

## 11 Propriedades magnéticas dos sólidos

Durante todo o curso, ou quase, consideramos a matéria condensada sob a perspectiva do elétron não-interagente. Nessa aproximação, calculamos os estados eletrônicos do sólido cristalino, encontrando a estrutura de bandas. Mesmo que sabendo de suas limitações, discutimos os estados excitados do sólido cristalino nessa aproximação. Isso nos permitiu discutir o efeito de campos externos, campo elétrico estático e campo eletromagnético oscilante - luz -, estudando as propriedades de transporte e ópticas do sólido cristalino. Embora tenhamos considerado esses casos em aproximações e situações simples, os limites da aproximação do elétron não-interagente já começaram a aparecer. Além da aproximação do elétron independente, desprezamos os efeitos de correntes em circuitos fechados. Vamos agora considerar esses efeitos. Na verdade, o que queremos estudar é o magnetismo dos sólidos, no caso, limitando-nos aos sólidos cristalinos (por falta de tempo para considerar outros sistemas condensados). Nessa discussão, ficará evidenciado as limitações da aproximação do elétron independente, sendo necessário considerar a interação elétron-elétron para explicar os fenômenos magnéticos mais significativos.

Por absoluta falta de tempo, essa parte do curso fará apenas uma revisão dos principais aspectos do magnetismo em sólidos. Em particular, vamos a) discutir as propriedades magnéticas para elétrons independentes (diamagnetismo e paramagnetismo), b) as limitações clássicas e c) a origem da ordem magnética (ferromagnetismo e antiferromagnetismo). Mais uma vez, e mantendo a consistência das notas do curso, utilizaremos as unidades em C.G.S. Muita atenção deve ser feita quando utilizando outro sistema de unidades.

Boa parte do que discutiremos aqui está no livro texto do Ibach&Luth (ref. 2). O Ashcroft&Mermin (ref. 5) apresenta uma boa e sintética discussão do assunto e o Marder (ref. 1) apresenta o tema com maiores detalhes. O livro do Blundell (ref. 3) da Série Oxford discute amplamente as propriedades magnéticas sem no entanto exigir muita complexidade matemática. Para uma análise mais detalhada, recomenda-se o livro do Mattis (ref. 4).

### 11.1 Momentos de dipolo magnéticos

Vamos inicialmente definir as grandezas envolvidas:

$$\begin{aligned}\vec{H} &\equiv \text{campo magnético externo} \\ \vec{B} &\equiv \text{indução magnética} \\ \vec{M} &\equiv \text{magnetização (densidade de)}\end{aligned}$$

O objeto fundamental para nosso estudo é o *momento magnético*. O sólido possui um conjunto de momentos de dipolos magnéticos,  $\vec{m}$ , e a magnetização é definida como a *densidade de momentos de dipolos magnéticos*:

$$\vec{M} = \vec{m} \frac{N}{V} \quad (1)$$

Vamos inicialmente analisar o que acontece com as equações de Maxwell nesse contexto. Os momentos magnéticos produzem uma corrente que pode ser escrita na forma,

$$\vec{j}_{mag} = c \vec{\nabla} \times \vec{M} \quad (2)$$

Definindo,

$$\vec{H} = \vec{B} - 4\pi \vec{M} \quad (3)$$

e separando a corrente devido aos momentos magnéticos das outras correntes, temos,

$$\begin{aligned}\vec{\nabla} \times \vec{B} &= \frac{4\pi \vec{j}_{mag}}{c} + \frac{4\pi \vec{j}_b}{c} + \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \\ &= 4\pi \vec{\nabla} \times \vec{M} + \frac{4\pi \vec{j}_b}{c} + \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \\ \Rightarrow \vec{\nabla} \times \vec{H} &= \frac{4\pi \vec{j}_b}{c} + \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{D}}{\partial t}\end{aligned} \quad (4)$$

As demais equações de Maxwell permanecem as mesmas, com  $\vec{B}$ , como discutimos anteriormente. Para um meio magnético linear, a relação entre a indução magnética  $\vec{B}$  e o campo magnético  $\vec{H}$  é,

$$\vec{B} = \mu \vec{H} \quad (5)$$

onde  $\mu$  é a *permeabilidade magnética*. O material será chamado de *paramagnético* se  $\mu > 1$  e *diamagnético* se  $\mu < 1$ . Definimos a *susceptibilidade magnética*  $\chi$  como sendo,

$$\bar{\chi} = \frac{\partial \vec{M}}{\partial \vec{H}} \quad (6)$$

onde  $\bar{\chi}$  é um tensor. Aqui, para todos os efeitos práticos, vamos considerar o caso de redes cúbicas, quando  $m\bar{\chi}$  comporta-se como um escalar. Quando a resposta magnética é linear,  $4\pi\chi = \mu - 1$ , os materiais paramagnéticos têm  $\chi > 0$  e os diamagnéticos  $\chi < 0$ . Ou seja, no primeiro caso, a magnetização ocorre no mesmo sentido do campo externo aplicado enquanto que os diamagnéticos “reagem” contra o campo.

Vamos fazer ainda uma ressalva em relação ao sistema de coordenadas utilizado.  $\chi$  não possui dimensões nem no sistema CGS nem no sistema internacional (SI) ou MKS. No entanto, a susceptibilidade no sistema SI é definida por um fator  $4\pi$  maior que no sistema CGS.

Examinemos agora os momentos magnéticos  $\vec{M}$  sob o ponto de vista de correntes fechadas. Nessa descrição, o momento de dipolo magnético escreve-se,

$$\vec{m} = \int d\vec{r} \frac{1}{2c} \vec{r} \times \vec{j}(\vec{r}) \quad (7)$$

A força de Lorentz atuando em qualquer distribuição de corrente é,

$$\vec{F} = \frac{1}{c} \int d\vec{r} \vec{j}(\vec{r}) \times \vec{B}(\vec{r}) \quad (8)$$

Vamos assumir que a distribuição de corrente  $\vec{j}$  forma um circuito fechado e anula-se exceto na vizinhança de algum ponto, por exemplo, a origem. Nesse caso, podemos expandir a indução magnética em série de Taylor em torno desse ponto,

$$\begin{aligned} \vec{F} &= \frac{1}{c} \int d\vec{j}(\vec{r}) \times [\vec{B}(0) + (\vec{r} \cdot \vec{\nabla})\vec{B}(0) + \dots] \\ &= 0 + (\vec{m} \times \vec{\nabla}) \times \vec{B} \\ &= \vec{\nabla}(\vec{m} \cdot \vec{B}) \\ \Rightarrow U &= -\vec{m} \cdot \vec{B} \end{aligned} \quad (9)$$

onde  $U$  é a energia potencial do dipolo na presença de um campo magnético.

O resultado indica que os dipolos magnéticos tendem a se alinhar com o campo para minimizar a energia, o que sugere que *todos* os sólidos seriam paramagnéticos. A situação real é mais complexa, uma vez que foi desprezado aqui a energia necessária para manter constante a corrente passando pelo dipolo enquanto que esse orienta-se no campo externo. De fato, como veremos mais adiante, uma carga livre circulando na presença do campo magnético apresenta propriedades diamagnéticas que tem sua origem no

A resposta magnética depende dos momentos de dipolo magnéticos os quais podem ser permanentes ou induzidos em resposta aos campos aplicados. Veremos também que uma descrição clássica é impossível, necessitando que efeitos quânticos fixem os circuitos das correntes internas. Com isso, os momentos magnéticos permanentes alinham-se com o campo, criando um efeito paramagnético com  $\mu > 1$ , enquanto que a contribuição devido às órbitas circulares induzem um efeito diamagnético, com  $\mu < 1$ .

Antes de avançarmos nesses efeitos, vamos discutir a origem dos momentos de dipolos magnéticos permanentes. Esses podem ter origem no *momento angular orbital* e no *spin dos elétrons*. Para o primeiro caso, temos,

$$\vec{m} = -\frac{e}{2mc} \sum_i \vec{r}_i \times \vec{p}_i = -\mu_B \vec{L} \quad (10)$$

onde a somatória é feita sobre todos os elétrons do átomo,  $\hbar\vec{L} = \sum_i \vec{r}_i \times \vec{p}_i$  é o momento angular e  $\mu_B (= e/2mc)$  é o *magnetão de Bohr*, cujo valor é  $\mu_B = 9,27 \times 10^{-21} \text{erg.G}^{-1}$ . O sinal negativo tem origem na carga negativa do elétron ( $e > 0$ ), ou seja, a corrente elétrica tem o sentido oposto da corrente da partícula. Além desse momento de dipolo, temos também o momento de dipolo magnético devido ao spin,

$$\vec{m} = \mu_B g_0 \sum_i \vec{s}_i = \mu_B g_0 \vec{S} \quad (11)$$

$g_0$  é o fator  $g$  eletrônico ( $g = 2,0023$ ) e  $\vec{s}_i$  é o spin do elétron.

## 11.2 Magnetismo clássico

Antes de discutirmos as propriedades magnéticas, vamos analisar o problema sob o ponto de vista puramente clássico. Obviamente, desconsideramos o spin, uma vez que esse efeito é puramente quântico. Para uma partícula movendo-se com velocidade  $\vec{v}$  na presença de campos elétricos e magnéticos  $\vec{E}$  e  $\vec{B}$ , a força exercida sobre a mesma é a força de Lorentz,

$$\vec{F} = q(\vec{E} + \frac{1}{c} \vec{v} \times \vec{B}) \quad (12)$$

Utilizando  $\vec{F} = m d\vec{r}/dt$ ,  $\vec{B} = \vec{\nabla} \times \vec{A}$  e  $\vec{E} = -\vec{\nabla}V - (1/c)\partial\vec{A}/\partial t$ , onde  $V$  é o potencial elétrico e  $\vec{A}$  é o vetor potencia magnético. Temos então,

$$m \frac{d\vec{v}}{dt} = -q\vec{\nabla}V - \frac{q}{c} \frac{\partial\vec{A}}{\partial t} + \frac{q}{c} \vec{v} \times (\vec{\nabla} \times \vec{A}) \quad (13)$$

Utilizando,

$$\vec{v} \times (\vec{\nabla} \times \vec{A}) = \vec{\nabla}(\vec{v} \cdot \vec{A}) - (\vec{v} \cdot \vec{\nabla})\vec{A} \quad (14)$$

temos,

$$m \frac{d\vec{r}}{dt} + \frac{q}{c} \left( \frac{\partial\vec{A}}{\partial t} + (\vec{v} \cdot \vec{\nabla})\vec{A} \right) = -q\vec{\nabla}(V - \frac{1}{c} \vec{v} \cdot \vec{A}) \quad (15)$$

$m d\vec{r}/dt$  é a força da partícula carregada medida no sistema de coordenadas que move-se com a partícula.  $\partial\vec{A}/\partial t$  mede a taxa de variação de  $\vec{A}$  em um ponto fixo do espaço. Podemos escrever então,

$$\frac{d}{dt} (m\vec{v} + \frac{q}{c} \vec{A}) = -q\vec{\nabla}(V - \frac{1}{c} \vec{v} \cdot \vec{A}) \quad (16)$$

onde,

$$\frac{d\vec{A}}{dt} = \frac{\partial\vec{A}}{\partial t} + (\vec{v} \cdot \vec{\nabla})\vec{A} \quad (17)$$

onde  $d\vec{A}/dt$  mede a taxa de variação de  $\vec{A}$  na posição da partícula que está se movendo. A equação 16 apresenta-se como a segunda lei de Newton. Podemos então definir o *momento canônico*

$$\vec{p} = m\vec{v} + \frac{q}{c} \vec{A} \quad (18)$$

e o momento linear deve ser alterado nas equações dinâmicas da forma

$$\vec{p} \longrightarrow \vec{p} - \frac{q}{c} \vec{A} = \vec{p} + \frac{e}{c} \vec{A} \text{ (para o elétron)} \quad (19)$$

A energia cinética continua sendo  $mv^2/2$  e, em termos do momento canônico, fica  $(\vec{p} - \frac{q}{c} \vec{A})^2/2m$ .

Vamos calcular agora o momento magnético do sólido clássico. Vimos pela eq. 9 que o momento magnético é proporcional a taxa de variação da energia quando aplicamos o campo magnético. Pela força de Lorentz, eq. 12, o campo magnético produz forças nas partículas carregadas a qual é perpendicular ao movimento da partícula, i.e., suas velocidades. Consequentemente, nenhum trabalho é realizado no sistema pela introdução

do campo magnético, isto é, sua energia não pode variar com o campo magnético. Se a energia não depende do campo magnético, não pode haver magnetização.

Uma outra forma de apresentarmos o resultado, é por meio do *teorema de Bohr-van Leeuwen*, o qual estabelece que um **sistema clássico não apresenta magnetização em equilíbrio térmico**. Para verificarmos isso, consideremos a função de partição  $Z$  para um sistema de  $N$  partículas com carga  $q$ :

$$Z \propto \int \int \dots \int \exp(-\beta \varepsilon(\{\vec{r}_i, \vec{p}_i\})) d\vec{r}_1 d\vec{p}_1 \dots d\vec{r}_N d\vec{p}_N \quad (20)$$

Vimos que o efeito do campo magnético é alterar o momento de cada partícula pela quantidade  $(q/c)\vec{A}$ . Para isso, substituímos em 20  $\vec{p}_i \rightarrow \vec{p}_i - q\vec{A}$ . Como os limites da integração no momento são  $(-\infty, \infty)$ , a variação de momento pode ser absorvida simplesmente alterando a origem do momento na integração. Com isso, a função de partição não depende do campo magnético e, portanto, a energia livre ( $F = -k_B T \log Z$ ) também não depende, o que implica que **a magnetização no sistema clássico deve ser nula**.

Vamos analisar esse resultado sob o ponto de vista dinâmico. Sabemos que, na presença do campo magnético, as partículas carregadas vão mover-se classicamente em órbitas ciclotrônicas. Esse movimento constitui-se em uma corrente em circuito fechado, devendo gerar um momento de dipolo magnético e, portanto, uma magnetização no sistema. Como o sentido dessas órbitas é sempre o mesmo, determinado pela carga da partícula e pelo sentido do campo, esses momentos de dipolo magnéticos devem somar-se (o raio da órbita depende da velocidade da partícula) criando um momento magnético (ver fig. 1). Para entendermos o que acontece no sistema, consideremos a fig. 2. Nela, estão representados também as órbitas ciclotrônicas das bordas. Quando o elétron está próximo da borda, seu movimento circular o leva a ricochetear na borda, impedindo de fechar sua órbita. Como consequência, os elétrons realizam um movimento em sentido oposto ao da órbita ciclotrônica, *fechando* sua órbita efetiva na medida que percorrem toda a superfície que determina o sólido. Essas órbitas produzem um momento de dipolo magnético em sentido oposto das órbitas inteiramente contidas no sólido (*órbitas do bulk*). Se fizermos o cálculo, ocorre um cancelamento exato dos momentos de dipolo, produzindo um momento magnético total nulo.

Concluimos, portanto, que não existe magnetização para um sistema clássico. Para explicarmos as propriedades magnéticas dos sólidos é necessário utilizarmos a mecânica quântica desde o princípio.

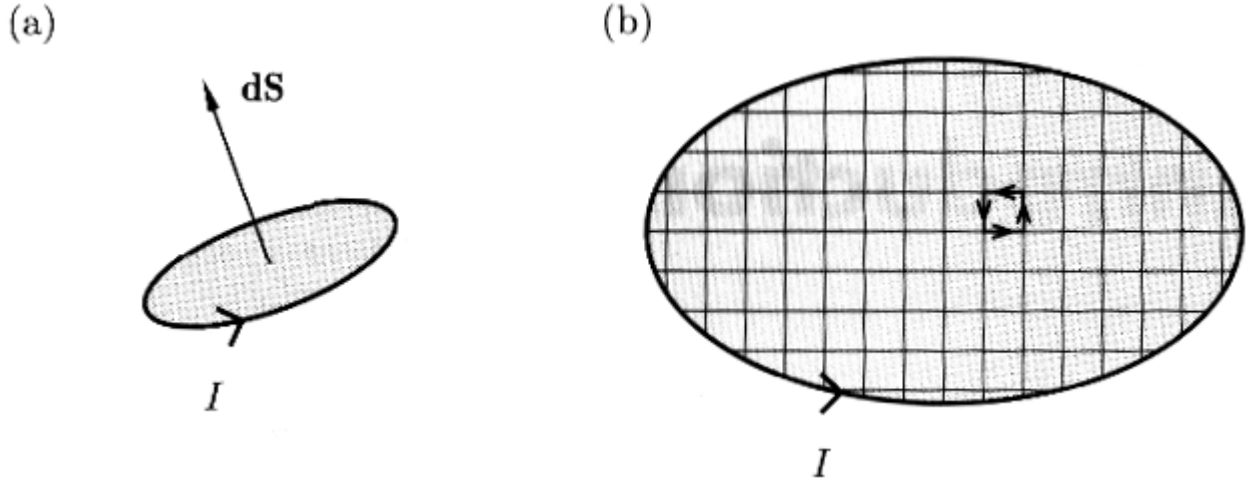


Figure 1: Representação esquemática da formação de um (b) momento magnético a partir da soma dos vários (a) momentos de dipolo magnéticos originados por correntes em circuito fechado. (Extraído do Blundell, ref. 3).

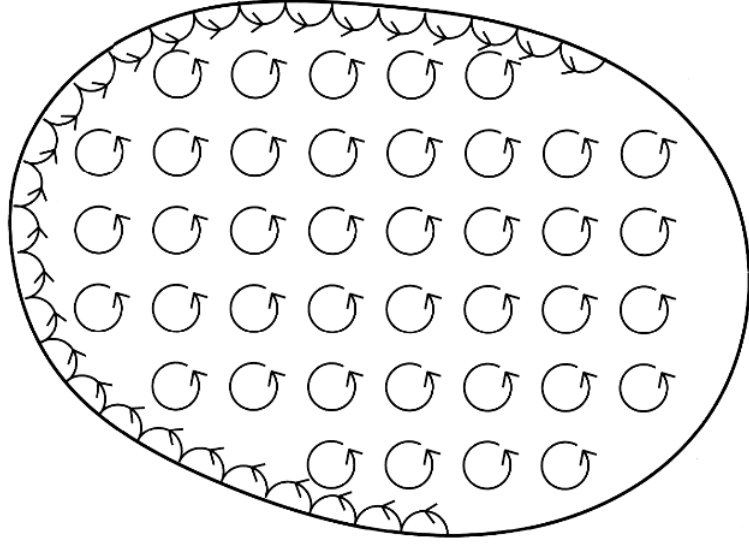


Figure 2: Representação esquemática das órbitas ciclotrônicas clássicas na presença de um campo magnético incluindo as órbitas de borda. Na realidade, as órbitas dos elétrons são de vários tamanho, dependendo da velocidade de cada elétron as quais dependem da distribuição das mesmas que é uma função da temperatura do sistema. Isso não altera o resultado de uma magnetização nula (Extraído do Blundell, ref. 3).

### 11.3 Magnetismo do elétron independente

Vamos inicialmente analisar as propriedades magnéticas do sistema condensado que podem ser descritas na aproximação do elétron independente. Mais uma vez, podemos imaginar que temos efeitos associados aos elétrons que estão fortemente ligados aos átomos e efeitos associados aos elétrons livres (metais). Vamos analisar separadamente esses casos.

#### 11.3.1 Magnetismo atômico

Vamos considerar os átomos respondendo isoladamente (independentemente) ao campo magnético. Como discutimos antes, a interação ocorre de duas maneiras: i) Por meio da interação do momento orbital magnético com a indução magnética. Essa resposta pode ser obtida fazendo a alteração no vetor de onda (eq. 19). ii) O segundo efeito é a inclusão do spin do elétron. O hamiltoniano se escreve então,

$$H = \frac{1}{2m} \sum_j \left[ \vec{p}_j + \frac{e}{c} \vec{A}(\vec{r}_j) \right]^2 + 2\mu_B B_{0z} \hat{s}_j^z \quad (21)$$

onde orientamos o eixo- $z$  na direção da indução magnética, a soma  $j$  é sobre *todos* os elétrons do átomo e  $m$  é a massa dos elétrons. Vamos ignorar a resposta magnética dos íons por enquanto e justificaremos esse procedimento posteriormente.

O vetor potencial  $\vec{A}$  é determinado a partir da indução magnética pelas relações,

$$\begin{aligned} \vec{B} &= \vec{\nabla} \times \vec{A} \\ \vec{\nabla} \cdot \vec{A} &= 0 \end{aligned} \quad (22)$$

Para prosseguirmos, temos que escolher um *calibre*, o qual será o *calibre simétrico*:

$$\vec{A}(\vec{r}) = -\frac{1}{2} \vec{r} \times \vec{B} \quad (23)$$

e, do momento angular (eq. 10), temos,

$$\vec{p}_j \cdot \vec{A} = -\frac{1}{2}\vec{p}_j \cdot \vec{r}_j \times \vec{B} = \frac{1}{2}\vec{B} \cdot \vec{r}_j \times \vec{p}_j \quad (24)$$

e substituindo na eq. 21,

$$\begin{aligned} H &= \frac{1}{2m} \sum_j \left[ \vec{p}_j^2 + \mu_B (\vec{l}_j + 2\vec{s}_j) \cdot \vec{B} \right] + \frac{e^2}{8mc^2} B^2 \sum_j (x_j^2 + y_j^2) \\ &= \frac{1}{2m} \sum_j \vec{p}_j^2 + \mu_B (\vec{L} + 2\vec{S}) \cdot \vec{B} + \frac{e^2}{8mc^2} B^2 \sum_j (x_j^2 + y_j^2) \end{aligned} \quad (25)$$

onde  $\vec{L}$  e  $\vec{S}$  são o momento magnético orbital total e o momento de spin total do átomo. Não incluímos explicitamente no hamiltoniano o potencial cristalino mas está subentendido que ele está presente, modificando as funções de onda do elétron quando for pertinente.

Os estados  $j$  referem-se aos estados na ausência do campo magnético. Vamos calcular a contribuição dos termos magnéticos até segunda ordem em teoria de perturbação,

$$\begin{aligned} \varepsilon_j &\rightarrow \varepsilon_j + \Delta\varepsilon_j \\ \Delta\varepsilon_j &= \langle j | \Delta H | j \rangle + \sum_{j' \neq j} \frac{|\langle j | \Delta H | j' \rangle|^2}{\varepsilon_j - \varepsilon_{j'}} \end{aligned} \quad (26)$$

e escrevendo,

$$\Delta H = \mu_B (\vec{L} + 2\vec{S}) \cdot \vec{B} + \frac{e^2}{8mc^2} B^2 \sum_j (x_j^2 + y_j^2) \quad (27)$$

e guardando termos até segunda ordem em  $B$ , temos,

$$\Delta\varepsilon_j = \mu_B \vec{B} \cdot \langle j | \vec{L} + 2\vec{S} | j \rangle + \sum_{j' \neq j} \frac{|\langle j | \mu_B \vec{B} \cdot (\vec{L} + 2\vec{S}) | j' \rangle|^2}{\varepsilon_j - \varepsilon_{j'}} + \frac{e^2 B^2}{8mc^2} \langle j | \sum_j (x_j^2 + y_j^2) | j \rangle \quad (28)$$

Antes de aplicarmos para os casos de interesse, vamos analisar os termos dessa contribuição.

- o primeiro termo é linear em  $\vec{B}$ , e, a menos que ele anule-se, deve dominar sobre os outros termos. Ele existe para camadas atômicas abertas e é responsável pelo paramagnetismo ( $\chi > 0$ ). A ordem de grandeza dessa contribuição é,

$$\mu_B \vec{B} \cdot \langle j | \vec{L} + 2\vec{S} | j \rangle \approx \frac{e\hbar}{mc} B \sim \hbar\omega_c \sim 10^{-4} \text{ eV(1T)} \quad (29)$$

- o segundo termo é responsável pelo diamagnetismo ( $\chi < 0$ ). É ele que, classicamente, é responsável pelas órbitas clássicas e que pode, erroneamente como já discutimos, aparentar um efeito diamagnético clássico. Podemos estimar seu valor quanticamente, calculando,

$$\frac{e^2}{8mc} B^2 \langle j | \sum_i (x_i^2 + y_i^2) | j \rangle \approx \hbar\omega_c \left( \frac{\hbar\omega_c}{e^2/a_0} \right) \sim \hbar\omega_c \times 10^{-5} \text{ (1T)} \quad (30)$$

onde  $a_0$  é o raio de Bohr e  $e^2/a_0 \approx 27\text{eV}$ .

- O segundo termo é também muito pequeno, sendo da ordem de  $\hbar\omega_c/\Delta$ , onde  $\Delta = \min|\varepsilon_j - \varepsilon_{j'}|$ , que é da ordem das energias de excitação atômicas (alguns eV). Na maior parte dos casos, esse termo pode ser desprezado.

Todas essas contribuições são muito pequenas ( $\chi \leq 10^{-4}$ ). Isso reforça nossas suposições anteriores que a contribuição magnética no sólido pode se facilmente desprezada quando comparada com outras perturbações. Ela poderá manifestar-se quando, em determinadas condições, for a única perturbação existente. Vamos examinar agora os casos em que cada contribuição é dominante e os efeitos decorrentes bem como materiais que apresentam essas manifestações.

**Diamagnetismo de Larmor: isolantes com todas camadas completas.** Consideremos o caso em que os íons que formam o sólido estão com todas suas camadas preenchidas. Vamos chamar o seu estado fundamental de  $|0\rangle$ . Temos então,

$$\vec{J}|0\rangle = \vec{L}|0\rangle = \vec{S}|0\rangle = 0 \quad (31)$$

O único termo não-nulo na eq. 28 é o terceiro termo, diamagnético. A contribuição em energia para o sistema no estado fundamental é,

$$\Delta\varepsilon_0 = \frac{e^2}{8mc^2} B^2 \langle 0 | \sum_i (x_i^2 + y_i^2) | 0 \rangle = \frac{e^2}{12mc^2} B^2 \langle 0 | \sum_i r_i^2 | 0 \rangle \quad (32)$$

Assumindo que a temperatura é alta o suficiente para que todos os íons encontrem-se (praticamente) no estado fundamental, temos,

$$\chi = -\frac{N}{V} \frac{\partial^2 \Delta\varepsilon_0}{\partial B^2} = -\frac{e^2}{6mc^2} \frac{N}{V} \langle 0 | \sum_i r_i^2 | 0 \rangle \quad (33)$$

que é a **susceptibilidade diamagnética de Larmor**. Na dedução desse resultado foi feita a suposição que o estado fundamental do sistema atômico apresenta simetria esférica. Isso é razoável em particular como consequência das regras de Hund. Com isso,  $\langle 0 | \sum_i x_i^2 | 0 \rangle = \langle 0 | \sum_i y_i^2 | 0 \rangle = \langle 0 | \sum_i z_i^2 | 0 \rangle = \frac{1}{3} \langle 0 | \sum_i r_i^2 | 0 \rangle$ .

Esse resultado aplica-se para alguns sólidos, em particular, os sólidos de gases nobres e os metais alcalinos halídeos. Em ambos os casos, os átomos podem ser tratados individualmente no sólido. O segundo caso, os íons apresentam apenas um pequeno devido ao potencial cristalino, não afetando significativamente o resultado.

**Unidades:** cabe aqui uma observação sobre as unidades usuais para  $\chi$ . Já mencionamos que no sistema SI ou MKS devemos multiplicá-la por  $4\pi$ . Além disso, ela é normalmente apresentada dividindo a susceptibilidade sem dimensões,  $\chi$ , por  $\text{moles}/\text{cm}^3 \Rightarrow \chi \rightarrow [\chi_{\text{molar}}] = \text{cm}^3/\text{mole}$ , ou seja,  $\chi_{\text{molar}}$  é calculada multiplicando  $\chi$  pelo volume de um mole:  $\chi_{\text{molar}} = \chi N_A / (N/V)$ .

Definimos o *valor médio quadrático do raio iônico* por

$$\langle r^2 \rangle = \frac{1}{Z_i} \sum_i \langle 0 | r_i^2 | 0 \rangle \quad (34)$$

onde  $Z_i$  é o número *total* de elétrons no íon. Temos então,

$$\begin{aligned} \chi_{\text{molar}} &= -Z_i N_A \frac{e^2}{6mc^2} \langle r^2 \rangle = -Z_i \left( \frac{e^2}{\hbar c} \right)^2 \frac{N_A a_0^3}{6} \langle (r/a_0)^2 \rangle \\ &= -0,79 Z_i \times 10^{-6} \langle (r/a_0)^2 \rangle \text{ cm}^{-3}/\text{mole} \end{aligned} \quad (35)$$

onde utilizamos  $a_0 = 0,529\text{\AA}$ ,  $e^2/\hbar c = 1/137$ ,  $N_A = 6,022 \times 10^{23}$ .  $\langle (r/a_0)^2 \rangle$  e o número de moles por centímetro cúbico são da ordem da unidade. Consequentemente, a susceptibilidade é da ordem de  $10^{-5}$ , e a magnetização  $m\vec{M}$  é muito pequena quando comparamos com o campo magnético  $\vec{H}$  (ou  $\vec{B}$ ). A Tabela mostra os dados experimentais para gases nobres e haletos alcalinos. Na Tabela mostra-se uma comparação entre os resultados experimentais de gases nobres e o modelo simples, já corrigido por um fator 0,35 colocado *ad hoc* para melhorar a comparação.

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

\* In units of  $10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mole}$ . Ions in each row have the same electronic configuration.  
Source: R. Kubo and T. Nagamiya, eds., *Solid State Physics*, McGraw-Hill, New York, 1969, p. 439.

Table 1: Susceptibilidade de gases nobres e íons de haletos alcalinos. (Extraído do Ashcroft&Mermin, ref. 5).

Element:	He	Ne	Ar	Kr	Xe
$-\chi$ , experiment ( $10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mole}^{-1}$ ):	1.88	7.02	19.18	28.49	43.33
$-\chi$ , Eq. (L35) $\times 0.35$ ( $10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mole}^{-1}$ ):	0.99	14.82	20.54	23.74	27.95

Table 2: Comparação entre resultados experimentais e o modelo apresentado para os gases nobres (eq. 35). Foi introduzido um fator 0,35 para melhorar a comparação e no caso do He o fator 6 da eq. 35 foi suprimido. (Extraído do Marder, ref. 1).

**Susceptibilidade de isolantes contendo íons com camadas parcialmente preenchidas: regras de Hund e paramagnetismo.** Para entendermos a resposta magnética nos sólidos que apresentam íons com camadas não-preenchidas é necessário primeiro compreendermos como se processa o preenchimento dos níveis de energia nos átomos. Na ausência de interação elétron-elétron, os níveis são degenerados, e apenas o número quântico principal determina a energia do nível. Com a interação entre os elétrons e o acoplamento spin-órbita, a degenerescência é quebrada parcialmente. O preenchimento dos elétrons nos níveis depende então de um cálculo preciso dos níveis. No entanto, é possível resumir o resultado em algumas regras básicas, as *regras de Hund*, que funcionam razoavelmente bem exceto para átomos pesados. Não temos o objetivo de nos aprofundarmos no tema, vamos apenas resumir as regras de Hund:

- **Primeira lei de Hund:** Em primeiro lugar, busca-se **maximizar**  $S$ . Isso permite minimizar a energia de coulomb uma vez que o princípio de exclusão de Pauli impede elétrons com spins paralelos de ocuparem a mesma região do espaço (ou o mesmo nível orbital).
- **Segunda lei de Hund:** A seguir, deve-se **maximizar**  $L$ . Novamente, isso permite reduzir a energia. Elétrons “girando” no mesmo sentido conseguem evitar-se mais eficientemente e com isso diminuir a interação coulombiana.
- **Terceira lei de Hund:** O valor de  $J$  deve ser encontrado usando  $J = |L - S|$  se a camada estiver menos da metade preenchida e  $J = |L + S|$  se a camada estiver mais de metade preenchida. Essa regra busca minimizar a energia que origina-se do acoplamento spin-órbita. A importância dessa regra depende da intensidade do acoplamento spin-órbita. Para metais de transição, esse acoplamento não é tão forte e a terceira regra de Hund não é necessariamente seguida. Já para terras-raras, a terceira regra de Hund funciona bem.

O modelo descrito pelas regras de Hund baseia-se no **acoplamento  $L-S$  (acoplamento Russel-Saunders)**. Ou seja, o acoplamento spin-órbita é pequeno e pode ser considerado uma perturbação, e a energia principal é determinada pelas interações eletrostáticas, que controlam os valores de  $L$  e  $S$ . O estado fundamental é descrito por  $^{2S+1}L_J$  onde  $L$  é identificado por uma letra de acordo com o código



L=	0	1	2	3	4	5	6
X=	S	P	D	F	G	H	I

e  $2S + 1$  é a **multiplicidade de spin**.

Vamos considerar agora a susceptibilidade dos íons parcialmente preenchidos. Distinguiremos dois casos.

1) Se a camada tem  $J = 0$ . Esse é o caso, por exemplo, quando a camada tem um elétron a menos para ser preenchida pela metade. Nesse caso, o termo linear é nulo mas o segundo termo (quadrático) não anula-se. Temos então,

$$\Delta\varepsilon_0 = \frac{e^2}{8mc^2} B^2 < 0 | \sum_i (x_i^2 + y_i^2) | 0 > - \sum_n \frac{| < 0 | \mu_B \vec{B} \cdot (\vec{L} + g_0 \vec{S} | n > |^2}{\varepsilon_n - \varepsilon_0} \quad (36)$$

Para um sólido com  $N/V$  íons por unidade de volume, temos,

$$\begin{aligned} \chi &= -\frac{N}{V} \frac{\partial^2 \varepsilon_0}{\partial B^2} = \\ &= -\frac{N}{V} \left[ \frac{e^2}{4mc^2} < 0 | \sum_i (x_i^2 + y_i^2) | 0 > - 2\mu_B^2 \sum_n \frac{| < 0 | (L_z + g_0 S_z | n > |^2}{\varepsilon_n - \varepsilon_0} \right] \end{aligned} \quad (37)$$

O primeiro termo é o termo diamagnético de Larmor, já discutido. O segundo termo é oposto em sinal e é paramagnético, conhecido por **paramagnetismo de van Vleck**. A propriedade magnética do material depende do equilíbrio entre esses dois termos. Assumimos sempre o estado fundamental e uma única configuração de spin (distribuição dos elétrons). Para alguns sistemas, estados com outra configuração de spin total podem estar próximos em energia e contribuir (acoplamento) para o estado fundamental, dando origem a uma situação bem mais complexa.

2) Camada que não tem  $J = 0$  (todos os caso exceto camadas completas ou camadas com um elétron a menos de estarem metade completa). Nesse caso, o termo de primeira ordem domina. O estado fundamental apresenta uma degenerescência  $(2J + 1)$ . Para calcularmos a contribuição na energia devido ao campo magnético temos que calcular os elementos de matriz  $< j | \vec{L} + 2\vec{S} | j >$ . Representando os estados pelos seus números quânticos (na representação de  $|JLSJ_z >$ , temos que calcular os elementos de matriz  $< JLSJ_z | L_z + 2S_z | JLSJ'_z >$ . Não vamos detalhar esse cálculo (pode ser encontrado no Ashcroft&Mermin(ref. 5) ou no Mader(ref. 1) ou em qualquer livro de Mecânica Quântica) e utiliza o teorema de Wigner-Eckart). A soução pode ser escrita na forma,

$$\begin{aligned} < JLSJ_z | L_z + 2S_z | JLSJ'_z > &= g(JLS) < JLSJ_z | J_z | JLSJ'_z > \\ &= g(JLS) J_z \delta_{J_z J'_z} \end{aligned} \quad (38)$$

onde,

$$g(JLS) = \frac{3}{2} + \frac{1}{2} \left[ \frac{S(S+1) - L(L+1)}{J(J+1)} \right] \quad (39)$$

Aqui nos deparamos com um problema fundamental. Nos outros casos discutidos até aqui, assumimos - e era razoável - que o estado fundamental estava suficientemente separado dos estados excitados em energia de forma que a temperatura não os ocupava e calculamos a contribuição na energia considerando o sistema no estado fundamental. Isso não se aplica nesse caso. A separação em energia entre os  $(2J + 1)$  estados é, em geral, muito menor que  $k_B T$ . Nesse caso, para calcularmos a susceptibilidade magnética é necessário calcular a distribuição estatística dos estados.

Vamos assumir que apenas os  $2J + 1$  estados de mais baixa energia estão significativamente ocupados termicamente. A energia magnética livre de Helmholtz, da mecânica estatística, é definida por

$$e^{-F/k_B T} = \sum_n e^{-E_n(B)/k_B T} \quad (40)$$

e a susceptibilidade é

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial B} = -\frac{1}{V} \frac{\partial^2 F}{\partial B^2} \quad (41)$$

Para o sistema que estamos discutindo, temos,

$$e^{-\beta F} = \sum_{J_z=-J}^J e^{-\beta \gamma B J_z} \quad (42)$$

onde fizemos  $\gamma = g(JLS)\mu_B$  e  $\beta = k_B T$ .

A soma geométrica é,

$$e^{-\beta F} = \frac{e^{\beta \gamma B(J+1/2)} - e^{-\beta \gamma B(J+1/2)}}{e^{\beta \gamma B/2} - e^{-\beta \gamma B/2}} \quad (43)$$

A magnetização fica,

$$M = -\frac{N}{V} \frac{\partial F}{\partial B} = \frac{N}{V} \gamma J B_J(\beta \gamma J B) \quad (44)$$

onde  $B_J(x)$  é a *função de Brillouin*, definida como,

$$B_J(x) = \frac{2J+1}{2J} \coth \frac{2J+1}{2J} x - \frac{1}{2J} \coth \frac{1}{2J} x \quad (45)$$

A função de Brillouin está representada na fig. . O limite de saturação representa a situação quando todos os spins estão alinhando e  $|J_z|$  é máximo. Isso acontece no limite  $k_B T \ll \gamma B$ . No entanto,  $\gamma B/k_B \approx \hbar \omega_c/k_B \sim 1K$  ( $B=1T$ ). Ou seja, exceto para campos altíssimos e temperaturas muito baixas, temos o limite oposto, isso é,  $k_B T \gg \gamma B$ . Ness caso, podemos expandir,

$$\begin{aligned} \coth x &\approx \frac{1}{x} + \frac{1}{3}x + 0(x^3) \\ \Rightarrow B_J(x) &\approx \frac{J+1}{3J}x + 0(x^3) \end{aligned} \quad (46)$$

e, então,

$$\begin{aligned} \chi &= \frac{N}{V} \frac{(g\mu_B)^2}{3} \frac{J(J+1)}{k_B T} \\ \Rightarrow \chi_{molar} &= N_A \frac{(g\mu_B)^2}{3} \frac{J(J+1)}{k_B T} \end{aligned} \quad (47)$$

A dependência inversa com a temperatura da susceptibilidade é a **lei de Curie** e descreve a resposta magnética de sistemas paramagnéticos com momentos permanentes e a competição entre o alinhamento dos mesmos, induzida pelo campo magnético, e a desordem térmica. Tipicamente, o valor dessa contribuição é da ordem de 500 vezes maior que a contribuição do diamagnetismo de Larmor, a temperatura ambiente, ou seja, essa contribuição, quando existente, domina a resposta magnética. Mesmo assim,  $\chi$  é da ordem de  $10^{-2} - 10^{-3}$  a temperatura ambiente e permanece um efeito pequeno.

O resultado da eq. 47 é válido para íons isolados. Para íons em um sólido, como por exemplo, cristais isolantes contendo íons de terras raras, a lei de Curie é válida. Ela é expressa, em geral, na forma,

$$\chi = \frac{n}{3k_B T} \mu_{eff}^2 \quad (48)$$

onde,

$$\mu_{eff} = g(JLS) \sqrt{J(J+1)} \mu_B \quad (49)$$

é o *magnetão de Bohr efetivo*. Uma comparação desses valores com resultados experimentais está na Tabela 3. A boa comparação entre os resultados experimentais e o modelo discutido indica que, para íons de terras-raras, esses podem ser considerados como átomos isolados.

Metais de transição apresentam, no entanto, resultados diferentes. Efeitos devido a modificações conhecidas como *campos cristalinos* altera a formação do estado fundamental. Na prática, eles se comportam ainda obedecendo as regras de Hund, para  $S$ , mas com  $L = 0$ , ou seja,  $J \equiv S$ . A Tabela 4 mostra a concordância entre o modelo discutido, com  $\bar{J} = \bar{L} + 2\bar{S}$  e com  $J \equiv S$ , comparado com resultados experimentais medidos a 300 K, o que evidencia o efeito conhecido por *quenching* do momento angular orbital, induzido pelo *campo cristalino*. Para uma discussão sobre o campo cristalino, ver o cap. 3 da ref. 3.

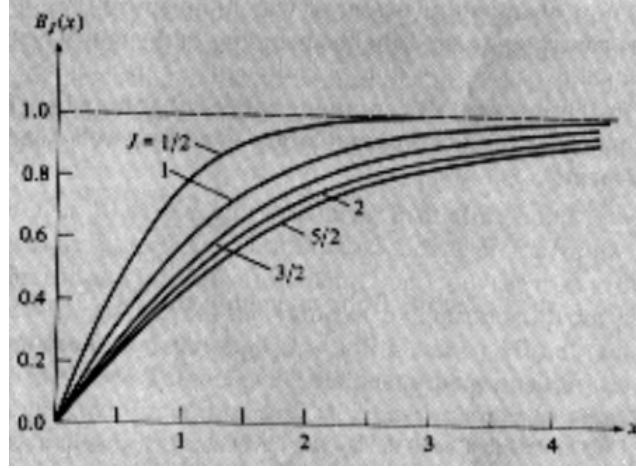


Figure 3: Função de Brillouin  $B_J(x)$  para vários valores de  $J$ . Extraído do Ashcroft&Mermin (ref. 5).

Element	Term	$\mu_{\text{eff}}$ , Eq. (L33) ( $\mu_B$ )	$\mu_{\text{exp}}$ , Eq. (L34) ( $\mu_B$ )
La <sup>3+</sup>	$4f^0 1S$	0	Diamagnetic
Ce <sup>3+</sup>	$4f^1 2F_{5/2}$	2.5	2.3
Pr <sup>3+</sup>	$4f^2 3H_4$	3.6	3.4
Nd <sup>3+</sup>	$4f^3 4I_{9/2}$	3.6	3.5
Pm <sup>3+</sup>	$4f^4 5I_4$	2.7	Radioactive
Sm <sup>3+</sup>	$4f^5 6H_{5/2}$	0.9	1.6
Eu <sup>3+</sup>	$4f^6 7F_0$	0	3.4
Gd <sup>3+</sup>	$4f^7 8S_{7/2}$	7.9	7.9
Tb <sup>3+</sup>	$4f^8 7F_6$	9.7	9.5
Dy <sup>3+</sup>	$4f^9 6H_{15/2}$	10.6	10.4
Ho <sup>3+</sup>	$4f^{10} 5I_8$	10.6	10.4
Er <sup>3+</sup>	$4f^{11} 4I_{15/2}$	9.6	9.4
Tm <sup>3+</sup>	$4f^{12} 3H_6$	7.6	7.1
Yb <sup>3+</sup>	$4f^{13} 2F_{7/2}$	4.5	4.9
Lu <sup>3+</sup>	$4f^{14} 1S$	0	0

Table 3: Magnetão de Bohr efetivo para íons de terras-raras (eq. 49) comparadas com medidas experimentais a 300 K. Extraído do Marder, ref. 1.

Element	Term	$\mu_{\text{eff}}$ , Eq. (L33) ( $\mu_B$ )	$\mu_{\text{eff}}$ , $J = S$ ( $\mu_B$ )	$\mu_{\text{exp}}$ , Eq. (L34) ( $\mu_B$ )
Ti <sup>3+</sup>	$3d^1 \ ^2D_{3/2}$	1.6	1.7	1.8
V <sup>3+</sup>	$3d^2 \ ^3F_2$	1.6	2.8	2.7
Cr <sup>3+</sup>	$3d^3 \ ^4F_{3/2}$	0.8	3.9	3.8
Mn <sup>3+</sup>	$3d^4 \ ^5D_0$	0.0	4.9	4.9
Fe <sup>3+</sup>	$3d^5 \ ^6S_{5/2}$	5.9	5.9	5.9
Fe <sup>2+</sup>	$3d^6 \ ^5D_4$	6.7	4.9	5.3
Co <sup>2+</sup>	$3d^7 \ ^4F_{9/2}$	6.5	3.9	4.0
Ni <sup>2+</sup>	$3d^8 \ ^3F_4$	5.6	2.8	2.9–3.5
Cu <sup>2+</sup>	$3d^9 \ ^2D_{5/2}$	3.6	1.7	1.7–1.9

Table 4: Magnetão de Bohr efetivo para íons de metais de transição comparadas com medidas experimentais a 300 K. Extraído do Marder, ref. 1.

### 11.3.2 Resposta magnética para elétrons livres

Vamos considerar agora a resposta magnética para o outro caso extremo, o dos elétrons livres. Podemos esperar que esses resultados possam descrever razoavelmente os sólidos que são descritos por aproximações tipo do elétron quase-livre. Vamos considerar duas respostas magnéticas: a) *paramagnetismo de Pauli*, o b) *diamagnetismo de Landau*. Um terceiro efeito, as *oscilações Haas-van Alphen* não serão discutidas.

**Paramagnetismo de Pauli** Na ausência do campo magnético, o estado fundamental do sólido apresenta uma dupla ocupação para cada estado  $\vec{k}$  preenchido, isto é, com ambos os spins ocupados. Esses dois estados são degenerados. Na presença do campo magnético, os estados de spin-up aumentam sua energia em relação aos estados de spin-down, quebrando a degenerescência e polarizando o gás de elétrons (ver fig. ). Esse é, essencialmente, o efeito que leva ao paramagnetismo de Pauli. Vamos quantificar esse resultado. Na presença do campo magnético  $\vec{B}$ , a energia para os elétrons com spin-up/spin-down é,

$$\varepsilon_n(\vec{k}) = \varepsilon_n^0(\vec{k}) \pm \mu_B B \quad (50)$$

Vamos calcular agora o número de elétrons com cada spin. Lembrando que na nossa definição da densidade de estados incluímos a soma sobre os spins (e por isso vamos agora dividir por 2), temos,

$$\begin{aligned} n_{up} &= \int d\varepsilon^0 \frac{f(\varepsilon^0)}{2} g(\varepsilon^0 - \mu_B B) \\ n_{down} &= \int d\varepsilon^0 \frac{f(\varepsilon^0)}{2} g(\varepsilon^0 + \mu_B B) \end{aligned} \quad (51)$$

Como as energias magnéticas são pequenas quando comparadas com o nível de Fermi dos metais, podemos aproximar,

$$g(\varepsilon^0 \pm \mu_B B) \approx g(\varepsilon^0) \pm \mu_B B \frac{dg}{d\varepsilon} \quad (52)$$

e, então,

$$\begin{aligned} n_{up/down} &= \frac{1}{2} \int d\varepsilon^0 g(\varepsilon^0) f(\varepsilon^0) \mp \frac{1}{2} \mu_B B \int d\varepsilon^0 f(\varepsilon^0) \frac{dg}{d\varepsilon} \\ &= \frac{n}{2} \mp \frac{1}{2} \mu_B B \int d\varepsilon^0 f(\varepsilon^0) \frac{dg}{d\varepsilon} \end{aligned} \quad (53)$$

Para os metais, podemos aproximar  $\mu \approx \varepsilon_F$ , e então,

$$\begin{aligned} M &= -\mu_B(n_{up} - n_{down}) \\ &= \mu_B B \int d\varepsilon^0 f(\varepsilon^0) \frac{dg}{d\varepsilon} \end{aligned} \quad (54)$$

e, integrando por partes,

$$M = \mu_B B \int d\varepsilon^0 g(\varepsilon^0) \left( -\frac{df}{d\varepsilon} \right) \quad (55)$$

e, para baixas temperaturas,  $-\partial f/\partial\varepsilon \approx \delta(\varepsilon^0 - \varepsilon_F)$ , e temos,

$$M = \mu_B^2 B g(\varepsilon_F) \quad (56)$$

e,

$$\chi_{Pauli} = \mu_B^2 g(\varepsilon_F) \quad (57)$$

e, para um gas de elétrons livres,

$$\chi_{Pauli} = \frac{\mu_B^2 k_F m}{\pi^2 \hbar^2} = 4,757 \times 10^{-7} (n/[10^{22} \text{cm}^{-3}])^{1/3} \quad (58)$$

Como vemos, o valor da susceptibilidade de Pauli é, novamente, bem pequeno.

**Diamagnetismo de Landau** O gás de elétrons apresenta uma resposta magnética mesmo se não tivessem spin. A origem está na modificação da dinâmica dos elétrons na presença do campo magnético. Não vamos discutir esse caso em detalhe, apenas alinhar alguns dos resultados. Os elétrons vão formar orbitas quantizadas na presença do campo magnético. Para um campo aplicado na direção- $z$ , a órbita (de Landau) estará no plano- $xy$ , e o hamiltoniano se escreve,

$$H = \frac{p_x^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega_c^2 \left( x - \frac{\hbar k_y}{m \omega_c} \right)^2 \quad (59)$$

onde utilizamos o calibre de Landau,  $\vec{A} = B\hat{x}$ . A solução é a quantização dos níveis de energia,  $\varepsilon_n = \hbar \omega_c (n + 1/2)$  para  $n > 0$ , degenerados para o centro de órbita,  $x_0 = \hbar k_y / m \omega_c$ . Os estados são indexados pelos números quânticos  $(n, x_0, k_z)$ , exceto quando o centro de órbita aproxima-se da superfície, quando a degenerescência é quebrada e o nível de Landau aumenta em energia. Com essas informações, podemos calcular a degenerescência dos estados e obter a densidade de energia dos mesmos. A partir daí, a dedução, que não faremos aqui (ver Marder, ref. 1, por exemplo), segue por considerações estatísticas. O resultado é exatamente 1/3 do paramagnetismo de Pauli:

$$\chi_{Landau} = -\frac{1}{3} \mu_B^2 g(\varepsilon_F) \quad (60)$$

e a susceptibilidade total do gás de elétrons livres é,

$$\chi_{el\text{ livres}} = \frac{2}{3} \mu_B^2 g(\varepsilon_F) \quad (61)$$

O resultado obtido não reproduz muito bem os resultados experimentais, como pode ser verificado na Tabela . A principal razão está na contribuição dos elétrons de valência (não-livres) que contribuem para a resposta magnética e não podem ser ignorados. No cálculo do diamagnetismo de Landau, não apresentado aqui, aparecem soluções oscilantes, quando  $k_B T \approx \hbar \omega_c$ , e que produzem o *efeito Haas-van Alphen*, que não discutiremos aqui.

Os níveis de Landau correspondem às órbitas clássicas que discutimos anteriormente. Na ocasião, argumentamos que as órbitas de superfície cancelavam exatamente as órbitas de bulk, anulando qualquer efeito magnético. Por quê o mesmo não ocorre no sistema quântico? A explicação está nos estados de Landau de

Metal	Z	$\chi$ [Eq. (L68)] ( $10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mole}^{-1}$ )		$\chi$ (Experimental) ( $10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mole}^{-1}$ )
Li	1	6.90	p	25.00
Na	1	10.26	p	14.00
K	1	15.83	p	18.00
Au	1	5.84	d	-28.00
Be	2	4.50	d	-9.00
Mg	2	9.08	p	6.00
Ba	2	17.78	p	20.00
Zn	2	6.86	d	-9.15
Cd	2	8.66	d	-20.23
Hg	2	5.96	d	-17.10
Al	3	8.32	p	16.40
Ga	3	9.29	d	-21.68
Sn	4	12.65	d	-29.68
Bi	5	16.40	d	-271.67

Table 5: Susceptibilidades magnéticas calculadas (eq. 61) e resultados experimentais para metais a 290 K. Extraído do Marder, ref. 1).

superfície. Esses estados possuem maior energia, quebrando a degenerescência. Com isso, a ocupação desses estados com a temperatura é menos importante, deixando de cancelar os estados de Landau de bulk que estão ocupados com elétrons.

Uma última observação. Em tudo que fizemos aqui, não distinguimos a indução magnética,  $\vec{B}$ , do campo magnético  $\vec{H}$ , uma vez que a magnetização é muito fraca e os dois campos “se confundem”.

## 11.4 Ordem Magnética

Todos os efeitos magnéticos discutidos para o elétron independente produzem contribuição muito pequena, justificando termos desprezado a contribuição magnética no estudo das propriedades ópticas, por exemplo. Esse efeitos desaparecem quando o campo magnético é desligado. Se esses fossem toda a resposta magnética, poderíamos parar aqui e, exceto para algumas situações, o tema não teria muito interesse. Alguns materiais, no entanto, mantêm o efeito magnético mesmo após desligarmos o campo magnético. Mais impressionante, esses materiais apresentam resposta magnética ordens de grandeza maior (Fe, Ni, ...). Esses materiais são denominados *ferromagnéticos* (o ferro é um dos exemplos mais comuns desses efeitos).

A origem desse efeito está na ordem magnética que ocorre no interior do material, promovendo um forte alinhamento dos spins. A explicação para este efeito veio no início do século XX com Pierre Weiss. Ele sugeriu que cada pedaço do material é formado por regiões já magnetizadas. A direção dessas magnetizações é tal que elas se cancelam. Quando o campo é ligado a direção da magnetização dessas regiões (*domínios*) tende a se alinhar com o campo, gerando uma magnetização resultante no material. Na verdade, as direções das magnetizações dos domínios não é aleatória mas obedece direções preferenciais da estrutura cristalina do material.

Durante muito tempo acreditou-se que os domínios mudavam de direção de magnetização abruptamente. No entanto, isso só poderia ser feito às expensas de grande quantidade de energia. O que ocorre na prática é um aumento do tamanho dos domínios favoráveis à direção do campo magnético em prejuízo aos outros. Nas interfaces, a transição também é suave, com os momentos magnéticos mudando de direção progressivamente (fig. 4).

Com essa descrição, podemos entender um pouco o fenômeno da magnetização:

1. Inicialmente, os domínios magnéticos cancelam-se.

2. Ao ligar-se o campo magnético, este tende a aumentar os domínios favoráveis ao campo, produzindo a magnetização (ver fig. 5).
3. A medida que o campo aumenta, a magnetização tende a saturar. Isso se deve ao fato que todos os domínios estão agora alinhados favoravelmente ao campo.
4. Desliga-se o campo. Os domínios tendem a permanecer como estão. O material apresenta uma magnetização *permanente*.
5. Ligando-se o campo na direção oposta, tende-se a “desorientar” os domínios, anulando a magnetização e o ciclo continua na direção oposta. A curva resultante é uma curva de *histerese* (fig. 5).

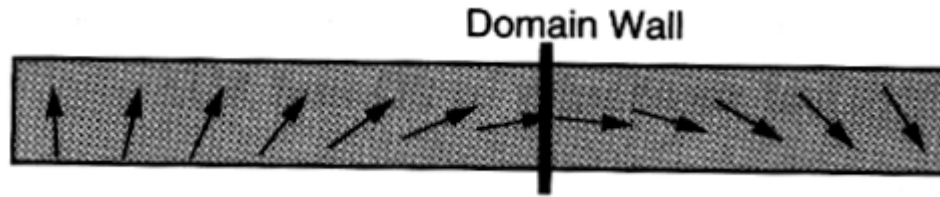


Figure 4: Representação esquemática de uma parede de domínios segundo o modelo de Néel. (ref. 4)

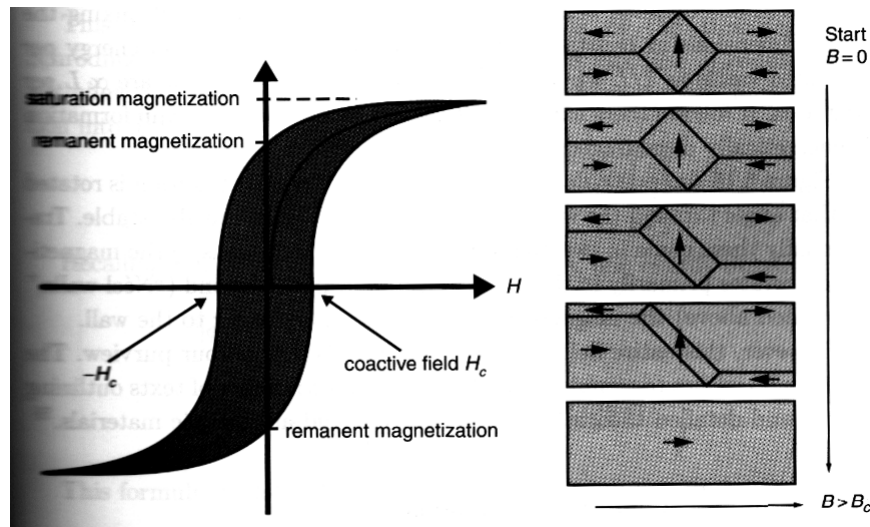


Figure 5: Representação esquemática da variação dos domínios favorecendo o campo aplicado e a curva de histerese típica de um material ferromagnético. (ref. 4)

A magnetização dos domínios pode ser destruída com a temperatura ( $T_c = 631K$ , para o  $Ni$ ,  $T_c = 1043K$ , para o  $Fe$ ). A magnetização saturada diminui abruptamente quando a temperatura aproxima-se da temperatura crítica. Esse comportamento foi, novamente, explicado por Weiss.

Para introduzirmos o modelo de Weiss vamos utilizar o resultado que obtivemos para o alinhamento dos spins atômicos para íons com camadas não-completas. Nesse caso, os íons foram tratados isoladamente. Vamos re-escrever a eq. 47 na forma,

$$M_{Curie} = \frac{n}{3} H \frac{\langle m^2 \rangle}{k_B T} \quad (62)$$

onde fizemos  $\langle m^2 \rangle = g\mu_B \sqrt{J(J+1)}$ .

A ideia de Weiss é que os átomos interagem entre si, tendendo a alinhar os seus momentos entre si, aumentando o alinhamento de Curie. Weiss introduz um campo magnético adicional o qual é proporcional a magnetização, o *campo de Weiss*:

$$\vec{H}_I = \lambda n \langle m \rangle \quad (63)$$

onde a intensidade  $\lambda$  é deixada em aberto.

Esse campo deve, em princípio, satisfazer a observação experimental da desmagnetização abrupta com a temperatura: a medida que a magnetização diminui, diminui o campo o qual previne a magnetização, provocando uma diminuição da magnetização de forma abrupta.

Acrescentando o campo de Weiss na eq. 62, temos,

$$n \langle \vec{m} \rangle = \frac{1}{3} n \frac{\langle m^2 \rangle}{k_B T} \left[ \vec{H} + \lambda n \langle m \rangle \right] \quad (64)$$

Temos então,

$$\begin{aligned} n \langle \vec{m} \rangle &= \left[ 1 - \frac{1}{3} \frac{\langle m^2 \rangle}{k_B T} \lambda n \right] \frac{1}{3} n \frac{\langle m^2 \rangle}{k_B T} \vec{H} \\ \Rightarrow n \langle \vec{m} \rangle &= \frac{1}{3} n \frac{\langle m^2 \rangle}{k_B T} \vec{H} \frac{1}{1 - \frac{1}{3} \frac{\langle m^2 \rangle}{k_B T} \lambda n} \\ \Rightarrow \chi &= n \left\langle \frac{\partial \langle \vec{m} \rangle}{\partial \vec{H}} \right\rangle = \frac{1}{3 k_B} n \frac{\langle m^2 \rangle}{T - T_\theta} \end{aligned} \quad (65)$$

onde,

$$T_\theta = \frac{\lambda n \langle m^2 \rangle}{3 k_B} \quad (66)$$

A equação 65 é a *lei de Curie-Weiss*.

Uma das soluções para a equação é  $\langle \vec{m} \rangle = 0$  para  $\vec{H} = 0$ . A outra solução, com  $\langle \vec{m} \rangle \neq 0$ , ocorre para  $T < T_\theta$ . Para  $T = 0$ , a solução é,

$$\vec{M} = n \langle \vec{m} \rangle = 2 n \mu_B S \quad (67)$$

A temperatura crítica para que ocorra essa segunda solução é a temperatura de Curie,  $T_c = T_\theta$ .

Temos, portanto, um modelo que explica os resultados experimentais. Várias questões, no entanto, permanecem:

1. Qual é a interação que mantém os spins entre os átomos alinhados uns com os outros (i.e., a origem do campo de Weiss e que determina o valor de  $\lambda$ )?
2. O que determina o tamanho e as interfaces dos domínios?
3. porque a magnetização permanece quando o campo é desligado?

A resposta a questão (3) é intuitiva: o alinhamento entre os spins de átomos vizinhos é o estado de menor energia do cristal. Esse pode se dar em qualquer direção favorável dentro da estrutura cristalina (a menos dos eixos preferenciais). A energia do sistema é *degenerada* para o alinhamento em qualquer dessas direções. Por isso, a magnetização cancela-se inicialmente. Uma vez que uma direção dos domínios sendo favorável (magnetização), não há porque o cristal deva alterar seu estado após a perturbação ter sido desligada, uma vez que as direções têm energias idênticas.

Permanece a questão do alinhamento entre átomos vizinhos. A primeira tentativa é a interação entre os dipolos magnéticos (interação dipolar). A interação dipolar magnética, para dois dipolos  $\vec{m}_1$  e  $\vec{m}_2$ , separados por uma distância  $\vec{r}$ , é,

$$U = \frac{1}{r^3} [\vec{m}_1 \cdot \vec{m}_2 - 3(\vec{m}_1 \cdot \vec{r})(\vec{m}_2 \cdot \vec{r})] \quad (68)$$

Os momentos magnéticos são da ordem de



$$m_1 \sim m_2 \sim g\mu_B \approx \frac{e\hbar}{mc} \quad (69)$$

e a ordem de grandeza da energia de interação é,

$$U \approx \frac{(g\mu_B)^2}{r^3} \approx \left(\frac{e^2}{\hbar c}\right)^2 \left(\frac{a_0}{r}\right)^3 \frac{e^2}{a_0} \approx \alpha^2 \left(\frac{a_0}{r}\right)^3 (Ry) = \frac{1}{(137)^2} \left(\frac{a_0}{r}\right)^3 (Ry) \quad (70)$$

onde fizemos  $\alpha = e^2/\hbar c = 1/137 \equiv$  constante de estrutura fina. Nos sólidos magnéticos,  $\langle r \rangle \approx 2\text{\AA}$ . Temos então,  $U \approx 10^{-4}eV$ . Esse valor é, pelo menos, três ordens de grandeza menor que o valor necessário para justificar o campo de Weiss para que esse possa se comparar aos resultados experimentais.

Para justificarmos o campo de Weiss e, com isso, termos uma explicação consistente para os fenômenos tipo ferromagnetismo, precisamos de uma interação que seja da ordem do  $eV$ . A única interação que satisfaz essa grandeza é a interação elétron-elétron. Para incluímos esses efeitos, precisamos ir além da aproximação do elétron independente, a qual tem conduzido a maior parte das discussões do curso. Sabemos que o campo magnético é uma manifestação das cargas em movimento (ou, pelo menos, podemos visualizar dessa forma). Podemos esperar que essa interação gere um acomplamento entre os momentos magnéticos. Não é nossa intenção fazermos um estudo detalhado dessa questão. Vamos apenas delinear a origem física da interação e identificarmos a interação de acomplamento e o hamiltoniano fenomenológico que descreve a interação entre os spins dos átomos vizinhos, o *hamiltoniano de Heisenberg*.

Para isso, vamos descrever o sistema mais simples possível, com um núcleo de carga positiva, fixo, igual a  $Ze$ , e dois elétrons. Vamos supor que conhecemos as soluções para o problema de um elétron, e vamos desprezar a interação spin-órbita:

$$H_0\psi_n(\vec{r}) = \varepsilon_n\psi_n(\vec{r}) \quad (71)$$

O spinor será designado por  $\eta_\mu(\vec{\sigma})$  (onde  $\mu = \alpha$  para o spin-up e  $\mu = \beta$  para o spin-down). O hamiltoniano se escreve,

$$H_0(\vec{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m}\vec{\nabla}^2 - \frac{Ze^2}{|\vec{r} - \vec{R}|} \quad (72)$$

onde  $\vec{R}$  é a posição - fixa - do núcleo. O hamiltoniano para dois elétrons é,

$$H = H_0(\vec{r}_1) + H_0(\vec{r}_2) + \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \quad (73)$$

Vamos assumir que a interação elétron-elétron é pequena em relação a  $\varepsilon_n$  e pode ser tratada em perturbação. Como o hamiltoniano, sem a interação elétron-elétron, é separável, podemos partri de um produto das funções de onda. Nesse caso,

$$\Psi = \psi_n(\vec{r}_1)\alpha(\vec{\sigma}_1)\psi_m(\vec{r}_2)\alpha(\vec{\sigma}_2) \quad (74)$$

descreve dois elétrons com estados orbitais  $n, m$ , ambos com spin-up. Sabemos pelo princípio de Pauli que a função de onda total deve ser antisimétrica em relação à troca de partículas. Vamos utilizar então a descrição das funções de onda em termos de determinante de Slater:

$$\Psi \rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_n(\vec{r}_1)\alpha(\vec{\sigma}_1) & \psi_n(\vec{r}_2)\alpha(\vec{\sigma}_2) \\ \psi_m(\vec{r}_1)\alpha(\vec{\sigma}_1) & \psi_m(\vec{r}_2)\alpha(\vec{\sigma}_2) \end{vmatrix} \quad (75)$$

onde assumimos que as funções  $\psi_n$  são ortogonais.

Vamos considerar agora que  $\psi_a$  e  $\varepsilon_a$  são o autovetor e o autovalor, fundamentais, do elétron 1 e  $\psi_b$  e  $\varepsilon_b$  para o elétron 2. As possíveis funções de onda para ambos os elétrons são,

$$\begin{aligned} \Psi_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_a(\vec{r}_1)\alpha(\vec{\sigma}_1) & \psi_a(\vec{r}_2)\alpha(\vec{\sigma}_2) \\ \psi_b(\vec{r}_1)\alpha(\vec{\sigma}_1) & \psi_b(\vec{r}_2)\alpha(\vec{\sigma}_2) \end{vmatrix} \\ \Psi_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_a(\vec{r}_1)\beta(\vec{\sigma}_1) & \psi_a(\vec{r}_2)\beta(\vec{\sigma}_2) \\ \psi_b(\vec{r}_1)\alpha(\vec{\sigma}_1) & \psi_b(\vec{r}_2)\alpha(\vec{\sigma}_2) \end{vmatrix} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\Psi_3 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_a(\vec{r}_1)\alpha(\vec{\sigma}_1) & \psi_a(\vec{r}_2)\alpha(\vec{\sigma}_2) \\ \psi_b(\vec{r}_1)\beta(\vec{\sigma}_1) & \psi_b(\vec{r}_2)\beta(\vec{\sigma}_2) \end{vmatrix} \\
\Psi_4 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_a(\vec{r}_1)\beta(\vec{\sigma}_1) & \psi_a(\vec{r}_2)\beta(\vec{\sigma}_2) \\ \psi_b(\vec{r}_1)\beta(\vec{\sigma}_1) & \psi_b(\vec{r}_2)\beta(\vec{\sigma}_2) \end{vmatrix}
\end{aligned} \tag{76}$$

Utilizando essa base de estados de dois elétrons, o hamiltoniano total se escreve,

$$H = \begin{bmatrix} \varepsilon_a + \varepsilon_b + K_{ab} - J_{ab} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_a + \varepsilon_b + K_{ab} & J_{ab} & 0 \\ 0 & J_{ab} & \varepsilon_a + \varepsilon_b + K_{ab} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \varepsilon_a + \varepsilon_b + K_{ab} - J_{ab} \end{bmatrix} \tag{77}$$

onde,

$$K_{ab} = \int \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \frac{e^2}{r_{12}} |\psi_a(\vec{r}_1)|^2 |\psi_b(\vec{r}_2)|^2 \tag{78}$$

$$J_{ab} = \int \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \psi_a^*(\vec{r}_1) \psi_b^*(\vec{r}_2) \frac{e^2}{r_{12}} |\psi_b(\vec{r}_1) \psi_a(\vec{r}_2)| \tag{79}$$

A solução do hamiltoniano é,

$$\begin{aligned}
\text{um singleto: } \varepsilon_S &= \varepsilon_a + \varepsilon_b + K_{ab} + J_{ab} \\
\text{três tripletos: } \varepsilon_T &= \varepsilon_a + \varepsilon_b + K_{ab} - J_{ab}
\end{aligned} \tag{80}$$

$J_{ab}$  é a auto-energia da distribuição “ $e\psi_a(\vec{r}_1)\psi_b(\vec{r}_2)$ ” e é definida positivamente. O tripleto terá então energia mais baixa que o singleto. Essa é a origem da regra de Hund de máxima multiplicidade para os momentos.

Vamos reescrever o hamiltoniano de forma a obter os mesmo autovalores mas partindo de uma base formada apenas pelo produto dos spins (Dirac).

Para isso, observamos que toda matriz  $2 \times 2$  pode ser escrita como uma combinação das matrizes de Pauli. Da mesma forma, toda matriz  $4 \times 4$  pode ser escrita como uma “função quadrática” do produto “direto” das matrizes de Pauli (ver ref. 6). O produto direto é definido na forma,

$$\begin{aligned}
A \otimes B &= \begin{bmatrix} a_{11}B & a_{12}B \\ a_{21}B & a_{22}B \end{bmatrix} \\
&= \begin{bmatrix} a_{11}b_{11} & a_{11}b_{12} & a_{12}b_{11} & a_{12}b_{12} \\ a_{11}b_{21} & a_{11}b_{22} & a_{12}b_{21} & a_{12}b_{22} \\ a_{21}b_{11} & a_{21}b_{12} & a_{22}b_{11} & a_{22}b_{12} \\ a_{21}b_{21} & a_{21}b_{22} & a_{22}b_{21} & a_{22}b_{22} \end{bmatrix}
\end{aligned} \tag{81}$$

Por exemplo, o produto direto entre,

$$\sigma_{1x} = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}, \text{ e, } \sigma_{2x} = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \tag{82}$$

é,

$$\sigma_{1x} \otimes \sigma_{2x} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \tag{83}$$

Queremos uma forma quadrática que tenha três autovalores idênticos. Identificamos esse termo com,

$$\vec{\sigma}_1 \cdot \vec{\sigma}_2 = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 2 & 0 \\ 0 & 2 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \tag{84}$$

O hamiltoniano equivalente ao da eq. 77 nessa base de spinors é,

$$H = \frac{1}{4}(\varepsilon_S + \varepsilon_T)\bar{1} - \frac{1}{4}(\varepsilon_S - \varepsilon_T)\vec{\sigma}_1 \cdot \vec{\sigma}_2 = \text{constante} - \frac{J}{4}\vec{\sigma}_1 \cdot \vec{\sigma}_2 \quad (85)$$

onde fizemos,

$$J = \varepsilon_a + \varepsilon_b - 2J_{ab} \quad (86)$$

Quando  $J$  é **positivo (negativo)** material apresenta **(anti) ferromagnetismo**. O hamiltoniano da eq. 86 normalmente é escrito na forma geral,

$$H = - \sum_{ij} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - g\mu_B \vec{H} \cdot \sum_i \vec{S}_i \quad (87)$$

onde a primeira soma é feita sobre todos os pares de spin e a segunda sobre todos os spins.  $J_{ij}$  são as constantes de acoplamento de troca. O hamiltoniano 87 é o **hamiltoniano de Heisenberg**. Ele permite descrever muitas das propriedades dos sistemas magnéticos dominados pela *ordem magnética*, em particular o *ferromagnetismo* e o *antiferromagnetismo*.

Para um sólido, com íons magnéticos nos sítios da rede de Bravais,  $\vec{R}$ , escrevemos,

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{\vec{R}\vec{R}'} \vec{S}(\vec{R}) \cdot \vec{S}(\vec{R}') J(\vec{R} - \vec{R}') - g\mu_B H \sum_{\vec{R}} S_z(\vec{R}) \quad (88)$$

onde,

$$J(\vec{R} - \vec{R}') = J(\vec{R}' - \vec{R}) \quad (89)$$

Não vamos avançar mais nessa discussão. Apenas ressaltamos que o hamiltoniano de Heisenberg é um primeiro passo para descrevermos a grande riqueza de efeitos magnéticos em materiais com os elétrons correlacionados. A figura 6 ilustra os diversos tipos de efeitos magnéticos existentes, alguns dos quais discutimos aqui.

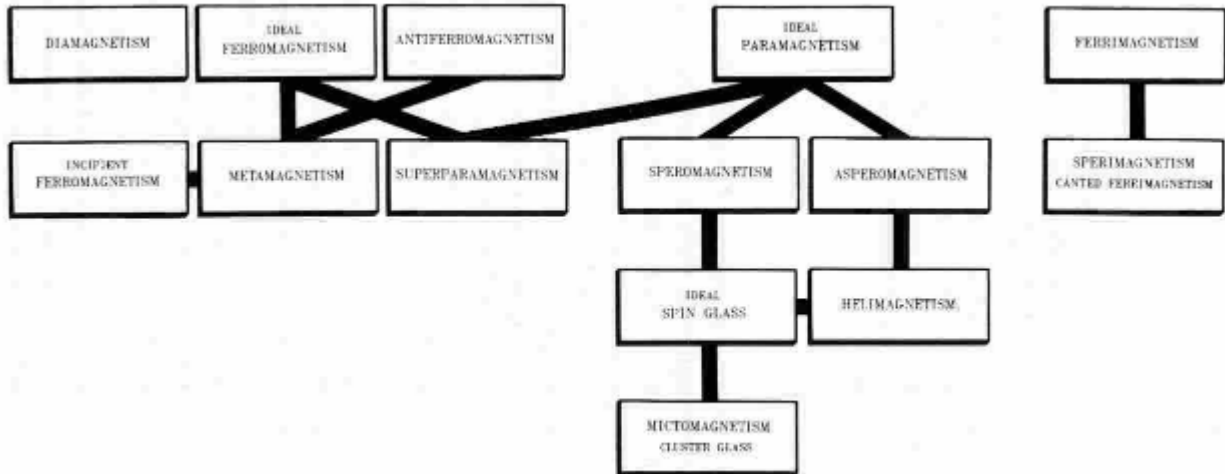


Figure 6: Diferentes tipos de magnetismo. (ref. 7)

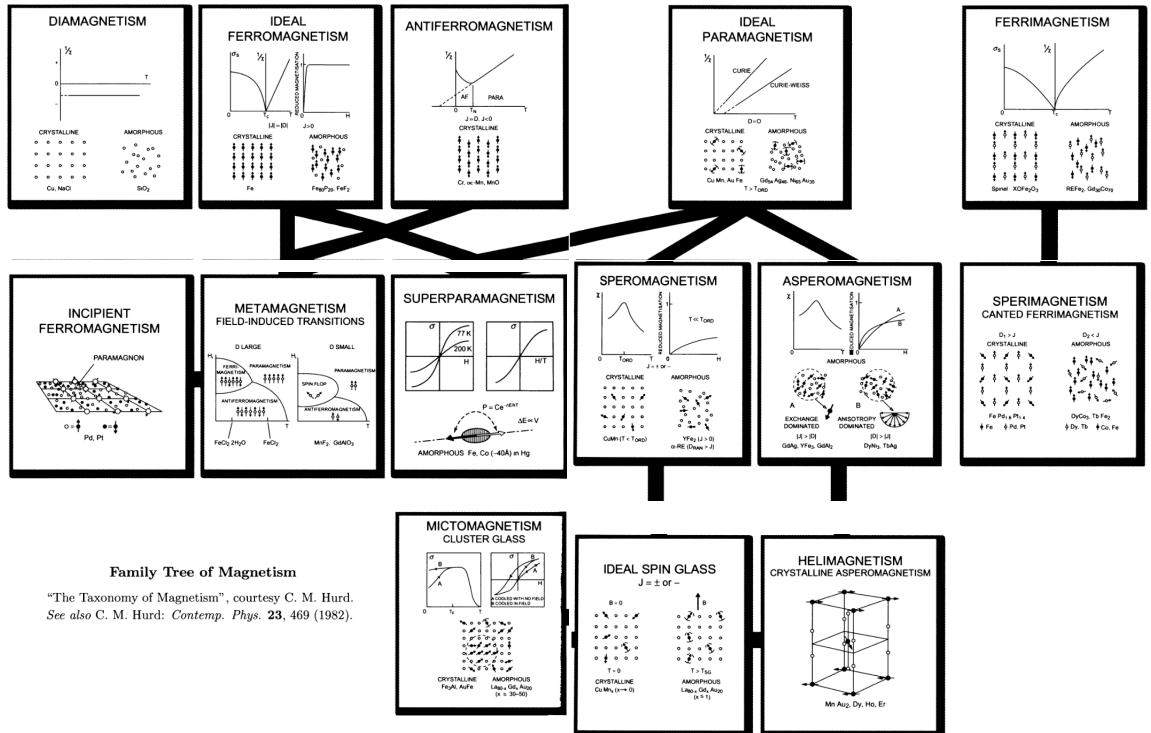


Figure 7: Tipos de magnetismo

## References

- [1] M.P. Marder, **Condensed Matter Physics**, John Wiley & Sons, Inc, 2000.
- [2] H. Ibach and Hans Lüth, **Solid-State Physics: An Introduction to Principles of Materials Science**, Springer-Verlag, 2nd Ed., 1995.
- [3] S. Blundell, **Magnetism in Condensed Matter**, Oxford Master Series in Condensed Matter Physics, 2001.
- [4] D.C. Mattis, **The Theory of Magnetism Made Simple**, World Scientific, 2006.
- [5] N.W. Ashcroft e N.D. Mermin, **Solid State Physics**, Thomson Learning, 1976.
- [6] R.M. White, **Quantum Theory of Magnetism**, McGraw-Hill Book Company, 1970.
- [7] C.M Hurd, *Contemp. Phys.* **23**, 469 (1982).