



Interação de Troca em Metais



FM e AFM em Metais

- ▶ Ocorre em sistemas onde elétrons de um ou mais sítios ocupam uma ligação comum entre eles: covalente ou metálica.
- ▶ Em metais de transição os elétrons não são nem livres, nem tampouco localizados (ligado ao átomo).
- ▶ Troca de Heisenberg: também usada para descrever o magnetismo em metais (FORMALMENTE)
 - ▶ $J_{ij} < 0 \Rightarrow$ AFM
 - ▶ $J_{ij} > 0 \Rightarrow$ FM

Como considerar a troca em metais?



Cálculos de estrutura de banda => adiciona-se um termo de correlação/troca (aproximação grosseira).



Explica aspectos importantes para ferro CCC e níquel CFC



Efeitos de impurezas



Troca indireta: elétrons acoplam spins que são localizados em átomos diferentes.

Modelo de Bandas para Fe e Ni: diferenças importantes

Fe: 8 elétrons de valência

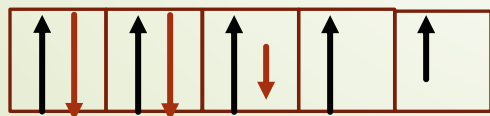
$4s^{0,95}$: 0,95 elétrons livres
(medidas de efeito Hall e resistividade)

$3d^{7,05}$: 7,05 elétrons ocupam estados localizados d

$$N_{d\uparrow} + N_{d\downarrow} = 7,05 \text{ e}$$

$$N_{d\uparrow} - N_{d\downarrow} = 2,2$$

$$2,42 N_{d\downarrow} \text{ e } 4,62 N_{d\uparrow}$$



Ni: 10 elétrons de valência

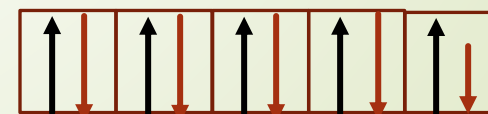
$4s^{0,6}$ elétrons livres

$3d^{9,4}$: 9,4 elétrons ocupam estados localizados d

$$N_{d\uparrow} + N_{d\downarrow} = 9,4 \text{ e}$$

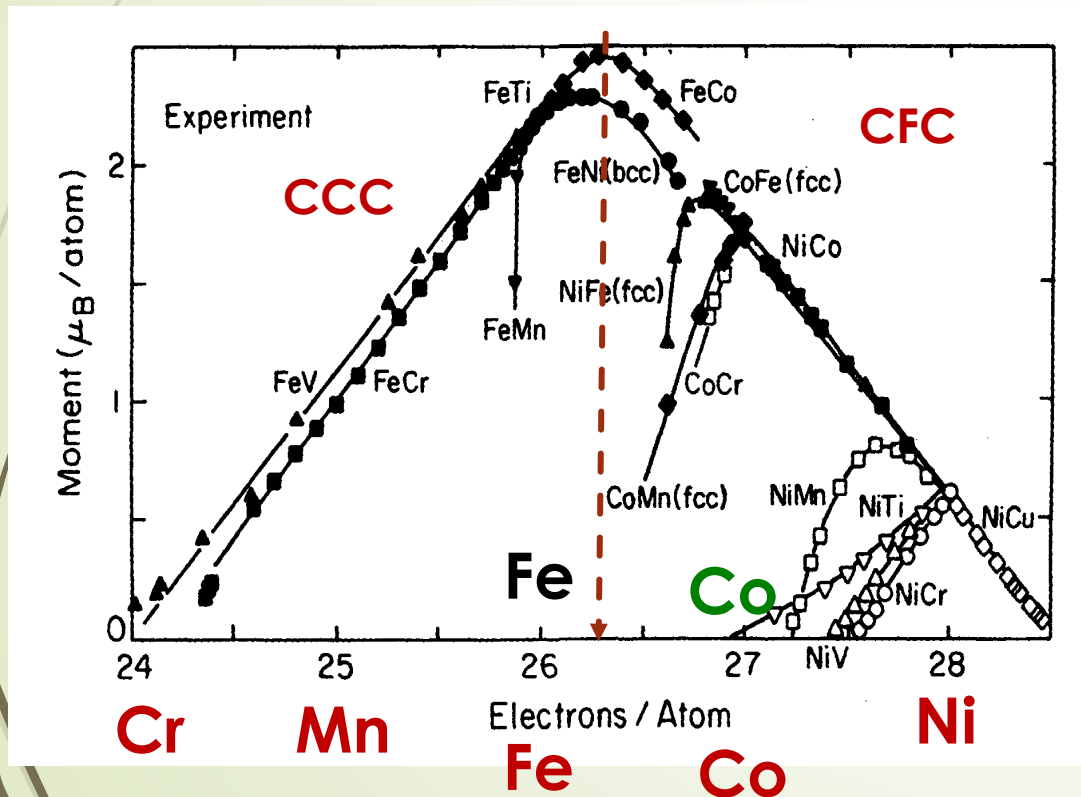
$$N_{d\uparrow} - N_{d\downarrow} = 0,6$$

$$4,4 N_{d\downarrow} \text{ e } 5 N_{d\uparrow}$$



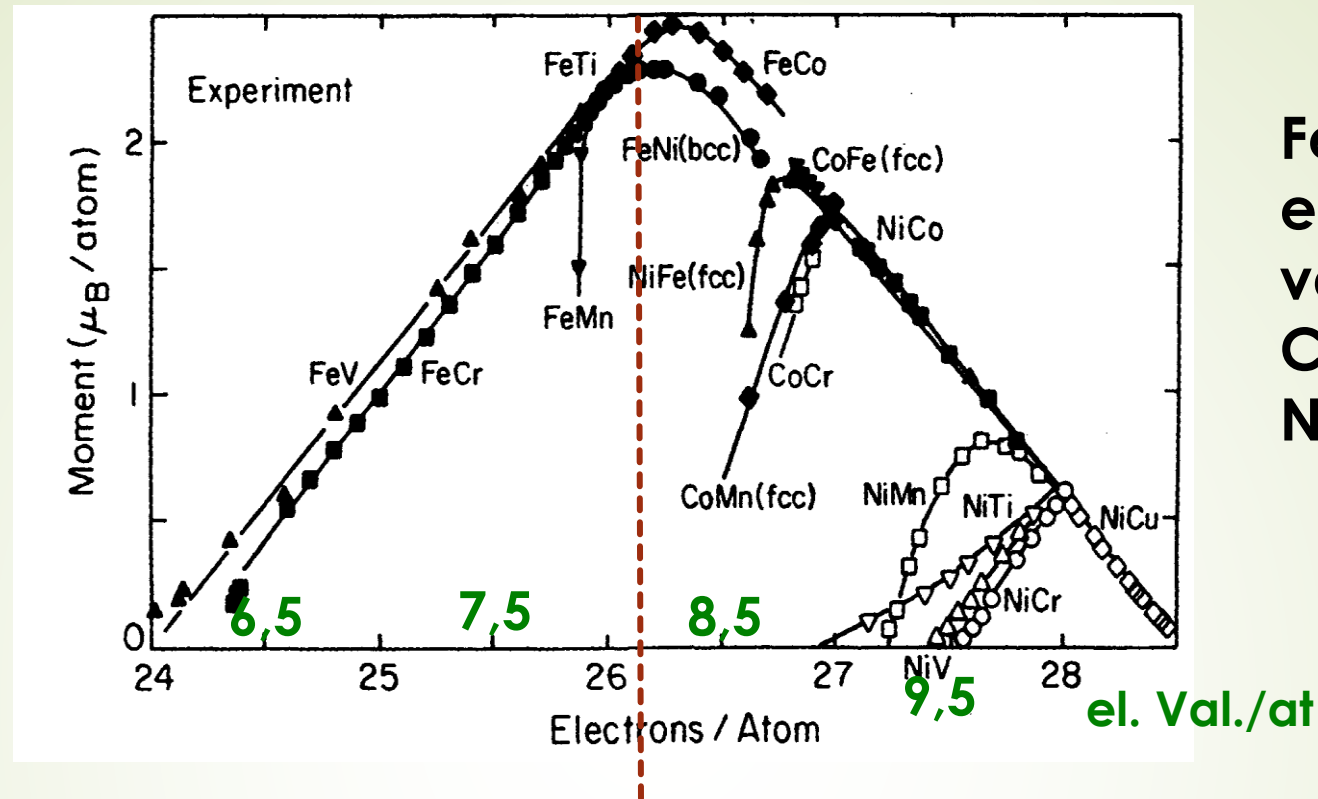
Curva de Slater-Pauling

Variação muito regular do momento magnético em metais 3d em função do número de elétrons por átomo.



Em metais, não se explica regras de Hund

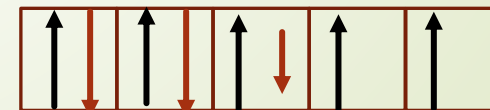
Estrutura eletrônica (elétron não localizado) => magnetismo



Fe → 2,2 μ_B → 8
 elétrons de
 valência
 Co - 9 el val
 Ni - 10 el val

Maior momento magnético/átomo

- Valor máximo de 2,5 μ_B em Z ≈ 26,5 el./at (8,5 el. val./at)
- n_d = 7,5, assumindo 1 eletron 4s por atomo: 4s¹ 3d^{7,5}
- Preenchimento de 3/4 da banda d



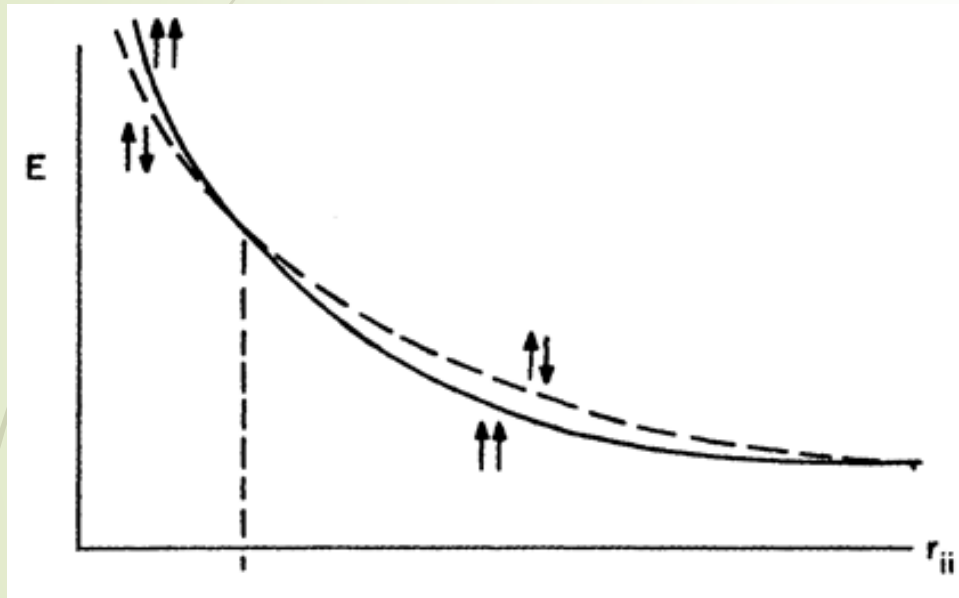
Algumas definições

- Bandas (faixas de energias);
- **Estados ligantes:** mais longe do núcleo, participam ligações químicas (elétrons s, por exemplo tem probabilidade nula de passar perto do núcleo);
- **Estados antiligantes:** mais próximos do núcleo, não participam de ligações (elétrons d);
- **Energia de Fermi:** onde estão os elétrons da banda de valência.

Alguns Conceitos

- Estados ligantes entre dois átomos favorecem emparelhamento antiparalelo => $\uparrow\downarrow$
- Estados antiligantes favorecem spins paralelos => $\uparrow\uparrow$
- Em V, Cr e Mn, a primeira metade dos metais de transição, a energia de Fermi (onde estão os elétrons da banda de valência) fica na parte ligante da banda d => antiferromagnetismo.
- Em Fe, Co e Ni, a segunda metade dos metais de transição, a energia de Fermi fica na parte antiligante da banda d => ferromagnetismo.
- Bandas estreitas \rightarrow Alto $Z(E_F)$ \rightarrow + do tipo localizado: favorece magnetismo; ligação enfraquece o magnetismo.

Curva Bethe-Slater



$\uparrow\downarrow$ Elétrons muito próximos,
por exemplo participando de
ligações químicas

$\uparrow\uparrow$ - elétrons compartilham a
mesma função de onda, mas em
regiões do espaço diferentes
(estados antiligantes)



- **Magnetismo em ligas 3d**

- O meio atua sobre os átomos

- Estrutura local é importante

- **ASPECTOS DE INTERAÇÃO DE CURTO ALCANCE
(com os primeiros vizinhos) QUE SÃO IMPORTANTES:**

- 1º) número

- 2º) tipo

- 3º) distância – interação de curto alcance

- 4º) simetria

Critérios para existência de ferromagnetismo em metais

- 1) Os elétrons envolvidos → bandas semi-preenchidas. Deve haver níveis de energia vazios disponíveis → elétrons com spins desemparelhados.
- 2) A densidade de níveis deve ser alta na banda, para que o aumento da energia causado pelo alinhamento dos spins seja pequena.
- 3) Os átomos devem estar a uma certa distância uns dos outros, de forma que a intensidade de troca do spin do elétron-d em um átomo possa causar o alinhamento no átomo vizinho.



Troca Indireta

Terras Raras e suas ligas

- ▶ Momentos determinados pelo preenchimento parcial dos estados 4f → altamente localizados.
 - ▶ (o raio de uma função de onda 4f é apenas 10% do espaçamento interatômico)
- ▶ Elétrons de valência:
 $5d^1 6s^2$
- ▶ Exibem ordenamento: ferro- ou antiferromagnético.

Metal	Sat. moment	T_N (K)		T_C (K)
		hex.	cub.	
Ce	0.6	13.7	12.5	
Pr	2.7 ^a	0.05		
Nd	2.2 ^a	19.9	8.2	
Pm				promécio
Sm	0.13 ^a	106	14.0	
Eu	5.1 ^a		90.4	
Gd	7.63			293
Tb	9.34	230		220
Dy	10.33	179		89
Ho	10.34	132		20
Er	9.1	85		20
Tm	7.14	58		32 túlio

Como ocorre o acoplamento entre 2 sítios de um metal terra rara?

➤ ~~Heisenberg~~ → ~~troca~~ requer pulo ou troca de posições.

➤ Em metais 4f isto não é possível pois os elétrons são muito localizados

➤ **Elétrons de condução mediam a troca**

➤ Momentos $4f^n$ polarizam elétrons de condução ($6s$)

($6s$ → grande amplitude para r pequeno)

Há transferência de informação devido a extensão da função de onda

Troca Indireta



Modelo RKKY

RKKY (Ruderman, Kittel, Kasuya, Yosida)



Mecanismos de Troca no Fe

- Heisenberg não é possível em Fe → elétrons 3d têm extensão espacial pequena ($\sim a/2$).
- Difração de nêutrons → momentos altamente localizados
- **Banda d hibridiza parcialmente com a banda de condução.**
- ??? Qual o mecanismo de troca???

Explicações propostas por Stern (1976)

- **Forte acoplamento de troca**
- **Troca Indireta: pequena fração de elétrons d são itinerantes devido à mistura com a banda s**
- **Elétrons de condução $4s^{0,95}$, portanto o restante 1,05 seriam elétrons d itinerantes) → maior alcance de interação.**
 - **Cálculos mostram que 5 – 8% dos 7 elétrons d (0,35 – 0,6 elétrons) em Fe metálico são suficientemente itinerantes para mediar a troca entre átomos por um mecanismo do tipo RKKY.**
- **RKKY explica parcialmente a interação de longo alcance de ordenamento no Fe.**