

Tema 8: Fenómenos magnéticos I

En esta tema aplicamos de nuevo el concepto de sistema ideal para empezar a comprender las propiedades magnéticas de la materia.

Contenido principal:

- Origen microscópico del diamagnetismo y paramagnetismo.
- Teorema de Bohr – van Leeuwen.
- Dipolos en campo magnético.
- Teoría del paramagnetismo de Langevin
- Temperaturas negativas: teórica y experimental.
- Termodinámica del sistema de espines.
- Propiedades de sistemas anómalos. Discusión.

(Referencias próximas: Pathria, Kittel, Feynman –Física, vol.2.)

Magnetismo en materiales: conductas diamagnéticas, paramagnéticas y ferromagnéticas. Ley de Curie.

Evidencia experimental (veremos) de que:

- las propiedades magnéticas de la materia tienen su origen, casi exclusivamente, en los momentos magnéticos de los electrones. Influyen los fuertemente ligados al átomo y los prácticamente libres.⁴²
- los materiales magnéticamente activos pueden presentar dos tipos de comportamiento distinto:

⁴²De hecho, la masa del núcleo $\gtrsim 1000$ veces la masa electrónica, y dado que el momento magnético es $\vec{\mu} = g \frac{e\hbar}{2mc} \vec{J}$, luego sólo contribuye en la práctica a través de su influencia en las φ de los electrones y en la formación de la φ del ión.

Materiales diamagnéticos:

- Repelidos por campos magnéticos, es decir, llevados a regiones en las que es más débil el campo.
- Al aplicar exteriormente un campo magnético, $\vec{\mathcal{H}}$, el sistema responde con una **magnetización**, \vec{M} , o momento magnético total que presenta una componente M_z en la dirección del campo, de modo que la **susceptibilidad magnética**,

$$\chi \equiv \lim_{\mathcal{H} \rightarrow 0} \frac{\partial M_z}{\partial \mathcal{H}} \approx \left(\frac{M_z}{\mathcal{H}} \right)_{\mathcal{H} \text{ pequeño}}$$

pues linealidad de M_z
para \mathcal{H} sufic. pequeño

es:

- negativa, $\chi < 0$, y
- pequeña, típicamente $\sim 10^{-6}$ / mol
- depende poco de la T (salvo a temperaturas muy bajas, ver más abajo); por ejemplo:

$$\chi_{T,P} \simeq \chi_{T,P}^0 \left[1 + \underset{\text{dilatación}}{\alpha} (T - T_0) - \underset{\text{compresibilidad}}{\kappa_T} P \right]$$

- Ejemplos:
 - no-metálicos: benceno, cloruro sódico,...
 - metálicos: bismuto,...
- Los átomos metálicos (ej, bismuto) no tienen momento magnético medio permanente, por compensaciones entre momentos angulares orbitales y de espín. En consecuencia, $\vec{\mathcal{H}}$ crea momento angular orbital inducido que, de acuerdo con ley de Lenz, se opone al aumento del campo, es decir, se orienta antiparalelamente a $\vec{\mathcal{H}}$, $\implies \chi < 0$

- A temperaturas muy bajas T s, los metales diamagnéticos presentan fuertes variaciones de χ con T , y violentas oscilaciones al variar poquito valor de $\vec{\mathcal{H}}$ (cuyo periodo está relacionado con la energía de Fermi) que se llama **efecto Hass – van Alphen** que —con otras propiedades diamagnéticas— estudiamos más adelante.

Materiales paramagnéticos:

- Los metales no–diamagnéticos son paramagnéticos: atraídos por campo magnético (como los dieléctricos respecto del campo eléctrico, pero aquí \exists el efecto contrario: paramagnetismo).
- $\chi > 0$ y relativamente grande $\sim 10^{-2} - 10^{-3}$ / mol
- χ casi independiente de $\vec{\mathcal{H}}$, salvo campo muy intenso;
- mayor sensibilidad a T que diamagnetismo; empíricamente:

- para no–metales:

$$\chi_{T,P} \simeq \frac{\text{const}}{v} \frac{1}{T - \theta}, \quad \text{con } v \simeq v_0 [1 + \alpha (T - T_0) - \kappa_T P]; \quad (\alpha, \kappa_T \ll 1)$$

luego, en la práctica, se observa **ley de Curie–Weiss**:

$$\chi_{T,P} \sim \frac{1}{T - \theta}$$

donde θ = Temperatura de Curie asociada al material. A T s suficientemente altas, $T \gg \theta$, se tiene en la práctica la **ley de Curie** $\chi \sim 1/T$ (que la cumplen todos los materiales paramagnéticos metales o no a temperaturas suficientemente altas).

- los metales tienen un comportamiento más complicado con T .
- Ejemplos:
 - no–metales: las sales de transición y las tierras raras
 - metales: aluminio, sulfato de cobre,...

- Los átomos (Al, SO_4Cu) tienen momento magnético permanente y, en consecuencia, además de efecto diamagnético, siempre presente (aunque muy débil generalmente), el momento magnético puede interactuar con el campo aplicado (sobre todo si éste es muy intenso), lo que produce el efecto contrario (esto es paramagnetismo y es más intenso).⁴³
- Todos los materiales paramagnéticos sufren cambio de fase a T s suficientemente bajas (el paramagnetismo no es estable a bajas temperaturas, es una fase desordenada, $S \neq 0$):

de hecho, el Teorema de Nernst–Planck lo exige puesto que, como veremos explícitamente, la entropía S de un sistema paramagnético **no** puede $\rightarrow 0$ cuando $T \rightarrow 0^\circ\text{K}$.⁴⁴

- Aparecen entonces estados
 - **ferromagnéticos**, donde $\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow$ incluso para $\vec{\mathcal{H}} = 0$, y
 - **antiferromagnéticos**, donde $\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow$ incluso para $\vec{\mathcal{H}} = 0$

Estos fases son fases ordenadas. En algunos materiales aparecen a temperaturas bajas fases desordenadas por ejemplo los

⁴³Confirmando esto, se detecta paramagnetismo en:

- átomos, moléculas y defectos en redes cristalinas con n° impar de electrones, de modo que espín total no puede ser nulo;

ejemplo: en átomos de sodio libre, con un electrón en su capa exterior, la única incompleta, y en el vapor de sodio (que tiene muy poca proporción de moléculas Na_2 , donde esos electrones se aparean);

otro ej.: en algunos radicales orgánicos libres que, como el $\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, tienen n° impar de electrones de valencia;

problema: explíquese el caso del óxido nítrico gaseoso NO .



- átomos e iones libres con capas internas incompletas, como en los elementos de transición (manganeso, hierro, níquel, cobalto, paladio y platino), tierras raras y actínidos;
- algunos compuestos con n° par de electrones que, como el oxígeno *molecular* y los radicales dobles orgánicos, tienen excepcionalmente un momento magnético permanente;
- los metales, como consecuencia de los electrones de conducción.

⁴⁴De hecho, como consecuencia de la ley de Curie–Weiss:

$$\frac{\partial \chi}{\partial T} \sim -\frac{1}{(T - \theta)^2} \xrightarrow{T \rightarrow 0} \neq 0,$$

de modo que la \exists de una fase paramagnética a $T = 0$ implicaría la violación del 3^{er} Principio.

vidrios de espines y los sistemas con campos aleatorios. En todos los casos estas fases son consecuencia de la interacción entre momentos magnéticos permanentes (que son las relevantes a temperaturas bajas) y no pueden estudiarse con un H de sistema ideal, sin interacciones. A temperaturas altas, la energía debido a la agitación térmica es más intensa y estos materiales se comportan como paramagnéticos.

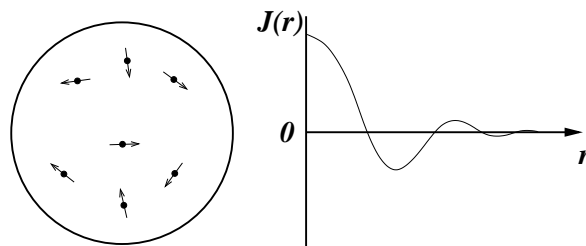
Las fases ferro y antiferro se pueden estudiar mediante el hamiltoniano de interacción

$$H = -J \sum'_{i,j} s_i s_j \quad (\text{Lenz-Ising})$$

donde la suma está restringida a parejas de índices vecinos próximos en la red y $s_i = \pm \frac{1}{2}$.

- Si $J > 0 (< 0)$ el estado estable a bajas temperaturas va a ser el ferromagnético(antiferromagnético).

Los sistemas desordenados como los vidrios de espines son aleaciones metálicas de metales nobles con impurezas magnéticas, como el CuMn (3% de Mn), donde el Mn tiene una momento magnético permanente. Al microscopio tiene un aspecto:



el signo de $J(r)$ va a depender de la distancia entre iones Mn. Como la distribución de éstos es aleatoria aparecen los dos comportamientos (ferro y antiferro) a la vez que tiene importantes consecuencias a bajas temperaturas apareciendo una fase vidrio de espín. El esquema anterior también indica que cuanto mayor sea la proporción de iones no magnéticos mayor será la distancia entre iones magnéticos y $J(r)$ será más pequeña luego tendremos comportamiento más ideal.

Dipolos en campo magnético. Teorema de Bohr – van Leeuwen. Teoría semiclásica de paramagnetismo de Langevin

Modelamos ahora **crystal magnético** como sistema ideal, es decir, $H = \sum_i H_i$:⁴⁵

- Sean N “**dipolos magnéticos**”, cada uno con momento magnético $\vec{\mu}$, tal que
 - pueden orientarse libremente,
 - son independientes (no interaccionan) entre sí y
 - localizados (en los nudos de la red), es decir, distinguibles (no aparece el $N!$ dividiendo en la función de partición, ver más abajo)
- Suponemos que, en presencia campo magnético externo, $\vec{\mathcal{H}}$, tienden a orientarse en la dirección de éste, contribuyendo así a la magnetización total \vec{M} .
- Si no hay otros efectos, a $T \rightarrow 0^\circ\text{K}$: tenemos completa magnetización, $\vec{M} = N\vec{\mu}$, (estado de saturación magnética)
- pero la agitación térmica

debida a interacción dipolos con baño “exterior”, consecuencia de vibraciones de la red en la que están localizados los dipolos

supone una resistencia a esta tendencia (a la ordenación total), hasta el punto de que los dipolos se orientarán al azar para $T \rightarrow \infty$ tendiéndose a $\vec{M} = 0$.

⁴⁵El modelo sólo tendrá sentido cuando los elementos (ej, iones) magnéticamente activos estén suficientemente separados. Esta situación es realizable experimentalmente; por ejemplo, *diluyendo magnéticamente* sales de tierras raras, de modo que los iones magnéticos quedan en una subred separados por iones magnéticamente inactivos. El resultado es prácticamente un sistema ideal dado que las interacciones relevantes son de corto alcance y, a distancias moderadas, despreciables frente a la agitación térmica, que es notable a las T s para las que este modelo es interesante. A bajas T s se hacen importantes las interacciones frente a la agitación térmica y se produce el cambio de fase a estados ferro y antiferromagnéticos, o a vidrio de espin, que no puede ser explicado con un H de elementos independientes; las interacciones son esenciales para explicar este fenómeno.

- En situaciones intermedia el campo consigue magnetización parcial; la situación está controlada entonces por alguna función de la temperatura.

- Respecto del H :

- aparte de la agitación térmica, los dipolos son prácticamente estáticos, de modo que H no contiene términos cinéticos⁴⁶,
- la energía potencial, debida a interacción dipolos con campo externo es, en buena aproximación:⁴⁷

$$H = - \sum_{i=1}^N \vec{\mu}_i \cdot \vec{\mathcal{H}} = -\mu\mathcal{H} \sum_{i=1}^N \cos \theta_i$$

(el signo asegura menor energía para dipolos paralelos a $\vec{\mathcal{H}}$).

- La Función de partición canónica (que involucra también el baño) es

$$Q_N(\beta) = \sum_{\substack{\text{sobre estados} \\ \text{posibles}}} e^{-\beta H} = \sum_{\{\theta_i\}} \exp \left(\beta \mu \mathcal{H} \sum_{i=1}^N \cos \theta_i \right)$$

$$\sum_{\{\theta_i\}} \prod_{i=1}^N \exp(\beta \mu \mathcal{H} \cos \theta_i) \quad (22)$$

con suma extendida al conjunto de orientaciones posibles de cada dipolo del sistema

⁴⁶la posibilidad de difusión de impurezas magnéticas en aleaciones metálicas podría ser importante para la comprensión del comportamiento de los llamados vidrios de espines.

⁴⁷En primer orden en $\vec{\mathcal{H}}$; un tratamiento perturbativo conduce a más términos, como veremos. En particular, esta expresión desprecia el campo magnético inducido por los dipolos cuando se alinean.

- Dado que los dipolos son independientes, conmutan \sum y \prod y se tiene:

$$Q_N(\beta) = [Q_1(\beta)]^N$$

donde

$$Q_1(\beta) = \sum_{\theta} \exp(\beta\mu\mathcal{H} \cos \theta)$$

es la función de partición de cualquiera de los dipolos.

- Se tiene obviamente que la magnetización a lo largo del campo es:

$$M_z \equiv \left\langle \sum_{i=1}^N \mu \cos \theta_i \right\rangle_{\text{canónico}}$$

$$= \sum_{i=1}^N \frac{\sum_{\{\theta_i\}} \mu \cos \theta_i e^{-\beta H_{\theta_i}}}{\sum_{\{\theta_i\}} e^{-\beta H_{\theta_i}}}$$

- Permutando \sum y \prod en (22), tomando logaritmo y derivando:

$$\frac{\partial}{\partial \mathcal{H}} \ln Q_N(\beta) = \sum_{i=1}^N \frac{\partial}{\partial \mathcal{H}} \ln \sum_{\{\theta_i\}} \exp(\beta\mu\mathcal{H} \cos \theta_i)$$

$$= \sum_{i=1}^N \frac{\beta \sum_{\{\theta_i\}} \mu \cos \theta_i e^{-\beta H_{\theta_i}}}{\sum_{\{\theta_i\}} e^{-\beta H_{\theta_i}}} = \beta M_z,$$

esto es,

$$\begin{aligned}
M_z &= \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mathcal{H}} \ln Q_N(\beta) = \frac{N}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mathcal{H}} \ln Q_1(\beta) = N \langle \mu \cos \theta \rangle \\
&= -\frac{\partial A}{\partial \mathcal{H}} \quad \text{pues } A = -kT \ln Q_N(\beta)
\end{aligned}$$

- En definitiva, basta conocer la función de partición de un dipolo.

Antes de calcularla establecemos un importante teorema que indica la imposibilidad de modelos más sencillos que el presente.

Teorema de Bohr – van Leeuwen.

Teorema: El magnetismo es cuántico. Un sistema clásico⁴⁸ de partículas cargadas en equilibrio termodinámico no puede manifestar efectos magnéticos.

En efecto, la función de partición clásica es una integral en Γ :

$$Q_N(\beta) = \int \dots \int d\vec{p}_1 \dots d\vec{p}_N d\vec{q}_1 \dots d\vec{q}_N e^{-\beta H}.$$

Un campo magnético $\vec{\mathcal{H}} = \vec{\nabla} \times \vec{A}$ aplicado al electrón transforma su momento:

$$\vec{p}_j \rightarrow \vec{p}_j - \frac{e}{c} \vec{A}(\vec{q}_j),$$

donde $\vec{A}(\vec{q}_j)$ es el potencial vector que representa el campo.

Entonces, aplicando a cada partícula la transformación:

⁴⁸Un “sistema clásico” no admite conceptos como dipolos o momentos magnéticos, y sus partículas obedecen estrictamente mecánica clásica ordinaria y la estadística clásica.

$$\vec{q} \rightarrow \vec{q}$$

$$\vec{p} - \frac{e}{c} \vec{A}(\vec{q}_j) \rightarrow \vec{k}$$

y se tiene la función de partición transformada:

$$Q_N(\beta) = \int \dots \int |J| d\vec{k}_1 \dots d\vec{k}_N d\vec{q}_1 \dots d\vec{q}_N e^{-\beta H'(k^N, q^N)},$$

donde el jacobiano $|J|$ de la transformación es la unidad (**problema**).⁴⁹

Se sigue que la función de partición transformada $Q_N(\beta)$ no tiene dependencia explícita en el campo $\vec{\mathcal{H}}$ (ni en \vec{A}), luego

$$M_z = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mathcal{H}} \ln Q_N(\beta) = 0.$$

QED

Esto nos es familiar cuando el hamiltoniano $H(\vec{r}_t, \vec{p}_t)$ tiene dependencia *implícita* en t consecuencia de q , al cambiar el tiempo $0 \rightarrow \tau$, la posición de la partícula cambia $\vec{r} \rightarrow \vec{r} + \frac{1}{2}a\tau^2$, pero

$$\int \int H(\vec{r}_t, \vec{p}_t) e^{-\beta H} d\vec{r}_t d\vec{p}_t = \text{const (la energía),}$$

independiente de t .

⁴⁹En efecto, para $d\vec{q}d\vec{p} = |J|d\vec{q}d\vec{k}$, se tiene

$$|J| = \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ -\frac{\partial A_x}{\partial x} & -\frac{\partial A_x}{\partial y} & -\frac{\partial A_x}{\partial z} & 1 & 0 & 0 \\ -\frac{\partial A_y}{\partial x} & -\frac{\partial A_y}{\partial y} & -\frac{\partial A_y}{\partial z} & 0 & 1 & 0 \\ -\frac{\partial A_z}{\partial x} & -\frac{\partial A_z}{\partial y} & -\frac{\partial A_z}{\partial z} & 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} = 1$$

(Nótese que todos los elementos por encima de la diagonal principal son nulos.) En todo caso, la transformación es canónica y el jacobiano de toda transformación canónica es 1.

Dipolos: teoría (semiclásica) de Langevin

Consiste en suponer que el *dipolo* (cuántico) admite cualquier orientación.

Haciendo explícito el ángulo sólido elemental,

$$Q_1(\beta) = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi e^{\beta\mu\mathcal{H}\cos\theta} \sin\theta \, d\theta \, d\varphi = 4\pi \frac{\sinh(\beta\mu\mathcal{H})}{\beta\mu\mathcal{H}}$$

se sigue para el momento magnético medio por dipolo:

$$\begin{aligned} \bar{\mu}_z &\equiv \frac{M_z}{N} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mathcal{H}} \ln Q_1(\beta) = \frac{1}{\beta} \frac{1}{Q_1} \frac{\partial Q_1}{\partial \mathcal{H}} \\ &= \mu \left[\coth(\beta\mu\mathcal{H}) - \frac{1}{\beta\mu\mathcal{H}} \right] = \mu L(\beta\mu\mathcal{H}), \end{aligned}$$

donde $L(x) \equiv \coth(x) - 1/x$ es la **función de Langevin**.

Nótese cómo el argumento

$$x \equiv \frac{\mu\mathcal{H}}{kT}$$

mide relación entre la energía (potencial) magnética y la energía (cinética) térmica.

si $x \gg 1$ (T baja o \mathcal{H} grande) los momentos tienden a orientarse en la dirección del campo y aparece $\bar{\mu}_z = \text{cte.}$. En cambio para altas temperaturas o campos bajos, $x \ll 1$ los momentos no están todos en la misma dirección. Se tiene en este caso haciendo el desarrollo de la \coth

$$\bar{\mu}_z \rightarrow \frac{\mu^2\mathcal{H}}{3kT}$$

de donde la susceptibilidad es

$$\chi \equiv \lim_{\mathcal{H} \rightarrow 0} \frac{\partial M_z}{\partial \mathcal{H}} = \frac{N\mu^2}{3kT} \sim \frac{1}{T} \quad (\text{ley de Curie})$$

Dipolos: tratamiento cuántico

El tratamiento original de Langevin es susceptible de incorporar el hecho de que, en la práctica, el momento magnético $\vec{\mu}$ sólo admite ciertas orientaciones en el espacio, determinadas por los momentos angulares orbitales y de espín totales.

Más concretamente,⁵⁰ la componente de $\vec{\mu}$ en la dirección del campo aplicado sólo puede tomar los valores:

$$|\vec{\mu}|_z \equiv \mu_z = g\mu_B m$$

donde:

- $\mu_B = \left| \frac{e\hbar}{2m_e c} \right|$ es el magnetón de Bohr,
- $g = \frac{3}{2} + \frac{s(s+1) - \ell(\ell+1)}{2j(j+1)} \quad (j = \ell + s)$
- m es el n^o cuántico magnético: $m = -j, -j+1, \dots, j-1, j$

lo que suele interpretarse como que sólo son posibles $2j+1$ orientaciones de $\vec{\mu}$ en el espacio.

La función de partición de un dipolo es, en consecuencia:

$$\begin{aligned} Q_1(\beta) &= \sum_{\text{posibles } \theta} \exp(\beta \mathcal{H} \mu \cos \theta) \\ &= \sum_{\text{posibles } \mu_z} \exp(\beta \mathcal{H} \mu_z). \end{aligned}$$

⁵⁰El momento magnético $\vec{\mu}$, tanto si el momento angular total \vec{J} es debido por completo a momento angular de espín, $\vec{J} = \vec{S}$, a momento angular orbital, $\vec{J} = \vec{L}$, o a suma, $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$, satisface

$$\vec{\mu} = g \frac{e}{2m_e c} \vec{J},$$

donde el factor de Landé (o giromagnético) tiene distinto valor en cada caso, $g = 2$ para $\vec{J} = \vec{S}$ y $g = 1$ para $\vec{J} = \vec{L}$ y (Nótese que $J^2 = j(j+1)\hbar^2$; donde $j = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \dots$ ó $0, 1, 2, \dots$ respectivamente).

Detalles en Pathria p.82, Kittel p.504 ó, mejor, Eisberg–Resnick (*Física cuántica*, p.427-429 de la edición española, o bien sec. 10.6 sobre efecto Zeeman).

Si escribimos:

$$\mu = \underset{\theta}{\text{máx}} \mu_z = g\mu_B j$$

$$x \equiv \beta \mathcal{H} \mu = \beta \mathcal{H} g \mu_B j,$$

de modo que

$$\beta \mathcal{H} \underline{\mu_z} = \beta \mathcal{H} \underline{g \mu_B m} = \frac{x}{j} m,$$

se tiene⁵¹

$$Q_1(\beta) = \sum_{m=-j}^j \exp\left(\frac{mx}{j}\right) = \frac{\text{senh}\left[x\left(1 + \frac{1}{2j}\right)\right]}{\text{senh}\left(\frac{x}{2j}\right)},$$

luego

$$\begin{aligned} \bar{\mu}_z &\equiv \frac{M_z}{N} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mathcal{H}} \ln Q_1(\beta) = \frac{1}{\beta} \frac{1}{Q_1} \frac{\partial Q_1}{\partial \mathcal{H}} \\ &= g\mu_B j \left\{ \left(1 + \frac{1}{2j}\right) \coth\left[x\left(1 + \frac{1}{2j}\right)\right] - \frac{1}{2j} \coth\left(\frac{x}{2j}\right) \right\} \\ &= \mu B_j(x), \end{aligned}$$

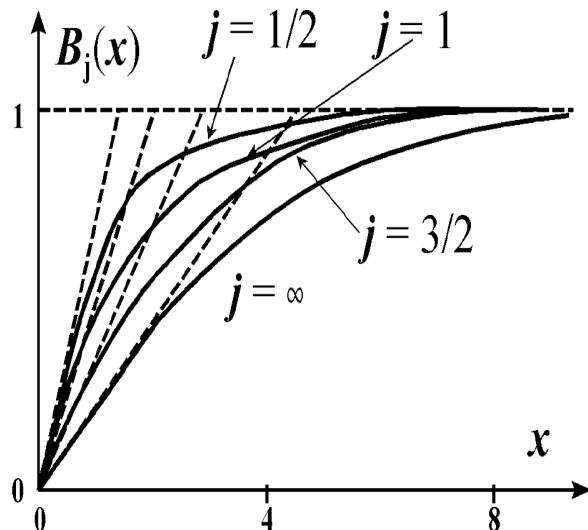
donde

$$B_j(x) \equiv \left(1 + \frac{1}{2j}\right) \coth\left[x\left(1 + \frac{1}{2j}\right)\right] - \frac{1}{2j} \coth\left(\frac{x}{2j}\right)$$

⁵¹Es progresión geométrica, $a_1 + a_1 r + a_1 r^2 + \dots + a_1 r^{n-1} = S_n = a_1 \frac{r^n - 1}{r - 1}$, con $a_1 = e^{-x}$, $r = e^{x/j}$, $n = 2j + 1$, de modo que:

$$S = e^{-x} \frac{e^{x(2j+1)/j} - 1}{e^{x/j} - 1} = e^{-x} \frac{e^{x(2j+1)/j} - 1}{e^{x/j} - 1} \times \frac{e^{-x/j}}{e^{-x/j}} = \frac{e^{x(2j+1)/2j} - e^{-x(2j+1)/2j}}{e^{x/2j} - e^{-x/2j}}.$$

es la **función de Brillouin** de orden j :



Casos particulares:

- \mathcal{H} intenso y T baja ($x = \mu\mathcal{H}/kT \gg 1$) : de acuerdo con figura, $B_j(x) \xrightarrow{x \rightarrow \infty} 1$, luego se tiende hacia $\bar{\mu}_z \rightarrow \mu = \text{máx } |\vec{\mu}|$, que es un estado de **saturación magnética**.⁵²
- \mathcal{H} débil y T alta ($x \ll 1$) : es $\coth x = \frac{1}{x} + \frac{x}{3} - \frac{x^3}{45} + \dots$ ($0 < |x| < \pi$), luego $B_j(x) \simeq \frac{x}{3} \left(1 + \frac{1}{j}\right)$ (líneas discontinuas en figura) y

$$\bar{\mu}_z \simeq \frac{x\mu}{3} \cdot \frac{j+1}{j} = \frac{\mu^2}{3kT} \left(1 + \frac{1}{j}\right) \mathcal{H}.$$

Si hay N_0 dipolos por unidad de volumen,

⁵²Puesto que g y j son de orden unidad, se tiene

$$x = \frac{g\mu_B j \mathcal{H}}{kT} \simeq \frac{\mu_B}{k} \cdot \frac{\mathcal{H}}{T},$$

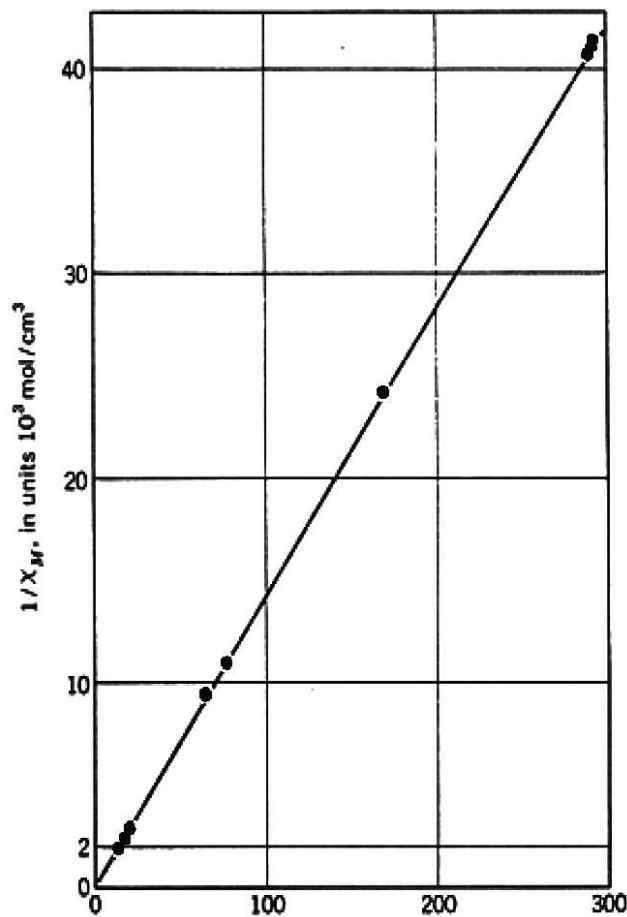
donde $k/\mu_B = 1.5 \times 10^4$ gauss/°K. En consecuencia, es necesario un campo de 10^4 gauss (=1 tesla) para tener $x \gtrsim 1$ si el experimento se realiza a 1°K, y entre 10 y 100 tesla si se realiza a T ambiente. El *supermagnet europeo* será capaz de pulsos (cortísimos) de unos 100 tesla, luego esa saturación magnética está prácticamente fuera del alcance experimental.

$$M_z = N_0 \bar{\mu}_z \simeq \frac{N_0 \mu^2}{3kT} \left(1 + \frac{1}{j}\right) \mathcal{H}$$

y la susceptibilidad sigue la **ley de Curie** para T s altas.⁵³

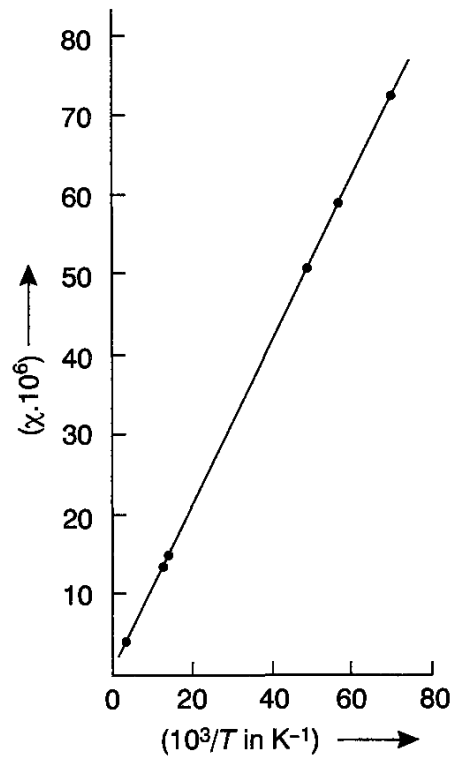
$$\chi \equiv \lim_{\mathcal{H} \rightarrow 0} \frac{\partial M_z}{\partial \mathcal{H}} \simeq \frac{N_0 \mu^2}{3kT} \left(1 + \frac{1}{j}\right) = \frac{\mathbf{C}_j}{T}$$

La validez de esta ley ha sido comprobada en muchos materiales;
ejs:



$1/\chi$ versus T para una sal de gadolinio: $\text{Gd}(\text{C}_2 \text{H}_5\text{SO}_4) \cdot 9\text{H}_2\text{O}$; la línea recta es la ley de Curie.

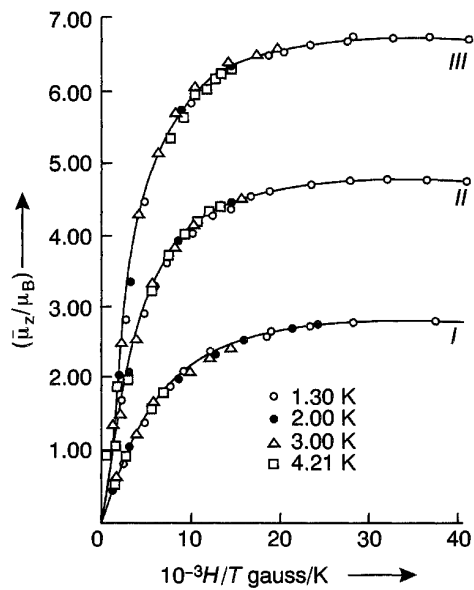
⁵³ $\mathbf{C}_j \equiv \frac{N_0 \mu^2}{3k} \left(1 + \frac{1}{j}\right) = \frac{N_0 g^2 \mu_B^2 j(j+1)}{3k}$



1/χ versus T para una muestra en polvo de "copper-potassium sulphate hexahydrate"

También se comprueba la predicción general del modelo,

$$\bar{\mu}_z = \mu B_j(x) :$$



$\bar{\mu}_z / \mu_B$ versus H/T . Las curvas son la predicción experimental. Los símbolos son datos para, de abajo hacia arriba: I potassium chromium alum ($j = \frac{3}{2}, g = 2$), II ammonia alum ($j = \frac{5}{2}, g = 2$), y III gadolinium sulphate octahydrate ($j = \frac{7}{2}, g = 2$).

Límite clásico.

El modelo muestra clara dependencia con j . El límite clásico es $j \rightarrow \infty$ (todas las orientaciones son posibles), para el que tendría que recobrase la teoría de Langevin. Este límite ha de tomarse conjuntamente con $\hbar \rightarrow 0$, para que

$$\mu = g\mu_B j = g \frac{e\hbar}{2m_e c} j \propto \hbar j$$

permanezca constante. Se tiene

$$\left(1 + \frac{1}{2j}\right) \coth \left[x \left(1 + \frac{1}{2j}\right) \right] \rightarrow \coth(x)$$

$$\frac{1}{2j} \coth \left(\frac{x}{2j} \right) \rightarrow \frac{1}{2j} \left(\frac{2j}{x} + \frac{x}{6j} - \frac{x^3}{8 \cdot 45j^3} + \dots \right) \rightarrow \frac{1}{x}$$

luego se confirma lo esperado:

$$\lim_{j \rightarrow \infty} B_j(x) = \coth(x) - \frac{1}{x} = L(x)$$

El límite clásico de la constante de Curie es:

$$\mathbf{C}_j = \frac{N_0 \mu^2}{3k} \left(1 + \frac{1}{j}\right) \rightarrow \mathbf{C} = \frac{N_0 \mu^2}{3k}$$

Campo inducido.

El modelo ha supuesto que la energía potencial podía escribirse:

$$H = -\mu\mathcal{H} \sum_{i=1}^N \cos \theta_i.$$

En realidad, tal como ocurre en teoría de la polarización eléctrica (donde el campo real sobre el átomo es la suma del aplicado y del debido a la polarización que éste origina en los alrededores), el campo magnético real sobre los dipolos es

$$B = \mu'\mathcal{H} = (1 + 4\pi\chi) \mathcal{H}$$

donde μ = permeabilidad magnética del medio y χ = susceptibilidad.

Si tomamos:

- $N_0 \sim 10^{22}$ (algo menor que n°de Avogrado, pues modelo representa materiales magnéticamente diluidos —para que tenga sentido el concepto de dipolos independientes o sistema ideal) y
- $\mu \sim \mu_B$, para los materiales que estamos considerando ($j = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}$ pequeño)

se tiene

$$\chi = \frac{N_0\mu^2}{3kT} \left(1 + \frac{1}{j}\right) \sim \frac{1}{300T},$$

luego

- $\chi \sim 10^{-5}$ (no tiene dimensiones) a T ambiente, y
- $\chi \sim 10^{-3} - 10^{-2}$, a muy bajas T s, ej, $T \sim 1^\circ\text{K}$.

En definitiva, el error por haber tomado \mathcal{H} en lugar de $B = (1 + 4\pi\chi) \mathcal{H}$ es ciertamente despreciable para sustancias paramagnéticas, particularmente a T alta, que es cuando esta teoría es de aplicación.

Sistemas con temperaturas negativas.

TERMODINÁMICA:

establece que S es *función de estado*, es decir, independiente del proceso que llevó al sistema al estado en cuestión,

$$S = S(U, X)$$

donde U = energía interna y X = valores de los otros parámetros necesarios para caracterizar el estado, ej, $X = V, N$ (volumen y n° de partículas —o, en su lugar, n° de moles) para sistema simple monocomponente;

la termodinámica también define la T absoluta:

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_X ;$$

que es una medida de cómo cambia el orden de un sistema cuando cambia la energía interna,

y además establece que S es función creciente de U , de modo que T es definida positiva.

Vamos a ver que, sin embargo, \exists unos pocos sistemas físicos (“**sistemas anormales**”) que violan este último postulado, de modo que tienen S capaz de disminuir con U y, en consecuencia, pueden presentar T s negativas.

(Se sigue que, cuando requiera formalismo adecuado para tratar tanto normales como ‘anormales’, habrá que reformular adecuadamente los postulados Termodinámica)

Desde punto de vista teórico, únicas condiciones son que el sistema:

1. se encuentre el equilibrio termodinámico, para que tenga sentido concepto de T ;
2. tenga espectro acotado de energías, por razones que luego veremos;

3. esté esencialmente aislado de otros que no satisfagan estas condiciones.

Los sistemas naturales pueden, en principio, satisfacer las condiciones 1 y 3, pero difícilmente la 2, pues la mayoría tiene energía cinética de movimiento, que no está acotada.⁵⁴ Sin embargo, es posible imaginar algunos sistemas anormales y, lo que es más importante, pueden prepararse en el laboratorio y son susceptibles de importantes aplicaciones.

Empecemos notando que es posible distinguir en un mismo objeto dos subsistemas a T s distintas. De hecho, al estudiar C_{VS} , ya hemos admitido posibilidad de asociar una T a cada uno de los conjuntos de GDL internos.

Esta **posibilidad** es **real** en otras situaciones; sólo necesario que distintos conjuntos de GDL estén bien aislados unos de otros.

En sólido cristalino, aplicando un termómetro de mercurio, por ej., mediríamos la T ordinaria, la asociada con el movimiento vibratorio de los iones. La energía correspondiente es no acotada, luego esta T no puede ser negativa. Pero los mismo iones tienen espín, libre *para orientarse*, con energías acotadas, que constituye otro conjunto de GDL, al que puede asociársele otra T que puede ser < 0 .

Para que la división en subsistemas tenga sentido, es necesario que sean prácticamente independientes, lo que requiere analizar los **tiempos de relajación** (τ) característicos.

Ejemplo: vasija Dewar con agua a 60°C en habitación a 20°C

Podemos distinguir dos subsistemas pues tienen τ s propios: se requieren muchas horas para que agua se enfríe (es decir, el τ asociado con la interacción agua-aire es del orden de horas), mientras que el agua y el aire recuperan sus estados de equilibrio respectivos mucho más rápidamente (sus τ característicos son del orden de minutos, digamos).

⁵⁴Es cierto que las velocidades no pueden superar c , pero esta limitación no afecta al momento que aparece en el H , que no está acotado.

Esto se satisface también en algunos cristales, como F Li, para el que:

tenemos dos subsistemas $\left\{ \begin{array}{l} \text{espines} \\ \text{fonones (vibraciones en la red)} \end{array} \right.$

τ asociado interacción espín–fonón ~ 5 minutos

τ asociado interacción espín–espín del orden de la precesión de larmor de un núcleo en el campo de su vecino $\sim 10^{-5}$ segundos

durante aproximadamente dos minutos el sistema de espines está descorrelacionado del sistema de fonones, en y satisface las 3 condiciones anteriores, tiene temperatura T muy distinta del otro, las energías entre de interacción con los fonones van a ser muy grandes comparadas con las interacciones entre espines de modo que cuando se equilibran, la energía que aportan los espines es mucho menor, están acotadas.

Nota: Energía asociada con subsistema espines, muy pequeña comparada con térmica a T ambiente, de modo que el cristal con espines a $T < 0$, no se manifiesta al tacto *ni más caliente ni más frío*. Pero las $T < 0$ son reales; pueden medirse y manipularse con facilidad usando calorimetría; lo veremos.

Sistema de espines iónicos (o nucleares).

Comenzamos imaginando un sistema ‘anormal’ abstracto, muy general.

Punto de vista combinatorial.

Sistema formado por N elementos, cada uno capaz de estar en dos estados,

$$n_i = \pm \varepsilon, \quad i = 1, 2, \dots, N,$$

de modo que cada elemento se encuentra en uno de los estados (por ejemplo un sistema de espines $s = 1/2$ cuyos estados energéticos son $-\vec{\mu} \cdot \vec{\mathcal{H}} = \pm \varepsilon$ como veremos más adelante),

$$N = N_+ + N_-,$$

y producen una contribución neta (de la magnitud ε que sea):

$$U = N_+\varepsilon - N_-\varepsilon.$$

con N_{\pm} es número de elementos con energía $\pm\varepsilon$. Claramente este sistema cumple la condición 2, pues al tener sólo dos estados energéticos, la energía total está acotada. Nos preguntamos por el n^o total de maneras de conseguir U , es decir, la **degeneración** del macroestado (N, U) ; es claro que:

$$\Omega(N, U) = \frac{N!}{\underbrace{\frac{1}{2} \binom{N + \frac{U}{\varepsilon}}{}}_{N_+} \underbrace{\frac{1}{2} \binom{N - \frac{U}{\varepsilon}}{}}_{N_-}}.$$

Se sigue el potencial microcanónico (usando $\ln N! \simeq N \ln N - N$):

$$S = k \ln \Omega(N, U)$$

$$\begin{aligned} &\simeq k \left\{ N \ln N - N - \frac{1}{2} \left(N + \frac{U}{\varepsilon} \right) \ln \left[\frac{1}{2} \left(N + \frac{U}{\varepsilon} \right) \right] + \frac{1}{2} \left(N + \frac{U}{\varepsilon} \right) \right. \\ &\quad \left. - \frac{1}{2} \left(N - \frac{U}{\varepsilon} \right) \ln \left[\frac{1}{2} \left(N - \frac{U}{\varepsilon} \right) \right] + \frac{1}{2} \left(N - \frac{U}{\varepsilon} \right) \right\} \\ &= k \left\{ N \ln N - \frac{1}{2} \left(N + \frac{U}{\varepsilon} \right) \ln \left[\frac{1}{2} \left(N + \frac{U}{\varepsilon} \right) \right] - \frac{1}{2} \left(N - \frac{U}{\varepsilon} \right) \ln \left[\frac{1}{2} \left(N - \frac{U}{\varepsilon} \right) \right] \right\} \end{aligned}$$

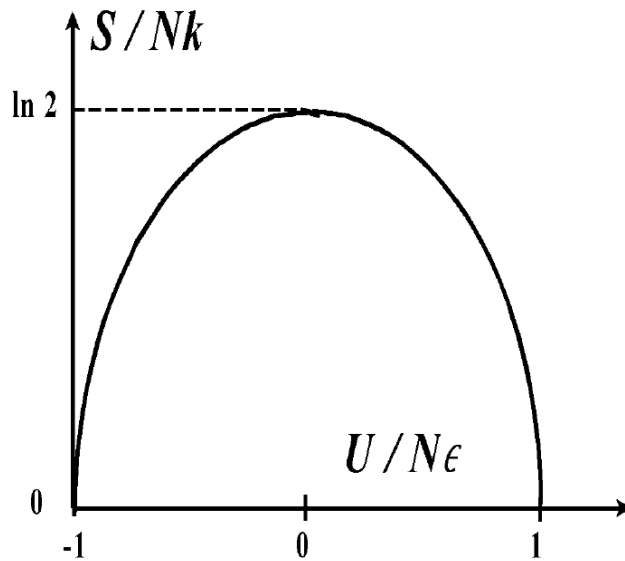
y, derivando:

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_N = \frac{k}{2\varepsilon} \ln \frac{N - \frac{U}{\varepsilon}}{N + \frac{U}{\varepsilon}}.$$

Esto es,

- $T > 0$: si $\frac{N-U/\varepsilon}{N+U/\varepsilon} > 1$, implicando $U < 0$, que será el caso más frecuente ($N_- > N_+$: hay más elementos en el estado $-\varepsilon$ que en el $+\varepsilon$)
- $T < 0$: si el sistema puede ordenarse de modo que $U > 0$

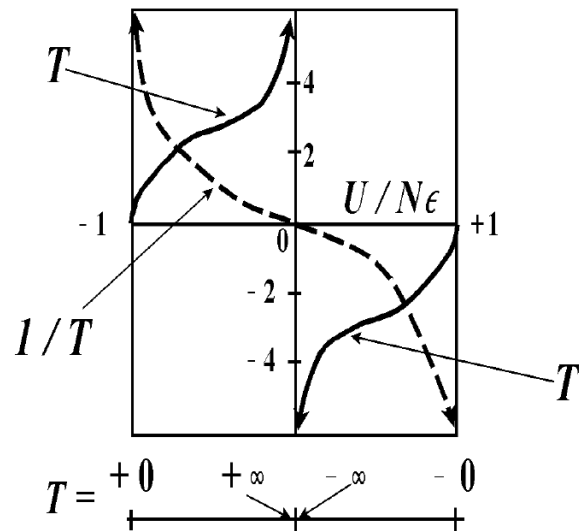
Esto se ve claramente representando S en función de U :



Notamos que, en los extremos $U = \pm N\varepsilon$ del eje horizontal, todos los elementos en el mismo estado y, en consecuencia, $S = 0$. La máxima degeneración, sin embargo, que corresponde a $S = Nk \ln 2$, ocurre para $U = 0$.⁵⁵

⁵⁵Acorde con hecho general: $\Omega = \alpha^N$ para sistemas físicos con N constituyentes, cada uno capaz de α (valores) estados equiprobables, de modo que su entropía máxima es $S = Nk \ln \alpha$.

También se tiene:



que confirma lo dicho y nos permite dibujar un eje horizontal con la variación de T al ir incrementando el valor de la magnitud U , por ejemplo suministrándole calor, se ve claramente cómo $T < 0$ corresponde a mayor U que $T > 0$.

Termodinámica de sistema de espines nucleares.

Lo anterior puede inmediatamente interpretarse como un sistema físico familiar: un sistema de espines con dos estados en presencia de un campo magnético, de modo que ε es la energía $\mu\mathcal{H}$. En este caso, U es la energía interna y S es la entropía. Para explotar esta posibilidad,

- sea un sistema de N espines
 - con n^o cuántico de momento angular $j = \frac{1}{2}$ (puede pensarse, simplemente, en *dipolos magnéticos*),
 - que pueden orientarse libremente,
 - permanecen estáticos (por ejemplo en los nudos de una red cristalina) y
 - son independientes (no interaccionan) entre sí.
- La función de partición es (estamos en el problema antes tratado)

$$\begin{aligned} Q_N(\beta) &= [Q_1(\beta)]^N = \left[\sum_{\text{estados}} e^{-\beta H} \right]^N \\ &= (e^{\beta\varepsilon} + e^{-\beta\varepsilon}) = [2 \cosh(\beta\varepsilon)]^N \end{aligned}$$

- y se sigue la energía libre de Helmholtz:

$$A = -NkT \ln \left[2 \cosh \left(\frac{\varepsilon}{kT} \right) \right]$$

la entropía:

$$S = -\frac{\partial A}{\partial T} = Nk \left\{ \ln \left[2 \cosh \left(\frac{\varepsilon}{kT} \right) \right] - \frac{\varepsilon}{kT} \tanh \left(\frac{\varepsilon}{kT} \right) \right\}$$

- También podemos notar que el sistema tiene dos estados:

$$\begin{array}{l} \text{-----} \quad +\varepsilon \quad p_2 \\ \text{-----} \quad -\varepsilon \quad p_1 \end{array}$$

con energías $\pm\varepsilon = \pm\mu\mathcal{H}$ y probabilidades de ocupación respectivas:

$$p_1 = \frac{e^{\beta\varepsilon}}{Q_1}, \quad p_2 = \frac{e^{-\beta\varepsilon}}{Q_1},$$

y números de ocupación Np_1 y Np_2 .

- Se sigue inmediatamente de esto que la energía interna es:

$$U = -\mu\mathcal{H}Np_1 + \mu\mathcal{H}Np_2 = -N\varepsilon \tanh\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right)$$

el calor específico:

$$C_{\mathcal{H}} = \frac{\partial U}{\partial T} = Nk \left(\frac{\varepsilon}{kT}\right)^2 \operatorname{sech}^2\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right).$$

y la magnetización:⁵⁶

$$M = N\mu p_1 - N\mu p_2 = N\mu \tanh\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right).$$

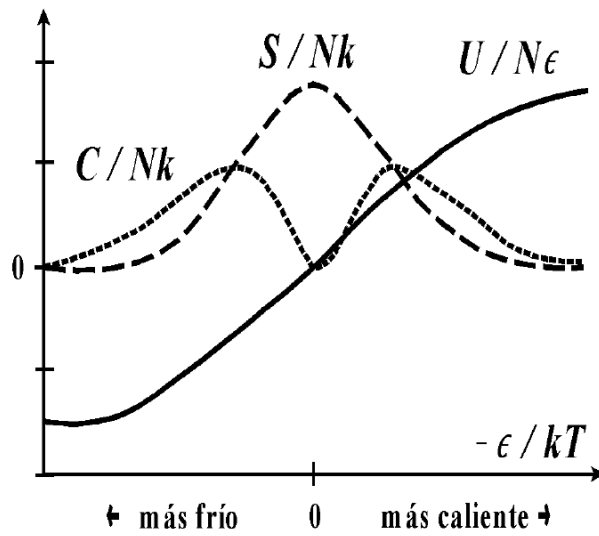
Con la misma filosofía, la entropía (de Gibbs) es

$$S = -Nk (p_1 \ln p_1 + p_2 \ln p_2)$$

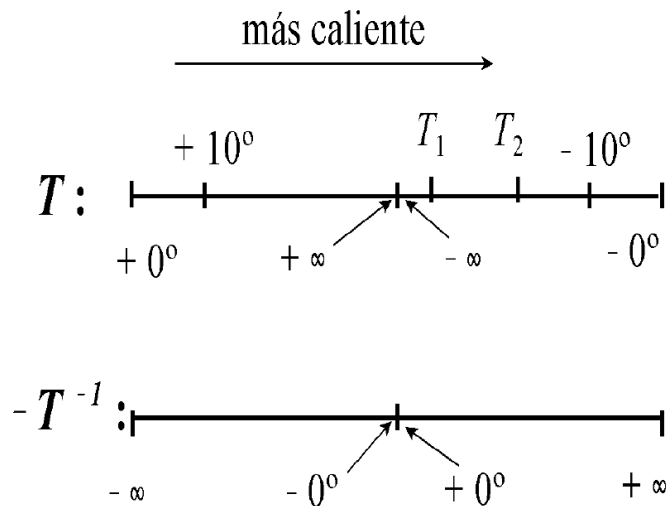
que coincide con el resultado mostrado arriba.

⁵⁶Nótese cómo estas expresiones implican $U = -\mathcal{H}M$, que corresponde a un *sistema ideal*. También se evidencia así otra vez cómo $-\mathcal{H}M$ hace aquí el papel del término PV en fluidos.

- Gráficamente:⁵⁷



- Esta figura sugiere que $\mathcal{T} = -1/T$ sería una variable mejor que T para medir la temperatura en sistemas anormales:



Para ser consecuentes con esta figura, donde se ordenan los estados de *más fríos* a *más calientes*, hemos de convenir en que

- **calor** es la energía que se intercambia con un sistema (ej,

⁵⁷**Problema:** Comprobad analíticamente el comportamiento que se presenta en estas gráficas. Notad cómo el pico en $C_{\mathcal{H}}$ (*calor específico de Schottky*) es característico de la \exists de dos estados separados. (Solución en hoja adjunta.)

simple monocomponente) cuando se mantienen constantes su volumen y número molar:

un sistema está '**más caliente**' que otro cuando, al ponerlos en contacto, fluye calor del 1^o al 2^o .

Es decir, '**calentar**' no ha de ser en este contexto aumentar T , sino aumentar U (a V y N ctes.).

Discusión.

En una serie de experiencias ya clásicas,⁵⁸ se usaron métodos calorimétricos especiales hasta confirmar plenamente estas ideas:

- Experiencias se basan en que el cristal de fluoruro de litio contiene dos sistemas de espines coexistiendo, asociados con iones de fluor y litio, respectivamente.
- Los dos tipos de átomos, están íntimamente mezclados en el cristal

de hecho, sus niveles son muy parecidos en presencia del campo magnético terrestre (unos 10 gauss?),

de modo que interaccionan libremente y alcanzan con facilidad un estado de equilibrio con T única,

- pero, si el cristal está en un campo suficientemente intenso (\sim 100 veces terrestre),

niveles energéticos respectivos \rightarrow son muy distintos entre sí,

\implies no interfieren en la práctica, como si fueran sistemas independientes.

⁵⁸Véase W.G. Proctor, en *Scientific American* Vol.239, No.2, pp.90–99, August 1978.

- Usando resonancia magnética nuclear pueden prepararse a T s distintas, eventualmente $-$, que se determinan con precisión midiendo polarización.
- Se confirma así lo que uno esperaría al mezclar dos sistemas a diferentes T s, sean positivas o negativas (por supuesto, hay que tener en cuenta los números y capacidades molares cuando se hacen comparaciones).
- La primera evidencia de posibilidad de conseguir $T < 0$ (Purcell y Pound):
 - cristal (de hecho, F Li) en campo magnético intenso que orienta paralelamente la mayoría de espines en la dirección del campo, de modo que el sistema tiene:

$$U < 0, \text{ debida a muchas contribuciones } \tilde{\varepsilon} = -\vec{\mu} \cdot \vec{\mathcal{H}}, \text{ y } T > 0;$$

- se invierte rápidamente el campo (de hecho, se rota la muestra):

$$U > 0, \text{ pues ahora } \tilde{\varepsilon} = -\vec{\mu} \cdot (-\vec{\mathcal{H}}), M < 0, \text{ y } T < 0$$

pues la interacción espín-espín, aunque débil, es capaz de llevar al sistema muy rápidamente al equilibrio (interno).

Red mantiene $T > 0$ en proceso y, finalmente, los dos subsistemas alcanzan equilibrio mutuo, para lo que fluye energía desde espines \rightarrow red.

- Interpretación de estados con temperatura negativa: mecanismo microscópico que origina $T < 0$ es la **inversión de población**:

$$\begin{array}{l} \text{-----} \quad +\varepsilon \quad p_2 \propto e^{-\varepsilon/kT} \\ \text{-----} \quad -\varepsilon \quad p_1 \propto e^{\varepsilon/kT} \end{array}$$

aumento de energía en un sistema normal no acotado hace que partículas se deslicen a niveles más altos, aumentando T sin límite.

si el espectro tiene límite superior, la energía adicional hace (pensemos como ejemplo en el caso de sólo dos estados) que se supere equiprobabilidad, es decir, la condición $Np_1 = Np_2$ y $S = Nk \ln 2$,

Cuando se supera ésta equiprobabilidad, se llega a la ‘inversión de población’, $p_2 > p_1$, es decir

$$e^{-\epsilon/kT} > e^{\epsilon/kT} \implies T < 0.$$

■ La necesidad de que el espectro esté acotado se sigue de que:

- el factor de Boltzmann (probabilidad del estado E_n en sistema a T) es

$$\exp(-E_n/kT),$$

- luego aumenta con $E_n (> 0)$ para $T < 0$, favoreciendo los estados con mayor energía
- de modo que, si E_n no está acotada, no podrán alcanzarse temperaturas negativas con una energía finita.⁵⁹

■ “Gran energía” relativa de sistema con $T < 0$ es aprovechable: puede presentar resistencia negativa y comportarse intrínsecamente como amplificador de señales débiles \implies útil en la construcción de equipos radar, radioastronomía, etc.:⁶⁰

⁵⁹Razonamiento similar conduce a necesidad cota inferior para E_n cuando $T > 0$, lo que no presenta problemas debido al principio de incertidumbre que evitaría que el sistema no colapse; véase Finkelstein p.148–149.

⁶⁰**Problema:** Sea una máquina termodinámica funcionando entre fuentes de calor a T_1 y T_2 , ambas negativas, $|T_1| < |T_2|$, que toma calor Q_2 de la fuente más fría, convierte parte en trabajo W , y cede el resto Q_1 a la otra fuente. Convencerse de que nada hay en la Termo que impida este funcionamiento y de que se consigue así el *móvil perpétuo de segunda especie*. Discutid esta aparente paradoja. (Libro de Biel.) De hecho no contradice el 2 principio pues para mantener a los dos sistemas a temperaturas negativas hay que realizar un gran trabajo sobre los espines.

imaginemos estado $+\mu\mathcal{H}$ relativamente más poblado que $-\mu\mathcal{H}$ (que es el estable, en definitiva);

cualquier perturbación provocará gran nº de desexcitaciones
 \implies amplificación importante de la señal perturbadora.

Este es el mismo principio que los **láser**: “bombeo óptico” consigue más iones en un nivel excitado que en el fundamental, de modo que un haz incidente provoca *emisión estimulada*.

También en los **máser**: similares al láser pero operando en la región de microondas del espectro electromagnético (en la práctica muchos máser operan a $T < 0$)