

Paramagnetismo

Fenomenologia Clássica

Materiais Paramagnéticos

**Materiais que têm momentos magnéticos permanentes locais,
mas cuja interação entre eles é fraca ($\ll k_B T$)**

Lei de Curie : $\chi = \frac{C}{T}$ **para átomos livres ($M = \chi H$)**

$T = 0$ K e campo aplicado: todos momentos alinhados ao campo.

$T > 0$ K – energia térmica atua contra o ordenamento causado pelo campo, sendo esta energia fraca e positiva.

Teoria de Langevin

m é o momento magnético atômico;

H é o campo aplicado

θ é o ângulo entre m e H

A energia é dada por:

$$E(\theta) = \mathbf{m} \cdot \mathbf{B} \quad \Rightarrow \quad \text{M e portanto } E(\theta) \text{ variam continuamente com } \theta \quad \Rightarrow \quad E(\theta) = \mu_0 \cdot m_0 \cdot H \cdot \cos(\theta)$$

Para uma temperatura T , a probabilidade do momento ter energia $E(\theta)$ é proporcional ao fator de Boltzmann:

$$e^{-E(\theta)/k_B T}$$

É aplicável quando a temperatura é alta o suficiente ou a densidade de partículas é baixa o suficiente para tornar os efeitos quânticos insignificantes.

Teoria de Langevin - continuação

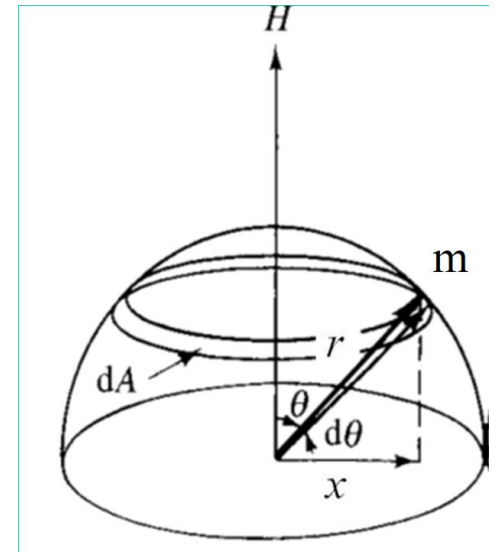
Z é a função partição de probabilidade (função peso)

$$Z = \int_0^\pi \exp(-E(\theta)/k_B T) \cdot d\Omega$$

$$d\Omega = 2\pi \cdot \sin \theta \cdot d\theta \quad - \quad \text{Ângulo sólido}$$

A probabilidade do ângulo entre m_0 e H estar entre θ e $\theta + d\theta$ será:

$$dp(\theta) = \frac{\exp(-E(\theta)/k_B T) \cdot d\Omega}{Z}$$



$$\langle m \rangle_T = \int_0^\pi m_0 \cdot \cos \theta \cdot dp(\theta)$$



m varia continuamente com θ

Teoria de Langevin - continuação

$$\langle m \rangle_T = \int_0^\pi m_0 \cdot \cos \theta \cdot dp(\theta)$$

escrevendo

$$\langle m \rangle_T = \frac{\int_0^\pi m_0 \cdot \cos \theta \cdot \exp(-E(\theta)/k_B T) \cdot 2\pi \sin \theta d\theta}{\int_0^\pi \exp(-E(\theta)/k_B T) \cdot 2\pi \sin \theta d\theta}$$

$$\langle m \rangle_T = \frac{\int_0^\pi m_0 \cdot \cos \theta \cdot \exp(-E(\theta)/k_B T) \cdot 2\pi \sin \theta d\theta}{\int_0^\pi \exp(-E(\theta)/k_B T) \cdot 2\pi \sin \theta d\theta}$$

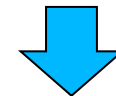
$$dp(\theta) = \frac{\exp(-E(\theta)/k_B T) \cdot d\Omega}{Z}$$



$$E(\theta) = \mathbf{m} \cdot \mathbf{B} = m_0 \cdot B \cdot \cos \theta$$



$$\frac{E(\theta)}{k_B T} = m_0 \cdot B \cdot \frac{\cos \theta}{k_B T} = \frac{m \cdot B}{k_B T} \cos \theta$$



$$s = \frac{m_0 \cdot B}{k_B T}$$

Teoria de Langevin - continuação

Mudança de variável: $\cos \theta = u$

M independe de θ

$$\langle m \rangle_T = \frac{\int_0^\pi m_0 \cdot \cos \theta \cdot \exp(-s \cdot \cos \theta) \cdot 2\pi \sin \theta d\theta}{\int_0^\pi \exp(-s \cdot \cos \theta) \cdot 2\pi \sin \theta d\theta}$$

$$\langle m \rangle_T = \frac{m_0 \int_1^{-1} u \cdot \exp(-s \cdot u) \cdot du}{\int_1^{-1} \exp(-s \cdot u) \cdot du} = m_0 \cdot L(s) \quad \text{onde}$$

$$L(s) = \left[\coth(s) - \frac{1}{s} \right]$$

Teoria de Langevin - continuação

A função $L(s)$:

$$L(s) = \left[\cot \operatorname{gh}(s) - \frac{1}{s} \right]$$

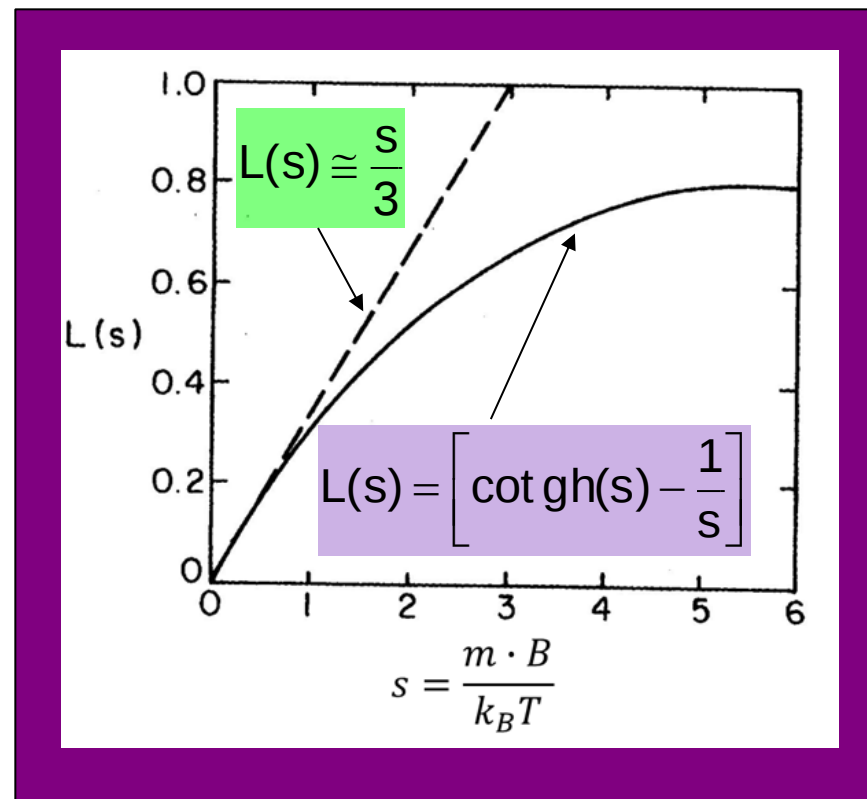
onde $s = \frac{m_0 \cdot B}{k_B T}$

Para s pequeno:

$$\cot \operatorname{gh}(s) = \operatorname{tgh}^{-1}(s) = \frac{1}{s} + \frac{s}{3} - \frac{s^3}{45} + \dots$$

É:

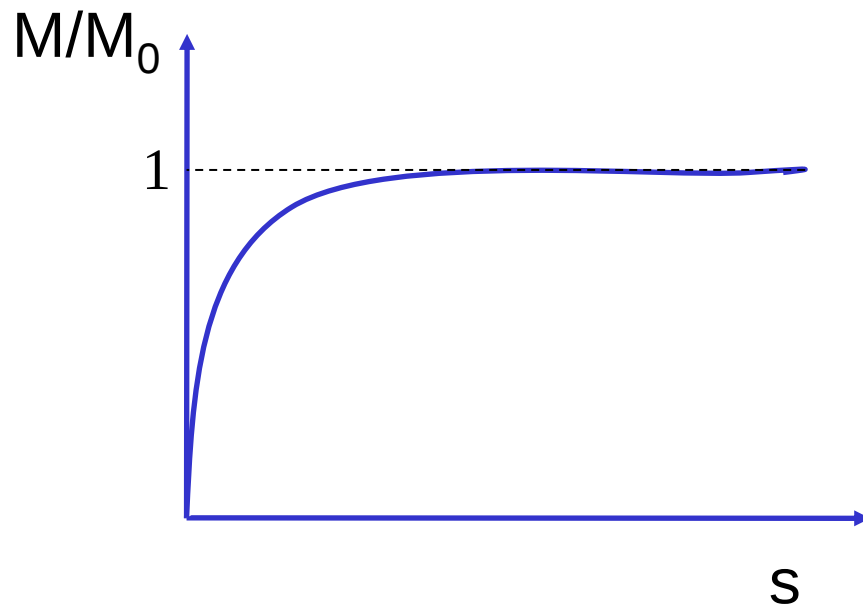
$$L(s) \cong \frac{s}{3}$$



Teoria de Langevin - continuação

A magnetização é dada por N (densidade de átomos) multiplicado por $\langle m \rangle_T = m_0 \cdot L(s) \Rightarrow M = N \cdot \langle m \rangle_T$

$$M = N \cdot m_0 \cdot L(s) \Rightarrow M = N \cdot m_0 \cdot \left[\coth(s) - \frac{1}{s} \right]$$
$$M_0 = N \cdot m_0$$



$$M = M_0 L(s)$$

$$L(s) = \left[\coth(s) - \frac{1}{s} \right]$$

$$s = \frac{m_0 \cdot B}{k_B T}$$

Teoria de Langevin - continuação

Para s pequeno: $L(s) \cong \frac{s}{3}$ $s = \frac{m_0 \cdot B}{k_B T}$

$$M = Nm_0 \cdot \frac{s}{3} \quad \Rightarrow \quad M = Nm_0 \cdot \frac{m_0 \mu_0 H}{3k_B T} \quad \Rightarrow \quad M = \frac{Nm_0^2 \mu_0}{3k_B T} H = \chi H$$

$\chi = \frac{N m_0^2 \mu_0}{3 k_B T} = \frac{C}{T}$

M cresce para T pequeno (baixa agitação térmica) e/ou H grande: $M/M_0 \approx 1$ (saturação)

Exemplo: Gadolínio para $B \sim 1$ T.

$$T @ 300 \text{ K} \rightarrow \chi \approx 1,5 \times 10^{-2};$$

$$T @ 1 \text{ K} \rightarrow \chi \approx 0,8$$

Teoria de Langevin - resumo

A magnetização é dada por N (densidade de átomos) multiplicado por $\langle m \rangle_T$:

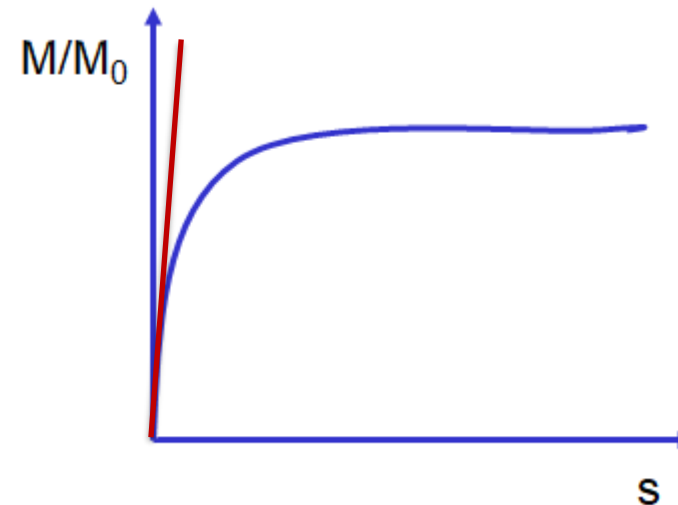
$$M = N \cdot m_0 \cdot \left[\coth(s) - \frac{1}{s} \right]$$

$$M_0 = N \cdot m_0$$

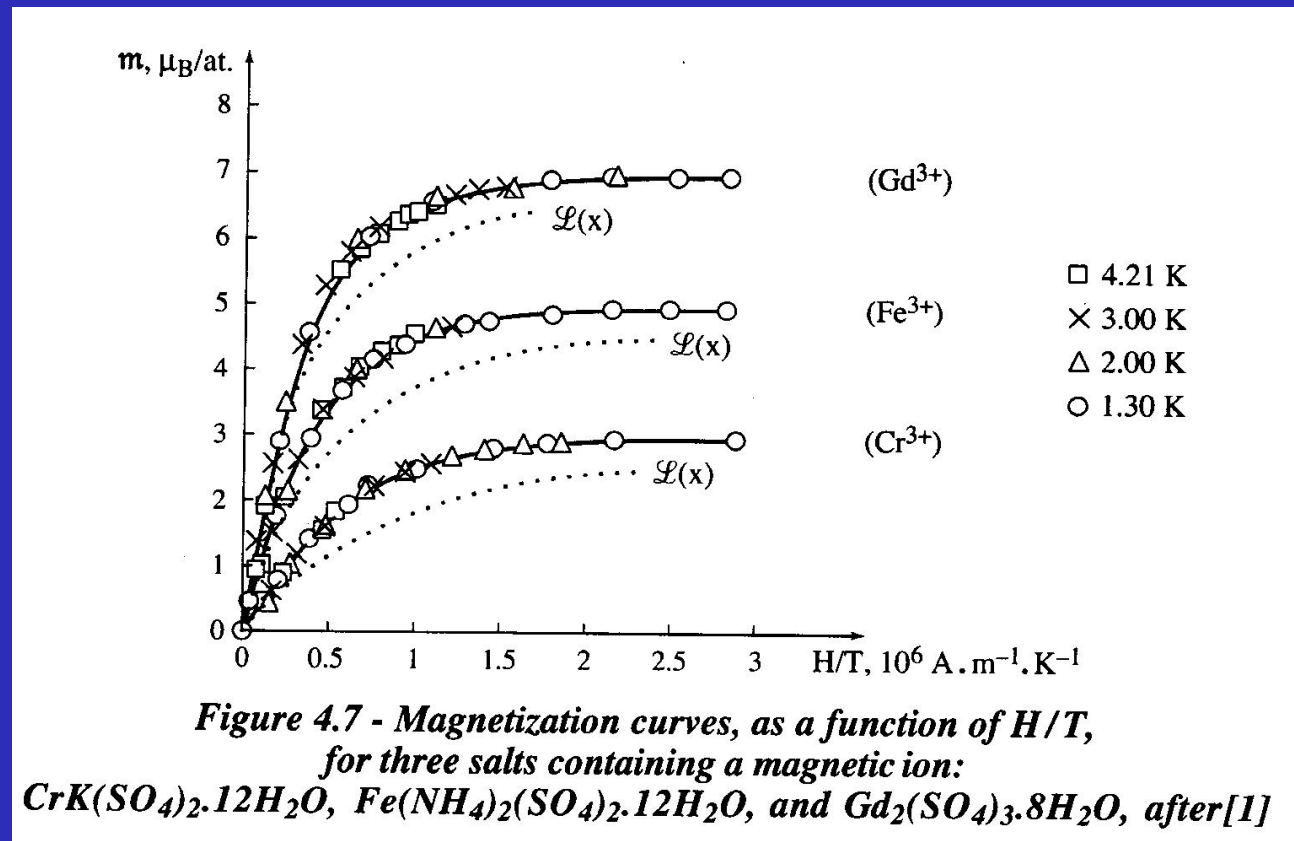
$$s = \frac{m_0 \cdot B}{k_B T}$$

Para s pequeno:

$$\chi = \frac{N m^2 \mu_0}{3 k_B T} = \frac{C}{T}$$

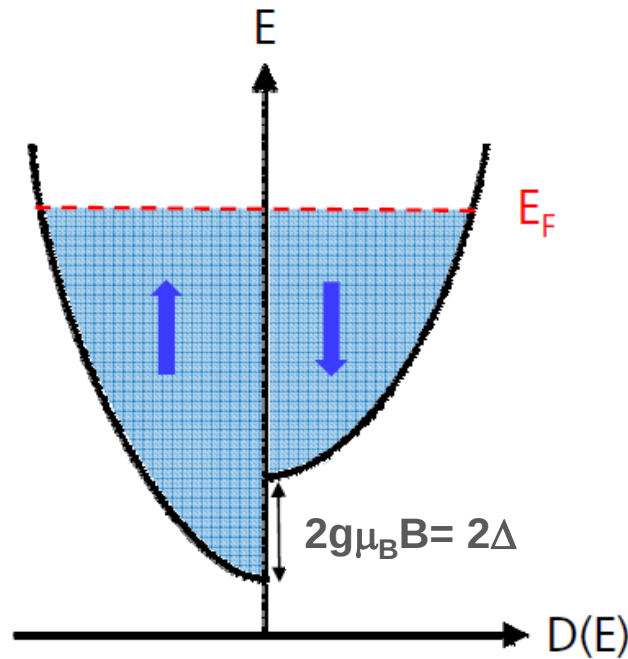


Teoria de Langevin comparada a dados experimentais



Paramagnetismo de Pauli

- Ocorre principalmente em metais (elétrons livres)
- Como cada orbital pode ser ocupado por um spin "up" ou "down", se um campo magnético é aplicado, a energia do elétron pode aumentar ou diminuir.



- A susceptibilidade de Pauli é:

$$\chi_P = \frac{3N\mu_0\mu_B^2}{2E_F}$$

- Independe da temperatura
- Efeito fraco comparado ao paramagnetismo de íons
- Há contribuição somente dos elétrons livres, aqueles próximos do nível de Fermi (energia de Fermi é E_F)

Alguns metais de transição não seguem a Lei de Curie em altas temperaturas

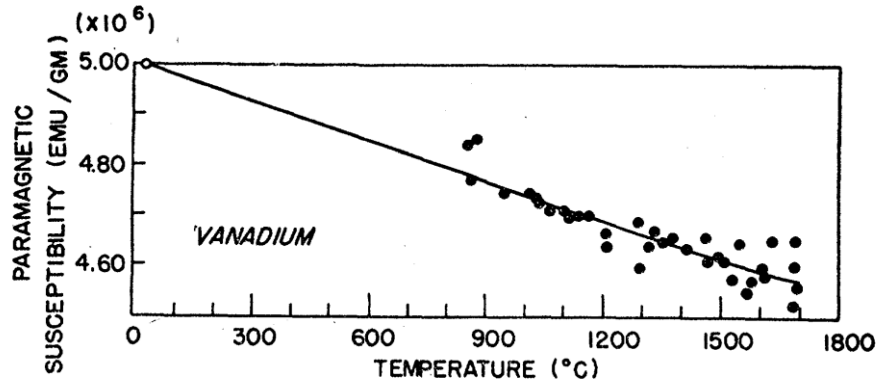


FIG. 2. The magnetic susceptibility of vanadium.

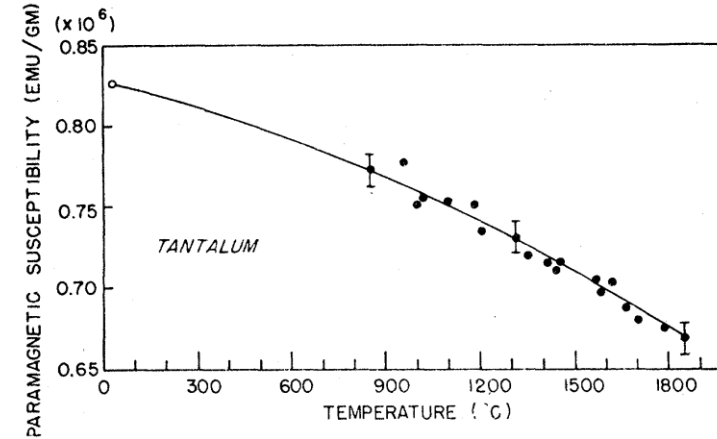


FIG. 4. The magnetic susceptibility of tantalum.

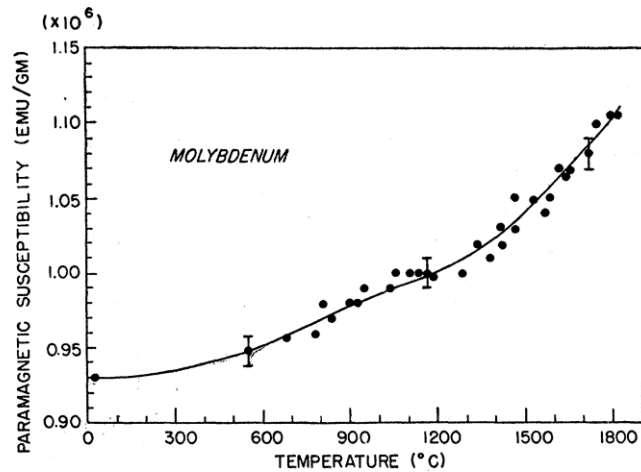


FIG. 5. The magnetic susceptibility of molybdenum.

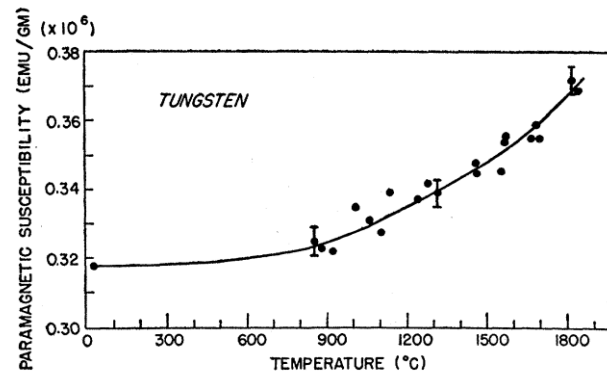
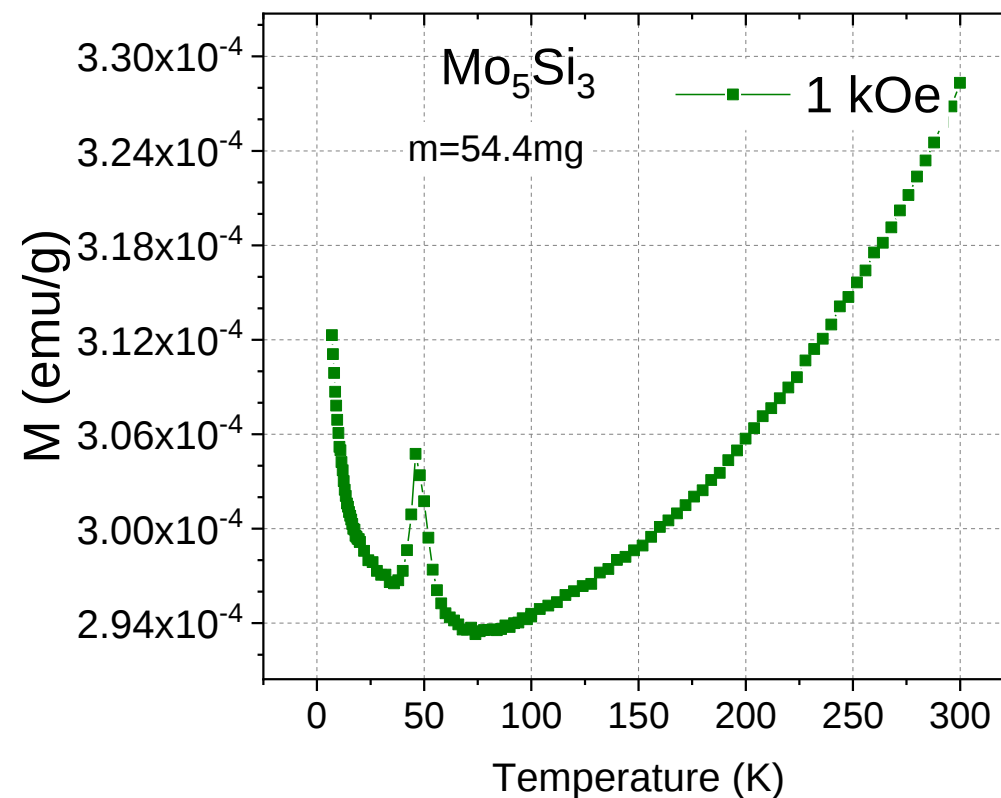
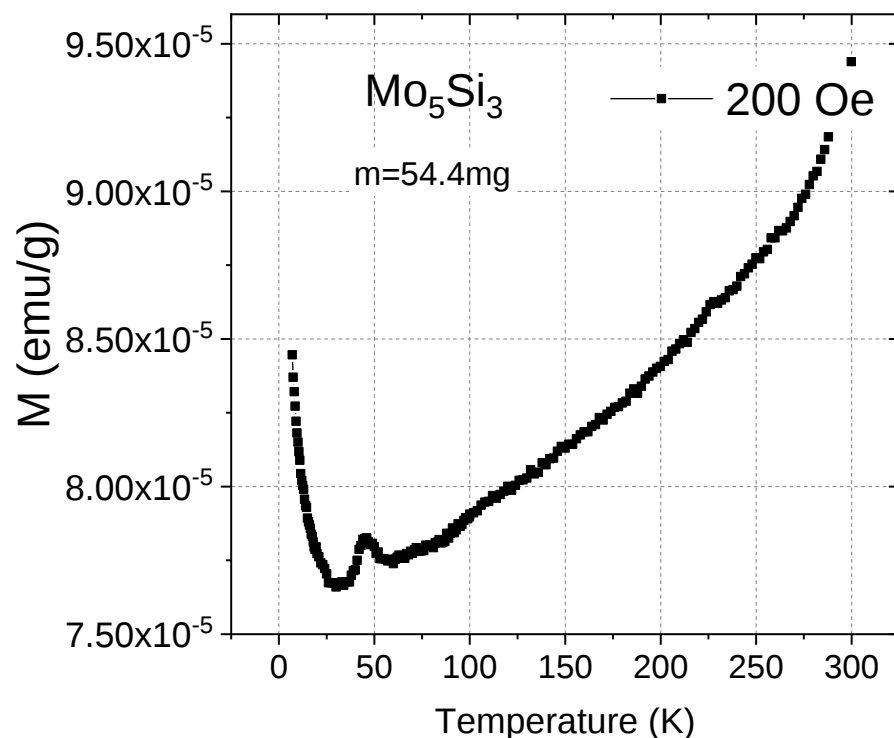


FIG. 6. The magnetic susceptibility of tungsten.

Neste caso, a densidade de estados de energia em E_F apresenta um valor mínimo.

Composto com molibdênio



Medidas feitas na Inglaterra/Oxford de agosto de 2023 a janeiro de 2024.