Paramagnetismo de Pauli

D. Mendoza
Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México
Apartado postal 70-360, 04510 México, D.F., Mexico

Recibido el 25 de febrero de 1997; aceptado el 7 de octubre de 1997

En el presente trabajo proponemos un método para calcular la susceptibilidad magnética de un gas de electrones libres como función de la temperatura (paramagnetismo de Pauli). El método consiste en calcular la energía total del gas de electrones libres como función del campo magnético y de la temperatura, para después obtener a la susceptibilidad magnética como una segunda derivada respecto del campo magnético. También se ilustra una manera de calcular la posición del nivel de Fermi del sistema como función del campo magnético y de la temperatura.

Descriptores: Paramagnetismo, gas de electrones libres, nivel de Fermi como función del campo magnético

A method to calculate the magnetic susceptibility as a function of temperature of a free electron gas system is presented (Pauli paramagnetism). The method consists on calculating the total energy as a function of the magnetic field and the temperature, then the magnetic susceptibility is obtained as a second derivative respect to the magnetic field. Also, it is illustrated a way to know the Fermi level of the system as a function of the magnetic field and the temperature.

Keywords: Paramagnetism, free electron gas, Fermi level as a function of the magnetic field

PACS: PACS: 75.20.-g

1. Introducción

Los fenómenos de magnetismo pueden ser clasificados de una manera general de acuerdo al valor que tome la susceptibilidad magnética de un sistema (χ) ante la presencia de un campo magnético externo. Si los momentos magnéticos dentro del material se alínean paralelamente al campo externo, entonces $\chi > 0$ y se dice que el comportamiento es paramagnético. En el caso en que el alineamiento sea de una manera antiparalela, entonces $\chi < 0$ y el comportamiento es diamagnético. Sin embargo, existen comportamientos magnéticos más complicados; por ejemplo, el ferromagnetismo y el antiferromagnetismo en donde aun en la ausencia de un campo magnético externo existe una magnetización espontánea por debajo de una temperatura crítica.

Un sistema importante de respuesta magnética lo representan los electrones libres o de conducción en un metal. El modelo más sencillo consiste en suponer un gas de electrones libres con espín. Ante la presencia de un campo magnético externo el espín de algunos electrones tenderá a alinearse en forma paralela al campo y el espín del resto de los electrones lo harán de forma antiparalela. El balance total da como resultado un comportamiento paramagnético, denominado paramagnetismo de Pauli. En el paramagnetismo de Pauli se supone que el campo magnético externo no afecta al movimiento de los electrones, o más precisamente, que las funciones de Bloch de los electrones no se ven modificadas por el campo. Si se considera esta última situación, el tratamiento teórico del problema se vuelve más complicado y el resultado es una respuesta diamagnética, denominada diamagnetismo de Landau. El comportamiento final del sistema dependerá del balance de las dos contribuciones.

En el presente trabajo exponemos un método para calcular la susceptibilidad magnética (χ_P) asociada al gas de electrones libres (paramagnetismo de Pauli). Un tratamiento riguroso del problema requiere de las técnicas de la mecánica estadística debido a que el gas de electrones obedece la estadística de Fermi-Dirac [1]; en nuestro caso nosotros partimos del conocimiento de la función de distribución de Fermi-Dirac y procedemos a calcular los parámetros necesarios para llegar a χ_P. Es necesario aclarar que en varios de los textos empleados para cursos introductorios a la física del estado sólido (ver referencias bibliográficas), χ_P se calcula de una manera intuitiva; dando como resultado la forma correcta de χ_P independiente de la temperatura (T), pero dicho método no permite conocer las correcciones dependientes de T. Igualmente, con dicho método intuitivo tampoco es posible conocer la dependencia del nivel de Fermi (E_F) con el campo magnético. Aunque en este caso la corrección a E_F debida al campo magnético es muy pequeña, se verá más adelante que es necesario conocer dicha corrección, debido a que la susceptibilidad magnética será calculada como una segunda derivada de la energía respecto al campo magnético. Así pues, será estrictamente necesario conocer la dependencia de E_F como función del campo magnético para obtener el resultado correcto de χ_P; por lo que se ilustrará el método para obtener una forma explícita de E_F como función del campo magnético y de la temperatura.

2. Planteamiento del método

El método propuesto consiste en calcular el nivel de Fermi y la energía total del sistema de electrones libres, tanto como función del campo magnético, como en función de la temperatura. Una vez logrado este punto, las siguientes variables físicas serán calculadas: el calor específico a volumen y campo constantes ($C_{V,B}$), la magnetización a volumen constante (M_V) y la susceptibilidad magnética.

Como ya se comentó anteriormente, el paramagnetismo de Pauli proviene exclusivamente del espín asociado a los electrones de conducción y se supone que no existe interacción entre éstos (gas de eletrones libres). El momento magnético asociado a un electrón con espín $\mathbf{s}$ es $\mathbf{m} = \mu_B g_0 \mathbf{s}$, donde $\mu_B = 9.27 \times 10^{-2}$ J/T (en unidades MKS) es el magnetón de Bohr y $g_0 \approx 2$ es el denominado factor g asociado a un electrón.

Si se aplica un campo magnético $\mathbf{B}$, por ejemplo en la dirección z, la energía asociada a la interacción entre $\mathbf{m}$ y $\mathbf{B}$ será $-\langle s|\mathbf{m}\cdot\mathbf{B}|s\rangle = -2\mu_B\langle s|s_z|s\rangle = -2\mu_B(\pm 1/2)\langle s|s\rangle = \mp\mu_B B$, donde $|s\rangle$ es la función de espín. El valor esperado de la componente z del espín es $\pm 1/2$; correspondiendo $+1/2$ y $-1/2$ al espín paralelo y antiparalelo al campo magnético, respectivamente. Esto quiere decir que si el electrón libre tiene una energía asociada E, al aplicar el campo magnético la energía podrá tomar cualquiera de las dos siguientes niveles: $E \pm \mu_B B$.

Ahora podemos calcular explícitamente el número de electrones con espín paralelo a $\mathbf{B}$ (N_+) y la energía asociada a este mismo tipo de electrones (U_+), cuya energía individual es $E - \mu_B B$:

$$N_+ = \int_{\mu_B B}^{\infty} f(E) D_+(E) dE, \tag{1}$$

$$U_+ = \int_{\mu_B B}^{\infty} f(E) D_+(E) E dE, \tag{2}$$

donde $f(E) = 1/(1 + e^{\beta(E-E_F)})$ es la función de distribución de Fermi-Dirac y E_F el nivel de Fermi por determinar, aquí $D_+(E)$ es la densidad de estados del gas de electrones libres con espín paralelo al campo magnético. Como no existe interacción entre electrones, entonces $D_+(E)$ es simplemente la mitad de la densidad de estados usual del gas de electrones libres, $D(E) = c\sqrt{E}$, pero evaluada en el nuevo nivel de energía: $D_+(E) = (c/2)\sqrt{E - \mu_B B}$, donde $c \equiv 3N/2E_{F0}^{3/2}$, siendo N el número total de electrones y E_{F0} el nivel de Fermi a $T = 0$K y en ausencia de campo magnético.

Entonces, explícitamente (1) y (2) se transforman en

$$N_+ = \frac{c}{2}\int_{\mu_B B}^{\infty} f(E)\sqrt{E - \mu_B B}\, dE, \tag{3}$$

y

$$U_+ = \frac{c}{2}\int_{\mu_B B}^{\infty} f(E) E\sqrt{E - \mu_B B}\, dE. \tag{4}$$

Similarmente para los electrones con espín antiparalelo al campo magnético:

$$N_- = \frac{c}{2}\int_{-\mu_B B}^{\infty} f(E)\sqrt{E + \mu_B B}\, dE, \tag{5}$$

$$U_- = \frac{c}{2}\int_{-\mu_B B}^{\infty} f(E) E\sqrt{E + \mu_B B}\, dE. \tag{6}$$

El número total de electrones N y la energía total del sistema U, estarán dados por

$$N = N_+ + N_-, \tag{7}$$

$$U = U_+ + U_-. \tag{8}$$

La relación (7) nos fijará la posición del nivel de Fermi, el cual calcularemos en forma aproximada para después sustituirlo en (8) y así poder conocer la dependencia total de U como función de T y B.

Ahora procedemos a calcular en forma aproximada las integrales, siguiendo el método conocido como la expansión de Sommerfeld [2]:

$$\begin{aligned} I &= \int_p^{\infty} f(E)\frac{\partial\phi}{\partial E} dE \\ &= \phi(E_F) + \frac{\pi^2}{6}(kT)^2\left(\frac{\partial^2\phi}{\partial E^2}\right)_{E_F} + \dots, \end{aligned} \tag{9}$$

la cual es válida para el caso en que $kT \ll E_F$ y donde se debe cumplir que $\phi(p) = 0$; esta última condición se cumple en nuestro caso y la primera se satisface para los casos prácticos, tal como lo mostramos mas adelante. Haciendo uso de (9) tenemos que

$$\begin{aligned} N_- &= \frac{c}{3}(E_F + \mu_B B)^{3/2} \\ &\quad \times \left[1 + \frac{\pi^2}{8}\left(\frac{kT}{E_F + \mu_B B}\right)^2\right] + \dots, \end{aligned} \tag{10}$$

$$\begin{aligned} N_+ &= \frac{c}{3}(E_F - \mu_B B)^{3/2} \\ &\quad \times \left[1 + \frac{\pi^2}{8}\left(\frac{kT}{E_F - \mu_B B}\right)^2\right] + \dots. \end{aligned} \tag{11}$$

Antes de proseguir aquí es necesario hacer algunas estimaciones numéricas para dar validez a las aproximaciones que se realizarán posteriormente. Pongamos un caso que pudiera ser práctico: $T = 300$K y $B = 1$ Tesla. Para la mayoría de los metales comunes $E_F > 1$ eV (ver Ref. 3, pág. 134); entonces $\mu_B B = 5.8 \times 10^{-5}$ eV y $kT = 2.5 \times 10^{-2}$ eV, por lo que $\mu_B B/E_F \ll 1$ y $kT/E_F \ll 1$. Así que en los desarrollos en series de potencias, en términos de los cocientes $\mu_B B/E_F$ y kT/E_F , será muy buena aproximación si sólo nos quedamos con los términos cuadráticos de dichas cantidades. Luego, haciendo uso del criterio anterior y desarrollando las expresiones (10) y (11), además de considerar la relación (7), tendremos

$$N = \frac{c}{3}E_F^{3/2}\left[2 + \frac{3}{4}\left(\frac{\mu_B B}{E_F}\right)^2\right] + \frac{c\pi^2}{24}E_F^{-1/2}\left[2 + \frac{3}{4}\left(\frac{\mu_B B}{E_F}\right)^2\right](kT)^2;$$

al reacomodar términos en la expresión anterior, tomando en cuenta de que $N = 2c/3E_{F0}^{3/2}$, llegamos a que

$$E_F = E_{F0}\left[1 + \frac{3}{8}\left(\frac{\mu_B B}{E_F}\right)^2 + \frac{\pi^2}{8}\left(\frac{kT}{E_F}\right)^2 + \frac{3\pi^2}{64}\frac{(\mu_B B)^2(kT)^2}{E_F^4}\right]^{-2/3}$$
$$\approx E_{F0}\left[1 - \frac{1}{4}\left(\frac{\mu_B B}{E_F}\right)^2 - \frac{\pi^2}{12}\left(\frac{kT}{E_F}\right)^2 - \frac{\pi^2}{32}\frac{(\mu_B B)^2(kT)^2}{E_F^4}\right]. \tag{12}$$

Como los términos que contienen a E_F en el denominador de la expresión encerrada en los paréntesis cuadrados en (12) son muy pequeños, entonces podemos sustituir a E_F por E_{F0} sin introducir un gran error [2]; así que finalmente tenemos una expresión aproximada para el nivel de Fermi en términos de T y B:

$$E_F = E_{F0}\left[1 - \frac{1}{4}\left(\frac{\mu_B B}{E_{F0}}\right)^2 - \frac{\pi^2}{12}\left(\frac{kT}{E_{F0}}\right)^2 - \frac{\pi^2}{32}\frac{(\mu_B B)^2(kT)^2}{E_{F0}^4}\right]. \tag{13}$$

Notemos de la expresión (13) que en ausencia del campo magnético, el nivel de Fermi como función de la temperatura se reduce a su forma conocida.

Ahora empleando el mismo tipo de aproximación expresada en (9), podemos calcular las Ecs. (4) y (6); desarrollando donde sea necesario las expresiones y quedándonos únicamente con los términos cuadráticos en $\mu_B B/E_F$ y en kT/E_F. Así que entonces,

$$U_- = c\left[\frac{E_F^{5/2}}{5} + \frac{\mu_B B}{6}E_F^{3/2} - \frac{(\mu_B B)^2}{8}E_F^{1/2}\right] + c\frac{\pi^2}{12}(kT)^2\left[\frac{3}{2} - \frac{\mu_B B}{4E_F} + \left(\frac{\mu_B B}{4E_F}\right)^2\right]E_F^{1/2},$$

$$U_+ = c\left[\frac{E_F^{5/2}}{5} - \frac{\mu_B B}{6}E_F^{3/2} - \frac{(\mu_B B)^2}{8}E_F^{1/2}\right] + c\frac{\pi^2}{12}(kT)^2\left[\frac{3}{2} + \frac{\mu_B B}{4E_F} + \left(\frac{\mu_B B}{4E_F}\right)^2\right]E_F^{1/2}.$$

Por lo que empleando (8) resulta que

$$U = 2c\left[\frac{E_F^{5/2}}{5} - \frac{(\mu_B B)^2}{8}E_F^{1/2}\right] + c\frac{\pi^2}{6}(kT)^2\left[\frac{3}{2} + \left(\frac{\mu_B B}{4E_F}\right)^2\right]E_F^{1/2}, \tag{14}$$

que al sustituir (13) en (14) y desarrollar, resulta finalmente que

$$U = \frac{2}{5}NE_{F0} - \frac{3}{4}N\frac{(\mu_B B)^2}{E_{F0}} + \frac{\pi^2}{4}N\frac{(kT)^2}{E_{F0}} - \frac{\pi^2}{16}N\frac{(kT)^2(\mu_B B)^2}{E_{F0}^3}, \tag{15}$$

donde nuevamente se hizo uso del hecho de que $c = 3N/2E_{F0}^{3/2}$. Hasta aquí nuestro problema queda formalmente resuelto; ahora podemos obtener $C_{V,B}$, M_V y a χ_P, simplemente derivando la expresión (15) respecto a las variables adecuadas.

3. Obtención de los parámetros físicos

El calor específico tiene la siguiente forma:

$$C_{V,B} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,B} = \frac{\pi^2}{2}Nk^2\frac{T}{E_{F0}} - \frac{\pi^2}{8}Nk^2(\mu_B B)^2\frac{T}{E_{F0}^3},$$

donde si expresamos a E_{F0} en términos de la temperatura de Fermi, T_F, como $E_{F0} = kT_F$, entonces el calor específico toma la siguiente forma:

$$C_{V,B} = \frac{\pi^2}{2}Nk\left(\frac{T}{T_F}\right) - \frac{\pi^2}{8}N\frac{(\mu_B B)^2}{k}\left(\frac{T}{T_F^3}\right). \tag{16}$$

Podemos observar del resultado (16) que en ausencia del campo magnético el calor específico se reduce a la expresión conocida del calor específico del gas de electrones libres.

Por otro lado, la magnetización y la susceptibilidad magnética de Pauli vienen dados por

$$M_V = -\left(\frac{\partial U}{\partial B}\right)_V = \frac{3}{2}N\frac{\mu_B^2 B}{E_{F0}} + \frac{\pi^2}{8}N(kT)^2\frac{\mu_B^2 B}{E_{F0}^3} \tag{17}$$

y

$$\chi_P = -\mu_0\frac{\partial^2 U}{\partial B^2} = \frac{3}{2}\mu_0 N\frac{\mu_B^2}{E_{F0}} + \frac{\pi^2}{8}\mu_0 N(kT)^2\frac{\mu_B^2}{E_{F0}^3}, \tag{18}$$

donde $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7}$ V·s/A·m es la permeabilidad magnética del vacío en unidades MKS. La forma más usual de presentar a la susceptibilidad de Pauli es en términos de la densidad de estados electrónicos para el gas de electrones libres, evaluada al nivel de Fermi, $D(E_{F0}) = 3N/2E_{F0}$; por lo que (18) queda de la siguiente manera:

$$\chi_P = \mu_0\mu_B^2 D(E_{F0})\left[1 + \frac{\pi^2}{12}\left(\frac{kT}{E_{F0}}\right)^2\right]. \qquad (19)$$

La expresión (19) nos da el resultado correcto para χ_P a $T = 0$K además nos proporciona la primera corrección dependiente de la temperatura. Debemos hacer notar que para fines prácticos, χ_P se puede considerar independiente de la temperatura. Para metales comunes $E_{F0} > 1$ eV y aun para una temperatura de digamos 10^3K, resulta que el término dependiente de la temperatura dentro del paréntesis cuadrado en (19) es del orden de 6×10^{-3}, el cual es muy pequeño comparado con la unidad.

4. Un ejemplo concreto: el caso del litio

Para terminar, ilustraremos el uso del resultado (19) para calcular la contribución paramagnética de los electrones de conducción para un metal simple a $T = 0$K. Tomaremos el caso del litio, cuyo átomo tiene 3 electrones; pero donde sólo el electrón más externo es el que contribuye a la conducción eléctrica. Haciendo un análisis dimensional de χ_P, encontramos que tiene unidades de volumen; entonces la susceptibilidad de Pauli molar la obtenemos de la relación (18) sustituyendo a N por el número de Avogadro N_A ($= 6.022 \times 10^{23}$/mol), luego para $T = 0$K tenemos:

$$\chi_P(\text{molar}) = \frac{3}{2}\mu_0\mu_B^2\frac{N_A}{E_{F0}}.$$

Por otro lado, el nivel de Fermi tiene la siguiente forma: $E_{F0} = (\hbar^2/2m)(3\pi^2 n)^{2/3}$; siendo $\hbar$ la constante de Planck dividida por 2π, m la masa del electrón y n ($= N/V$) el número de electrones libres por unidad de volumen. Podemos escribir a la densidad de masa del litio como $\rho = nM$, donde M es la masa de un átomo de litio. Entonces, como $M = 1.16 \times 10^{-26}$ Kg y $\rho = 5.3 \times 10^2$ Kg/m^3; tenemos que $n = 4.57 \times 10^{28}$ m^{-3}; por lo que $E_{F0} = 7.46 \times 10^{-19}$ J y finalmente $\chi_P(\text{molar}) = 1.3 \times 10^{-10}$ m^3/mol en unidades MKS (Para obtener el valor de χ_P adimensional en unidades MKS, la cantidad anterior se tiene que dividir por el volumen de un mol de sustancia que es igual a N_A/n). El resultado experimental reportado [2] es aproximadamente un factor de 2.5 más grande que el encontrado anteriormente. La deficiencia en nuestro modelo consiste en que no se consideró el efecto de la periodicidad del cristal ni la interacción electrón-electrón. El primer efecto se refleja principalmente en la aparición de bandas de energía electrónicas del sólido y, en primera aproximación, este hecho se puede tomar en cuenta simplemente sustituyendo a la masa del electrón libre (m) por su masa efectiva m^* en las expresiones encontradas anteriormente (específicamente en E_F). El efecto de la interacción electrón-electrón (digamos coulombiana), es más complicado de tratar; pero su consideración lleva a resultados muy cercanos a los encontrados experimentalmente, al menos para los elementos alcalinos [2, 5].

1. K. Huang *Statistical Mechanics*, second edition (John Wiley & Sons, 1987), Cap. 11.
2. N.W. Ashcroft and N.D. Mermin, *Solid State Physics* (Holt-Saunders International Editions, 1975), Cap. 31. En el problema 31-11 se propone calcular a la susceptibilad de Pauli con correcciones en la temperatura partiendo de la magnetización. El resultado difiere al obtenido en el presente trabajo en el signo del término dependiente de la temperatura.
3. C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, sixth edition (John Wiley&Sons, 1986), Cap. 14. En el problema 14-5 de este texto se propone un método variacional para calcular la magnetización a partir de la energía total del sistema, de aquí se puede obtener a la susceptibilidad de Pauli, pero no es posible conocer la corrección en la temperatura. No es claro el origen del parámetro variacional.
4. H. Ibach and H. Lüth, *Solid State Physics*, thirth edition (Springer-Verlag, 1993), Cap. 8.
5. D.H. Martin, *Magnetism in Solids* (London Iliffe Books LTD, 1967). En este texto se presenta el valor de la susceptibilidad magnética dependiente de la temperatura (pág. 213), pero no se presenta el método por el cual fue obtenido; el resultado coincide con la ecuación (19) del presente trabajo. En el capítulo 3 de este texto se puede encontrar una discusión interesante acerca de las correcciones que se deben hacer al modelo del electrón libre discutido en el presente trabajo.