Capítulo 10

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, $i = 1, \ldots, N$. El Hamiltoniano del sistema viene dado entonces por

$$H = H_0 - B \sum_{i=1}^{N} \mu_i \tag{10.1}$$

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

$$\rho = \frac{1}{Z} e^{-\beta H} = \frac{1}{Z} \exp\left[-\beta \left(H_0 - B \sum_{i=1}^{N} \mu_i\right)\right] \tag{10.2}$$

con

$$Z = \mathrm{Tr}\, e^{-\beta H} = \mathrm{Tr}\ \exp\left[-\beta \left(H_0 - B \sum_{i=1}^{N} \mu_i\right)\right] \tag{10.3}$$

Sea

$$M \equiv \left\langle \sum_{i=1}^{N} \mu_i \right\rangle = \frac{1}{Z} \mathrm{Tr}\ \left[\left(\sum_{i=1}^{N} \mu_i\right) e^{-\beta H}\right] \tag{10.4}$$

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

$$S = -k_B\ \mathrm{Tr}\ \rho \ln \rho \tag{10.5}$$

reemplazando la expresión (10.2) tenemos que

$$S = \frac{1}{T} \langle H \rangle + k_B\ \ln Z \tag{10.6}$$

de donde podemos definir la función

$$F(T, B, V, N) \equiv -k_B T \ln Z(T, B, V, N) = \langle H \rangle - TS \tag{10.7}$$

Para un sistema de partículas *no magnéticas* la función (10.7) 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? Supongamos por simplicidad un sólido magnético (el caso mas frecuente), en cuyo caso las variables termodinámicas relevantes son T, B y N (el volúmen es proporcional al número de partículas). Esto es, $F = F(T, B, N)$, con lo cual F resulta el análogo a la energía libre de Gibbs en un fluido, esto es, la transfornada de Legendre de la energía interna respecto de la entropía y la variable extensiva magnética relevante, la magnetización. No obstante, si definimos la energía interna como $U = \langle H \rangle$, resulta que $F = U - TS$. Esta forma indicaría que F es la transformada de Legendre de la energía respecto solo de la entropía, es decir, al análogo del potencial de Helmholtz en un fluido. Una formulación consistente con el formalismo termodinámico puede obtenerse definiendo

$$U \equiv \langle H_0 \rangle \tag{10.8}$$

Con esta definición tenemos que

$$F(T, B, N) = U - TS - BM \tag{10.9}$$

que tiene la forma de una transformada de Legendre de U con respecto a S y M. Veamos si esto es consistente. Sabemos que

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{B,N} \tag{10.10}$$

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

$$M = -\left(\frac{\partial F}{\partial B}\right)_{T,N} \tag{10.11}$$

De la Ec.(10.7) tenemos que

$$-\left(\frac{\partial F}{\partial B}\right)_{T,V,N} = k_B T \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial B}\right)_{T,V,N} \tag{10.12}$$

$$= \frac{1}{Z} \mathrm{Tr} \left\{ \sum_{i=1}^{N} \mu_i \, e^{\left[-\beta\left(H_0 - B \sum_{i=1}^{N} \mu_i\right)\right]} \right\} \tag{10.13}$$

$$= \left\langle \sum_{i=1}^{N} \mu_i \right\rangle \tag{10.14}$$

de donde (10.11) es correcta. De hecho, si consideramos un sistema descripto por el Hamiltoniano H_0 en contacto con un reservorio de temperatura y de campo magnético (esto es, añadimos el vínculo de magnetización media constante), la aplicación del principio variacional de Gibbs nos lleva a la expresión (10.3) para la función partición, donde el multiplicador de Lagrange asociado al nuevo vínculo resulta proporcional a B. Esto significa que de hecho estamos trabajando en un ensamble diferente del canónico. Sin embargo, resulta habitual considerar que el Hamiltoniano del sistema es (10.1) y trabajarlo en el ensamble canónico. Los resultados son totalmente independientes de la intrerpretación. 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

$$\chi_0 \equiv \frac{1}{V}\left(\frac{\partial M}{\partial B}\right)_{T,V,N}\Bigg|_{B=0} \tag{10.15}$$

Asi, para campos débiles tenemos que

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

De las Ecs.(10.3) y (10.4) tenemos que

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\partial M}{\partial B}\right)_{T,V,N} &= -\frac{\beta}{Z^2}\mathrm{Tr}\left[\left(\sum_{i=1}^{N}\mu_i\right)e^{-\beta H}\right]\frac{\partial Z}{\partial B} + \frac{\beta}{Z}\mathrm{Tr}\left[\left(\sum_{i=1}^{N}\mu_i\right)^2 e^{-\beta H}\right] && (10.16)\\
&= \beta\left\langle\left(\sum_{i=1}^{N}\mu_i\right)^2\right\rangle - \frac{\beta}{Z^2}\left(\mathrm{Tr}\left[\left(\sum_{i=1}^{N}\mu_i\right)e^{-\beta H}\right]\right)^2 && (10.17)\\
&= \beta\left[\left\langle\left(\sum_{i=1}^{N}\mu_i\right)^2\right\rangle - M^2\right] && (10.18)
\end{aligned}$$

Así

$$\chi_0 = \frac{1}{k_B T V}\left[\left\langle\left(\sum_{i=1}^{N}\mu_i\right)^2\right\rangle - M^2\right]_{B=0} \tag{10.19}$$

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 (6.44) entre el calor específico y las fluctuaciones de energía. La expresión anterior, por otra parte, es de gran utilidad en el calculo de χ_0 mediante simulaciones numéricas.