

Magnetismo I

Prof. Alberto Camjayi

Introducción

Magnetismo atómico

Hasta ahora, solo consideramos el efecto del campo magnético en metales (en la aproximación semiclásica) o en un gas de electrones independientes (niveles de Landau).

Por primera vez tendremos en cuenta los momentos magnéticos intrínsecos y repasaremos (con suerte) las propiedades magnéticas a nivel atómico y como se relacionan con la respuesta de los sólidos.

Sin embargo dejaremos para más adelante los efectos de las interacciones electrón-electrón y los consiguientes ordenamientos magnéticos.

Introducción

Repaso

La densidad de magnetización de un sistema con volumen V , se define como

$$M(H) = -\frac{1}{V} \frac{\partial F}{\partial H}$$

donde la energía libre de Helmholtz magnética esta dada por

$$e^{-\beta F} = \sum_n e^{-\beta E_n(H)}.$$

Por último la susceptibilidad es

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

Magnetismo atómico

Electrones ligados (átomo)

En presencia de un campo magnético *uniforme* el Hamiltoniano atómico se modifica de dos maneras. Por un lado, se modifica el momento canónico:

$$\mathbf{p} \rightarrow \mathbf{p} + \frac{e}{c} \mathbf{A}(\mathbf{r}), \quad (e > 0)$$

donde $\mathbf{A} = -\frac{1}{2} \mathbf{r} \times \mathbf{H}$ y $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$.

Por otro, se debe agregar un término de acoplamiento entre el espín del electrón y el campo externo: efecto Zeeman.

Ignoraremos por ser varios ordenes de magnitud inferior los efectos magnéticos del núcleo.

Magnetismo atómico

Energía cinética

El operador de energía cinética es ($\mathbf{H} = H\tilde{z}$):

$$\hat{T} = \frac{1}{2m} \sum_i \left[\hat{\mathbf{p}}_i + \frac{e}{c} \mathbf{A}(\hat{\mathbf{r}}_i) \right]^2 = \frac{1}{2m} \sum_i \left[\hat{\mathbf{p}}_i - \frac{e}{2c} \hat{\mathbf{r}}_i \times \mathbf{H} \right]^2$$

$$= \frac{1}{2m} \sum_i \hat{\mathbf{p}}_i^2 - \frac{e}{2mc} \sum_i \hat{\mathbf{p}}_i \cdot (\hat{\mathbf{r}}_i \times \mathbf{H}) + \frac{1}{2m} \sum_i \frac{e^2}{4c^2} (\hat{\mathbf{r}}_i \times \mathbf{H})^2$$

$$= \hat{T}_0 + \frac{e\hbar}{2mc} \mathbf{H} \cdot \sum_i \frac{\hat{\mathbf{r}}_i \times \hat{\mathbf{p}}_i}{\hbar} + \frac{e^2}{8mc^2} H^2 \sum_i (\hat{\mathbf{r}}_i \times \tilde{z})^2$$

$$= \hat{T}_0 + \mu_B \mathbf{H} \cdot \hat{\mathbf{L}} + \frac{e^2}{8mc^2} H^2 \sum_i (\hat{x}_i^2 + \hat{y}_i^2)$$

Magnetismo atómico

Teorema de Bohr – von Leeuwen

Si tratamos el hamiltoniano en su versión clásica, la mecánica estadística nos prueba que en equilibrio la magnetización **¡siempre es cero!** Efectivamente, como:

$$e^{-\beta F} = \int_{-\infty}^{\infty} \prod_i dr_i d\mathbf{p}_i \exp[-\beta H(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N; \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N)]$$

y el hamiltoniano es cuadrático en los momentos, el reemplazo

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

puede ser absorbido haciendo un corrimiento en las variables de integración.

Magnetismo atómico

Hamiltoniano

Sumando la energía cinética y el término de Zeeman, obtenemos el hamiltoniano total:

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{T}_0 + \mu_B (\hat{\mathbf{L}} + g_0 \hat{\mathbf{S}}) \cdot \mathbf{H} + \frac{e^2}{8mc^2} H^2 \sum_i (\hat{x}_i^2 + \hat{y}_i^2)$$

donde $g_0 \approx 2$ y $\hat{\mathbf{S}} = \sum_i \hat{\mathbf{S}}_i$.

Nota: en general $[\hat{\mathbf{p}}, \mathbf{A}(\hat{\mathbf{r}})] \neq 0$.

$$[\hat{\mathbf{p}}, \mathbf{A}(\hat{\mathbf{r}})] = -i\hbar \nabla \cdot \mathbf{A} = 0 \text{ en el gauge elegido.}$$

Magnetismo atómico

Perturbaciones

Sumando la energía cinética y el término de Zeeman, obtenemos el hamiltoniano total:

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{T}_0 + \mu_B (\hat{\mathbf{L}} + g_0 \hat{\mathbf{S}}) \cdot \mathbf{H} + \frac{e^2}{8mc^2} H^2 \sum_i (\hat{x}_i^2 + \hat{y}_i^2)$$

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{T}_0 + \Delta\hat{\mathcal{H}}$$

El segundo término, incluso con los campos más intensos obtenidos en laboratorios, es perturbativo comparado con las energías atómicas.

Para obtener la susceptibilidad, necesitamos la energía hasta por lo menos segundo orden.

Magnetismo atómico

Perturbaciones

Utilizando teoría de perturbaciones a segundo orden,

$$E_n \approx E_n^0 + \langle n | \Delta \hat{\mathcal{H}} | n \rangle + \sum_{n \neq n'} \frac{|\langle n | \Delta \hat{\mathcal{H}} | n' \rangle|^2}{E_n^0 - E_{n'}^0}$$

y quedándonos a segundo orden en el campo magnético:

$$\Delta E_n = \mu_B \mathbf{H} \cdot \langle n | \hat{\mathbf{L}} + g_0 \hat{\mathbf{S}} | n \rangle + \sum_{n \neq n'} \frac{|\langle n | \mu_B \mathbf{H} \cdot (\hat{\mathbf{L}} + g_0 \hat{\mathbf{S}}) | n' \rangle|^2}{E_n^0 - E_{n'}^0}$$
$$+ \frac{e^2}{8mc^2} H^2 \langle n | \sum_i (\hat{x}_i^2 + \hat{y}_i^2) | n \rangle$$

Magnetismo atómico

Ordenes de magnitud

El primer término es el dominante:

$$\mu_B \mathbf{H} \cdot \langle n | \hat{\mathbf{L}} + g_0 \hat{\mathbf{S}} | n \rangle \sim \mu_B H \mathcal{O}(1) \sim \mathcal{O}(\mu_B H)$$

Con campos grandes ~ 1 Tesla, este término es $\sim 10^{-4}$ eV.

El último término es mucho más pequeño:

$$\frac{e^2}{8mc^2} H^2 \langle n | \sum_i (\hat{x}_i^2 + \hat{y}_i^2) | n \rangle \sim 10^{-5} \mathcal{O}(\mu_B H).$$

Magnetismo atómico

Diamagnetismo de Larmor

El caso más sencillo para analizar es el de un ión con todas sus capas electrónicas completas. En este caso, el momento angular y de espín es cero en el estado fundamental $|0\rangle$.

$$\hat{\mathbf{J}}|0\rangle = \hat{\mathbf{L}}|0\rangle = \hat{\mathbf{S}}|0\rangle = 0$$

Por lo tanto, solo el tercer término contribuye al corrimiento de la energía fundamental:

$$\begin{aligned}\Delta E_0 &= \frac{e^2}{8mc^2} H^2 \langle 0 | \sum_i (\hat{x}_i^2 + \hat{y}_i^2) | 0 \rangle \\ &= \frac{e^2}{12mc^2} H^2 \langle 0 | \sum_i \hat{r}_i^2 | 0 \rangle\end{aligned}$$

Magnetismo atómico

Diamagnetismo de Larmor

El caso más sencillo para analizar es el de un ión con todas sus capas electrónicas completas. En este caso, el momento angular y de espín es cero en el estado fundamental $|0\rangle$.

$$\hat{\mathbf{J}}|0\rangle = \hat{\mathbf{L}}|0\rangle = \hat{\mathbf{S}}|0\rangle = 0$$

Por lo tanto, solo el tercer término contribuye al corrimiento de la energía fundamental:

$$\Delta E_0 = \frac{e^2}{8mc^2} H^2 \langle 0 | \sum_i (\hat{x}_i^2 + \hat{y}_i^2) | 0 \rangle$$

Usamos simetría esférica

$$= \frac{e^2}{12mc^2} H^2 \langle 0 | \sum_i \hat{r}_i^2 | 0 \rangle$$

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

Magnetismo atómico

Diamagnetismo de Larmor

Salvo a muy alta temperatura, solo el fundamental estará ocupado y por lo tanto, para un sólido compuesto por este tipo de iones, la susceptibilidad es:

$$\chi = -\frac{N}{V} \frac{\partial^2 \Delta E_0}{\partial H^2} = -\frac{e^2}{6mc^2} \frac{N}{V} \langle 0 | \sum_i \hat{r}_i^2 | 0 \rangle$$

Es convencional definir el valor medio del radio al cuadrado

$$\langle r^2 \rangle = \sum_i \frac{1}{Z_i} \langle 0 | r_i^2 | 0 \rangle,$$

con Z_i el número de electrones en el ión.

Magnetismo atómico

Diamagnetismo de Larmor

Salvo a muy alta temperatura, solo el fundamental estará ocupado y por lo tanto, para un sólido compuesto por este tipo de iones, la susceptibilidad es:

$$\chi = -\frac{N}{V} \frac{\partial^2 \Delta E_0}{\partial H^2} = -\frac{e^2}{6mc^2} \frac{N}{V} \langle 0 | \sum_i \hat{r}_i^2 | 0 \rangle$$
$$= -Z_i \frac{e^2}{6mc^2} \frac{N}{V} \langle \hat{r}^2 \rangle$$

Magnetismo atómico

Capas parcialmente llenas. Reglas de Hund

Las reglas de Hund establecen el orden de llenado de las capas, desde estados de menor a mayor energía. Son consecuencia directa de las interacciones electrón-electrón y electrón-núcleo.

De todos los estados posibles, $2\ell(\ell + 1)$, los electrones “eligen” según estas reglas:

- Primera regla: maximizar el espín total.
- Segunda regla: maximizar el momento angular total.
- Tercera regla: dados L y S definido por las reglas anteriores

$$\begin{cases} J = |L - S| & \text{si } n \leq (2\ell + 1) \\ J = L + S & \text{si } n \geq (2\ell + 1) \end{cases}$$

Magnetismo atómico

Capas parcialmente llenas. Reglas de Hund

GROUND STATES OF IONS WITH PARTIALLY FILLED *d*- OR *f*-SHELLS,
AS CONSTRUCTED FROM HUND'S RULES^a

<i>d</i> -shell (<i>l</i> = 2)						<i>S</i>	<i>L</i> = $\sum l_z$	<i>J</i>	SYMBOL	
<i>n</i>	<i>l_z</i> = 2,	1,	0,	-1,	-2					
1	↓					1/2	2	3/2	$J = L - S $	${}^2D_{3/2}$
2	↓	↓				1	3	2		3F_2
3	↓	↓	↓			3/2	3	3/2		${}^4F_{3/2}$
4	↓	↓	↓	↓		2	2	0		5D_0
5	↓	↓	↓	↓	↓	5/2	0	5/2		${}^6S_{5/2}$
6	↑↓	↑	↑	↑	↑	2	2	4	$J = L + S$	5D_4
7	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	3/2	3	9/2		${}^4F_{9/2}$
8	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	1	3	4		3F_4
9	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	1/2	2	5/2		${}^2D_{5/2}$
10	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	0	0	0		1S_0

Magnetismo atómico

Capas parcialmente llenas. Reglas de Hund

<i>f</i> -shell (<i>l</i> = 3)							<i>S</i>	<i>L</i> = $\sum l_z$	<i>J</i>			
<i>n</i>	<i>l_z</i> = 3,	2,	1,	0,	-1,	-2,					-3	
1	↓							1/2	3	5/2	} <i>J</i> = <i>L</i> - <i>S</i>	² <i>F</i> _{5/2}
2	↓	↓						1	5	4		³ <i>H</i> ₄
3	↓	↓	↓					3/2	6	9/2		⁴ <i>I</i> _{9/2}
4	↓	↓	↓	↓				2	6	4		⁵ <i>I</i> ₄
5	↓	↓	↓	↓	↓			5/2	5	5/2		⁶ <i>H</i> _{5/2}
6	↓	↓	↓	↓	↓	↓		3	3	0		⁷ <i>F</i> ₀
7	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	7/2	0	7/2		⁸ <i>S</i> _{7/2}
8	↑↓	↑	↑	↑	↑	↑	↑	3	3	6	} <i>J</i> = <i>L</i> + <i>S</i>	⁷ <i>F</i> ₆
9	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	↑	↑	5/2	5	15/2		⁶ <i>H</i> _{15/2}
10	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	↑	2	6	8		⁵ <i>I</i> ₈
11	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	3/2	6	15/2		⁴ <i>I</i> _{15/2}
12	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	1	5	6		³ <i>H</i> ₆
13	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	1/2	3	7/2		² <i>F</i> _{7/2}
14	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	0	0	0		¹ <i>S</i> ₀

^a↑ = spin 1/2; ↓ = spin -1/2.

Magnetismo atómico

Capas parcialmente llenas. Paramagnetismo.

Caso $J = 0$ (llenado mitad, menos uno)

En este caso, nuevamente el primer término se anula, pero no el segundo. El estado fundamental es no degenerado.

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

Magnetismo atómico

Capas parcialmente llenas. Paramagnetismo.

Caso $J = 0$ (llenado mitad, menos uno)

Si tenemos N de esos iones la susceptibilidad resulta

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

Magnetismo atómico

Capas parcialmente llenas. Paramagnetismo.

Caso $J = 0$ (llenado mitad, menos uno)

Si tenemos N de esos iones la susceptibilidad resulta

$$\chi = -\frac{N}{V} \frac{\partial^2 E_0}{\partial H^2} =$$
$$= -\frac{N}{V} \left[\underbrace{\frac{e^2}{4mc^2} \langle 0 | \sum_i (\hat{x}_i^2 + \hat{y}_i^2) | 0 \rangle}_{\text{Larmor}} - \underbrace{2\mu_B^2 \sum_n \frac{|\langle 0 | \hat{L}_z + g_0 \hat{S}_z | n \rangle|^2}{E_n - E_0}}_{\text{van Vleck}} \right]$$

Es una competencia entre el término diamagnético y paramagnético. Siempre suponiendo ocupado solo el fundamental.

Magnetismo atómico

Capas parcialmente llenas. Paramagnetismo.

Caso $J \neq 0$ (la mayoría de los casos)

En este caso, el primer término no se anula y domina por varios ordenes de magnitud la respuesta del sistema, por lo tanto ignoraremos el resto. El estado fundamental tiene una degeneración $2(j + 1)$, por lo tanto debemos diagonalizar la matriz:

$$\langle JLSJ_z | \hat{L}_z + g_0 \hat{S}_z | JLSJ'_z \rangle$$

Magnetismo atómico

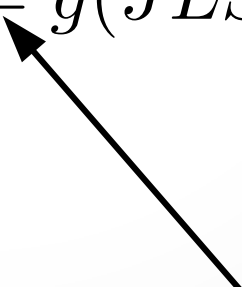
Capas parcialmente llenas. Paramagnetismo.

Caso $J \neq 0$ (la mayoría de los casos)

En este caso, el primer término no se anula y domina por varios ordenes de magnitud la respuesta del sistema, por lo tanto ignoraremos el resto. El estado fundamental tiene una degeneración $2(j + 1)$, por lo tanto debemos diagonalizar la matriz:

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

Wigner – Eckart



Magnetismo atómico

Capas parcialmente llenas. Paramagnetismo.

Caso $J \neq 0$ (la mayoría de los casos)

En este caso, el primer término no se anula y domina por varios ordenes de magnitud la respuesta del sistema, por lo tanto ignoraremos el resto. El estado fundamental tiene una degeneración $2(j + 1)$, por lo tanto debemos diagonalizar la matriz:

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

y el factor g de Landé es

$$g(JLS) = \frac{3}{2} + \frac{1}{2} \frac{s(s + 1) - \ell(\ell + 1)}{j(j + 1)}.$$

Magnetismo atómico

Capas parcialmente llenas. Paramagnetismo.

Ley de Curie

Si solo los $2(j + 1)$ estados del fundamental están ocupados térmicamente, entonces la energía libre es

$$e^{-\beta F} = \sum_{J_z=-J}^J e^{-\beta \gamma H J_z}, \text{ con } \gamma = \mu_B g(JLS),$$

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

Magnetismo atómico

Capas parcialmente llenas. Paramagnetismo.

Ley de Curie

Tomando la derivada respecto del campo, se obtiene la magnetización

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

donde la función de Brillouin está definida como

$$B_J(x) = \frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{2J+1}{2J}x\right) - \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{1}{2J}x\right)$$

Magnetismo atómico

Capas parcialmente llenas. Paramagnetismo.

Ley de Curie

En el límite $\gamma H \ll k_B T$ ($x \ll 1$) la susceptibilidad toma una forma sencilla:

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

La ley de Curie es válida incluso más allá del caso de iones libres. La mayoría de los cristales aislantes de elementos con capas parcialmente llenas la siguen (aunque la constante es diferente).

Magnetismo atómico

Metales. Paramagnetismo de Pauli.

Hasta ahora consideramos electrones localizados en los iones. En la aproximación de electrones independientes, la respuesta magnética esta dada por el momento angular orbital (diamagnetismo de Landau, que vimos anteriormente) y el momento intrínseco de espín.

Los electrones con espín paralelo (antiparalelo) al campo aumentan (disminuyen) su energía en $\mu_B H$

Además ambos tipos de electrones contribuyen con $\mp \frac{\mu}{V}$ a la densidad de magnetización.

Magnetismo atómico

Metales. Paramagnetismo de Pauli.

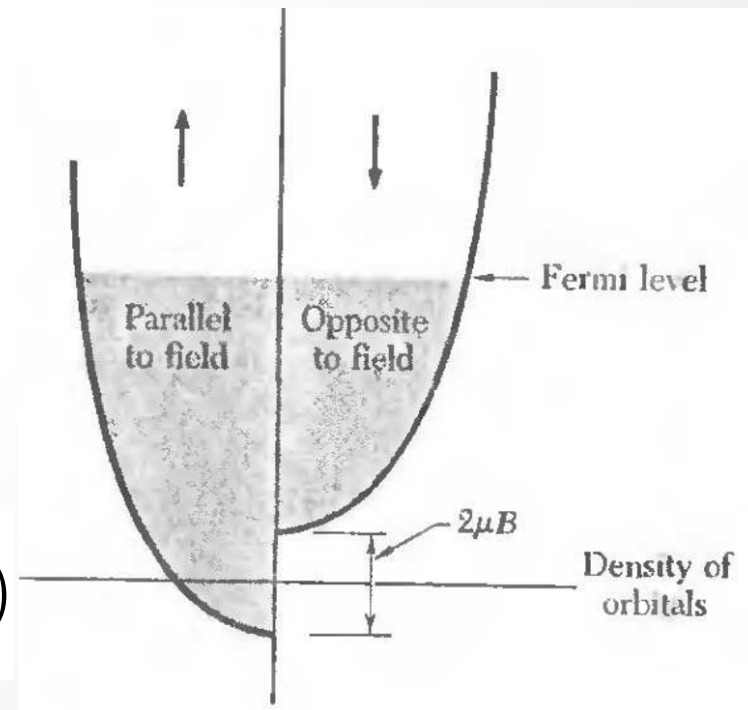
Por lo tanto, la densidad de magnetización, si n_{\pm} es el número de electrones por unidad de volumen con espín paralelo (+) y antiparalelo (-):

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

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

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

$$n_{\pm} = \int d\varepsilon g_{\pm}(\varepsilon) f(\varepsilon)$$



Magnetismo atómico

Metales. Paramagnetismo de Pauli.

Como en metales $\mu_B H \ll \varepsilon_F$:

$$g_{\pm}(\varepsilon) \approx \frac{1}{2}g(\varepsilon) \mp \frac{1}{2}\mu_B H g'(\varepsilon)$$

$$\implies n_{\pm} = \frac{1}{2}n \mp \frac{1}{2}\mu_B H \int d\varepsilon g'(\varepsilon) f(\varepsilon)$$

$$M = \mu_B^2 H \int d\varepsilon g'(\varepsilon) f(\varepsilon) = \mu_B^2 H \int d\varepsilon g(\varepsilon) \left(-\frac{\partial f}{\partial \varepsilon} \right)$$

Magnetismo atómico

Metales. Paramagnetismo de Pauli.

A baja temperatura $T \ll T_F$ las expresiones se simplifican

$$M = \mu_B^2 H g(\varepsilon_F)$$

y la susceptibilidad paramagnética de Pauli es $\chi = \mu_B^2 g(\varepsilon_F)$.

A diferencia de la susceptibilidad de Curie, la de Pauli no depende de la temperatura y, además, es mucho más pequeña. Esto se debe a que el principio de exclusión es mucho más efectivo que las fluctuaciones térmicas en suprimir la tendencia a alinearse de los espines.

En general no compara bien con valores experimentales.

Fin de la clase

¡Muchas gracias!