Magnetismo nella materia

Matteo Fiaschi

Aprile 2023

1 Introduzione

Per una particella di massa m immersa in campo magnetico uniforme e costante nel tempo vale

$$\mathcal{H} = \frac{(\mathbf{p} - \frac{q}{c}\mathbf{A})^2}{2m} + q\phi$$

Ovviamente la nostra hamiltoniana dovrà essere gauge-invariante in particolare

$$\mathbf{A} \mapsto \mathbf{A} + \nabla\Lambda$$

$$\phi \mapsto \phi - \frac{1}{c}\frac{\partial\Lambda}{\partial t}$$

dove $\nabla\Lambda : \mathbb{R}^3 \to \mathbb{R}$ si può mostrare con semplici calcoli che la trasformazione porta una fase locale nella funzione d'onda, che non provoca nessuna variazione nella fisica del problema.

$$\psi \mapsto e^{(-\frac{i}{\hbar}\Lambda)}\psi$$

Senza perdita di generalità assumiamo che $\mathbf{B} = B\hat{z}$ in questo caso possiamo fare una scelta gauge in modo che

$$\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}$$

scegliamo

$$\mathbf{A} = \hat{y}xB$$

questa scelta di gauge è detta *gauge di Landau*. Con questa scelta l'hamiltoniana diventa:

$$\mathcal{H} = \frac{(\mathbf{p} - \frac{q}{c}xB)^2}{2m}$$

Supponiamo ora il confinamento di tale particella, notiamo come la ψ è invariante per traslazioni lungo z e y quindi deve valere che $\psi(x,y,z) = \chi(x)e^{-\frac{i}{\hbar}(p_y y + p_z z)}$ Le condizioni al bordo ci impogono che

$$p_y = \frac{2\pi\hbar}{L}m_y, \quad p_z = \frac{2\pi\hbar}{L}m_z$$

per opportuni m_y, m_z interi. Così si ottiene

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\chi'' + \frac{e^2B^2}{2mc^2}\left(x + \frac{p_y c}{eB}\right)^2 \chi = \left(E - \frac{p_z^2}{2m}\right)\chi$$

Ma quest'ultima equazione è l'equazione di Schrödinger per un oscillatore armonico di frequenza ω_c con un centro di oscillazione in $p_y c/eB$. I livelli energetici, noti come livelli di Landau, sono quindi

$$E_{n,m_z} = \frac{2\pi^2\hbar^2}{mL^2}m_z^2 + \hbar\omega_c\left(n + \frac{1}{2}\right)$$

La degenerazione di ogni livello è legata ai possibili centri di oscillazione. Per la periodicità delle condizioni al bordo, abbiamo il vincolo

$$0 \leq m_y \leq \frac{eBL^2}{hc}$$

Di conseguenza

$$g = \frac{eBL^2}{hc} = \frac{eBV^{2/3}}{hc}$$

Inoltre, il vincolo su m_y impone che l'unità di flusso può essere espressa come

$$\Phi_0 = \frac{hc}{q}$$

Definiamo la seguente quantità come magntone di Bohr

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

Supponiamo ora di avere una collezione di particelle cariche di spin semintero. L'equazione d'onda può essere scritta come

$$\Psi = \frac{1}{N!}\sum_{\sigma\in S_n}\mathrm{sgn}(\sigma)\prod_{i}^{N}\psi_{\sigma(i)}$$

ciò implica che se $\psi_i = \psi_j$ con $j \neq i$ $\Psi = 0$ quindi ogni stato può essere non occupato o occupato da una sola particella. Ora, fissato il numero di particelle possiamo scrivere la funzione di partizione del sistema, indichiamo $n_{i,j}$ l'occupazione dello stato corrispondente a ϵ_i e j-esimo stato degenere. Definiamo l'insieme

$$\mathcal{I}(N) = \left\{ \{n_{i,j}\} : \sum_{i,j} n_{i,j} = N \right\}$$

Per il seguente sistema la funzione di grand partizione si può esprimere

$$\mathcal{Z} = \sum_{N=0}^{\infty} z^N \sum_{n_{i,j}\in\mathcal{I}(N)} \exp\left(-\beta\sum_{i,j}\epsilon_i n_{i,j}\right)$$

$$\mathcal{Z} = \sum_{N=0}^{\infty} z^N \sum_{n_{i,j} \in \mathcal{I}(N)} \prod_{i}^{\infty} \prod_{j}^{g_i} \exp\left(-\beta \epsilon_i n_{i,j}\right)$$

$$\mathcal{Z} = \prod_{i=0}^{\infty} (1 + z e^{-\beta \epsilon_i})^{g_i}$$

1.1 Diamagnetismo

$$\log(\mathcal{Z}) = \sum_{i=0}^{\infty} g_i \log(1 + z e^{-\beta \epsilon_i})$$

Nel caso in questione siamo nel caso di alte temperature possiamo assumere $\beta \to 0$ quindi

$$\log(\mathcal{Z}) = \sum_{m_z}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} g_i \log(1 + z e^{-\beta \frac{2\pi^2 \hbar^2}{m L^2} m_z^2 + \hbar\omega_c \left(n + \frac{1}{2}\right)})$$

$$\log(\mathcal{Z}) = \frac{2qBL^3}{h^2 c} \int_{-\infty}^{\infty} dp_z \sum_{n=0}^{\infty} \log(1 + z e^{-\beta \frac{p_z^2}{m} - 2B\mu_B \beta \hbar\omega_c \left(n + \frac{1}{2}\right)})$$

$$\log(\mathcal{Z}) = \frac{2zqBL^3}{h^2 c} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta \frac{p_z^2}{m}} dp_z \sum_{n=0}^{\infty} e^{-2B\mu_B \beta \hbar\omega_c \left(n + \frac{1}{2}\right)}$$

$$\log(\mathcal{Z}) = \frac{2zqBL^3}{h^2 c} \sqrt{\frac{2m\pi}{\beta}} \frac{e^{-B\mu_B \beta \hbar\omega_c}}{1 - e^{-2nB\mu_B \beta \hbar\omega_c}} = \frac{2V\mathrm{z}}{h^3} \left(\frac{2m\pi}{\beta}\right)^{3/2} \frac{\beta \mu_B B}{\sinh\left(\beta \mu_B B\right)}$$

Aggiungiamo ora l'ulteriore ipotesi che il campo esterno sia debole. Allora si ottiene

$$\log \mathcal{Z} \simeq \frac{2V\mathrm{z}}{h^3} \left(\frac{2m\pi}{\beta}\right)^{3/2} \left(1 - \frac{\left(\beta \mu_B B\right)^2}{6}\right)$$

Di conseguenza la magnetizzazione e il numero di particelle sono al primo ordine

$$\mathcal{M} \simeq -\frac{2V\mathrm{z}}{h^3} \left(\frac{2m\pi}{\beta}\right)^{3/2} \frac{\beta \mu_B^2 B}{3}$$

$$\mathcal{N} \simeq \frac{2V\mathrm{z}}{h^3} \left(\frac{2m\pi}{\beta}\right)^{3/2}$$

ossia

$$\mathcal{M} \simeq -\mathcal{N} \frac{\beta \mu_B^2 B}{3}$$

Questo significa che la suscettività è

$$\chi \simeq -\frac{\mathcal{N} \mu_B^2}{3kT} < 0$$

Il modello appena fatto descrive quindi un materiale diamagnetico. L'andamento $\chi \propto T^{-1}$ è noto come legge di (Pierre) Curie.

1.2 Paramagnetismo

Nella sezione precedente abbiamo trascurato l'interazione dello spin con il campo esterno. Il contributo di tale interazione all'Hamiltoniana è

$$H_{\mathrm{int}} = \frac{e}{mc}\mathbf{S}\cdot\mathbf{B}$$

Mentre il contributo ai livelli energetici è

$$E = \pm\mu_B B$$

a seconda che lo spin sia antiparallelo o parallelo a B. In questo caso quindi

$$\log\mathcal{Z} = \frac{V}{h^3}\int \mathrm{d}^3p\left[\log\left[1+\mathrm{z}\exp\left(-\frac{\beta\mathbf{p}^2}{2m}+\beta\mu_B B\right)\right]+\log\left[1+\mathrm{z}\exp\left(-\frac{\beta\mathbf{p}^2}{2m}-\beta\mu_B B\right)\right]\right]$$

Per alte temperature, si trova

$$\begin{aligned}\log\mathcal{Z} &\simeq \frac{V\mathrm{z}}{h^3}\int \mathrm{d}^3p\left[\exp\left(-\frac{\beta\mathbf{p}^2}{2m}+\beta\mu_B B\right)+\exp\left(-\frac{\beta\mathbf{p}^2}{2m}-\beta\mu_B B\right)\right] = \\ &= \frac{2V\mathrm{z}}{h^3}\left(\frac{2m\pi}{\beta}\right)^{3/2}\cosh\left(\beta\mu_B B\right)\end{aligned}$$

La magnetizzazione e il numero di particelle sono allora

$$\begin{aligned}\mathcal{M} &\simeq \frac{2V\mathrm{z}}{h^3}\left(\frac{2m\pi}{\beta}\right)^{3/2}\mu_B\sinh\left(\beta\mu_B B\right)\\ \mathcal{N} &\simeq \frac{2V\mathrm{z}}{h^3}\left(\frac{2m\pi}{\beta}\right)^{3/2}\cosh\left(\beta\mu_B B\right)\end{aligned}$$

ossia

$$\mathcal{M} \simeq \mathcal{N}\mu_B\tanh\left(\beta\mu_B B\right)$$

L'ultima espressione ci dice che la magnetizzazione è sempre compresa tra $+\mathcal{N}\mu_B$ e $-\mathcal{N}\mu_B$. Questo risultato è intuitivo, dato che possiamo avere al più $\mathcal{N}$ spin paralleli (o antiparalleli) con B. Per campi deboli invece si ha

$$\mathcal{M} \simeq \mathcal{N}\frac{\mu_B^2 B}{kT}$$

La suscettività è quindi

$$\chi \simeq \frac{\mathcal{N}\mu_B^2}{kT} > 0$$

Anche in questo caso ritroviamo la legge di Curie, ma il materiale studiato è manifestamente paramagnetico. Si noti inoltre che il valore della suscettività è il triplo (a meno del segno) di quello trovato nel caso diamagnetico: tipicamente, se entrambi gli effetti sono presenti nello stesso sistema il paramagnetismo è dominante.

2 Applicazioni

Nel caso dei complessi metallici sono presenti domini microscopici con proprietà magnetiche differenti. In approssimazione lineare possiamo scrivere la magnetizzazione totale $\mathcal{M}_t$ come

$$\mathcal{M}_t = \mathcal{M}_{dia} + \mathcal{M}_{par}$$

Inoltre, la parte paramagnetica può essere suddivisa sotto l'approssimazione di tight bonding in sotto sistemi indipendenti. Ciò implica che la funzione di partizione può essere scritta come prodotto delle funzioni di partizione dei sotto sistemi. A livello macroscopico

$$\mathcal{M}_{dia} = \sum_i \nu_i \mathcal{M}_i$$

Quindi

$$\mathcal{M}_t = \mathcal{M}_{par} + \sum_i \nu_i \mathcal{M}_i$$