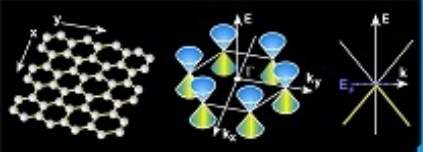


09 - MAGNETISMO NA MATÉRIA: DIA, PARA E FERROMAGNETISMO

PROF. CÉSAR AUGUSTO DARTORA - UFPR

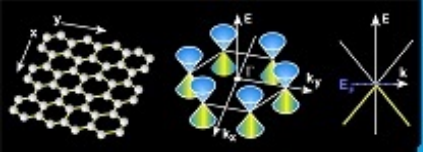
E-MAIL: CADARTORA@ELETRICA.UFPR.BR

CURITIBA-PR



Roteiro do Capítulo:

- Propriedades Magnéticas
- Diamagnetismo
- Paramagnetismo
- Interação de Troca e Ferromagnetismo
- Transições de fase

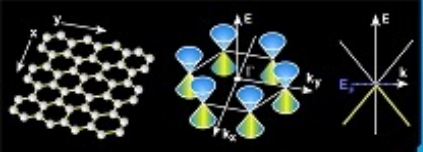


Propriedades Magnéticas e a Susceptibilidade Magnética

⇒ Quando não precisamos analisar os vários graus de liberdade e vínculos internos de um sistema físico, podemos caracterizá-lo por sua função de transferência ou função resposta.

⇒ No caso do Eletromagnetismo:

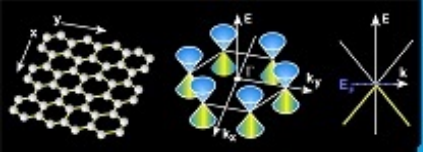
- Polarização \mathbf{P} é a resposta do meio ao campo elétrico \mathbf{E} aplicado, a função de resposta correspondendo à relação entre \mathbf{E} e \mathbf{P} é denominada susceptibilidade dielétrica;
- Magnetização \mathbf{M} é a resposta do meio à aplicação do campo magnético \mathbf{H} , a função de resposta correspondendo à relação entre \mathbf{H} e \mathbf{M} é denominada susceptibilidade magnética.



⇒ Os materiais podem ser classificados de acordo com a resposta à aplicação do campo em três categorias principais:

- Diamagnéticos $\chi_m < 0$ (linear).
- Paramagnéticos $0 < \chi_m < 1$ (linear).
- Ferromagnéticos $\chi_m \gg 1$ (não-linear).

Veremos em maiores detalhes essas propriedades a seguir.



Expressões para a magnetização na formulação hamiltoniana

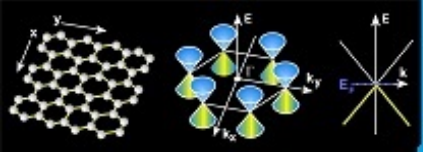
⇒ Partindo da expressão para a energia de um dipolo imerso em um campo magnético:

$$H = -\mathbf{m} \cdot \mathbf{B} ,$$

podemos escrever:

$$\mathbf{m} = -\frac{\partial H}{\partial \mathbf{B}} = -\nabla_{\mathbf{B}} H , \quad (1)$$

$$\nabla_{\mathbf{B}} = \frac{\partial}{\partial B_x} \hat{\mathbf{x}} + \frac{\partial}{\partial B_y} \hat{\mathbf{y}} + \frac{\partial}{\partial B_z} \hat{\mathbf{z}}$$



Lembrando da definição mais rudimentar de magnetização:

$$\mathbf{M} = \frac{1}{V} \sum_i \mathbf{m}_i$$

podemos escrever:

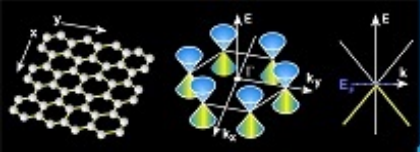
$$\mathbf{M} = -\frac{1}{V} \frac{\partial H}{\partial \mathbf{B}} = -\frac{1}{V} \nabla_{\mathbf{B}} H, \quad (2)$$

Em termos de um tensor de susceptibilidade magnética χ_{ij} podemos escrever:

$$M_i = \sum_{j=1}^3 \chi_{ij} H_j, \quad (3)$$

$$\chi_{ij} = \frac{\partial M_i}{\partial H_j} = J \left(\frac{\partial \mathbf{M}}{\partial \mathbf{H}} \right), \quad (4)$$

sendo J a matriz jacobiana com elementos $\frac{\partial \mathbf{M}}{\partial \mathbf{H}}$.



A Teoria de Langevin

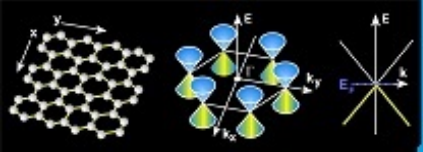
⇒ Langevin (1905): descreveu o paramagnetismo assumindo que cada átomo ou molécula do material devia possuir momento de dipolo magnético bem definido de módulo μ , que poderia se orientar aleatoriamente.

Na presença de um campo magnético \mathbf{B} a energia do mesmo seria dada então por:

$$E_m(\cos \theta) = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B} = -\mu B \cos \theta .$$

Não confundir aqui μ com o tensor de permeabilidade magnética. Nesse caso, a função de partição é dada por:

$$Z = \int_{-1}^1 d(\cos \theta) e^{-\beta \mu B \cos \theta}$$



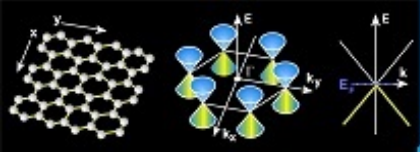
A função de probabilidades é dada por:

$$\rho = \frac{1}{Z} e^{-\beta\mu B \cos \theta} .$$

O valor médio da projeção da magnetização na direção do campo, ou seja, do valor $\mu \cos \theta$ será dado por:

$$M = n\mu \frac{\int_{-1}^1 d(\cos \theta) \cos \theta e^{-\beta\mu B \cos \theta}}{\int_{-1}^1 d(\cos \theta) e^{-\beta\mu B \cos \theta}} \quad (5)$$

onde n é a densidade de momentos de dipolo magnético de módulo μ no material.



Realizando as integrais temos resultado de Langevin:

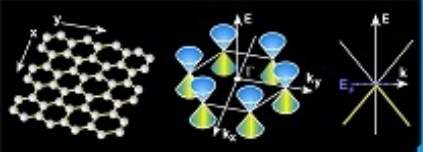
$$M = n\mu\mathcal{L}(\beta\mu B) , \quad (6)$$

onde $\mathcal{L}(x)$ é a função de Langevin

$$\mathcal{L}(x) = \coth(x) - \frac{1}{x} . \quad (7)$$

\Rightarrow Para a temperatura T muito alta, $\beta \rightarrow 0$ e podemos expandir a função de Langevin em séries de Taylor:

$$\mathcal{L}(x)|_{x \ll 1} \approx \frac{x}{3} .$$



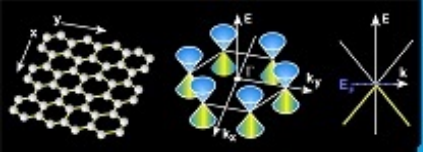
- No caso $\beta\mu B \ll 1$ obtém-se a relação:

$$M(H) = \frac{n\mu^2}{3k_B T} \mu_0 H, \quad (8)$$

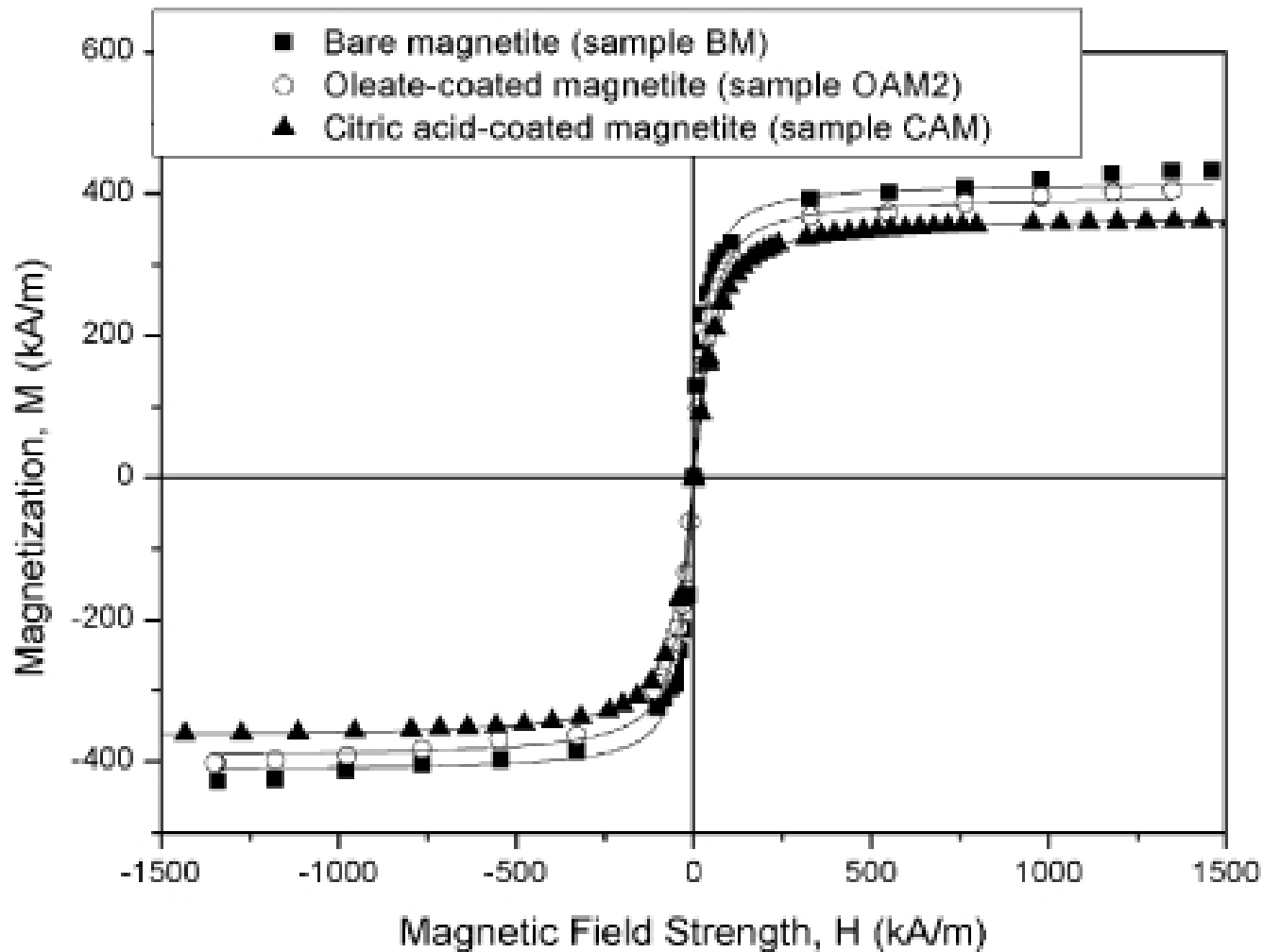
ou seja, a susceptibilidade de Langevin, $\chi = M/H$, é dada simplesmente por:

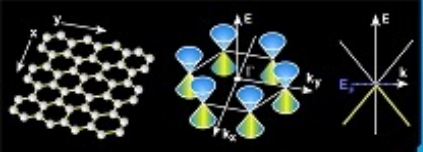
$$\chi_{Lang} = \mu_0 \frac{n\mu^2}{3k_B T}, \quad (9)$$

e verifica-se uma variação na forma $1/T$ para a susceptibilidade de um material paramagnético. Este resultado realmente é observado na prática, para muitos materiais.



Curva Característica de Magnetização seguindo a função de Langevin:





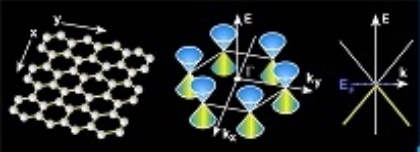
⇒ Pierre Weiss prontamente estendeu o modelo de Langevin para tratar do Ferromagnetismo em uma aproximação conhecida como aproximação do campo molecular.

- Admitindo que o campo experimentado por um momento de dipolo μ no interior do ferromagneto é a soma do campo externo aplicado com um campo interno proporcional à magnetização M , na forma:

$$B = \mu_0(H + qM)$$

e introduzindo este na função de Langevin encontra-se a expressão abaixo:

$$M = n\mu \mathcal{L}(\mu_0\beta\mu(H + qM)) \approx \frac{n\mu^2\mu_0(H + qM)}{3k_B T}, \quad (10)$$



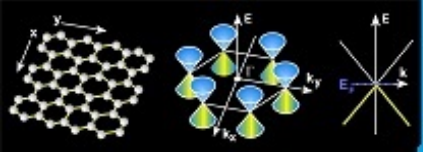
Da última expressão obtemos a susceptibilidade do ferromagneto:

$$\chi_{FM} = \mu_0 \frac{n\mu^2}{3k_B(T - T_c)}, \quad (11)$$

onde T_c é uma temperatura crítica, denominada temperatura de Curie do ferromagneto:

$$T_c = \frac{Nq\mu^2}{3k_B}.$$

- No modelo de Weiss, χ_{FM} diverge para $T = T_c$, indicando que abaixo de T_c pode haver magnetização espontânea.
- A função de Langevin e o modelo de Curie-Weiss descrevem bem o comportamento da matéria em altas temperaturas, mas falham para temperaturas mais baixas.



O Teorema de Bohr-van Leeuwen

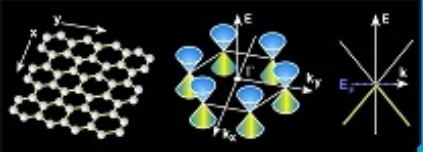
- Estabelece que " pelas leis da Física Clássica a resposta da matéria aos campos magnéticos é nula, ou seja, a susceptibilidade magnética calculada por meios clássicos deve se anular".

⇒ Demonstração - observe que, da definição da função de partição:

$$Z = \int dp \int dq e^{-\beta[E(p,q)]} ,$$

o valor médio da energia de um sistema pode ser calculado como:

$$\langle E \rangle = \frac{1}{Z} \int dp \int dq E(p,q) e^{-\beta[E(p,q)]} .$$



Veja que:

$$\frac{\partial Z}{\partial \beta} = - \int dp \int dq E(p, q) e^{-\beta[E(p, q)]}$$

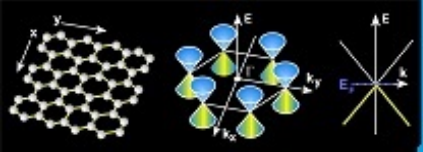
e dessa forma podemos escrever:

$$\langle E \rangle = - \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = - \frac{\partial}{\partial \beta} (\ln Z) . \quad (12)$$

- Praticamente todos os valores médios de interesse físico são diretamente calculáveis da função de partição.

Para a magnetização, o cálculo da média termodinâmica em equilíbrio nos dá:

$$\langle \mathbf{M} \rangle = - \frac{1}{V} \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \mathbf{B}} .$$



A função hamiltoniana de uma partícula não-relativística na presença do campo eletromagnético obtido dos potenciais ϕ e \mathbf{A} , conforme as expressões abaixo:

$$\mathbf{E} = -\nabla\phi - \frac{\partial\mathbf{A}}{\partial t}, \quad (13)$$

$$\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}. \quad (14)$$

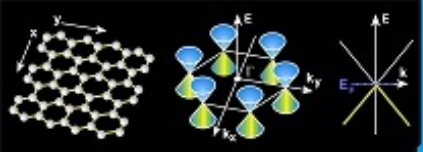
é dada por:

$$H = \frac{1}{2m}(\mathbf{p} - q\mathbf{A})^2 + q\phi. \quad (15)$$

Utilizando (15) podemos determinar Z :

$$Z = \int d\mathbf{p} \int d\mathbf{x} \exp \left[-\beta \left(\frac{1}{2m}(\mathbf{p} - q\mathbf{A})^2 + q\phi \right) \right]$$

lembrando que ϕ e \mathbf{A} são funções das coordenadas \mathbf{x} .

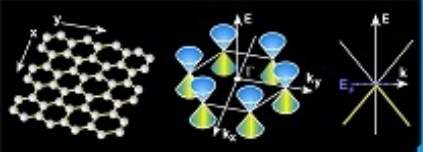


⇒ Para um campo magnético \mathbf{B} uniforme, podemos escrever o seguinte potencial vetor:

$$\mathbf{A} = \frac{1}{2} \mathbf{B} \times \mathbf{x} .$$

Uma vez que a integral em \mathbf{p} é realizada de $-\infty$ a $+\infty$ é possível fazer uma transformação $\mathbf{p}' = \mathbf{p} + q\mathbf{A}$ e ainda $d\mathbf{p}' = d\mathbf{p}$ de tal forma que:

$$Z = \int d\mathbf{p} \int d\mathbf{x} \exp \left[-\beta \left(\frac{1}{2m} (\mathbf{p} - q\mathbf{A})^2 + q\phi \right) \right] = \\ \int d\mathbf{p}' \int d\mathbf{x} \exp \left[-\beta \left(\frac{1}{2m} (\mathbf{p}')^2 + q\phi \right) \right] .$$



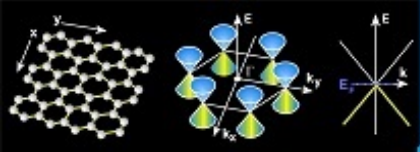
- Uma vez que \mathbf{B} entra somente através de \mathbf{A} e o potencial desaparece da função de partição, o valor médio da energia independe de \mathbf{B} e portanto:

$$\langle \mathbf{M} \rangle = -\frac{1}{V} \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \mathbf{B}} = 0.$$

Este é teorema de Bohr-van Leeuwen. Uma vez que:

- i) O teorema de Bohr-van Leeuwen diz que a resposta da matéria ao campo magnético deve ser nula em equilíbrio termodinâmico e;
- ii) São observados vários fenômenos magnéticos nos materiais em equilíbrio termodinâmico, tais como: diamagnetismo, paramagnetismo, ferromagnetismo e anti-ferromagnetismo para citar os mais comuns,

devemos abandonar a visão clássica e partir para o domínio da Mecânica Quântica.

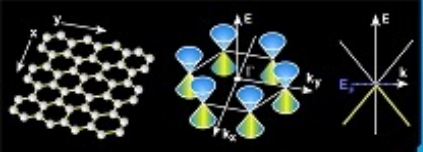


Diamagnetismo

⇒ Em um entendimento grosseiro, esse efeito tem origem na Lei de Lenz. Sempre há uma contribuição diamagnética para a susceptibilidade magnética de qualquer material.

O material será diamagnético se as outras interações são negligenciáveis e é característica de um material diamagnético:

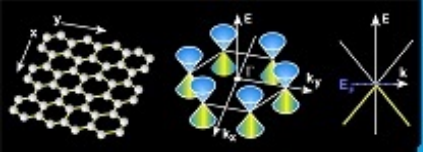
$$\chi < 0 \quad \text{e} \quad \frac{\mu}{\mu_0} = 1 + \chi < 1 . \quad (16)$$



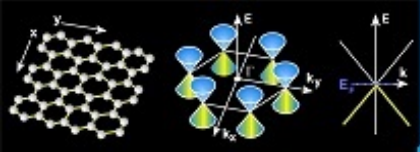
⇒ Em materiais diamagnéticos geralmente a susceptibilidade é muito menor do que a unidade, ou seja, $\chi \ll 1$ e é perfeitamente aceitável para estudo de propagação de ondas por exemplo fazer a aproximação $\mu \approx \mu_0$.

São exemplos de materiais diamagnéticos notavelmente:

- Bismuto ($\chi = -1.66 \times 10^{-4}$)
- Água $\chi = -9.05 \times 10^{-6}$
- Carbono nas formas diamante e grafite, o cobre, mercúrio, a prata, dentre outros.



- Baseados na Lei de Lenz, podemos interpretar o diamagnetismo da seguinte maneira: imagine um elétron em movimento orbital.
- Ao aplicar um campo \mathbf{H} externo o fluxo magnético que atravessa a área A definida pela órbita do elétron irá aumentar.
- De acordo com a Lei de Lenz deve surgir um efeito contrário na tentativa de manter o fluxo magnético inicial.
- O momento angular do elétron irá alterar a sua direção, produzindo assim um campo magnético interno tal que se oponha ao campo aplicado externamente.



Vamos partir da Hamiltoniana de uma partícula não relativística:

$$\hat{H} = \frac{(\mathbf{p} - q\mathbf{A})^2}{2m} - \mu_B \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B} , \quad (17)$$

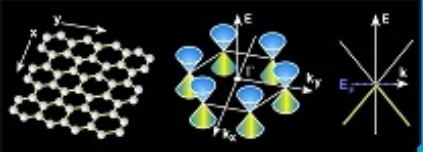
negligenciando os termos de potencial cristalino $V(\mathbf{r})$, bem como interações elétron-elétron. Na presença de um campo magnético uniforme e constante podemos escrever:

$$\phi = 0 , \quad (18)$$

$$\mathbf{A} = \frac{1}{2} \mathbf{B} \times \mathbf{r} , \quad (19)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{A} = 0 , \quad (20)$$

sendo fácil demonstrar que $\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}$ e $\mathbf{E} = 0$.



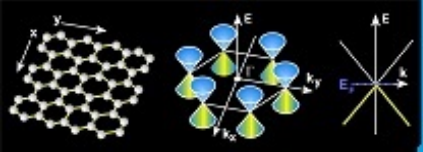
O Hamiltoniano anterior pode ser escrito ainda na forma:

$$\hat{H} = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + \frac{q^2}{8m} |\mathbf{B} \times \mathbf{r}|^2 - \mu_B \mathbf{j} \cdot \mathbf{B} , \quad (21)$$

onde $\mathbf{j} = \boldsymbol{\sigma} + \mathbf{l}$ é o momento angular total normalizado.

- Se a média de \mathbf{j} sobre todos os elétrons do material se anula, ficamos com a seguinte contribuição magnética para a energia:

$$\hat{H}_{dia} = \frac{q^2}{8m} (\mathbf{B} \times \mathbf{r})^2 = \frac{m\mu_B^2}{2\hbar^2} (\mathbf{B} \times \mathbf{r})^2 . \quad (22)$$



Para um material qualquer, a parcela diamagnética da susceptibilidade é dada por

$$M = -n \frac{\partial \langle \hat{H}_{dia} \rangle}{\partial B},$$

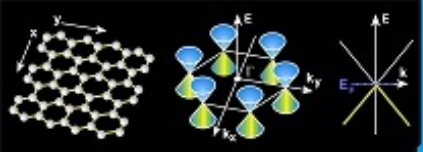
sendo

$$\chi_{dia} = \frac{M}{B}.$$

Nesse caso é fácil mostrar que:

$$\chi_{dia} = -\frac{n\mu_B^2 m}{\hbar^2} \langle r^2 \rangle, \quad (23)$$

onde $\langle r^2 \rangle$ deve ser avaliada sobre todas as contribuições atômico-moleculares.



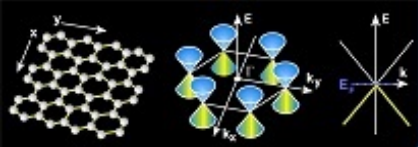
Paramagnetismo

⇒ Considerando-se a energia de interação entre um dipolo magnético e o campo aplicado,

$$\hat{H}_{para} = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B} , \quad (24)$$

o paramagnetismo é a tendência que os momentos de dipolo magnético tem de se alinhar ao campo aplicado, contrariamente ao efeito diamagnético em que o meio tende a repelir o campo externo. Dessa forma:

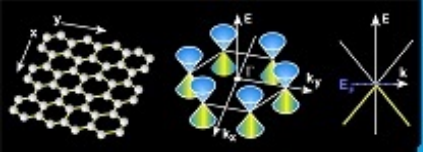
$$\chi > 0 \quad \text{e} \quad \frac{\mu}{\mu_0} = 1 + \chi \geq 1 ,$$



⇒ São materiais paramagnéticos:

- FeO ou óxido ferroso ($\chi = 7.2 \times 10^{-3}$), urânio ($\chi = 4 \times 10^{-4}$), platina ($\chi = 2.6 \times 10^{-3}$), tungstênio ($\chi = 6.8 \times 10^{-5}$), céscio ($\chi = 5.1 \times 10^{-5}$), alumínio ($\chi = 2.2 \times 10^{-5}$), lítio ($\chi = 1.4 \times 10^{-5}$), magnésio ($\chi = 1.2 \times 10^{-5}$), sódio ($\chi = 0.72 \times 10^{-5}$), oxigênio molecular O_2 ($\chi = 0.19 \times 10^{-5}$).

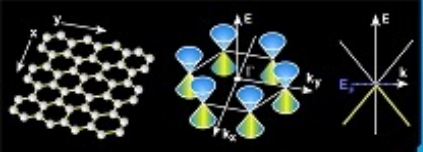
⇒ Em meios de resposta linear deve-se considerar ambas as contribuições, dia e paramagnéticas, simultaneamente uma vez que há tendência de cancelamento das contribuições dia e paramagnéticas para a susceptibilidade resultante do material.



Lei de Curie: Em condições usuais de temperatura e para baixos valores de campo aplicado o paramagnetismo apresenta uma dependência com a temperatura na forma

$$\chi = \frac{C}{T},$$

onde C é uma constante. O modelo clássico de Langevin segue a lei de Curie.

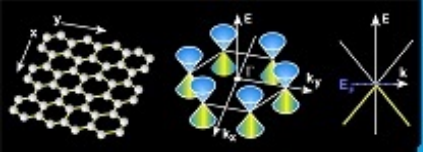


⇒ No entanto, existem outros fenômenos relacionados ao paramagnetismo em valores altos de campo ou temperaturas muito baixas que não obedecem a lei de Curie.

⇒ Teorias quânticas relevantes:

i) paramagnetismo de Pauli para o gás de elétrons livres, que explica propriedades de metais alcalinos,

ii) o paramagnetismo de Van Vleck, cuja susceptibilidade resultante não depende fortemente da temperatura.



Paramagnetismo para spin 1/2 a altas temperaturas

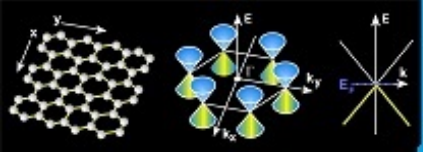
Considerando-se simplificadaamente que a Hamiltoniana do sistema seja dada pela interação de Pauli, do spin com um campo magnético:

$$\hat{H} = -\mu_B \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B} , \quad (25)$$

podemos adotar a direção z como a direção do campo magnético aplicado, isto é, $\mathbf{B} = (0, 0, B)$, reduzindo a expressão acima ao seguinte hamiltoniano:

$$\hat{H} = -\mu_B B \sigma_z , \quad (26)$$

que possui como solução os spinores de Pauli com energias $\pm \mu_B B$.



Utilizando o ensemble canônico, temos:

$$\langle \hat{H} \rangle = \text{Tr}(\hat{\rho} \hat{H}) , \quad (27)$$

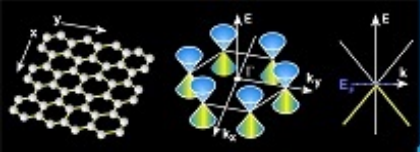
$$\hat{\rho} = \frac{e^{-\beta \mu_B B \sigma_z}}{\text{Tr}(e^{-\beta \mu_B B \sigma_z})} .$$

É fácil mostrar que:

$$Z = \text{Tr}(e^{-\beta \mu_B B \sigma_z}) = e^{\beta \mu_B B} + e^{-\beta \mu_B B} = 2 \cosh(\beta \mu_B B) .$$

enquanto que:

$$\langle \hat{H} \rangle = -\mu_B B \tanh(\beta \mu_B B) . \quad (28)$$



Para uma coleção de n partículas por unidade de volume, podemos determinar a magnetização diretamente através da expressão:

$$M = n \langle \mu_z \rangle = -n \mu_B \langle \sigma_z \rangle .$$

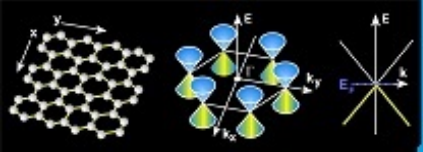
⇒ O resultado é dado abaixo:

$$M = n \mu_B \tanh(\beta \mu_B B) . \quad (29)$$

No limite de altas temperaturas temos $\tanh(\beta \mu_B B) \approx \beta \mu_B B$ e portanto:

$$\chi_{para} = \frac{M}{B} = \frac{n \mu_B^2}{k_B T} . \quad (30)$$

Esse resultado satisfaz a lei de Curie, onde C é dada por $n \mu_B^2 / k_B$.



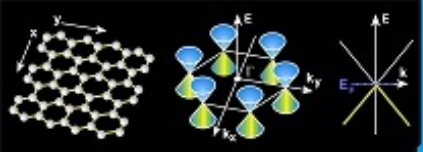
⇒ É possível estender esse resultado para um valor de momento angular arbitrário, não somente para spin $1/2$. Nesse caso podemos generalizar (25) para momento angular total j , na forma

$$\hat{H} = -\frac{\mu_B}{\hbar} \mathbf{J} \cdot \mathbf{B} = -\mu_B \mathbf{j} \cdot \mathbf{B} , \quad (31)$$

cuja forma para campo aplicado na direção z é simplesmente

$$\hat{H} = -\mu_B B j_z , \quad (32)$$

sendo os autovalores de j_z , ou projeções do momento angular total, dados por $-j, -j + 1 \dots j - 1, j$, ou suscintamente $-j \leq j_z \leq j$.



Paramagnetismo de Pauli

O paramagnetismo nos metais, sobretudo os alcalinos (Li, Na, K, etc) em baixas temperaturas, onde não vale a aproximação de Langevin, pode ser explicado pelo gás de elétrons livres, cujo hamiltoniano é dado por:

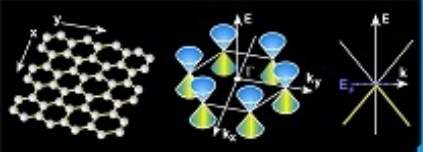
$$\hat{H} = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} - \mu_B \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B} , \quad (33)$$

cuja solução é dada na forma de ondas planas:

$$\psi = \chi_{\sigma} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} ,$$

resultando na seguinte relação de dispersão:

$$E_{k\sigma} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \mu_B \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B} . \quad (34)$$

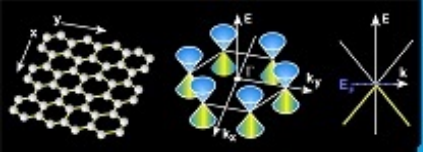


⇒ Assumindo o campo magnético orientado ao longo da direção z , tal que:

$$E_{\mathbf{k}\sigma} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \mu_B \sigma B . \quad (35)$$

sendo $k = |\mathbf{k}|$ e $\sigma = \pm 1$ são os autovalores de σ_z para as projeções positiva e negativa do spin ao longo da direção do eixo z . Podemos escrever o Hamiltoniano total na forma de operadores fermiônicos de criação e aniquilação, na forma:

$$\hat{H} = \sum_{\sigma=+,-} \sum_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k}, \sigma) c_{\mathbf{k},\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k},\sigma} . \quad (36)$$



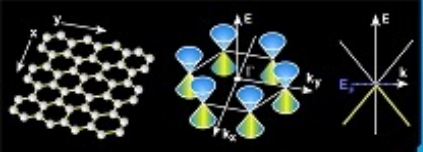
⇒ Para um gás de elétrons livres, na ausência de B aplicado, a energia é dada simplesmente pelo espectro de partículas livres

$$E_{\mathbf{k}\sigma} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

onde há degenerescência de spin, bem como da direção de \mathbf{k} .

O número de elétrons no ensemble canônico é dado por:

$$N = \sum_{\sigma=+,-} \sum_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k},\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k},\sigma} = 2 \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{e^{\beta(E(k)-E_F)} + 1}, \quad (37)$$



Para um sólido podemos fazer a substituição:

$$\sum_{\mathbf{k}} \rightarrow \frac{L^3}{(2\pi)^3} 4\pi \int k^2 dk \rightarrow \int d\varepsilon D_{\sigma}(\varepsilon) ,$$

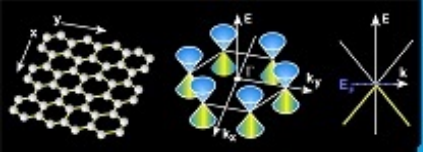
onde $D_{\sigma}(\varepsilon)$ é a densidade de estados do gás de elétrons livres:

$$D_{\sigma}(\varepsilon) = \frac{L^3}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{\varepsilon} , \quad (38)$$

\Rightarrow Voltando ao cálculo do número de elétrons, obtém-se finalmente para o gás de elétrons livres:

$$N = \left\langle \sum_{\sigma=+,-} \sum_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k},\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k},\sigma} \right\rangle = \sum_{\sigma} \int_0^{\infty} d\varepsilon D_{\sigma}(\varepsilon) f_{FD}(\varepsilon - \varepsilon_F) , \quad (39)$$

onde $f_{FD}(x) = (e^{\beta x} + 1)^{-1}$ é a função de Fermi-Dirac.



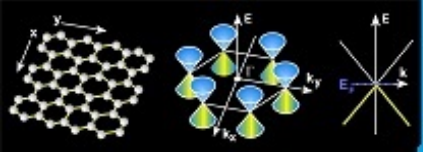
Observa-se que a interação com o campo magnético apenas introduz um deslocamento da estrutura de bandas. Definindo $\Delta = \mu_B B$, podemos escrever:

$$D_\sigma = D_0 \sqrt{\varepsilon + \sigma \Delta} , \quad (40)$$

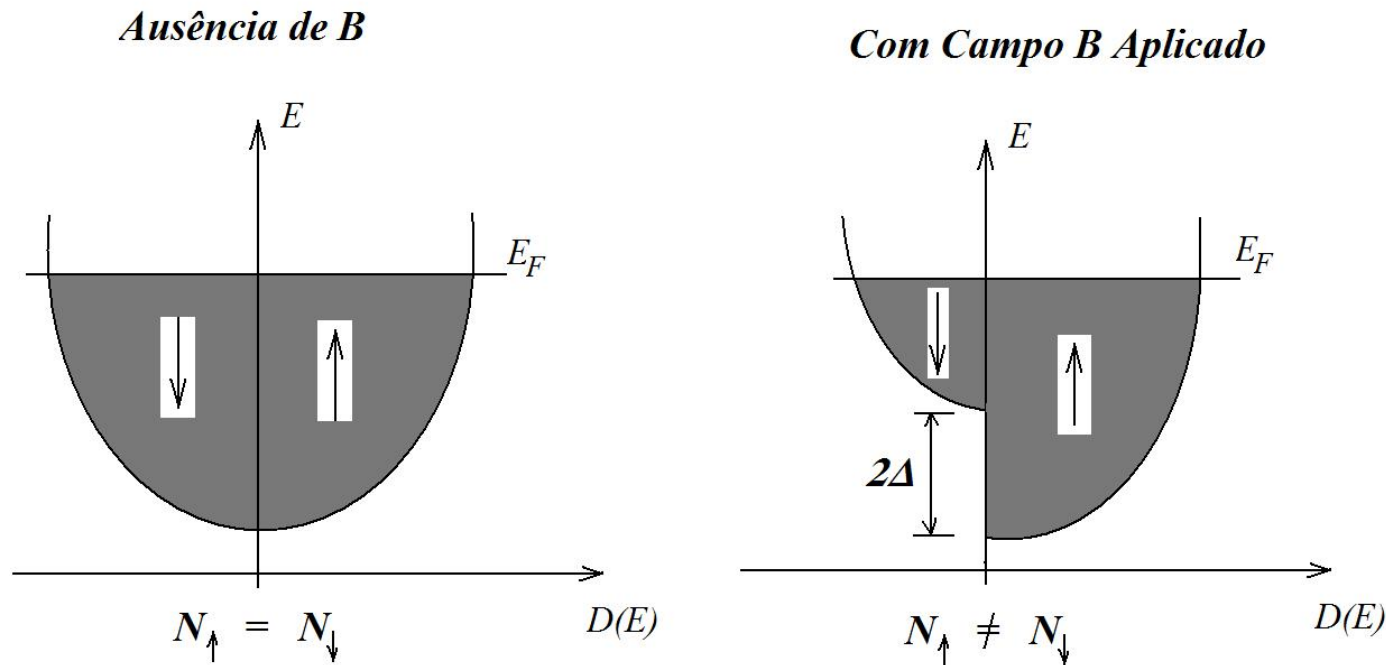
onde

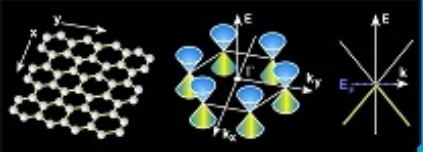
$$D_0 = \frac{L^3}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} ,$$

e o número N deve se conservar.



- Densidades de Estados do Gás de Elétrons Livres na ausência e na presença de campo **B** externamente aplicado.



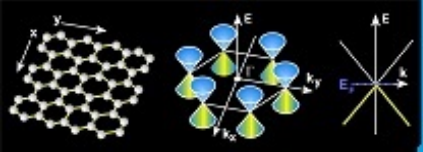


⇒ Quando \mathbf{H} é aplicado, os spins tendem a se alinhar ao campo é favorecido e nesse caso há um desbalanceamento no número de elétrons com spin up e spin down.

A notação para designar os auto-estados de spin é bastante variável e é comum denotar-se $\sigma = +1 = \uparrow$ e $\sigma = -1 = \downarrow$, daí vem a denominação spin up e spin down.

Observe que:

$$N = N_{\uparrow} + N_{\downarrow} = D_0 \sum_{\sigma} \int_{-\sigma\Delta}^{\infty} d\varepsilon \sqrt{\varepsilon + \sigma\Delta} f_{FD}(\varepsilon - \varepsilon_F) .$$

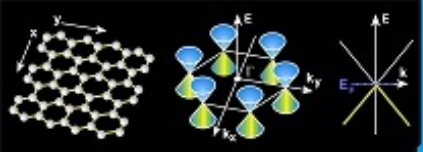


- Uma vez que a magnetização do meio material tem relação com o momento angular resultante obtem-se:

$$M = \frac{1}{L^3} \mu_B (N_{\uparrow} - N_{\downarrow}), \quad (41)$$

onde L^3 é o volume total do meio.

⇒ Embora $N = N_{\uparrow} + N_{\downarrow}$ seja constante, a diferença não é. Quando não há campo aplicado a magnetização é nula, mas uma vez que o campo magnético é aplicado o desbalanceamento entre o número de elétrons com spin up e o número de elétrons com spin down faz com que apareça uma magnetização resultante no meio.



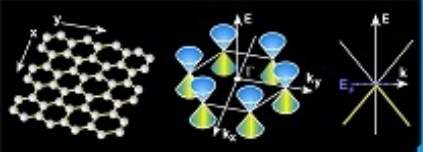
- Devemos então avaliar o valor de N_σ :

$$N_\sigma = D_0 \int_{-\sigma\Delta}^{\infty} d\varepsilon \sqrt{\varepsilon + \sigma\Delta} f_{FD}(\varepsilon - \varepsilon_F) .$$

- Para $T \rightarrow 0$ a função de Fermi-Dirac tem um comportamento de um degrau. e podemos reescrever a integral acima por partes,

$$\int u dv = uv - \int v du ,$$

definindo $u = f_{FD}(\varepsilon - \varepsilon_F)$ e $dv = \sqrt{\varepsilon + \sigma\Delta} d\varepsilon$.



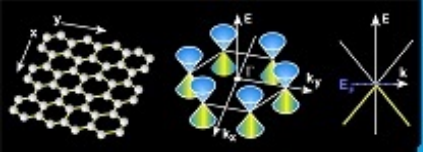
O resultado é:

$$N_{\sigma} = D_0 \left[\frac{2}{3}(\varepsilon + \sigma\Delta)^{3/2} f_{FD}(\varepsilon - \varepsilon_F) \right]_{-\sigma\Delta}^{\infty} - \frac{2}{3}D_0 \int_{-\sigma\Delta}^{\infty} d\varepsilon (\varepsilon + \sigma\Delta)^{3/2} \frac{\partial f_{FD}(\varepsilon - \varepsilon_F)}{\partial \varepsilon} .$$

O 1º termo na expressão acima se anula, pois a f. de Fermi-Dirac é nula no infinito enquanto $v = \frac{2}{3}(\varepsilon + \sigma\Delta)^{3/2}$ se anula em $\varepsilon = -\sigma\Delta$. Tem-se então:

$$N_{\sigma} = -\frac{2}{3}D_0 \int_{-\sigma\Delta}^{\infty} d\varepsilon (\varepsilon + \sigma\Delta)^{3/2} \frac{\partial f_{FD}(\varepsilon - \varepsilon_F)}{\partial \varepsilon} ,$$

$$N_{\sigma} = \frac{2}{3}D_0 \left[(\varepsilon_F + \sigma\Delta)^{3/2} + \frac{3}{8}A(\varepsilon_F + \sigma\Delta)^{-1/2}(k_B T)^2 + \dots \right] . \quad (42)$$



Lembrando ainda que geralmente $\epsilon_F \gg \Delta$, podemos expandir em séries de Taylor termos da forma:

$$(\epsilon_F + \sigma\Delta)^M = \epsilon_F^M \left(1 + M \frac{\sigma\Delta}{\epsilon_F} + \dots \right),$$

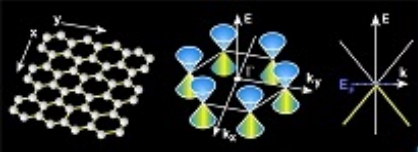
para obter a magnetização:

$$M = \frac{2D_0\mu_B^2\epsilon_F^{1/2}B}{L^3} \left[1 - \frac{A}{4} \left(\frac{T}{T_F} \right)^2 \right], \quad (43)$$

onde fez-se a substituição $\Delta = \mu_B B$ e definiu-se a temperatura de Fermi

$$\epsilon_F = k_B T_F .$$

\Rightarrow Paramagnetismo de Pauli quase não depende de T , já que $T_F \gg T$ para T usuais. Em altas temperaturas: lei de Curie.



- A susceptibilidade de Pauli, $\chi = M/B$, é dada por:

$$\chi = \frac{2D_0\mu_B^2\varepsilon_F^{1/2}}{L^3} \left[1 - \frac{A}{4} \left(\frac{T}{T_F} \right)^2 \right]. \quad (44)$$

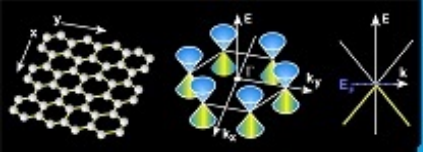
Esta é uma característica de metais alcalinos principalmente.

- Escrevendo número de elétrons em um volume L^3 na forma

$$2 \frac{4\pi k_F^3/3}{(2\pi/L)^3}$$

e utilizando $k_F^3 = 3\pi^2 n$ podemos mostrar que:

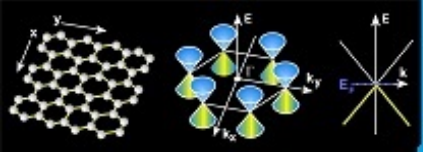
$$\frac{D_0\varepsilon_F^{1/2}}{L^3} = \frac{3n}{4\varepsilon_F}$$



Com o último resultado em mãos podemos escrever (44) na forma que segue:

$$\chi = \frac{3n\mu_B^2}{2\varepsilon_F} \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{T}{T_F} \right)^2 + \dots \right], \quad (45)$$

Este resultado está na forma apresentada na literatura, sendo que o valor de $A = \pi^2/3$ já está incluído na equação acima.



Paramagnetismo de Van Vleck

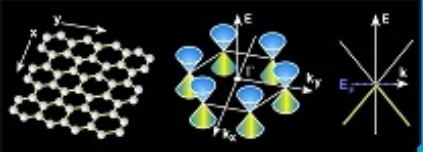
⇒ É um fenômeno inerentemente quântico tratável a partir da teoria das perturbações.

⇒ Descreve o paramagnetismo dos metais de terras raras (série dos lantanídeos, Sc e Y). Nesse caso os momentos de dipolo magnético são localizados nos íons da rede cristalina.

Vamos considerar por simplicidade o Hamiltoniano de interação Zeeman para um momento de dipolo magnético \mathbf{j} , com campo \mathbf{B} aplicado na direção z :

$$\hat{H} = -g_J \mu_B j_z B , \quad (46)$$

onde g_J é uma constante denominada fator de Landé.



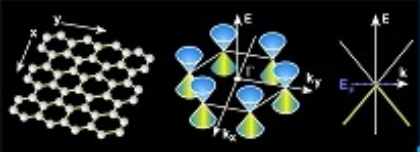
- Aplicações de Elementos de Terras Raras:

↳ A maioria tem aplicações em Lasers e Magnetos de Terras Raras (Gd, Nd, Pr, Dy, etc), além de alterar índice de refração - lentes... Alguns importantes:

↳ Y - Yttrium-aluminium garnet (YAG) laser, yttrium vanadate (YVO4) as host for europium in TV red phosphor, YBCO high-temperature superconductors, yttrium iron garnet (YIG) microwave filters.

↳ Gd - Rare-earth magnets, high refractive index glass or garnets, lasers, X-ray tubes, computer memories, neutron capture, MRI contrast agent, NMR relaxation agent.

↳ Er - Lasers, dopante em Amplificadores Ópticos e Fibras.

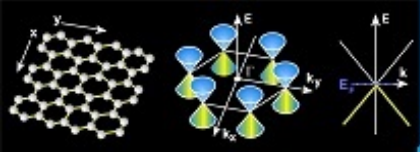


- Considere um sistema paramagnético cujos auto-estados sejam não-magnéticos na ausência de perturbação do campo magnético, ou seja, imagine que para a base não perturbada $\{|n\rangle\}$:

$$\langle j_z \rangle = \langle n | j_z | n \rangle = 0 , \quad (47)$$

isto é, j_z tem média nula para os auto-estados não perturbados do sistema e não é diagonal nessa base.

⇒ A aplicação de campo \mathbf{H} faz surgir uma perturbação aos estados originais. Por simplicidade vamos considerar somente os dois estados de mais baixa energia: o estado fundamental $|0\rangle$ e um estado excitado $|s\rangle$, separados por uma diferença de energia Δ .



⇒ Pela teoria de perturbações, assumindo que (46) é a perturbação, temos:

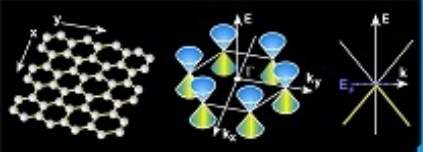
$$|0'\rangle = |0\rangle + \frac{g_J\mu_B B \langle s|j_z|0\rangle}{\Delta} |s\rangle + \dots, \quad (48)$$

$$|s'\rangle = |s\rangle - \frac{g_J\mu_B B \langle 0|j_z|s\rangle}{\Delta} |s\rangle + \dots, \quad (49)$$

As energias perturbadas pelo campo são dadas por:

$$E'_0 = E_0 - \frac{g_J^2\mu_B^2 B^2}{\Delta} |\langle s|j_z|0\rangle|^2 + \dots, \quad (50)$$

$$E'_s = E_0 + \Delta + \frac{g_J^2\mu_B^2 B^2}{\Delta} |\langle s|j_z|0\rangle|^2 + \dots, \quad (51)$$



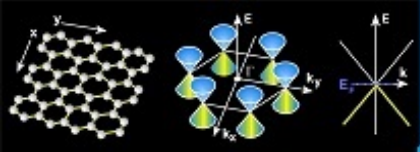
Podemos avaliar o valor médio de j_z :

$$\langle 0' | j_z | 0' \rangle = \frac{2g_J\mu_B B}{\Delta} |\langle s | j_z | 0 \rangle|^2, \quad (52)$$

$$\langle s' | j_z | s' \rangle = -\frac{2g_J\mu_B B}{\Delta} |\langle s | j_z | 0 \rangle|^2, \quad (53)$$

- Para os estados não-perturbados o valor médio de j_z não são mais nulos e para o estado fundamental e o estado excitado perturbados, $|0'\rangle$ e $|s'\rangle$, respectivamente, as contribuições ao momento de dipolo magnético total tem sinais opostos.

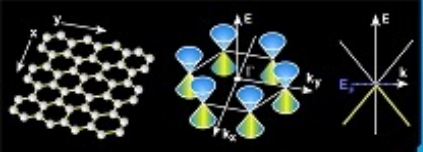
Observe ainda que para as energias, a correção é quadrática em B e para valores pequenos de B podemos negligenciar.



- A situação mais interessante para a susceptibilidade de Van Vleck ocorre quando $\Delta \gg k_B T$ e nesse caso somente o estado fundamental está ocupado e a matriz densidade é dada por:

$$\hat{\rho} = \frac{1}{Z} e^{-\beta \hat{H}} = \frac{1}{1 + e^{-\beta \Delta}} (|0'\rangle \langle 0'| + e^{-\beta \Delta} |s'\rangle \langle s'|) , \quad (54)$$

onde $\beta = (k_B T)^{-1}$. Se $T \rightarrow 0$ ou se $\beta \Delta \gg 1$ então a exponencial $e^{-\beta \Delta}$ tende para zero, e somente o estado fundamental estará ocupado.



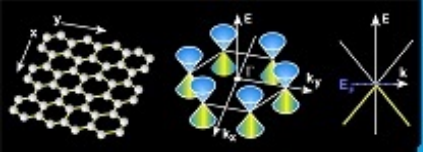
Nesse caso, temos, para a magnetização:

$$M = ng_J\mu_B \text{Tr}(\hat{\rho} j_z) ,$$

sendo n a densidade de íons do material com autoestados $\{|0'\rangle, |s'\rangle\}$, ficando fácil demonstrar que a susceptibilidade $\chi = M/B$ tem o valor de Van Vleck:

$$\chi_{VV} = \frac{2ng_J^2\mu_B^2}{\Delta} |\langle s | j_z | 0 \rangle|^2 . \quad (55)$$

- A expressão acima é independente da temperatura, fato característico da susceptibilidade de Van Vleck.

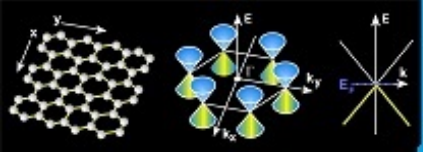


- No outro extremo, temos $\Delta \ll k_B T$ e nesse caso a matriz densidade se reduz a:

$$\hat{\rho} \approx \frac{1}{2 - \beta\Delta} (|0'\rangle\langle 0'| + (1 - \beta\Delta)|s'\rangle\langle s'|) . \quad (56)$$

Fazendo a média de j_z nos dá para a magnetização o seguinte valor:

$$M = n g_J \mu_B \frac{1}{2 - \beta\Delta} \left(\frac{2 g_J \mu_B B}{\Delta} |\langle s | j_z | 0 \rangle|^2 - (1 - \beta\Delta) \frac{2 g_J \mu_B B}{\Delta} |\langle s | j_z | 0 \rangle|^2 \right)$$



- Simplificando a última expressão:

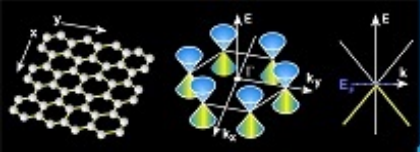
$$M \approx \frac{ng_J^2\mu_B^2B}{k_B T} |\langle s | j_z | 0 \rangle|^2 ,$$

obtemos a susceptibilidade da forma:

$$\chi = \frac{ng_J^2\mu_B^2}{k_B T} |\langle s | j_z | 0 \rangle|^2 , \quad (57)$$

- Essa expressão é da forma de Curie e Langevin, $\chi = C/T$ onde:

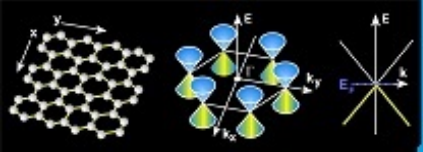
$$C = \frac{ng_J^2\mu_B^2}{k_B} |\langle s | j_z | 0 \rangle|^2 .$$



Estudos de Ressonância Paramagnética

Espectroscopia de ressonância paramagnética é uma técnica experimental que permite o estudo das espécies químicas através de interações paramagnéticas com o campo aplicado. Existem duas formas principais:

- Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR), em que se estudam os materiais em que exista pelo menos um elétron não pareado, tais como radicais livres orgânicos e inorgânicos, bem como compostos de metais de transição;
- Ressonância Nuclear Magnética (NMR), onde a interação com o campo magnético se dá através dos spins nucleares. NMR é uma técnica amplamente empregada para estudos dos materiais.



A teoria básica, tanto do NMR quando do EPR é fundamentada na interação de Zeeman. Consideremos novamente um campo aplicado na direção z , tal que a Hamiltoniana de interação magnética é dada por:

$$\hat{H} = -g_J \mu_B \hat{j}_z B \quad (58)$$

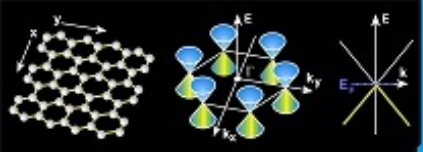
sendo g_J o fator de Landé:

$$g_J = 1 + \frac{j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)}{2j(j+1)}, \quad (59)$$

que permite escrever a equação:

$$g_j \mathbf{J} = (\mathbf{L} + 2\mathbf{S}),$$

μ_B é o magnéton de Bohr ou correspondente nuclear. Para um próton $\mu_B^p \approx |\mu_B^e|/1800$.

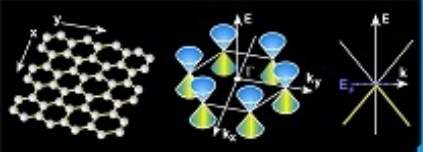


⇒ A separação energética entre estados magnéticos consecutivos na presença do campo B é $\Delta = g_J \mu_B B$ e pode-se excitar estados magnéticos aplicando um campo de RF tal que:

$$\hbar\omega = g_J \mu_B B . \quad (60)$$

⇒ No sistema com momento angular total $j > 1/2$, há várias linhas de ressonância para valores distintos do campo magnetostático B aplicado: transições entre os diversos níveis de energia respeitando as regras de seleção, como a conservação do \mathbf{J} .

- Experimentalmente pode-se fixar ω do campo de RF e varrer o campo magnético DC em magnitude, ou fixar o campo magnético DC e fazer varredura espectral. Quando (60) é satisfeita há máxima absorção do RF pelo sistema e pode-se descobrir o fator g_J característico da molécula, do material e/ou do arranjo cristalino.



A Interação de Troca e o Hamiltoniano de Heisenberg

⇒ Suponho por simplicidade o Hamiltoniano de dois elétrons:

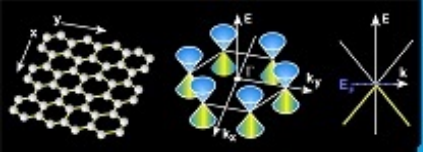
$$\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0|\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2|} , \quad (61)$$

onde os dois primeiros termos são os hamiltonianos de uma partícula na presença de algum potencial central:

$$\hat{H}_1 = \frac{\mathbf{p}_1^2}{2m} + U(\mathbf{x}_1) , \quad (62)$$

$$\hat{H}_2 = \frac{\mathbf{p}_2^2}{2m} + U(\mathbf{x}_2) , \quad (63)$$

e o último é a repulsão coulombiana, sendo e a carga do elétron.



- Para satisfazer o Princípio de Exclusão de Pauli fatorizamos a f. de ondas total em um produto tensorial da parte orbital φ e spinorial χ :

$$\Psi = \varphi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) \otimes \chi(\sigma_1, \sigma_2) , \quad (64)$$

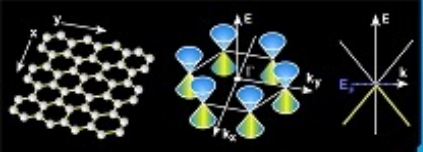
de forma que Ψ seja totalmente anti-simétrica. Podemos definir um operador de permutação ou paridade:

$$P(1, 2) = P_\varphi(\mathbf{x}_1 \leftrightarrow \mathbf{x}_2) \otimes P_\chi(\sigma_1 \leftrightarrow \sigma_2) , \quad (65)$$

\Rightarrow A parcela $P_\varphi(\mathbf{x}_1 \leftrightarrow \mathbf{x}_2)$ faz a permuta de \mathbf{x}_1 por \mathbf{x}_2 .

\Rightarrow Já $P_\chi(\sigma_1 \leftrightarrow \sigma_2)$ faz a permuta dos spins σ_1 por σ_2 .

- Para elétrons a paridade deve ter sinal $P(1, 2) = -1$, uma vez que a função de ondas total deve ser anti-simétrica para férmions.



- Temos então duas alternativas

i) Se a parcela espacial é simétrica

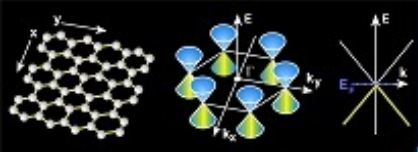
$$\varphi_s(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_1(\mathbf{x}_1)\varphi_2(\mathbf{x}_2) + \varphi_1(\mathbf{x}_2)\varphi_2(\mathbf{x}_1)] , \quad (66)$$

$$P_\varphi(\mathbf{x}_1 \leftrightarrow \mathbf{x}_2)\varphi_s(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = +1\varphi_s(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) , \quad (67)$$

- Para que $P(1, 2)\psi = -\psi$, a parte do spin deve ser anti-simétrica. A única possibilidade que fornece $P_\chi(\sigma_1 \leftrightarrow \sigma_2)\chi = -1\chi$ é o estado singleto:

$$|\chi_s(\sigma_1, \sigma_2)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [|\uparrow, \downarrow\rangle - |\downarrow, \uparrow\rangle] , \quad (68)$$

⇒ Momento angular total $j = 0$. A troca de ordem \uparrow, \downarrow implica a mudança de sinal da função spinorial.



ii) Se a parcela espacial é anti-simétrica temos:

$$\varphi_t(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_1(\mathbf{x}_1)\varphi_2(\mathbf{x}_2) - \varphi_1(\mathbf{x}_2)\varphi_2(\mathbf{x}_1)] , \quad (69)$$

$$P_\varphi(\mathbf{x}_1 \leftrightarrow \mathbf{x}_2)\varphi_t(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = -1\varphi_t(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) , \quad (70)$$

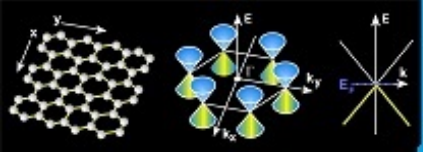
• A parte do spin deve ser simétrica. Tem-se então o estado tripleto:

$$|\chi_{+1}(\sigma_1, \sigma_2)\rangle = |\uparrow, \uparrow\rangle , \quad (71)$$

$$|\chi_0(\sigma_1, \sigma_2)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [|\uparrow, \downarrow\rangle + |\downarrow, \uparrow\rangle] , \quad (72)$$

$$|\chi_{-1}(\sigma_1, \sigma_2)\rangle = |\downarrow, \downarrow\rangle , \quad (73)$$

• Momento angular total $j = 1$. As funções de spin acima correspondem às projeções $m = +1, 0, -1$, respectivamente.



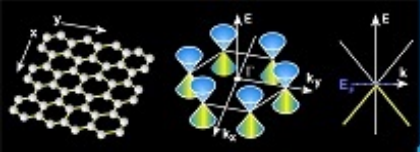
Podemos calcular agora a média da energia de Coulomb para essas funções de ondas, dada por:

$$\langle U_c \rangle = \int_{V_1} \int_{V_2} \psi^\dagger(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2|} \psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) d^3\mathbf{x}_1 d^3\mathbf{x}_2 . \quad (74)$$

Demonstra-se que:

$$\langle U_c \rangle = U_0 \pm J , \quad (75)$$

onde o sinal + corresponde ao singleto de spin enquanto que o sinal - ao estado tripleto de spin.



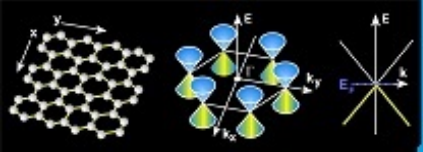
- As funções U_0 e J são dadas abaixo:

$$U_0 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int_{V_1} \int_{V_2} \frac{|\varphi_1(\mathbf{x}_1)|^2 |\varphi_2(\mathbf{x}_2)|^2}{|\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2|} d^3\mathbf{x}_1 d^3\mathbf{x}_2, \quad (76)$$

$$J = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int_{V_1} \int_{V_2} \frac{\varphi_1^*(\mathbf{x}_1)\varphi_2(\mathbf{x}_1)\varphi_2^*(\mathbf{x}_2)\varphi_1(\mathbf{x}_2)}{|\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2|} d^3\mathbf{x}_1 d^3\mathbf{x}_2, \quad (77)$$

U_0 a energia de repulsão coulombiana clássica.

J é denominada integral de troca. Para $J > 0$ o estado tripleto é favorecido, correspondendo ao alinhamento dos spins. Essa é, na verdade, a origem da Regra de Hund nos átomos.



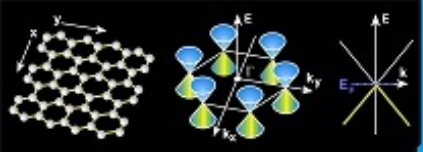
Nos materiais:

- $J > 0$ dá-se origem ao ferromagnetismo.
- $J < 0$ faz com que o estado singleto será favorecido, resultando no anti-ferromagnetismo.

Na expressão (75) o sinal \pm corresponde à paridade da função de spin. Podemos escrever então:

$$\langle U_c \rangle = U_0 - P_\chi(\sigma_1 \leftrightarrow \sigma_2)J , \quad (78)$$

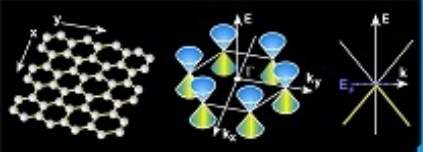
onde $P_\chi(\sigma_1 \leftrightarrow \sigma_2)$ é o operador de paridade, com sinal $+$ para os estados do tripleto e $-$ para o estado singleto.



- Temos então como escrever as energias para todos os estados de dois elétrons através de um Hamiltoniano equivalente.
- Dirac foi o primeiro a notar esse fato, ao perceber que o operador de paridade para a parcela do spin pode ser escrita na forma

$$P_{\chi}(\sigma_1 \leftrightarrow \sigma_2) = \mathbf{j}^2 - 1 = j(j+1) - 1 ,$$

sendo $j = 0$ para o singleto e $j = 1$ para o tripleto.



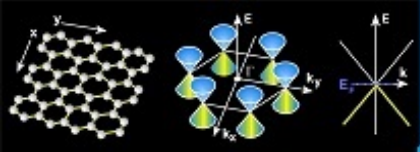
- O operador de momento angular total é dado pela soma vetorial dos spins dos dois elétrons:

$$\mathbf{j} = \frac{\mathbf{J}}{\hbar} = \frac{\mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2}{\hbar} = \frac{1}{2}(\boldsymbol{\sigma}_1 + \boldsymbol{\sigma}_2) ,$$

fica fácil encontrar a expressão desejada para o operador de paridade de spin:

$$P_\chi(\boldsymbol{\sigma}_1 \leftrightarrow \boldsymbol{\sigma}_2) = \frac{1}{4}(\boldsymbol{\sigma}_1 + \boldsymbol{\sigma}_2)^2 - 1 = \frac{1}{2} + \frac{1}{2}\boldsymbol{\sigma}_1 \cdot \boldsymbol{\sigma}_2 , \quad (79)$$

permitindo escrever uma forma equivalente para \hat{H} em termos somente dos auto-estados da paridade de spin.



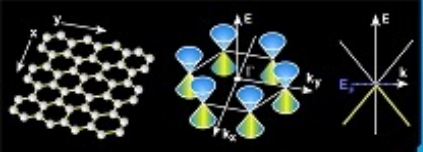
- O resultado desejado é dado por:

$$\hat{H} = E_0 - \frac{J}{2} \boldsymbol{\sigma}_1 \cdot \boldsymbol{\sigma}_2 ,$$

onde $E_0 = E_1 + E_2 + U_0 - J/2$ é uma constante que depende das energias de \hat{H}_1 e \hat{H}_2 definidos previamente, bem como de U_0 e J .

- A interação de troca J é um efeito puramente eletrostático e pode ser expressa na forma de uma interação spin-spin. Eliminando a energia de referência E_0 , ficamos com o Hamiltoniano de Heisenberg:

$$\hat{H} = -\frac{J}{2} \boldsymbol{\sigma}_1 \cdot \boldsymbol{\sigma}_2 . \quad (80)$$

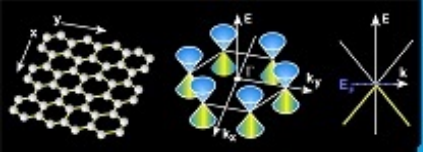


Para um número qualquer de partículas de spin S interagentes aos pares através da interação de troca da forma (80):

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{ij} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j , \quad (81)$$

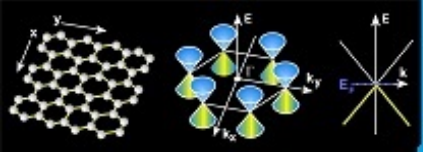
sendo J_{ij} a integral de exchange ou de troca, que depende dos índices ij .

\Rightarrow Se $J_{ij} > 0$ dizemos se tratar de uma interação ferromagnética enquanto que se $J_{ij} < 0$ a interação é anti-ferromagnética.



⇒ O Hamiltoniano (81) é denominado simplesmente Hamiltoniano de Heisenberg ou ainda Hamiltoniano de Heisenberg-Dirac-Van Vleck(HDVV).

- Interações dessa forma foram pensadas antes mesmo de teorias de primeiros princípios, a partir de um modelo denominado teoria vetorial do átomo.
- O ferromagnetismo está diretamente relacionado a um fato inerentemente quântico que diz que no nosso caso os elétrons são indistinguíveis. No caso de dois elétrons apenas, a interação spin-spin é uma consequência de os elétrons serem férmions indistinguíveis e da interação de Coulomb.

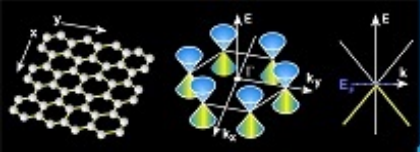


Ferromagnetismo

⇒ Nos meios ferromagnéticos a interação de troca entre íons vizinhos é muito relevante e deve ser levada em conta. São ditos sistemas interagentes, onde os graus de liberdade internos interagem entre si e não somente com a excitação externa.

O Ferromagnetismo apresenta algumas características bastante marcantes:

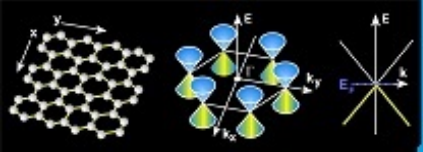
→ Não linearidade na relação $M - H$, caracterizado pelos ciclos de histerese, onde se define a magnetização remanente e a coercividade do material. Uma curva típica de histerese é mostrada na Figura a seguir, onde H_c é o campo coercivo e M_r a magnetização remanente;



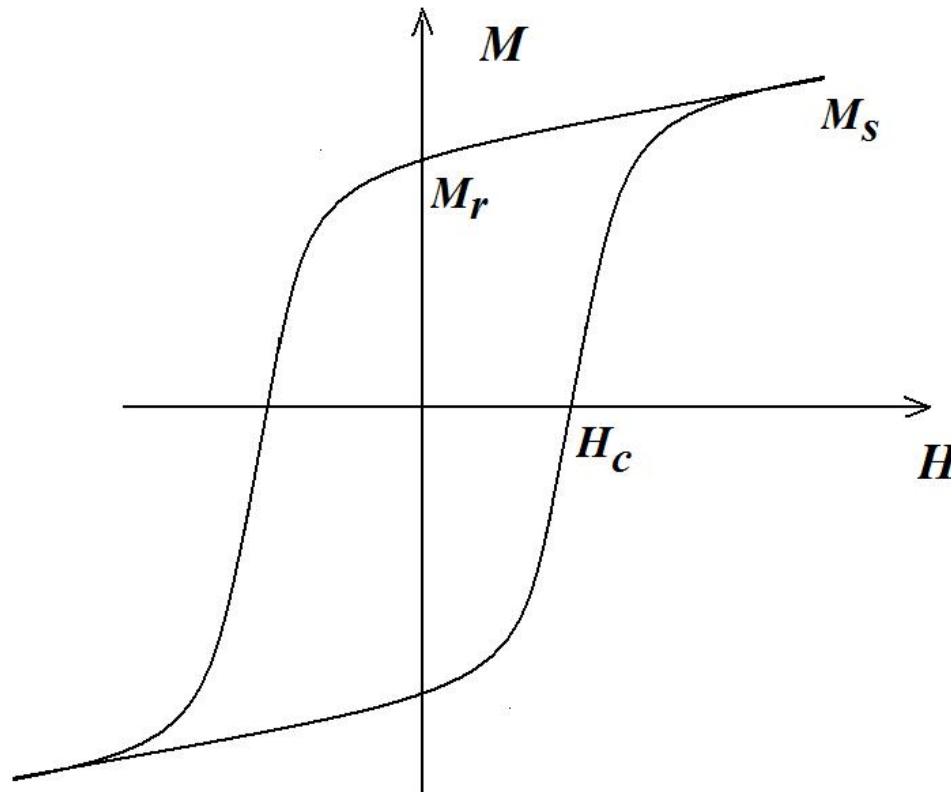
→ Dependência da susceptibilidade para altas temperaturas na forma $\chi = C/(T - T_C)$, onde C é uma constante e T_C é denominada temperatura de Curie do material.

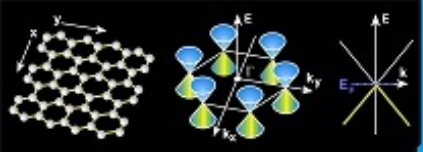
- Acima de T_C o ferromagneto tem comportamento paramagnético. Em baixas temperaturas a dependência da magnetização é dada pela lei de Bloch $M = M_s - AT^{3/2}$, sendo M_s a magnetização de saturação do material e A uma constante qualquer.

→ Formação de Domínios Magnéticos e Paredes de Domínio.



Curva Típica de Histerese de um Material Ferromagnético: Mostram-se o campo coercivo e a magnetização remanente.

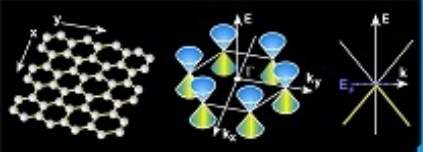




⇒ O número de teorias para explicar os fenômenos ferromagnéticos demonstra a complexidade do problema: base de estudos é o modelo de Heisenberg incluindo anisotropia, para um cenário mais realístico do FM nos materiais. São derivados daí os modelos *XXY* e de Ising. Considerando-se simetrias cristalinas e interações spin-órbita é possível conceber um hamiltoniano de Heisenberg anisotrópico, na forma:

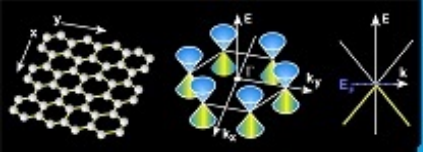
$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{ij} S_i^\alpha \cdot J_{ij}^{\alpha\beta} \cdot S_j^\beta, \quad (82)$$

sendo $J_{ij}^{\alpha\beta}$ uma matriz de integrais de troca, relacionando as componentes α e β dos operadores de spin dos íons(ou elétrons) i e j .



⇒ Modelos fenomenológicos são bastante úteis para estudar o FM sobretudo nas transições de fase:

- um ramo importante é a fenomenologia de Landau.
- Em baixas temperaturas é possível aplicar um procedimento denominado bosonização: isto leva à definição de ondas de spin, cuja excitação é chamada de mágnon, levando então à lei de Bloch para a magnetização.

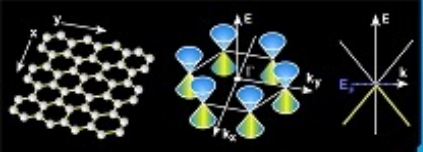


Ferromagnetismo em baixas temperaturas: Mágns e a Lei de Bloch

O modelo de Heisenberg mais simples considera somente interação entre os primeiros vizinhos:

$$\hat{H} = -J \sum_{i,\mathbf{a}} \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_{i+\mathbf{a}} - g\mu_B \sum_i \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{B}(\mathbf{x}_i) , \quad (83)$$

onde os vetores \mathbf{a} conectam o spin do sítio i com os seus vizinhos mais próximos na rede cristalina, J é a integral de troca, que assumimos idêntica para todos os vizinhos mais próximos e $\mathbf{s}_i = (s_i^x, s_i^y, s_i^z)$ são os operadores do spin.



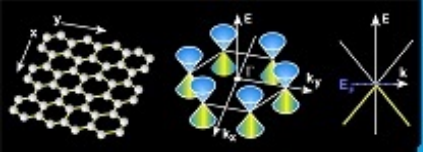
As componentes de \mathbf{s} satisfazem as regras usuais de comutação para momento angular:

$$[s_i^x, s_j^y] = i\hbar s_i^z \delta_{ij}$$

e permutações cíclicas de (x, y, z) .

- Muito abaixo da chamada temperatura Curie do ferromagneto, o mesmo tende a colapsar para um estado ordenado e saturado, correspondente à magnetização de saturação.

⇒ Considerando que em $T = 0$ o material esteja saturado, a ativação térmica deve gerar excitações que produzem desvios do valor saturado, conforme observado experimentalmente.



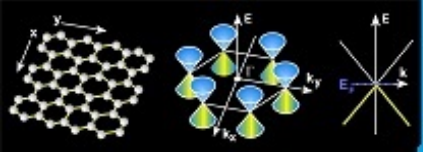
⇒ Excitações de baixas energias acima do estado fundamental saturado são obtidas através do procedimento de Holstein e Primakoff, expressando operadores de spin em termos de campos bosônicos:

$$\begin{aligned} S_i^+ &= \sqrt{2S - a_i^\dagger a_i} a_i, \\ S_i^- &= a_i^\dagger \sqrt{2S - a_i^\dagger a_i}, \\ S_i^z &= S - a_i^\dagger a_i, \end{aligned} \quad (84)$$

no qual $a_i(a_i^\dagger)$ destroi(cria) uma excitação de spin no sítio i .

⇒ Os operadores locais são conectados às variáveis de mágnons $b_{\mathbf{q}}$ e $b_{\mathbf{q}}^\dagger$ (aniquilação e criação de um mágnon de momento \mathbf{q} , respectivamente):

$$a_i = N^{-1/2} \sum_{\mathbf{q}} b_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{x}_i}. \quad (85)$$



⇒ Os operadores de criação e aniquilação de mágnons satisfazem uma estatística de Bose-Einstein, ou em termos da álgebra dos operadores à uma relação de comutação da forma:

$$[b_{\mathbf{q}}, b_{\mathbf{q}'}^\dagger] = i\delta_{\mathbf{q}, \mathbf{q}'} . \quad (86)$$

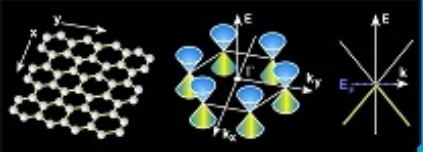
O valor da magnetização é dado em termos do número de mágnons:

$$M = \frac{N}{V} (S - \sum_{\mathbf{q}} \hat{n}_{\mathbf{q}}) , \quad (87)$$

O Hamiltoniano de mágnons é escrito de

$$\hat{H} = \sum_{\mathbf{q}} \omega_{\mathbf{q}} b_{\mathbf{q}}^\dagger b_{\mathbf{q}} , \quad (88)$$

sendo $\hbar\omega_{\mathbf{q}} = zJSq^2 / (\alpha a)$, que corresponde à uma partícula não-relativística massiva, com relação de dispersão parabólica.



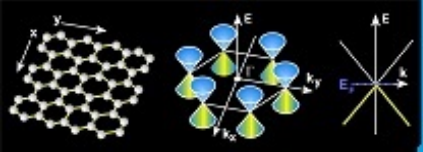
A Lei de Bloch

⇒ Assumindo a relação de dispersão de mágnons ferromagnéticos:

$$E(q) = \frac{\hbar^2 q^2}{2m^*}, \quad (89)$$

onde q é o número de ondas e $m^* = \hbar^2 \alpha a / (2zJS)$ é a massa efetiva dos mágnons, podemos determinar a magnetização dependente da temperatura, para valores próximos da saturação, na forma:

$$M = M_S - \left\langle \sum_{\mathbf{q}} b_{\mathbf{q}}^{\dagger} b_{\mathbf{q}} \right\rangle. \quad (90)$$

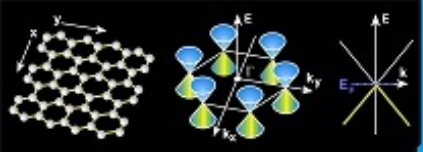


Temos então:

$$\langle \sum_{\mathbf{q}} b_{\mathbf{q}}^{\dagger} b_{\mathbf{q}} \rangle = 4\pi \int_{q_0}^{\infty} q^2 dq f_{BE}[E(q)] ,$$

onde q_0 é um valor de corte inferior, sabendo que os mágnons satisfazem uma estatística de Bose-Einstein:

$$f_{BE}(E) = \frac{1}{e^{\beta E} - 1} .$$



⇒ Fazendo uma mudança de variáveis tal que:

$$x = \beta E(q) = \frac{\hbar^2 q^2}{2m^* k_B T} \leftrightarrow q^2 = \frac{2m^* k_B T x}{\hbar^2},$$

reescrevemos o valor da média na forma abaixo:

$$\langle \sum_{\mathbf{q}} b_{\mathbf{q}}^\dagger b_{\mathbf{q}} \rangle = 2\pi \left(\frac{2m^* k_B}{\hbar^2} \right)^{3/2} T^{3/2} \int_{x_0}^{\infty} \frac{\sqrt{x}}{e^x - 1} dx,$$

obtemos a lei de Bloch dependente da temperatura na forma $T^{3/2}$:

$$M = M_S - C_B T^{3/2}, \quad C_B = 2\pi \left(\frac{2m^* k_B}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_{x_0}^{\infty} \frac{\sqrt{x}}{e^x - 1} dx. \quad (91)$$

⇒ As interações entre spins dão origem a fenômenos coletivos denominados ondas de spin cujas energias possíveis são quantizadas da mesma forma que fótons e outras excitações elementares.

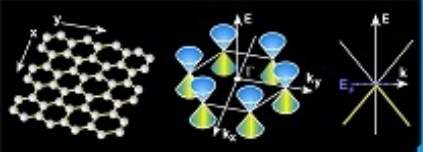
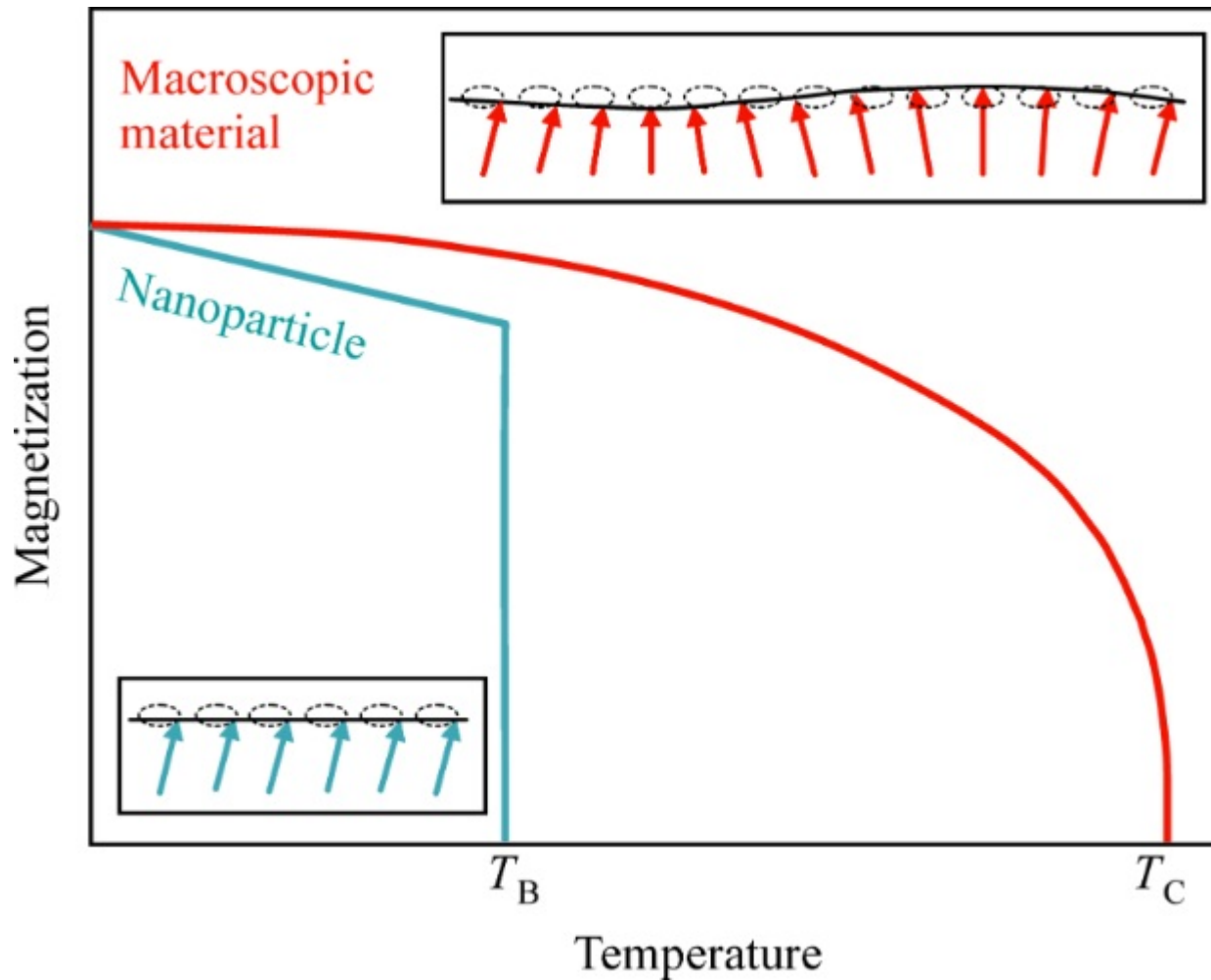
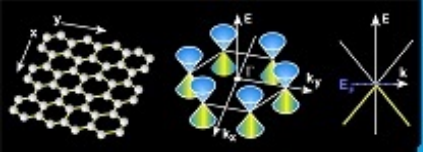


Ilustração das ondas de spin em um FM macroscópico e em um Nanomagneto:





Fenomenologia de Landau e Transições de Fase

É em certo aspecto equivalente à aproximação do campo médio. Considerando inicialmente o modelo de Heisenberg:

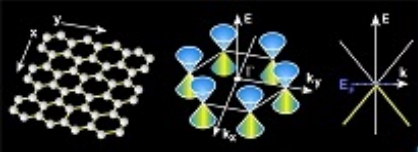
$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{ij} J_{ij} \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_j - g\mu_B \sum_i \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{B}(\mathbf{x}_i) , \quad (92)$$

podemos reescrever o mesmo na forma

$$\hat{H}_{eff} = -g\mu_B \sum_i \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{B}_{eff}(\mathbf{x}_i) , \quad (93)$$

onde o spin do sítio i está sob a influência de um campo magnético efetivo da forma:

$$\mathbf{B}_{eff} = \mathbf{B} + \frac{1}{2g\mu_B} \sum_j J_{ij} \mathbf{s}_j , \quad (94)$$

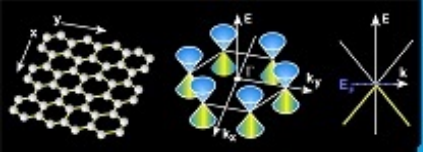


- De modo clássico obtém-se uma equação de Langevin:

$$M = ng\mu_B \mathcal{L}[\beta g\mu_B(B + \mu_0 M)] = ng\mu_B \left(\coth[\beta S\mu_B(B + \mu_0 M)] - \frac{1}{\beta g\mu_B(B + \mu_0 M)} \right) .$$

No limite de altas temperaturas e baixos valores de campo recuperamos o resultado de Curie-Weiss:

$$\chi = \frac{C}{T - T_c} .$$

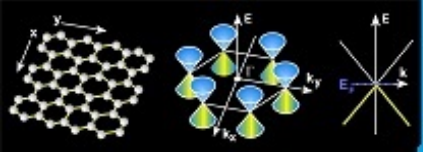


⇒ Agora vamos introduzir um modelo fenomenológico que se deve a Lev Landau. Considere a energia magnética livre do sistema na forma abaixo:

$$U_L = \frac{1}{2}AM^2 + \frac{1}{4}BM^4, \quad (95)$$

tal que a magnetização do estado fundamental corresponda ao valor mínimo da energia livre U_L , que pode ser obtida minimizando a função acima.

- As soluções são $M = 0$ e $M = \pm\sqrt{-A/B}$.

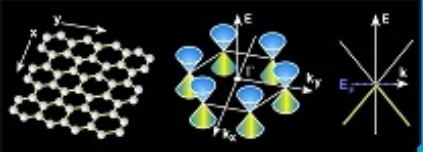


Para descobrirmos qual das possibilidades corresponde ao mínimo devemos calcular a segunda derivada, impondo que a mesma seja positiva para mínimos locais:

$$\frac{d^2 U_L}{dM^2} = A + 3BM^2 .$$

Assumindo $B > 0$ observe que:

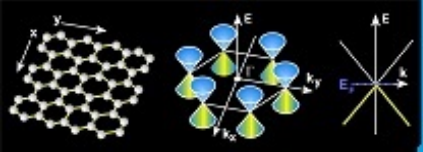
- se $A > 0$ o estado fundamental da magnetização corresponde à magnetização nula $M = 0$, pois as outras raízes são complexas;
- se $A < 0$ então todas as possibilidades existem, mas note que $M = 0$ corresponde a um máximo local enquanto que $M = \pm \sqrt{|A/B|}$ são dois valores de mínimos.



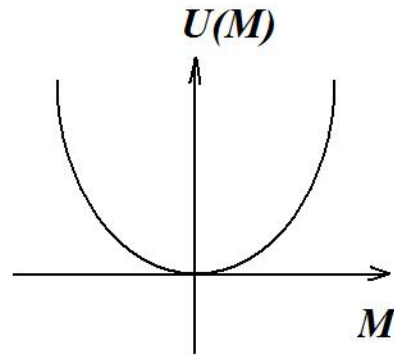
⇒ Na teoria de transições de fase de segunda ordem devemos escolher $A = C_1(T - T_c)$, onde C_1 é uma constante qualquer. A magnetização para o estado fundamental ferromagnético, abaixo da temperatura de Curie, é dada por:

$$M \propto \sqrt{T_c - T} ,$$

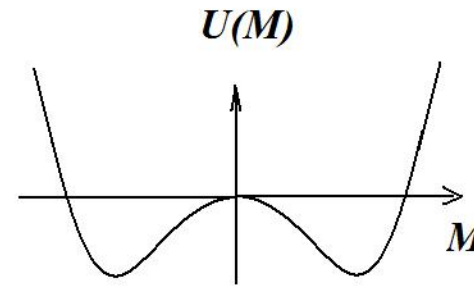
mas se inserimos um campo externo na equação (95), corresponde a incluir um termo da forma CMB , tal que possamos calcular a susceptibilidade, obteremos a Lei de Curie-Weiss que diverge na forma $(T - T_c)^{-1}$.



- Estados da Magnetização de um Ferromagneto: para $T > T_c$ a magnetização resultante é nula mas para $T < T_c$ o estado fundamental é magnetizado.

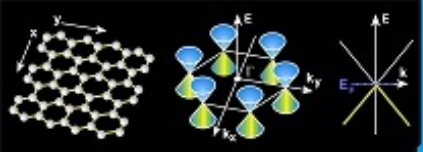


Estado Não-Magnetiz.
 $T > T_c$



Estado Magnetizado
 $T < T_c$

A transição de fase do estado ferromagnético para o estado não-magnetizado acontece na temperatura $T = T_c$.



- Temperatura Curie dos Elementos Ferromagnéticos a $T = 273\text{K}$:

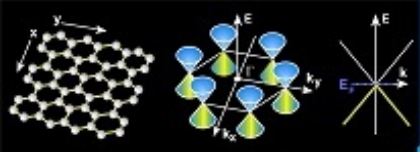
⇒ Fe: 1043K

⇒ Co: 1388K

⇒ Ni: 627K

⇒ Gd: 292K

- Demais FM em temperatura acima de 273K são ligas de Fe, Co, Ni, Gd, etc.

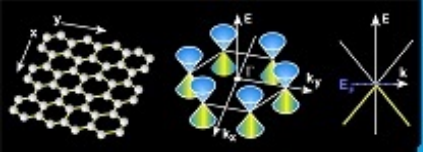


Formação de Domínios Magnéticos

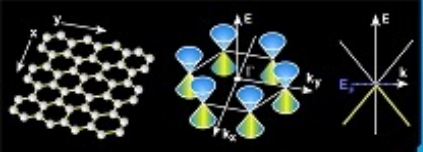
⇒ Em um FM de dimensões macroscópicas abaixo da temperatura de transição $T < T_c$ ocorre a formação de domínios magnéticos cujo efeito é a redução da magnetização resultante do sólido para valores próximos de zero.

⇒ A aplicação de um campo magnético externo é capaz de reorientar os domínios magnéticos na direção do campo aplicado.

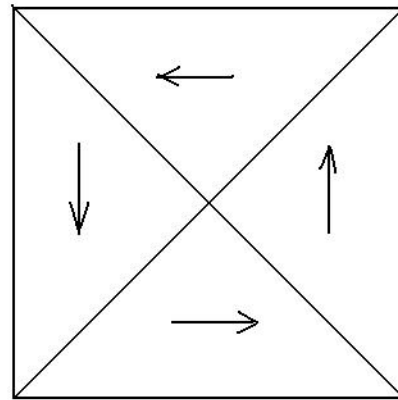
A razão da formação de domínios encontra duas explicações básicas, que correspondem a mecanismos distintos: i) estrutura policristalina e ii) interação dipolo-dipolo de longo alcance.



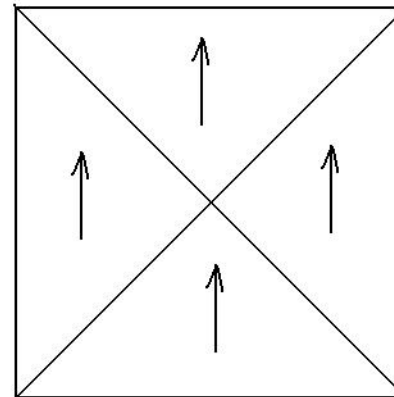
- Se a estrutura cristalina do sólido produz anisotropia que favorece a magnetização do estado fundamental em um eixo específico - easy axis (pode haver mais de um easy axis) então abaixo de T_c a magnetização tende a se orientar a um desses eixos.
- Um sólido pode ter estrutura policristalina: o mesmo é formado por vários monocristais cujos eixos de simetria não estão orientados da mesma maneira. A magnetização de dois clusters próximos, denominados domínios pode não estar no mesmo eixo produzindo um efeito de cancelamento macroscópico;
- A interação de troca é de curto alcance e se superpõe a outros efeitos como interação dipolo-dipolo, efeitos diamagnéticos e interação spin-órbita, fazendo com que a energia do sólido seja minimizada pela orientação dos vários domínios de maneira não paralela, resultando em uma magnetização macroscópica líquida nula.



⇒ Formação de domínios para $B = 0$ e alinhamento dos domínios magnéticos com campo aplicado

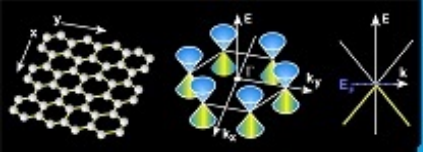


*Domínios magnéticos:
 $B=0$*



*Orientação dos domínios
para $B \neq 0$*

⇒ Nas regiões de transição entre um domínio e outro formam-se paredes de domínio, que influenciam fortemente o transporte eletrônico, que é dependente do spin nesse caso.



Referências deste Capítulo

- [1] Ashcroft/Mermin, **Solid State Physics**
- [2] D. C. Mattis, *The Theory of Magnetism* (Harper and Row Publishers, New York, 1965);
- [3] Robert M. White, *Quantum Theory of Magnetism* (Springer-Verlag, Berlin, 1983);
- [4] C. Kittel, *Introduction to Solid State Theory*.
- [5] C. Kittel, *The Quantum Theory of Solids*.
- [6] O. Madelung, *Introduction to Solid State Theory*.