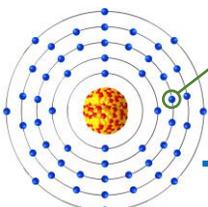


Magnetismo: Átomos aislados

Magnetismo en átomos aislados



$$\mathcal{H} = \frac{\vec{p}^2}{2m_e} + V(\vec{r}) \xrightarrow{\text{Agregamos } \vec{H}} \mathcal{H} = \frac{(\vec{p} + \frac{e}{c}\vec{A})^2}{2m_e} + \underbrace{g\mu_B\vec{H} \cdot \vec{\sigma}}_{\text{Espín}} + V(\vec{r})$$

$$= \frac{\vec{p}^2}{2m_e} + \frac{e}{2m_e c} \vec{H} \cdot (\vec{r} \times \vec{p}) + \frac{e^2}{8m_e c^2} |\vec{H} \times \vec{r}|^2 + V(\vec{r})$$

$$\Delta\mathcal{H}_T = \mu_B\vec{H} \cdot (\vec{L} + g\vec{S}) + \frac{e^2}{8m_e c^2} \sum_i |\vec{H} \times \vec{r}_i|^2; \quad \Delta E_n = \langle n | \Delta\mathcal{H}_T | n \rangle + \sum_{n' \neq n} \frac{|\langle n | \Delta\mathcal{H}_T | n' \rangle|^2}{E_n - E_{n'}}$$

$$\Delta E_n = \mu_B\vec{H} \cdot \langle n | \vec{L} + g\vec{S} | n \rangle + \sum_{n' \neq n} \frac{|\langle n | \mu_B\vec{H} \cdot (\vec{L} + g\vec{S}) | n' \rangle|^2}{E_n - E_{n'}} + \frac{e^2}{8m_e c^2} \langle n | \sum_i |\vec{H} \times \vec{r}_i|^2 | n \rangle$$

Sumando sobre todos los e⁻ del át. Teoría de perturbaciones a segundo orden

Hasta orden H²

¿Cómo determinamos \vec{L} y \vec{S} ?

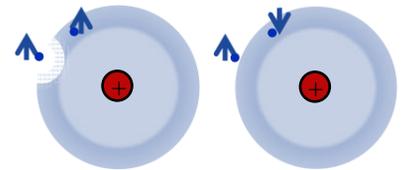
Reglas de Hund

1) Maximizar el espín total (para minimizar la energía Coulombiana)

$\Psi(\vec{r}_1, \sigma_1; \vec{r}_2, \sigma_2) = \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)\phi(\sigma_1, \sigma_2)$ (debe ser antisimétrica, por PEP)

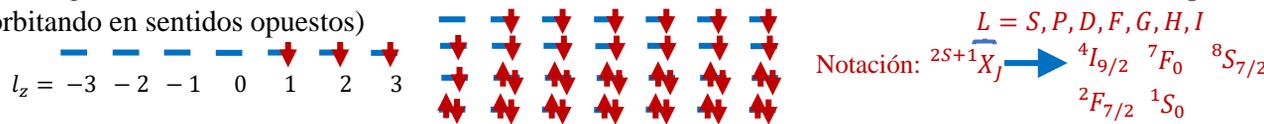
Si $\phi(\sigma_1, \sigma_2) = \phi(\uparrow, \uparrow) \rightarrow \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ debe ser antisimétrica

$\lim_{\vec{r}_1 \rightarrow \vec{r}_2} \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \rightarrow 0 \rightarrow$ e⁻ con espines alineados no pueden acercarse demasiado entre sí, minimizando la repulsión Coulombiana



Además, esto evita el apantallamiento de la carga atractiva del núcleo, bajando la energía del sistema.

2) Maximizar el momento angular orbital total, de forma consistente con la 1ª regla (también para minimizar la energía Coulombiana; si todos los e⁻ orbitan en la misma dirección, se encuentran menos entre sí que orbitando en sentidos opuestos)



3) Si la capa está menos que semillena ($n \leq 2l + 1$) $\rightarrow J = |L - S|$

Si la capa está más que semillena ($n \geq 2l + 1$) $\rightarrow J = L + S$

Tiene su origen en el acoplamiento espín-órbita ($\mathcal{H}_{SO} = \lambda\vec{L}\vec{S}$).
(Si $\lambda > 0, \hat{L} = -\hat{S}$; Si $\lambda < 0, \hat{L} = \hat{S}$).

Susceptibilidad en sólidos de átomos con capas llenas: Diamagnetismo

Si todas las capas están llenas $\rightarrow J = L = S = 0 \rightarrow \Delta E_0 = \frac{e^2}{8m_e c^2} \langle 0 | \sum_i |\vec{H} \times \vec{r}_i|^2 | 0 \rangle$

$\vec{H} = H\hat{z} \rightarrow \Delta E_0 = \frac{e^2}{8m_e c^2} H^2 \langle 0 | \sum_i (x_i^2 + y_i^2) | 0 \rangle = \frac{e^2}{12m_e c^2} H^2 \langle 0 | \sum_i r_i^2 | 0 \rangle$

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

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial H} = \frac{N \partial m}{V \partial H} = \frac{N}{V} \frac{\partial}{\partial H} \left(-\frac{\partial E_0}{\partial H} \right) = -\frac{N}{V} \frac{e^2}{6m_e c^2} \sum_i \langle 0 | r_i^2 | 0 \rangle = -\frac{N}{V} \frac{e^2}{6m_e c^2} Z \langle r^2 \rangle$$

Radio atómico medio

$$\chi = -\frac{N}{V} \frac{e^2 Z}{6m_e c^2} \langle r^2 \rangle$$
 (Susceptibilidad diamagnética de Larmor: se induce un momento opuesto al campo aplicado)

Describe la respuesta de sólidos de gases nobles y sólidos iónicos ($\chi \sim 10^{-5}$)

Magnetismo: Paramagnetismo

Caso de átomos con capas parcialmente llenas: Paramagnetismo

$$\Delta E_n = \mu_B \bar{H} \cdot \langle n | \bar{L} + g\bar{S} | n \rangle + \sum_{n' \neq n} \frac{|\langle n | \mu_B \bar{H} \cdot (\bar{L} + g\bar{S}) | n' \rangle|^2}{E_n - E_{n'}} + \frac{e^2}{8m_e c^2} \langle n | \sum_i |\bar{H} \times \bar{r}_i|^2 | n \rangle$$

$$= \left(\frac{\bar{L} \cdot \bar{J}}{|\bar{J}|^2} + g \frac{\bar{S} \cdot \bar{J}}{|\bar{J}|^2} \right) \bar{J} = \left(\frac{|\bar{J}|^2 + |\bar{L}|^2 - |\bar{J} - \bar{L}|^2}{2|\bar{J}|^2} + g \frac{|\bar{J}|^2 + |\bar{S}|^2 - |\bar{J} - \bar{S}|^2}{2|\bar{J}|^2} \right) \bar{J}$$

$$\bar{J} = \bar{L} + \bar{S} \Rightarrow \left(\frac{|\bar{J}|^2 + |\bar{L}|^2 - |\bar{S}|^2}{2|\bar{J}|^2} + g \frac{|\bar{J}|^2 + |\bar{S}|^2 - |\bar{L}|^2}{2|\bar{J}|^2} \right) \bar{J}$$

Sustituyendo $|\bar{S}|^2, |\bar{L}|^2, |\bar{J}|^2$ por:
 $S(S+1), L(L+1), J(J+1)$

$$= \left[\frac{1}{2}(g+1) + \frac{1}{2}(g-1) \frac{S(S+1) - L(L+1)}{J(J+1)} \right] \bar{J} = g_L \bar{J}$$

Teorema de Wigner-Eckart
Factor de Landé

Si $J = 0$ y capa parcialmente llena (un e^- menos que capa semillena) $\rightarrow \Delta E_0 \stackrel{\bar{H} = H\hat{z}}{=} -\mu_B^2 H^2 \sum_{n' \neq 0} \frac{|\langle 0 | L_z + gS_z | n' \rangle|^2}{E_{n'} - E_0} + \frac{e^2}{8m_e c^2} H^2 \langle 0 | \sum_i (x_i^2 + y_i^2) | 0 \rangle$

$$\rightarrow \chi = \frac{\partial M}{\partial H} = -\frac{N}{V} \frac{\partial^2 E_0}{\partial H^2} = \frac{N}{V} \left[2\mu_B^2 \sum_{n' \neq 0} \frac{|\langle 0 | (L_z + gS_z) | n' \rangle|^2}{E_{n'} - E_0} - \frac{e^2}{8m_e c^2} \langle 0 | \sum_i (x_i^2 + y_i^2) | 0 \rangle \right]$$

Se agrega un término paramagnético (momento inducido en la dirección del campo): paramagnetismo de Van Vleck.

Si $J \neq 0$, los términos de orden H^2 resultan despreciables $\rightarrow \Delta E_n = \mu_B \bar{H} \cdot \langle n | \bar{L} + g\bar{S} | n \rangle \stackrel{\bar{H} = H\hat{z}}{=} g_L \mu_B H \langle n | J_z | n \rangle$

El desdoblamiento de los $2J+1$ estados degenerados a campo nulo será pequeño comparado a $k_B T$ ($g_L \mu_B H = 0.12 \text{ meV}, H = 1T$) y debemos usar mecánica estadística para calcular la susceptibilidad.

$$M_n = -\frac{N}{V} \frac{\partial E_n}{\partial H} \rightarrow M = \frac{\sum_n M_n e^{-\beta E_n}}{\sum_n e^{-\beta E_n}} = -\frac{N}{V} \frac{\partial \bar{E}}{\partial H} \quad Z = e^{-\beta F} = \sum_n e^{-\beta E_n} \rightarrow M = \frac{N}{V} \frac{k_B T}{Z} \frac{\partial Z}{\partial H}$$

$$Z = \sum_n e^{-\beta E_n} = \sum_{J_z = -J}^J e^{-\beta g_L \mu_B H J_z} = \frac{e^{\beta g_L \mu_B H (2J+1)/2} - e^{-\beta g_L \mu_B H (2J+1)/2}}{e^{\beta g_L \mu_B H/2} - e^{-\beta g_L \mu_B H/2}} = \frac{\sinh(\beta g_L \mu_B H (2J+1)/2)}{\sinh(\beta g_L \mu_B H/2)}$$

Serie geométrica

$$\frac{\partial Z}{\partial H} = \frac{\beta g_L \mu_B}{2} \left[\frac{(2J+1) \cosh\left(\frac{\beta g_L \mu_B H (2J+1)}{2}\right) \sinh\left(\frac{\beta g_L \mu_B H}{2}\right) - \cosh\left(\frac{\beta g_L \mu_B H}{2}\right) \sinh\left(\frac{\beta g_L \mu_B H (2J+1)}{2}\right)}{\sinh^2(\beta g_L \mu_B H/2)} \right]$$

$$\frac{N}{V} \frac{k_B T}{Z} = \frac{N}{V} \frac{k_B T \sinh(\beta g_L \mu_B H/2)}{\sinh(\beta g_L \mu_B H (2J+1)/2)} \rightarrow M = \frac{N}{V} \frac{g_L \mu_B}{2} \left[(2J+1) \coth\left(\frac{\beta g_L \mu_B H (2J+1)}{2}\right) - \coth\left(\frac{\beta g_L \mu_B H}{2}\right) \right]$$

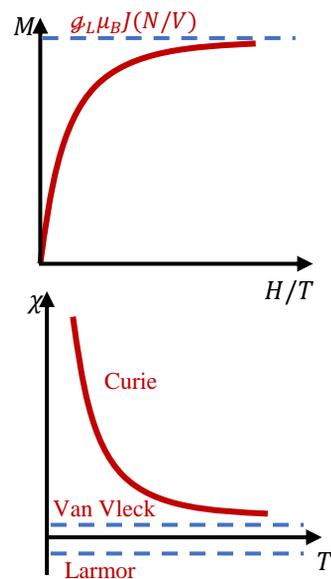
$$M = \frac{N}{V} \frac{g_L \mu_B}{2} \left[(2J+1) \coth\left(\frac{\beta g_L \mu_B H (2J+1)}{2}\right) - \coth\left(\frac{\beta g_L \mu_B H}{2}\right) \right]$$

$$g_L \mu_B H \ll k_B T \rightarrow \coth(x \ll 1) \approx \frac{1}{x} + \frac{1}{3}x$$

$$\rightarrow M = \frac{N}{V} \frac{g_L \mu_B}{2} \left[\frac{(2J+1) \beta g_L \mu_B H (2J+1)}{3} - \frac{1}{3} \frac{\beta g_L \mu_B H}{2} \right]$$

$$= \frac{N (g_L \mu_B)^2 \beta H}{12} [(2J+1)^2 - 1]$$

$$\rightarrow \chi = \frac{\partial M}{\partial H} = \frac{N (g_L \mu_B)^2}{V 3k_B T} J(J+1) \quad (\text{Ley de Curie})$$



Ej. Cristales aislantes con iones de tierras raras ($\chi_{Curie} \sim 10^{-2}$ a temperatura ambiente)

57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70
138,90547	140,116	140,90766	144,242	144,9127	150,36	151,964	157,25	158,925	162,500	164,93032	167,259	168,93421	173,054
3	(31,4)	3	(31,4)	3	(31,4)	3	(31,4)	3	(31,4)	3	(31,4)	3	(31,4)
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb
[Xe]5d ¹ 4f ⁰	[Xe]4f ¹ 5d ¹	[Xe]4f ²	[Xe]4f ³	[Xe]4f ⁴	[Xe]4f ⁵	[Xe]4f ⁶	[Xe]4f ⁷ 5d ¹	[Xe]4f ⁷	[Xe]4f ⁸ 5d ¹	[Xe]4f ⁹	[Xe]4f ¹⁰	[Xe]4f ¹¹	[Xe]4f ¹²

Magnetismo: Orden magnético

Interacción entre espines: Orden magnético

Si consideramos dos dipolos magnéticos, \vec{m}_1 y \vec{m}_2 , separados una distancia r , la energía de interacción resulta:

$$U = \frac{1}{r^3} [\vec{m}_1 \cdot \vec{m}_2 - 3(\vec{m}_1 \cdot \hat{r})(\vec{m}_2 \cdot \hat{r})] \sim \frac{(\mathcal{G}\mu_B)^2}{(1\text{\AA})^3} = 0.1 \text{ meV} \rightarrow$$

No puede explicar la magnetización espontánea observada en ciertos materiales a decenas o cientos de Kelvin.

Problema cuántico: Sistema de dos electrones

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2m_e} (\vec{p}_1^2 + \vec{p}_2^2) + V(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad \Psi(\vec{r}_1, \sigma_1; \vec{r}_2, \sigma_2) = \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \phi(\sigma_1, \sigma_2) \quad (\text{debe ser antisimétrica, por PEP})$$

Construimos soluciones orbitales simétricas y antisimétricas a partir de funciones de onda de una partícula $\psi_{1,2}$:

$$\psi_S(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi_1(\vec{r}_1)\psi_2(\vec{r}_2) + \psi_2(\vec{r}_1)\psi_1(\vec{r}_2); \quad \psi_A(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi_1(\vec{r}_1)\psi_2(\vec{r}_2) - \psi_2(\vec{r}_1)\psi_1(\vec{r}_2)$$

$$\rightarrow U_S - U_A = \langle \psi_S | V | \psi_S \rangle - \langle \psi_A | V | \psi_A \rangle = 4 \langle \psi_1(\vec{r}_1)\psi_2(\vec{r}_2) | V | \psi_2(\vec{r}_1)\psi_1(\vec{r}_2) \rangle$$

Si $U_S > U_A \rightarrow$ El estado fundamental tiene $\phi(\sigma_1, \sigma_2)$ simétrica \rightarrow Espines paralelos ($S = 1$)

Si $U_S < U_A \rightarrow$ El estado fundamental tiene $\phi(\sigma_1, \sigma_2)$ antisimétrica \rightarrow Espines antiparalelos ($S = 0$)

Construimos un "Hamiltoniano" de espín $\rightarrow \mathcal{H}_{\text{espín}} = \frac{(U_A + 3U_S)}{4} - \underbrace{(U_A - U_S)}_{J_{\text{int}}} \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 = \frac{(U_A + 3U_S)}{4} - \frac{(\bar{S}^2 - \bar{S}_1^2 - \bar{S}_2^2)}{2}$

$$\left\{ \begin{array}{l} \mathcal{H}_{\text{espín}} \Psi_{S=1} = \left[\frac{(U_A + 3U_S)}{4} - (U_A - U_S) \frac{1}{2} \left(2 - \frac{3}{4} - \frac{3}{4} \right) \right] \Psi_{S=1} = U_S \Psi_{S=1} \\ \mathcal{H}_{\text{espín}} \Psi_{S=0} = \left[\frac{(U_A + 3U_S)}{4} - (U_A - U_S) \frac{1}{2} \left(0 - \frac{3}{4} - \frac{3}{4} \right) \right] \Psi_{S=0} = U_A \Psi_{S=0} \end{array} \right.$$

Generalizando: $\mathcal{H}_{\text{espín}} = - \sum J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \rightarrow$ Favorece espines paralelos (antiparalelos) si $J_{ij} > 0$ ($J_{ij} < 0$)
 (Hamiltoniano de Heisenberg) Ferro Antiferro

Ferromagneto: Interacción a primeros vecinos

$$\mathcal{H} = -\frac{J_{\text{int}}}{2} \sum_{\langle i,j \rangle} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j + \mathcal{G}_L \mu_B \vec{H} \cdot \sum_i \vec{S}_i, \quad J_{\text{int}} > 0$$

Aproximación de campo medio de Weiss

- Examinamos un sitio particular tratando a los demás sitios en forma promedio.
- Exigimos autoconsistencia: Todos los sitios (o celdas unidades) son equivalentes.

\rightarrow El sitio analizado debe tener igual promedio térmico que el resto.

Para el sitio i : $\mathcal{H}_i = \vec{S}_i \cdot \left[-J_{\text{int}} \sum_j \langle \vec{S}_j \rangle + \mathcal{G}_L \mu_B \vec{H} \right] = \vec{S}_i \cdot \mathcal{G}_L \mu_B \vec{H}_{\text{ef}}$; $\vec{H}_{\text{ef}} = \vec{H} - \frac{J_{\text{int}}}{\mathcal{G}_L \mu_B} \sum_j \langle \vec{S}_j \rangle$

$= z$ (N° de coord.) $\rightarrow \frac{\bar{m}}{\mathcal{G}_L \mu_B}$

Problema equivalente al de paramagnetismo de Curie $\rightarrow m = \frac{\mathcal{G}_L \mu_B}{2} \left[(2S + 1) \coth \left(\frac{\beta \mathcal{G}_L \mu_B H_{\text{ef}} (2S + 1)}{2} \right) - \coth \left(\frac{\beta \mathcal{G}_L \mu_B H_{\text{ef}}}{2} \right) \right]$

$\mathcal{G}_L \mu_B H_{\text{ef}} \ll k_B T \rightarrow m = \frac{(\mathcal{G}_L \mu_B)^2}{3k_B T} S(S + 1) H_{\text{ef}} = \frac{(\mathcal{G}_L \mu_B)^2}{3k_B T} S(S + 1) \left(H + \frac{z J_{\text{int}}}{(\mathcal{G}_L \mu_B)^2} m \right)$

Magnetismo: Ferromagnetismo

Ferromagneto: Interacción a primeros vecinos

$$g_L \mu_B H_{ef} \ll k_B T: m = \frac{(g_L \mu_B)^2}{3k_B T} S(S+1) \left(H + \frac{zJ_{int}}{(g_L \mu_B)^2} m \right)$$

$$\rightarrow m \left(1 - \frac{zJ_{int}}{3k_B T} S(S+1) \right) = \frac{(g_L \mu_B)^2}{3k_B T} S(S+1) H$$

$$\rightarrow m = \frac{(g_L \mu_B)^2}{3k_B T - zJ_{int} S(S+1)} S(S+1) H$$

$$\rightarrow \chi = \frac{N}{V} \frac{(g_L \mu_B)^2}{3k_B (T - T_C)} S(S+1), \text{ con } T_C = \frac{zJ_{int} S(S+1)}{3k_B}$$

(Ley de Curie-Weiss)

Por otro lado, analizando a campo nulo:

$$m = \frac{g_L \mu_B}{2} \left[(2S+1) \coth \left(\frac{\beta(2S+1)zJ_{int}}{2g_L \mu_B} m \right) - \coth \left(\frac{\beta zJ_{int}}{2g_L \mu_B} m \right) \right]$$

→ ¡Magnetización espontánea cuando $T < T_C$!

