

Introdução ao magnetismo de sólidos

Eric C. Andrade

30 de novembro de 2020

1 Introdução

Até o momento, consideramos os efeitos de campos magnéticos externos sobre o movimento de elétrons em metal, e como eles podem ser utilizados para mapear a superfície de Fermi. Vamos agora estudar o magnetismo intrínseco dos sólidos e os seus momentos magnéticos na presença – e mesmo ausência – de um campo magnético externo. A magnetização \mathbf{M} de um sistema, por unidade de volume, é definida como

$$M^\alpha(T, \mathbf{B}) = -\frac{1}{V} \frac{\partial F}{\partial B_\alpha}, \quad (1)$$

em que F é a energia livre de Helmholtz, V é o volume do sistema e \mathbf{B} é a indução magnética do sistema, correspondendo tanto a um o campo magnético externo \mathbf{H} quanto à presença de correntes. Aqui, $\alpha = x, y, z$ denotam as componentes cartesianas dos vetores. O tensor de susceptibilidade magnética é definido por,

$$\chi^{\alpha\beta} = \mu_0 \frac{\partial M^\alpha}{\partial B_\beta}. \quad (2)$$

em que μ_0 é a permeabilidade do vácuo. Para um material isotrópico, essa definição simplifica-se para $\chi^{\alpha\beta} = \chi \delta_{\alpha\beta}$. Geralmente, estamos interessados no regime de resposta linear e aí podemos escrever

$$\mathbf{M} = \chi \mathbf{B} / \mu_0 = \chi \mathbf{H}, \quad (3)$$

para um material isotrópico. Note que χ é uma quantidade adimensional.¹

Há vários tipos diferentes de resposta magnética

- Um paramagneto é um material para o qual $\chi > 0$. Isso quer dizer que a magnetização resultante é na direção do campo. Qualitativamente, devemos ter momentos aptos a se alinharem na direção do campo para o aparecimento do paramagnetismo;
- Um diamagneto é um material para o qual $\chi < 0$. Nesse caso, o material tende a se mover para longe de regiões de altos campos. Por exemplo, a água e a matéria biológica são tipicamente diamagnéticos. Um supercondutor é um exemplo de um diamagneto perfeito.

¹A susceptibilidade é sempre definida em termos do campo externo aplicado \mathbf{H} . Já o campo magnético que um elétron sente na amostra é $\mathbf{B} = \mu_0 (\mathbf{H} + \mathbf{M})$, com μ_0 a permeabilidade do vácuo. Se a susceptibilidade é pequena, podemos então escrever $\mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{H}$.

- Um ferromagneto possui magnetização mesmo na ausência de campo. Esses são os ímãs com os quais estamos acostumados. Esse estado tipicamente aparece abaixo de uma temperatura crítica T_c na qual temos uma quebra espontânea de simetria. Um antiferromagneto é similar, contudo não apresenta magnetização pois seus momentos magnéticos internos ficam igualmente balanceados. Um ferrimagneto é uma situação intermediária na qual há alinhamento opostos de momentos, mas há uma magnetização efetiva.

Em um primeiro momento, nosso foco será no magnetismo de átomos isolados. Depois, veremos como a interação entre os átomos podem dar origem a diferentes estados ordenados magneticamente.

1.1 Teoria clássica do magnetismo

Dentro da física clássica, o spin do elétron não aparece e só precisamos nos preocupar com o magnetismo orbital causado pelo movimento do elétron. A Hamiltoniana de um elétron na presença de um campo eletromagnético pode ser escrita como

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2m} (\mathbf{p} + e\mathbf{A}(\mathbf{r}))^2 - e\phi, \quad (4)$$

introduzindo o potencial vetor \mathbf{A} , $\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}$, e o potencial eletrostático ϕ . A energia livre para um gás com N elétrons é dada por

$$e^{-\beta F} = \left(\int d^3r \int d^3p e^{-\beta \mathcal{H}} \right)^N. \quad (5)$$

Se agora definimos uma nova variável de integração $\mathbf{q} = \mathbf{p} + e\mathbf{A}(\mathbf{r})$, vemos que toda informação acerca do campo magnético desaparece da energia livre. Isso quer dizer que a magnetização é estritamente zero classicamente. Esse resultado é conhecido como teorema de Bohr-van Leeuwen. Portanto, embora a força de Lorentz modifique o movimento dos elétrons, a termodinâmica de equilíbrio do sistema não é afetada por um campo magnético externo. Como antecipado de nossa discussão da dinâmica semiclássica, a mecânica quântica é a responsável pela observação de efeitos de campo magnético em situações de equilíbrio.

2 Magnetismo de átomos

A Hamiltoniana quântica de um elétron em um potencial eletromagnético também é dada pela Eq. (4), com a substituição da posição e do momento por operadores canonicamente conjugados.² Para expandirmos o termo quadrático o temos que tomar cuidado porque \mathbf{p} e $\mathbf{A}(\mathbf{r})$ não comutam

$$\mathbf{p} \cdot \mathbf{A} + \mathbf{A} \cdot \mathbf{p} = 2\mathbf{A} \cdot \mathbf{p} - i\hbar \nabla \cdot \mathbf{A}. \quad (6)$$

É praxe adotarmos o chamado gauge transversal para o qual

$$\nabla \cdot \mathbf{A} = 0. \quad (7)$$

² $[x_i, p_j] = i\hbar\delta_{ij}$ e $[F(\mathbf{r}), p_j] = i\hbar(\partial F(\mathbf{r})/\partial x_j)$.

Uma escolha conveniente para \mathbf{A} , respeitando a Eq. (7) é

$$\mathbf{A} = \frac{1}{2} \mathbf{B} \times \mathbf{r}. \quad (8)$$

Com essas escolhas, temos

$$\mathcal{H} = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + \frac{e}{2m} (\mathbf{B} \times \mathbf{r}) \cdot \mathbf{p} + \frac{e^2}{8m} (\mathbf{B} \times \mathbf{r})^2 - e\phi.$$

Podemos reescrever o segundo termo como $(\mathbf{B} \times \mathbf{r}) \cdot \mathbf{p} = (\mathbf{r} \times \mathbf{p}) \cdot \mathbf{B} = \mathbf{L} \cdot \mathbf{B}$, novamente introduzindo o momento angular orbital. É também conveniente introduzirmos o magneton de Bohr

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m} = 5.8 \times 10^{-5} \text{ eV/T} = 0.67 \text{ K/T}, \quad (9)$$

que dá a escala de energia do problema. Assuma também que $\mathbf{B} = B\mathbf{k}$ e $(\mathbf{B} \times \mathbf{r})^2 = B^2(x^2 + y^2)$ e Hamiltoniana fica então

$$\mathcal{H} = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + \frac{\mu_B}{\hbar} \mathbf{L} \cdot \mathbf{B} + \frac{e^2 B^2}{8m} (x^2 + y^2) - e\phi. \quad (10)$$

Note que não impusemos nenhuma restrição à órbita do elétron e a Eq. (10) vale para qualquer movimento orbital possível.

Para completarmos a discussão, temos que levar em conta o spin do elétron

$$\mathcal{H}_{\text{spin}} = g \frac{\mu_B}{\hbar} \mathbf{S} \cdot \mathbf{B}, \quad (11)$$

com \mathbf{S} sendo o spin e o fator $-g$ do elétron sendo aproximadamente 2.³ Combinando as Eqs. (10) e (11) chegamos a

$$\mathcal{H} = \underbrace{\frac{\mathbf{p}^2}{2m} - e\phi}_{\mathcal{H}_0} + \underbrace{\frac{\mu_B}{\hbar} (\mathbf{L} + g\mathbf{S}) \cdot \mathbf{B} + \frac{e^2 B^2}{8m} (x^2 + y^2)}_{\Delta\mathcal{H}}. \quad (12)$$

Todo nosso estudo de magnetismo se focará em $\Delta\mathcal{H}$ que possui os termos dependentes do campo aplicado. O termo linear em \mathbf{B} é conhecido como termo paramagnético e representa o acoplamento direto do momento angular total do elétron com o campo externo. Ele tende a alinhar esses momentos com o campo (esse é um fato um pouco confuso de se ver porque a carga do elétron é $-e$ e seu momento orbital, por exemplo, é $\boldsymbol{\mu} = -\mu_B \mathbf{L}/\hbar$). Já o segundo termo, é sempre quadrático no campo e na carga e sempre tende a aumentar a energia do sistema na presença de um campo. Por isso, ele é conhecido como termo diamagnético.

É fácil de verificar a contribuição desses termos é pequena frente a \mathcal{H}_0 . O termo linear no campo é da ordem de $\mu_B B$, que mesmo para campos de 1 T é bem menor que a energia típica de elétrons em sólidos, Eq. (9), indicando que esse magnetismo atômico é um fenômeno limitado a baixas temperaturas (desprezando a interação entre os elétrons) e que a contribuição do termo diamagnético será, em geral, diminuta.

Falta um último elemento em nossa discussão que é o acoplamento spin-órbita. Esse é um efeito relativístico e aparece pela interação dos elétrons com o núcleo. Por isso, ele é mais pronunciado em

³Na verdade, $g = 2.0023$. Para a maior parte das medidas em sólidos, contudo, o valor de $g = 2$ já é suficiente.

átomos pesados, ou seja com o número atômico Z grande. Um argumento qualitativo para entender a origem dessa interação é a seguinte. Considere, por simplicidade, um átomo com Ze cargas no núcleo. O campo elétrico que esse núcleo produz sobre um elétron é $\mathbf{E} = -\nabla\phi = -\hat{\mathbf{r}}(d\phi/dr)$. No referencial desse elétron, o núcleo move-se com velocidade $-\mathbf{v}$ ao seu redor, gerando então um campo magnético: $\mathbf{B}_{\text{nucl}} = -((-\mathbf{v}) \times \mathbf{E})/c^2$. O spin do elétron acopla-se então com esse campo pela Eq. (11) e temos

$$g\frac{\mu_B}{\hbar}\mathbf{S} \cdot \mathbf{B}_{\text{nucl}} = -\frac{e}{mc^2}\frac{1}{r}\frac{d\phi}{dr}\mathbf{S} \cdot (\mathbf{v} \times \mathbf{r}) = \frac{e}{m^2c^2}\frac{1}{r}\frac{d\phi}{dr}\mathbf{S} \cdot \mathbf{L}. \quad (13)$$

Esse argumento simples leva quase ao resultado correto. Na verdade, a resposta correta difere por um fator de 2. Se agora utilizamos o potencial Coulombiano para o problema desse átomo hidrogenoide, chegamos à seguinte expressão

$$\mathcal{H}_{SO} = \underbrace{\frac{e}{m^2c^2}\frac{Ze^2}{r^3}}_{\lambda}\mathbf{S} \cdot \mathbf{L} = \lambda\mathbf{S} \cdot \mathbf{L}. \quad (14)$$

Vemos que o acoplamento spin-órbita $\lambda > 0$. Uma vez que \mathcal{H}_{SO} aparece no problema, \mathbf{S} e \mathbf{L} não são mais conservados individualmente. Pela invariância rotacional do problema, contudo, temos ainda a conservação do momento angular total $\mathbf{J} = \mathbf{S} + \mathbf{L}$.

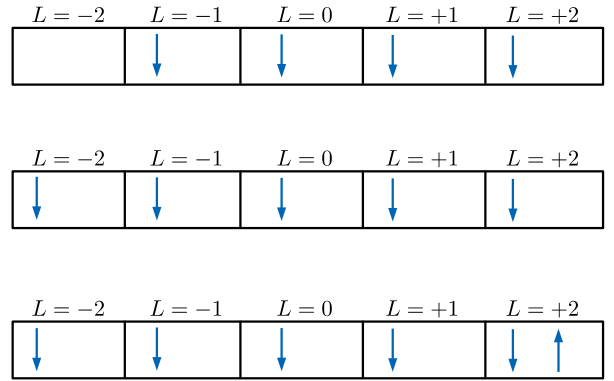
2.1 Regras de Hund

Suponha que agora que queiramos determinar qual é o momento magnético do íon Mn^{3+} que possui configuração $3d^4$. A primeira pergunta que devemos responder é então qual seriam os valores de S , L e J nesse caso. Analogamente, podemos fazer essas mesmas perguntas para o Ho^{3+} em sua configuração $4f^{10}$. Naturalmente, não seria prático resolver o problema de muitos elétrons para encontrarmos a resposta para essa pergunta em cada um dos casos. Felizmente, essa empreitada não é necessária por causa das regras de Hund. Elas afirmam que, dada uma configuração de orbitais de elétrons únicos, o estado fundamental de um átomo ou íon isolado

- Possui o maior valor do spin S (primeira regra de Hund);
- Possui o maior valor do momento angular orbital L compatível com a primeira regra de Hund (segunda regra de Hund);
- O momento angular orbital é $J = |L - S|$ para camadas abaixo do semipreenchimento e $J = S + L$ para camadas acima do semipreenchimento (terceira regra de Hund);

Aplicando essas regras, temos que $S = 2$, $L = 2$ e $J = 0$ para o Mn^{3+} e $S = 2$, $L = 6$ e $J = 8$ para o Ho^{3+} . Ressaltamos que, devido à invariância rotacional do problema esses momentos podem apontar em qualquer direção e não apenas ao longo de do eixo z (que é o mais conveniente para quantização). É interessante notar, contudo, que as regras de Hund podem ser violadas em sólidos, por exemplo LaMnO_3 . Nesse caso, os íons magnéticos não ficam mais no espaço vazio, mas são cercados por outros íons, que geram o chamado campo cristalino. O resultado final é decidido por um balanço entre a energia eletrostática advinda do campo cristalino e as interações responsáveis pelas regras de Hund.

Podemos nos perguntar o motivo físico por trás das regras de Hund. Para a terceira regra, o responsável é a interação spin-órbita. Ela decorre da diagonalização da Eq. (14) dentro do subespaço gerado ao aplicarmos as duas primeiras regras de Hund. Podemos entendê-la qualitativamente da seguinte forma. A Eq. (14) nos diz que, para um único elétron, \mathbf{L} e \mathbf{S} querem se antialinhar para minimizar \mathcal{H}_{SO} , pois $\lambda > 0$. Para mais de um elétron, temos que somar todas as contribuições. Se o orbital é menos que semipreenchido, todos os spins apontam na mesma direção (primeira regra) e podemos fazer $\mathbf{L} = \sum_i \mathbf{L}_i$ apontar na direção oposta satisfazendo a segunda regra. Quando em semi-preenchimento, temos $\mathbf{L} = 0$. Quando adicionamos um elétron, ele tem que ter o spin oposto aos demais pelo princípio de Pauli e fica agora necessariamente paralelo a \mathbf{L} pela segunda regra. É como se efetivamente $\lambda < 0$ nesse caso. Daí vem a mudança do valor do \mathbf{J} . Veja a figura ao lado.



Preenchimento de níveis d de acordo com as regras de Hund. As setas indicam spin-1/2. De cima para baixo vamos de uma situação abaixo do semipreenchimento para uma acima do semipreenchimento.

Já a primeira regra de Hund pode ser entendida por meio da repulsão Coulombiana. Para orbitais ortogonais, o termo de troca magnético é ferromagnético (provaremos esse resultado em breve). Todos os elétrons em orbitais d ou f possuem a mesma energia cinética e a mesma energia potencial no potencial central do campo do íon, portanto só resta a energia de repulsão mútua para ser minimizada. Elétrons com spin paralelo evitam-se com mais facilidade por não poderem ocupar o mesmo lugar no espaço. Isso naturalmente minimiza a repulsão Coulombiana. Essa linha de raciocínio também ajuda a justificar parcialmente a segunda regra de Hund porque queremos manter os spins alinhados o que nos leva naturalmente a ocupar orbitais diferentes. Já a regra de maximização do momento angular total requer um argumento mais elaborado.

2.2 Paramagnetismo e diamagnetismo em isolantes

Vamos agora considerar N átomos independentes em um volume V . Queremos calcular a dependência com a temperatura para a susceptibilidade magnética $\chi(T)$, Eq. (2). Em última instância, queremos aplicar nossos resultados para sólidos. Por isso, nosso primeiro regime de interesse será o de altas temperaturas, no qual podemos considerar os íons magnéticos dos sólidos como independentes (a escala da interação magnética varia entre 10–100 K aproximadamente como veremos mais a frente). Nossa caracterização do espectro atômico se baseará na seguinte hierarquia de escalas de energia

$$\underbrace{\text{Energia de Coulomb}}_{\text{Hund 1 e 2}} > \underbrace{\text{Acoplamento spin - órbita } \lambda}_{\text{Hund 3}} > \text{Termo de Zeeman.} \quad (15)$$

Naturalmente, essa é uma separação idealizada, mas serve de um ótimo ponto de partida. Vamos assumir também que $k_B T \lesssim \lambda^4$ de modo que apenas os valores de S , L e J do estado fundamental – como determinados pelas regras de Hund – precisam ser considerados para o cálculo de médias térmicas. Contudo, iremos considerar a mistura de estados com diferentes J induzida pelo campo dentro de uma teoria de perturbação.

Como uma primeira aplicação desse formalismo, considere átomos com camadas fechadas para os quais temos

$$\mathbf{J} |0\rangle = \mathbf{S} |0\rangle = \mathbf{L} |0\rangle = 0, \quad (16)$$

em que $|0\rangle$ é o estado fundamental. Nesse caso, apenas o termo diamagnético na Eq. (12) contribui e podemos calcular sua contribuição em teoria de perturbação de primeira ordem

$$\Delta E_{\text{diamag}} = \frac{e^2 B^2}{8m} \langle 0 | (x^2 + y^2) | 0 \rangle = \frac{e^2 B^2}{8m} \frac{2}{3} \langle r^2 \rangle.$$

A susceptibilidade para um sistema com N elétrons será então

$$\chi_{\text{diamag}} = -\frac{N}{V} \mu_0 \frac{\partial^2 \Delta E_{\text{diamag}}}{\partial B^2} = -\frac{N}{V} \mu_0 \frac{e^2}{6m} \langle r^2 \rangle, \quad (17)$$

e vemos que se trata de um valor negativo. Se estimarmos $r \sim a_0$, raio de Bohr, podemos verificar que essa susceptibilidade é da ordem de 10^{-5} para os gases nobres, confirmando o seu valor diminuto. Essa contribuição é conhecida como diamagnetismo de Larmor. Note que neste subespaço $J = 0$ não temos degenerescência do estado fundamental e pela nossa separação de escalas na Eq. (15), esperamos uma fraca dependência com a temperatura desse termo. Por fim, lembramos que uma outra situação na qual podemos ter $J = 0$, com $L = S \neq 0$, ocorre para átomos com elétron faltante para o semipreenchimento.

Vamos agora considerar átomos para os quais $J \neq 0$. Para esse caso, temos uma contribuição que é linear em B para ΔH na Eq. (12). Para campos baixos e moderados, esperamos então que essa contribuição magnética domine e ignoraremos a contribuição diamagnética, Eq.(17), em nossa discussão seguinte. A principal dificuldade em avaliarmos esse termo paramagnético é que o campo se acopla com $\mathbf{L} + g\mathbf{S}$ ao passo que a quantidade conservada na ausência do campo é $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$. Essa dificuldade pode ser superada se invocarmos o teorema de Wigner-Eckart, que afirma que dentro do subespaço $(2J + 1)$ dimensional de autoestados de \mathbf{J} e J_z , podemos fazer a seguinte substituição

$$(\mathbf{L} + g\mathbf{S}) \cdot \mathbf{B} \equiv g(JLS) \mathbf{J} \cdot \mathbf{B}. \quad (18)$$

Aqui, $g(JLS)$ é um fator g efetivo ou o fator g de Landé. Esse teorema diz que os elementos de operador vetorial podem ser calculados como se fossem paralelos ao vetor conservado \mathbf{J} , mas seu comprimento tem que ser substituído por sua componente ao longo de \mathbf{J} e temos então

⁴Para termos uma ideia de escala, $\lambda = 3.7 \times 10^3$ eV para o C ($Z = 6$), 6.0×10^2 eV para o Co ($Z = 27$), 0.125 eV para o Rh ($Z = 45$) e 1.25 eV para o Bi ($Z = 83$).

$$g(JLS) = \frac{(\mathbf{L} + g\mathbf{S}) \cdot \mathbf{J}}{\mathbf{J}^2} = \frac{1}{\mathbf{J}^2} (\mathbf{L} \cdot \mathbf{J} + g\mathbf{S} \cdot \mathbf{J}) = \frac{1}{2\mathbf{J}^2} \left[L^2 + J^2 - \overbrace{(\mathbf{J} - \mathbf{L})^2}^{S^2} + g \left(S^2 + J^2 - \overbrace{(\mathbf{J} - \mathbf{S})^2}^{L^2} \right) \right],$$

$$g(JLS) = \frac{1}{2} (1 + g) + \frac{1}{2} (1 - g) \left[\frac{L^2 - S^2}{\mathbf{J}^2} \right] = \frac{1}{2} (1 + g) + \frac{1}{2} (1 - g) \left[\frac{L(L+1) - S(S+1)}{J(J+1)} \right]. \quad (19)$$

Se tomarmos $g = 2$, temos por fim

$$g(JLS) = \frac{3}{2} + \frac{1}{2} \left[\frac{S(S+1) - L(L+1)}{J(J+1)} \right]. \quad (20)$$

Todo o paramagnetismo está então contido na Hamiltoniana de Zeeman

$$\mathcal{H}_Z = g(JLS) \frac{\mu_B}{\hbar} \mathbf{J} \cdot \mathbf{B}. \quad (21)$$

Para campos fracos e moderados, podemos implementar teoria de perturbação de segunda ordem para calcularmos os deslocamentos dos níveis com relação ao estado fundamental, como determinado pelas regras de Hund

$$E = E_0(J) + \langle JJ^z LS | \mathcal{H}_Z | JJ^z LS \rangle + \frac{|\langle JJ^z LS | \mathcal{H}_Z | J+1, J^z LS \rangle|^2}{E_0(J) - E_0(J+1)} + \frac{|\langle JJ^z LS | \mathcal{H}_Z | J-1, J^z LS \rangle|^2}{E_0(J) - E_0(J-1)}. \quad (22)$$

Para os termos de segunda, já consideramos as regras de seleção e apenas transições virtuais para os multipletos $J \pm 1$ são possíveis. Como $E_0(J)$ é a energia do estado fundamental, essa é uma contribuição negativa, e a energia diminui com B^2 , como esperado para um termo paramagnético. Esses termos dão origem a uma susceptibilidade paramagnética independente da temperatura,⁵ conhecida como susceptibilidade de van Vleck, que possui a seguinte forma

$$\chi_{VV} \sim \frac{N (g\mu_B)^2}{V \lambda}. \quad (23)$$

Não discutiremos sua derivação e nos contentaremos em apenas apresentar a Eq. (23) em que a escala de energia fica clara pela presença de λ .

Já termo de primeira ordem em B na Eq. (22) ordem dá uma contribuição que depende de T , advinda da ativação térmica dos $2J + 1$ estados multipletos degenerados do estado fundamental. A energia livre associada a ele é

$$F = -Nk_B T \ln \left[\sum_{J_z=-J}^J e^{-xJ^z/J} \right] = -k_B T \ln \frac{\sinh[(2J+1)x/2J]}{\sinh[x/2J]}, \quad (24)$$

⁵Há um gap de energia $\Delta_{\pm} = E_0(J \pm 1) - E_0(J)$ separando o estado fundamental, como fixado pelas regras de Hund, dos primeiros estados excitados. Por isso, esperamos que $\Delta\chi_{VV}(T) \sim \exp[-\Delta/k_B T]$ que é desprezível.

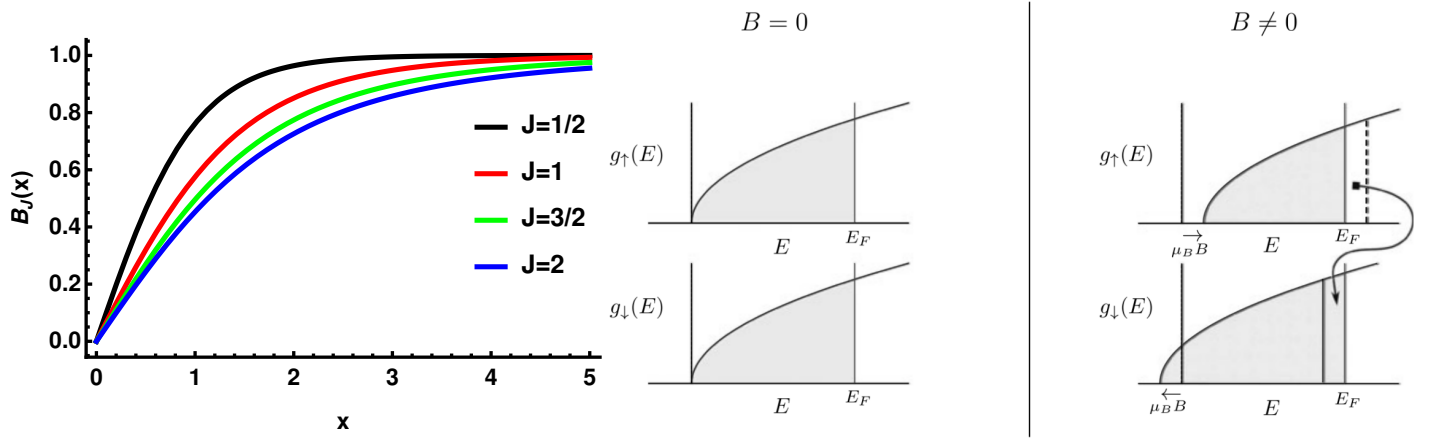


Figura 1: (Esquerda) Função de Brillouin $B_J(x)$ como função de $x = g(JLS)JB/k_B T$ para vários valores de J . (Direita) Paramagnetismo de Pauli para um gás de elétrons livres. Na presença de um campo, o número de estados com spin para baixo (antialinhados com o campo \mathbf{B}) aumenta. A energia de Fermi não muda porque o número total de elétron permanece fixo.

com $x = g(JLS)JB/k_B T$. A magnetização fica então

$$M = -\frac{1}{V} \frac{\partial F}{\partial B} = \frac{N}{V} \mu_B g(JLS) J B_J(x), \quad B_J(x) = \frac{2J+1}{2J} \coth \frac{2J+1}{2J} x - \frac{1}{2J} \coth \frac{1}{2J} x,$$

em que introduzimos a função de Brillouin $B_J(x)$, Fig. 1. Note que, para $T \rightarrow 0$ todos os spins se alinham com o campo e a magnetização satura-se $M \rightarrow (N/V) \mu_B g(JLS) J$. No limite complementar, $T \rightarrow \infty$, podemos fazer uma expansão para x pequeno e escrever

$$\coth x = \frac{1}{x} + \frac{x}{3} + \mathcal{O}(x^3), \quad B_J(x) \approx \frac{J+1}{3J} x + \mathcal{O}(x^3), \quad (25)$$

que nos dá

$$\chi = \frac{N \mu_0 [g(JLS) \mu_B]^2 J(J+1)}{3 T}, \quad k_B T \gg g \mu_B B. \quad (26)$$

Uma susceptibilidade que varia com o inverso da temperatura é conhecida com lei de Curie. Ela é rotineiramente observada em sólidos magnético a altas temperaturas, um regime no qual podemos ignorar as interações magnéticas. A medida experimental da lei de Curie nos dá o valor de J , o que é uma ferramenta importante para verificarmos experimentalmente a validade regras de Hund. Naturalmente, a lei de Curie leva a uma susceptibilidade divergente para $T \rightarrow 0$. No caso de íons isolados, o comportamento correto é capturado pela função de Brillouin. Já para íons magnéticos interagentes, geralmente temos algum tipo de ordenamento magnético que “corta” essa divergência como veremos em breve.

2.3 Paramagnetismo e diamagnetismo em metais

Até esse ponto, consideramos apenas o magnetismo de íons localizados em suas camada eletrônicas. Queremos agora investigar o magnetismo em metais. Por simplicidade, consideraremos um gás de elétrons livres e veremos que a generalização para o caso de elétrons de Bloch é razoavelmente direta. Inicialmente,

vamos estudar apenas o magnetismo advindo do spin do elétron, deixando a parte orbital para depois

$$\mathcal{H}_{\text{livre}} = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + 2\frac{\mu_B}{\hbar} \mathbf{S} \cdot \mathbf{B}, \quad (27)$$

tomando $g = 2$. A energia de um elétron com spin para cima (na direção do campo) ou para baixo (direção oposta à do campo) é então

$$\varepsilon_{\uparrow}(k) = \frac{\hbar k^2}{2m} + \mu_B B, \quad \varepsilon_{\downarrow}(k) = \frac{\hbar k^2}{2m} - \mu_B B. \quad (28)$$

Utilizando a Eq. (1) vemos assim que cada um desses elétrons contribui com $-\mu_B/V$ para magnetização do sistema (por unidade de volume) se o spin aponta na direção do campo e com μ_B/V se o spin aponta na direção oposta. Desse modo a densidade de magnetização pode ser definida como

$$M = -\frac{\mu_B}{V} [N_{\uparrow} - N_{\downarrow}], \quad (29)$$

em que $N_{\uparrow,\downarrow}$ dá o número total de spins apontando para cima (baixo). Quando um campo externo é aplicado vemos então que a energia para os elétrons com spin para baixo diminui, o que leva a $N_{\downarrow} > N_{\uparrow}$ e $M > 0$. Temos então uma resposta paramagnética pois a magnetização aponta na mesma direção do campo. Esse fenômeno é conhecido como paramagnetismo de Pauli.

Podemos calcular agora a susceptibilidade de Pauli para a Eq. (27). Todo o efeito do campo é mudar a energia de cada nível em $\pm\mu_B B$, Eq. (28). Na ausência do campo, a densidade de estados para cada uma das espécies de spin é $\rho_{\uparrow,\downarrow}(E) = \rho(E)/2$, em que $\rho(E)$ é a densidade de estados como definida habitualmente. Na presença do campo, os elétrons com spin \uparrow (\downarrow) aumentam (diminuem) sua energia em $\mu_B B$. Como esse é um deslocamento rígido, podemos escrever

$$\rho_{\uparrow}(E) = \frac{1}{2}\rho(E - \mu_B B), \quad \rho_{\downarrow}(E) = \frac{1}{2}\rho(E + \mu_B B), \quad (30)$$

como ilustrado na Fig. 1. A densidade de elétrons para cada uma das espécies de spin é

$$n_{\uparrow,\downarrow} = \frac{N_{\uparrow,\downarrow}}{V} = \int dE \rho_{\uparrow,\downarrow}(E) n_F(E), \quad n_F(E) = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon - \mu)} + 1}. \quad (31)$$

De acordo com a Eq. (9) a energia do termo de Zeeman é muito menor que a energia de Fermi típica de metais. Por isso, a expansão da densidade de estados em primeira ordem em $\mu_B B$ que já capturara a escala de energia relevante para o problema

$$\rho_{\uparrow,\downarrow}(E) = \frac{1}{2}\rho(E) \mp \frac{1}{2}\mu_B B \rho'(E), \quad (32)$$

o que leva

$$n_{\uparrow,\downarrow} = \frac{1}{2} \int dE \rho(E) n_F(E) \mp \frac{1}{2}\mu_B B \int dE \rho'(E) n_F(E) = \frac{1}{2}n \mp \frac{1}{2}\mu_B B \int dE \rho(E) \left(-\frac{\partial n_F}{\partial E} \right). \quad (33)$$

Na última linha utilizamos $n = \int dE \rho(E) n_F(E)$ e fizemos uma integração por partes no último termo. Como antecipado, $n = n_{\uparrow} + n_{\downarrow}$ não muda. Se utilizarmos a expansão de Sommerfeld, recuperamos também

o resultado usual $\mu = E_F \left[1 + \mathcal{O}(k_B T/E_F)^2 \right]$. Combinando a Eq. (33) com a Eq. (29), podemos calcular a densidade de magnetização

$$M = \mu_B^2 B \int dE \rho(E) \left(-\frac{\partial n_F}{\partial E} \right). \quad (34)$$

Para $T \ll T_F$, podemos escrever $-\partial n_F/\partial E = \delta(E - E_F)$ e assim

$$M = \mu_B^2 B \rho(E_F) \implies \chi_{\text{Pauli}} = \mu_0 \mu_B^2 \rho(E_F). \quad (35)$$

Essa é a susceptibilidade de Pauli para metais. Uma susceptibilidade independente de T é uma assinatura característica de um metal e sua medida experimental também dá acesso à $\rho(E_F)$. Essa fraca dependência com a temperatura está ligada ao fato de que, mesmo para temperaturas ambientes, podemos tratar um metal como um gás de elétrons degenerados. Esse é um comportamento bem distinto da lei de Curie, Eq. (26) e χ_{Pauli} é tipicamente muito menor que susceptibilidades paramagnéticas oriundas de íons localizados (podemos pensar em uma lei de Curie com $T \rightarrow T_F$). Para o caso de elétrons de Bloch, apenas substituímos $\rho(E_F)$ pelo valor obtido por meio de uma teoria de bandas. Essa é uma boa aproximação.

Resta-nos agora discutir a contribuição orbital para o magnetismo de elétrons livres. Esse cálculo foi originalmente feito por Landau e ele encontrou que

$$\chi_{\text{Landau}} = -\frac{1}{3} \chi_{\text{Pauli}}, \quad (36)$$

que representa uma resposta diamagnética e reduz a já pequena contribuição de Pauli. Esse é um cálculo um pouco mais trabalhoso que não apresentaremos por questões de tempo, mas que pode ser encontrado em bons livros de Física Estatística. A chave para sua compreensão é que na presença de um campo magnético os elétrons possuem sua dispersão modificada para

$$E_n = \frac{1}{2} \hbar \omega_c \left(n + \frac{1}{2} \right) + \frac{\hbar k_z^2}{2m}, \quad \omega_c = \frac{eB}{m}. \quad (37)$$

A passagem de um espectro contínuo para discreto leva a um aumento da energia do sistema de modo geral (a exceção ocorre no caso especial em que $E_F = q\hbar\omega_c$, $q \in \mathbb{N}$) o que justifica a resposta diamagnética. A resposta magnética de metais é, geralmente, diminuta para metais tradicionais e geralmente é mascarada pela resposta de elétrons localizados. Uma exceção notável fica por conta dos férmions pesados. Nesse caso, o efeito Kondo leva a um aumento considerável da resposta magnética do estado metálico.

Por fim, discutimos uma situação hipotética que ocorre para a resposta magnética de um sistema imaginário no qual os elétrons fossem bósons em vez de férmions. Para $T \rightarrow 0$ e $B = 0$, esse curioso sistema encontra-se em um condensado de Bose-Einstein, com todos os bósons ocupando o estado de menor energia em $k = 0$ (lembrem-se que consideramos partículas livres em uma caixa). Se agora ligamos o campo, a energia do sistema deixa de ser zero e passa a ser $E_{\min} = N\hbar\omega_c/2$ o que leva a um aumento de energia

$$\Delta E = N \frac{\hbar\omega_c}{2} = N \frac{\hbar e}{2m} B = N \mu_B B,$$

o que gera uma resposta diamagnética muito forte

$$M = -\frac{1}{V} \frac{\partial \Delta E}{\partial B} = -\frac{N}{V} \mu_B.$$

Esse resultado implica que temos uma magnetização diamagnética finita mesmo para um campo externo infinitesimal (note a dependência extensiva com N/V). Isso não pode ser físico, pois $\mathbf{B} = \mu_0 (\mathbf{H} + \mathbf{M})$ e esse argumento implica em uma indução magnética \mathbf{B} oposta ao campo externo aplicado \mathbf{H} . O que ocorre é que \mathbf{M} satura-se no valor $-\mathbf{H}$ fazendo com que $\mathbf{B} = 0$. Esse é estado é conhecido como diamagneto perfeito: os bósons geram uma resposta diamagnética tão forte que são capazes de blindar completamente o fluxo magnético no interior do sólido. Esse é o efeito Meissner. Ele ocorre em supercondutores, pois aqui os elétrons formam os pares de Cooper que se comportam como bósons. Essa é uma das muitas propriedades interessantes de um estado supercondutor e é uma manifestação do mecanismo de Anderson-Higgs.

3 Interações magnéticas

O primeiro palpite para a interação magnética em sólidos seria a interação dipolar direta entre dois dipolos magnéticos \mathbf{m}_1 e \mathbf{m}_2 separados por uma distância r

$$U = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{1}{r^3} [\mathbf{m}_1 \cdot \mathbf{m}_2 - 3(\mathbf{m}_1 \cdot \hat{\mathbf{r}})(\mathbf{m}_2 \cdot \hat{\mathbf{r}})]. \quad (38)$$

Momentos de dipolo atômicos possuem uma magnitude da ordem $m_1 \approx m_2 \approx g\mu_B \approx e\hbar/m$. Portanto, o valor típico de U , ignorando sua dependência angular, pode ser estimado como

$$U \sim \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{(g\mu_B)^2}{r^3} = \left(\frac{1}{137}\right)^2 \left(\frac{a_0}{r}\right)^3 \text{ Ry} \sim 10^{-4} \text{ eV} \sim 1 \text{ K}. \quad (39)$$

Acima, a_0 é o raio de Bohr e consideramos $r \approx 4a_0$. Vemos que essa é uma interação diminuta e incapaz de ditar o magnetismo exceto para temperaturas baixíssimas. É uma interação residual, relevante apenas para alguns sistemas especiais, como os gelos de spin.

Na verdade, a interação magnética dominante possui origem eletrostática: ela tem como origem a repulsão Coulombiana entre os elétrons. Vamos estudar dois casos explícitos a seguir para ganhar algum entendimento microscópico dessa interação.

3.1 Termo de troca para orbitais ortogonais

Vamos considerar o problema de dois elétrons em uma átomo hidrogenoide, digamos o problema de um átomo com configuração $3d^2$. Vamos incluir os efeitos da repulsão Coulombiana ao problema. Essa interação possui vários efeitos. Aqui, nosso foco será no seu efeito de levantar a degenerescência dos estados com o spin total diferentes.

O estado de cada elétron é definido por uma função de onda spin-orbital: $\phi(\mathbf{r}) \chi_\sigma(s)$, com $\sigma = \uparrow, \downarrow$ e $\phi(\mathbf{r})$ uma das funções de onda do estado $3d$. Por simplicidade, vamos fixar os orbitais e estudar a dependência da interação com o spin, uma vez que nosso foco é o magnetismo. Vamos começar com uma

Hamiltoniana de dois elétrons

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0(\mathbf{r}_1) + \mathcal{H}_0(\mathbf{r}_2) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}. \quad (40)$$

Essa hamiltoniana possui o termo $\mathcal{H}_0(\mathbf{r})$, que é a Hamiltoniana de um elétron (independente do spin), e a repulsão Coulombiana entre os elétrons nas posições \mathbf{r}_1 e \mathbf{r}_2 . Sejam ϕ_a e ϕ_b autoestados ortogonais de \mathcal{H}_0 com autoenergias ε_a e ε_b , respectivamente

$$\mathcal{H}_0(\mathbf{r}) \phi_{a(b)}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{a(b)} \phi_{a(b)}(\mathbf{r}), \quad \int d^3r \phi_a^*(\mathbf{r}) \phi_b(\mathbf{r}) = 0. \quad (41)$$

Vamos assumir que temos exatamente um elétron em $\phi_a(\mathbf{r})$ e um elétron em $\phi_b(\mathbf{r})$, fixando os orbitais do problema, e apenas seus spins podem ser variados.⁶ Como há dois elétrons, temos $2^2 = 4$ estados de spin possíveis. Considerando apenas a energia da Hamiltoniana de um elétron, todos esses quatro estados possuem a mesma energia $\varepsilon_a + \varepsilon_b$. O que queremos descobrir é se a interação elétron-elétron favorece um alinhamento paralelo ou antiparalelo dos spins. Mais precisamente, a questão é se os estados de tripleto ($S = 1$) ou o estado de singlete ($S = 0$) possuem a menor energia. Vamos agora construir os quatro estados dessa nossa base. Por se tratar de um problema fermiônico, a função de onda precisa ser antissimétrica e construiremos nossos estados como determinantes de Slater. Vamos começar com estados para os quais os spins sejam todos paralelos. O primeiro estado será aquele no qual os dois spins estão para cima

$$\begin{aligned} \psi_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_a(\mathbf{r}_1) \chi_\uparrow(s_1) & \phi_a(\mathbf{r}_2) \chi_\uparrow(s_2) \\ \phi_b(\mathbf{r}_1) \chi_\uparrow(s_1) & \phi_b(\mathbf{r}_2) \chi_\uparrow(s_2) \end{vmatrix}, \\ \psi_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_a(\mathbf{r}_1) \chi_\uparrow(s_1) \phi_b(\mathbf{r}_2) \chi_\uparrow(s_2) - \phi_b(\mathbf{r}_1) \chi_\uparrow(s_1) \phi_a(\mathbf{r}_2) \chi_\uparrow(s_2)], \\ \psi_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \chi_\uparrow(s_1) \chi_\uparrow(s_2) [\phi_a(\mathbf{r}_1) \phi_b(\mathbf{r}_2) - \phi_b(\mathbf{r}_1) \phi_a(\mathbf{r}_2)]. \end{aligned} \quad (42)$$

Vemos que geramos uma função de onda antissimétrica (troca de sinal se invertermos os índices 1 e 2). A parte de spin é comum os dois termos e acaba por se fatorar. Temos agora o estado no qual os dois spins apontam para baixo

$$\psi_4 = \frac{1}{\sqrt{2}} \chi_\downarrow(s_1) \chi_\downarrow(s_2) [\phi_a(\mathbf{r}_1) \phi_b(\mathbf{r}_2) - \phi_b(\mathbf{r}_1) \phi_a(\mathbf{r}_2)]. \quad (43)$$

Restam agora os dois estados nos quais os elétrons possuem spins opostos

$$\begin{aligned} \psi_3 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_a(\mathbf{r}_1) \chi_\uparrow(s_1) & \phi_a(\mathbf{r}_2) \chi_\uparrow(s_2) \\ \phi_b(\mathbf{r}_1) \chi_\downarrow(s_1) & \phi_b(\mathbf{r}_2) \chi_\downarrow(s_2) \end{vmatrix}, \\ \psi_3 &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_a(\mathbf{r}_1) \phi_b(\mathbf{r}_2) \chi_\uparrow(s_1) \chi_\downarrow(s_2) - \phi_b(\mathbf{r}_1) \phi_a(\mathbf{r}_2) \chi_\downarrow(s_1) \chi_\uparrow(s_2)]. \end{aligned} \quad (44)$$

⁶Não há garantias que esse seja o estado fundamental do problema. É apenas uma hipótese para verificarmos com o termo de Coulomb induz efetivamente uma interação entre os spins. Note também que se $\phi_a(\mathbf{r}) = \phi_b(\mathbf{r})$ o problema torna-se trivial, pois sabemos que os elétrons precisam ter spins opostos. Esse caso não será considerado e veremos uma justificativa a seguir.

Analogamente

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_a(\mathbf{r}_1) \phi_b(\mathbf{r}_2) \chi_\downarrow(s_1) \chi_\uparrow(s_2) - \phi_b(\mathbf{r}_1) \phi_a(\mathbf{r}_2) \chi_\uparrow(s_1) \chi_\downarrow(s_2)]. \quad (45)$$

Para esses estados, a parte de spin não se fatora. Podemos agora calcular os elementos de matriz de \mathcal{H} da Eq. (40) nessa base. Na verdade, só precisamos dos elementos de matriz do termo de Coulomb, pois \mathcal{H}_0 nos dá uma contribuição diagonal $\varepsilon_a + \varepsilon_b$. Como o termo de Coulomb não depende do spin, precisamos apenas considerar os elementos de matriz entre estados com contribuições não ortogonais nesse espaço

$$\begin{aligned} \langle \psi_1 | \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} | \psi_1 \rangle &= \frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \int d^3r_1 \int d^3r_2 [\phi_a^*(\mathbf{r}_1) \phi_b^*(\mathbf{r}_2) - \phi_b^*(\mathbf{r}_1) \phi_a^*(\mathbf{r}_2)] \times \\ &\quad \times \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} [\phi_a(\mathbf{r}_1) \phi_b(\mathbf{r}_2) - \phi_b(\mathbf{r}_1) \phi_a(\mathbf{r}_2)], \\ &= C_{ab} - J_{ab}, \end{aligned} \quad (46)$$

em que introduzimos a integral de Coulomb ou integral direta

$$C_{ab} = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \int d^3r_1 \int d^3r_2 \frac{|\phi_a(\mathbf{r}_1)|^2 |\phi_b(\mathbf{r}_2)|^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}, \quad (47)$$

e a integral de troca

$$J_{ab} = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \int d^3r_1 \int d^3r_2 \frac{\phi_a^*(\mathbf{r}_1) \phi_b(\mathbf{r}_1) \phi_b^*(\mathbf{r}_2) \phi_a(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}. \quad (48)$$

É fácil de ver que $C_{ab} > 0$. Já mostrar que $J_{ab} > 0$ requer um pouco mais de cuidado (exercício). Podemos agora escrever

$$\langle \psi_2 | \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} | \psi_2 \rangle = C_{ab}. \quad (49)$$

Não termo de troca porque os estados de spin são ortogonais nesse caso. Contudo, há um elemento não diagonal de matriz que conecta ψ_2 e ψ_3

$$\langle \psi_2 | \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} | \psi_3 \rangle = -J_{ab}. \quad (50)$$

Dentro desse subespaço, a representação matricial de nossa Hamiltoniana fica então

$$\mathcal{H} = (\varepsilon_a + \varepsilon_b) \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} C_{ab} - J_{ab} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & C_{ab} & -J_{ab} & 0 \\ 0 & -J_{ab} & C_{ab} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{ab} - J_{ab} \end{pmatrix}. \quad (51)$$

Vemos imediatamente que ψ_1 e ψ_4 são autoestados com energia

$$\varepsilon_{\text{tripleto}} = \varepsilon_a + \varepsilon_b + C_{ab} - J_{ab}. \quad (52)$$

Resta ainda um problema 2×2 a ser diagonalizado dentro do subespaço formado por ψ_2 e ψ_3 . Um dos

autovalores é novamente $\varepsilon_{\text{triplete}}$ e o outro é

$$\varepsilon_{\text{singleto}} = \varepsilon_a + \varepsilon_b + C_{ab} + J_{ab}, \quad (53)$$

que não é degenerado. Como $J_{ab} > 0$ vemos que $\varepsilon_{\text{triplete}}$ é o estado fundamental. Nosso principal resultado é que o termo de troca direto para orbitais ortogonais favorece o ferromagnetismo.

Há um argumento muito simples para entender esse resultado. Dois spins paralelos não podem estar no mesmo ponto \mathbf{r} no espaço porque eles iriam ocupar o mesmo estado quântico, o que é proibido pelo princípio de Pauli. Como a função de onda total tem que ser antissimétrica, isso implica que a parte orbital é antissimétrica. Dado que a função de onda possui uma dependência contínua na coordenada relativa $\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$, ela deve então ser nula para $\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2 = 0$. Isso naturalmente minimiza os efeitos da repulsão Coulombiana que tem sua amplitude bastante aumentada à medida que $|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2| \rightarrow 0$. Ou seja, elétrons com spin paralelos tendem a se manter afastados no espaço real. Não há tal efeito para spins antiparalelos cujo encontro no mesmo ponto do espaço real não é proibido pelo princípio de Pauli. Portanto elétrons no estado de singleto sentem mais o efeito da repulsão de Coulomb e faz com que $\varepsilon_{\text{singleto}} > \varepsilon_{\text{triplete}}$. Essa é a base microscópica da primeira regra de Hund.

Dado que a parte orbital da função de onda é rígida, os estados podem ser rotulados por sua componente de spin. Utilizamos as base $|S, S_z\rangle$, com S o spin total e S_z sua projeção ao longo do eixo z . Os três autoestados que formam um triplete são

$$|1, 1\rangle = \psi_1, |1, 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_2 + \psi_3), |1, -1\rangle = \psi_4. \quad (54)$$

Já o singleto é dado por

$$|0, 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_2 - \psi_3). \quad (55)$$

O fato de a parte orbital ser rígida permite que reescrevamos os efeitos de \mathcal{H} pode ser expresso em termos dos spins apenas. Começamos notando que $(\mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2)^2 = \mathbf{S}_{\text{tot}}^2 = S(S+1)$ que é 0 para o singleto e 2 para o triplete. Com essa igualdade, temos

$$2\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 + \frac{1}{2} = (\mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2)^2 - \mathbf{S}_1^2 - \mathbf{S}_2^2 + \frac{1}{2} = (\mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2)^2 - 2 \underbrace{S_1(S_1+1)}_{3/4} + \frac{1}{2} = (\mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2)^2 - 1 = \begin{cases} -1, & \text{singleto} \\ 1, & \text{triplete} \end{cases}. \quad (56)$$

Utilizando essa identidade, podemos reescrever as Eqs. (52) e (53) de forma compacta

$$\begin{aligned} \mathcal{H} &= \frac{\varepsilon_{\text{singleto}} + \varepsilon_{\text{triplete}}}{2} - \frac{\varepsilon_{\text{singleto}} - \varepsilon_{\text{triplete}}}{2} \left(2\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 + \frac{1}{2} \right) \\ &= \text{constante} - 2J_{ab}\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2. \end{aligned} \quad (57)$$

Ou seja, dentro desse subespaço de quatro estados, a interação elétron-elétron pode ser descrita por uma Hamiltoniana de troca. Essa reformulação interessante em termos de uma Hamiltoniana de troca foi ressaltada originalmente por Dirac. A forma (57) pode nos enganar a pensar que a força de Coulomb possui alguma misteriosa interação spin-spin escondida. Esse não é o caso. A interação de troca não é uma interação primária. Ela é uma manifestação da interação de Coulomb e da antissimetria da função

de onda fermiônica. Não há nada de fundamental também nessa forma bilinear. Outros termos podem ser gerados, mas geralmente adotamos um ponto de vista pragmático e mantemos essa forma bilinear como ponto de partida e comparamos nossas previsões com os experimentos. Geralmente esse exercício é bastante satisfatório.

O que é interessante é que esse resultado pode ser generalizado para um conjunto de N orbitais rígidos e escrevemos uma Hamiltoniana de troca magnética

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2} \sum_{ij} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j. \quad (58)$$

Esse tipo de Hamiltoniana é conhecida como modelo de Heisenberg e é um dos modelos mais importantes para o estudo do magnetismo. Em nossa derivação, contudo, temos sempre um acoplamento ferromagnético, pois leva a um alinhamento dos spins. Contudo, sabemos que na natureza um alinhamento antiferromagnético é bem mais comum. Nesse caso temos os spins alinhados antiparalelamente. A seguir, vamos ver que uma Hamiltoniana de Heisenberg antiferromagnética é naturalmente gerada no caso em que os orbitais deixam de ser ortogonais. Existem também termos de troca indiretos, que são mediados por outros íons que não os magnéticos. Esses são tipicamente antiferromagnéticos.

3.2 Termo de troca para orbitais não ortogonais

Aqui é conveniente pensarmos em um modelo tight-binding. Para esse caso, os orbitais atômicos não são ortogonais e sua superposição leva a um hopping finito. Por simplicidade, consideraremos hopping entre primeiros vizinhos apenas. Devemos ressaltar que os estados de Wannier são ortogonais em cada um dos sítios. Fisicamente, eles são construídos como uma combinação linear de orbitais atômicos. Sabemos que esse modelo nos dará uma estrutura de banda que depende da geometria da rede (potencial periódico) e que a situação de semipreenchimento, $n = n_{\uparrow} + n_{\downarrow} = 1$, corresponde a um metal. Para o estudo do magnetismo, vamos considerar $n = 1$ e adicionar uma repulsão elétron-elétron, que vimos ser um ingrediente necessário. É comum considerarmos um tipo especial de interação, conhecida como interação de Hubbard. Ela só atua em um dado sítio i e tem a forma $U\delta_{\mathbf{r}_i\uparrow, \mathbf{r}_i\downarrow}$, ou seja se dois elétrons ocupam o mesmo sítio i eles pagam uma energia U . Dentro da abordagem do modelo tight-binding essa é a interação com dominante, com a repulsão entre elétrons em sítios diferentes sendo fortemente suprimida pela baixa superposição entre as funções de onda em sítios vizinhos, veja a Eqs. (47) e (48).

Podemos agora escrever nosso modelo como

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + U \sum_{i=1}^N \delta_{\mathbf{r}_i\uparrow, \mathbf{r}_i\downarrow}, \quad \mathcal{H}_0 = E_0 \sum_i |\mathbf{r}_i\rangle \langle \mathbf{r}_i| - t \sum_{\mathbf{r}_i, \boldsymbol{\delta}} |\mathbf{r}_i\rangle \langle \mathbf{r}_i + \boldsymbol{\delta}|, \quad (59)$$

como \mathcal{H}_0 sendo a Hamiltoniana tight-binding original. Esse modelo é conhecido como modelo de Hubbard. Ele tem uma competição entre o termo de energia cinética, vindo do hopping, que gostaria de deslocalizar os elétrons e o termo de interação que pune a ocupação dupla e tende, portanto, a localizar os elétrons nos seus sítios. No limite em que $U \gg t$, essa tendência ganha e os elétrons deixam de ser móveis. Esse estado em que os elétrons localizam-se por causa da interação é conhecido como isolante de Mott, um isolante em semipreenchimento, Fig. 2.

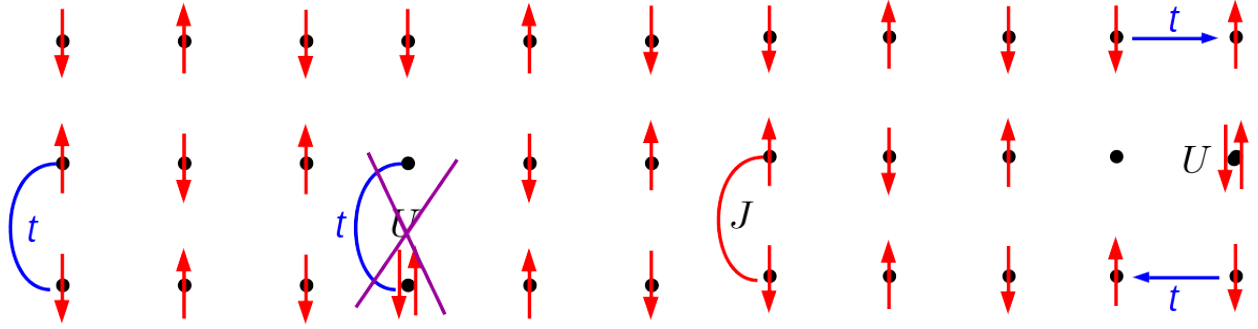


Figura 2: (Esquerda) Rede em semipreenchimento. O termo de hopping t tende a deslocalizar os elétrons, formando um metal. Se o termo de repulsão local U é grande, ele coíbe a ocupação dupla (bloqueio de Coulomb) e o hopping não ocorre. Esse estado é um isolante induzido pela interação e é conhecido como isolante de Mott. (Direita) Mesmo com as cargas congeladas, o grau de liberdade de spin dos elétrons continua ativo. Aparece um termo de troca efetivo $J = 4t^2/U$ antiferromagnético oriundo de excitações virtuais.

Mesmo que os graus de liberdade de carga dos elétrons permaneçam localizados, seus graus de liberdade de spin continuam ativos, o que dará origem ao magnetismo. Assim como no caso discutido anteriormente, a direção do spin influencia na energia do estado fundamental. Se os spins forem todos paralelos, não é possível realizarmos um hopping para o sítio vizinho, mesmo ao custo de energia U , porque o princípio de Pauli nos proíbe. Já em um alinhamento antiparalelo dos spin, estado antiferromagnético, permite esse processo. Considere agora que tomemos o estado $t = 0$ como nosso estado fundamental, com os spins em um estado antiferromagnético. Estamos dentro do isolante de Mott e a energia do sistema, por sítio, é E_0 . Vamos agora ligar o t , mas com um valor bem pequeno, $t/U \ll 1$. Podemos então empregar teoria de perturbação para avaliar a mudança de energia do estado fundamental. É suficiente nos focarmos no problema de dois sítios como mostrado na Fig. 2. Dentro de nossas hipóteses, precisamos considerar quatro estados possíveis: $|\uparrow, \downarrow\rangle$, $|\downarrow, \uparrow\rangle$ (estados fundamentais $|GS\rangle$) e $|\downarrow, \uparrow, 0\rangle$ e $|0, \downarrow, \uparrow\rangle$ (estados excitados $|EXC\rangle$), com a seta indicando o spin do elétron em cada um dos dois sítios e o 0 que um dado sítio está vazio. Podemos agora avaliar a contribuição de \mathcal{H}_0 , Eq. (59), dentro de teoria de perturbação⁷

$$\begin{aligned}
 E_0^{(2)} &= E_0 + \cancel{\langle GS | \mathcal{H}_0 | GS \rangle} + \sum \frac{|\langle GS | \mathcal{H}_0 | EXC \rangle|^2}{E_0 - (E_0 + U)}, \\
 E_0^{(2)} &= E_0 - \frac{1}{U} \left[\cancel{|\langle \uparrow, \downarrow | \mathcal{H}_0 | \uparrow, \downarrow, 0 \rangle|^2} + \overset{t^2}{|\langle \uparrow, \downarrow | \mathcal{H}_0 | 0, \uparrow, \downarrow \rangle|^2} + |\langle \downarrow, \uparrow | \mathcal{H}_0 | \downarrow, \uparrow, 0 \rangle|^2 + |\langle \downarrow, \uparrow | \mathcal{H}_0 | 0, \downarrow, \uparrow \rangle|^2 \right], \\
 E_0^{(2)} &= E_0 - \frac{4t^2}{U}.
 \end{aligned} \tag{60}$$

Vemos que há um ganho de energia se os spins se alinham de maneira antiferromagnética, o que nos dá

⁷Por trabalharmos com férmions, temos que: $|\downarrow, \uparrow, 0\rangle = -|\uparrow, \downarrow, 0\rangle$ e $|0, \downarrow, \uparrow\rangle = -|0, \uparrow, \downarrow\rangle$, pois o estado deve ser antissimétrico com respeito à troca de dois férmion em um mesmo sítio. Esse sinal não será importante aqui, pois ele aparecerá apenas ao quadrado. Contudo, ele é relevante para construir a Hamiltoniana do problema, caso se deseje.

$\varepsilon_{\text{singleto}} - \varepsilon_{\text{tripleto}} = -J = -4t^2/U$. Utilizando as Eqs. (56) e (57), podemos escrever

$$\mathcal{H}^{(2)} = J \sum_{\langle ij \rangle} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j, \quad J = 4t^2/U > 0. \quad (61)$$

Portanto, obtemos novamente uma Hamiltoniana de Heisenberg. Só que agora, o termo de troca favorece um alinhamento antiparalelo dos spins, ou estado antiferromagnético. Como esse modelo aparece em dois problemas diferentes, já temos um bom indício de sua generalidade e importância.

4 Modelos de spin e ordem magnética

Continuaremos aqui nossa discussão acerca do modelo de Heisenberg, Eq. (58). Vamos também considerar algumas variantes desse modelo. São elas o modelo XY

$$\mathcal{H}_{XY} = J \sum_{\langle i,j \rangle} (S_i^x S_j^x + S_i^y S_j^y), \quad (62)$$

e o modelo de Ising

$$\mathcal{H}_{\text{Ising}} = J \sum_{\langle i,j \rangle} S_i^z S_j^z. \quad (63)$$

Estas variações do modelo de Heisenberg ocorrem usualmente em materiais realísticos. O motivo é que a interação spin órbita faz com que o acoplamento J não seja uniforme, mas dependa da direção. Por exemplo em materiais tetragonais, geralmente temos $J_x = J_y \neq J_z$. Dependendo dos detalhes microscópicos, pode ser que o Hamiltoniano de Ising ou XY seja mais adequado para descrever a física do sistema. Ressaltamos que o modelo de Ising é puramente clássico, uma vez que ele só envolve S_i^z . Este modelo possui solução exata tanto em $1D$ quanto em $2D$, sendo que a solução em $2D$ é a famosa solução de Onsager.

O estado fundamental para o modelo de Heisenberg antiferromagnético (AFM), $J > 0$, não pode ser encontrado de maneira genérica como no caso ferromagnético (FM) onde $J < 0$ (veja lista de exercício). Por isso, temos que lançar mão de uma série de aproximações para entender esse problema. Uma particularmente útil é aquela na qual tratamos o spin não como um objeto quântico, mas como um vetor de módulo S : $|\mathbf{S}_i| = S$. Esse é o chamado limite clássico. Como a interação entre os spins é na forma de um produto escalar $\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j$, podemos escrever

$$\mathcal{H} = JS^2 \sum_{\langle ij \rangle} \cos \varphi_{ij}, \quad (64)$$

em que φ_{ij} é o ângulo relativo entre os spins \mathbf{S}_i e \mathbf{S}_j .

Isso quer dizer que o termo de Heisenberg favorece o antialinhamento de pares de spins, para $J > 0$, de forma que a escolha $\varphi_{ij} = \pi, \forall i, j$ dá a menor energia possível: $E_0 = -JS^2 Nz/2$, em que z é o número de primeiros vizinhos e N o número de sítios de uma dada rede. Com esse resultado em mãos, podemos escrever então o estado fundamental antiferromagnético para uma rede quadrada como mostrado na Fig. 3(a). Esse estado é conhecido com estado de Néel. Note que esse problema possui uma simetria contínua e que a escolha da direção na qual os spins apontam é arbitrária (se girarmos \mathbf{S}_i e \mathbf{S}_j pelo mesmo ângulo

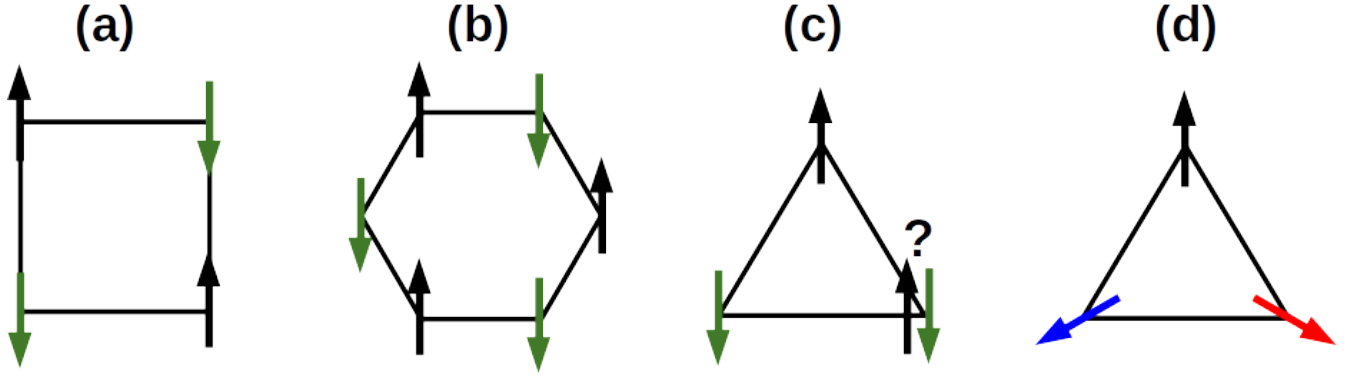


Figura 3: (a) Ordem de Néel na rede quadrada. Aqui, conseguimos antialinhar os spins de todos os primeiros vizinhos e $E_0 = -JS^2N4/2 = -2JS^2N$. (b) Ordem de Néel na rede favo de mel, $E_0 = -JS^2N3/2 = -1.5JS^2N$. (c) Frustração magnética na rede triangular. Não conseguimos antialinhar todos os três spins simultaneamente. (d) Estado fundamental 120° para a rede triangular. Aqui, $\varphi_{ij} = 2\pi/3$ e $E_0 = \cos(2\pi/3)JS^2N6/2 = -1.5JS^2N$. Esse é um exemplo de uma ordem não colinear.

θ , φ_{ij} permanece invariante).⁸ Para a rede favo de mel, o resultado continua válido, Fig. 3(b). Essas duas redes possuem a propriedade de serem bipartidas: elas podem ser divididas em duas sub-redes que não se comunicam. Esses são exemplos de redes não frustradas.

Se agora tentarmos o mesmo exercício para a rede triangular chegamos a um dilema: não é possível antialinhar simultaneamente três spins que interagem entre si dois a dois, Fig. 3(c). Esse é um exemplo de um sistema com frustração magnética. Frustração é a incapacidade de satisfazer todos os vínculos locais do problema e é um conceito que transcende sistemas magnéticos. Para o presente exemplo, contudo, existe uma saída para esse dilema. Para vermos isso, considere o modelo de Heisenberg em um único triângulo

$$\mathcal{H}_\Delta = J(\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 + \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_3 + \mathbf{S}_2 \cdot \mathbf{S}_3) = \frac{J}{2}(\mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2 + \mathbf{S}_3)^2 - \frac{3JS^2}{2}. \quad (65)$$

Essa energia é minimizada se $\mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2 + \mathbf{S}_3 = 0$ o que é possível para três spins no plano se o ângulo relativo entre eles for de 120° , Fig. 3(d). Esse arranjo dos spins se estende por toda a rede e é conhecido como ordem 120° . Esse é um exemplo de uma ordem não colinear. Por completeza, mencionamos que existem casos mais extremos, como o modelo de Heisenberg para a rede de Kagomé, nos quais a frustração é tão forte que boicota o aparecimento de ordem magnética de longo alcance no limite clássico. Encontrar o estado fundamental desses sistemas para $T > 0$ e ou $S = 1/2$ é um dos desafios atuais na área de magnetismo frustrado.

Cada uma dessas ordens magnéticas quebra a simetria de rotação do modelo de Heisenberg. Para $T \rightarrow \infty$ os spins são independentes e podem apontar na direção que quiserem. Para $T = 0$ eles são perfeitamente correlacionados. Eles escolhem uma direção no espaço e fixando a orientação de apenas um fixamos a orientação de todos os demais. Esperamos então que à medida que abaixemos a temperatura ocorra uma transição de fase para esse estado com ordem magnética, se a frustração não impedir. Tipicamente, essa transição é caracterizada experimentalmente por meio da susceptibilidade magnética, como mostrado na Fig. 4. Em um sistema ferromagnético, a susceptibilidade diverge na transição de fase. Já para o estado

⁸Essas direções são definidas no espaço de spin. Na ausência de acoplamento spin-órbita, a direção do spin em seu espaço não possui relação com as coordenadas do sítio no qual ele se localiza.

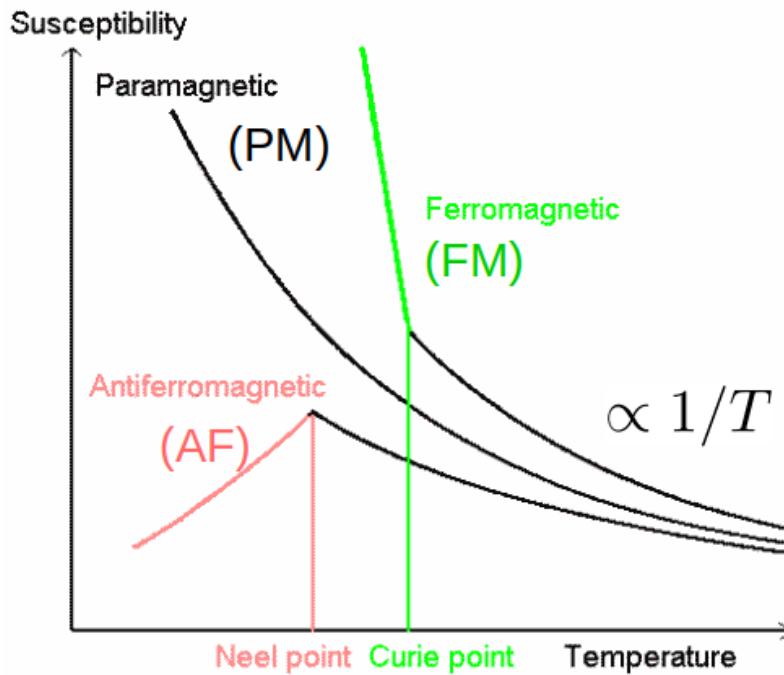


Figura 4: Esboço de uma susceptibilidade magnética como função da temperatura para um sistema paramagnético, $\chi \sim 1/T$, ferromagnético, $\chi \sim 1/(T - T_C)$, em que T_C é a temperatura de Curie, e antiferromagnético, $\chi \sim 1/(T + T_N)$ em que T_N é a temperatura de Néel. Os pontos de transição para os casos ferromagnéticos e antiferromagnéticos são indicados na figura.

antiferromagnético temos apenas um máximo na susceptibilidade que depois volta a cair. Isso é porque o alinhamento de um antiferromagneto na direção do campo é desfavorável energeticamente. Nos dois casos, aparecem modos de Goldstone dentro da fase ordenada por termos quebrado uma simetria contínua. No presente contexto esses modos normais são conhecidos como mágnons. Para o caso ferro, temos $\omega(\mathbf{k}) \sim k^2$, enquanto que para o caso antiferro, $\omega(\mathbf{k}) \sim k$. Na próxima etapa do curso, estudaremos em algum detalhe essa transição de fase.