac{3\mu_0^2 B \langle N \rangle}{2\epsilon_F} \left(\frac{\mu}{\epsilon_F} \right)^{1/2} \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{\mu} \right)^2 + \cdots \right] \tag{83}$$

Usando la Ec.(81) obtenemos

$$M = \frac{3\mu_0^2 B \langle N \rangle}{2\epsilon_F} \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{\epsilon_F} \right)^2 + \cdots \right] \tag{84}$$

de donde podemos obtener la susceptibilidad a campo nulo

$$\chi_0 = \frac{3\mu_0^2 \rho}{2\epsilon_F} \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{\epsilon_F} \right)^2 + \cdots \right] \tag{85}$$

que incorpora la primera corrección debida a fluctuaciones térmicas a la Ec.(75). Esta fue la expresión obtenida por Pauli en su trabajo pionero, explicando la dependencia debil de la susceptibilidad con la temperatura que ocurre en los metales alcalinos, para los cuales T_F es muy grande.

Límite de altas temperaturas

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

$$f(x) \sim z e^{-\beta x} \tag{86}$$

esto es, la distribución de Fermi tiende a la distribución de Maxwell-Boltzmann. Reemplazando en las Ecs.(76) y (79) tenemos que

$$M = \frac{V \mu_0 z}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \mathrm{senh}(\beta \mu_0 B) \int_0^\infty \epsilon^{1/2} e^{-\beta\epsilon} d\epsilon \tag{87}$$

$$\langle N \rangle = \frac{V z}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \cosh(\beta \mu_0 B) \int_0^\infty \epsilon^{1/2} e^{-\beta\epsilon} d\epsilon \tag{88}$$

Combinando estas ecuaciones obtenemos

$$M = \mu_0 \langle N \rangle \tanh \left(\frac{\mu_0 B}{k_B T} \right) \tag{89}$$

de donde la susceptibilidad a campo nulo resulta

$$\chi_0 = \frac{\rho \mu_0^2}{k_B T} \tag{90}$$

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