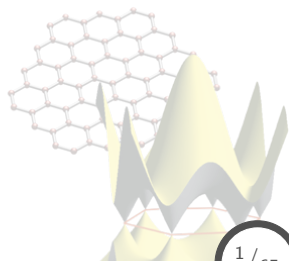


8. Magnetismo



Contenido: Tema 08

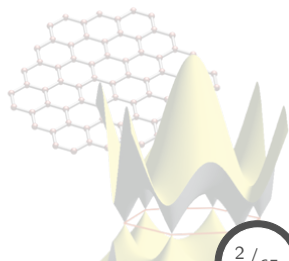
8. Magnetismo

8.1 Susceptibilidad magnética, diamagnetismo

8.2 Reglas de Hund, ley de Curie, paramagnetismo

8.3 Estructura magnética, modelo de Heisenberg

8.4 Ordenamiento magnético, ferromagnetismo y antiferromagnetismo



Contenido: Tema 08

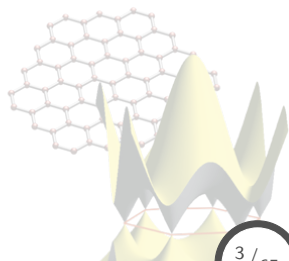
8. Magnetismo

8.1 Susceptibilidad magnética, diamagnetismo

8.2 Reglas de Hund, ley de Curie, paramagnetismo

8.3 Estructura magnética, modelo de Heisenberg

8.4 Ordenamiento magnético, ferromagnetismo y antiferromagnetismo



Susceptibilidad magnética, diamagnetismo

Densidad de magnetización

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

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

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

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

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

Lo cual también se puede expresar en la forma,

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

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

Susceptibilidad magnética, diamagnetismo

Susceptibilidad magnética, formulación general

La **susceptibilidad magnética** se define como,

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

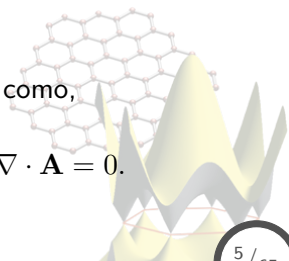
Ahora, si consideramos un ión o átomo bajo la influencia de un campo magnético aplicado, el Hamiltoniano \mathcal{H} se verá modificado de las siguientes maneras:

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

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

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

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



Susceptibilidad magnética, diamagnetismo

Susceptibilidad magnética, formulación general

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

$$\Delta\mathcal{H} = g_0\mu_B H S_z, \quad \forall \quad S_z = \sum_i s_z^i,$$

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

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

y g_0 es el **factor g** electrónico,

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

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

Susceptibilidad magnética, diamagnetismo

Susceptibilidad magnética, formulación general

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

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

Para el caso de la energía cinética tenemos,

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

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

Susceptibilidad magnética, diamagnetismo

Susceptibilidad magnética, formulación general

Al incluir el término $\Delta\mathcal{H}$ correspondiente a la interacción del espín del e^- 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:

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

Debido a que $\Delta\mathcal{H}_M \ll \mathcal{H}$ ($\sim 10^{-4}$ eV \forall $H \sim 10^4$ 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.

Susceptibilidad magnética, diamagnetismo

Susceptibilidad magnética, formulación general

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

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

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

Los diferentes términos contribuyen de la siguiente manera a ΔE_n ,

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

Susceptibilidad magnética, diamagnetismo

Diamagnetismo de Larmor

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

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

Por tanto, tenemos:

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

Aplicando lo anterior a la expresión de ΔE_n ,

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

Susceptibilidad magnética, diamagnetismo

Diamagnetismo de Larmor

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 diamagnética de Larmor**, debido a que cuando $\chi < 0$ el momento inducido es opuesto al campo aplicado.

Susceptibilidad magnética, diamagnetismo

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,

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

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

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

Susceptibilidad magnética, diamagnetismo

Diamagnetismo de Larmor

ELEMENT SUSCEPTIBILITY		ELEMENT SUSCEPTIBILITY		ELEMENT SUSCEPTIBILITY	
		He	-1.9	Li ⁺	-0.7
F ⁻	-9.4	Ne	-7.2	Na ⁺	-6.1
Cl ⁻	-24.2	A	-19.4	K ⁺	-14.6
Br ⁻	-34.5	Kr	-28	Rb ⁺	-22.0
I ⁻	-50.6	Xe	-43	Cs ⁺	-35.1

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 num. de moles por cm^3 , por tanto,

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

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

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

Contenido: Tema 08

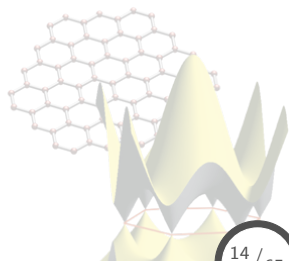
8. Magnetismo

8.1 Susceptibilidad magnética, diamagnetismo

8.2 Reglas de Hund, ley de Curie, paramagnetismo

8.3 Estructura magnética, modelo de Heisenberg

8.4 Ordenamiento magnético, ferromagnetismo y antiferromagnetismo



Reglas de Hund, ley de Curie, paramagnetismo

iones con capas parcialmente llenas

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

Orbital

momento l ,

Magnético

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

con $2l + 1$ diferentes valores,

Espín

2 diferentes valores:
up y *down*.

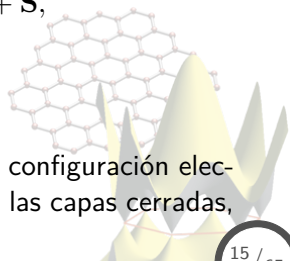
Ahora, considerando que,

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

entonces los eigenvalores de estos operadores:

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

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



Reglas de Hund, ley de Curie, paramagnetismo

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 $2l + 1$,

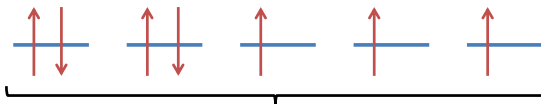
$n > 2l + 1$: una vez saturados los $2l + 1$ niveles con espines paralelos, ahora llenar con espines antiparalelos.

Ejemplo:

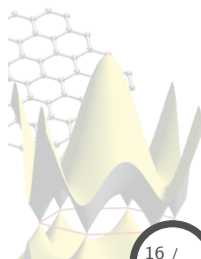
Núm. electrones: $n = 7$

Orbital $d \Rightarrow l = 2$

$\Rightarrow S = 3/2$



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



Reglas de Hund, ley de Curie, paramagnetismo

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: $|l_z| = l - 1, \text{etc.} \ni L = l + (l - 1) + \dots + [l - (n - 1)]$,

half-filled: $L = 0$,

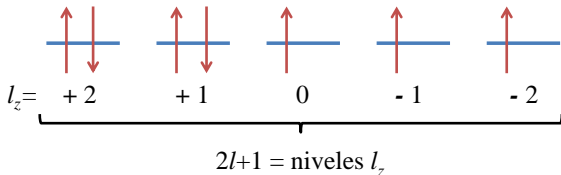
more than half-filled: la segunda mitad de la capa se llenará de nuevo con espines de polarización opuesta.

Núm. electrones: $n = 7$

Ejemplo:

Orbital $d \Rightarrow l = 2$

$\Rightarrow L = 3$



Reglas de Hund, ley de Curie, paramagnetismo

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 $2J + 1$.

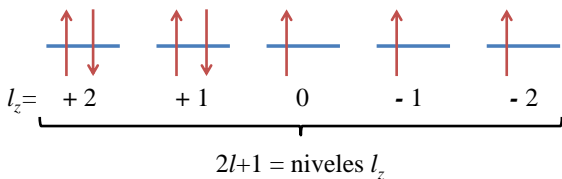
Ejemplo:

Núm. electrones: $n = 7$

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

Orbital $d \Rightarrow l = 2$

$\Rightarrow J = 9/2$



Reglas de Hund, ley de Curie, paramagnetismo

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:

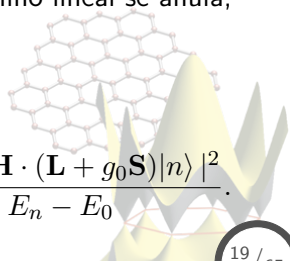
- la capa le **falta** un electrón para ser llenada a la mitad,
- la capa está **totalmente llena** (diamagnetismo de Larmor).

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:

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



Reglas de Hund, ley de Curie, paramagnetismo

Iones con capas parcialmente llenas, paramagnetismo

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

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

- 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**.

Reglas de Hund, ley de Curie, paramagnetismo

iones con capas parcialmente llenas, paramagnetismo

(2) capa con $J \neq 0$

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

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

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 tanto para hallar ΔE_0 se debe calcular:

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

Reglas de Hund, ley de Curie, paramagnetismo

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 cumple,

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

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:

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

Reglas de Hund, ley de Curie, paramagnetismo

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

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

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

en donde, expandiendo la serie se tiene:

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

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

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

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

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

Reglas de Hund, ley de Curie, paramagnetismo

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

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

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

Para el caso de la función de Brillouin,

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

tenemos que,

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

por tanto,

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

Lo cual, sustituyendo en la expresión de magnetización:

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

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

Reglas de Hund, ley de Curie, paramagnetismo

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

Límite $\gamma H \ll k_B T$

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

En este límite se tiene que,

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

por lo que la función de Brillouin queda como,

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

Calculando la magnetización,

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

Reglas de Hund, ley de Curie, paramagnetismo

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:

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

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

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

Reglas de Hund, ley de Curie, paramagnetismo

Susceptibilidad en metales: paramagnetismo de Pauli

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

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

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

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

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

Reglas de Hund, ley de Curie, paramagnetismo

Susceptibilidad en metales: paramagnetismo de Pauli

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

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

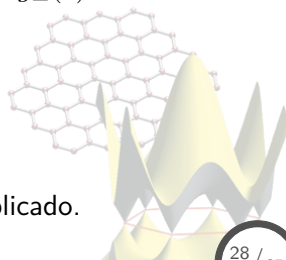
$$g_{\pm}(\varepsilon) = \frac{1}{2}g(\varepsilon) \quad \forall \quad H = 0,$$

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

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

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

¹momentos magnéticos



Reglas de Hund, ley de Curie, paramagnetismo

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 cualquier cambio importante en $g(\varepsilon)$ es en el rango de ε_F , mientras que los debidos a la int. magnética son del orden de $\mu_B H \sim 10^{-4} \varepsilon_F$, podemos expandir en Taylor g_{\pm} , alrededor de ε :

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

Reglas de Hund, ley de Curie, paramagnetismo

Susceptibilidad en metales: paramagnetismo de Pauli

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

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

por tanto para la densidad total n tenemos,

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

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

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

Reglas de Hund, ley de Curie, paramagnetismo

Susceptibilidad en metales: paramagnetismo de Pauli

Calculando ahora la **magnetización** para este sistema,

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

por tanto,

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

en donde se ha integrado por partes.

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

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

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

Reglas de Hund, ley de Curie, paramagnetismo

Susceptibilidad en metales: paramagnetismo de Pauli

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

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

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

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

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

por tanto, la susceptibilidad de Pauli queda expresada como,

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

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

Reglas de Hund, ley de Curie, paramagnetismo

Susceptibilidad en metales: paramagnetismo de Pauli

Comparando el paramagnetismo de Pauli con el de Curie ²,

$$\chi_{\text{Curie}} \sim 10^{-2} \quad \& \quad \chi_{\text{Pauli}} \sim 10^{-6}$$

se observa que $\chi_{\text{Pauli}} \ll \chi_{\text{Curie}}$, debido a que el **principio de exclusión de Pauli** es más efectivo, en comparación con **fluctuaciones térmicas**, en evitar el alineamiento de los espines con un campo magnético externo.

METAL	r_s/a_0	$10^6 \chi_{\text{Pauli}}$ (from Eq. (31.71))	$10^6 \chi_{\text{Pauli}}$ (measured) ^a
Li	3.25	0.80	2.0
Na	3.93	0.66	1.1
K	4.86	0.53	0.8 _s
Rb	5.20	0.50	0.8
Cs	5.62	0.46	0.8

²sistemas de iones magnéticos.

Contenido: Tema 08

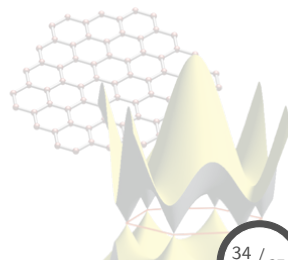
8. Magnetismo

8.1 Susceptibilidad magnética, diamagnetismo

8.2 Reglas de Hund, ley de Curie, paramagnetismo

8.3 Estructura magnética, modelo de Heisenberg

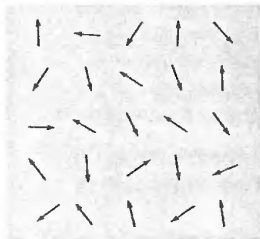
8.4 Ordenamiento magnético, ferromagnetismo y antiferromagnetismo



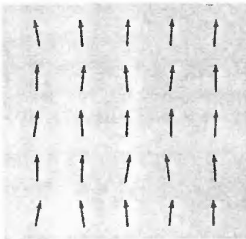
Estructura magnética, modelo de Heisenberg

Interacciones magnéticas

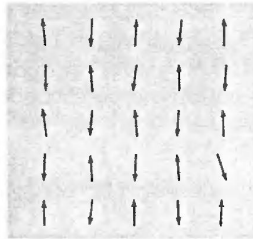
En la teoría de **paramagnetismo** se consideró que las fuentes de mom. magnéticos no interactúan entre ellas, sin embargo, para explicar diferentes fenómenos magnéticos se deben considerar tales interacciones:



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, modelo de Heisenberg

Interacciones magnéticas: origen

Las posibles fuentes de interacción magnética son:

interacción dipolar

acoplamiento electrostático

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

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

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

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

$$\begin{aligned} \Rightarrow U &\approx \frac{(g\mu_B)^2}{r^3} \approx \left(\frac{e^2}{\hbar c}\right)^2 \left(\frac{a_0}{r}\right)^3 \frac{e^2}{a_0} \\ &\approx \frac{1}{(137)^2} \left(\frac{a_0}{r}\right)^3 \text{ Ry}, \end{aligned}$$

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

Estructura magnética, modelo de Heisenberg

Interacciones magnéticas: origen

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

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

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

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

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

Estructura magnética, modelo de Heisenberg

Hamiltoniano espinorial

Para en un Hamiltoniano estándar (one-electron model) los efectos de splitting en los niveles energéticos, debido a la interacción magnética entre dos espines, se pueden tomar en cuenta mediante un término que afecte solamente las funciones de espín:

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

Como tenemos,

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

por tanto, para las diferentes configuraciones espinoriales se tiene:

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

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

Estructura magnética, modelo de Heisenberg

Hamiltoniano espinorial y modelo de Heisenberg

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

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

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

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

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

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

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

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

Generalizando cuando N es muy grande: $\mathcal{H}^{spin} = -\sum J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j$,

se obtiene el **Hamiltoniano de Heisenberg**.

Estructura magnética, modelo de Heisenberg

Interacción de intercambio para el gas de electrones libres

Para el **Hamiltoniano de Heisenberg** se obtuvo la descripción para 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**³, 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:

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

³gas de electrones libres

Estructura magnética, modelo de Heisenberg

Interacción de intercambio para el gas de electrones libres

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

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

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

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

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

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

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

Estructura magnética, modelo de Heisenberg

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, modelo de Heisenberg

Interacción de intercambio para el gas de electrones libres

Expresando la integral anterior en coordenadas esféricas:

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

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

se reduce a lo siguiente,

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

Integrando cada una de las expresiones anteriores, se obtiene:

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

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, modelo de Heisenberg

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, se obtiene:

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

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

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

Estructura magnética, modelo de Heisenberg

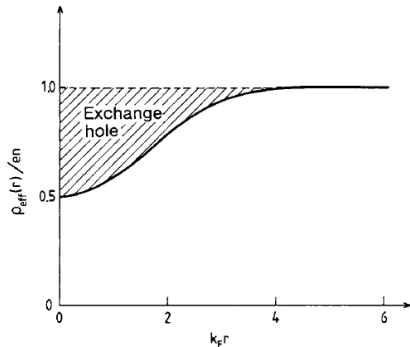
Interacción de intercambio para el gas de electrones libres

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

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

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

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



Algunas implicaciones del hueco de intercambio:

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

Contenido: Tema 08

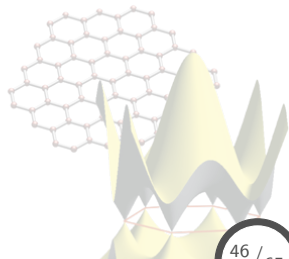
8. Magnetismo

8.1 Susceptibilidad magnética, diamagnetismo

8.2 Reglas de Hund, ley de Curie, paramagnetismo

8.3 Estructura magnética, modelo de Heisenberg

8.4 Ordenamiento magnético, ferromagnetismo y antiferromagnetismo



Ordenamiento magnético, ferro- y antiferromagnetismo

Modelo de bandas para sistemas ferromagnéticos

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

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

en donde:

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

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

$N \rightarrow$ número total de átomos,

par. de Stoner, I \rightarrow reducción energética debido al intercambio.

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

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

Ordenamiento magnético, ferro- y antiferromagnetismo

Modelo de bandas para sistemas ferromagnéticos

Simplificando las relaciones anteriores,

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

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

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

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

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

Ordenamiento magnético, ferro- y antiferromagnetismo

Modelo de bandas para sistemas ferromagnéticos

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

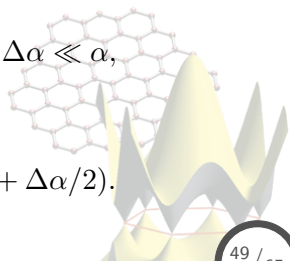
$$\begin{aligned} R &= \frac{1}{N} \sum_k \left[\frac{1}{e^{[\tilde{E}(\mathbf{k}) - IR/2 - E_F]\beta} + 1} - \frac{1}{e^{[\tilde{E}(\mathbf{k}) + IR/2 - E_F]\beta} + 1} \right], \\ &= \frac{1}{N} \sum_k \left[\frac{1}{e^{(\alpha - \Delta\alpha/2) + 1}} - \frac{1}{e^{(\alpha + \Delta\alpha/2) + 1}} \right],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

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, podemos expresar,

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



Ordenamiento magnético, ferro- y antiferromagnetismo

Modelo de bandas para sistemas ferromagnéticos

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

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

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

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

Calculando la diferencia,

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

sustituyendo se obtiene para R ,

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

Ordenamiento magnético, ferro- y antiferromagnetismo

Modelo de bandas para sistemas ferromagnéticos

En el resultado 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 puede deducir de la expresión de $f(\mathbf{k})$,

$$f(\mathbf{k}) = \frac{1}{e^{(\tilde{E}(\mathbf{k}) - E_F)\beta} + 1},$$

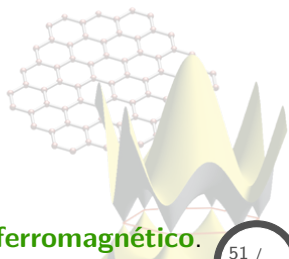
las siguientes relaciones,

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

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**.



Ordenamiento magnético, ferro- y antiferromagnetismo

Modelo de bandas para sistemas ferromagnéticos: criterio de Stoner

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

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

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

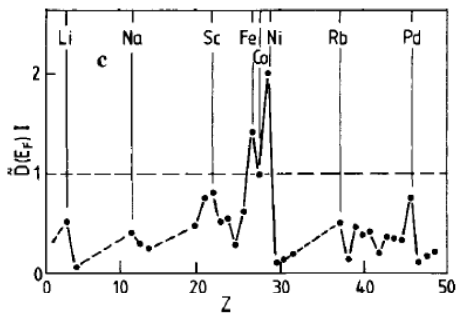
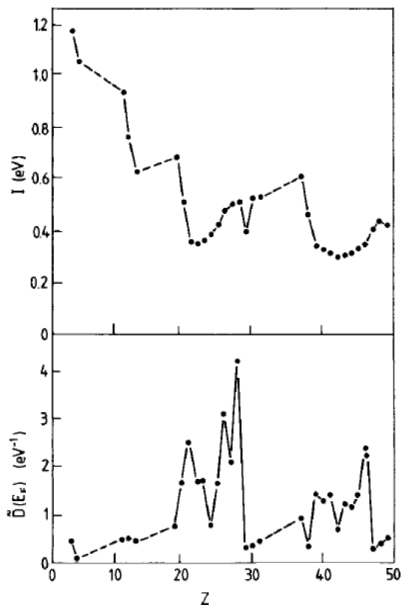
De las relaciones anteriores se obtiene que la condición para que el **ferromagnetismo** ocurra es,

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

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

Ordenamiento magnético, ferro- y antiferromagnetismo

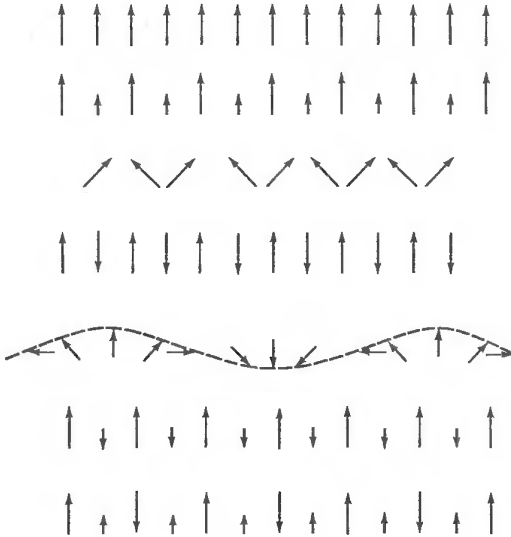
Modelo de bandas para sistemas ferromagnéticos: criterio de Stoner



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 del parámetro de Stoner I .

Ordenamiento magnético, ferro- y antiferromagnetismo

Estructuras magnéticas



Ferromagnetismo

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

Antiferromagnetismo

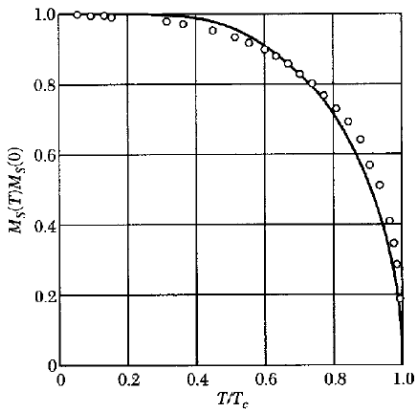
$$\sum_i \mathbf{M}_i = 0 \quad \forall \quad \mathbf{M}_i \neq 0.$$

Ferrimagnetismo

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

Ordenamiento magnético, ferro- y antiferromagnetismo

Propiedades en la transición magnética: magnetización



La **magnetización** $M(T)$ presenta un comportamiento decadente en función de la temperatura, caracterizada por una **temperatura de transición** entre el estado magnético y el estado paramagnético:

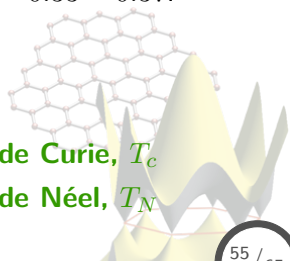
$$M(T) \sim (T_\alpha - T)^\beta,$$

en donde $\beta = 0.33 - 0.37$.

La temperatura de transición T_α es:

Ferro-, ferrimagnetos → **temperatura de Curie, T_c**

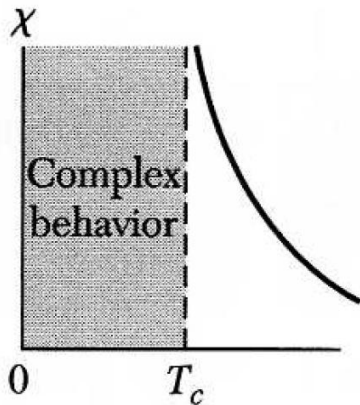
Antiferromagnetos → **temperatura de Néel, T_N**



Ordenamiento magnético, ferro- y antiferromagnetismo

Propiedades en la transición magnética: susceptibilidad

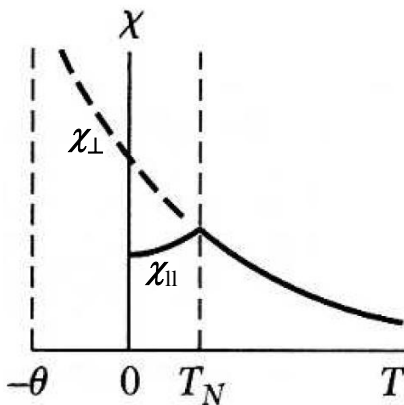
Ferromagnetismo



$$\chi = \frac{C}{T - T_c} \quad \forall \quad T > T_c,$$

lo cual se conoce como **ley de Curie-Weiss**.

Antiferromagnetismo

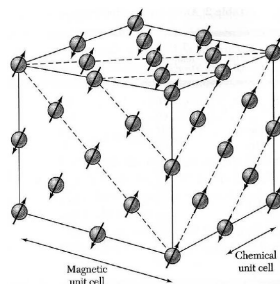
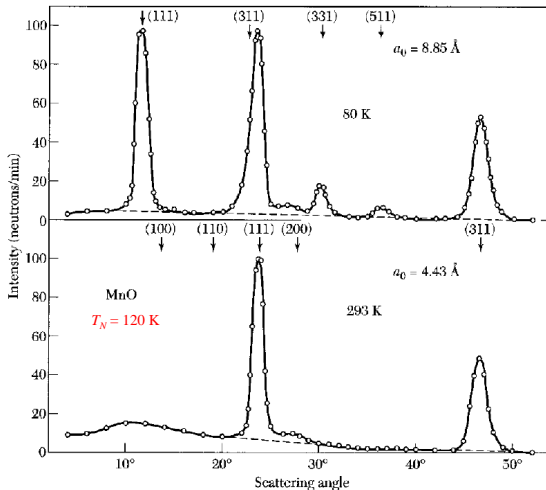


$$\chi = \frac{C}{T - \theta} \quad \forall \quad T > T_N.$$

Ordenamiento magnético, ferro- y antiferromagnetismo

Detección experimental de arreglos magnéticos

Dispersión Inelástica de Neutrones



Celda tipo NaCl

Ordenamiento magnético, ferro- y antiferromagnetismo

Cristales ferromagnéticos

Substance	Magnetization M_s , in gauss		$n_B(0\text{ K})$, per formula unit	Curie temperature, in K
	Room temperature	0 K		
Fe	1707	1740	2.22	1043
Co	1400	1446	1.72	1388
Ni	485	510	0.606	627
Gd	—	2060	7.63	292
Dy	—	2920	10.2	88
MnAs	670	870	3.4	318
MnBi	620	680	3.52	630
MnSb	710	—	3.5	587
CrO ₂	515	—	2.03	386
MnOFe ₂ O ₃	410	—	5.0	573
FeOFe ₂ O ₃	480	—	4.1	858
NiOFe ₂ O ₃	270	—	2.4	(858)
CuOFe ₂ O ₃	135	—	1.3	728
MgOFe ₂ O ₃	110	—	1.1	713
EuO	—	1920	6.8	69
Y ₃ Fe ₅ O ₁₂	130	200	5.0	560

Ordenamiento magnético, ferro- y antiferromagnetismo

Cristales antiferromagnéticos

Substance	Paramagnetic ion lattice	Transition temperature, T_N , in K	Curie-Weiss θ , in K	$\frac{\theta}{T_N}$	$\frac{\chi^{(0)}}{\chi(T_N)}$
MnO	fcc	116	610	5.3	$\frac{2}{3}$
MnS	fcc	160	528	3.3	0.82
MnTe	hex. layer	307	690	2.25	
MnF ₂	bc tetr.	67	82	1.24	0.76
FeF ₂	bc tetr.	79	117	1.48	0.72
FeCl ₂	hex. layer	24	48	2.0	<0.2
FeO	fcc	198	570	2.9	0.8
CoCl ₂	hex. layer	25	38.1	1.53	
CoO	fcc	291	330	1.14	
NiCl ₂	hex. layer	50	68.2	1.37	
NiO	fcc	525	~2000	~4	
Cr	bcc	308			

Ordenamiento magnético, ferro- y antiferromagnetismo

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

Considerando un set de iones magnéticos (con espines paralelos) en puntos de la red de Bravais \mathbf{R} con el Hamiltoniano,

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

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

en donde, recordemos:

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

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

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

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

Ordenamiento magnético, ferro- 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 términos de los operadores S_z y los de aniquilación y creación: S_- y S_+ :

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

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

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

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

Ordenamiento magnético, ferro- 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 del operador de creación:

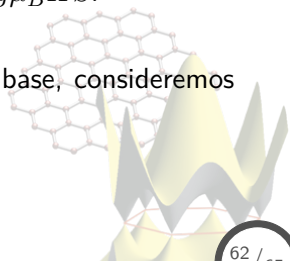
$$\mathbf{S}_+(\mathbf{R}) |S_z\rangle_{\mathbf{R}} = 0,$$

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

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

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

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



Ordenamiento magnético, ferro- y antiferromagnetismo

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

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

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

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

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

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

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

Ordenamiento magnético, ferro- y antiferromagnetismo

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

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

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

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.

Ordenamiento magnético, ferro- y antiferromagnetismo

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

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

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

en ausencia de campo magnético aplicado.

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

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

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