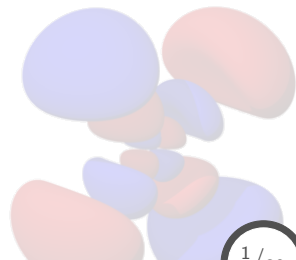


## 3. Magnetismo en sólidos



# 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

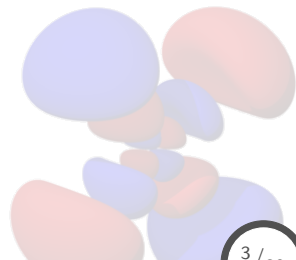
## 3. Magnetismo en sólidos

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

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

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

Cuando  $T \neq 0$  K 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 de la siguiente 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, considerando un ión o átomo bajo la influencia de un campo magnético aplicado, el Hamiltoniano  $\mathcal{H}$  se verá afectado 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  $\mathbf{A}$  es expresado como:

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

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

# Diamagnetismo, paramagnetismo y ley de Curie

## Susceptibilidad magnética, formulación general

- Inclusión en  $\mathcal{H}$  de la interacción del **campo magnético** con el espín del  $e^-$  ( $\mathbf{s}_j = \frac{1}{2}\boldsymbol{\sigma}_j \forall j = x, y, z$ ):

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

donde  $\mu_B$  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,

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

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,

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

Para el caso de la **energía cinética** se tiene,

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

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  $\Delta H$  de la interacción del **espín con el campo magnético** a  $\mathcal{H}$ , se tiene:

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

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,

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

en donde se han considerado términos hasta segundo orden.



# Diamagnetismo, paramagnetismo y ley de Curie

## Susceptibilidad magnética, formulación general

De la relación de  $\Delta E_n$ , se sustituye  $\Delta \mathcal{H}_M$  y manteniendo términos hasta  $H^2$  se obtiene:

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

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

Los diferentes términos contribuyen de la siguiente manera a  $\Delta E_n$ ,

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

# Diamagnetismo, paramagnetismo y ley de Curie

## Diamagnetismo de Larmor

Considerando un sólido compuesto por iones, los cuales poseen todas sus capas electrónicas llenas, por lo que, 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, se tiene:

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

Aplicando lo anterior a la expresión de  $\Delta E_n$ ,

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

# Diamagnetismo, paramagnetismo y ley de Curie

## Diamagnetismo de Larmor

Lo anterior se puede 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 consideró que para una simetría esférica de iones de **capas cerradas** o llenas se tiene:

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

Con lo anterior, 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 diamagnética 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:

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

Por tanto,  $\chi^{mol}$  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:  $a_0 = 0.529 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = e^2/\hbar c = 1/137$ , y  $N_A = 0.6022 \times 10^{24}$ ,

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

# Diamagnetismo, paramagnetismo y ley de Curie

## Diamagnetismo de Larmor

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 número de moles por  $\text{cm}^3$ , por tanto,

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

razón por la cual se puede considerar al campo aplicado **H idéntico** al campo interno **B**:

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

# Diamagnetismo, paramagnetismo y ley de Curie

iones con capas parcialmente llenas, fundamentos

Considerando 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:  $\uparrow$   
(*up*) y  $\downarrow$  (*down*).

Ahora, considerando que:

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

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  $2l + 1$ .

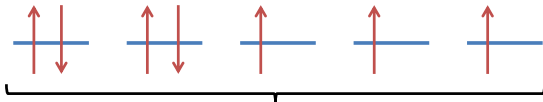
$n > 2l + 1$ : Una vez saturados los  $2l + 1$  niveles con espines paralelos, ahora llenar con espines antiparalelos.

## Ejemplo:

Núm. electrones:  $n = 7$

Orbital  $d \Rightarrow l = 2$

$\Rightarrow S = 3/2$



$2l + 1 = \text{niveles } l$

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

*Half-filled:*  $L = 0$ .

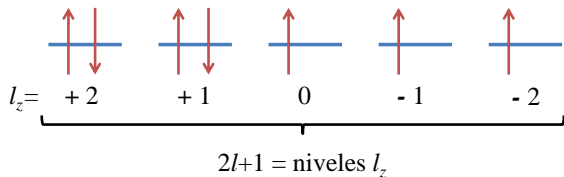
*More than half-filled:* La segunda mitad de la capa se llenará de nuevo con espines de polarización opuesta.

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  $2J + 1$ .

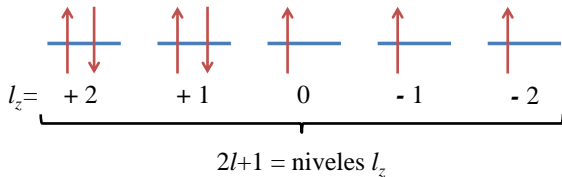
### Ejemplo:

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:

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

# 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:

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

- 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  $\Delta E_0$  no se anula, y constituye la mayor contribución:

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

por tanto,

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

Se tiene que el estado base es  $(2J + 1)$  **degenerado**, por lo que para hallar  $\Delta E_0$  se debe calcular:

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

# 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,

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

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

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

# 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  $J \neq 0$ , se considera 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, se calcula 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  $\gamma H \gg k_B T$

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

Para el caso de la función de Brillouin,

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

se tiene:

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

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:

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

$\therefore$  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,

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

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,

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



# Diamagnetismo, paramagnetismo y ley de Curie

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

Con la expresión anterior se obtiene la susceptibilidad magnética,

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

en donde a la relación de  $\chi \propto 1/T$  se le conoce como **ley de Curie**, observándose 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 se toma en cuenta solo el momento magnético **espino-rial**, 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  $\mathbf{H} = H \hat{\mathbf{k}}$  se tiene:

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

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

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

# Diamagnetismo, paramagnetismo y ley de Curie

## Susceptibilidad en metales: paramagnetismo de Pauli

Si sólo se considera el efecto del campo aplicado a través del **espín**<sup>1</sup>, 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.

Definiendo  $g_{\pm}(\varepsilon)d\varepsilon$  como el número 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.

<sup>1</sup>Momentos magnéticos

# Diamagnetismo, paramagnetismo y ley de Curie

## Susceptibilidad en metales: paramagnetismo de Pauli

Con lo anterior se calcula el número 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  $\mu$  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  $\varepsilon_F$ , y son del orden de  $\mu_B H \sim 10^{-4} \varepsilon_F$ , se puede expandir en Taylor  $g_{\pm}$  alrededor de  $\varepsilon$ :

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

# Diamagnetismo, paramagnetismo y ley de Curie

## Susceptibilidad en metales: paramagnetismo de Pauli

Con la expresión anterior para la DOS, por polarización de espín, se puede calcular 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  $n$  se tiene:

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

lo cual es idéntico al caso cuando no se tiene campo aplicado, por lo que para el potencial químico ( $\mu$ ) 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 se considera el límite  $k_B T \ll \varepsilon_F$  (el cual se cumple para  $T \leq 10^4$  K o menores) entonces,

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

con lo cual,

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

# Diamagnetismo, paramagnetismo y ley de Curie

## Susceptibilidad en metales: paramagnetismo de Pauli

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

## 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

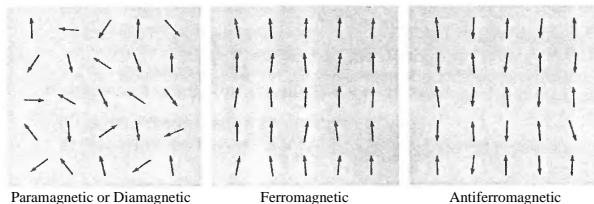




# Estructura magnética, intercambio

## 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:



- **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:** Tiene 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**

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

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

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

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

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

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

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 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 ( $10^{-5}\text{eV} \sim 1\text{K}$ ).

Por tanto, el origen de dichos fenómenos magnéticos provienen de la dependencia de la energía electrostática de un par de iones magnéticos (o electrones), vía el **principio de exclusión de Pauli**.

# Estructura magnética, intercambio

Origen de las interacciones magnéticas: Principio de exclusión de Pauli

Considerando 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**:

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

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  $s = 1/2 \Rightarrow$  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 se tiene,

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

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:

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

# Estructura magnética, intercambio

Origen de las interacciones magnéticas: Principio de exclusión de Pauli

Una propiedad interesante que cumplen los estados singlete y tripletes es 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:  $|S, S_z\rangle \rightarrow$  **anti-simétrica**  $\Rightarrow \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \rightarrow$  **simétrica**,

triplete:  $|S, S_z\rangle \rightarrow$  **simétrica**  $\Rightarrow \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \rightarrow$  **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: Energía del desdoblamiento singlete-triplete

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

$$\text{singlete} \rightarrow S = 0, \text{ si } E_s < E_t,$$

$$\text{triplete} \rightarrow S = 1, \text{ si } E_t < E_s.$$

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**:

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

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{S}_1, \mathbf{S}_2) \rightarrow \text{anti-simétrica},$$

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \rightarrow \text{simétrica},$$

$$\Rightarrow |S, S_z\rangle \rightarrow \text{anti-simétrica},$$

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

# Estructura magnética, intercambio

Origen de las interacciones magnéticas: Energía del desdoblamiento singlete-triplete

Calculando la diferencia de energía entre los estados singlete y triplete en la **aproximación del electrón independiente**, es decir, sin considerar la 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 ( $H = h_1 + h_2$ ), se puede construir la solución general 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: Energía del desdoblamiento singlete-triplete

Si se consideran 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 triplete,

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

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

# Estructura magnética, intercambio

Origen de las interacciones magnéticas: 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  $\mathbf{R}$ ,

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

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), se tiene:

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

# Estructura magnética, intercambio

Origen de las interacciones magnéticas: Energía del desdoblamiento singlete-triplete

Si ahora se considera 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 considerable 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: 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 se tiene:

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

$E_I$  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: Energía del desdoblamiento singlete-triplete

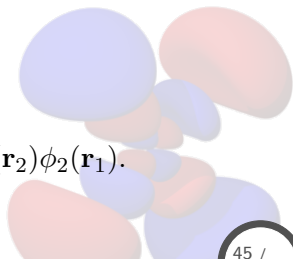
Las expresiones para las integrales anteriores son:

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

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

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

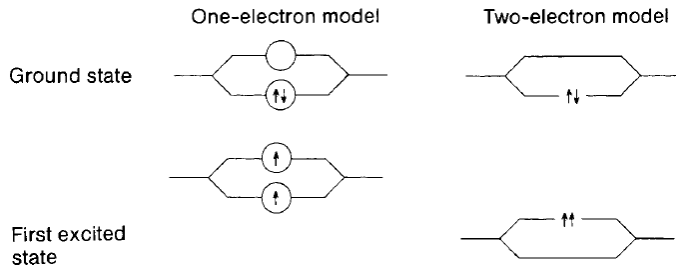
$$A = e^2 \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \left( \frac{1}{|\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2|} + \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} + \dots \right. \\ \left. \dots - \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_1|} - \frac{1}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}_2|} \right) \phi_1^*(\mathbf{r}_1) \phi_2^*(\mathbf{r}_2)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



# Estructura magnética, intercambio

Origen de las interacciones magnéticas: Energía del desdoblamiento singlete-triplete

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



**One-electron model:** En el primer estado excitado se puede 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: Energía del desdoblamiento singlete-triplete

Calculando la diferencia de energías entre estados **singlete** y **triplete**, se tiene:

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

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 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:

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

Dado que se tiene:

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

por tanto,

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

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



# 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,

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

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  $|\Psi_t\rangle$ :

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

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 se tienen  $N$  partículas:

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

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**<sup>2</sup>, en donde es necesaria una descripción de acoplamiento de intercambio **colectivo**.

Considerando la función  $\psi_{ij}$  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:

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

---

<sup>2</sup>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  $d\mathbf{r}_j$ ,

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

Con esta expresión se puede calcular la probabilidad promediada en  $k$  sobre la superficie de Fermi,

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

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

Esta probabilidad se puede entender también como la **densidad electrónica efectiva** de  $e^-$  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:

$$\mathbf{k}_m \cdot \mathbf{r} = k_m r \cos\theta,$$

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

se reduce a lo siguiente:

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

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

Calculando ahora la densidad  $\rho_{ex}$  para cuando se tiene una configuración de espines **anti-paralelos**, entonces  $\psi_{ij}$  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

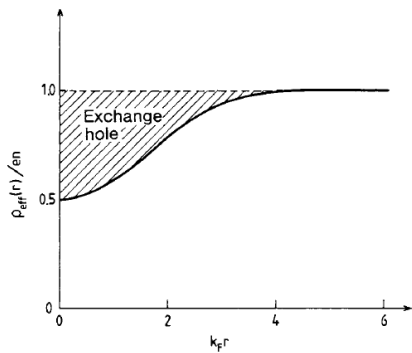
Interacción de intercambio para el gas de electrones libres

Analizando el comportamiento de  $\rho_{eff}$  en los siguientes límites:

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

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

Se observa que la densidad efectiva electrónica, con el mismo espín en la vecindad de un  $e^-$  particular se reduce, 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**.

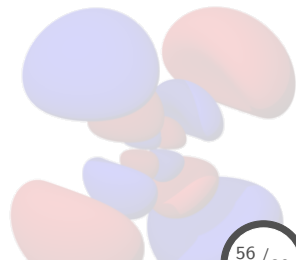
## 3. Magnetismo en sólidos

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:

$E(\mathbf{k}) \rightarrow$  energía 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**, que describe la reducción energética debido al intercambio.

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

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

# Orden magnético, ferromagnetismo y antiferromagnetismo

## Modelo de bandas para sistemas ferromagnéticos

Simplificando las relaciones anteriores,

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

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

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

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

La ecuación anterior, para casos especiales, arrojará  $R \neq 0$ , es decir, se obtiene un momento magnético diferente de cero 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  $R > 0$  pero muy pequeño, y por tanto definir cuando el sistema es **ferromagnético**, se considera la expresión anterior,

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

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, se puede expresar las funciones de Fermi como:

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

# Orden magnético, ferromagnetismo y antiferromagnetismo

## Modelo de bandas para sistemas ferromagnéticos

Las expresiones anteriores se pueden describir en términos de una expansión en 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,

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

# Orden magnético, ferromagnetismo y antiferromagnetismo

## Modelo de bandas para sistemas ferromagnéticos

De la ecuación anterior,

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

se sabe 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  $T = 0$  K, por tanto, calculando:

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

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

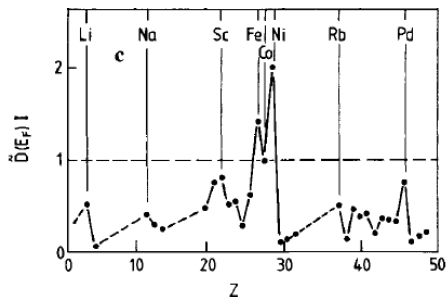
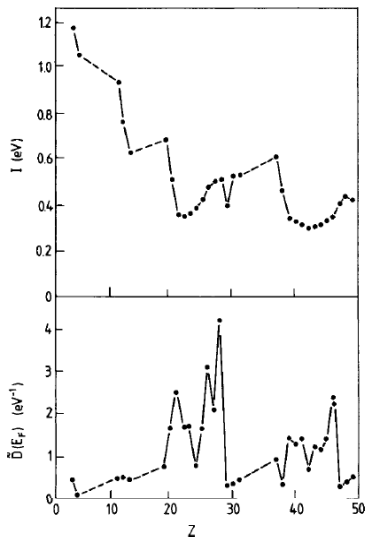
De las relaciones anteriores se obtiene que la condición para que el **ferromagnetismo** ocurra es,

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

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

# Orden magnético, ferromagnetismo y antiferromagnetismo

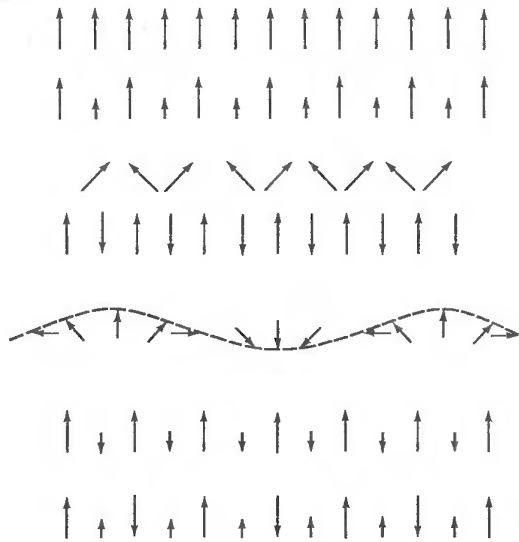
Modelo de bandas para sistemas ferromagnéticos: criterio de Stoner



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

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

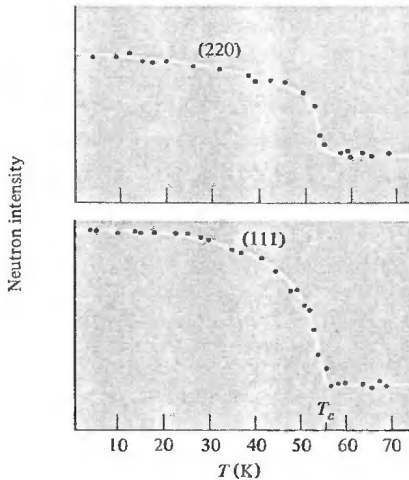
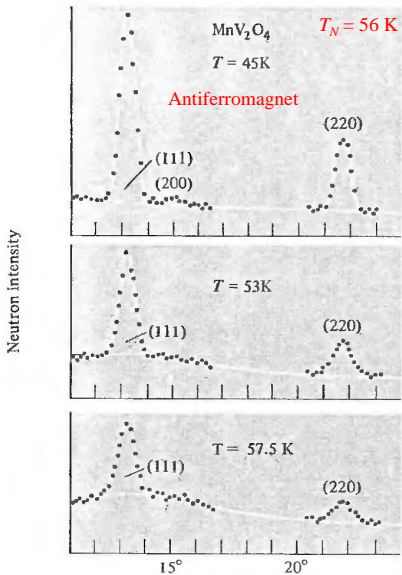
### Ferrimagnetismo

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



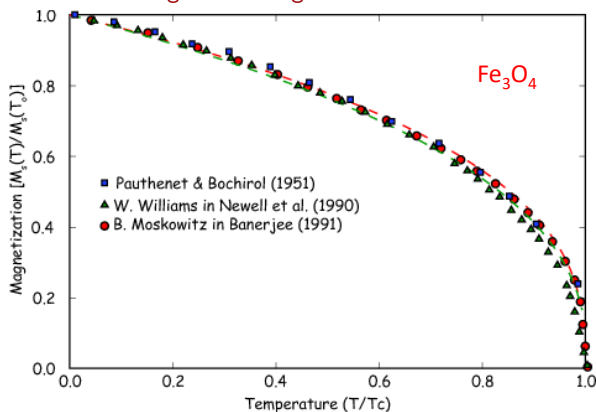
# Orden magnético, ferromagnetismo y antiferromagnetismo

## Detección de arreglos magnéticos



# Orden magnético, ferromagnetismo y antiferromagnetismo

## Propiedades en la transición magnética: Magnetización



## Magnetización

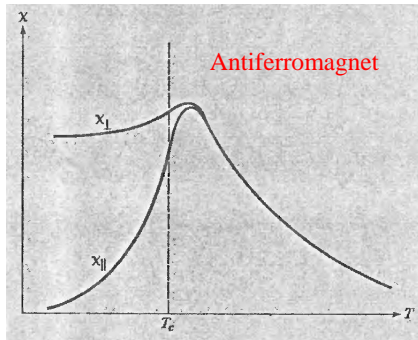
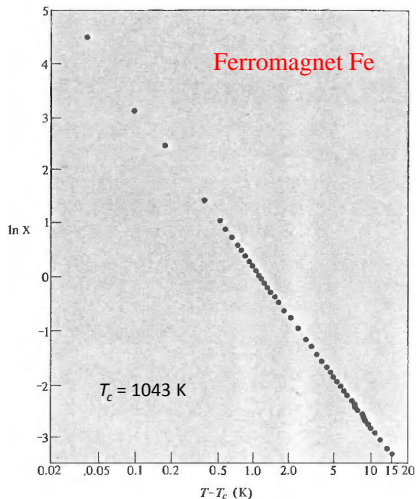
$$M(T) \sim (T_c - T)^\beta \quad \text{donde } \beta = 0.33 - 0.37.$$

**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 @  $T = 0$  K: Estado base del ferromagnetismo de Heisenberg

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

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

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

en donde se tiene:

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

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

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

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

# Orden magnético, ferromagnetismo y antiferromagnetismo

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

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

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

por lo cual se expresa  $\mathcal{H}$  en término de los operadores  $S_z$  y los de aniquilación y creación:  $S_-$  y  $S_+$ :

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

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

Haciendo la sustitución anterior en  $\mathcal{H}$  se tiene:

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

# Orden magnético, ferromagnetismo y antiferromagnetismo

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

De la forma de  $\mathcal{H}$ , se observa que al ser aplicado al estado  $|S_z\rangle_{\mathbf{R}}$  se tendrá del término de creación/aniquilación el sig. resultado:

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

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

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

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

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

# Orden magnético, ferromagnetismo y antiferromagnetismo

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

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

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

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

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

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

# Orden magnético, ferromagnetismo y antiferromagnetismo

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

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

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

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.



# Orden magnético, ferromagnetismo y antiferromagnetismo

Propiedades @  $T = 0$  K: Estado base del ferromagnetismo 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 subredes, el término en  $\mathcal{H}$  dado por  $\mathbf{S}_-(\mathbf{R}') \cdot \mathbf{S}_+(\mathbf{R})$  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 valores de espín ( $S$ ) muy **grandes**, tales límites tenderán al mismo valor.

## 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**<sup>3</sup>, donde 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 configuración precisa de todos los demás espines en  $\mathbf{R}' \neq \mathbf{R}$ .

<sup>3</sup>Desarrollado 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,

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

Por tanto, reemplazando este valor promedio en la expresión del **campo efectivo**, se tiene:

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

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 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 dará una solución para  $M(T)$  aún en ausencia de campo aplicado ( $\mathbf{H} = 0$ ):

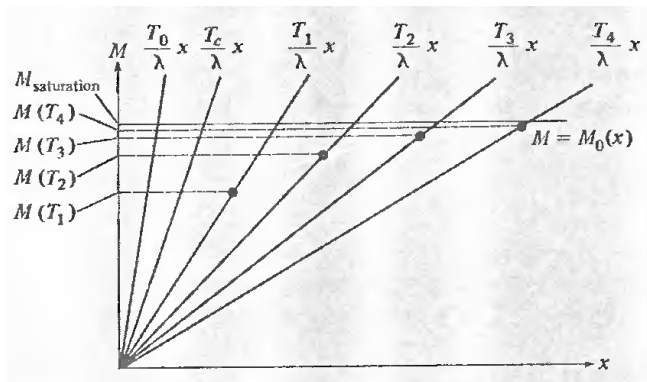
$$\Rightarrow M(T) = M_0 \left( \frac{\lambda M}{T} \right).$$

# 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  $T/\lambda$  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  $\chi$  esta dada por la **ley de Curie** (considerando momento angular nulo),

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

y considerando que cuando  $T/\lambda$  y  $M'_0(0)$  coincidan, se tendrá que la  $T_c$  de **transición** del estado ferromagnético es:

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

# Teoría de campo medio

Aproximación de campo medio: Estado ferromagnético

Calculando 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  $H \rightarrow 0$ , se tiene  $H_{eff} \rightarrow 0$ , por tanto:

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

$$\frac{T_c}{\lambda} = M'_0(0) = \frac{N (g\mu_B)^2 S(S+1)}{V 3k_B},$$

$$\Rightarrow \lambda \chi_0 = \frac{T_c}{T}, \quad \therefore \quad \chi = \frac{\chi_0}{1 - (T_c/T)} \quad \leftarrow \quad \text{ley de Curie-Weiss.}$$