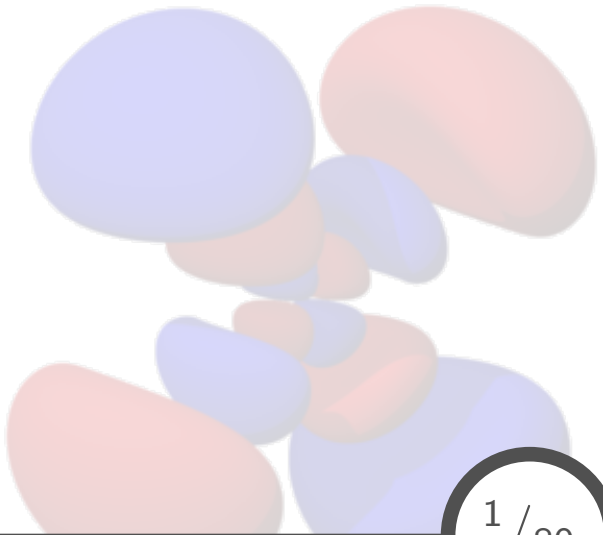
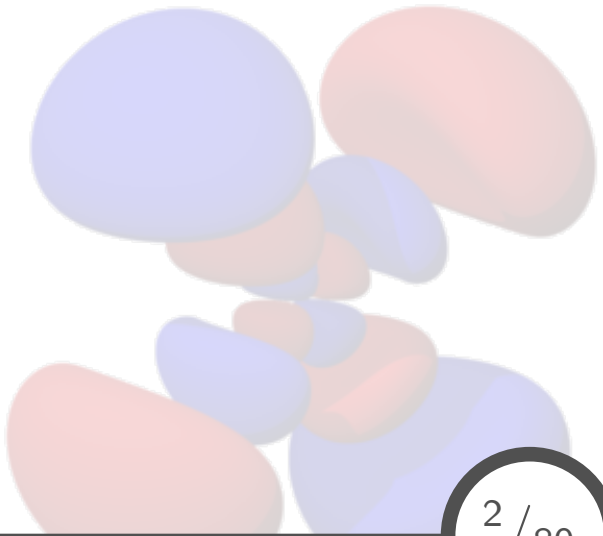
Contenido

3. Magnetismo en sólidos



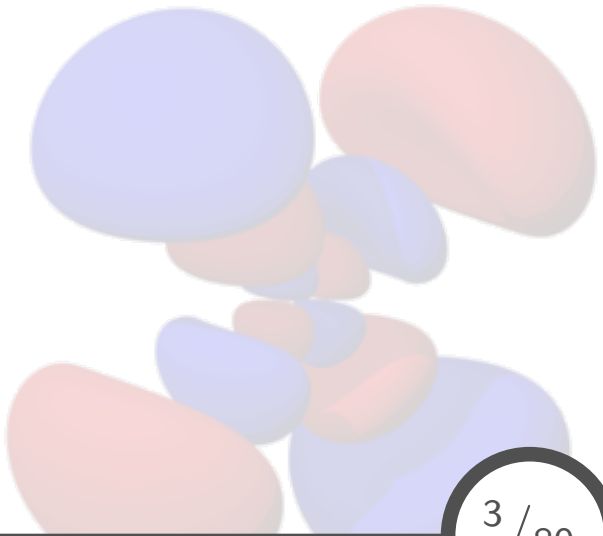
Contenido: Tema 03

3. Magnetismo en sólidos
3.1 Diamagnetismo, paramagnetismo y ley de Curie
3.2 Estructura magnética, intercambio
3.3 Orden magnético, ferromagnetismo y antiferromagnetismo
3.4 Teoría de campo medio



Contenido: Tema 03

3. Magnetismo en sólidos
3.1 Diamagnetismo, paramagnetismo y ley de Curie
3.2 Estructura magnética, intercambio
3.3 Orden magnético, ferromagnetismo y antiferromagnetismo
3.4 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:

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

donde $E_0(H)$ es la energía del **estado base** en precencia 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 $E_n(H)$:

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

Lo cual también se puede expresar en sig. forma,

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

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 $\mathcal{H}$ se verá modificado de las siguientes maneras:

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

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

en donde el potencial vectorial $\mathbf{A}$ es expresado como,

$$\mathbf{A} = -\frac{1}{2}\mathbf{r} \times \mathbf{H},$$

$$\text{tal que} \quad \mathbf{H} = \nabla \times \mathbf{A} \quad \& \quad \nabla \cdot \mathbf{A} = 0.$$

Diamagnetismo, paramagnetismo y ley de Curie

Susceptibilidad magnética, formulación general

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

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

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

$$\begin{aligned}\mu_B = \frac{e\hbar}{2mc} &= 0.927 \times 10^{-20}\text{erg/G}, \\ &= 0.579 \times 10^{-8}\text{eV/G},\end{aligned}$$

y g_0 es el **factor g** electrónico,

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

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

Diamagnetismo, paramagnetismo y ley de Curie

Susceptibilidad magnética, formulación general

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

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

Para el caso de la **energía cinética** tenemos,

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

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,

$$\mathcal{H} = T + V_0 + \Delta\mathcal{H},$$

$$= T_0 + V_0 + \frac{e\hbar}{2mc}\mathbf{L}\cdot\mathbf{H} + \frac{e^2}{8mc^2}H^2\sum_i\left(x_i^2 + y_i^2\right) + g_0\mu_B\mathbf{H}\cdot\mathbf{S},$$

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

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

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,

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

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 se obtiene:

$$\Delta E_n = \mu_B \mathbf{H} \cdot \langle n|\mathbf{L} + g_0 \mathbf{S}|n\rangle + \sum_{n' \neq n} \frac{|\langle n|\mu_B \mathbf{H} \cdot (\mathbf{L} + g_0 \mathbf{S})|n'\rangle|^2}{E_n - E'_n} + \ldots$$

$$\ldots + \frac{e^2}{8mc^2} H^2 \langle n|\sum_i (x_i^2 + y_i^2)|n\rangle \,,$$

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

Los diferentes términos contibuyen de la siguiente manera a ΔE_n,

$$\mu_B \mathbf{H} \cdot \langle n|\mathbf{L} + g_0 \mathbf{S}|n\rangle \sim 10^{-4}\,\text{eV},$$

$$\sum_{n' \neq n} \frac{1}{E_n - E'_n} |\langle n|\mu_B \mathbf{H} \cdot (\mathbf{L} + g_0 \mathbf{S})|n'\rangle|^2 \sim 10^{-6} - 10^{-8}\,\text{eV},$$

$$\frac{e^2}{8mc^2} H^2 \langle n|\sum_i (x_i^2 + y_i^2)|n\rangle \sim 10^{-9}\,\text{eV}.$$

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 lo tanto, tenemos:

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

Aplicando lo anterior a la expresión de ΔE_n,

$$\Delta E_n = \mu_B \mathbf{H} \cdot \langle n|\mathbf{L} + g_0\mathbf{S}|n\rangle + \sum_{n' \neq n} \frac{|\langle n|\mu_B \mathbf{H} \cdot (\mathbf{L} + g_0\mathbf{S})|n'\rangle|^2}{E_n - E'_n} + \ldots$$

$$\ldots + \frac{e^2}{8mc^2} H^2 \langle n|\sum_i (x_i^2 + y_i^2)|n\rangle\,,$$

$$\Rightarrow \;\; \Delta E_0 = \frac{e^2}{8mc^2} H^2 \langle 0|\sum_i (x_i^2 + y_i^2)|0\rangle\,.$$

Lo anterior lo podemos expresar como,

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

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

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

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

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

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

Diamagnetismo, paramagnetismo y ley de Curie

Diamagnetismo de Larmor

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,

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

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

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

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

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

De la expresión anterior,

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

la cantidad $\langle (r/a_0)^2 \rangle \sim 1$, al igual que el número 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	**Magnético**	**Espín**
momento l,	$m = l_z = -l \to l$ con $2l+1$ diferentes valores,	2 diferentes valores: *up* y *down*.

Ahora, considerando que,

$$\left[\hat{\mathbf{H}}, \hat{\mathbf{X}}\right] = 0 \;\; \forall \;\; \hat{\mathbf{X}} = \mathbf{L}, \mathbf{S}, \mathbf{J} \;\; \text{con} \;\; \mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S},$$

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**,

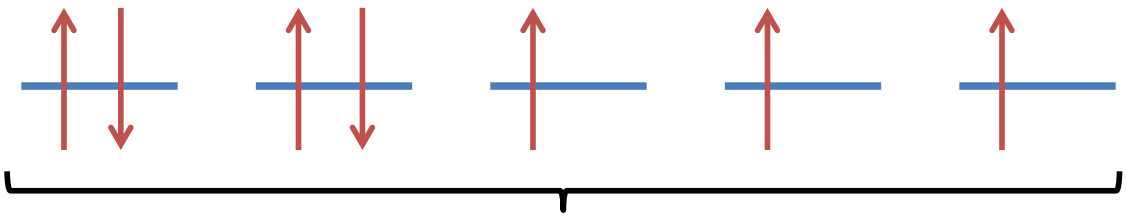
(1) **Primera Regla**: de los $2l+1$ niveles disponibles que se tienen para llenar con n elec., se elige la configuración de **mínima energía**: maximizando el valor del espín total S.

- $n \leq 2l+1$: 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 $\Rightarrow$ $l = 2$ $\Rightarrow$ $S = 3/2$



$2l$+1 = niveles l_z

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. donde $L = l + (l-1) + \ldots + [l - (n-1)]$.

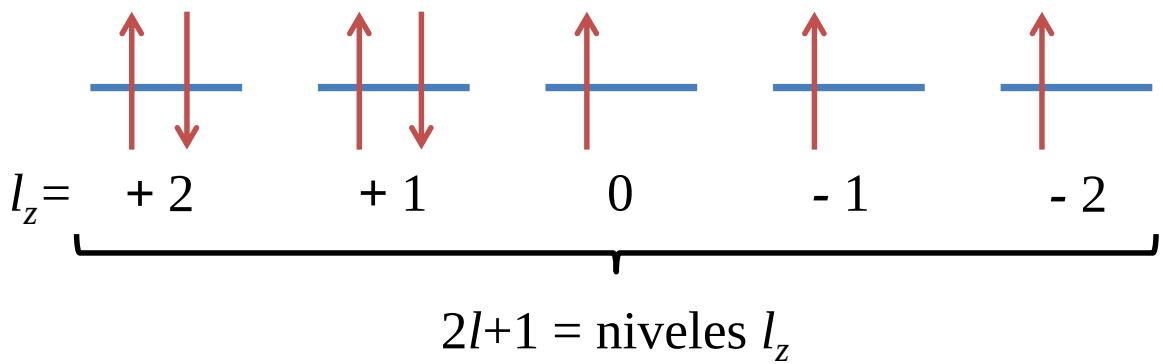
half-filled: $L = 0$,

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

Ejemplo

Núm. electrones: n = 7

Orbital d $\Rightarrow$ $l = 2$ $\Rightarrow$ $L = 3$



(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: $J = |L-S|, \quad n \leq (2l+1).$

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

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

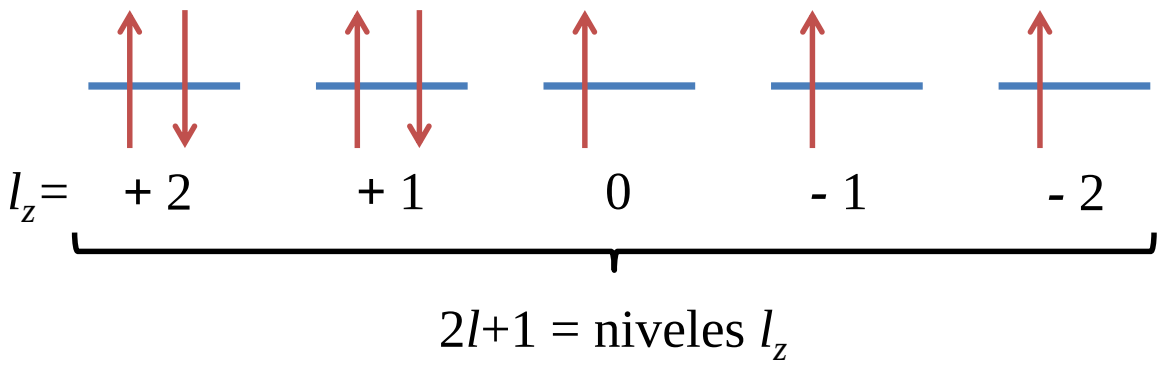
Ejemplo:

Núm. electrones: n = 7

Orbital $d \Rightarrow l = 2$

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

$\Rightarrow J = 9/2$



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:

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

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:

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

- 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**.

(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,

$$\mu_B \mathbf{H} \cdot \langle 0|\mathbf{L} + g_0 \mathbf{S}|0\rangle \gg \frac{e^2 H^2}{8mc^2} \langle 0|\sum_i (x_i^2 + y_i^2)|0\rangle + \ldots$$

$$\ldots - \sum_n \frac{|\langle 0|\mu_B \mathbf{H} \cdot (\mathbf{L} + g_0 \mathbf{S})|n\rangle|^2}{E_n - E_0},$$

por tanto,

$$\Delta E_0 \approx \mu_B \mathbf{H} \cdot \langle 0|\mathbf{L} + g_0 \mathbf{S}|0\rangle,$$

$$= \mu_B H \langle 0|\mathbf{L}_z + g_0 \mathbf{S}_z|0\rangle \quad \forall \quad \mathbf{H} = H\hat{\mathbf{k}}.$$

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

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

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 desdoblan 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,

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

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

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

Diamagnetismo, paramagnetismo y ley de Curie

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

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

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

Para el caso de la función de Brillouin,

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

tenemos que,

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

por tanto,

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

Lo cual, sustituyendo en la expresión de magnetización:

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

$\therefore$ 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: $\gamma H/k_B \approx 1\text{K} \ \forall \ H = 10^4\text{G}$.

Diamagnetismo, paramagnetismo y ley de Curie

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

Límite $\gamma H \ll k_B T$

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

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,

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

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,

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

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:

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

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 estan localizados en capas parcialmente llenas.

Para este caso tomaremos en cuenta solo el momento magnético **espinorial**, 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,

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

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

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

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,

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

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

[1] momentos 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 órden de $\mu_B H \sim 10^{-4}\varepsilon_F$, podemos expander 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 ahora la densidad de partículas,

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

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,

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

en donde se ha integrado por partes. Si ahora consideramos el límite $k_B T \ll \varepsilon_F$ (el cual se cumple para $T \leq 10^4$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:

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

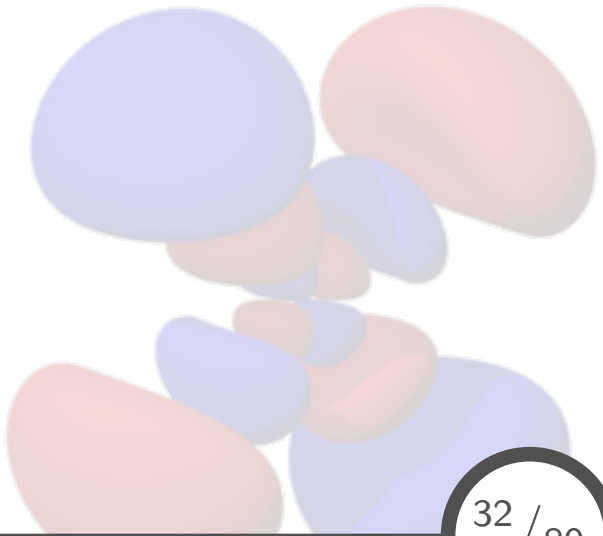
por tanto, la susceptibilidad de Pauli queda expresada como,

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

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

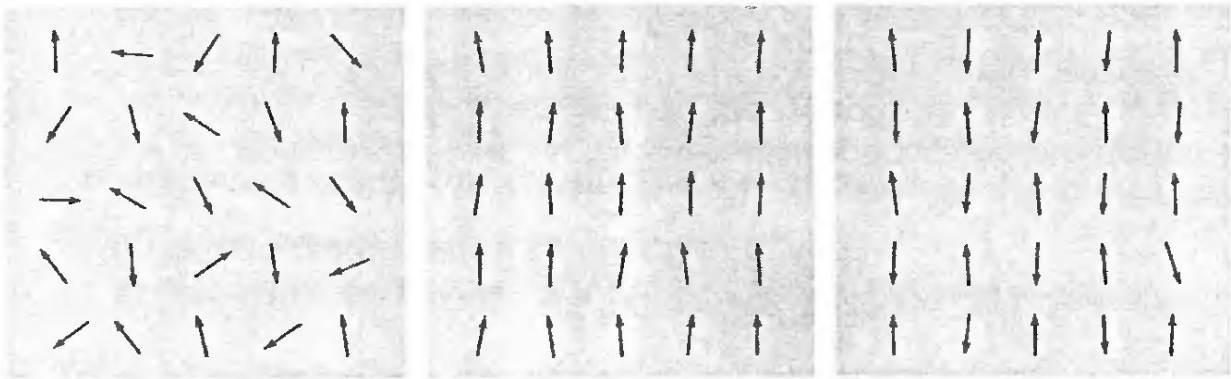
3. Magnetismo en sólidos
3.1 Diamagnetismo, paramagnetismo y ley de Curie
3.2 Estructura magnética, intercambio
3.3 Orden magnético, ferromagnetismo y antiferromagnetismo
3.4 Teoría de campo medio



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:



Paramagnetic or Diamagnetic | Ferromagnetic | Antiferromagnetic

- **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 $\mathbf{r}$,

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

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

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

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

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

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 $\sim 2\text{Å}$, 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 eV.

Otro argumento para descartar la **interacción dipolar** como fuente del comportamiento **magnético intrínseco**, es la temperatura de Curie de los elementos $3d$: $\sim 600-700\text{K}$, la cual es muy alta para tal interacción ($10^{-5}\text{eV} \sim 1\text{K}$).

Por tanto, el orígen de tales fenómenos magnéticos provienen de la dependencia de la energía electrostática de un par de iones magéticos (o electrones) en la **dirección** de sus momentos, vía el **principio de exclusión de Pauli**.

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**,

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

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**:

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

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 $s = {}^1/_2 \Rightarrow$ los estados $|{}^1/_2, s_z\rangle$ determinan un espacio bidimensional, por lo que $|{}^1/_2, s_{1z}\rangle\,|{}^1/_2, s_{2z}\rangle$ formará 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,

$$|1/2, +1/2\rangle\,|1/2, +1/2\rangle \to |\uparrow\uparrow\rangle\,, \qquad |1/2, +1/2\rangle\,|1/2, -1/2\rangle \to |\uparrow\downarrow\rangle\,,$$
$$|1/2, -1/2\rangle\,|1/2, +1/2\rangle \to |\downarrow\uparrow\rangle\,, \qquad |1/2, -1/2\rangle\,|1/2, -1/2\rangle \to |\downarrow\downarrow\rangle\,.$$

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

$$|1,1\rangle = |\uparrow\uparrow\rangle\,, \quad |1,0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle\right),$$
$$|1,-1\rangle = |\downarrow\downarrow\rangle\,, \quad |0,0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle\right),$$

en donde se conoce a:

$$|1,1\rangle\,,\ |1,0\rangle\,,\ |1,-1\rangle \to \textbf{estados tripletes},$$
$$|0,0\rangle \to \textbf{estado singlete}.$$

Estructura magnética, intercambio

Origen de las interacciones magnéticas: principio de exclusión de Pauli

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

$$\text{singlete} \rightarrow \text{estados } \textbf{anti-simétricos},$$

$$\text{triplete} \rightarrow \text{estados } \textbf{simétricos}.$$

Ahora, deacuerdo 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,

$$\text{singlete:} \quad |S, S_z\rangle \rightarrow \textbf{anti-simétrica} \quad \Rightarrow \quad \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \rightarrow \textbf{simétrica},$$

$$\text{triplete:} \quad |S, S_z\rangle \rightarrow \textbf{simétrica} \quad \Rightarrow \quad \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \rightarrow \textbf{anti-simétrica}.$$

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-tiplete

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

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

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 para el **estado base**:

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

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

Estructura magnética, intercambio

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

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-tiplete

Si consideramos a $\psi_0(\mathbf{r})$ y $\psi_1(\mathbf{r})$ como las soluciones de menor 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-tiplete

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 $\mathbf{R}$,

$$\psi_0(\mathbf{r}) = \phi_1(\mathbf{r}) + \phi_2(\mathbf{r}), \qquad \psi_1(\mathbf{r}) = \phi_1(\mathbf{r}) - \phi_2(\mathbf{r}),$$

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,

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

Estructura magnética, intercambio

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

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

$$\psi_s(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_2(\mathbf{r}_2) + \phi_2(\mathbf{r}_1)\phi_1(\mathbf{r}_2) + \ldots$$
$$\ldots + \phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_1(\mathbf{r}_2) + \phi_2(\mathbf{r}_1)\phi_2(\mathbf{r}_2), \phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_1(\mathbf{r}_2) + \phi_2(\mathbf{r}_1)\phi_2(\mathbf{r}_2)$$

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:

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

Estructura magnética, intercambio

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

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,

$$\mathcal{H} = h_1 + h_2 + \Delta\mathcal{H} \quad \forall \quad \Delta\mathcal{H} = -\frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|},$$

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

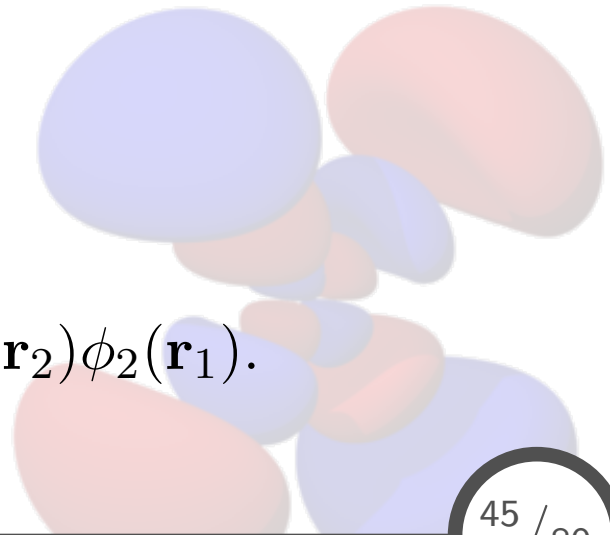
Las expresiones para las integrales anteriores son:

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

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

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

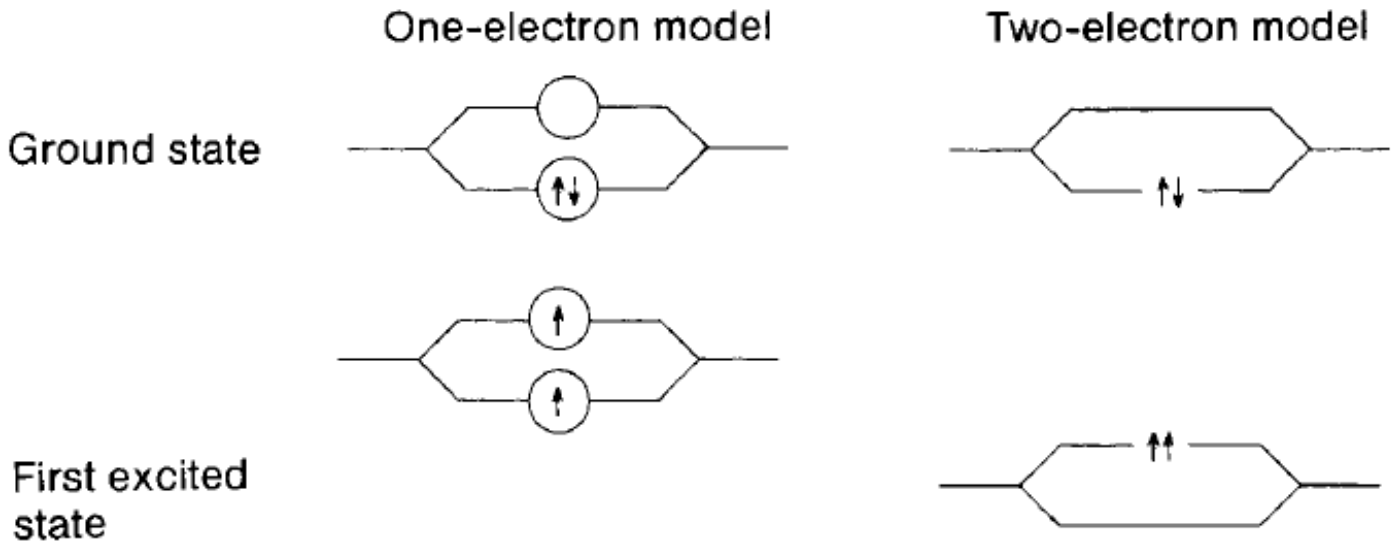
$$A = e^2 \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \left(\frac{1}{|\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2|} + \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} + \ldots \right.$$
$$\left. \ldots - \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_1|} - \frac{1}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}_2|}\right) \phi_1^*(\mathbf{r}_1)\phi_2^*(\mathbf{r}_2)\phi_1(\mathbf{r}_2)\phi_2(\mathbf{r}_1).$$



Estructura magnética, intercambio

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

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).

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

$$E_s = 2E_I + \frac{C + A}{1 + S},$$

$$E_t = 2E_I + \frac{C - A}{1 - S},$$

$$\Rightarrow \quad E_s - E_t = -2\frac{CS - A}{1 - S^2} = J < 0.$$

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 desdoblamiento 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,

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

por tanto,

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

$$\textbf{Triplete}: \quad S = 1 \;\Rightarrow\; (\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2) \left|\Psi\right\rangle = \frac{1}{4} \left|\Psi\right\rangle.$$

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,

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

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

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

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

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 $J > 0$, o **antiparalelos** si $J < 0$. Finalmente, 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:

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

[2] gas 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 $d\mathbf{r}_j$,

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

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

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

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

Esta probabilidad se puede entender también como la **densidad electrónica efectiva** de e^- con espín $\uparrow$,

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

Estructura magnética, intercambio

Interacción de intercambio para el gas de electrones libres

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

$$\rho_{ex}(\mathbf{r}) = \frac{e\,n}{2}\overline{[1 - \mathrm{Cos}(\mathbf{k}_i - \mathbf{k}_j)\cdot\mathbf{r}]},$$

$$= \frac{e\,n}{2}\left[1 - \left(\frac{3}{k_F^3 4\pi}\right)^2 \int d\mathbf{k}_i \int d\mathbf{k}_j \frac{1}{2}\left(e^{i(\mathbf{k}_i-\mathbf{k}_j)\cdot\mathbf{r}} + e^{-i(\mathbf{k}_i-\mathbf{k}_j)\cdot\mathbf{r}}\right)\right],$$

$$= \frac{e\,n}{2}\left[1 - \frac{1}{2}\left(\frac{1}{k_F^3 4\pi/3}\right)^2 \left\{\int d\mathbf{k}_i e^{i\mathbf{k}_i\cdot\mathbf{r}} \int d\mathbf{k}_j e^{-i\mathbf{k}_j\cdot\mathbf{r}} + \ldots\right.\right.$$

$$\left.\left. \ldots + \int d\mathbf{k}_j e^{i\mathbf{k}_j\cdot\mathbf{r}} \int d\mathbf{k}_i e^{-i\mathbf{k}_i\cdot\mathbf{r}}\right\}\right],$$

$$= \frac{e\,n}{2}\left[1 - \left(\frac{1}{k_F^3 4\pi/3}\right)^2 \int d\mathbf{k}_i e^{i\mathbf{k}_i\cdot\mathbf{r}} \int d\mathbf{k}_j e^{-i\mathbf{k}_j\cdot\mathbf{r}}\right],$$

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

Expresando la integral anterior en coordenadas esféricas:

$$\mathbf{k}_m \cdot \mathbf{r} = k_m\, r \mathrm{Cos}\theta,$$
$$d\mathbf{k}_m = -k_m^2 dk_m d\varphi d(\mathrm{Cos}\theta) \quad \forall \quad m = i, j,$$

se reduce a lo siguiente,

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

Integrando cada una de las expresiones anteriores, se obtiene:

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

por tanto,

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

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:

$$|\psi_{ij}|^2 d\mathbf{r}_i \mathbf{r}_j = \frac{1}{V^2},$$

$$\therefore \quad P(\mathbf{r})_{\uparrow\downarrow} d\mathbf{r} = n_{\downarrow} = \frac{n}{2} \quad \forall \quad \mathbf{r} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j,$$

$$\Rightarrow \quad \rho_{ex}^{anti} = \frac{e\, n}{2}.$$

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

$$\rho_{eff}(\mathbf{r}) = \rho_{ex}^{par}(\mathbf{r}) + \rho_{ex}^{anti}(\mathbf{r}) = e\, n \left\{ 1 - \frac{9}{2} \frac{[\mathrm{Sen} k_F r - k_F r \mathrm{Cos} k_F r]^2}{(k_F r)^6} \right\}.$$

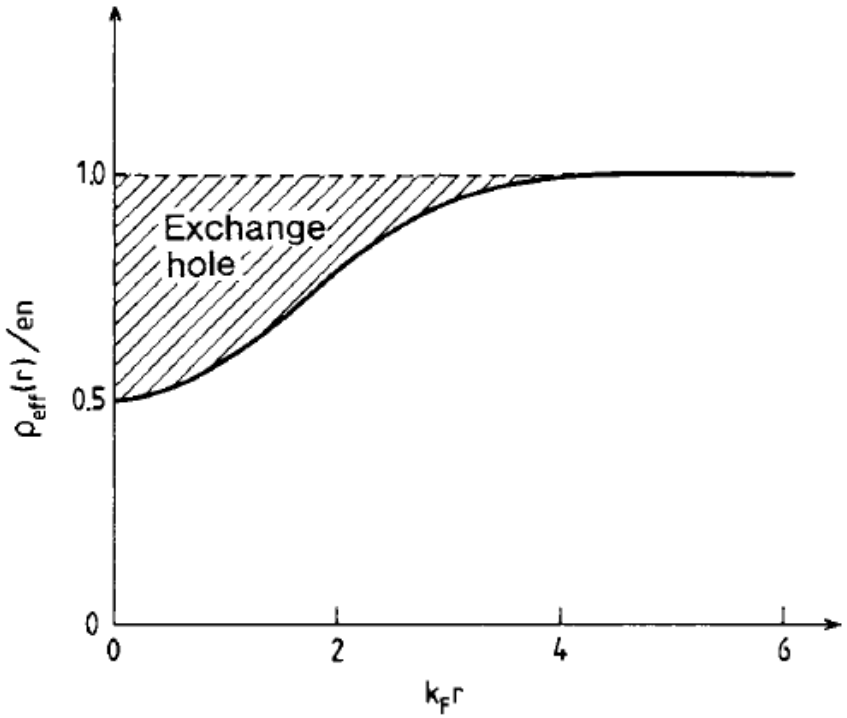
Estructura magnética, intercambio

Interacción de intercambio para el gas de electrones libres

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

$$r \to 0 \;\Rightarrow\; \rho_{eff}(\mathbf{r}) = \frac{e\,n}{2},$$

$$r \to \infty \;\Rightarrow\; \rho_{eff}(\mathbf{r}) \to e\,n.$$



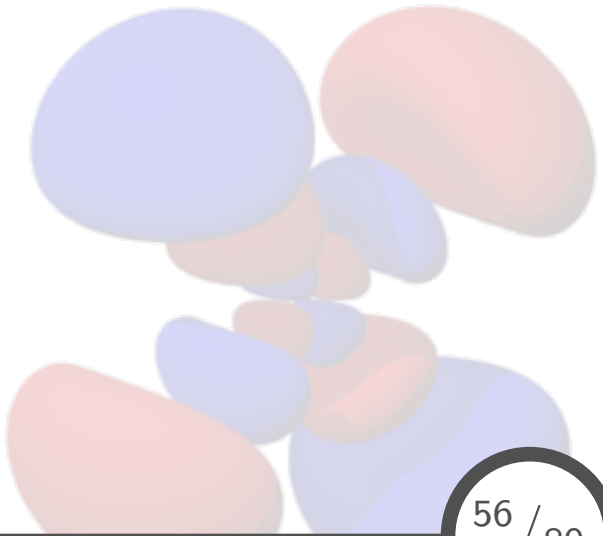
Observamos que la densidad efectiva electrónica, con el mismo espín en la vecindad de un e^- particular, es reducida, dando lugar a un **hueco de intercambio**.

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

3. Magnetismo en sólidos
3.1 Diamagnetismo, paramagnetismo y ley de Curie
3.2 Estructura magnética, intercambio
3.3 Orden magnético, ferromagnetismo y antiferromagnetismo
3.4 Teoría de campo medio



Orden magnético, ferromagnetismo y antiferromagnetismo

Modelo de bandas para sistemas ferromagnéticos

Construyendo un modelo de bandas para un sistema ferromagnético, vía **Stoner** & **Wohlfarth**, basado en un sistema de niveles mono-electrónicos renormalizados para el caso de e^- 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:

$E(\mathbf{k}) \rightarrow$ energías de las estruc. de bandas mono-electrónicas,

$n_\uparrow,\ n_\downarrow \rightarrow$ núm. de e^- con el espín correspondiente,

$N \rightarrow$ número total de átomos,

$I \rightarrow$ **parámetro de Stoner**, describe la reducción energética debido al intercambio.

Introduciendo el **exceso relativo** R de e^- de un tipo de espín:

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

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:

$$R = \frac{1}{N}\sum_{k}\left[f_{\uparrow}(\mathbf{k}) - f_{\downarrow}(\mathbf{k})\right],$$

$$= \frac{1}{N}\sum_{k}\left[\frac{1}{e^{[\tilde{E}(\mathbf{k}) - IR/2 - E_F]/k_BT} + 1} - \frac{1}{e^{[\tilde{E}(\mathbf{k}) + IR/2 - E_F]/k_BT} + 1}\right].$$

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

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,

$$R = \frac{1}{N}\sum_{k}\left[\frac{1}{e^{[\tilde{E}(\mathbf{k})-IR/2-E_F]\beta}+1} - \frac{1}{e^{[\tilde{E}(\mathbf{k})+IR/2-E_F]\beta}+1}\right],$$
$$= \frac{1}{N}\sum_{k}\left[\frac{1}{e^{(\alpha-\Delta\alpha/2)+1}} - \frac{1}{e^{(\alpha+\Delta\alpha/2)+1}}\right],$$

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,

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

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

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

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

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

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,

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

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**.

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: $\tilde{D}(E_F)$.

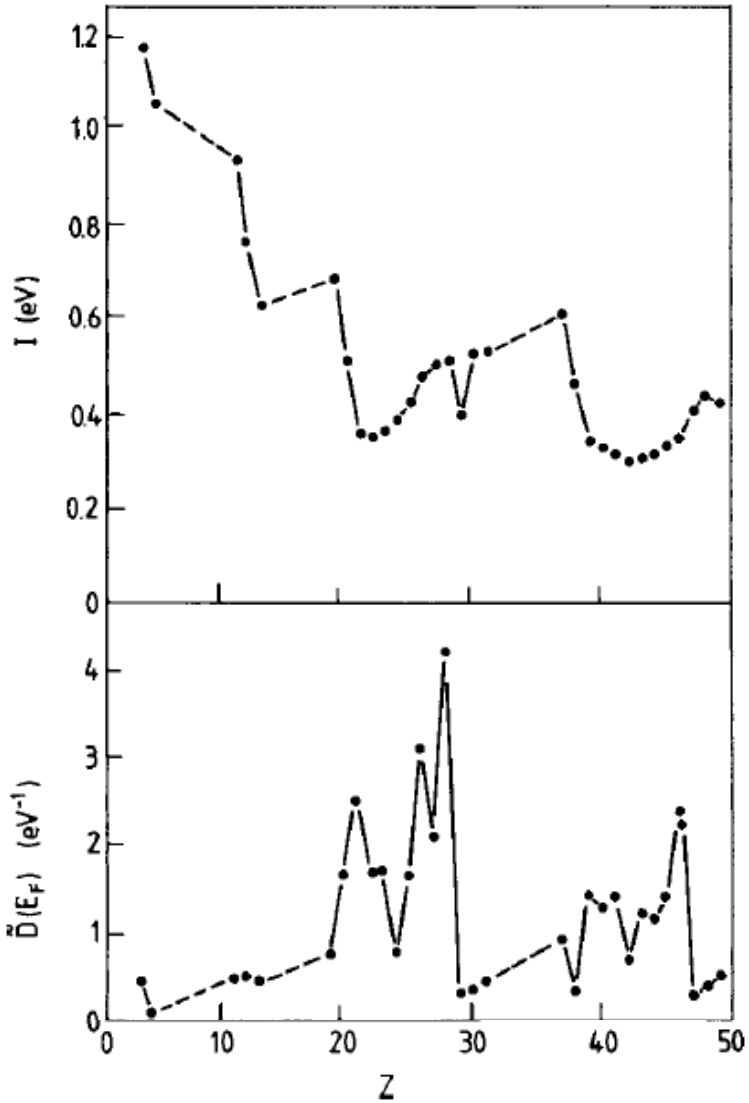
De las relaciones anteriores se obtiene que la condición para que el **ferromagnetismo** ocurra es,

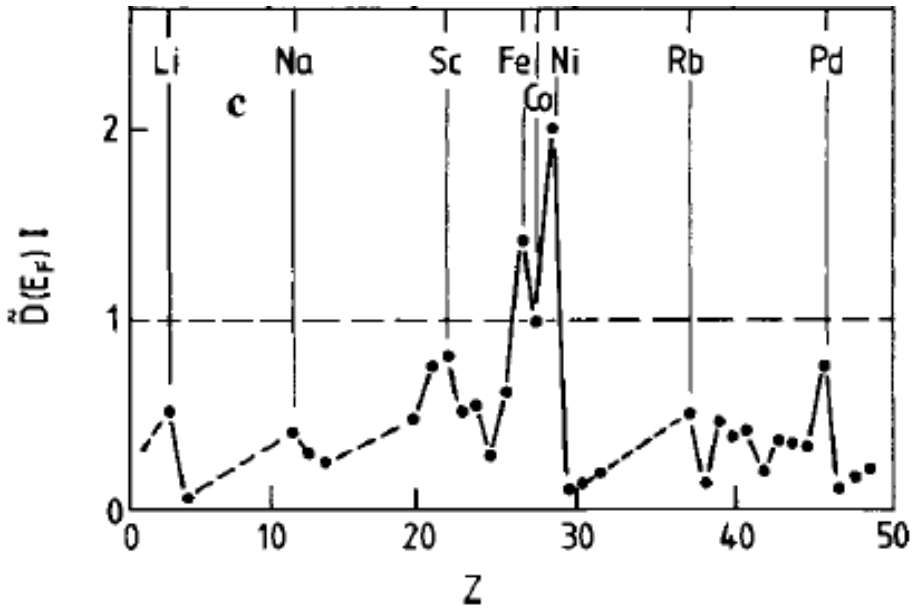
$$I\tilde{D}(E_F) > 1,$$

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

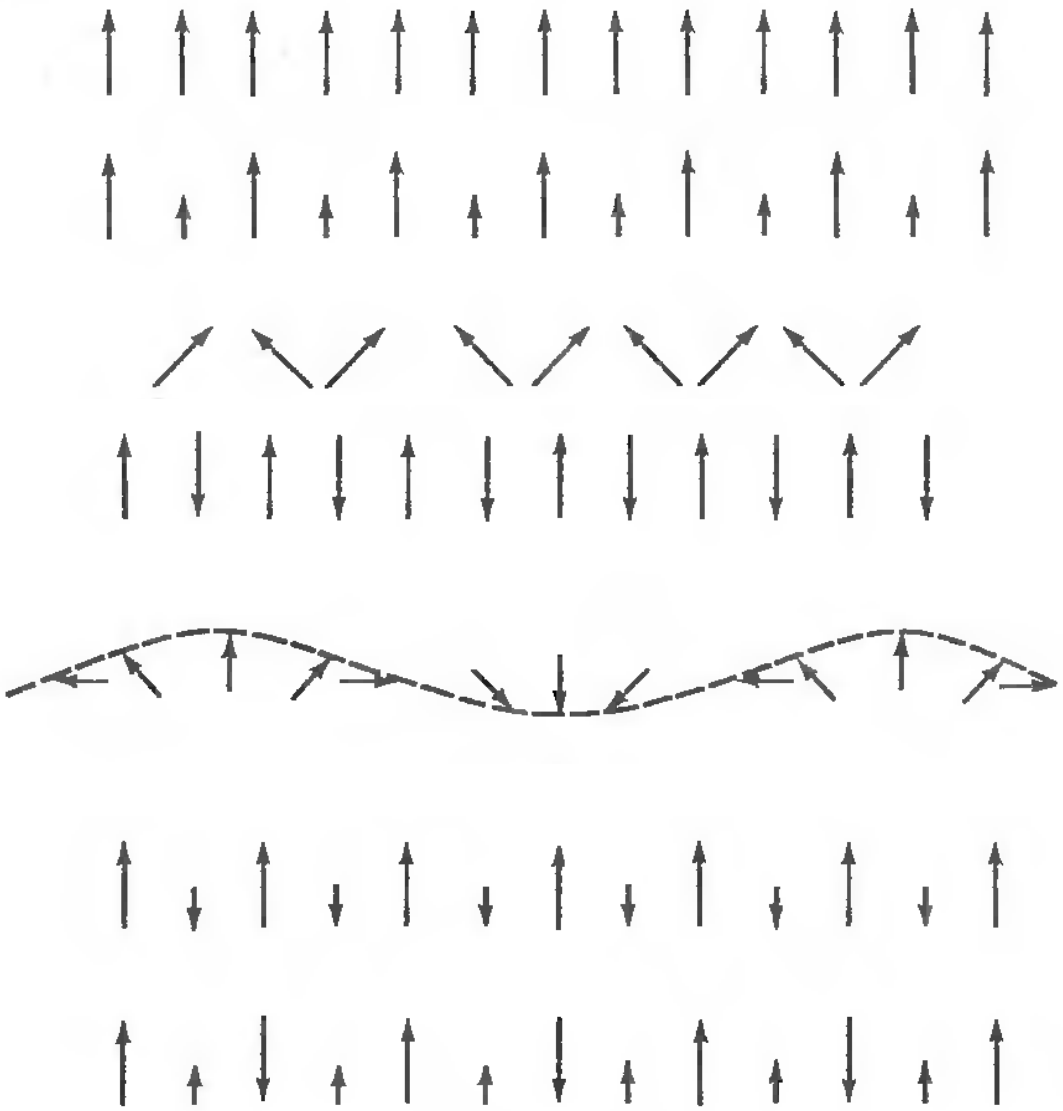




La teoría predice correctamente **FM** de **Fe**, **Co**, y **Ni**, mientras que los $4d$ se encuentran muy alejados debido al valor tan pequeño que tienen de I.

Orden magnético, ferromagnetismo y antiferromagnetismo

Tipos de estructuras magnéticas



Ferromagnetismo

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

Antiferromagnetismo

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

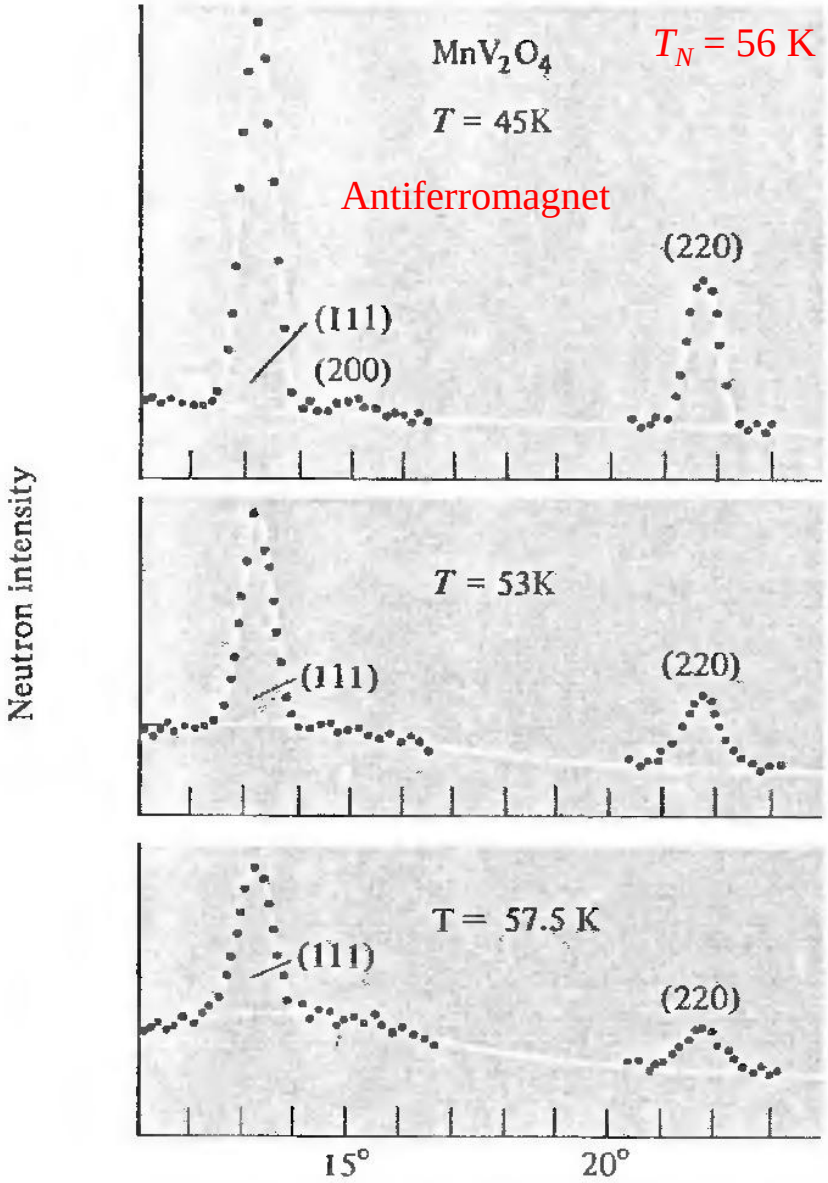
Ferrimagnetismo

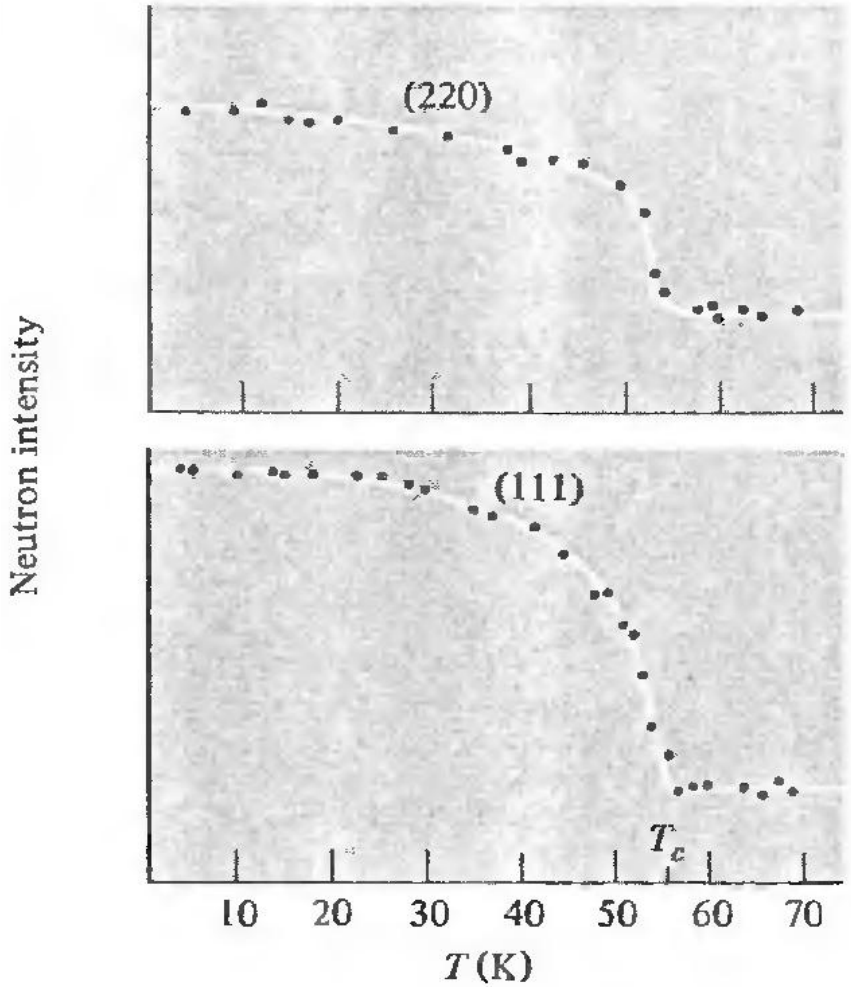
$$\sum_i \mathbf{M}_i \neq 0,$$

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

Orden magnético, ferromagnetismo y antiferromagnetismo

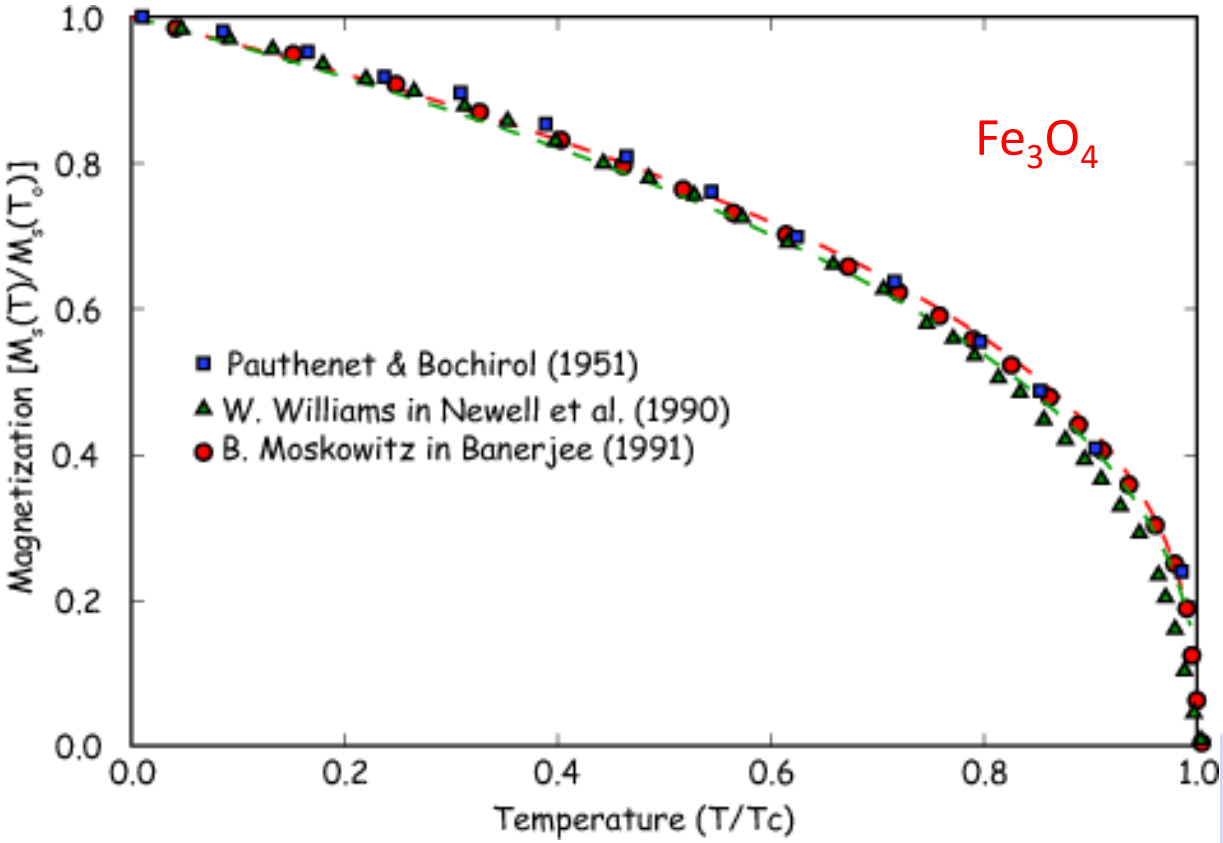
Detección de arreglos magnéticos





Orden magnético, ferromagnetismo y antiferromagnetismo

Propiedades en la transición magnética: magnetización



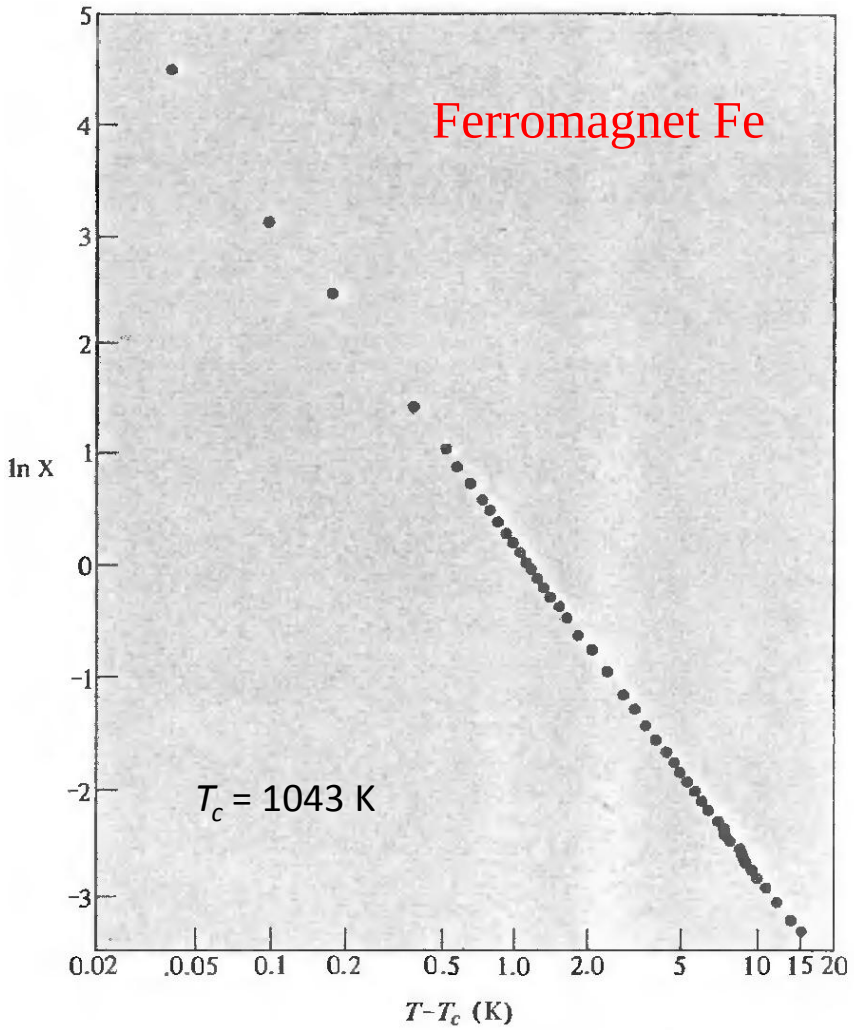
Magnetización

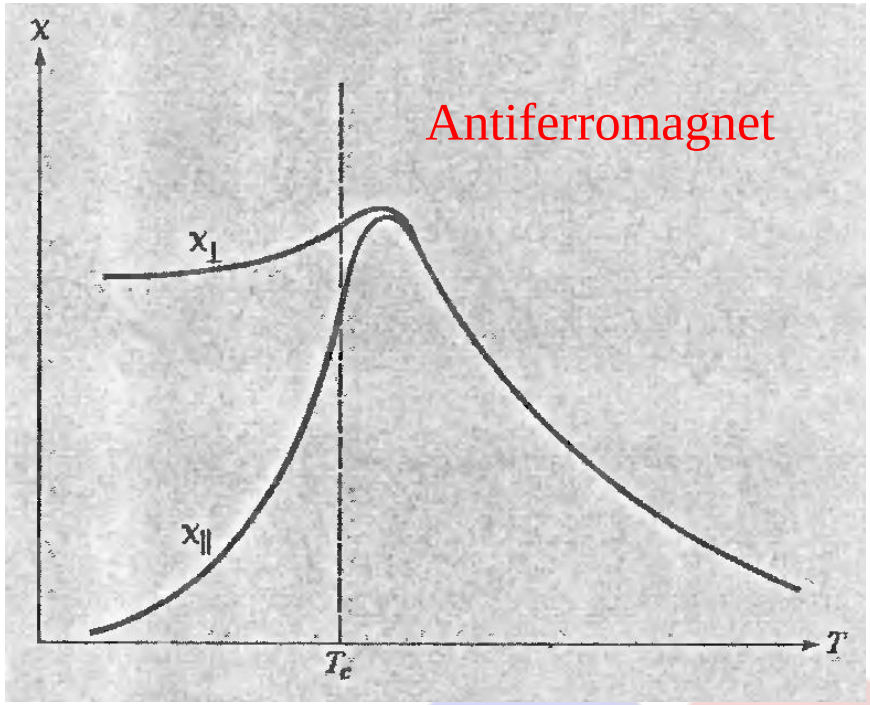
$$M(T) \sim (T_c - T)^{\beta} \quad \text{donde } \beta = 0.33 - 0.37.$$

Ferro- y ferrimagnetos: temperatura de Curie (T_c),
Antiferromagnetos: temperatura de Néel (T_N).

Orden magnético, ferromagnetismo y antiferromagnetismo

Propiedades en la transición magnética: susceptibilidad





Susceptibilidad

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

donde $\gamma = 1.3 - 1.4$.

Orden 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:

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

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

en donde, recordemos:

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

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

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

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

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:

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

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

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

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

Haciendo la sustitución anterior en $\mathcal{H}$ obtenemos,

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

$$= \frac{1}{2}\sum_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} \mathbf{S}_z(\mathbf{R})\mathbf{S}_z(\mathbf{R}')J(\mathbf{R}-\mathbf{R}') - g\mu_B H\sum_{\mathbf{R}}\mathbf{S}_z(\mathbf{R}) + \ldots$$

$$\ldots - \frac{1}{2}\sum_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} J(\mathbf{R}-\mathbf{R}')\mathbf{S}_-(\mathbf{R}')\mathbf{S}_+(\mathbf{R}).$$

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 creación/aniquilación:

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

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

$$\mathcal{H}\,|0\rangle = E_0\,|0\rangle\,,$$
$$\forall \quad E_0 = -\frac{1}{2}S^2 \sum_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} J(\mathbf{R}-\mathbf{R}') - Ng\mu_B HS.$$

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

$$E_0' = \langle 0'|\mathcal{H}|0'\rangle\,,$$

Orden 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:

$$\{E_0'\}_{min} = -\frac{1}{2}\sum_{\mathbf{RR'}} J(\mathbf{R}-\mathbf{R'})\max\langle \mathbf{S}(\mathbf{R})\cdot\mathbf{S}(\mathbf{R'})\rangle + \ldots$$

$$\ldots - g\mu_B H \sum_{\mathbf{R}} \max\langle \mathbf{S}_z(\mathbf{R})\rangle\,,$$

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 $\mathbf{X}\,|\chi_>\rangle = \chi_>\,|\chi_>\rangle \;\;\forall\;\; \chi_> \rightarrow$ max. eigenvalor.

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

$$\langle \mathbf{S}(\mathbf{R})\cdot\mathbf{S}(\mathbf{R'})\rangle \leq S^2 \;\;\forall\;\; \mathbf{R}\neq\mathbf{R'},$$

$$\langle \mathbf{S}_z(\mathbf{R})\rangle \leq S.$$

Por tanto, aplicando tal condición para la expresión de E_0',

$$\begin{aligned} E_0' &\geq \{E_0'\}_{min}\,, \\ &\geq -\frac{1}{2}\sum_{\mathbf{RR}'} J(\mathbf{R}-\mathbf{R}')\max\langle \mathbf{S}(\mathbf{R})\cdot\mathbf{S}(\mathbf{R}')\rangle + \ldots \\ &\ldots - Ng\mu_B H\sum_{\mathbf{R}}\max\langle \mathbf{S}_z(\mathbf{R})\rangle\,, \\ &\geq -\frac{1}{2}\sum_{\mathbf{RR}'} J(\mathbf{R}-\mathbf{R}')S^2 - Ng\mu_B HS, \\ &\geq E_0, \end{aligned}$$

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.

Orden 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:

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

en ausencia de campo magnético aplicado.

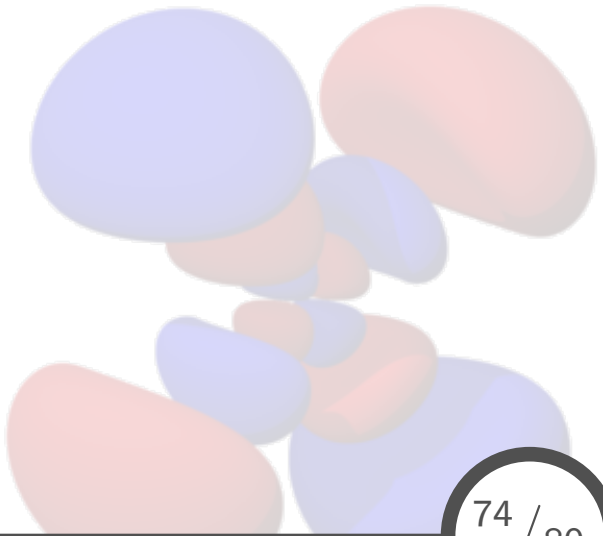
En este caso, al tener interacciones entre subredes, el término $\mathbf{S}_-(\mathbf{R}')\cdot\mathbf{S}_+(\mathbf{R})$ en $\mathcal{H}$ no siempre se anulará, por lo que E_0 estará **acotada** entre:

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

en donde para el caso de valores de espines (S) muy **grandes**, tales límites tenderán al mismo valor.

Contenido: Tema 03

3. Magnetismo en sólidos
3.1 Diamagnetismo, paramagnetismo y ley de Curie
3.2 Estructura magnética, intercambio
3.3 Orden magnético, ferromagnetismo y antiferromagnetismo
3.4 Teoría de campo medio



Teoría de campo medio

Fundamentos

El primer intento de un estudio cuantitativo del ferromagnetismo es la **teoría de campo medio**[3], donde se considera al Hamiltoniano de **Heisenberg**, centrando la atención en un punto específico $\mathbf{R}$,

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

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

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 configuración precisa de todos los demás espines en $\mathbf{R}' \neq \mathbf{R}$.

[3] desarrollado por P. Weiss.

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

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

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 $\mathbf{H}_{eff}$.

En la **aproximación de campo medio**, se considera que la magnetización del sistema 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:

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

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

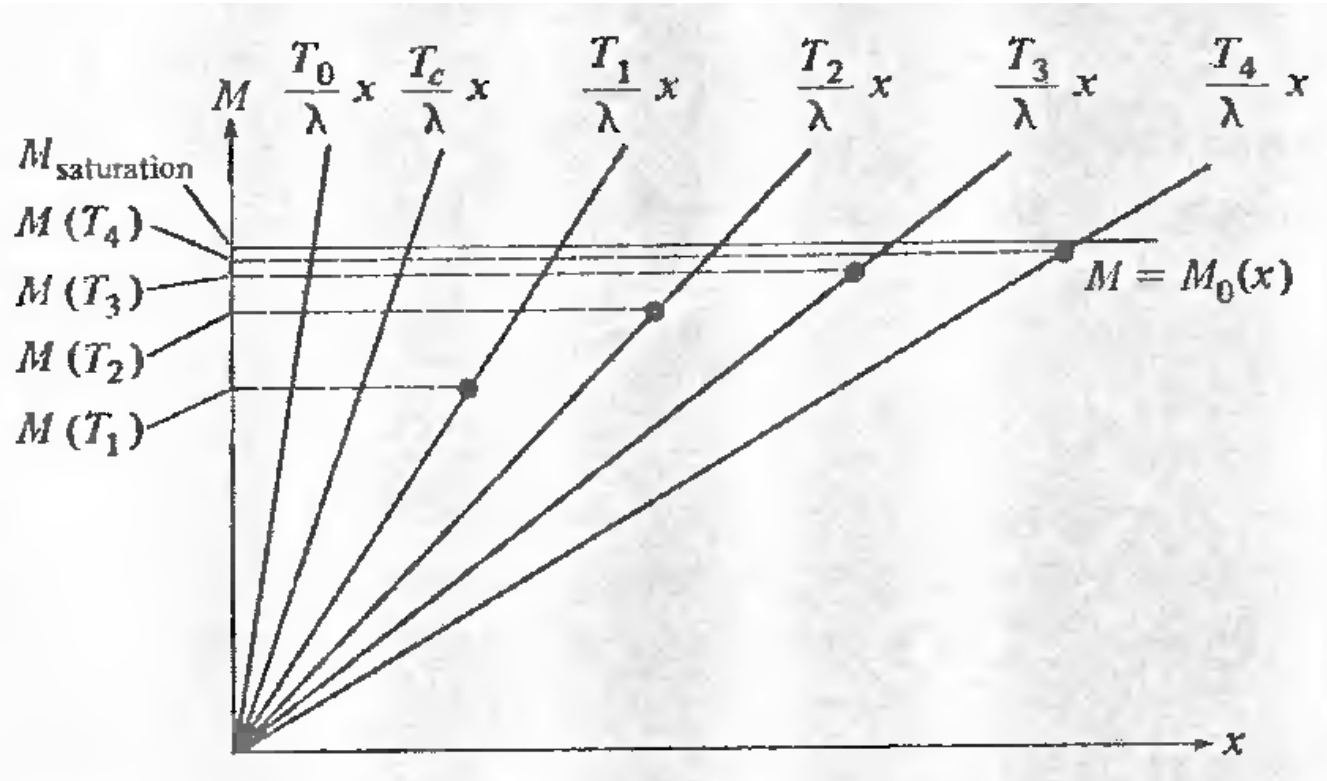
$$\Rightarrow \quad M(T) = M_0\left(\frac{\lambda M}{T}\right).$$

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),

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

y considerando que cuando T/λ y $M_0'(0)$ coincidan, tendremos la T_c de **transición** del estado ferromagnético:

$$\frac{T_c}{\lambda} = M_0'(0),$$

$$\Rightarrow \quad T_c = \frac{N}{V}\frac{(g\mu_B)^2}{3k_B}S(S+1)\lambda,$$

$$T_c = \frac{S(S+1)}{3k_B}J_0 \quad \forall \quad \lambda = \frac{V}{N}\frac{J_0}{(g\mu_B)^2}.$$

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

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

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 $H \to 0$ tenemos $H_{eff} \to 0$, por tanto:

$$\chi_0 = \frac{N}{V}\frac{(g\mu_B)^2}{3k_B}\frac{S(S+1)}{T},$$
$$\frac{T_c}{\lambda} = M_0'(0) = \frac{N}{V}\frac{(g\mu_B)^2}{3k_B}S(S+1),$$
$$\Rightarrow \quad \lambda\chi_0 = \frac{T_c}{T}, \quad \therefore \quad \chi = \frac{\chi_0}{1-(T_c/T)} \leftarrow \textbf{ley de Curie-Weiss}.$$