FERROMAGNETISMO

Interacção entre spins

Considerem-se N átomos idênticos numa rede cristalina, cada um com spin electrónico $\vec{S}$ e momento magnético $\vec{\mu}$, donde

$$\vec{\mu} = g \mu_0 \vec{S}$$

com μ_0 o magnetão de Bohr e g um factor próximo da unidade. Na presença de um campo externo $\vec{H_0} = H_0 \vec{e}_z$, a energia de interacção dos átomos com o campo é

$$E_0 = -g\mu_0 \sum_{j=1}^{N} \vec{S}_j \cdot \vec{H_0} = -g\mu_0 H_0 \sum_{j=1}^{N} S_{jz}$$

Além disso, cada átomo interage com os átomos vizinhos, que não é simplesmente a interacção dipolo-dipolo devida ao campo magnético criado por um átomo na posição onde se encontra o outro átomo.

Contudo, tal interacção seria demasiado fraca para explicar o ferromagnetismo. A interacção dominante é de origem quântica e é chamada a interacção de troca ("exchange interaction"), sendo uma consequência do princípio de exclusão de Pauli. Como os electrões não podem ocupar o mesmo estado, dois electrões em átomos vizinhos que tenham spin paralelo não podem ocupar o mesmo estado orbital e, consequentemente, não se podem aproximar demasiado um do outro; por outro lado, se os dois electrões tiverem spins anti-paralelos, já se encontram em estados diferentes e o princípio de exclusão não impede que se aproximem um do outro. Como diferentes separações espaciais implicam diferentes interacções electrostáticas, vê-se que a interacção electrostática (que é muito mais forte que a interacção magnética) entre dois átomos vizinhos depende também da orientação relativa dos seus spins. É esta a origem da interacção de troca, que para dois átomos j e k se pode escrever na forma

$$E_{jk} = -2J\,\vec{S}_j \cdot \vec{S}_k$$

J é um parâmetro que depende da separação entre os átomos e que mede a intensidade da interacção. Com J>0, a energia de interacção é mais baixa quando os spins são paralelos do que quando são anti-paralelos. O estado de menor energia é, assim, aquele que favorece a orientação paralela dos spins dos átomos, ou seja, que tende a favorecer o ferromagnetismo. Como a interacção de troca depende do grau de coalescência dos electrões de dois átomos por forma a ocuparem aproximadamente a mesma região do espaço, J decresce rapidamente com o aumento da separação entre átomos. A interacção de troca é, assim, desprezável entre átomos suficientemente afastados um do outro: cada átomo vai interagir de forma apreciável apenas com os seus n vizinhos mais próximos.

Para simplificar o problema, vai-se usar o modelo de Ising

$$E_{jk} = -2J\,S_{jz}S_{kz},$$

que deixa a física essencialmente na mesma, mas evita as complicações de ter de trabalhar com grandezas vectoriais.

A energia de interacção entre átomos vizinhos é assim

$$E' = \frac{1}{2}\left(-2J\sum_{j=1}^{N}\sum_{k=1}^{n} S_{jz} S_{kz}\right)$$

em que a soma em K refere-se aos n átomos na vizinhança próxima do átomo j e que o rodeiam. A energia total é então

$$E = E_0 + E'$$

O objectivo é calcular as funções termodinâmicas, como a magnetização M em função da temperatura T e do campo magnético Ho. O problema a três dimensões é extremamente complicado de resolver de forma exacta, e assim usaremos uma aproximação de campo médio introduzida por Pierre Weiss.

A aproximação de campo médio de Weiss

Foquemo-nos num átomo particular j; a interacção deste átomo com o campo externo e com os átomos vizinhos é descrita pela energia

$$E_j = -g\gamma_0 H_0 S_{jz} - 2J S_{jz} \sum_{k=1}^{n} S_{kz}$$

A aproximação de campo médio consiste em substituir o termo de interacção por um valor médio

$$\boxed{2J \sum_{k=1}^{n} S_{kz} \equiv g\gamma_0 H_m}$$

em que H_m é um parâmetro com as dimensões de campo magnético. É o chamado campo molecular ou interno, e deve ser determinado de tal forma que conduza a uma solução auto-consistente para o problema estatístico.

Assim sendo:

$$\boxed{E_j = -g\mu_b(H_0 + H_m)\, S_{jz}}$$

O efeito dos átomos vizinhos foi substituído por um campo magnético efectivo H_m, e o problema foi reduzido ao de um único átomo num campo magnético externo $H_0 + H_m$, que já foi estudado! (cf. paramagnetismo).

Os níveis possíveis para o átomo j são, então,

$$\boxed{E_m = -g\mu_b(H_0 + H_m)\, m_S} \quad , \quad m_S = -S, -S+1, \dots, S-1, S$$

O valor médio da componente z do spin do átomo vem

$$\boxed{\bar{S}_{jz} = S\, B_S(\eta)}$$

com $B_S(\eta)$ a função de Brillouin para o spin S (já estudada) e

$$\eta \equiv \beta g \mu_b (H_0 + H_m) \quad , \quad \beta \equiv 1/k_B T$$

O valor de H_m é obtido impondo auto-consistência e tendo em conta que o valor médio da componente z do spin é o mesmo para todos os átomos (não há nada que distinga o átomo j dos seus vizinhos):

$$2J\overline{\sum_{k=1}^{n} S_{kz}} = 2Jn\overline{S_{jz}} = g\mu_0 H_m$$

donde

$$\boxed{2JnS\,B_S(\eta) = g\mu_0 H_m}$$

Como η depende de H_m, esta é a equação que determina H_m de forma auto-consistente! Exprimindo H_m em termos de η

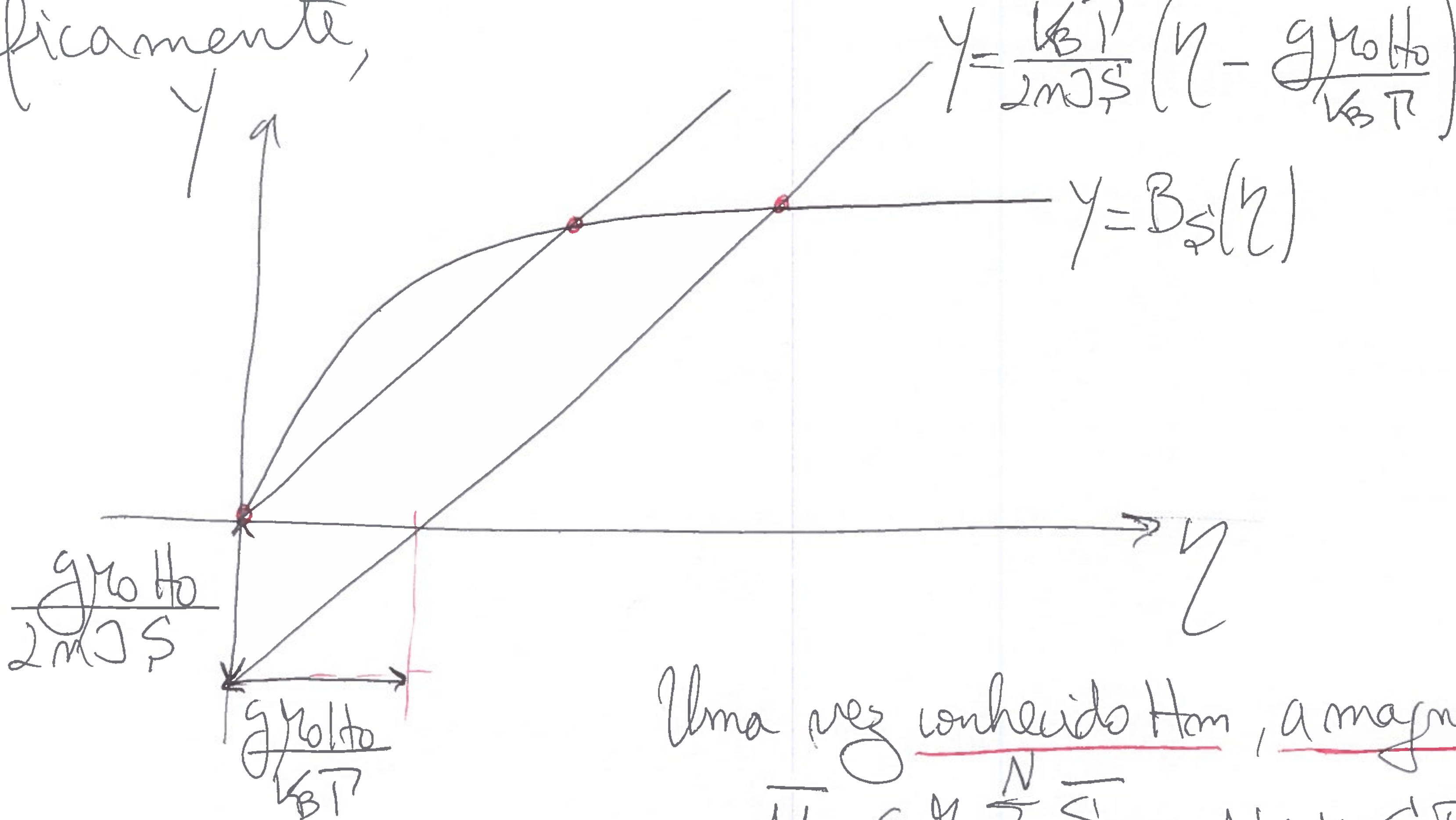
$$\boxed{B_S(\eta) = \frac{k_B T}{2nJS}\left(\eta - \frac{g\mu_0 H_0}{k_B T}\right)}$$

equação que determina η e, consequentemente, H_m.

Na ausência de campo externo, $H_0=0$,

$$\boxed{B_S(\eta) = \frac{k_B T}{2nJS}\,\eta}$$

Graficamente,



Uma vez conhecido H_m, a magnetização vem

$$\boxed{\bar{M} = g\mu_0 \sum_{j=1}^{N} \bar{S}_{jz} = N g \mu_0 S B_S(\eta)}$$

Considere-se, agora, o caso $H_0 = 0$. Nesta situação, $\eta = 0$ é solução da equação

$$\boxed{B_S(\eta) = \frac{k_B T}{2 n J S}\, \eta}$$

mas existe outra solução, com $\eta \neq 0$!, para a qual H_m é finito e não nulo, e para a qual existe uma magnetização finita e não nula, mesmo na ausência de H_0. É precisamente esta magnetização espontânea, mesmo na ausência de campo externo, que caracteriza o ferromagnetismo.
Para que esta solução exista, partindo as duas curvas de $\eta = 0$, é necessário que

$$\boxed{\left.\frac{dB_S}{d\eta}\right|_{\eta = 0} > \frac{k_B T}{2 n J S}}$$

Usando a aproximação para $\eta \ll 1$

$$B_S(\eta) \simeq \frac{1}{3}(S+1)\eta$$

vem

$$\boxed{\frac{1}{3}(S+1) > \frac{k_B T}{2nJS}}$$

ou

$$\boxed{T < T_c \equiv \frac{2nJS(S+1)}{3k_B}}$$

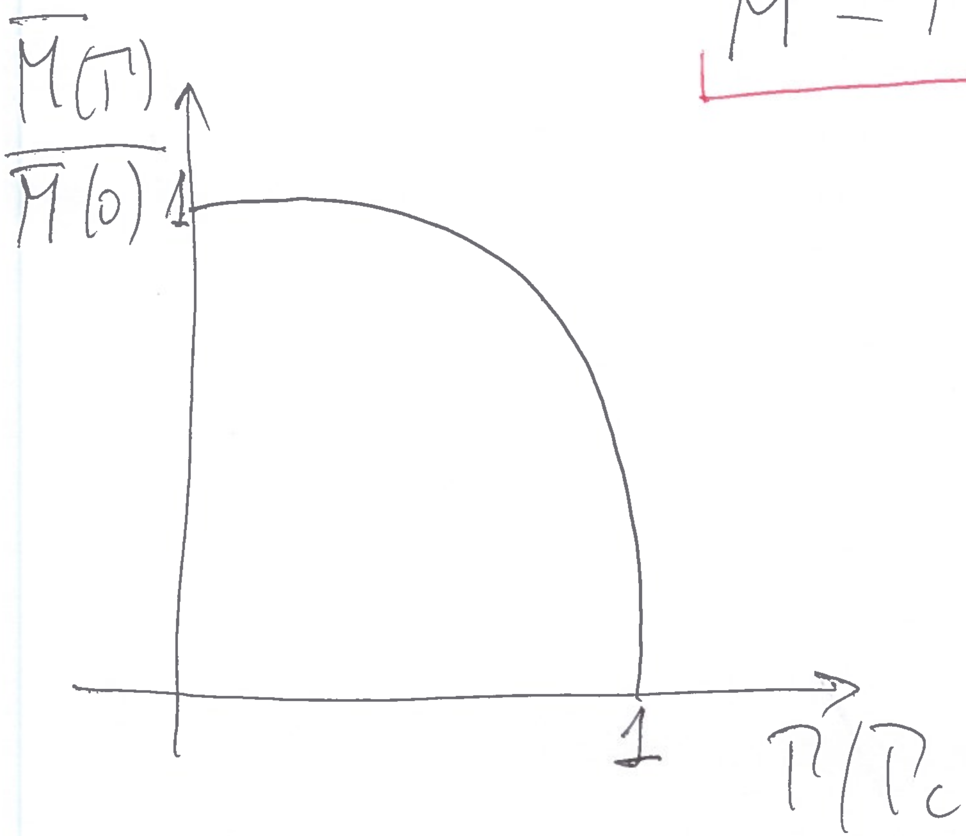
Há, assim, uma temperatura crítica T_c, chamada a temperatura de Curie, abaixo da qual o ferromagnetismo é possível. Este estado ferromagnético, em que todos os spins podem explorar a sua energia de troca mútua alinhando-se de forma preferencial paralelamente uns aos outros, tem menos energia livre do que o estado em que $\eta = H_m = 0$, sendo pois o estado mais estável para $T < T_c$.

À medida que a temperatura desce abaixo de T_c, o declive da recta que passa na origem vai diminuindo e ela vai interceptando a curva $B_{S}(\eta)$ em valores cada vez maiores de η. Assim, para $T \to 0$, a intersecção ocorre para $\eta \to \infty$, onde $B_{S}(\eta) \simeq 1$, tendo-se então a magnetização

$$\overline{M} \simeq \overline{M}(0) = N g \mu_0 S$$

quando todos os spins estão completamente paralelos uns aos outros.

A curva de magnetização para todas as temperaturas entre 0 e T_c é a representada ao lado.



Para campos H_0 pequenos, e acima da temperatura de Curie, estamos numa região em que η é pequeno e $B_{\mathcal{S}}(\eta) \simeq \frac{1}{3}(\mathcal{S}+1)\eta$, donde

$$\frac{1}{3}(\mathcal{S}+1)\eta \simeq \frac{k_B T}{2nJ\mathcal{S}}\left(\eta - \frac{g\mu_0 H_0}{k_B T}\right)$$

equivalente a

$$\eta \simeq \frac{g\mu_0 H_0}{k_B (T - T_c)}$$

e então

$$\boxed{\bar{M} \simeq \frac{1}{3} N g \mu_0 \mathcal{S}(\mathcal{S}+1)\eta = \chi H_0}$$

com

$$\boxed{\chi \equiv \frac{N g^2 \mu_0^2 \mathcal{S}(\mathcal{S}+1)}{3 k_B (T - T_c)}}$$

a susceptibilidade magnética dos N átomos. Esta lei é conhecida como a lei de Curie-Weiss, diferente da lei de Curie do paramagnetismo pela presença de T_c no denominador.

Quando $T \to T_c$, e a substância se torna ferromagnética, a sua susceptibilidade torna-se infinita. Experimentalmente, a lei de Curie-Weiss é verificada para temperaturas apreciavelmente acima da temperatura de Curie. A aproximação de campo médio de Weiss não explica tudo, mas é notável em reter as características essenciais do ferromagnetismo.