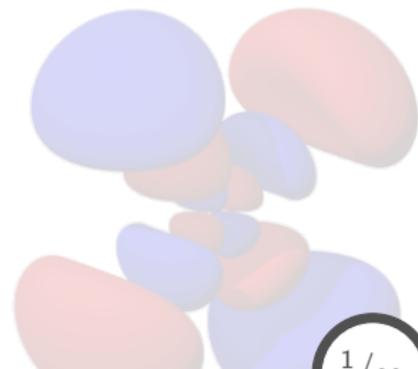


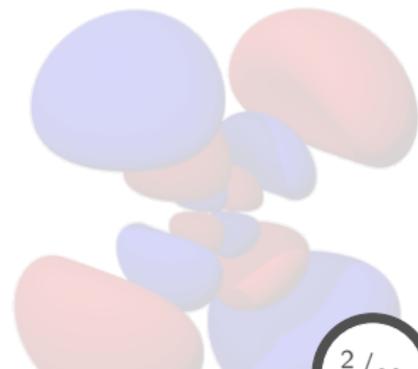
Contenido

1. Magnetismo en sólidos



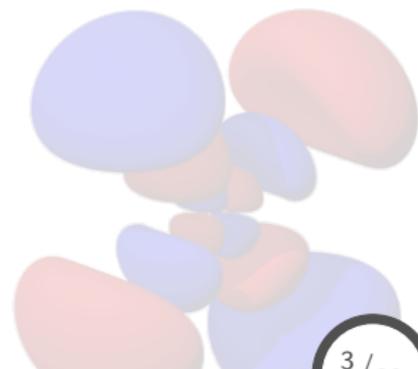
Contenido: Tema 03

1. Magnetismo en sólidos
 - 1.1 Diamagnetismo, paramagnetismo y ley de Curie
 - 1.2 Estructura magnética, intercambio
 - 1.3 Orden magnético, ferromagnetismo y antiferromagnetismo
 - 1.4 Teoría de campo medio



Contenido: Tema 03

1. Magnetismo en sólidos
 - 1.1 Diamagnetismo, paramagnetismo y ley de Curie
 - 1.2 Estructura magnética, intercambio
 - 1.3 Órden magnético, ferromagnetismo y antiferromagnetismo
 - 1.4 Teoría de campo medio



Diamagnetismo, paramagnetismo y ley de Curie

Densidad de magnetización

A $T = 0$, la **densidad de magnetización** $M(H)$ de un sistema cuántico con volumen V bajo la acción de un campo magnético H se define como,

$$M(H) = -\frac{1}{V} \frac{\partial E_0(H)}{\partial H}, \quad \forall \quad \mathbf{M} \parallel \mathbf{H},$$

y $E_0(H)$ es la energía del estado base en presencia de H .

Cuando $T \neq 0$ y el sistema está en equilibrio térmico, entonces $M(H, T)$ vendrá dada como un promedio de todos los estados excitados $E_n(H)$,

$$M(H, T) = \frac{\sum_n M_n(H) e^{-E_n/k_B T}}{\sum_n e^{-E_n/k_B T}} \quad \forall \quad M_n(H) = -\frac{1}{V} \frac{\partial E_n(H)}{\partial H}.$$

Lo cual también se puede expresar en la forma,

$$M = -\frac{1}{V} \frac{\partial F}{\partial H} \quad \forall \quad e^{-F/k_B T} = \sum_n e^{-E_n(H)/k_B T},$$

en donde $F = E - TS$ es la energía libre de Helmholtz magnética.

Diamagnetismo, paramagnetismo y ley de Curie

Susceptibilidad magnética, formulación general

La **susceptibilidad magnética** se define como,

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial H} = -\frac{1}{V} \frac{\partial^2 F}{\partial H^2}.$$

Ahora, si consideramos un ión o átomo bajo la influencia de un campo magnético aplicado, el Hamiltoniano se verá modificado de las siguientes maneras:

- Modificación en la energía cinética: $T_0 = \sum_i p_i^2/2m,$

$$\mathbf{p}_i \rightarrow \mathbf{p}_i + \frac{e}{c} \mathbf{A}(\mathbf{r}_i),$$

en donde el potencial vectorial \mathbf{A} lo tomamos como,

$$\mathbf{A} = -\frac{1}{2} \mathbf{r} \times \mathbf{H} \quad \ni \quad \mathbf{H} = \nabla \times \mathbf{A} \quad \& \quad \nabla \cdot \mathbf{A} = 0.$$

Diamagnetismo, paramagnetismo y ley de Curie

Susceptibilidad magnética, formulación general

- Inclusión en \mathcal{H} de la interacción del campo con el espín del e^- ($\mathbf{s}^i = \frac{1}{2}\boldsymbol{\sigma}_i$):

$$\Delta\mathcal{H} = g_0\mu_B H S_z, \quad \forall \mathbf{S}_z = \sum_i \mathbf{s}_z^i,$$

donde μ_B es el **magnetón de Bohr**, dado por:

$$\begin{aligned}\mu_B &= \frac{e\hbar}{2mc} = 0.972 \times 10^{-20} \text{erg/G} \\ &= 0.579 \times 10^{-8} \text{eV/G},\end{aligned}$$

y g_0 es el **factor g** electrónico,

$$\begin{aligned}g_0 &= 2 \left[1 + \frac{\alpha}{2\pi} + O(\alpha^2) + \dots \right], \quad \forall \alpha = \frac{e^2}{\hbar c} \approx \frac{1}{137} \\ &= 2.0023,\end{aligned}$$

el cual para el caso de sólidos se toma $g_0 = 2$.

Diamagnetismo, paramagnetismo y ley de Curie

Susceptibilidad magnética, formulación general

Tomando en cuenta las interacciones magnéticas, el Hamiltoniano \mathcal{H} , se verá modificado,

$$\mathcal{H} \rightarrow \mathcal{H} + \Delta\mathcal{H}.$$

Para el caso de la energía cinética tenemos,

$$\begin{aligned} T &= \frac{1}{2m} \sum_i \left[\mathbf{p}_i + \frac{e}{c} \mathbf{A}(\mathbf{r}_i) \right]^2 = \frac{1}{2m} \sum_i \left[\mathbf{p}_i - \frac{e}{2c} \mathbf{r}_i \times \mathbf{H} \right]^2 \\ &= \frac{1}{2m} \sum_i \left[p_i^2 - \frac{e}{c} \mathbf{p}_i \cdot (\mathbf{r}_i \times \mathbf{H}) + \frac{e^2}{4c^2} (\mathbf{r}_i \times \mathbf{H})^2 \right] \\ &= \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \frac{e}{2mc} \sum_i \mathbf{H} \cdot (\mathbf{r}_i \times \mathbf{p}_i) + \frac{e^2}{8mc^2} H^2 \sum_i (x_i^2 + y_i^2) \\ &= T_0 + \frac{e\hbar}{2mc} \mathbf{L} \cdot \mathbf{H} + \frac{e^2}{8mc^2} H^2 \sum_i (x_i^2 + y_i^2) \end{aligned}$$

en donde $\mathbf{H} = H\hat{\mathbf{k}}$ y $\hbar\mathbf{L} = \sum_i \mathbf{r}_i \times \mathbf{p}_i$ es el momento angular total orbital.

Diamagnetismo, paramagnetismo y ley de Curie

Susceptibilidad magnética, formulación general

Al incluir el término ΔH de la interacción del espín con el campo magnético a \mathcal{H} , tenemos,

$$\begin{aligned}\mathcal{H} &= T + V_0 + \Delta\mathcal{H} \\ &= T_0 + V_0 + \frac{e\hbar}{2mc}\mathbf{L} \cdot \mathbf{H} + \frac{e^2}{8mc^2}H^2 \sum_i (x_i^2 + y_i^2) + g_0\mu_B\mathbf{H} \cdot \mathbf{S}\end{aligned}$$

por tanto, la parte de \mathcal{H} dependiente del campo, será:

$$\Delta\mathcal{H}_M = \mu_B(\mathbf{L} + g_0\mathbf{S}) \cdot \mathbf{H} + \frac{e^2}{8mc^2}H^2 \sum_i (x_i^2 + y_i^2).$$

Como $\Delta\mathcal{H}_M \ll \mathcal{H}$ (del orden de 10^{-4} eV cuando $H \sim 10^4$ G), entonces se puede calcular con teoría perturbativa,

$$E_n \rightarrow E_n + \Delta E_n, \quad \forall \Delta E_n = \langle n | \Delta\mathcal{H}_M | n \rangle + \sum_{n' \neq n} \frac{|\langle n | \Delta\mathcal{H}_M | n' \rangle|^2}{E_n - E_{n'}}.$$

en donde se han considerado términos hasta segundo orden.

Diamagnetismo, paramagnetismo y ley de Curie

Susceptibilidad magnética, formulación general

De la relación de ΔE_n , sustituimos $\Delta \mathcal{H}_M$ y, manteniendo términos hasta H^2 , obtenemos:

$$\Delta E_n = \mu_B \mathbf{H} \cdot \langle n | \mathbf{L} + g_0 \mathbf{S} | n \rangle + \sum_{n' \neq n} \frac{|\langle n | \mu_B \mathbf{H} \cdot (\mathbf{L} + g_0 \mathbf{S}) | n' \rangle|^2}{E_n - E'_n} + \dots + \frac{e^2}{8mc^2} H^2 \left\langle n \left| \sum_i (x_i^2 + y_i^2) \right| n \right\rangle,$$

lo cual representa las bases para la teoría de la **susceptibilidad magnética** de átomos, moléculas y, con adecuaciones, también sólidos.

Los diferentes términos contribuyen de la siguiente manera a ΔE_n ,

$$\begin{aligned} \mu_B \mathbf{H} \cdot \langle n | \mathbf{L} + g_0 \mathbf{S} | n \rangle &\sim 10^{-4} \text{ eV} \\ \sum_{n' \neq n} \frac{1}{E_n - E'_n} |\langle n | \mu_B \mathbf{H} \cdot (\mathbf{L} + g_0 \mathbf{S}) | n' \rangle|^2 &\sim 10^{-6} - 10^{-7} \text{ eV} \\ \frac{e^2}{8mc^2} H^2 \left\langle n \left| \sum_i (x_i^2 + y_i^2) \right| n \right\rangle &\sim 10^{-9} \text{ eV} \end{aligned}$$

Diamagnetismo, paramagnetismo y ley de Curie

Diamagnetismo de Larmor

Consideremos un sólido compuesto por iones, los cuales poseen todas sus capas electrónicas llenas, por tanto, para el estado base $|0\rangle$:

- **espín total:** $\mathbf{S} = 0$,
- **momento orbital angular total:** $\mathbf{L} = 0$ debido a que es esféricamente simétrico.

por tanto, tenemos:

$$\mathbf{J} |0\rangle = \mathbf{L} |0\rangle = \mathbf{S} |0\rangle = 0, \quad \forall \mathbf{J} = \mathbf{L} \pm \mathbf{S}.$$

Aplicando lo anterior a la expresión de ΔE_n ,

$$\begin{aligned} \Delta E_n &= \mu_B \mathbf{H} \cdot \langle n | \mathbf{L} + g_0 \mathbf{S} | n \rangle + \sum_{n' \neq n} \frac{|\langle n | \mu_B \mathbf{H} \cdot (\mathbf{L} + g_0 \mathbf{S}) | n' \rangle|^2}{E_n - E_{n'}} \\ &\dots + \frac{e^2}{8mc^2} H^2 \left\langle n \left| \sum_i (x_i^2 + y_i^2) \right| n \right\rangle, \\ \Rightarrow \Delta E_0 &= \frac{e^2}{8mc^2} H^2 \left\langle 0 \left| \sum_i (x_i^2 + y_i^2) \right| 0 \right\rangle. \end{aligned}$$

Diamagnetismo, paramagnetismo y ley de Curie

Diamagnetismo

Lo anterior lo podemos expresar como,

$$\Delta E_0 = \frac{e^2}{8mc^2} H^2 \left\langle 0 \left| \sum_i (x_i^2 + y_i^2) \right| 0 \right\rangle = \frac{e^2}{12mc^2} H^2 \left\langle 0 \left| \sum_i r_i^2 \right| 0 \right\rangle,$$

en donde se aplicó que para simetría esférica de iones de capas cerradas o llenas se tiene:

$$\left\langle 0 \left| \sum_i x_i^2 \right| 0 \right\rangle = \left\langle 0 \left| \sum_i y_i^2 \right| 0 \right\rangle = \left\langle 0 \left| \sum_i z_i^2 \right| 0 \right\rangle = \frac{1}{3} \left\langle 0 \left| \sum_i r_i^2 \right| 0 \right\rangle.$$

Calculando la susceptibilidad de un sólido compuesto de N iones en equilibrio térmico,

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial H} = -\frac{N}{V} \frac{\partial^2 F}{\partial H^2} = -\frac{N}{V} \frac{\partial^2 \Delta E_0}{\partial H^2} = -\frac{e^2}{6mc^2} \frac{N}{V} \left\langle 0 \left| \sum_i r_i^2 \right| 0 \right\rangle,$$

lo cual se conoce como **susceptibilidad diamagnética de Larmor**, debido a que cuando $\chi < 0$ el momento inducido es opuesto al campo aplicado.

Diamagnetismo, paramagnetismo y ley de Curie

Diamagnetismo

Las susceptibilidades normalmente se expresan en términos molares,

$$\chi^{mol} = N_A \frac{V}{N} \chi$$

definiendo de igual manera el promedio de radio iónico como,

$$\langle r^2 \rangle = \frac{1}{Z_i} \sum_j \langle 0 | r_j^2 | 0 \rangle, \quad \forall Z_i = \text{num. total de } e^- \text{ en el ión.}$$

Por tanto, χ^{mol} se expresa de la siguiente manera,

$$\chi^{mol} = -Z_i N_A \frac{e^2}{6mc^2} \langle r^2 \rangle = -Z_i N_A \frac{\alpha^2 a_0}{6} \langle r^2 \rangle = -Z_i N_A \frac{\alpha^2 a_0^3}{6} \left\langle \left(\frac{r}{a_0} \right)^2 \right\rangle,$$

sust: $a_0 = 0.529 \text{ \AA}$, $\alpha = e^2/mc^2 = 1/137$, y $N_A = 0.6022 \times 10^{24}$,

$$\chi^{mol} = -0.79 Z_i \times 10^{-6} \left\langle \left(\frac{r}{a_0} \right)^2 \right\rangle \text{ cm}^3/\text{mol.}$$

Diamagnetismo, paramagnetismo y ley de Curie

Diamagnetismo

De la expresión anterior,

$$\chi^{mol} = -0.79Z_i \times 10^{-6} \left\langle \left(\frac{r}{a_0} \right)^2 \right\rangle \text{ cm}^3/\text{mol},$$

la cantidad $\langle (r/a_0)^2 \rangle \sim 1$, al igual que el num. de moles por cm^3 , por tanto,

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial H} \sim 10^{-5} \quad \Rightarrow \quad M \ll H,$$

razón por la cual podemos considerar al campo aplicado \mathbf{H} idéntico al campo interno \mathbf{B} :

$$\mathbf{B} = \mu_0(\mathbf{H} + \mathbf{M}) \quad \Rightarrow \quad \mathbf{B} = \mu_0\mathbf{H}.$$

Diamagnetismo, paramagnetismo y ley de Curie

iones con capas parcialmente llenas, fundamentos

Consideremos un átomo aislado el cual todas sus capas están completas excepto una, en donde los niveles electrónicos se caracterizan por l :

Orbital

momento l ,

Magnético

$$m = l_z = -l \rightarrow l$$

con $2l + 1$ diferentes valores,

Espín

2 diferentes valores: up y down.

Ahora, considerando que,

$$[\hat{H}, \hat{X}] = 0 \quad \forall \quad \hat{X} = \mathbf{L}, \mathbf{S}, \mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S},$$

entonces los eigenvalores de estos operadores:

$$L, L_z, S, S_z, J, J_z,$$

son números cuánticos que pueden representar a la configuración electrónica del sistema completamente, aún incluyendo las capas cerradas, para las cuales son cero.

Diamagnetismo, paramagnetismo y ley de Curie

Reglas de Hund

Por lo tanto, en general la capa abierta tendrá $2(2l+1)$ niveles disponibles, los cuales pueden ser llenados por n elec. mediante las **reglas de Hund**,

(1) **Primera Regla:** de los $2l + 1$ niveles disponibles que se tienen para llenar con n elec., se elige la configuración de mínima energía: maximizando el valor del espín total S .

$n \leq 2l + 1$: espines paralelos hasta llegar a n ó $2l + 1$,

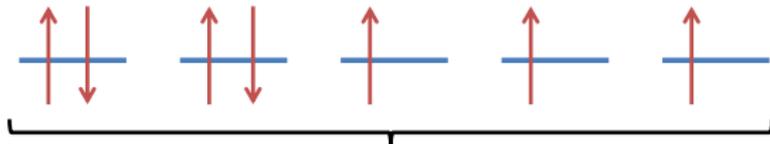
$n > 2l + 1$: una vez saturados los $2l + 1$ niveles con espines paralelos, ahora llenar con espines antiparalelos.

Ejemplo:

Núm. electrones: $n = 7$

Orbital $d \Rightarrow l = 2$

$\Rightarrow S = 3/2$



Diamagnetismo, paramagnetismo y ley de Curie

Reglas de Hund

- (2) **Segunda Regla:** se eligen los niveles tal que se maximice el valor del momento angular orbital L , minimizando así la energía, y siendo consistente con la primer regla.

less than half-filled: se empieza con el nivel $|l_z| = l$ y se va reduciendo de uno en uno: $|l_z| = l - 1$, etc.

$$\Rightarrow L = l + (l - 1) + \dots + [l - (n - 1)],$$

half-filled: $L = 0$,

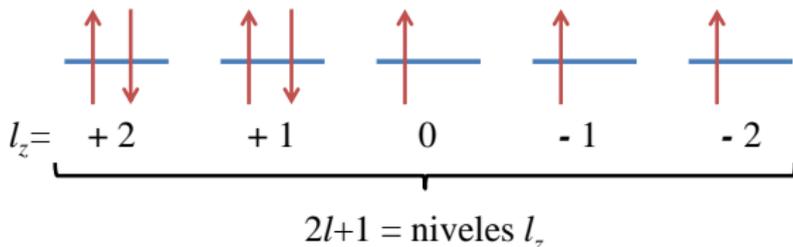
more than half-filled: la segunda mitad de la capa se llenará de nuevo con espines de polarización opuesta.

Núm. electrones: $n = 7$

Ejemplo:

Orbital $d \Rightarrow l = 2$

$\Rightarrow L = 3$



Diamagnetismo, paramagnetismo y ley de Curie

Reglas de Hund

- (3) **Tercera Regla:** se tienen aún $(2L + 1)(2S + 1)$ estados degenerados disponibles, caracterizados por la interacción **espín-órbita** en el Hamiltoniano: $\lambda(\mathbf{L} \cdot \mathbf{S})$ que trata de minimizar la energía,

less than half-filled: $J = |L - S|$, $n \leq (2l + 1)$,

more than half-filled: $J = L + S$, $n \geq (2l + 1)$.

El valor que se considera para minimizar la energía es $2J + 1$.

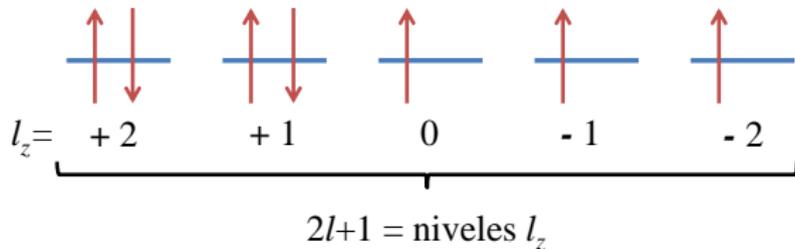
Ejemplo:

Núm. electrones: $n = 7$

$S = 3/2$, $L = 3$

Orbital $d \Rightarrow l = 2$

$\Rightarrow J = 9/2$



Diamagnetismo, paramagnetismo y ley de Curie

Iones con capas parcialmente llenas, paramagnetismo

Para el sistema de iones con capas parcialmente llenas, existen dos casos a considerar:

(1) capa con $J = 0$

En este caso se tiene que el estado base es **no-degenerado**, y se da cuando:

- la capa le falta un electrón para ser llenada a la mitad,
- la capa está totalmente llena (diamagnetismo de Larmor).

Por tanto, de la expresión de la contribución magnética a la energía, cuando está parcialmente llena se tiene que el término lineal se anula,

$$\mu_B \mathbf{H} \cdot \langle 0 | \mathbf{L} + g_0 \mathbf{S} | 0 \rangle = 0,$$

la cual queda como:

$$\Delta E_0 = \frac{e^2 H^2}{8mc^2} \left\langle 0 \left| \sum_i (x_i^2 + y_i^2) \right| 0 \right\rangle - \sum_n \frac{|\langle 0 | \mu_B \mathbf{H} \cdot (\mathbf{L} + g_0 \mathbf{S}) | n \rangle|^2}{E_n - E_0}.$$

Diamagnetismo, paramagnetismo y ley de Curie

Iones con capas parcialmente llenas, paramagnetismo

Si el sólido contiene N/V de tales iones por unidad de volumen, la susceptibilidad es:

$$\begin{aligned}\chi &= -\frac{N}{V} \frac{\partial^2 E_0}{\partial H^2} \\ &= -\frac{N}{V} \left[\frac{e^2}{4mc^2} \left\langle 0 \left| \sum_i (x_i^2 + y_i^2) \right| 0 \right\rangle - 2\mu_B^2 \sum_n \frac{|\langle 0 | \mathbf{L}_z + g_0 \mathbf{S}_z | n \rangle|^2}{E_n - E_0} \right]\end{aligned}$$

- El primer término es el **diamagnetismo de Larmor** previamente obtenido,
- El segundo término favorece que los momentos y el campo magnético sean paralelos, lo que se conoce como **paramagnetismo de Van Vleck**.

El delicado equilibrio entre estas dos contribuciones es lo que determina si el sistema será diamagnético, o paramagnético.

Diamagnetismo, paramagnetismo y ley de Curie

iones con capas parcialmente llenas, paramagnetismo

(2) capa con $J \neq 0$

En este caso se tiene que el término lineal en la expresión de ΔE_0 no se anula, y constituye la mayor contribución,

$$\begin{aligned} \mu_B \mathbf{H} \cdot \langle 0 | \mathbf{L} + g_0 \mathbf{S} | 0 \rangle &\gg \frac{e^2 H^2}{8mc^2} \left\langle 0 \left| \sum_i (x_i^2 + y_i^2) \right| 0 \right\rangle + \dots \\ &\dots - \sum_n \frac{|\langle 0 | \mu_B \mathbf{H} \cdot (\mathbf{L} + g_0 \mathbf{S}) | n \rangle|^2}{E_n - E_0} \end{aligned}$$

por tanto,

$$\begin{aligned} \Delta E_0 &\approx \mu_B \mathbf{H} \cdot \langle 0 | \mathbf{L} + g_0 \mathbf{S} | 0 \rangle \\ &= \mu_B H \langle 0 | \mathbf{L}_z + g_0 \mathbf{S}_z | 0 \rangle \quad \forall \mathbf{H} = H \hat{\mathbf{k}}. \end{aligned}$$

Se tiene que el estado base es $(2J + 1)$ degenerado, por tanto para hallar ΔE_0 se debe calcular:

$$\langle 0 | \mathbf{L}_z + g_0 \mathbf{S}_z | 0 \rangle = \langle JLSJ_z | \mathbf{L}_z + g_0 \mathbf{S}_z | JLSJ'_z \rangle \quad \forall J_z, J'_z = -J, \dots, J$$

Diamagnetismo, paramagnetismo y ley de Curie

iones con capas parcialmente llenas, paramagnetismo

De acuerdo con el teorema de Wigner-Eckart, se tiene que:

$$\langle JLSJ_z | \mathbf{L} + g_0 \mathbf{S} | JLSJ'_z \rangle = g(JLS) \langle JLSJ_z | \mathbf{J} | JLSJ'_z \rangle,$$

en donde, además se tiene,

$$\langle JLSJ_z | \mathbf{J}_z | JLSJ'_z \rangle = J_z \delta_{J_z, J'_z},$$

por tanto,

$$\langle JLSJ_z | \mathbf{L}_z + g_0 \mathbf{S}_z | JLSJ'_z \rangle = g(JLS) J_z \delta_{J_z, J'_z},$$

en donde se obtiene que la matriz ya está en forma diagonal, por tanto los $(2J + 1)$ estados degenerados se desdoblán en J_z estados definidos, separados por $g(JLS)\mu_B H$, con:

$$g(JLS) = \frac{3}{2} + \frac{1}{2} \left[\frac{S(S + 1) - L(L + 1)}{J(J + 1)} \right] \quad \forall \quad g_0 = 2.$$

Diamagnetismo, paramagnetismo y ley de Curie

Magnetización de un set de iones idénticos con momento J : ley de Curie

Para calcular la susceptibilidad magnética en el caso de $J \neq 0$, consideramos que sólo los $(2J + 1)$ estados más bajos o estables serán excitados térmicamente, por tanto,

$$e^{\beta F} = \sum_{J_z=-J}^J e^{-\beta \gamma H J_z}, \quad \forall \quad \beta = \frac{1}{k_B T} \quad \& \quad \gamma = g(JLS)\mu_B,$$

en donde, expandiendo la serie se tiene:

$$e^{\beta F} = \frac{e^{\beta \gamma H (J+1/2)} - e^{-\beta \gamma H (J+1/2)}}{e^{\beta \gamma H / 2} - e^{-\beta \gamma H / 2}}.$$

Con lo anterior, podemos calc. la magnetización para N iones en V ,

$$M = -\frac{N}{V} \frac{\partial F}{\partial H} = \frac{N}{V} \gamma J B_J(\beta \gamma J H),$$

en donde la **función de Brillouin** $B_J(x)$ se define como,

$$B_J(x) = \frac{2J+1}{2J} \operatorname{Ctgh} \frac{2J+1}{2J} x - \frac{1}{2J} \operatorname{Ctgh} \frac{1}{2J} x \quad \forall \quad x = \beta \gamma J H.$$

Diamagnetismo, paramagnetismo y ley de Curie

Magnetización de un set de iones idénticos con momento J : ley de Curie

Analizando el límite cuando $\gamma H \gg k_B T$

$$\gamma H \gg k_B T \rightarrow \gamma H / k_B T \gg 1 \rightarrow \beta \gamma H \gg 1.$$

Para el caso de la función de Brillouin,

$$B_J(\beta \gamma J H) = \frac{2J+1}{2J} \text{Ctgh} \frac{2J+1}{2J} \beta \gamma H J - \frac{1}{2J} \text{Ctgh} \frac{1}{2J} \beta \gamma H J$$

tenemos que,

$$\text{Ctgh} x \approx 1 \quad \forall \quad x \gg 1.$$

por tanto,

$$B_J(\beta \gamma J H) \approx 1 \quad \forall \quad \beta \gamma H \gg 1.$$

Lo cual, sustituyendo en la expresión de magnetización:

$$M = \frac{N}{V} \gamma J B_J(\beta \gamma J H) = \frac{N}{V} \gamma J \quad \forall \quad \beta \gamma H \gg 1,$$

\therefore cada ión estará completamente **alineado** por el campo, tomando $|J_z|$ su máximo valor J , situación que ocurre sólo en condiciones de muy bajas T y muy altos H : $\gamma H / k_B \approx 1 \text{K} \quad \forall \quad H = 10^4 \text{G}$.

Diamagnetismo, paramagnetismo y ley de Curie

Magnetización de un set de iones idénticos con momento J : ley de Curie

Límite $\gamma H \ll k_B T$

$$\gamma H \ll k_B T \rightarrow \gamma H / k_B T \ll 1 \rightarrow \beta \gamma H \ll 1.$$

En este límite se tiene que,

$$\text{Ctgh}x \approx \frac{1}{x} + \frac{x}{3} + O(x^3) \quad \forall \quad x \ll 1,$$

por lo que la función de Brillouin queda como,

$$B_J(\beta \gamma J H) \approx \beta \gamma J H \frac{J+1}{3J} + O[(\beta \gamma J H)^3].$$

Calculando la magnetización,

$$\begin{aligned} M &= \frac{N}{V} \gamma J B_J(\beta \gamma J H) = \frac{N}{V} \frac{\gamma^2}{3} \beta H J (J+1) \\ &= \frac{N}{V} \frac{(g\mu_B)^2}{3} \frac{J(J+1)}{k_B T} H \quad \forall \quad \gamma = g\mu_B. \end{aligned}$$

Diamagnetismo, paramagnetismo y ley de Curie

Magnetización de un set de iones idénticos con momento J : ley de Curie

Con la expresión anterior calculamos la susceptibilidad magnética,

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial H} = \frac{N}{V} \frac{(g\mu_B)^2 J(J+1)}{3 k_B T},$$

a la relación de $\chi \propto 1/T$ se le conoce como **ley de Curie**, en donde se observa que la alineación es favorecida por el campo aplicado, y afectada por el desorden térmico.

En general, se tiene que:

$$\chi_{para} \sim 500\chi_{dia} \quad \forall \quad T = 300K,$$

por lo que en un sistema de capa semi-llena se tendrá que la parte paramagnética apantallará a la diamagnética, teniendo un orden de:

$$\begin{aligned} \chi_{para} &\sim 500\chi_{dia} \sim 5 \times 10^2 \times 10^{-5} \\ &\sim 10^{-2} - 10^{-3}. \end{aligned}$$

Diamagnetismo, paramagnetismo y ley de Curie

Susceptibilidad en metales: paramagnetismo de Pauli

El tratamiento de la magnetización para el caso de **electrones de conducción** en un metal es diferente ya que no están localizados en capas parcialmente llenas.

Para este caso tomaremos en cuenta solo el momento magnético **espínorial**, ignorando la respuesta del momento **orbital** al campo,

$$M = -\frac{N}{V} \frac{\partial F}{\partial H} = -\frac{N}{V} \frac{\partial \Delta \mathcal{H}}{\partial H} \quad \forall \quad \Delta \mathcal{H} = g_0 \mu_B \mathbf{H} \cdot \mathbf{S}$$

para el caso de un electrón bajo la influencia del campo aplicado $\mathbf{H} = H \hat{\mathbf{k}}$ tenemos,

$$M = -\frac{2\mu_B}{V} \left(\pm \frac{1}{2} \right) = \begin{cases} -\mu_B/V & \text{espín paralelo} \\ \mu_B/V & \text{espín antiparalelo} \end{cases}$$

Cuando si se tiene una densidad n_{\pm} de electrones con espín paralelo (+) o antiparalelo (-) a H , la densidad de magnetización total será,

$$M = -\mu_B (n_+ - n_-).$$

Diamagnetismo, paramagnetismo y ley de Curie

Susceptibilidad en metales: paramagnetismo de Pauli

Si sólo consideramos el efecto del campo aplicado a través del espín,¹ entonces el resultado será un corrimiento de $\pm\mu_B H$ en los niveles de energía, lo cual se puede describir por medio de la densidad de estados.

Definimos $g_{\pm}(\varepsilon)d\varepsilon$ como el num. de electrones con espín \pm en el rango de energía $\varepsilon + d\varepsilon$, entonces

$$g_{\pm}(\varepsilon) = \frac{1}{2}g(\varepsilon) \quad \forall \quad H = 0,$$

y en la presencia del campo se puede considerar a $g_{\pm}(\varepsilon)$ como,

$$\begin{aligned}g_+(\varepsilon) &= \frac{1}{2}g(\varepsilon - \mu_B H), \\g_-(\varepsilon) &= \frac{1}{2}g(\varepsilon + \mu_B H),\end{aligned}$$

en donde $g(\varepsilon)$ es la DOS en ausencia de campo aplicado.

¹momentos magnéticos

Diamagnetismo, paramagnetismo y ley de Curie

Susceptibilidad en metales: paramagnetismo de Pauli

Con lo anterior calculamos el num. de e^- en cada polarización de espín

$$n_{\pm} = \int d\varepsilon g_{\pm}(\varepsilon) f(\varepsilon) \quad \forall \quad f(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon - \mu)} + 1}$$

en donde $f(\varepsilon)$ es la función de distribución de Fermi, y μ el potencial químico, el cual es determinado por la condición,

$$n = n_+ + n_-.$$

Ya que los cambios en $g(\varepsilon)$ debidos a la interacción magnética están en el rango de ε_F y son del orden de $\mu_B H \sim 10^{-4} \varepsilon_F$, podemos expandir en Taylor g_{\pm} , alrededor de ε :

$$\begin{aligned} g_{\pm}(\varepsilon) &= \frac{1}{2} g(\varepsilon \mp \mu_B H) \\ &= \frac{1}{2} \left[g(\varepsilon) + (\varepsilon \mp \mu_B H - \varepsilon) g'(\varepsilon) + O\left((\mu_B H)^2\right) \right] \\ &= \frac{1}{2} g(\varepsilon) \mp \frac{1}{2} \mu_B H g'(\varepsilon). \end{aligned}$$

Diamagnetismo, paramagnetismo y ley de Curie

Susceptibilidad en metales: paramagnetismo de Pauli

Con la expresión anterior para la DOS por polarización de espín calculamos la densidad de partículas,

$$\begin{aligned}n_{\pm} &= \int d\varepsilon g_{\pm}(\varepsilon) f(\varepsilon) \quad \forall \quad g_{\pm} = \frac{1}{2}g(\varepsilon) \mp \frac{1}{2}\mu_B H g'(\varepsilon) \\ &= \frac{1}{2} \int d\varepsilon g(\varepsilon) f(\varepsilon) \mp \frac{1}{2}\mu_B H \int d\varepsilon g'(\varepsilon) f(\varepsilon),\end{aligned}$$

por tanto para la densidad total n tenemos,

$$n = n_+ + n_- = \int d\varepsilon g(\varepsilon) f(\varepsilon)$$

lo cual es idéntico al caso cuando no se tiene campo aplicado, por tanto para μ se puede tomar la expresión en ausencia de campos magnéticos,

$$\mu = \varepsilon_F \left[1 + O\left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F}\right)^2 \right].$$

Diamagnetismo, paramagnetismo y ley de Curie

Susceptibilidad en metales: paramagnetismo de Pauli

Calculando ahora la magnetización para este sistema,

$$M = -\mu_B(n_+ - n_-) \quad \forall \quad n_{\pm} = \frac{1}{2} \int d\varepsilon g(\varepsilon) f(\varepsilon) \mp \frac{1}{2} \mu_B H \int d\varepsilon g'(\varepsilon) f(\varepsilon),$$

por tanto,

$$\begin{aligned} M &= \mu_B^2 H \int d\varepsilon g'(\varepsilon) f(\varepsilon) \\ &= \mu_B^2 H [g(\varepsilon) f(\varepsilon)]_0^{\varepsilon_F} + \mu_B^2 H \int d\varepsilon g(\varepsilon) \left(-\frac{\partial f}{\partial \varepsilon} \right) \end{aligned}$$

en donde se ha integrado por partes. Si ahora consideramos el límite $k_B T \ll \varepsilon_F$ (el cual se cumple para $T \approx 10^4 \text{K}$ o menores) entonces,

$$f(\varepsilon) = \begin{cases} 1 & \varepsilon < \varepsilon_F \\ 0 & \varepsilon \geq \varepsilon_F \end{cases} \quad \& \quad -\frac{\partial f}{\partial \varepsilon} = \delta(\varepsilon - \varepsilon_F),$$

por tanto,

$$M = \mu_B^2 H \int d\varepsilon g(\varepsilon) \delta(\varepsilon - \varepsilon_F) = \mu_B^2 H g(\varepsilon_F).$$

Diamagnetismo, paramagnetismo y ley de Curie

Susceptibilidad en metales: paramagnetismo de Pauli

Una vez teniendo la expresión para la magnetización, $M = \mu_B^2 H g(\varepsilon_F)$, calculamos la susceptibilidad magnética,

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial H} = \mu_B^2 g(\varepsilon_F),$$

lo cual se conoce como **susceptibilidad paramagnética de Pauli** y se observa que es independiente de T .

Para el caso de un gas de electrones libres, se tiene:

$$g(\varepsilon_F) = \frac{mk_F}{\pi^2 \hbar^2},$$

por tanto, la susceptibilidad de Pauli queda expresada como,

$$\chi_{\text{Pauli}} = \left(\frac{e\hbar}{2mc} \right)^2 \frac{mk_F}{\pi^2 \hbar^2} = \left(\frac{\alpha}{2\pi} \right)^2 a_0 k_F = \left(\frac{2.59}{r_s/a_0} \right) \times 10^{-6}$$

en donde $\alpha^2 a_0 = e^2/mc^2$, y se observa que es mucho mas pequeño que el paramagnetismo de Curie.

Contenido: Tema 03

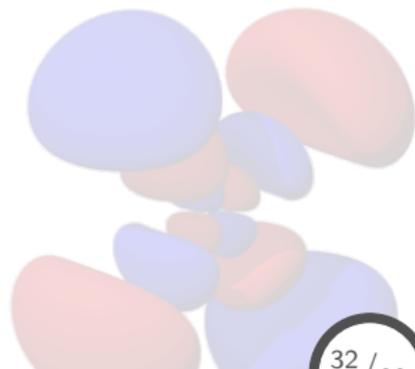
1. Magnetismo en sólidos

1.1 Diamagnetismo, paramagnetismo y ley de Curie

1.2 **Estructura magnética, intercambio**

1.3 Órden magnético, ferromagnetismo y antiferromagnetismo

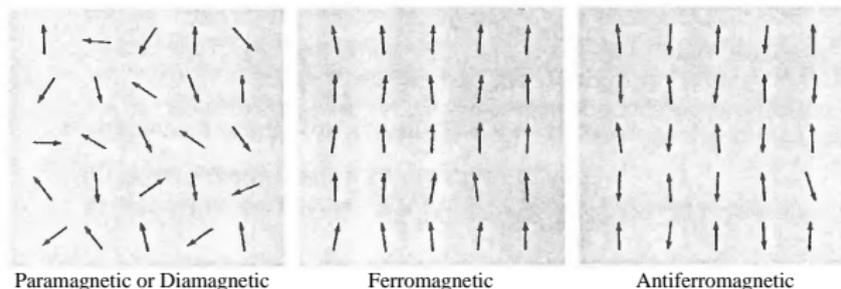
1.4 Teoría de campo medio



Estructura magnética, intercambio

Sistemas magnéticos: consecuencias de interacciones magnéticas

En la teoría de **paramagnetismo** se consideró que las fuentes de mom. magnéticos no interactúan entre ellas, sin embargo, para explicar diferentes fenómenos magnéticos se deben considerar tales interacciones:



- **ferromagnetismo**: posee un momento magnético diferente de cero aún en ausencia de campos magnéticos, debido a que todos los momentos están orientados en la misma dirección,
- **antiferromagnetismo**: posee un momento magnético total nulo, debido a una orientación antiparalela de momentos magnéticos individuales de vecinos cercanos.

Estructura magnética, intercambio

Origen de las interacciones magnéticas

Las posibles fuentes de interacción magnética son:

interacción dipolar

acoplamiento electrostático

Calculando primero la **interacción dipolar** de dos dipolos \mathbf{m}_1 y \mathbf{m}_2 separados una distancia r ,

$$U = \frac{1}{r^3} [\mathbf{m}_1 \cdot \mathbf{m}_2 - 3(\mathbf{m}_1 \cdot \hat{\mathbf{r}})(\mathbf{m}_2 \cdot \hat{\mathbf{r}})].$$

Estimando el tamaño o valor de esta interacción, ignorando dependencias angulares, tenemos que:

$$\mathbf{m. dipolares} \rightarrow m_1 \approx m_2 \approx g\mu_B \approx e\hbar/mc,$$

$$\Rightarrow U \approx \frac{(g\mu_B)^2}{r^3} \approx \left(\frac{e^2}{\hbar c}\right)^2 \left(\frac{a_0}{r}\right)^3 \frac{e^2}{a_0}$$

$$\approx \frac{1}{(137)^2} \left(\frac{a_0}{r}\right)^3 \text{ Ry},$$

donde: $\alpha^2 a_0 = e^2/mc^2$ y $\alpha = e^2/\hbar c = 1/137$.

Estructura magnética, intercambio

Origen de las interacciones magnéticas

En un sólido magnético típico, los momentos magnéticos están separados por $\sim 2\text{\AA}$, por tanto,

$$U \approx 10^{-7}\text{Ry} \approx 10^{-5}\text{eV},$$

Lo cual es muy pequeño con respecto a la diferencia en energía electrostática, que consiste en una fracción de un eV.

Otro argumento para descartar la interacción dipolar como fuente del comportamiento magnético intrínseco, es la temperatura de Curie de los elementos $3d$: $\sim 600\text{--}700\text{K}$, la cual es muy alta para tal interacción ($\sim 1\text{K}$).

Por tanto, el origen de tales fenómenos magnéticos provienen del **principio de exclusión de Pauli** vía interacciones electrostáticas.

Estructura magnética, intercambio

Origen de las interacciones magnéticas: principio de exclusión de Pauli

Consideremos un sistema de 2 electrones con un Hamiltoniano independiente de interacciones espinoriales,

$$H\psi = -\frac{\hbar^2}{2m} (\nabla_1^2 + \nabla_2^2) \psi + V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\psi = E\psi,$$

en donde $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ es una función estacionaria de naturaleza totalmente orbital, incluyendo cualquier combinación lineal de los sig. estados espinoriales:

$$|\uparrow\uparrow\rangle, |\uparrow\downarrow\rangle, |\downarrow\uparrow\rangle, |\downarrow\downarrow\rangle.$$

Esta combinación de estados indica de manera rigurosa la expansión del espacio espinorial,

$$|s_1, s_{1z}\rangle |s_2, s_{2z}\rangle = |s_1, s_{1z}\rangle \otimes |s_2, s_{2z}\rangle$$

y como los e^- tienen $s = 1/2$: los estados $|1/2, s_z\rangle$ determinan un espacio bidimensional, por lo que $|1/2, s_{1z}\rangle |1/2, s_{2z}\rangle$ forman un espacio **cuadri-dimensional**.

Estructura magnética, intercambio

Origen de las interacciones magnéticas: principio de exclusión de Pauli

Sustituyendo los valores posibles de s_z en la expresión anterior tenemos,

$$\begin{aligned} |1/2, +1/2\rangle |1/2, +1/2\rangle &\rightarrow |\uparrow\uparrow\rangle & |1/2, +1/2\rangle |1/2, -1/2\rangle &\rightarrow |\uparrow\downarrow\rangle \\ |1/2, -1/2\rangle |1/2, +1/2\rangle &\rightarrow |\downarrow\uparrow\rangle & |1/2, -1/2\rangle |1/2, -1/2\rangle &\rightarrow |\downarrow\downarrow\rangle \end{aligned}$$

Las posibles combinaciones lineales con estos cuatro estados son los siguientes,

$$\begin{aligned} |1, 1\rangle &= |\uparrow\uparrow\rangle, & |1, 0\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle) \\ |1, -1\rangle &= |\downarrow\downarrow\rangle, & |0, 0\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle) \end{aligned}$$

en donde se conoce a:

$$\begin{aligned} |1, 1\rangle, |1, 0\rangle, |1, -1\rangle &\rightarrow \text{estados tripletes} \\ |0, 0\rangle &\rightarrow \text{estado singlete.} \end{aligned}$$

Estructura magnética, intercambio

Origen de las interacciones magnéticas: principio de exclusión de Pauli

Una propiedad interesante que cumplen los estados singlete y tripletes son la de **simetría por intercambio**,

singlete \rightarrow estados **anti-simétricos**

triplete \rightarrow estados **simétricos**

Ahora, de acuerdo al principio de exclusión de Pauli,

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{S}_1, \mathbf{S}_2) = \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) |S, S_z\rangle$$

debe ser **anti-simétrica** ante el cambio simultáneo de las posiciones y el espín de los e^- , por tanto,

singlete $\Rightarrow \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \rightarrow$ **simétrica**,

triplete $\Rightarrow \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \rightarrow$ **anti-simétrica**.

Por tanto, existe una estricta correlación entre la simetría espacial de las $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ (de un Hamiltoniano independiente del espín) y el espín total del sistema.

Estructura magnética, intercambio

Origen de las interacciones magnéticas: cálculo de la energía del desdoblamiento singlete-triplete

Si tomamos a E_s y E_t como las energías de los estados singlete y triplete, respectivamente, entonces el estado base será:

$$\begin{aligned} \text{singlete} &\rightarrow S = 0, & \text{si } E_s < E_t, \\ \text{triplete} &\rightarrow S = 1, & \text{si } E_t < E_s. \end{aligned}$$

Para sistemas de dos electrones, existe un teorema elemental que establece lo siguiente: *la función de onda del estado base para un Hamiltoniano independiente del espín debe ser **simétrica**.*

Por tanto, se tiene que:

$$\begin{aligned} \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{S}_1, \mathbf{S}_2) &= \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) |S, S_z\rangle \\ \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{S}_1, \mathbf{S}_2) &\rightarrow \text{anti-simétrica} \\ \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &\rightarrow \text{simétrica} \\ \Rightarrow |S, S_z\rangle &\rightarrow \text{anti-simétrica} \end{aligned}$$

indicando que el estado base será **singlete** ($S = 0$).

Estructura magnética, intercambio

Origen de las interacciones magnéticas: cálculo de la energía del desdoblamiento singlete-triplete

Procedemos a calcular la diferencia de energía entre los estados singlete y triplete en la **aproximación del electrón independiente**: sin considerar interacción Coulombiana $e - e$,

$$(h_1 + h_2)\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = E\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2),$$

donde,

$$h_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_1|} - \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_2|} \quad \forall \quad i = 1, 2.$$

Al tener completamente separable el Hamiltoniano, $H = h_1 + h_2$, podemos construir la solución a partir de las soluciones del sistema de un solo e^- ,

$$h\psi(\mathbf{r}) = \varepsilon\psi(\mathbf{r})$$

para cada una de las partículas.

Estructura magnética, intercambio

Origen de las interacciones magnéticas: cálculo de la energía del desdoblamiento singlete-triplete

Si consideramos a $\psi_0(\mathbf{r})$ y $\psi_1(\mathbf{r})$ como las soluciones con más baja energía, donde $\varepsilon_0 < \varepsilon_1$, entonces las soluciones del sistema de dos electrones serán:

estado base : solución simétrica (singlete),

$$\psi_s(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \psi_0(\mathbf{r}_1)\psi_0(\mathbf{r}_2), \quad E_s = 2\varepsilon_0,$$

segundo estado de menor energía : sol. anti-simétrica (triplete),

$$\psi_t(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \psi_0(\mathbf{r}_1)\psi_1(\mathbf{r}_2) - \psi_0(\mathbf{r}_2)\psi_1(\mathbf{r}_1), \quad E_t = \varepsilon_0 + \varepsilon_1.$$

Calculando la diferencia de energía entre estados singlete y tripletes,

$$E_s - E_t = \varepsilon_0 - \varepsilon_1,$$

lo cual es consistente con el teorema mencionado anteriormente, en donde $E_s < E_t$.

Estructura magnética, intercambio

Origen de las interacciones magnéticas: cálculo de la energía del desdoblamiento singlete-triplete

La expansión para las funciones $\psi_0(\mathbf{r})$ y $\psi_1(\mathbf{r})$ vienen dadas en términos de estados atómicos estacionarios, centrados en puntos de la red \mathbf{R} ,

$$\psi_0(\mathbf{r}) = \phi_1(\mathbf{r}) + \phi_2(\mathbf{r}) \quad \& \quad \psi_1(\mathbf{r}) = \phi_1(\mathbf{r}) - \phi_2(\mathbf{r})$$

donde $\phi_i(\mathbf{r})$ es la función del estado base cuyo núcleo está centrado en \mathbf{R}_i .

Sustituyendo lo anterior en las funciones $\psi_s(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ (singlete) y $\psi_t(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ (triplete), tenemos,

$$\begin{aligned}\psi_s(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &= \phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_2(\mathbf{r}_2) + \phi_2(\mathbf{r}_1)\phi_1(\mathbf{r}_2) + \dots \\ &\quad \dots + \phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_1(\mathbf{r}_2) + \phi_2(\mathbf{r}_1)\phi_2(\mathbf{r}_2), \\ \psi_t(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &= 2[\phi_2(\mathbf{r}_1)\phi_1(\mathbf{r}_2) - \phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_2(\mathbf{r}_2)].\end{aligned}$$

Estructura magnética, intercambio

Origen de las interacciones magnéticas: cálculo de la energía del desdoblamiento singlete-triplete

Si consideramos ahora explícitamente la interacción $e - e$ Coulómbica, la parte singlete mostraría una inconsistencia en el caso de que los iones se encuentren muy alejados entre sí:

$$\begin{aligned}\psi_s(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = & \phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_2(\mathbf{r}_2) + \phi_2(\mathbf{r}_1)\phi_1(\mathbf{r}_2) + \dots \\ & \dots + \phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_1(\mathbf{r}_2) + \phi_2(\mathbf{r}_1)\phi_2(\mathbf{r}_2), \phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_1(\mathbf{r}_2) + \phi_2(\mathbf{r}_1)\phi_2(\mathbf{r}_2)\end{aligned}$$

ya que los últimos dos términos indican que ambos electrones estarán ligados al mismo ión, dando una energía de interacción aún a distancias muy grandes!!

Para solventar esta situación se aplica la **aproximación de Heitler-London**, la cual elimina estos estados, dejando finalmente:

$$\begin{aligned}\bar{\psi}_s(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &= \phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_2(\mathbf{r}_2) + \phi_2(\mathbf{r}_1)\phi_1(\mathbf{r}_2), \\ \psi_t(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &= \phi_2(\mathbf{r}_1)\phi_1(\mathbf{r}_2) - \phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_2(\mathbf{r}_2).\end{aligned}$$

Estructura magnética, intercambio

Origen de las interacciones magnéticas: cálculo de la energía del desdoblamiento singlete-triplete

Calculando el valor esperado de la energía para cada uno de estos estados singlete y triplete,

$$E_s = \frac{\langle \bar{\psi}_s(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) | \mathcal{H} | \bar{\psi}_s(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \rangle}{\langle \bar{\psi}_s(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) | \bar{\psi}_s(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \rangle} = 2E_I + \frac{C + A}{1 + S},$$
$$E_t = \frac{\langle \psi_t(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) | \mathcal{H} | \psi_t(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \rangle}{\langle \psi_t(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) | \psi_t(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \rangle} = 2E_I + \frac{C - A}{1 - S},$$

en donde tenemos que,

$$\mathcal{H} = h_1 + h_2 + \Delta\mathcal{H} \quad \forall \quad \Delta\mathcal{H} = -\frac{e^2}{|r_1 - r_2|}$$

y E_I es la energía de ionización del átomo de H, C es la integral de interacción Coulómbica, S la integral de traslape, y A la **integral de intercambio**

Estructura magnética, intercambio

Origen de las interacciones magnéticas: cálculo de la energía del desdoblamiento singlete-triplete

Las expresiones para las integrales anteriores son:

$$E_I = \langle \phi_i(\mathbf{r}_i) | h_i | \phi_i(\mathbf{r}_i) \rangle = \int d\mathbf{r}_i \phi_i^*(\mathbf{r}_i) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_i|} \right) \phi_i(\mathbf{r}_i)$$

$$C = e^2 \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \left(\frac{1}{|\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2|} + \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} + \dots \right. \\ \left. \dots - \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_2|} - \frac{1}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}_1|} \right) |\phi_1(\mathbf{r}_1)|^2 |\phi_2(\mathbf{r}_2)|^2$$

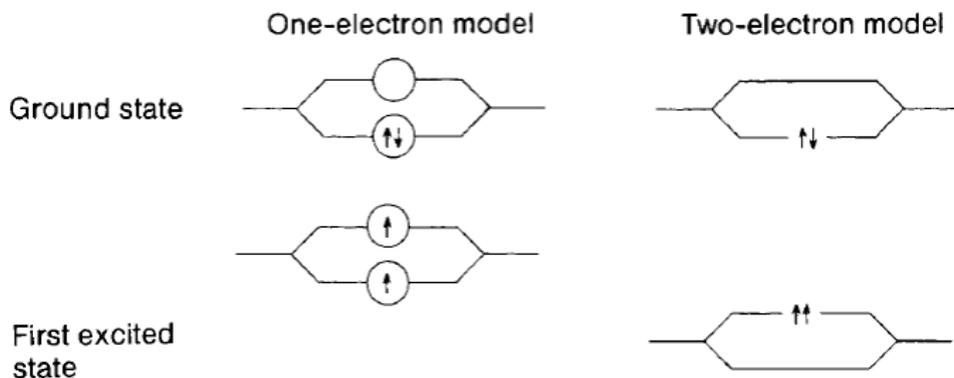
$$S = \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \phi_1^*(\mathbf{r}_1) \phi_2^*(\mathbf{r}_2) \phi_1(\mathbf{r}_2) \phi_2(\mathbf{r}_1),$$

$$A = e^2 \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \left(\frac{1}{|\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2|} + \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} + \dots \right. \\ \left. \dots - \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_1|} - \frac{1}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}_2|} \right) \phi_1^*(\mathbf{r}_1) \phi_2^*(\mathbf{r}_2) \phi_1(\mathbf{r}_2) \phi_2(\mathbf{r}_1).$$

Estructura magnética, intercambio

Origen de las interacciones magnéticas: cálculo de la energía del desdoblamiento singlete-triplete

Analizando los niveles de energía para cada uno de los modelos,



one-electron model en el primer estado excitado podemos tener un estado singlete o triplete, ya que son degenerados en energía y tienen la misma probabilidad.

two-electron model el par de e^- es una entidad indivisible, el cual al ser excitado al siguiente estado, ocupa un estado triplete (el siguiente en energía).

Estructura magnética, intercambio

Origen de las interacciones magnéticas: cálculo de la energía del desdoblamiento singlete-triplete

Calculando ahora la diferencia de energías entre estados singlete y triplete, tenemos:

$$\begin{aligned}E_s &= 2E_I + \frac{C + A}{1 + S}, \\E_t &= 2E_I + \frac{C - A}{1 - S}, \\ \Rightarrow E_s - E_t &= -2 \frac{CS - A}{1 - S^2} = J < 0.\end{aligned}$$

En donde J nos da la separación de los niveles de energía de estados con espín paralelos y antiparalelos, y se conoce como **constante o interacción de intercambio**.

Estructura magnética, intercambio

Hamiltoniano espinorial y modelo de Heisenberg

Para en un Hamiltoniano estándar (one-electron model) los efectos de splitting en los niveles energéticos se pueden tomar en cuenta, mediante un término que afecte solamente las funciones de espín:

$$\mathbf{S}^2 = (\mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2)^2 = \frac{3}{2} + 2\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 \quad \forall \quad \mathbf{S}_i^2 = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right) = \frac{3}{4}.$$

Como tenemos,

$$\mathbf{S}^2 |\Psi\rangle = S(S+1) |\Psi\rangle \quad \Rightarrow \quad (\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2) |\Psi\rangle = \frac{1}{2} \left[S(S+1) - \frac{3}{2} \right] |\Psi\rangle$$

por tanto,

$$\text{Singlete: } S = 0 \quad \Rightarrow \quad (\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2) |\Psi\rangle = -\frac{3}{4} |\Psi\rangle$$

$$\text{Triplete: } S = 1 \quad \Rightarrow \quad (\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2) |\Psi\rangle = \frac{1}{4} |\Psi\rangle$$

Estructura magnética, intercambio

Hamiltoniano espinorial y modelo de Heisenberg

Se propone por tanto un Hamiltoniano dependiente de $\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2$ tal que,

$$\mathcal{H}^{spin} |\Psi_s\rangle = E_s |\Psi_s\rangle \quad \& \quad \mathcal{H}^{spin} |\Psi_t\rangle = E_t |\Psi_t\rangle$$

$$\text{en donde: } \mathcal{H}^{spin} \propto \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 \Rightarrow \mathcal{H}^{spin} = A(\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2) + B,$$

sustituyendo lo anterior en las expresiones aplicadas a $|\Psi_s\rangle$ y $|\Psi_t\rangle$, tenemos,

$$\mathcal{H}^{spin} = \frac{1}{4} (E_s + 3E_t) - (E_s - E_t) (\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2).$$

Redefiniendo el cero de los niveles de energía se puede omitir el término independiente, teniendo al final,

$$\mathcal{H}^{spin} = -J\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 \quad \forall \quad J = E_s - E_t,$$

lo cual favorecerá espines paralelos si $J > 0$, y antiparalelos si $J < 0$.

Generalizando cuando N es muy grande: $\mathcal{H}^{spin} = -\sum J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j$, se obtiene el **Hamiltoniano de Heisenberg**.

Estructura magnética, intercambio

Interacción de intercambio para el gas de electrones libres

Para el **Hamiltoniano de Heisenberg** se analizó el caso de electrones localizados cerca del núcleo/ión,

$$\mathcal{H}^{spin} = - \sum J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j,$$

sin embargo, tal modelo es insuficiente para el caso de electrones no-localizados ², en donde es necesaria una descripción de acoplamiento de intercambio **colectivo**.

Consideremos la función ψ_{ij} de un par de e^- libres i y j con el mismo espín (**paralelos**) por tanto ésta debe ser anti-simétrica en la parte espacial:

$$\begin{aligned} \psi_{ij} &= \frac{1}{\sqrt{2V}} \left(e^{i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}_i} e^{i\mathbf{k}_j \cdot \mathbf{r}_j} - e^{i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}_j} e^{i\mathbf{k}_j \cdot \mathbf{r}_i} \right) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2V}} e^{i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}_i} e^{i\mathbf{k}_j \cdot \mathbf{r}_j} \left(1 - e^{-i(\mathbf{k}_i - \mathbf{k}_j) \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)} \right). \end{aligned}$$

²gas de electrones libres

Estructura magnética, intercambio

Interacción de intercambio para el gas de electrones libres

Calculando la probabilidad de que el e^- i se encuentre en $d\mathbf{r}_i$ y el j se encuentre en $d\mathbf{r}_j$,

$$|\psi_{ij}|^2 d\mathbf{r}_i d\mathbf{r}_j = \frac{1}{V^2} [1 - \text{Cos}(\mathbf{k}_i - \mathbf{k}_j) \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)] d\mathbf{r}_i d\mathbf{r}_j$$

Con esta expresión podemos calcular la probabilidad promediada en k sobre la superficie de Fermi,

$$P(r)_{\uparrow\uparrow} dr = n_{\uparrow} dr \overline{[1 - \text{Cos}(\mathbf{k}_i - \mathbf{k}_j) \cdot \mathbf{r}]} \quad \forall \quad \mathbf{r} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$$

y donde $n_{\uparrow} = n/2$ es la concentración de e^- con mismo espín.

Esta probabilidad se puede entender también como densidad electrónica efectiva en e^- con espín \uparrow ,

$$\rho_{ex}(\mathbf{r}) = \frac{en}{2} \overline{[1 - \text{Cos}(\mathbf{k}_i - \mathbf{k}_j) \cdot \mathbf{r}]}.$$

Estructura magnética, intercambio

Interacción de intercambio para el gas de electrones libres

Tomando el promedio en la superficie de Fermi de $\rho_{ex}(\mathbf{r})$,

$$\begin{aligned}\rho_{ex}(\mathbf{r}) &= \frac{en}{2} \overline{[1 - \text{Cos}(\mathbf{k}_i - \mathbf{k}_j) \cdot \mathbf{r}]}, \\ &= \frac{en}{2} \left[1 - \left(\frac{3}{k_F^3 4\pi} \right)^2 \int d\mathbf{k}_i \int d\mathbf{k}_j \frac{1}{2} \left(e^{i(\mathbf{k}_i - \mathbf{k}_j) \cdot \mathbf{r}} + e^{-i(\mathbf{k}_i - \mathbf{k}_j) \cdot \mathbf{r}} \right) \right] \\ &= \frac{en}{2} \left[1 - \frac{1}{2} \left(\frac{1}{k_F^3 4\pi/3} \right)^2 \left\{ \int d\mathbf{k}_i e^{i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}} \int d\mathbf{k}_j e^{-i\mathbf{k}_j \cdot \mathbf{r}} + \dots \right. \right. \\ &\quad \left. \left. \dots + \int d\mathbf{k}_j e^{i\mathbf{k}_j \cdot \mathbf{r}} \int d\mathbf{k}_i e^{-i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}} \right\} \right] \\ &= \frac{en}{2} \left[1 - \left(\frac{1}{k_F^3 4\pi/3} \right)^2 \int d\mathbf{k}_i e^{i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}} \int d\mathbf{k}_j e^{-i\mathbf{k}_j \cdot \mathbf{r}} \right]\end{aligned}$$

en donde se ha aprovechado la simetría de las dos últimas integrales para reducir la expresión.

Estructura magnética, intercambio

Interacción de intercambio para el gas de electrones libres

Expresando la integral anterior en coordenadas esféricas:

$$\begin{aligned}\mathbf{k}_m \cdot \mathbf{r} &= k_m r \cos\theta \\ d\mathbf{k}_m &= -k_m^2 dk_m d\varphi d(\cos\theta) \quad \forall m = i, j\end{aligned}$$

se reduce a lo siguiente,

$$\rho_{ex}(\mathbf{r}) = \frac{en}{2} \left[1 - \left(\frac{3}{k_F^3 r^3} \right)^2 \int dk_i k_i r^2 \text{Sen} k_i r \int dk_j k_j r^2 \text{Sen} k_j r \right].$$

Integrando cada una de las expresiones anteriores, se obtiene:

$$\int dk_m k_m r^2 \text{Sen} k_m r = \text{Sen} k_F r - k_F r \text{Cos} k_F r \quad \forall m = i, j$$

por tanto,

$$\rho_{ex}(\mathbf{r}) = \frac{en}{2} \left\{ 1 - 9 \frac{[\text{Sen} k_F r - k_F r \text{Cos} k_F r]^2}{(k_F r)^6} \right\}.$$

Estructura magnética, intercambio

Interacción de intercambio para el gas de electrones libres

Ahora calculemos la densidad ρ_{ex} para cuando tenemos una configuración de espines **anti-paralelos**, entonces ψ_{ij} debe ser simétrica en la parte espacial:

$$\psi_{ij} = \frac{1}{V} e^{i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}_i} e^{i\mathbf{k}_j \cdot \mathbf{r}_j},$$

calculando la probabilidad, y de ahí la densidad de carga de espines anti-paralelos:

$$\begin{aligned} |\psi_{ij}|^2 d\mathbf{r}_i d\mathbf{r}_j &= \frac{1}{V^2} \\ \therefore P(\mathbf{r})_{\uparrow\downarrow} d\mathbf{r} &= n_{\downarrow} = \frac{n}{2} \quad \forall \quad \mathbf{r} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j \\ \Rightarrow \rho_{ex}^{anti} &= \frac{en}{2}. \end{aligned}$$

Calculando la densidad total de carga (paralelos y anti-paralelos):

$$\rho_{eff}(\mathbf{r}) = \rho_{ex}^{par}(\mathbf{r}) + \rho_{ex}^{anti}(\mathbf{r}) = en \left\{ 1 - \frac{9 [\text{Sen}k_{FR} - k_{FR} \text{Cos}k_{FR}]^2}{(k_{FR})^6} \right\}.$$

Estructura magnética, intercambio

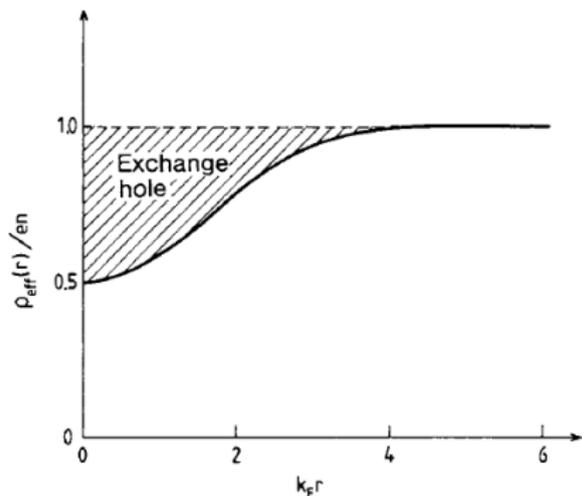
Interacción de intercambio para el gas de electrones libres

Analizando el comportamiento de ρ_{eff} en los siguientes límites:

$$r \rightarrow 0 \Rightarrow \rho_{eff}(\mathbf{r}) = \frac{en}{2}$$

$$r \rightarrow \infty \Rightarrow \rho_{eff}(\mathbf{r}) \rightarrow en,$$

Observamos que la densidad efectiva electrónica, con el mismo espín en la vecindad de un e^- particular, es reducida, dando lugar a un **hueco de intercambio**.

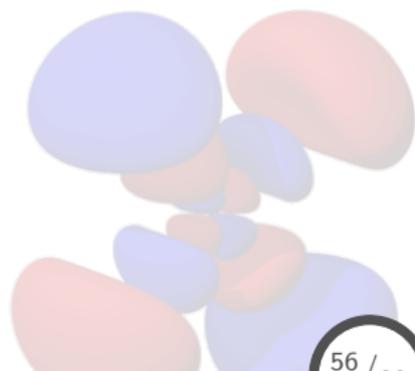


Algunas implicaciones del hueco de intercambio:

- si el e^- se mueve, se lleva el hueco de intercambio con él, incrementando por tanto su **masa efectiva**,
- su existencia implica un acoplamiento de intercambio **positivo**.

Contenido: Tema 03

1. Magnetismo en sólidos
 - 1.1 Diamagnetismo, paramagnetismo y ley de Curie
 - 1.2 Estructura magnética, intercambio
 - 1.3 Orden magnético, ferromagnetismo y antiferromagnetismo
 - 1.4 Teoría de campo medio



Orden magnético, ferromagnetismo y antiferromagnetismo

Modelo de bandas para sistemas ferromagnéticos

Construyendo un modelo de bandas para el fenómeno ferromagnético, vía **Stoner & Wohlfarth**, el cual se basa en un sistema de niveles mono-electrónicos con el mismo espín,

$$E_{\uparrow}(\mathbf{k}) = E(\mathbf{k}) - In_{\uparrow}/N \quad \& \quad E_{\downarrow}(\mathbf{k}) = E(\mathbf{k}) - In_{\downarrow}/N,$$

en donde:

$E(\mathbf{k})$ → energías de las est. de bandas mono-electrónicas

$n_{\uparrow}, n_{\downarrow}$ → núm. e^{-} con el espín correspondiente,

N → número total de átomos,

par. de Stoner, I → reducción energética debido al intercambio.

Introduciendo el exceso relativo de e^{-} de un tipo de espín,

$$R = \frac{n_{\uparrow} - n_{\downarrow}}{N} \quad \forall \quad M = \mu_B \frac{N}{V} R.$$

Órden magnético, ferromagnetismo y antiferromagnetismo

Modelo de bandas para sistemas ferromagnéticos

Simplificando las relaciones anteriores,

$$E_{\uparrow}(\mathbf{k}) = \tilde{E}(\mathbf{k}) - IR/2 \quad \& \quad E_{\downarrow}(\mathbf{k}) = \tilde{E}(\mathbf{k}) + IR/2$$

donde: $\tilde{E}(\mathbf{k}) = E(\mathbf{k}) - I(n_{\uparrow} + n_{\downarrow})/2N$.

De las ecs. anteriores se observa que la diferencia energética depende de R , lo cual a su vez depende de la estadística de Fermi:

$$\begin{aligned} R &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} f_{\uparrow}(\mathbf{k}) - f_{\downarrow}(\mathbf{k}) \\ &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{e^{[\tilde{E}(\mathbf{k}) - IR/2 - E_F]/k_B T} + 1} - \frac{1}{e^{[\tilde{E}(\mathbf{k}) + IR/2 - E_F]/k_B T} + 1} \end{aligned}$$

La ec. anterior para casos especiales arrojará $R \neq 0$, es decir, un momento magnético existe en ausencia de campo aplicado \rightarrow **ferromagnetismo**.

Orden magnético, ferromagnetismo y antiferromagnetismo

Modelo de bandas para sistemas ferromagnéticos

Para encontrar las condiciones bajo las cuales $R > 0$, y por tanto definir cuando el sistema es ferromagnético, consideramos la expresión anterior,

$$\begin{aligned} R &= \frac{1}{N} \sum_k \frac{1}{e^{[\tilde{E}(\mathbf{k}) - IR/2 - E_F]\beta} + 1} - \frac{1}{e^{[\tilde{E}(\mathbf{k}) + IR/2 - E_F]\beta} + 1} \\ &= \frac{1}{N} \sum_k \frac{1}{e^{(\alpha - \Delta\alpha/2) + 1}} - \frac{1}{e^{(\alpha + \Delta\alpha/2) + 1}} \end{aligned}$$

en donde:

$$\alpha = (\tilde{E}(\mathbf{k}) - E_F)\beta \quad \& \quad \Delta\alpha = IR\beta \quad \forall \quad \Delta\alpha \ll \alpha,$$

por tanto, podemos expresar,

$$f_{\uparrow}(\mathbf{k}) = f(\alpha - \Delta\alpha/2) \quad \& \quad f_{\downarrow}(\mathbf{k}) = f(\alpha + \Delta\alpha/2).$$

Órden magnético, ferromagnetismo y antiferromagnetismo

Modelo de bandas para sistemas ferromagnéticos

Las expresiones anteriores se pueden expandir en términos de sus series de Taylor, debido a la condición $\Delta\alpha \ll \alpha$:

$$g(y) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(y - y_0)^n}{n!} g^{(n)}(y_0)$$

$$f(\alpha - \Delta\alpha/2) \approx f(\alpha) - \frac{\Delta\alpha}{2} f'(\alpha) + \frac{f''(\alpha)}{2!} \left(\frac{\Delta\alpha}{2}\right)^2 - \frac{f'''(\alpha)}{3!} \left(\frac{\Delta\alpha}{2}\right)^3$$

$$f(\alpha + \Delta\alpha/2) \approx f(\alpha) + \frac{\Delta\alpha}{2} f'(\alpha) + \frac{f''(\alpha)}{2!} \left(\frac{\Delta\alpha}{2}\right)^2 + \frac{f'''(\alpha)}{3!} \left(\frac{\Delta\alpha}{2}\right)^3$$

Calculando la diferencia,

$$f(\alpha - \Delta\alpha/2) - f(\alpha + \Delta\alpha/2) = -\Delta\alpha f'(\alpha) - \frac{2}{3!} \left(\frac{\Delta\alpha}{2}\right)^3 f'''(\alpha)$$

sustituyendo,

$$R = -\frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} IR \frac{\partial f(\mathbf{k})}{\partial \tilde{E}(\mathbf{k})} - \frac{1}{4!N} \sum_{\mathbf{k}} (IR)^3 \frac{\partial^3 f(\mathbf{k})}{\partial \tilde{E}(\mathbf{k})^3}$$

Orden magnético, ferromagnetismo y antiferromagnetismo

Modelo de bandas para sistemas ferromagnéticos

De la ecuación anterior,

$$R = -\frac{1}{N} \sum_k IR \frac{\partial f(\mathbf{k})}{\partial \tilde{E}(\mathbf{k})} - \frac{1}{4!N} \sum_k (IR)^3 \frac{\partial^3 f(\mathbf{k})}{\partial \tilde{E}(\mathbf{k})^3}.$$

sabemos que:

$$\frac{\partial f(\mathbf{k})}{\partial \tilde{E}(\mathbf{k})} < 0 \quad \& \quad \frac{\partial^3 f(\mathbf{k})}{\partial \tilde{E}(\mathbf{k})^3} > 0,$$

por tanto, la condición para que $R > 0$ es:

$$-1 - \frac{I}{N} \sum_k \frac{\partial f(\mathbf{k})}{\partial \tilde{E}(\mathbf{k})} > 0,$$

lo cual indica que el sistema tendrá ordenamiento **ferromagnético**.

Órden magnético, ferromagnetismo y antiferromagnetismo

Modelo de bandas para sistemas ferromagnéticos: criterio de Stoner

De la condición anterior, $-\partial f/\partial \tilde{E}$ obtendrá su mayor valor cuando $T = 0$, por tanto, calculando,

$$\begin{aligned} -\frac{1}{N} \sum_k \frac{\partial f(\mathbf{k})}{\partial \tilde{E}(\mathbf{k})} &= \frac{V}{(2\pi)^3 N} \int d\mathbf{k} \left(-\frac{\partial f}{\partial \tilde{E}} \right) \\ &= \frac{V}{(2\pi)^3} \frac{1}{N} \int d\mathbf{k} \delta(\tilde{E} - E_F) \\ &= \frac{1}{2} \frac{V}{N} D(E_F) = \tilde{D}(E_F), \end{aligned}$$

en donde se ha definido la DOS por espín: $\tilde{D}(E_F)$.

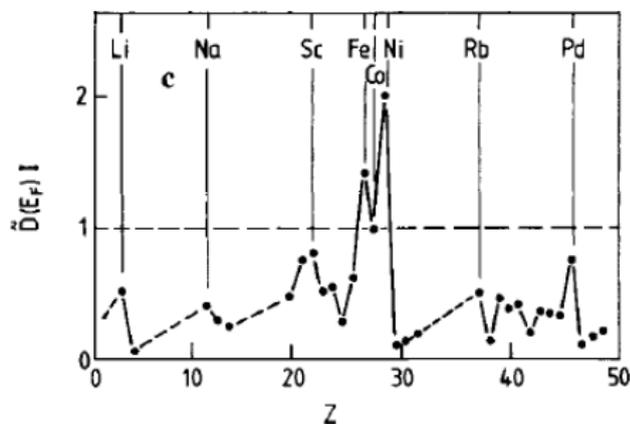
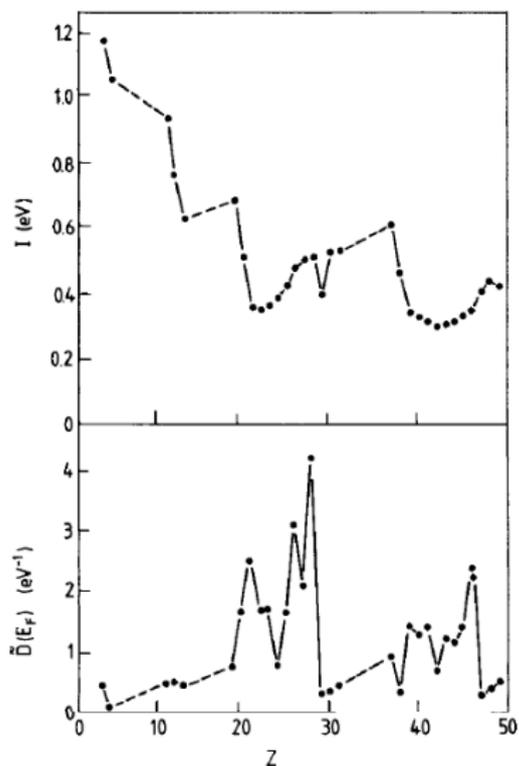
De las relaciones anteriores se obtiene que la condición para que el **ferromagnetismo** ocurra es,

$$I\tilde{D}(E_F) > 1,$$

lo que se conoce como el **criterio de Stoner** para la existencia del ferromagnetismo.

Orden magnético, ferromagnetismo y antiferromagnetismo

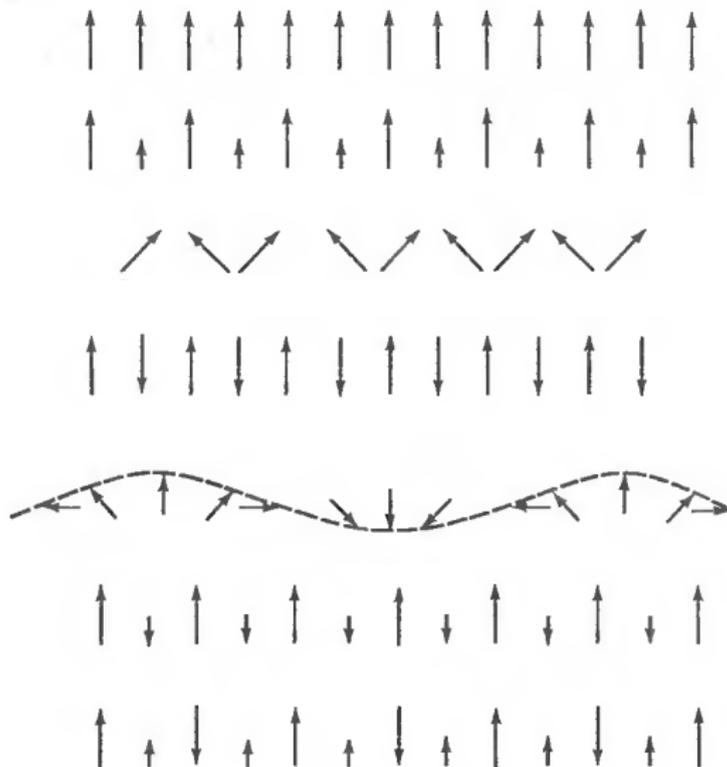
Modelo de bandas para sistemas ferromagnéticos: criterio de Stoner



La teoría predice correctamente **FM** de **Fe**, **Co**, y **Ni**, mientras que los $4d$ se encuentran muy alejados debido al valor tan pequeño que tienen de I .

Orden magnético, ferromagnetismo y antiferromagnetismo

Tipos de estructuras magnéticas



Ferromagnetismo

$$\sum_i \mathbf{M}_i \neq 0 \quad \forall \quad \mathbf{H} = 0.$$

Antiferromagnetismo

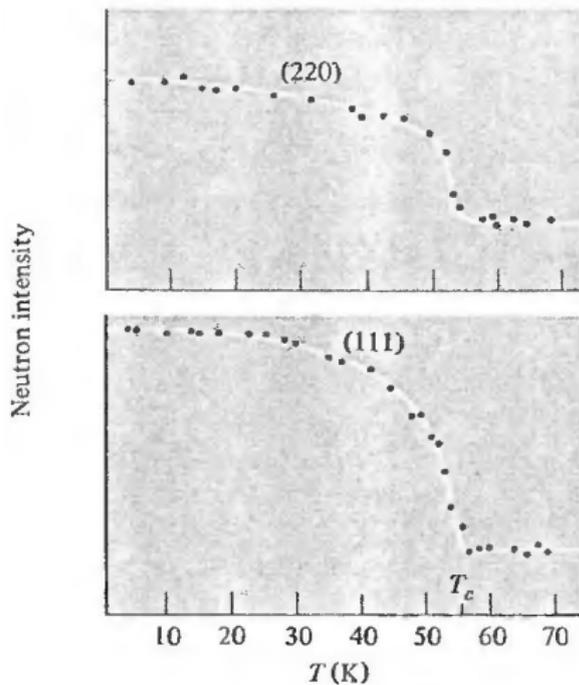
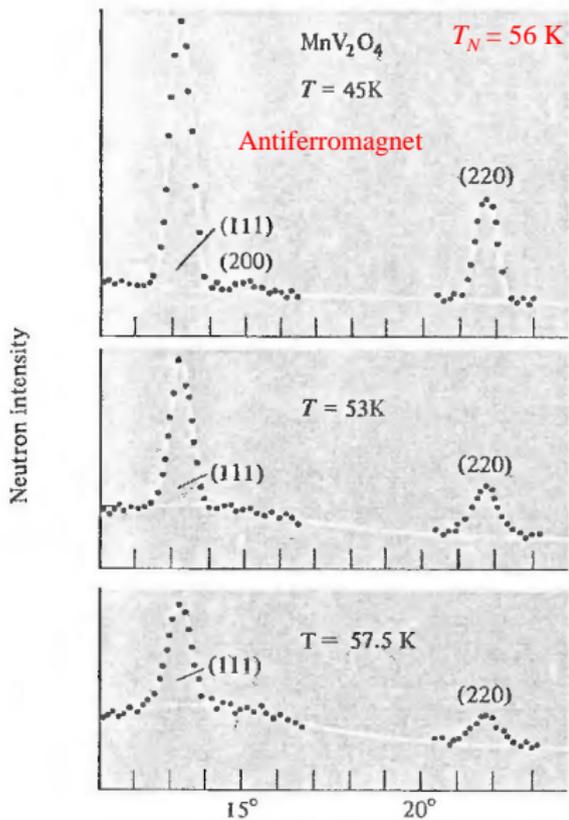
$$\sum_i \mathbf{M}_i = 0 \quad \forall \quad \mathbf{M}_i \neq 0.$$

Ferrimagnetismo

$$\sum_i \mathbf{M}_i \neq 0$$
$$\forall \quad |\mathbf{M}_i| \neq |\mathbf{M}_{i+1}|.$$

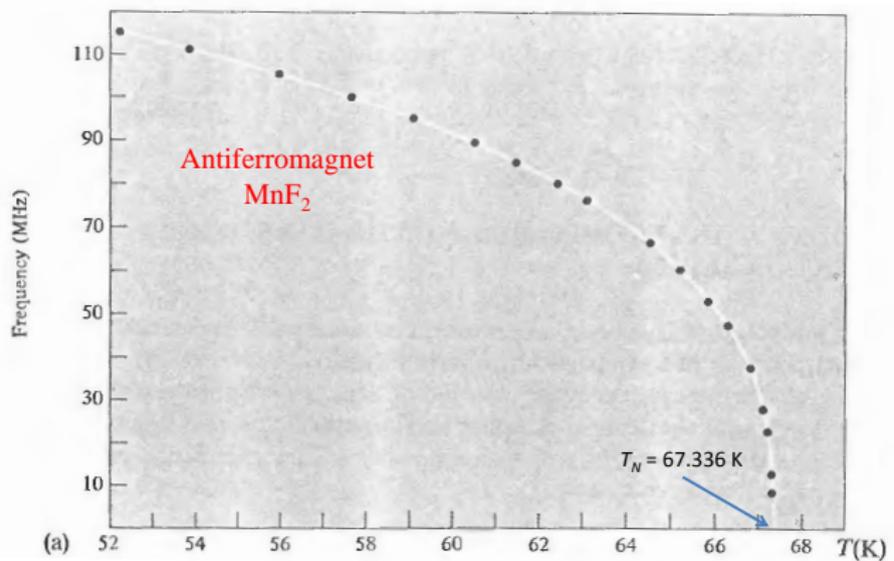
Orden magnético, ferromagnetismo y antiferromagnetismo

Detección de arreglos magnéticos



Orden magnético, ferromagnetismo y antiferromagnetismo

Propiedades en la transición magnética: magnetización



Magnetización

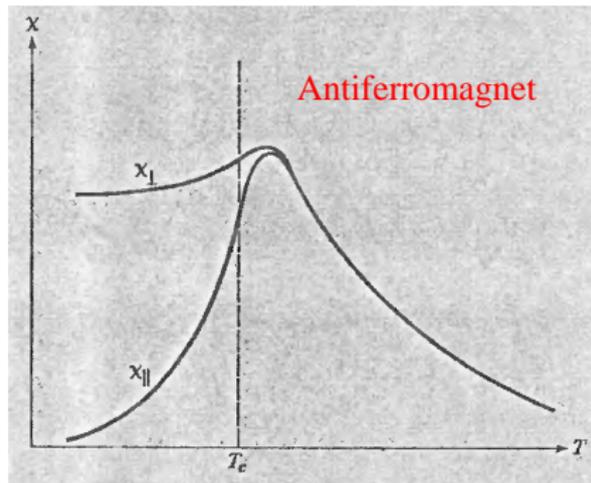
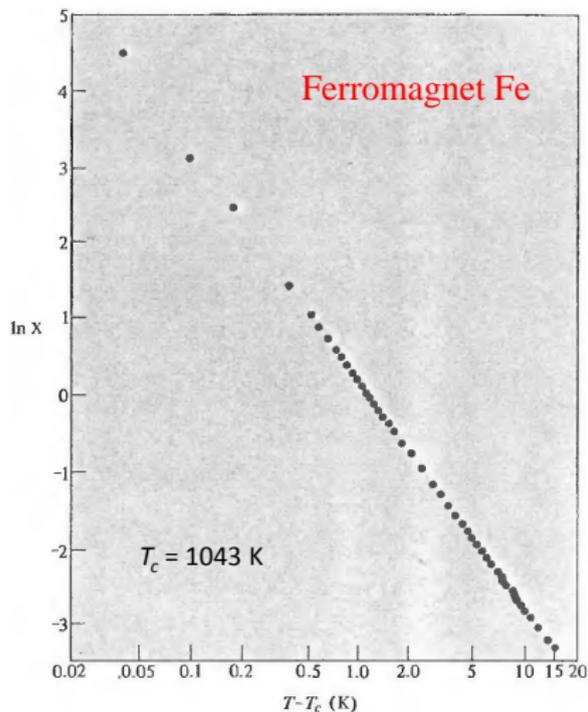
$$M(T) \sim (T_c - T)^\beta \quad \text{donde } \beta = 0.33 - 0.37.$$

Ferro- y ferrimagnetos: temp. de Curie (T_c),

Antiferromagnetos: temp. de Néel (T_N).

Órden magnético, ferromagnetismo y antiferromagnetismo

Propiedades en la transición magnética: susceptibilidad



Susceptibilidad

$$\chi(T) \sim (T - T_c)^{-\gamma},$$

donde $\gamma = 1.3 - 1.4$.

Órden magnético, ferromagnetismo y antiferromagnetismo

Propiedades @ $T = 0$: estado base del ferromagnetismo de Heisenberg

Considerando un set de iones magnéticos en puntos de la red de Bravais \mathbf{R} con un Hamiltoniano,

$$\mathcal{H} = -\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} \mathbf{S}(\mathbf{R}) \cdot \mathbf{S}(\mathbf{R}') J(\mathbf{R} - \mathbf{R}') - g\mu_B H \sum_{\mathbf{R}} S_z(\mathbf{R})$$

$$\forall \quad J(\mathbf{R} - \mathbf{R}') = J(\mathbf{R}' - \mathbf{R}) \geq 0$$

en donde, recordemos:

$$-\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} \mathbf{S}(\mathbf{R}) \cdot \mathbf{S}(\mathbf{R}') J(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \rightarrow \text{int. espín-espín,}$$

$$-g\mu_B H \sum_{\mathbf{R}} S_z(\mathbf{R}) \rightarrow \text{int. espín-campo } \mathbf{H} \text{ aplicado.}$$

Para el estado base $|0\rangle$ proponemos el de todos los espines alineados con el campo $\mathbf{H} = h\hat{\mathbf{k}}$,

$$|0\rangle = \prod_{\mathbf{R}} |S_z\rangle_{\mathbf{R}} \quad \forall \quad S_z(\mathbf{R}) |S_z\rangle_{\mathbf{R}} = S |S_z\rangle_{\mathbf{R}}.$$

Orden magnético, ferromagnetismo y antiferromagnetismo

Propiedades @ $T = 0$: estado base del ferromagnetismo de Heisenberg

Para verificar que $|0\rangle$ es en realidad un eigenestado de \mathcal{H} , debemos obtener:

$$\mathcal{H}|S_z\rangle_{\mathbf{R}} = A|S_z\rangle_{\mathbf{R}} \quad \forall A = \text{cte.},$$

por lo cual expresamos \mathcal{H} en términos de los operadores \mathbf{S}_z y los de aniquilación y creación: \mathbf{S}_- y \mathbf{S}_+ :

$$\mathbf{S}_{\pm}(\mathbf{R}) = \mathbf{S}_x \pm i\mathbf{S}_y,$$

$$\forall \mathbf{S}_{\pm}(\mathbf{R})|S_z\rangle_{\mathbf{R}} = \sqrt{(S \mp S_z)(S + 1 \pm S_z)}|S_z \pm 1\rangle_{\mathbf{R}}.$$

Haciendo la sust. anterior en \mathcal{H} obtenemos,

$$\begin{aligned}\mathcal{H} &= -\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} \mathbf{S}(\mathbf{R}) \cdot \mathbf{S}(\mathbf{R}') J(\mathbf{R} - \mathbf{R}') - g\mu_B H \sum_{\mathbf{R}} \mathbf{S}_z(\mathbf{R}) \\ &= \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} \mathbf{S}_z(\mathbf{R}) \mathbf{S}_z(\mathbf{R}') J(\mathbf{R} - \mathbf{R}') - g\mu_B H \sum_{\mathbf{R}} \mathbf{S}_z(\mathbf{R}) + \dots \\ &\dots - \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} J(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \mathbf{S}_-(\mathbf{R}') \mathbf{S}_+(\mathbf{R}).\end{aligned}$$

Orden magnético, ferromagnetismo y antiferromagnetismo

Propiedades @ $T = 0$: estado base del ferromagnetismo de Heisenberg

De la forma de \mathcal{H} , observamos que al ser aplicado al estado $|S_z\rangle_{\mathbf{R}}$ se tendrá del término de op. de creación/anihilación:

$$\mathbf{S}_+(\mathbf{R}) |S_z\rangle_{\mathbf{R}} = 0,$$

debido a que el estado $|S_z\rangle_{\mathbf{R}}$ es el mayor con eigenvalor S ; por tanto sólo sobreviven los términos dependientes de \mathbf{S}_z ,

$$\begin{aligned} \mathcal{H} |0\rangle &= E_0 |0\rangle \\ \forall E_0 &= -\frac{1}{2} S^2 \sum_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} J(\mathbf{R} - \mathbf{R}') - N g \mu_B H S. \end{aligned}$$

Para demostrar que E_0 es la energía del estado base, consideremos otro estado $|0'\rangle$ tal que:

$$E'_0 = \langle 0' | \mathcal{H} | 0' \rangle,$$

Órden magnético, ferromagnetismo y antiferromagnetismo

Propiedades @ $T = 0$: estado base del ferromagnetismo de Heisenberg

Para E'_0 , el límite mínimo de energía que puede tener es:

$$\begin{aligned}\{E'_0\}_{min} &= -\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} J(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \max \langle \mathbf{S}(\mathbf{R}) \cdot \mathbf{S}(\mathbf{R}') \rangle + \dots \\ &\dots - g\mu_B H \sum_{\mathbf{R}} \max \langle \mathbf{S}_z(\mathbf{R}) \rangle ,\end{aligned}$$

en donde $\max \langle \mathbf{X} \rangle$ es el mayor elemento de matriz diagonal que el operador \mathbf{X} puede tener, lo cual es idéntico al máximo eigenvalor del operador:

$\max \langle X \rangle = \chi_{>}$ tal que $\mathbf{X} |\chi_{>}\rangle = \chi_{>} |\chi_{>}\rangle \quad \forall \chi_{>} \rightarrow \max. \text{ eigenvalor.}$

Para el caso de los op. espinoriales que aparecen en \mathcal{H} , se tiene que:

$$\begin{aligned}\langle \mathbf{S}(\mathbf{R}) \cdot \mathbf{S}(\mathbf{R}') \rangle &\leq S^2 \quad \forall \mathbf{R} \neq \mathbf{R}' \\ \langle \mathbf{S}_z(\mathbf{R}) \rangle &\leq S.\end{aligned}$$

Orden magnético, ferromagnetismo y antiferromagnetismo

Propiedades @ $T = 0$: estado base del ferromagnetismo de Heisenberg

Por tanto, aplicando tal condición para la expresión de E'_0 ,

$$\begin{aligned} E'_0 &\geq \{E'_0\}_{min} \\ &\geq -\frac{1}{2}S^2 \sum_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} J(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \max \langle \mathbf{S}(\mathbf{R}) \cdot \mathbf{S}(\mathbf{R}') \rangle + \dots \\ &\quad \dots - Ng\mu_B H \sum_{\mathbf{R}} \max \langle S_z(\mathbf{R}) \rangle, \\ &\geq -\frac{1}{2}S^2 \sum_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} J(\mathbf{R} - \mathbf{R}') S^2 - Ng\mu_B H S \\ &\geq E_0, \end{aligned}$$

por lo que cualquier otra energía E'_0 no puede ser menor a E_0 , teniendo entonces que E_0 es la **energía del estado base** del sistema.

Órden magnético, ferromagnetismo y antiferromagnetismo

Propiedades @ $T = 0$: estado base del antiferromagnetismo de Heisenberg

Para el caso de un sistema **antiferromagnético**, se consideran dos subredes con orientaciones espinoriales opuestas, tal que cada espín interactúa sólo con espines de la otra subred:

$$\mathcal{H} = -\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} J(\mathbf{R}-\mathbf{R}') \mathbf{S}(\mathbf{R}) \cdot \mathbf{S}(\mathbf{R}') = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} |J(\mathbf{R}-\mathbf{R}')| \mathbf{S}(\mathbf{R}) \cdot \mathbf{S}(\mathbf{R}').$$

en ausencia de campo magnético aplicado.

En este caso, al tener interacciones entre ambas subredes, el término $\mathbf{S}_-(\mathbf{R}') \mathbf{S}_+(\mathbf{R})$ en \mathcal{H} no siempre se anulará, por lo que E_0 estará acotada entre:

$$-\frac{1}{2} S(S+1) \sum_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} |J(\mathbf{R}-\mathbf{R}')| \leq E_0 \leq -\frac{1}{2} S^2 \sum_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} |J(\mathbf{R}-\mathbf{R}')|,$$

en donde para el caso de espines muy grandes, tales límites tenderán al mismo valor.

Contenido: Tema 03

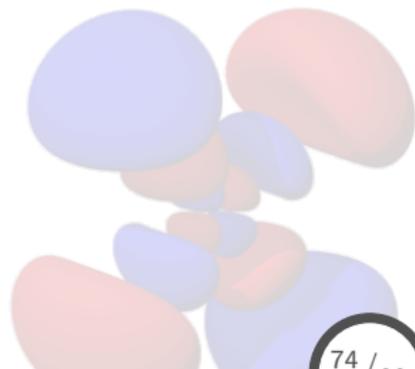
1. Magnetismo en sólidos

1.1 Diamagnetismo, paramagnetismo y ley de Curie

1.2 Estructura magnética, intercambio

1.3 Orden magnético, ferromagnetismo y antiferromagnetismo

1.4 Teoría de campo medio



Teoría de campo medio

Fundamentos

El primer intento de un estudio cuantitativo del ferromagnetismo es conocido como **teoría de campo medio**³, en el cual se considera al Hamiltoniano de Heisenberg, centrado la atención en un punto específico \mathbf{R} ,

$$\mathcal{H} = -\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} \mathbf{S}(\mathbf{R}) \cdot \mathbf{S}(\mathbf{R}') J(\mathbf{R} - \mathbf{R}') - g\mu_B H \sum_{\mathbf{R}} S_z(\mathbf{R}),$$
$$\Rightarrow \Delta\mathcal{H} = -\mathbf{S}(\mathbf{R}) \cdot \left(\sum_{\mathbf{R}' \neq \mathbf{R}} J(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \mathbf{S}(\mathbf{R}') + g\mu_B \mathbf{H} \right),$$

lo cual tiene la forma de la energía de interacción de un espín con un **campo efectivo** externo,

$$\mathbf{H}_{eff} = \mathbf{H} + \frac{1}{g\mu_B} \sum_{\mathbf{R}'} J(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \mathbf{S}(\mathbf{R}'),$$

en donde el campo \mathbf{H}_{eff} depende de la detallada configuración de todos los demás espines en $\mathbf{R}' \neq \mathbf{R}$.

³desarrollado por P. Weiss.

Teoría de campo medio

Aproximación de campo medio

La **aproximación de campo medio** evita estas complejidades, reemplazando \mathbf{H}_{eff} por su valor de equilibrio térmico promedio,

$$\text{ferromagneto} \rightarrow \langle \mathbf{S}(\mathbf{R}) \rangle = \frac{V}{N} \frac{\mathbf{M}}{g\mu_B},$$

reemplazando este valor promedio en la expresión del campo efectivo, tenemos,

$$\begin{aligned} \mathbf{H}_{eff} &= \mathbf{H} + \frac{1}{g\mu_B} \sum_{\mathbf{R}'} J(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \mathbf{S}(\mathbf{R}') \\ &= \mathbf{H} + \lambda \mathbf{M} \quad \forall \quad \lambda = \frac{V}{N} \frac{J_0}{(g\mu_B)^2}, \quad J_0 = \sum_{\mathbf{R}} J(\mathbf{R}), \end{aligned}$$

en donde se asume que el único efecto de las interacciones es reemplazar el campo que cada espín siente por el campo \mathbf{H}_{eff} .

Teoría de campo medio

Aproximación de campo medio

En la aproximación de campo medio, se considera que la magnetización del está dada por la solución de:

$$M = M_0 \left(\frac{H_{eff}}{T} \right) \quad \forall \quad H_{eff} = H + \lambda M,$$

en donde M_0 es la magnetización bajo la acción de \mathbf{H} a una T dada, en ausencia de interacciones magnéticas:

$$M_0 = \frac{N}{V} \gamma B_S \left(\gamma S \frac{H}{k_B T} \right) \quad \forall \quad \gamma = g \mu_B.$$

En el caso de magnetización espontánea (ferromagnetismo), la ecuación inicial nos dará una solución para $M(T)$ aún en ausencia de campo aplicado $\mathbf{H} = 0$:

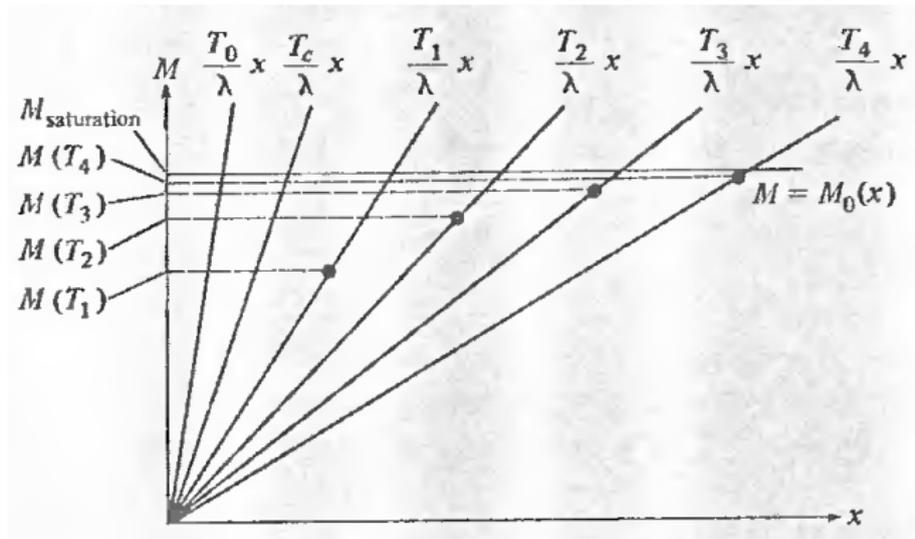
$$\Rightarrow M(T) = M_0 \left(\frac{\lambda M}{T} \right).$$

Teoría de campo medio

Aproximación de campo medio: estado ferromagnético

Para resolver la ecuación anterior se reescribe:

$$M(T) = M_0(x) \quad \& \quad M(T) = \frac{T}{\lambda} x,$$



La intersección será a $x \neq 0$ cuando la pendiente de T/λ es menor que la de $M_0(x)$ en el origen: $M_0'(0)$.

Teoría de campo medio

Aproximación de campo medio: estado ferromagnético

La pendiente $M'_0(0)$ se puede expresar en términos de la susceptibilidad,

$$\chi_0 = \left(\frac{\partial M_0}{\partial H} \right)_{H=0} = \frac{M'_0(0)}{T}.$$

Recordando que χ esta dada por la **ley de Curie** (considerando momento angular nulo),

$$\chi_0 = \frac{N}{V} \frac{(g\mu_B)^2}{3k_B} \frac{S(S+1)}{T} \quad \forall \quad k_B T \gg g\mu_B H = 0,$$

y considerando que cuando T/λ y $M'_0(0)$ coincidan, tendremos la T_c de transición del estado ferromagnético:

$$\begin{aligned} \frac{T_c}{\lambda} &= M'_0(0) \\ \Rightarrow T_c &= \frac{N}{V} \frac{(g\mu_B)^2}{3k_B} S(S+1)\lambda \\ T_c &= \frac{S(S+1)}{3k_B} J_0 \quad \forall \quad \lambda = \frac{V}{N} \frac{J_0}{(g\mu_B)^2}. \end{aligned}$$

Teoría de campo medio

Aproximación de campo medio: estado ferromagnético

Calculando ahora la susceptibilidad en la aprox. de campo medio:

$$\begin{aligned}\chi &= \frac{\partial M}{\partial H} \quad \forall \quad M = M_0 \left(\frac{H_{eff}}{T} \right), \\ &= \frac{\partial M_0}{\partial H_{eff}} \frac{\partial H_{eff}}{\partial H} = \chi_0 (1 + \lambda \chi)\end{aligned}$$

en donde $H_{eff} = H + \lambda M$, por lo que,

$$\chi = \frac{\chi_0}{1 - \lambda \chi_0} \quad \forall \quad \chi_0 = \left(\frac{\partial M_0}{\partial H} \right)_{H=H_{eff}}.$$

Para el límite de $T > T_c$ y $H \rightarrow 0$ tenemos $H_{eff} \rightarrow 0$, por tanto

$$\begin{aligned}\chi_0 &= \frac{N}{V} \frac{(g\mu_B)^2}{3k_B} \frac{S(S+1)}{T} \\ \frac{T_c}{\lambda} &= M'_0(0) = \frac{N}{V} \frac{(g\mu_B)^2}{3k_B} S(S+1) \\ \Rightarrow \lambda \chi_0 &= \frac{T_c}{T}, \quad \therefore \chi = \frac{\chi_0}{1 - (T_c/T)} \leftarrow \text{ley de Curie-Weiss.}\end{aligned}$$