

Disciplinas
NMA-207 Magnetismo
FIS-601 Tópico de Física III – Magnetismo



Prof. Dr. Jose Antonio Souza

02/2016



Ementa da Disciplina

CAMPO MAGNÉTICO; MAGNETIZAÇÃO E MOMENTO MAGNÉTICOS; MEDIDAS MAGNÉTICAS; MATERIAIS MAGNÉTICOS; MAGNETISMO EM MATERIAIS: DIAMAGNÉTICO, PARAMAGNÉTICO, FERROMAGNÉTICO, ANTIFERROMAGNÉTICO, FERRIMAGNÉTICO; CURVAS DE HISTERESE: DOMÍNIOS, ANISOTROPIA, PROCESSOS REVERSÍVEIS E IRREVERSÍVEIS; ORDEM MAGNÉTICA E FENÔMENO CRÍTICO; MOMENTO MAGNÉTICO ELETRÔNICO; TEORIA QUÂNTICA DO MAGNETISMO; APLICAÇÕES TECNOLÓGICAS.

Bibliografia

B.D. Cullity Introduction to Magnetic Materials.

O'HANDLEY, Robert C. Modern magnetic materials: principles and applications.

C. Kittel, Introduction to Solid State Physics

S.Blundell, Magnetism in Condensed Matter

A.P. Guimarães, Magnetism and Magnetic Resonance in Solids

Magnetismo ???

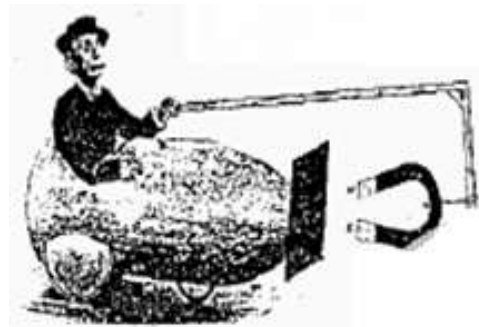
Magnetismo...originado da palavra Magnésia...cidade na região da Turquia antiga que era muito rica em minério de ferro (magnetita Fe_3O_4).
Primeira utilização prática foi a bússola!

Dick Tracy - 1935

" A nação que dominar o magnetismo dominará o mundo."

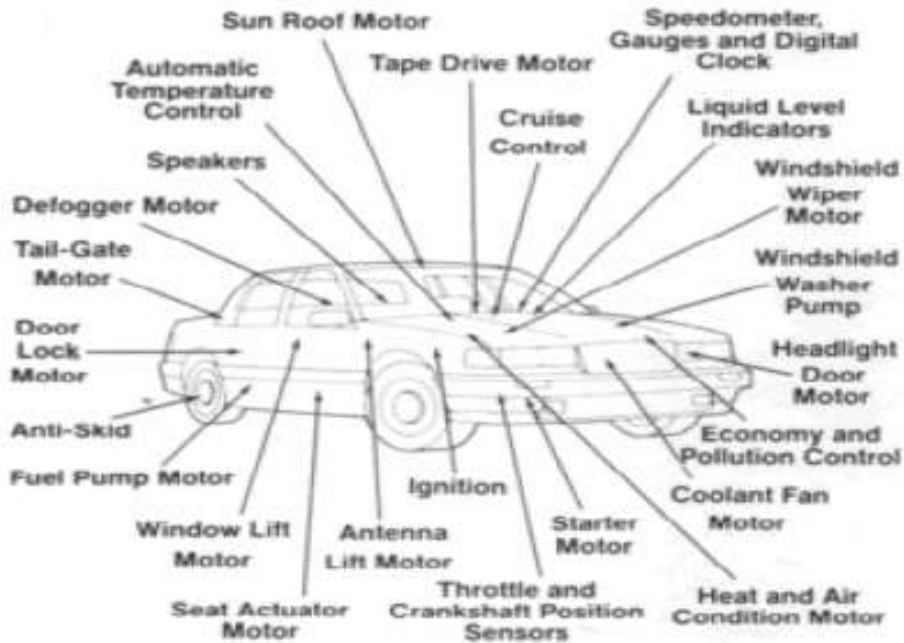
"Few subjects in science are more difficult to understand than magnetism."

Enciclopédia Britânica 1987



Hi-tech !!!

Aplicações



Industria movimenta trilhões !!!

As motivações envolvem interessantes aspectos de física básica e importantes aplicações tecnológicas...

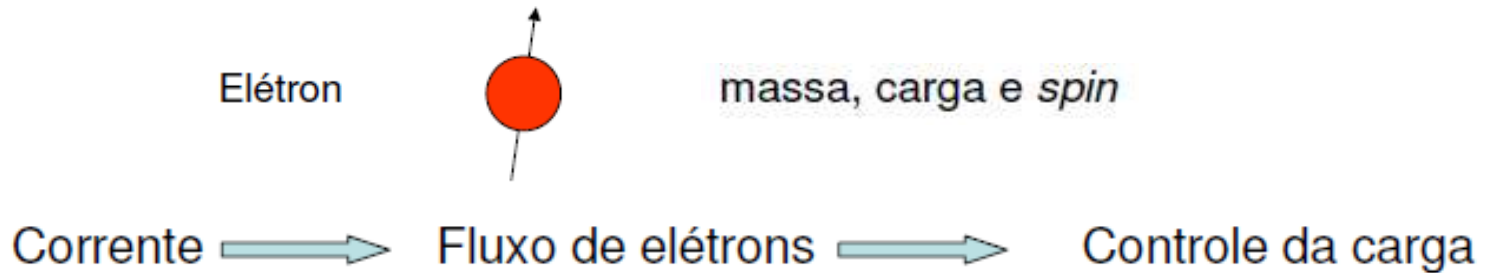
Aplicações “tradicionais”:

- ímãs permanentes nanoestruturados → motores elétricos e geradores mais potentes, de menor tamanho e mais econômicos.
- materiais de alta permeabilidade → obtenção de transformadores elétricos com menos perdas de energia.
- gravação magnética → discos rígidos de maior capacidade e de menor tamanho.
- diagnóstico por imagens → RMN, imagens por contraste.

Aplicações potenciais:

- novas técnicas de armazenamento de informação → espintrônica.
- tratamentos contra o câncer → transporte de drogas, hipertermia.
- sensores biomagnéticos, resfriamento por efeito magnetocalórico, etc.

Eletrônica



Dispositivos eletrônicos convencionais ignoram o *spin* do elétron.

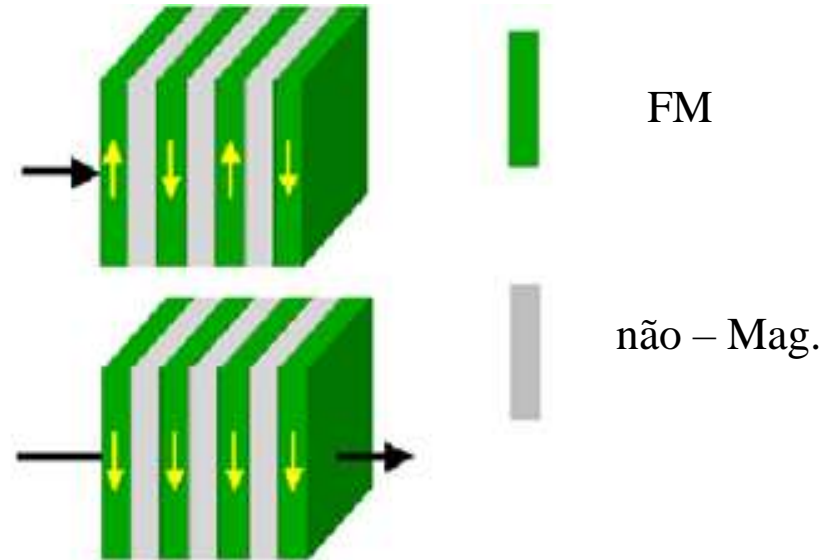
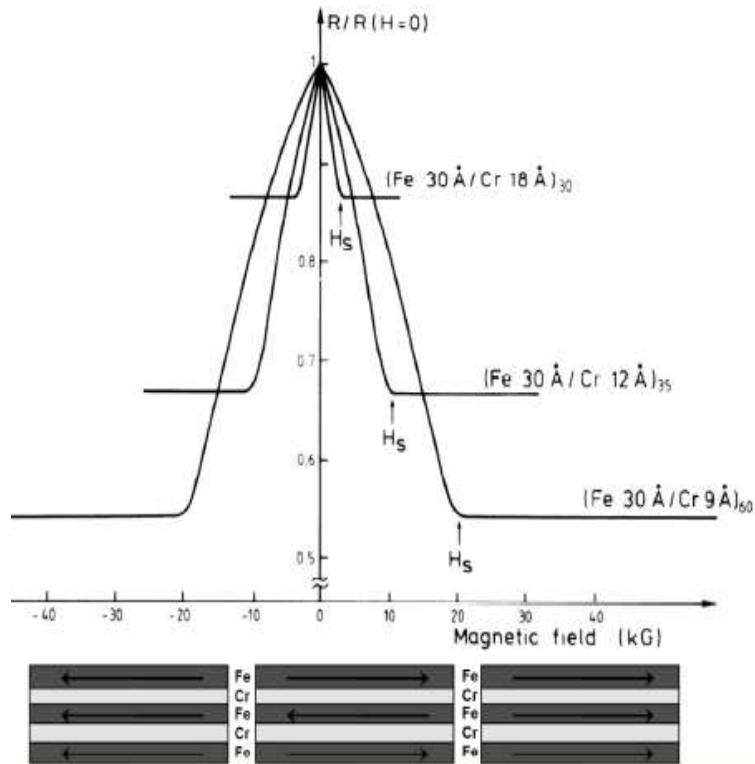
Spintrônica

Novos dispositivos controlariam o *spin* do elétron ao invés da corrente

Dispositivos mais rápidos e menor potência dissipada

- O *spin* pode ser manipulado mais rápido e com menos energia
- Aumento da velocidade de processamento
- Aumento da densidade dos dispositivos

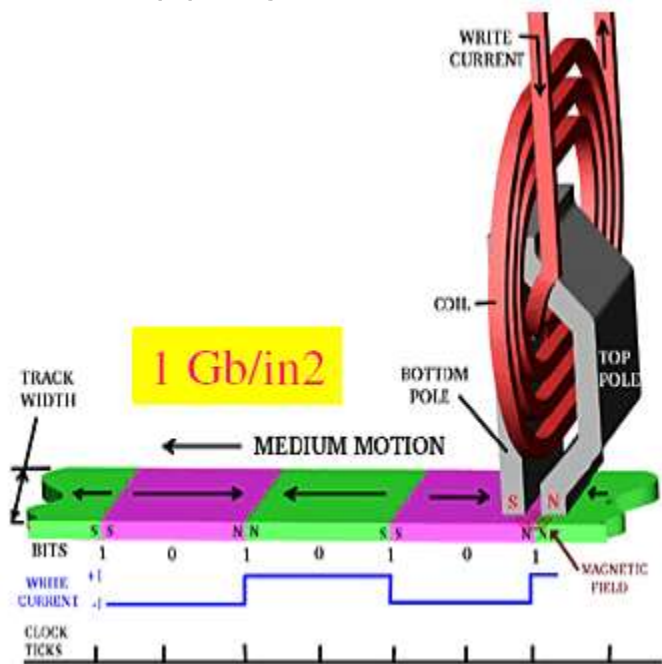
Giant magnetoresistance (Nobel Prize 2008)



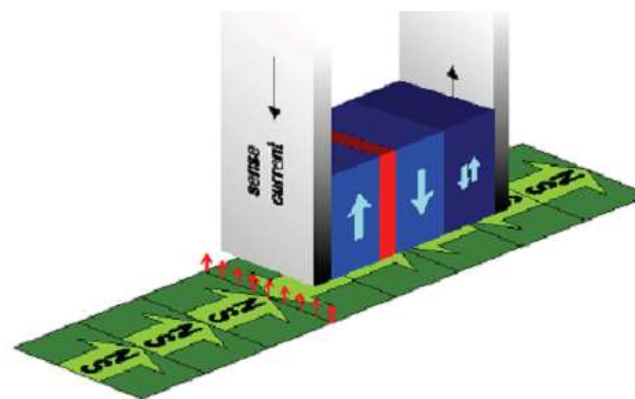
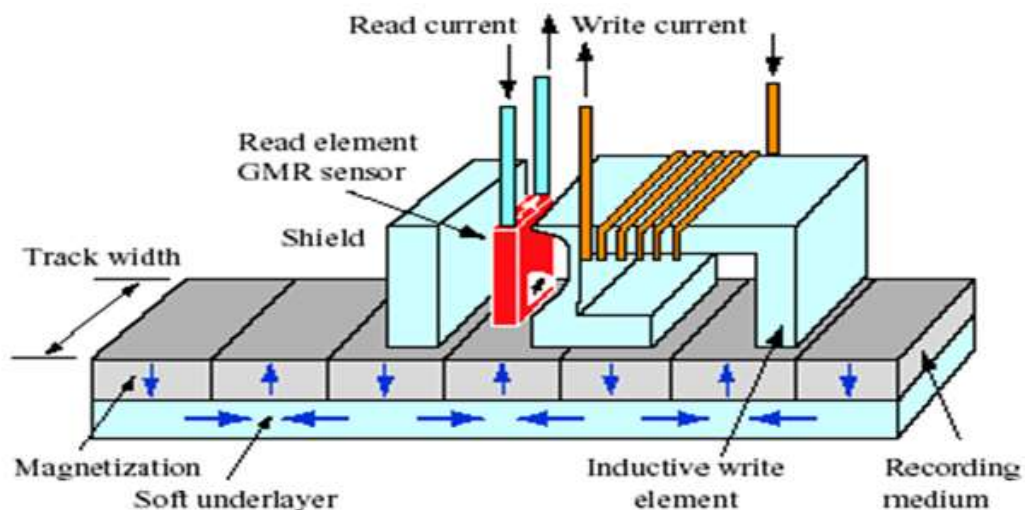
Baibich *et al.*, PRL 61, 2472 (1988)
 Binasch *et al.*, PRB 39, 4828 (1989)

Gravação e leitura magnética: indutiva e magnetorresistiva

Indutiva

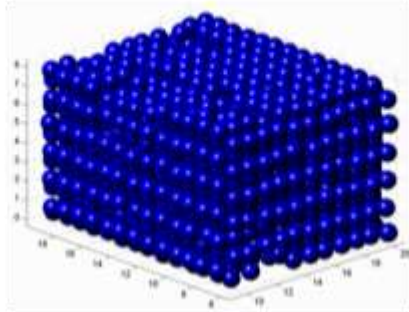


Magnetorresistiva (MRG)

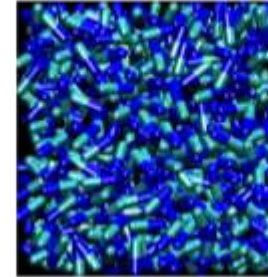


Transições de Fase

Estado Ordenado



Estado Desordenado



Região Crítica

?

Região de Temperatura Crítica

T_C

Temperatura

Transições Magnéticas

PM to FM

PM to AFM

AFM to FM

Geralmente segunda ordem

Transições Estruturais

Alteração na simetria

Grupo espacial

Primeira Ordem

Transições de fases Eletrônicas

Supercondutor

Metal - Isolante

Charge density waves

Segunda Ordem

Gibbs free energy

$$G = U - TS + PV - MH$$

$$dG = -SdT + VdP - MdH$$

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T \quad M = -\left(\frac{\partial G}{\partial H}\right)_T$$

Introdução

Equações de Maxwell, Mecânica Quântica e Magnetismo

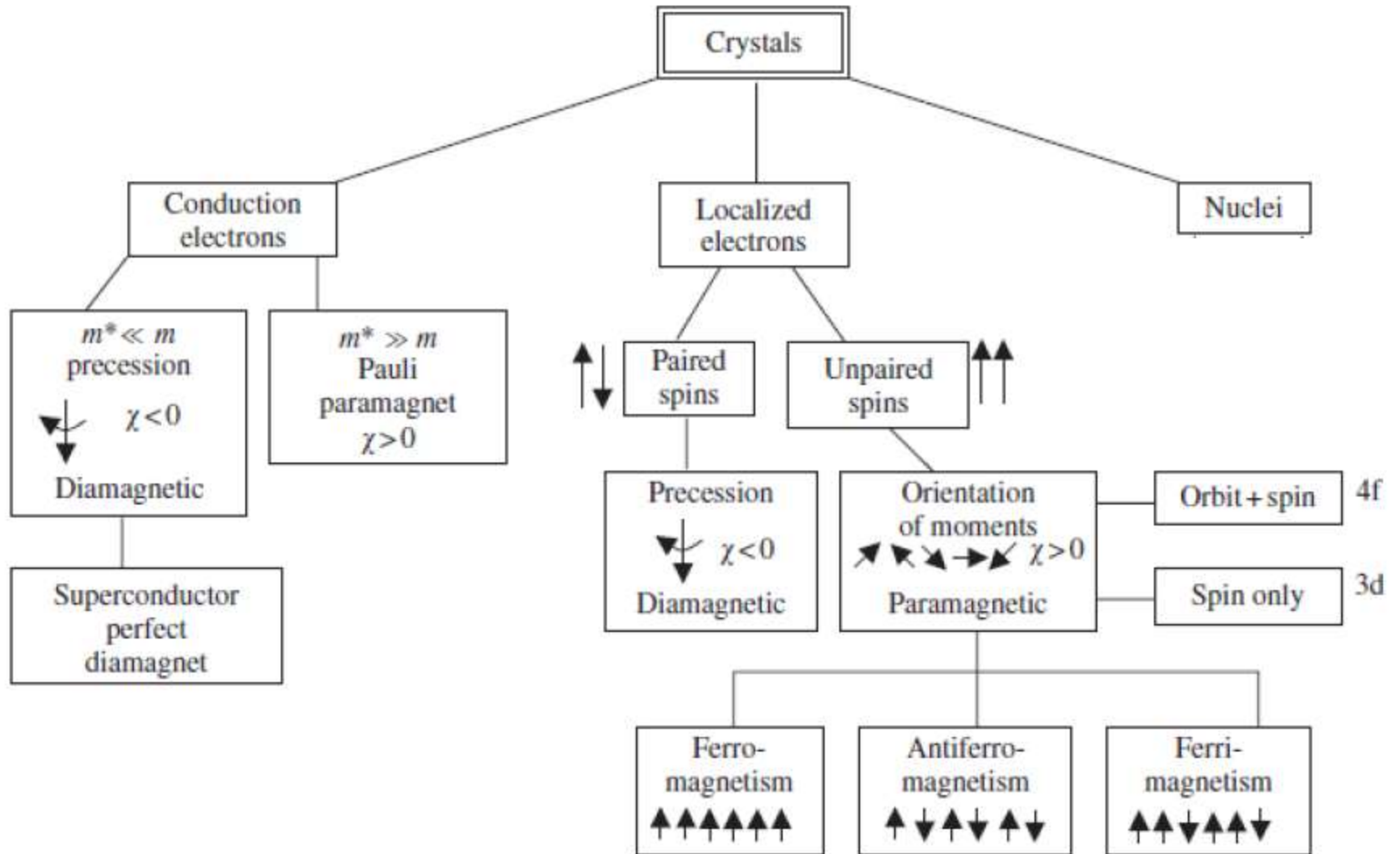
Duas observações experimentais levaram a relações entre Magnetismo e Eletricidade:

1- Corrente elétrica passando por um fio induz um campo magnético; A direção de B é dada pela regra da mão direita: o polegar indica a corrente e o indicador o campo B . É importante conhecer a magnitude, direção e dependência com a distância; $\nabla \times B = \mu j$

2- Uma ddp é induzida nos terminais de uma bobina devido a variação do campo magnético de um ímã.

Essa ddp será resultando da variação do fluxo magnético. O campo B gerado dentro da bobina será oposto ao do ímã. Base para a fabricação de geradores e transformadores de energia; $\nabla \times E = -dB/dt$

Resumo



Conceitos básicos...

magnetização M : é o momento magnético por unidade de volume de um material

$$M = \frac{1}{V} \sum_i \vec{\mu}_i$$

Momento de
Dipolo magnético

Susceptibilidade magnética χ : é a resposta magnética de um material a um campo magnético aplicado

$$\chi = \frac{M}{H}$$

$$\mathbf{B} = \mu_0 (\mathbf{H} + \mathbf{M}) \quad B = \mu H \quad \mu = \mu_0 (1 + \chi)$$

H = campo magnético

B = indução magnética

μ_0 = permeabilidade mag. no vácuo

Mecânica quântica

Estudo do comportamento e das leis do movimento para partículas microscópicas

ANTECEDENTES:

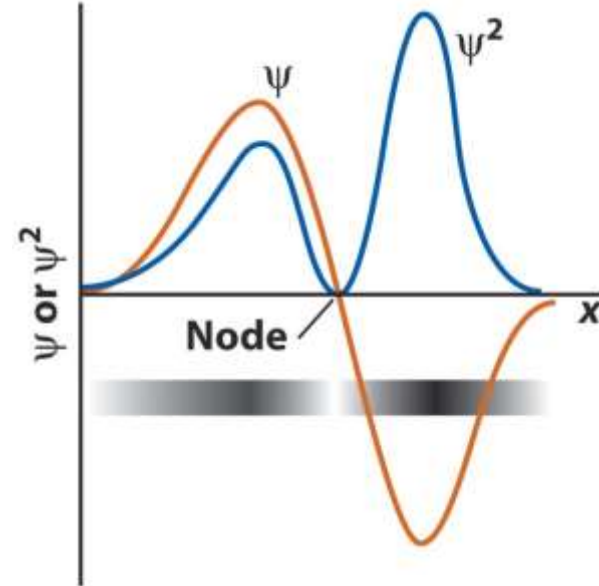
- Teoria da quantização da energia (M. Planck): $E = h \cdot \nu$
- Dualidade onda-partícula (L. de Broglie): $\lambda = h / p$
- Princípio de incerteza (Heisenberg): $\Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{h}{4 \cdot \pi}$

Estabelece um limite na precisão com que a posição e o momento de uma partícula podem ser determinados simultaneamente.

Funções de Onda e Níveis de Energia



Erwin Schrödinger



- **Schrödinger** propôs uma equação que contém os termos onda e partícula.
- A resolução da equação leva às funções de onda.
- A função de onda fornece o contorno do orbital eletrônico.
- O quadrado da função de onda fornece a probabilidade de se encontrar o elétron, isto é, dá a densidade eletrônica para o átomo.

Postulados da mecânica quântica

- A energia do átomo está quantizada. Só alguns estados energéticos são permitidos (números quânticos).
- Mudança entre estados: $\Delta E = h \cdot \nu$
- Aproximação estatística à posição do e⁻: **ORBITAL**
- Descrição de estado e movimento do e⁻ mediante uma **função de onda**: $\Psi_{n,l,m} = \Psi(x,y,z)$

EQUAÇÃO DE SCHRÖDINGER:

$$\nabla^2 \psi + \frac{8 \cdot \pi^2 \cdot m}{h^2} \cdot (E - V) \cdot \psi = 0$$

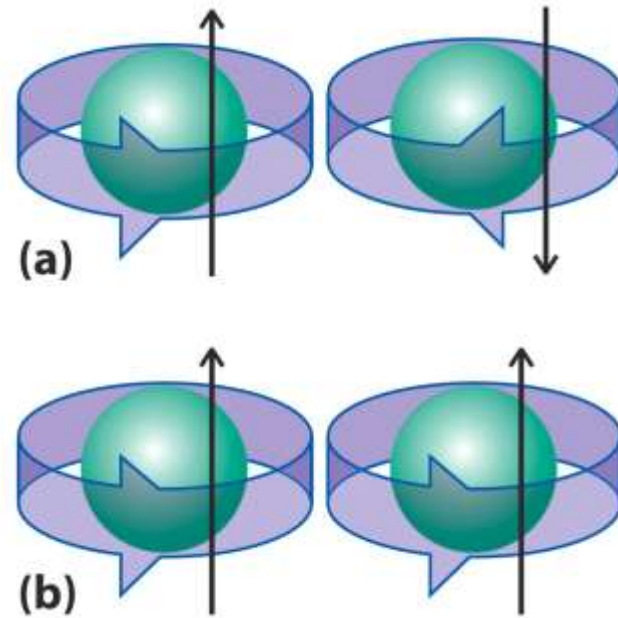
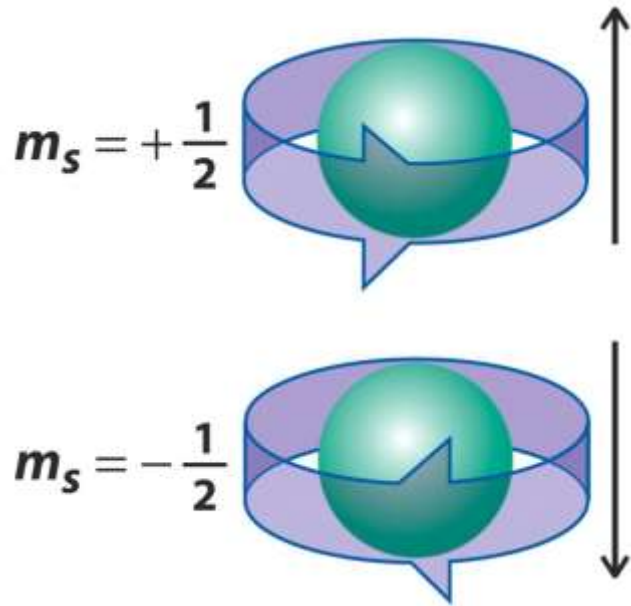
Orbitais e números quânticos

- A equação de Schrödinger necessita de três números quânticos:
 1. **Número quântico principal, n .** Este é o mesmo n de Bohr. À medida que n aumenta, o orbital torna-se maior e o elétron passa mais tempo mais distante do núcleo.
 2. **O número quântico azimuthal, l .** Esse número quântico depende do valor de n . Os valores de l começam de 0 e aumentam até $n - 1$. Normalmente utilizamos letras para l (s , p , d e f para $l = 0, 1, 2$, e 3). Geralmente nos referimos aos orbitais s , p , d e f . Fornecem a forma do orbital no espaço
 3. **O número quântico magnético, m_l .** Esse número quântico depende de l . O número quântico magnético tem valores inteiros entre $-l$ e $+l$. Fornecem a orientação do orbital no espaço.

TABELA 6.2 Relação entre os valores de n , l e m_l até $n = 4$

n	Valores possíveis de l	Designação do subnível	Valores possíveis de m_l	Número de orbitais no subnível	Número total de orbitais no nível
1	0	1s	0	1	1
2	0	2s	0	1	4
	1	2p	1, 0, -1	3	
3	0	3s	0	1	9
	1	3p	1, 0, -1	3	
	2	3d	2, 1, 0, -1, -2	5	
4	0	4s	0	1	16
	1	4p	1, 0, -1	3	
	2	4d	2, 1, 0, -1, -2	5	
	3	4f	3, 2, 1, 0, -1, -2, -3	7	

O ultimo número quântico: Spin do Elétron



Princípio da Exclusão de Pauli

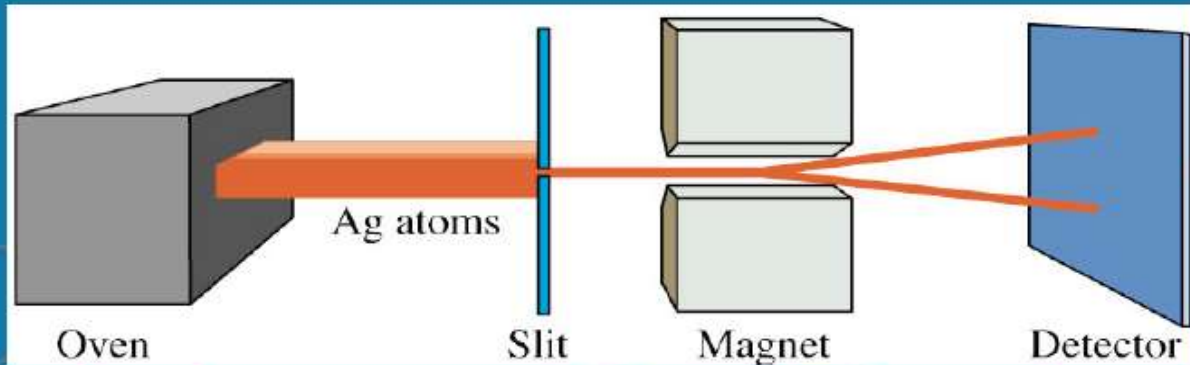
O significado de cada número quântico !!!

TABLE 1.3 Quantum Numbers for Electrons in Atoms

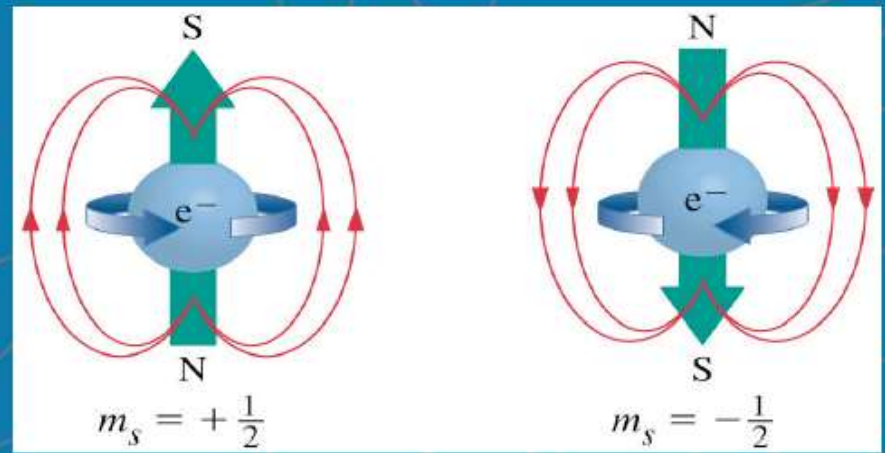
Name	Symbol	Values	Specifies	Indicates
principal	n	$1, 2, \dots$	shell	size
orbital angular momentum*	l	$0, 1, \dots, n - 1$	subshell: $l = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$ s, p, d, f, g, \dots	shape
magnetic	m_l	$l, l - 1, \dots, -l$	orbitals of subshell	orientation
spin magnetic	m_s	$+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$	spin state	spin direction

*Also called the *azimuthal quantum number*.

A experiência de Stern e Gerlach

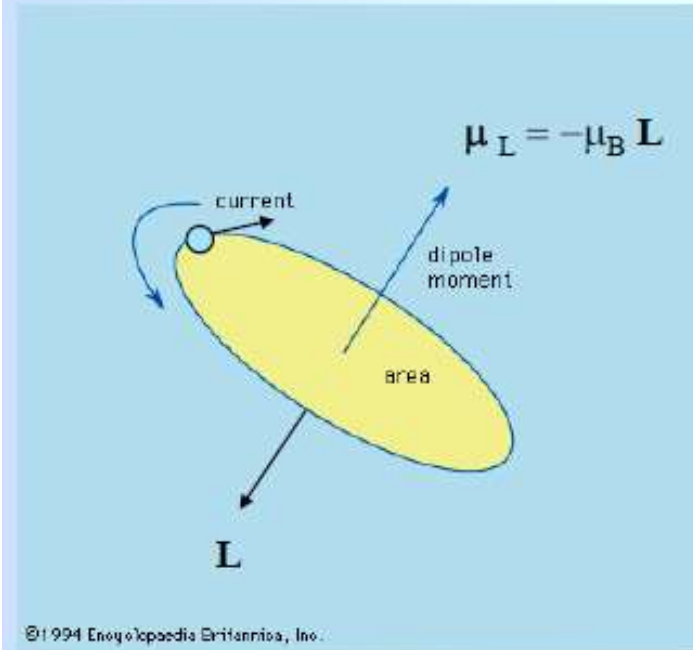


- Mesmo sem movimento orbital os átomos podem ter um momento magnético: o **SPIN**.
- O spin é uma propriedade intrínseca das partículas, como sua massa e carga.



S – o momento angular de SPIN

Origem do magnetismo...



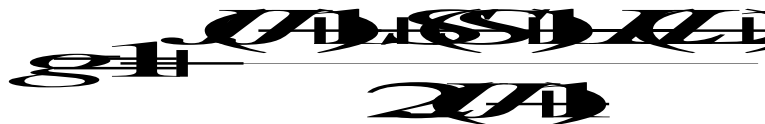
Conceito básico: *momento dipolar magnético μ*

As propriedades magnéticas da matéria surgem essencialmente pelos momentos orbital L e de *spin* S dos elétrons.



$$\mu_B = \frac{eh}{2m_e} = 9.27 \times 10^{-24} \text{ J/T (magneton de Bohr)}$$

Momento magnético total de um íon livre:



fator de Landé $S=0 \rightarrow g=1$
 $L=0 \rightarrow g=2$

Momento atômico total

Dois termos do momento magnético

$$\boldsymbol{\mu}_L = -\mu_B \mathbf{L}$$

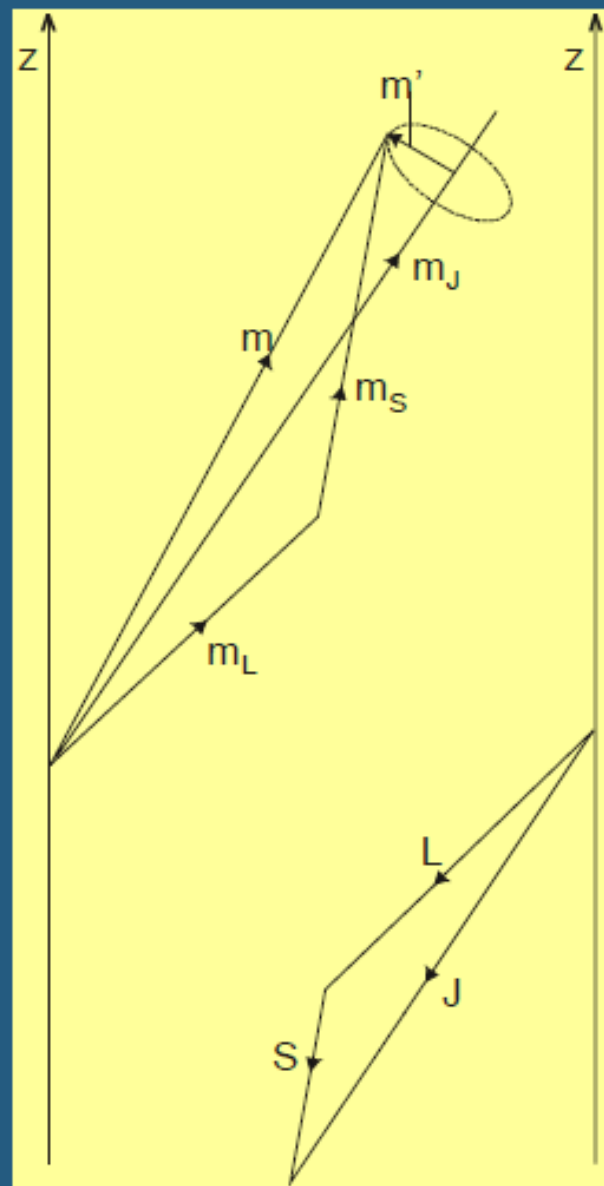
$$\boldsymbol{\mu}_S = -2\mu_B \mathbf{S}$$

Como os fatores g são diferentes, o momento magnético total não tem a direção do momento angular total $\boldsymbol{\mu}$, que pode ser escrito:

$$\boldsymbol{\mu} = \boldsymbol{\mu}_J + \boldsymbol{\mu}'$$

A parte paralela a \mathbf{J} é escrita

$$\boldsymbol{\mu}_J = -g\mu_B \mathbf{J}$$



Da figura, pode se obter

$$|\boldsymbol{\mu}_J| = -\mu_B \frac{\mathbf{L} \cdot \mathbf{J}}{|\mathbf{J}|} - 2\mu_B \frac{\mathbf{S} \cdot \mathbf{J}}{|\mathbf{J}|}$$

Usando

$$\mathbf{L} \cdot \mathbf{J} = \frac{1}{2}(J^2 + L^2 - S^2)$$

e

$$\mathbf{S} \cdot \mathbf{J} = \frac{1}{2}(J^2 + S^2 - L^2)$$

Resulta

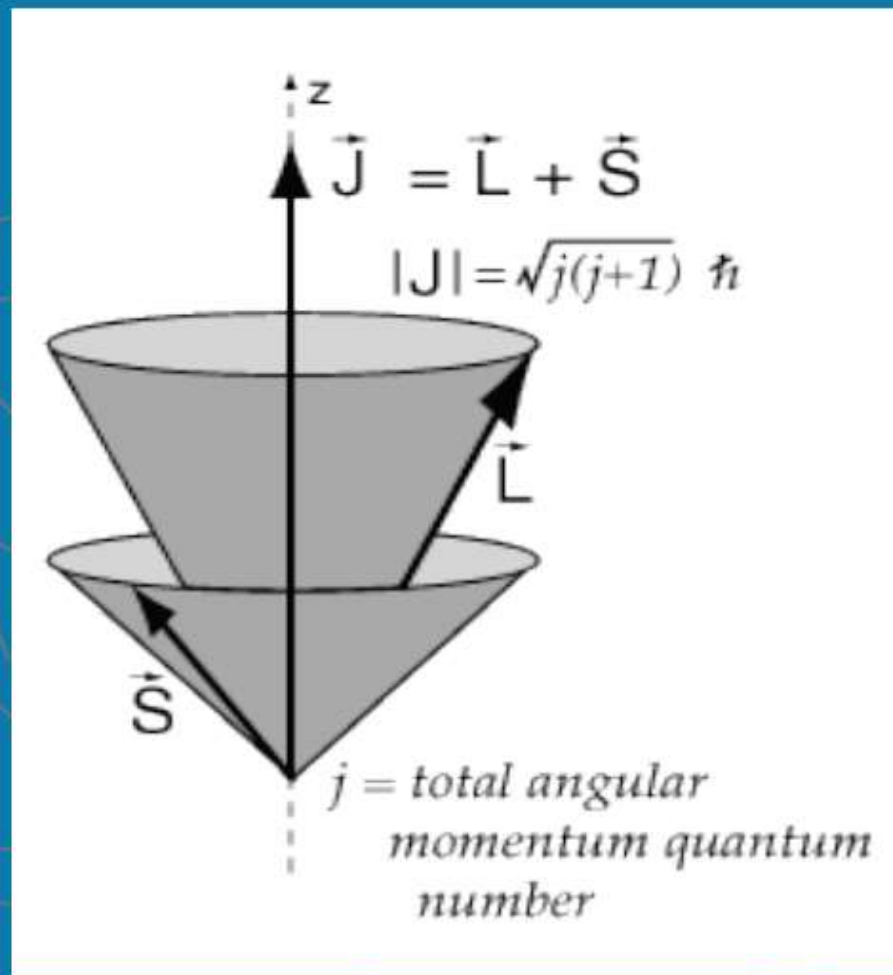
$$\boldsymbol{\mu}_J = -g\mu_B \mathbf{J}$$

Com

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$$

$$e \quad |\boldsymbol{\mu}_J| = g\mu_B \sqrt{J(J+1)}$$

0 momento angular total $J=L+S$



$$\mu_{\text{eff}} = g \sqrt{J(J+1)} \mu_B$$

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2mc}$$

Regras de Hund

$$S = \sum m_s$$

$$L = \sum m_l$$

Exercícios!

Fe²⁺ e Sm³⁺

1. Os elétrons ocupam os estados de modo a maximizar o componente z do spin total S sem violar o princípio de Pauli.
2. Os elétrons ocupam orbitais que resultam no máximo valor de L, consistente com a regra 1 e com o princípio de Pauli.
3. O valor do número quântico da magnitude do momentum angular total $J = |L - S|$ quando a camada tem menos da metade do número de elétrons que ela comporta, e $J = |L + S|$ quando tem mais da metade do número de elétrons.

$s (l=0); p (l=1); d (l=2); f (l=3)$

$n = 2l+1$ (número de orbitais)

Orbital Quenching

3.1.2 Orbital quenching

The expected magnetic ground states for 3d ions are shown in Table 3.1. It is a simple matter to calculate the values of S , L and J by following Hund's rules as outlined in Section 2.5. However, as mentioned there, the values of the predicted moment given by $g_J[J(J + 1)]^{1/2}$ do not always appear to agree with experiment. The exception to this is the case of $3d^5$ and $3d^{10}$ for which there is a half or completely full shell of electrons so that $L = 0$.

$L = 0$ (so that $J = S$, $g_J = 2$) and hence

$$\mu_{\text{eff}} = 2\mu_{\text{B}}\sqrt{S(S + 1)}.$$

Table 3.1 Magnetic ground states for 3d ions using Hund's rules. For each ion, the shell configuration and the predicted values of S , L and J for the ground state are listed. Also shown is the calculated value of $p = \mu_{\text{eff}}/\mu_{\text{B}}$ for each ion using Hund's rules predictions. This is given the symbol $p_1 = g_J[J(J+1)]^{1/2}$ and the next column lists the experimental values p_{exp} which are derived from measurements on paramagnetic salts containing the relevant ions. This agrees much better with $p_2 = 2[S(S+1)]^{1/2}$, which assumes orbital quenching, so that $L = 0$, $J = S$ and $g_J = 2$.

ion	shell	S	L	J	term	p_1	p_{exp}	p_2
Ti ³⁺ , V ⁴⁺	3d ¹	$\frac{1}{2}$	2	$\frac{3}{2}$	² D _{3/2}	1.55	1.70	1.73
V ³⁺	3d ²	1	3	2	³ F ₂	1.63	2.61	2.83
Cr ³⁺ , V ²⁺	3d ³	$\frac{3}{2}$	3	$\frac{3}{2}$	⁴ F _{3/2}	0.77	3.85	3.87
Mn ³⁺ , Cr ²⁺	3d ⁴	2	2	0	⁵ D ₀	0	4.82	4.90
Fe ³⁺ , Mn ²⁺	3d ⁵	$\frac{5}{2}$	0	$\frac{5}{2}$	⁶ S _{5/2}	5.92	5.82	5.92
Fe ²⁺	3d ⁶	2	2	4	⁵ D ₄	6.70	5.36	4.90
Co ²⁺	3d ⁷	$\frac{3}{2}$	3	$\frac{9}{2}$	⁴ F _{9/2}	6.63	4.90	3.87
Ni ²⁺	3d ⁸	1	3	4	³ F ₄	5.59	3.12	2.83
Cu ²⁺	3d ⁹	$\frac{1}{2}$	2	$\frac{5}{2}$	² D _{5/2}	3.55	1.83	1.73
Zn ²⁺	3d ¹⁰	0	0	0	¹ S ₀	0	0	0

Um elétron num campo magnético tem energia dada por

$$E_M = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B} = g\mu_B m_s B \quad m_s = \pm 1/2$$

A hamiltoniana de um átomo com Z elétrons é dada por

$$H_0 = \sum_{i=1}^Z \left(\frac{p_i^2}{2m_e} + V_i \right)$$

Na presença de um campo \mathbf{B}

$$H = \sum_{i=1}^Z \left(\frac{[\mathbf{p}_i + e\mathbf{A}]^2}{2m_e} + V_i \right) + g\mu_B \mathbf{S} \cdot \mathbf{B}$$

Com o campo \mathbf{B} ligado ao potencial vetor \mathbf{A} por

$$\mathbf{B} = \text{rot } \mathbf{A}; \quad \mathbf{A} = \frac{\mathbf{B} \times \mathbf{r}}{2}$$

Usando

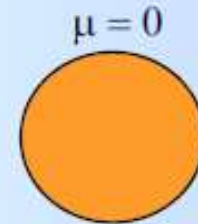
$$\sum_i^Z \mathbf{p}_i \cdot \mathbf{B} \times \mathbf{r}_i = \sum_i^Z \mathbf{B} \cdot \mathbf{r}_i \times \mathbf{p}_i = \mathbf{B} \cdot \hbar \mathbf{L}$$

Resulta

$$\mathbf{H} = \sum_{i=1}^Z \left(\frac{p_i^2}{2m_e} + V_i \right) + \mu_B (g\mathbf{S} + \mathbf{L}) \cdot \mathbf{B} + \frac{e^2}{8m_e} \sum_i^Z (\mathbf{B} \times \mathbf{r})^2$$

Momento magnético total (μ)

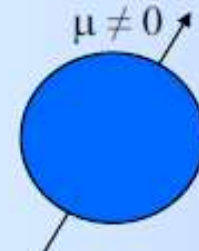
Na maioria dos átomos, o momento magnético total é nulo: os elétrons ocupam os orbitais satisfazendo o princípio de Pauling, ora com o *spin* num sentido, ora no outro.



Diamagnetismo

Camada toda preenchida !!!

Em outros elementos, o *spin* total é diferente de zero, fazendo com que o átomo tenha um momento magnético permanente: estes são momentos magnéticos localizados.



Paramagnetismo

Camada parcialmente preenchida !!!

Diamagnéticos:	$\chi < 0$:	tipicamente	$\chi \sim -10^{-6}$	$\mu_r < 1$
Paramagnéticos:	$\chi > 0$:	tipicamente	$\chi \sim 10^{-5}$	$\mu_r > 1$
Ferromagnéticos:	$\chi \gg 0$:	tipicamente	$\chi \sim 10^4$	$\mu_r \gg 1$

	1A 1																			8A 18	
Cerne	1 H $1s^1$	2A 2																			2 He $1s^2$
[He]	3 Li $2s^1$	4 Be $2s^2$											5 B $2s^2 2p^1$	6 C $2s^2 2p^2$	7 N $2s^2 2p^3$	8 O $2s^2 2p^4$	9 F $2s^2 2p^5$	10 Ne $2s^2 2p^6$			
[Ne]	11 Na $3s^1$	12 Mg $3s^2$	3B 3	4B 4	5B 5	6B 6	7B 7	8B 8 9 10			1B 11	2B 12	13 Al $3s^2 3p^1$	14 Si $3s^2 3p^2$	15 P $3s^2 3p^3$	16 S $3s^2 3p^4$	17 Cl $3s^2 3p^5$	18 Ar $3s^2 3p^6$			
[Ar]	19 K $4s^1$	20 Ca $4s^2$	21 Sc $3d^1 4s^2$	22 Ti $3d^2 4s^2$	23 V $3d^3 4s^2$	24 Cr $3d^5 4s^1$	25 Mn $3d^5 4s^2$	26 Fe $3d^6 4s^2$	27 Co $3d^7 4s^2$	28 Ni $3d^8 4s^2$	29 Cu $3d^{10} 4s^1$	30 Zn $3d^{10} 4s^2$	31 Ga $3d^{10} 4s^2 4p^1$	32 Ge $3d^{10} 4s^2 4p^2$	33 As $3d^{10} 4s^2 4p^3$	34 Se $3d^{10} 4s^2 4p^4$	35 Br $3d^{10} 4s^2 4p^5$	36 Kr $3d^{10} 4s^2 4p^6$			
[Kr]	37 Rb $5s^1$	38 Sr $5s^2$	39 Y $4d^1 5s^2$	40 Zr $4d^2 5s^2$	41 Nb $4d^3 5s^2$	42 Mo $4d^5 5s^1$	43 Tc $4d^5 5s^2$	44 Ru $4d^7 5s^1$	45 Rh $4d^8 5s^1$	46 Pd $4d^{10}$	47 Ag $4d^{10} 5s^1$	48 Cd $4d^{10} 5s^2$	49 In $4d^{10} 5s^2 5p^1$	50 Sn $4d^{10} 5s^2 5p^2$	51 Sb $4d^{10} 5s^2 5p^3$	52 Te $4d^{10} 5s^2 5p^4$	53 I $4d^{10} 5s^2 5p^5$	54 Xe $4d^{10} 5s^2 5p^6$			
[Xe]	55 Cs $6s^1$	56 Ba $6s^2$	71 Lu $4f^{14} 5d^1 6s^2$	72 Hf $4f^{14} 5d^2 6s^2$	73 Ta $4f^{14} 5d^3 6s^2$	74 W $4f^{14} 5d^4 6s^2$	75 Re $4f^{14} 5d^5 6s^2$	76 Os $4f^{14} 5d^6 6s^2$	77 Ir $4f^{14} 5d^7 6s^2$	78 Pt $4f^{14} 5d^9 6s^1$	79 Au $4f^{14} 5d^{10} 6s^1$	80 Hg $4f^{14} 5d^{10} 6s^2$	81 Tl $4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^1$	82 Pb $4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^2$	83 Bi $4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^3$	84 Po $4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^4$	85 At $4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^5$	86 Rn $4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^6$			
[Rn]	87 Fr $7s^1$	88 Ra $7s^2$	103 Lr $5f^{14} 6d^1 7s^2$	104 Rf $5f^{14} 6d^2 7s^2$	105 Db $5f^{14} 6d^3 7s^2$	106 Sg $5f^{14} 6d^4 7s^2$	107 Bh $5f^{14} 6d^5 7s^2$	108 Hs $5f^{14} 6d^6 7s^2$	109 Mt $5f^{14} 6d^7 7s^2$	110	111	112		114		116					

[Xe]	Série dos lantanídeos	57 La $5d^1 6s^2$	58 Ce $4f^1 5d^1 6s^2$	59 Pr $4f^3 6s^2$	60 Nd $4f^4 6s^2$	61 Pm $4f^5 6s^2$	62 Sm $4f^6 6s^2$	63 Eu $4f^7 6s^2$	64 Gd $4f^7 5d^1 6s^2$	65 Tb $4f^9 6s^2$	66 Dy $4f^{10} 6s^2$	67 Ho $4f^{11} 6s^2$	68 Er $4f^{12} 6s^2$	69 Tm $4f^{13} 6s^2$	70 Yb $4f^{14} 6s^2$
[Rn]	Série dos actinídeos	89 Ac $6d^1 7s^2$	90 Th $6d^2 7s^2$	91 Pa $5f^2 6d^1 7s^2$	92 U $5f^3 6d^1 7s^2$	93 Np $5f^4 6d^1 7s^2$	94 Pu $5f^6 7s^2$	95 Am $5f^7 7s^2$	96 Cm $5f^7 6d^1 7s^2$	97 Bk $5f^9 7s^2$	98 Cf $5f^{10} 7s^2$	99 Es $5f^{11} 7s^2$	100 Fm $5f^{12} 7s^2$	101 Md $5f^{13} 7s^2$	102 No $5f^{14} 7s^2$

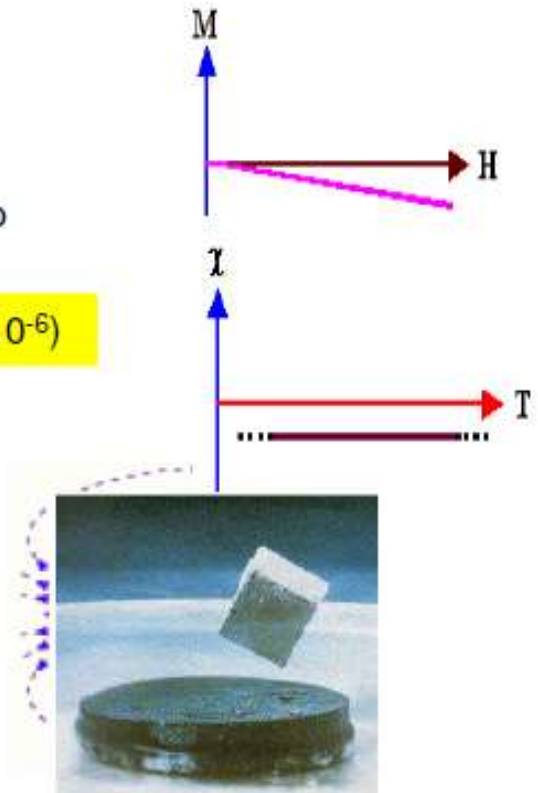
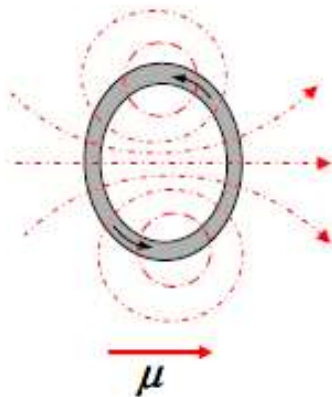
Diamagnetismo

- É o tipo mais fraco de resposta magnética de um sistema. Sua origem está na variação do momentum angular dos elétrons induzida pela aplicação do campo H externo.
- não possuem dipolo magnético permanente, ou seja, são os átomos ou íons com camadas eletrônicas completas.
- Gases nobres (He, Ne, Ar...).
- Sólido com ligação iônica, exemplo, NaCl.

- Não possuem momento permanente

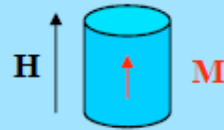
– Origem: variação do momento orbital dos elétrons
(Lei de Lenz) induzida pela ação de um campo magnético

– Resposta se opõe ao campo $\rightarrow \chi = \frac{M}{H} < 0 (\approx -10^{-6})$

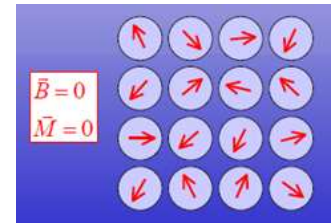


Paramagnetismo

• Paramagnetismo



$$\chi > 0; \quad \chi \sim 10^{-5}$$



Para um único elétron
 $m_j = \frac{1}{2}$ e $g = 2$



Usando a distribuição de Boltzmann

$$\frac{N_1}{N} = \frac{e^{\mu_B/kT}}{e^{\mu_B/kT} + e^{-\mu_B/kT}}$$

$$\frac{N_2}{N} = \frac{e^{-\mu_B/kT}}{e^{\mu_B/kT} + e^{-\mu_B/kT}}$$

$$N = N_1 + N_2$$

$$M = (N_1 - N_2) \mu_B$$

$$M = N \mu_B g(x)$$

$$x = \frac{\mu_B B}{kT}$$

$$M = N \mu_B \tanh(x) \quad x = \frac{\mu_B B}{kT}$$

Para $x \gg 1$, $\tanh(x) = 1$

$$M = N \mu_B$$

Para $x \ll 1$, $\tanh(x) = x$

$$M = N \mu_B \left(\frac{\mu_B B}{kT} \right) \quad \chi = N \frac{\mu_B^2}{kT}$$

Lei de Curie

A condição acima é válida para um sistema de dois níveis onde $J = \frac{1}{2}$ (elétron). Porém, um átomo com número quântico J possui $2J+1$ níveis de energia igualmente espaçados.

$$M = N g \mu_B \mathcal{B}(x) \quad x = \frac{g \mu_B B}{kT}$$

Função de Brillouin

$$\mathcal{B}(x) = \frac{1}{2J} \left[\frac{1}{x} \left(\frac{1}{2J} \coth(x) + \frac{1}{2J-1} \coth\left(\frac{x}{2}\right) + \dots + \frac{1}{J} \coth\left(\frac{x}{2^{J-1}}\right) \right) \right]$$

$$P_{ef} = \frac{1}{2J+1} \left[\frac{1}{2J} \coth(x) + \frac{1}{2J-1} \coth\left(\frac{x}{2}\right) + \dots + \frac{1}{J} \coth\left(\frac{x}{2^{J-1}}\right) \right]$$

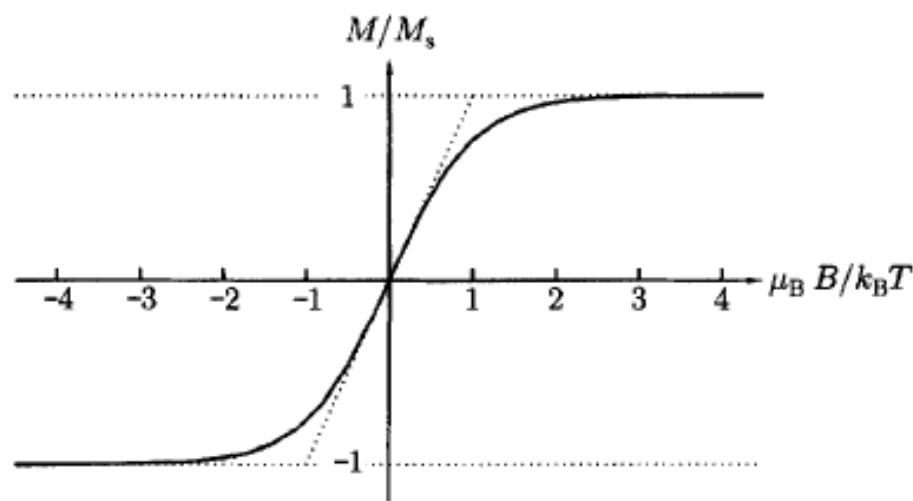
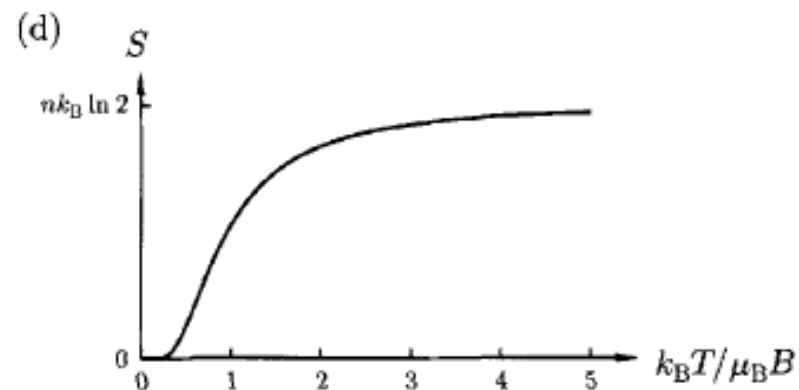
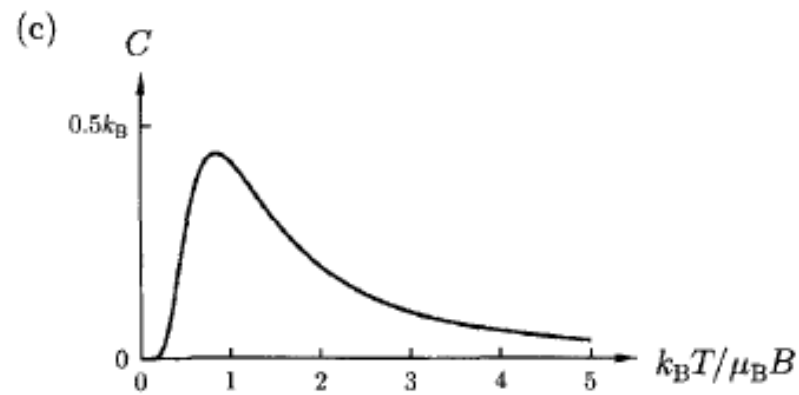
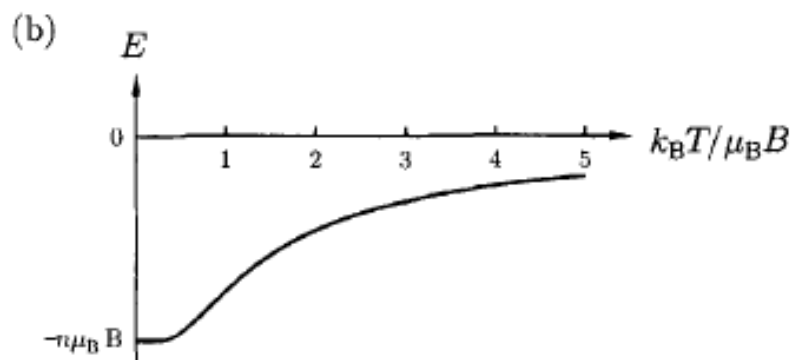
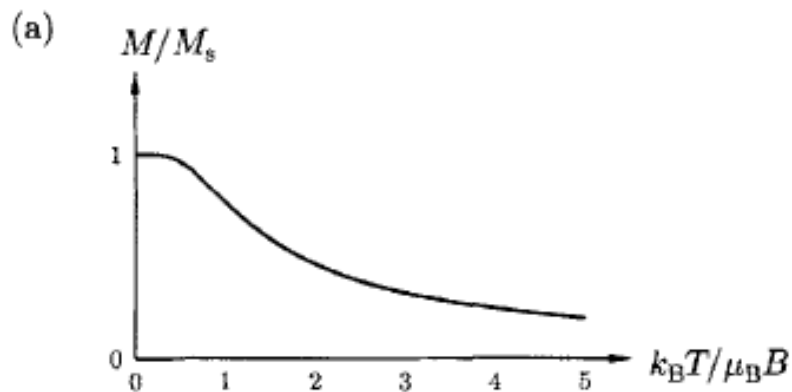


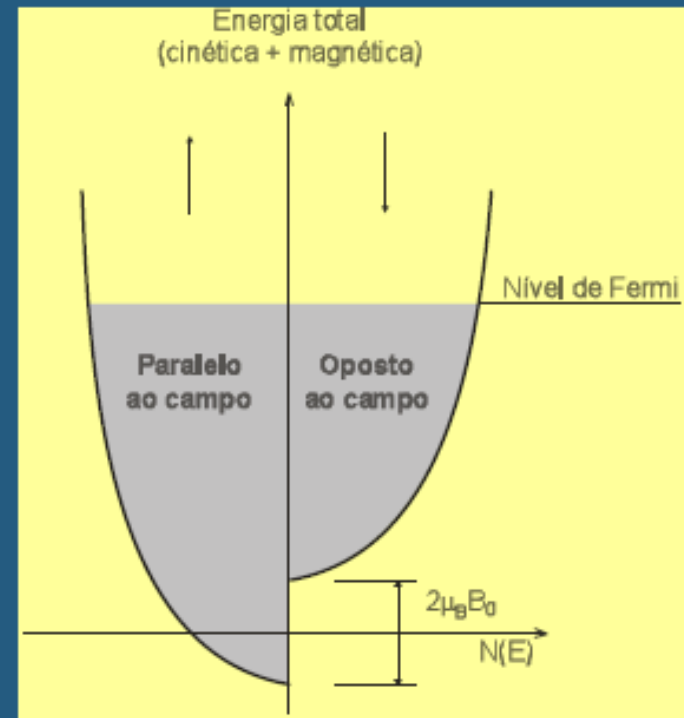
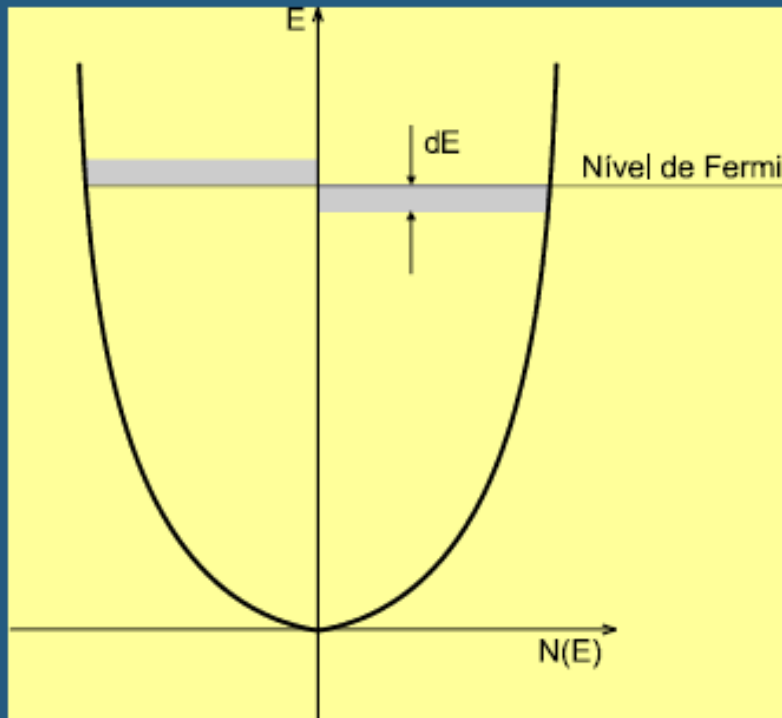
Fig. 2.8 The (a) magnetization M (normalized by the saturation magnetization), (b) energy E , (c) heat capacity C (at constant applied magnetic field) and (d) entropy S of a paramagnetic salt containing n non-interacting spin- $\frac{1}{2}$ ions per unit volume as a function of $k_B T / \mu_B B$. The quantities E , C and S are therefore plotted per unit volume of paramagnetic salt.

Consequências!



Paramagnetismo do gás de elétrons livres

Densidade $N(E)$ para $B=0$ e $B \neq 0$



Elétrons livres contidos num volume V têm estados disponíveis de energia E dados pela densidade de estados $N(E)$:

$$N(E) = 4\pi V \left(\frac{2m_e}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} E^{\frac{1}{2}}$$

Exercício 2 – Lista 2

Integrando sobre todos os estados ocupados até a energia máxima (E_F) achamos o número total de elétrons N :

$$N = \int_0^{E_F} N(E) dE = \frac{8\pi V}{3} 4\pi V \left(\frac{2m_e}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} E_F^{3/2}$$

Número de elétrons por unidade de volume

$$n = N / V$$

Número de elétrons com spin para cima e para baixo

$$n_{\uparrow} = \frac{1}{2} \int_{-\mu_B B}^{E_F} n(E + \mu_B B) dE = \frac{1}{2} \int_0^{E_F + \mu_B B} n(E) dE$$

$$n_{\downarrow} = \frac{1}{2} \int_{\mu_B B}^{E_F} n(E - \mu_B B) dE = \frac{1}{2} \int_0^{E_F - \mu_B B} n(E) dE$$

Magnetização do gás de elétrons

Magnetização:

$$M = \mu_B (n_{\uparrow} - n_{\downarrow})$$

$$M = \mu_B (n_{\uparrow} - n_{\downarrow}) = \frac{1}{2} \mu_B \left\{ \int_0^{E_F + \mu_B B} n(E) dE + \int_{E_F - \mu_B B}^0 n(E) dE \right\}$$

$$= \frac{1}{2} \mu_B \int_{E_F - \mu_B B}^{E_F + \mu_B B} n(E) dE$$

Para $\mu_B B / E_F$ pequeno a integral é igual ao integrando no ponto E_F vezes $2 \mu_B B$, e M fica

$$M = \mu_B^2 B n(E_F)$$

Pauli Paramagnetismo e
Diamagnetismo de Landau

Ambiente: campo cristalino

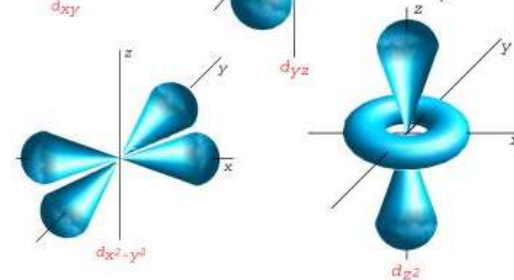
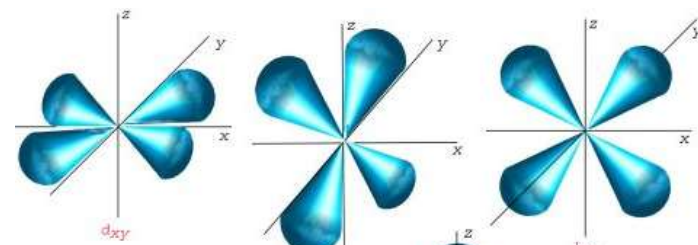
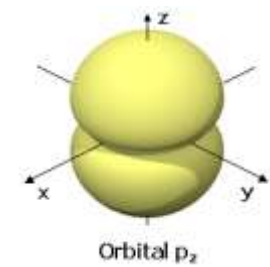
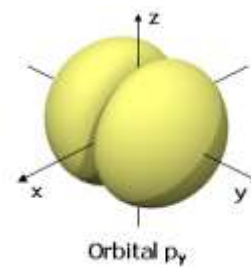
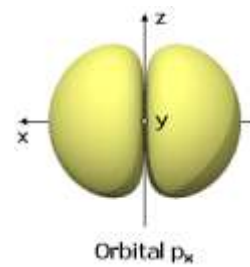
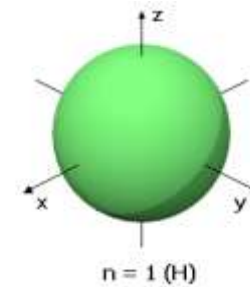
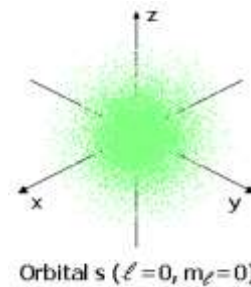
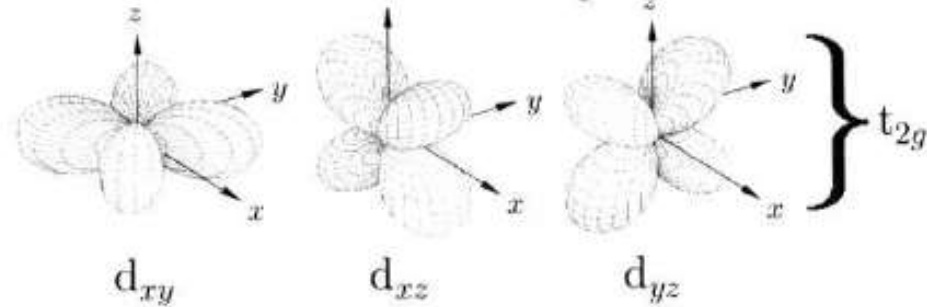
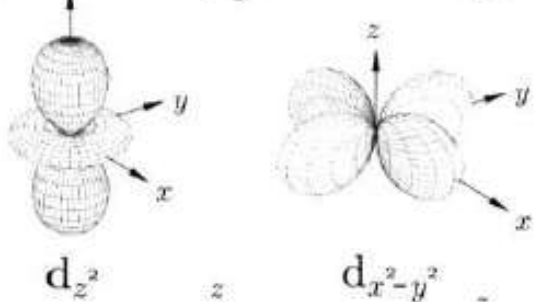
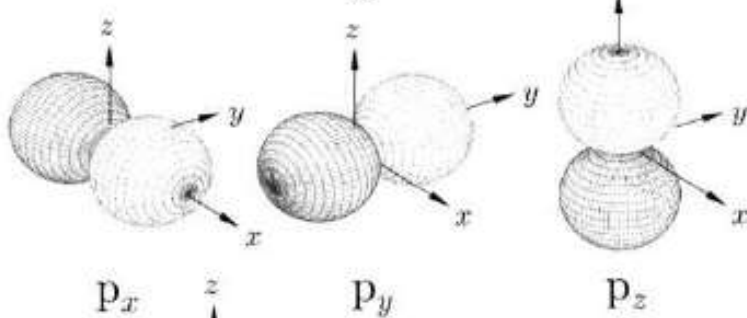
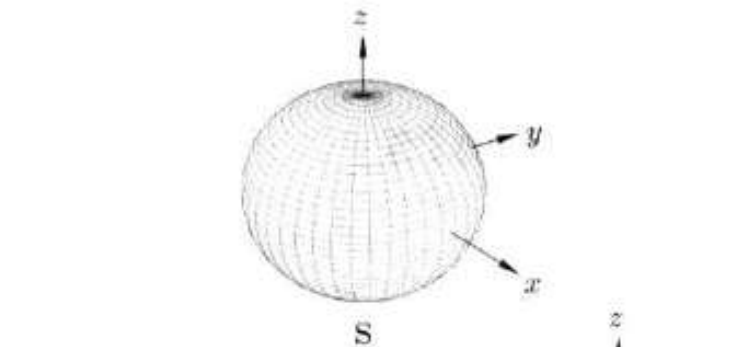
Campo cristalino: é um campo elétrico originado dos átomos vizinhos no cristal.

A magnitude ou natureza do efeito do campo cristalino dependem da simetria do ambiente local.

Casos comuns a serem tratados são a simetria octaédrica e tetraédrica no qual o metal de transição fica rodeado por íons de oxigênio.

Neste caso o campo cristalino origina-se da repulsão eletrostática dos elétrons nos orbitais do oxigênio.

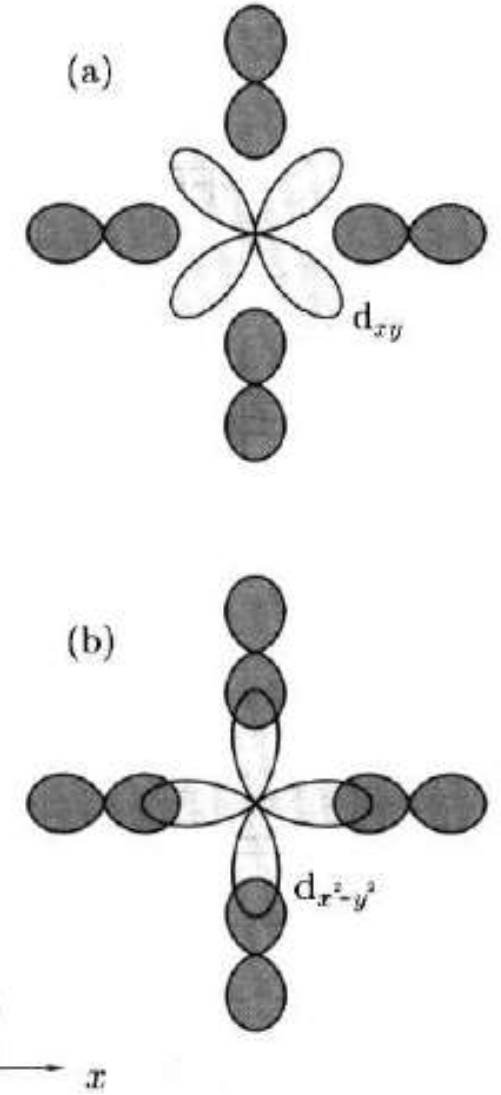
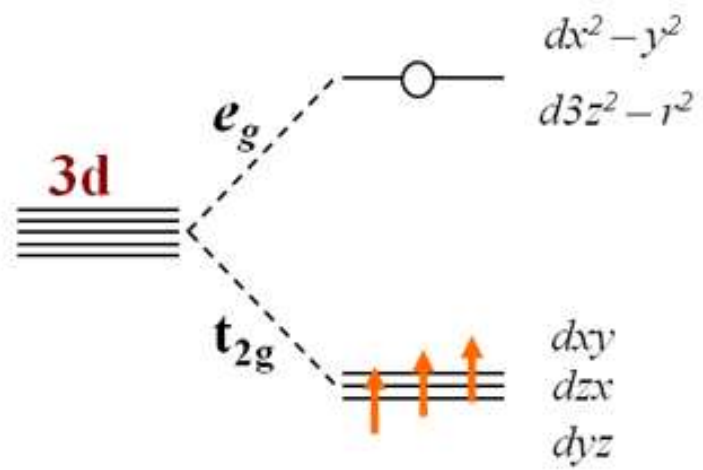
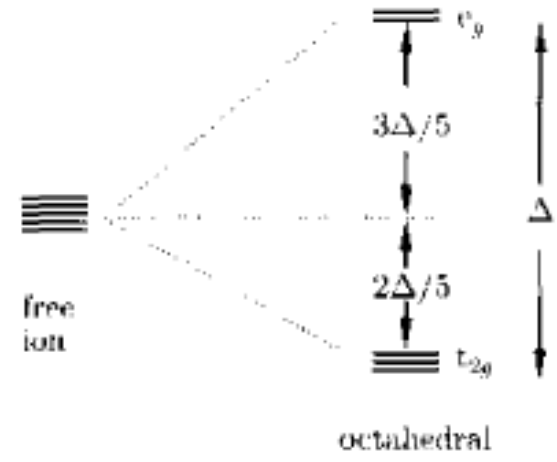
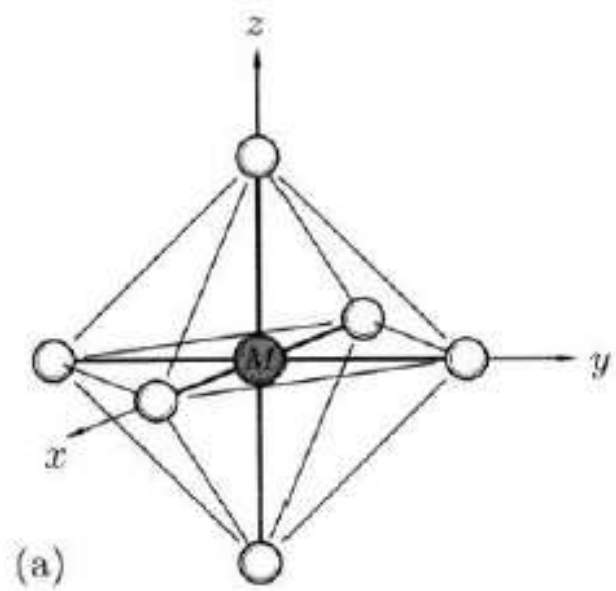
Orbitais atômicos



} e_g

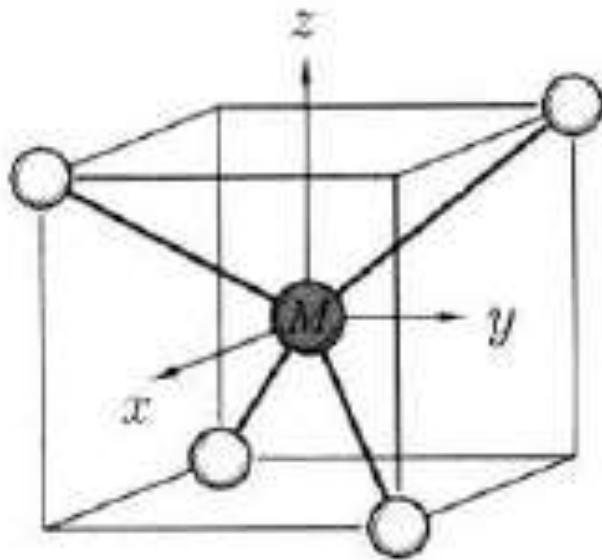
} t_{2g}

Coordenação Octaédrica

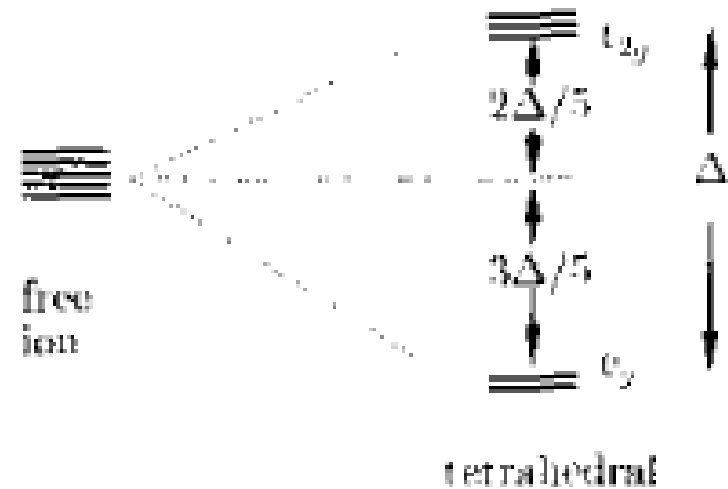


O campo cristalino origina de interação eletrostática; (a) o orbital d_{xy} tem energia mais baixa do que o dx^2-y^2

Coordenação Tetraédrica



(b)



Exercício 3 – Ilustre a direção dos orbitais e mostre a configuração dos níveis de energia.

Competição entre a energia do campo cristalino e a energia de Coloumb (energia gasta para por dois elétrons no mesmo orbital - energia de pareamento).

Exemplo: Fe^{2+} (seis elétrons)

(a) $S = 2$



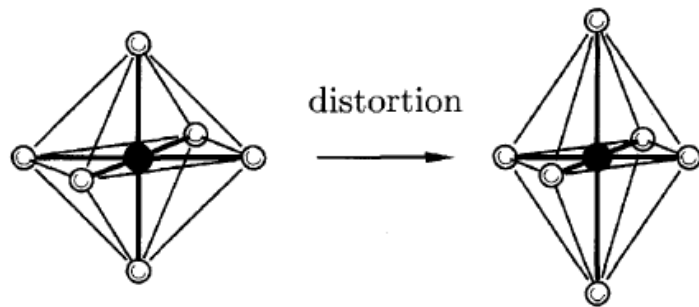
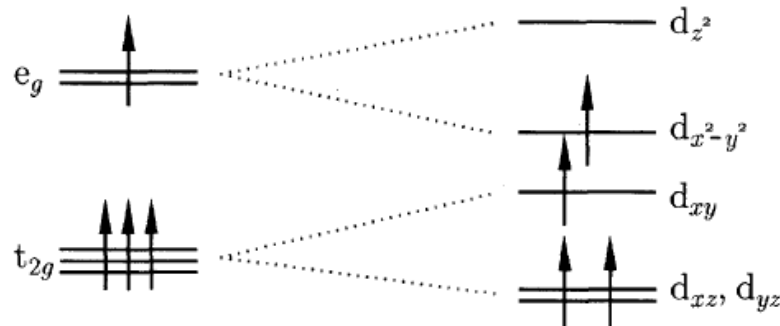
Se a E_c for menor
High spin state

(b) $S = 0$



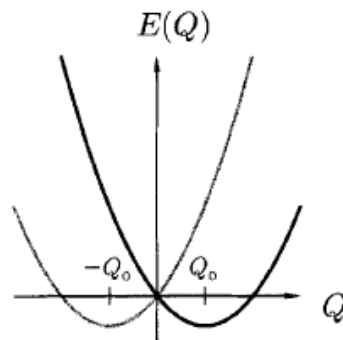
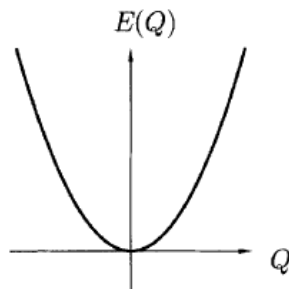
Se a E_c for maior
Low spin state

Efeito Jahn-Teller



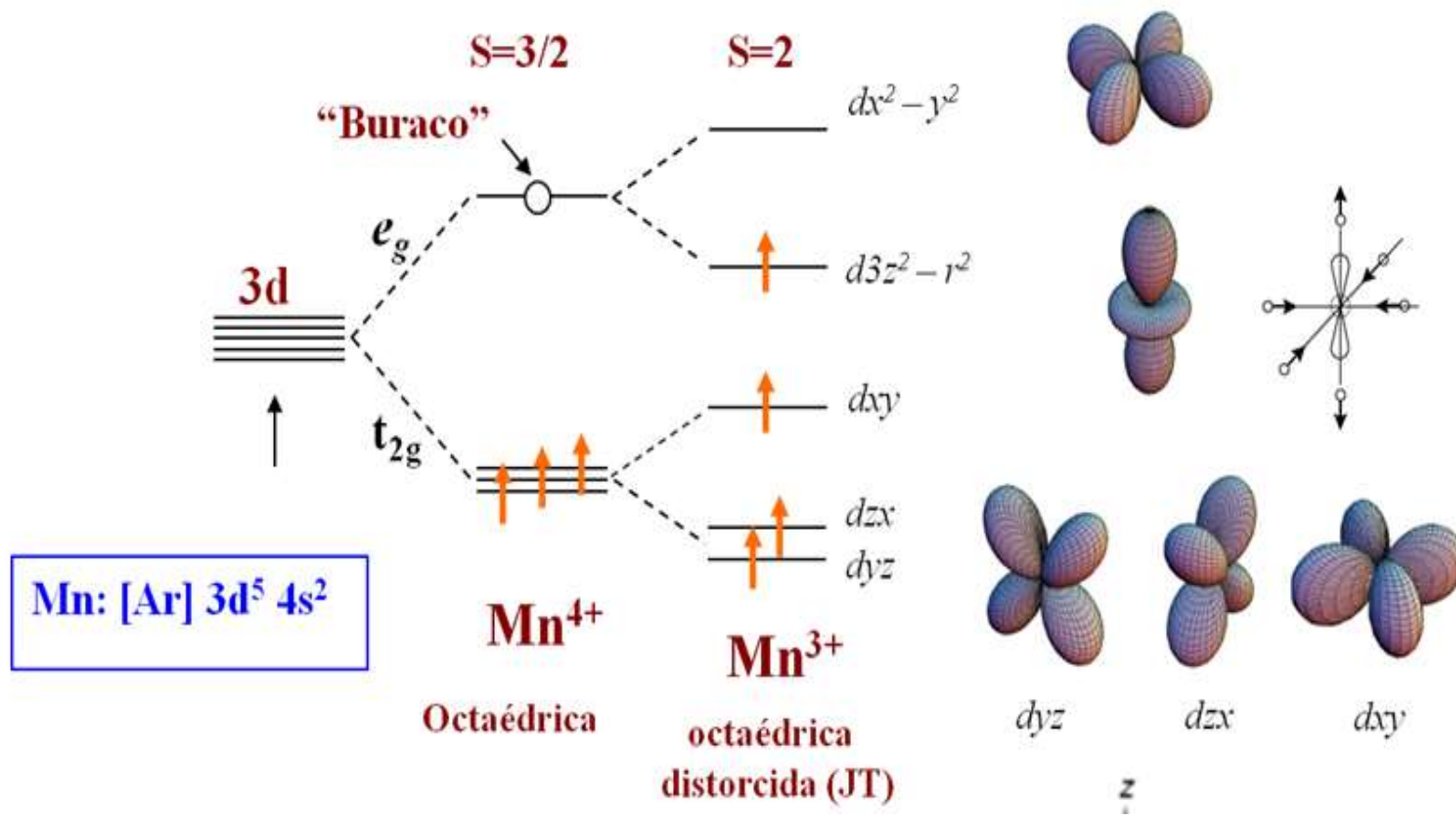
Análise fenomenológica

$$E(Q) = \frac{1}{2} M \omega^2 Q^2,$$



- Q : distortion parameter
- M : mass of the anion
- ω : eigenfrequency of the phonon mode

Estrutura eletrônica do metal de transição

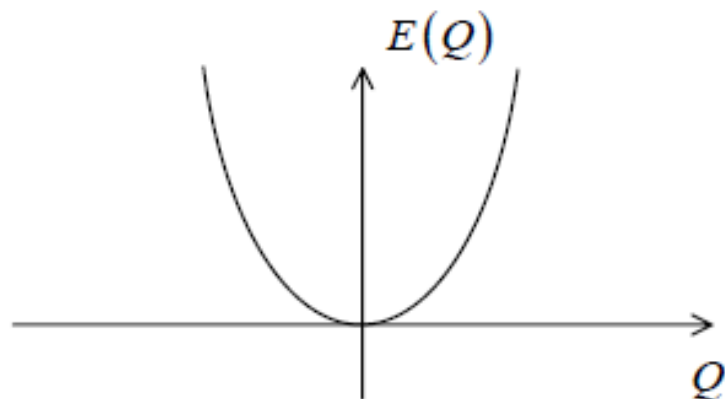


phenomenological description:

Q : distortion parameter

M : mass of the anion

ω : eigenfrequency of the phonon mode



$$E^{\text{lattice}}(Q) = \frac{1}{2} M \omega^2 Q^2$$

linear approximation:

$$E^{\text{elect.}} = \pm A Q$$

$$\rightarrow E^{\text{tot}} = \pm A Q + \frac{1}{2} M \omega^2 Q^2$$

$$\text{minimum: } \frac{\partial E}{\partial Q} = 0 \quad \rightarrow Q_0 = \frac{A}{M \omega^2}$$

- 2.11 Instruments for Measuring Magnetization / 66
 - 2.11.1 Extraction Method / 66
 - 2.11.2 Vibrating-Sample Magnetometer / 67
 - 2.11.3 Alternating (Field) Gradient Magnetometer—AFGM or AGM (also called Vibrating Reed Magnetometer) / 70
 - 2.11.4 Image Effect / 70
 - 2.11.5 SQUID Magnetometer / 73

Nêutrons!

Exercício para casa: Lista 4.

Ressonância Paramagnética Eletrônica

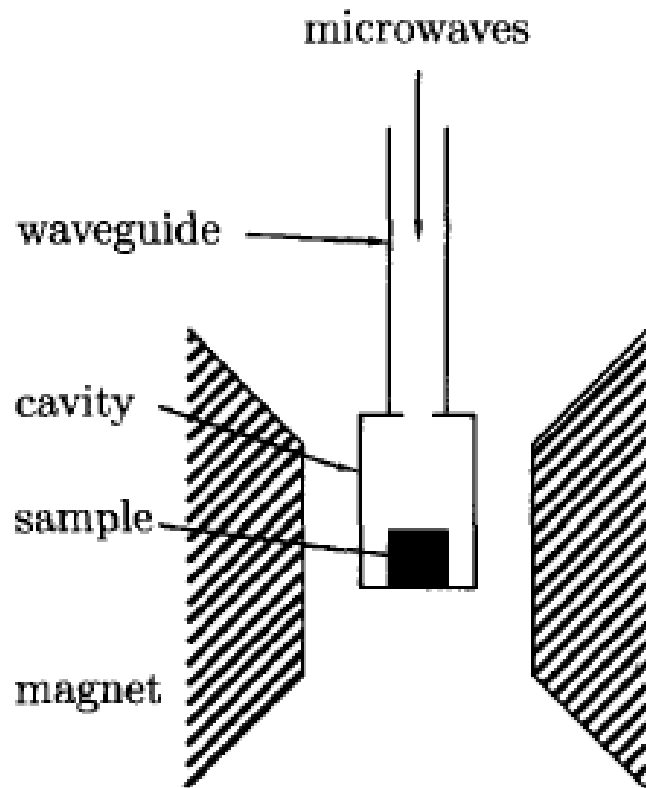
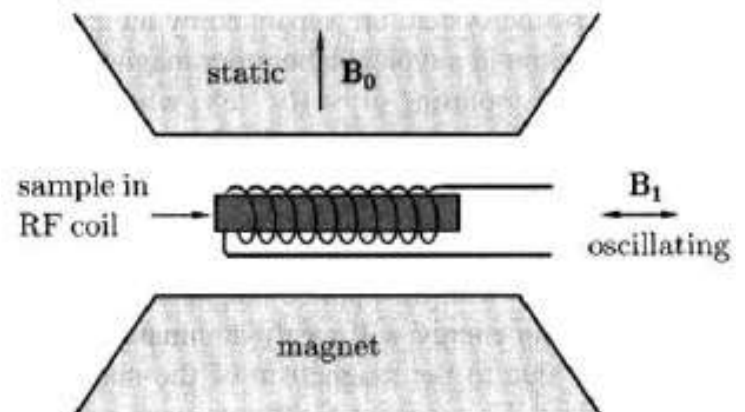
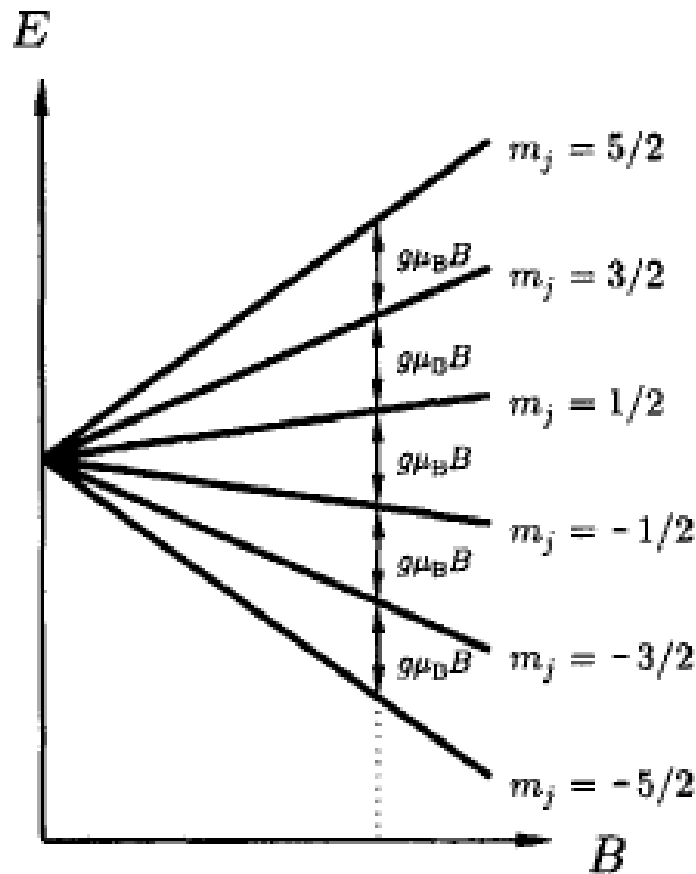


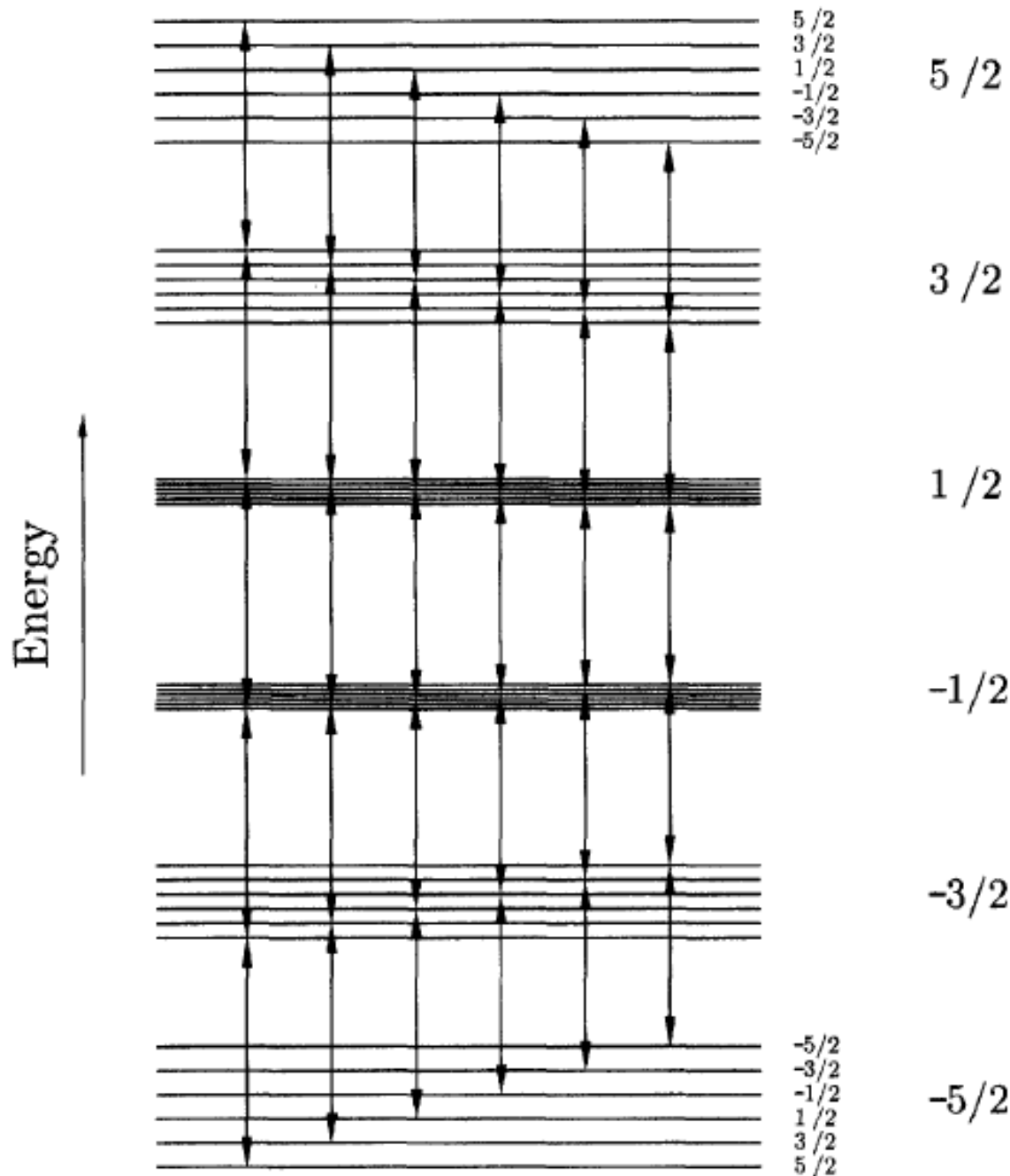
Fig. 3.14 Schematic diagram of an ESR experiment. Microwaves enter a cavity via a waveguide and the absorption of microwaves induced by a resonance is measured by monitoring the Q -factor of the cavity. The sample must be placed in the centre of the magnet, where the field is most clearly uniform.

$$h\nu = \Delta E$$





The energy of a spin- $\frac{5}{2}$ magnetic moment, such as a free Mn^{2+} ion, as a function of magnetic field. The possible transitions with the selection rule $\Delta m_j = \pm 1$ are as shown. This picture ignores the crystal field.



Acoplamento com o spin nuclear!

Fig. 3.17 The hyperfine splitting in a free Mn^{2+} ion at a fixed magnetic field. $J = \frac{5}{2}$ and $I = \frac{5}{2}$ so each of the six m_J levels is split into six hyperfine levels. The possible transitions with $\Delta m_J = \pm 1$ and $\Delta m_J = 0$ are shown, giving rise to six distinct lines in the ESR spectrum. This picture ignores the effect of the crystal field which leads to these splittings becoming strongly dependent on the direction of the applied magnetic field with respect to the crystalline axes.

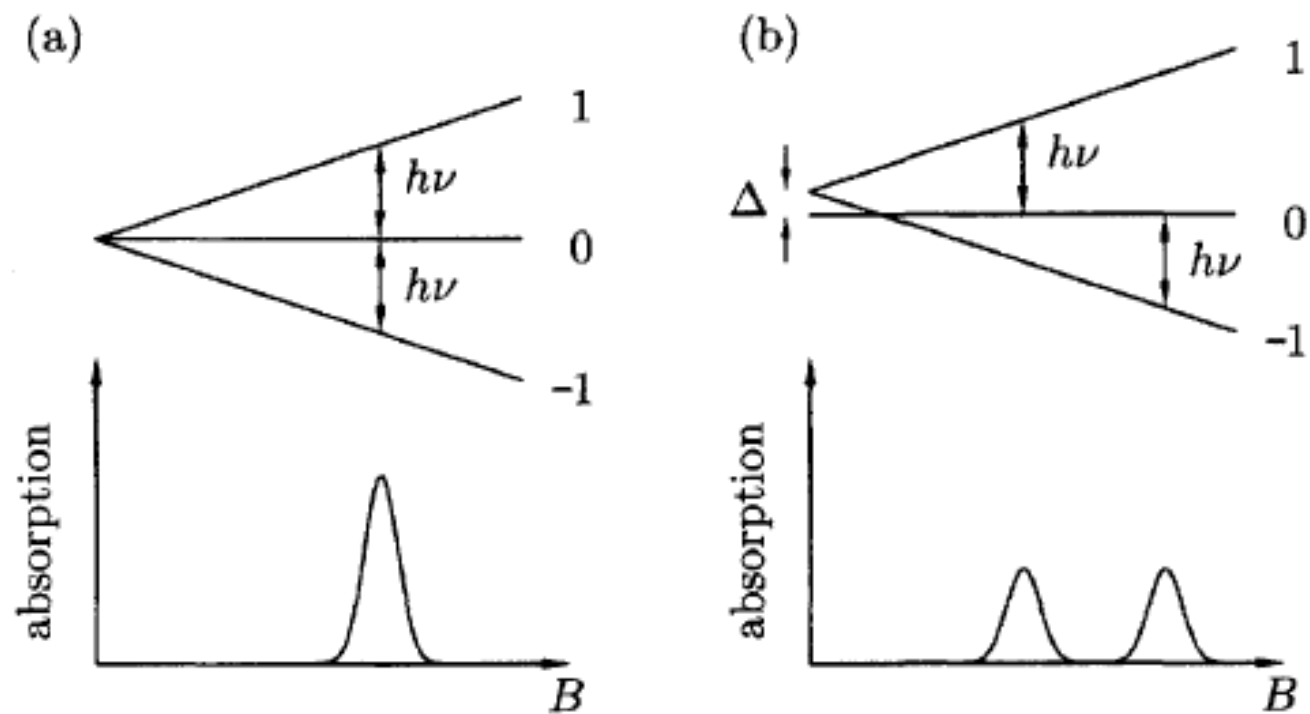


Fig. 3.15 ESR in an ion with $J = 1$ such as Ni^{2+} with (a) no crystal field splitting (leading to a single ESR line) and (b) crystal field splitting Δ (leading to two ESR lines).

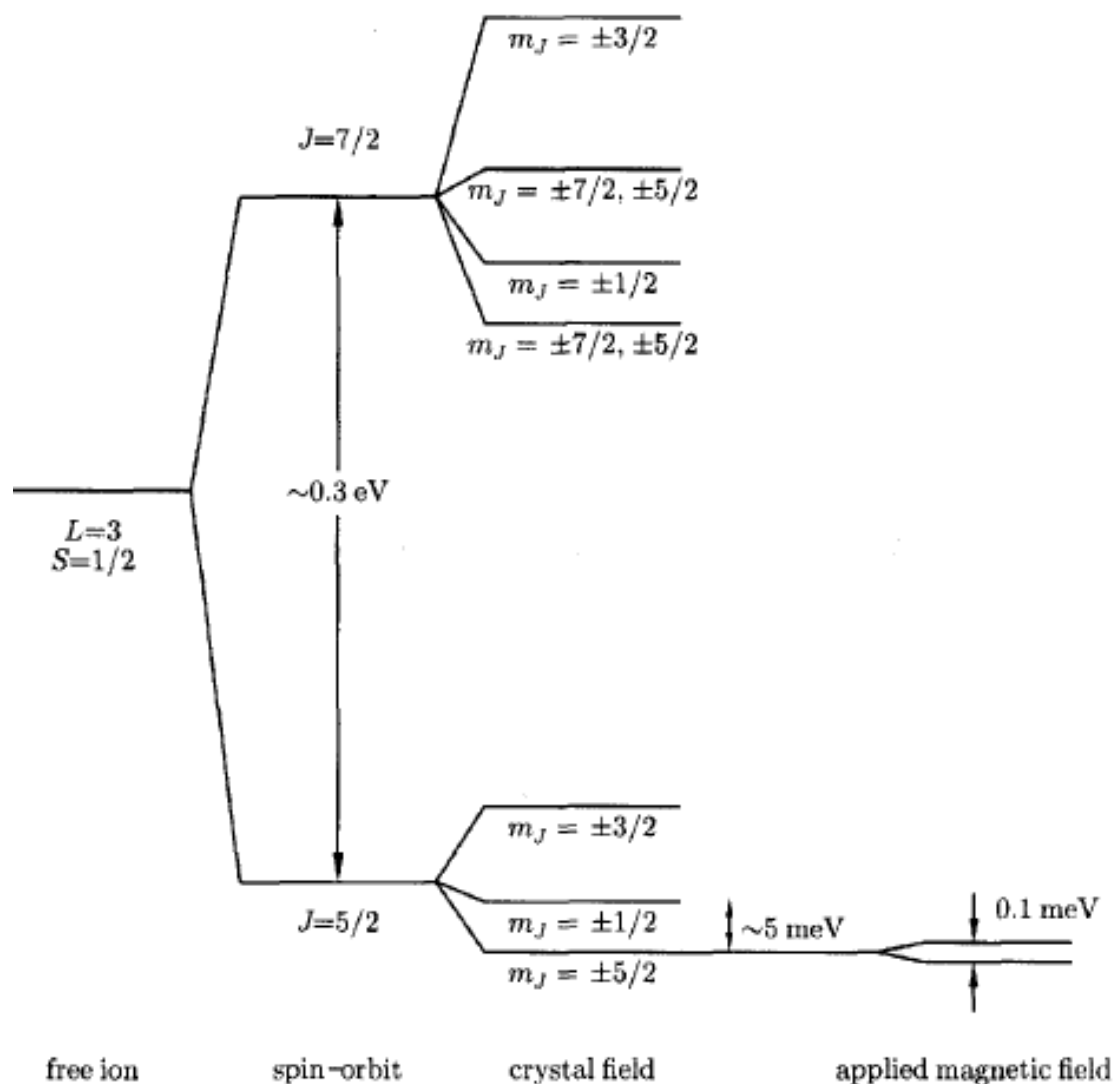


Fig. 3.18 The energy levels for a Ce^{3+} ion. The dominant energy splitting is the spin-orbit interaction (this energy corresponds to about 3000 K so the upper manifold is not appreciably thermally excited). The two manifolds are split into sets of doublets by an assumed axial crystal field. The crystal field splittings have been exaggerated in this diagram so that they are easily observable. The lower splitting is ~ 5 meV which corresponds to about 50 K. Finally an applied magnetic field splits all the doublets (only the lower one is shown split here).

Ressonância Magnética Nuclear

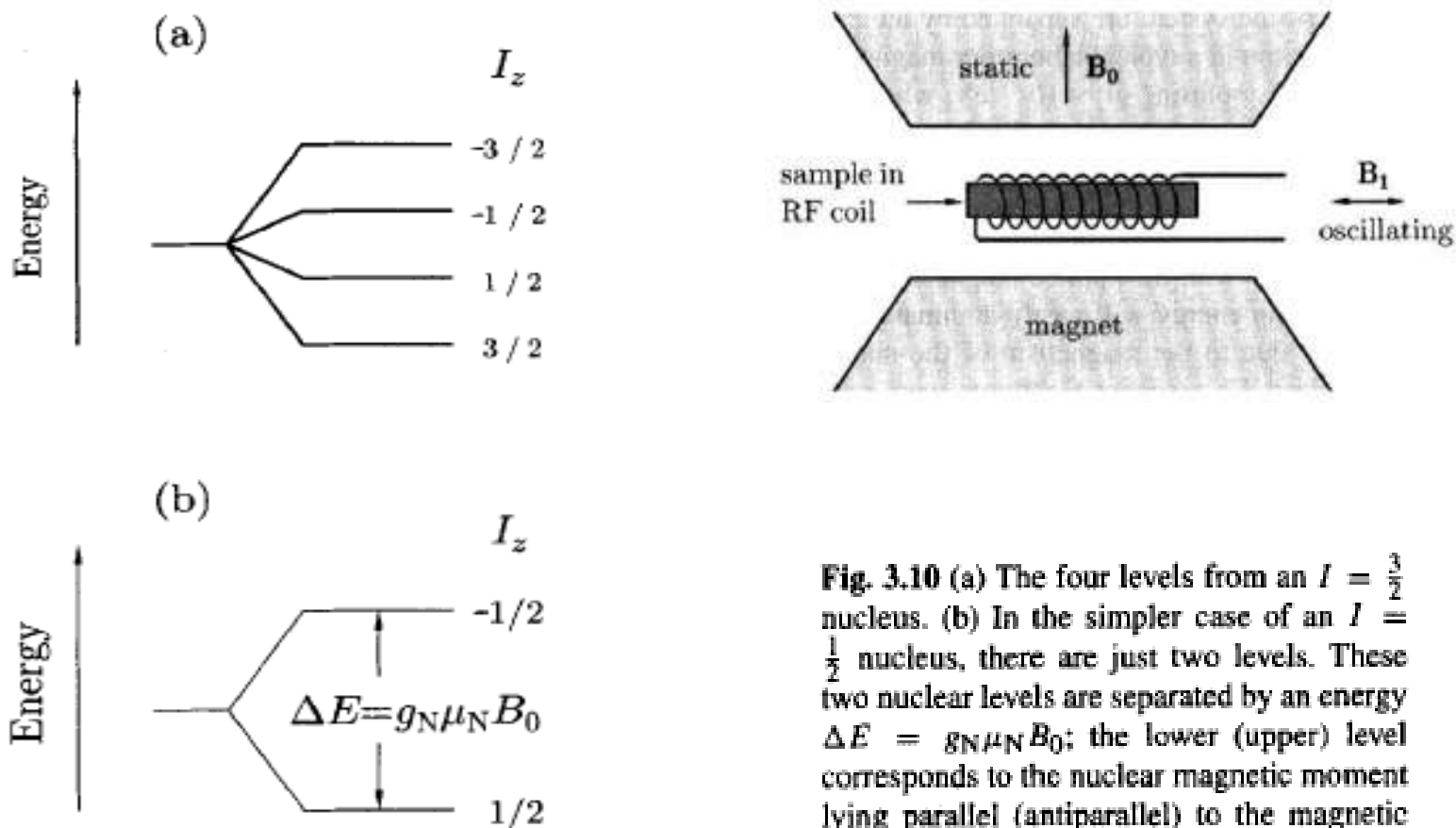


Fig. 3.10 (a) The four levels from an $I = \frac{3}{2}$ nucleus. (b) In the simpler case of an $I = \frac{1}{2}$ nucleus, there are just two levels. These two nuclear levels are separated by an energy $\Delta E = g_N \mu_N B_0$; the lower (upper) level corresponds to the nuclear magnetic moment lying parallel (antiparallel) to the magnetic field B_0 .

Table 2.3 Properties of some common nuclear spins. Listed first are the neutron (n), proton (p), deuteron (d) and triton (t). Z is the atomic number (the number of protons), N is the number of neutrons, and nucleus X is listed as ${}^A X$ where $A = Z + N$ is the mass number. I is the nuclear spin quantum number, μ is the nuclear magnetic moment measured in nuclear magnetons (μ_N) and g_I is the nuclear g -factor. The frequency ν at which these moments precess in a field of 1 T is shown in the final column.

$$\mu_N = \frac{e\hbar}{2m_p} = 5.0508 \times 10^{-27} \text{ A m}^2,$$

Nucleus	Z	N	I	μ/μ_N	g_I	ν (in MHz for $B = 1$ T)
n	0	1	$\frac{1}{2}$	-1.913	-3.826	29.17
p= ${}^1\text{H}$	1	0	$\frac{1}{2}$	2.793	5.586	42.58
d= ${}^2\text{H}$	1	1	1	0.857	0.857	6.536
t= ${}^3\text{H}$	1	2	$\frac{1}{2}$	-2.128	4.255	32.43
${}^{12}\text{C}$	6	6	0	0	0	0
${}^{13}\text{C}$	6	7	$\frac{1}{2}$	0.702	1.404	10.71
${}^{14}\text{N}$	7	7	1	0.404	0.404	3.076
${}^{16}\text{O}$	8	8	0	0	0	0
${}^{17}\text{O}$	8	9	$\frac{5}{2}$	-1.893	-0.757	5.772
${}^{19}\text{F}$	9	10	$\frac{1}{2}$	2.628	5.257	40.05
${}^{31}\text{P}$	15	16	$\frac{1}{2}$	1.132	2.263	17.24
${}^{33}\text{S}$	16	17	$\frac{3}{2}$	0.643	0.429	3.266

Espectroscopia Mossbauer

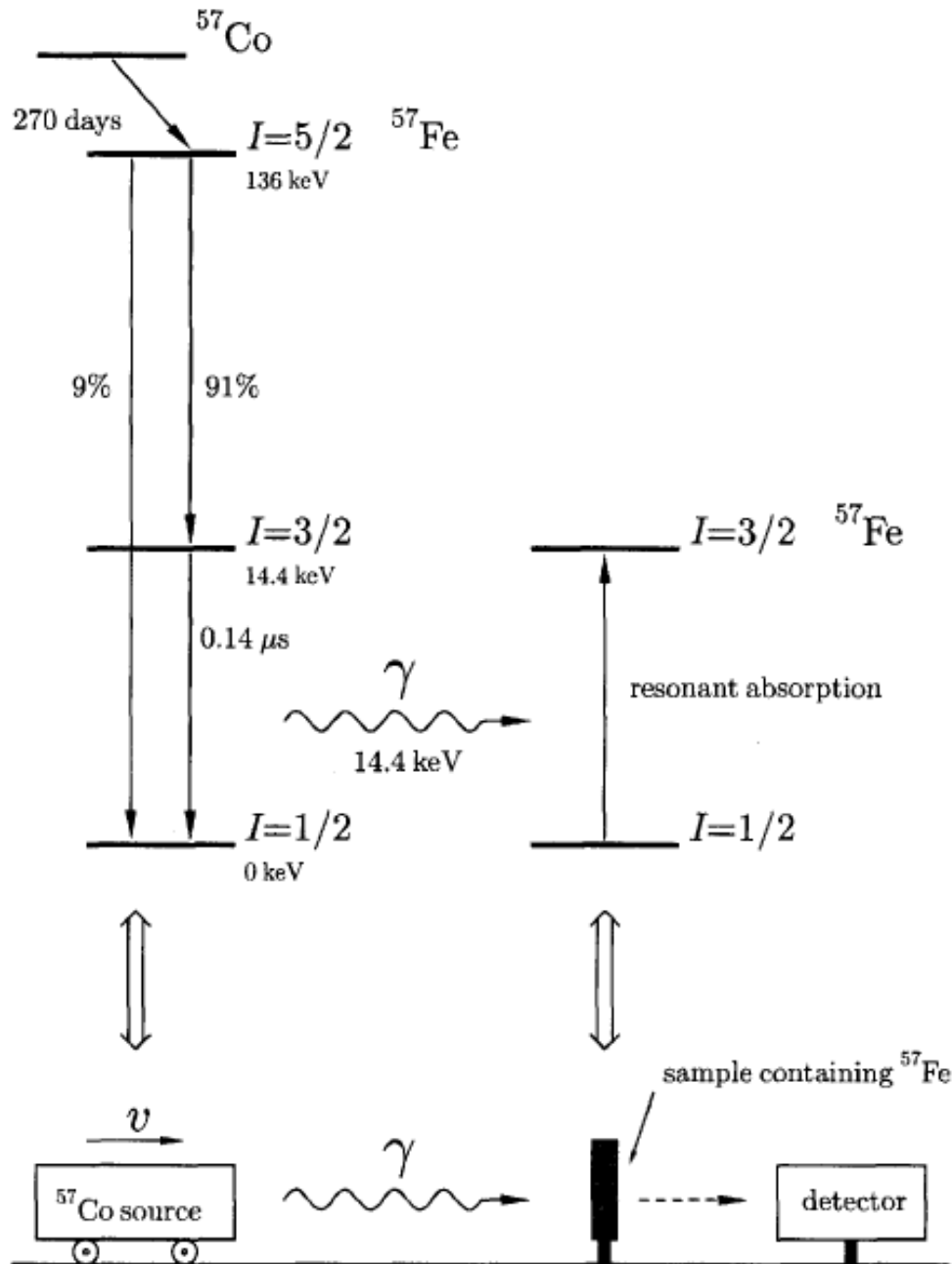


Fig. 3.19 Schematic illustration of the principles of the Mössbauer technique. ^{57}Co decays slowly into an excited state of the ^{57}Fe nucleus. The majority (91%) of the subsequent decay is rapidly to the $I = \frac{3}{2}$ state which then decays to the $I = \frac{1}{2}$ ground state. This decay releases a 14.4 keV photon. The experiment is performed by moving the ^{57}Co source at a speed v relative to the sample which must contain some ^{57}Fe nuclei. The detector measures the transmission of γ -rays through the sample which can be used to deduce the absorption.

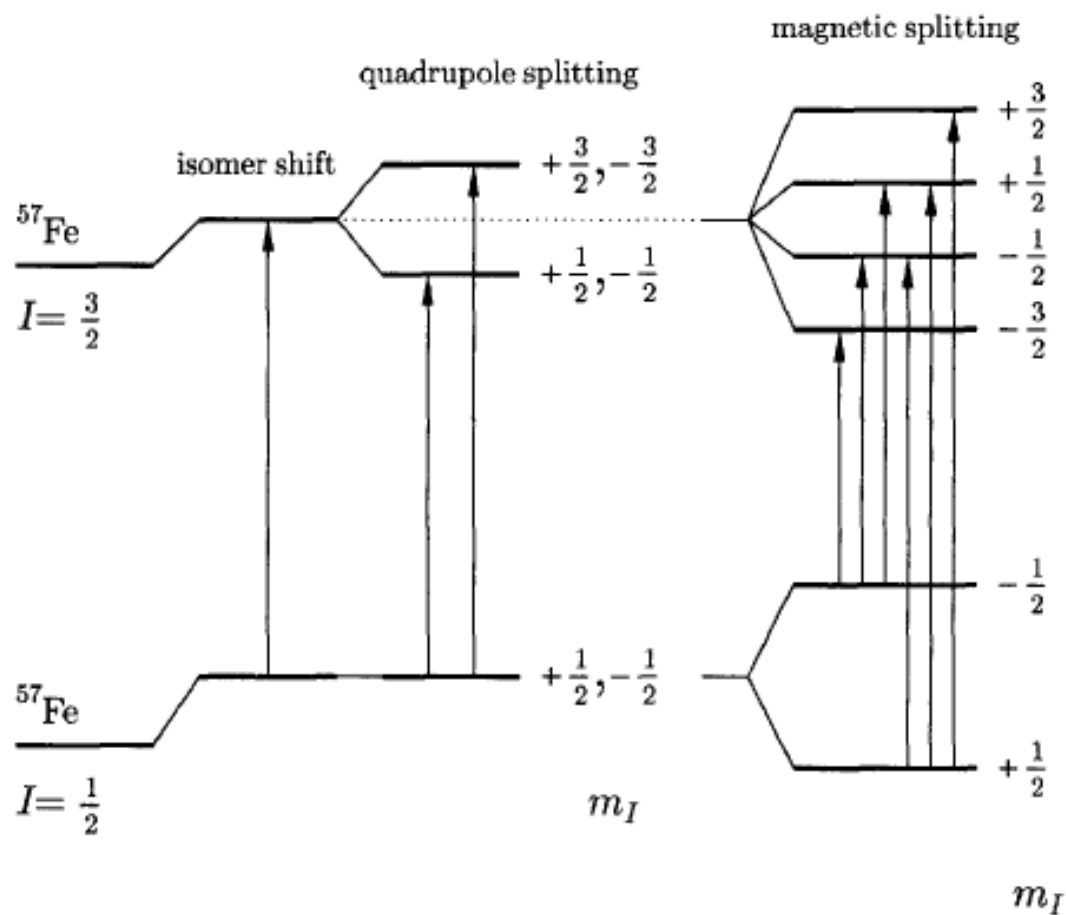
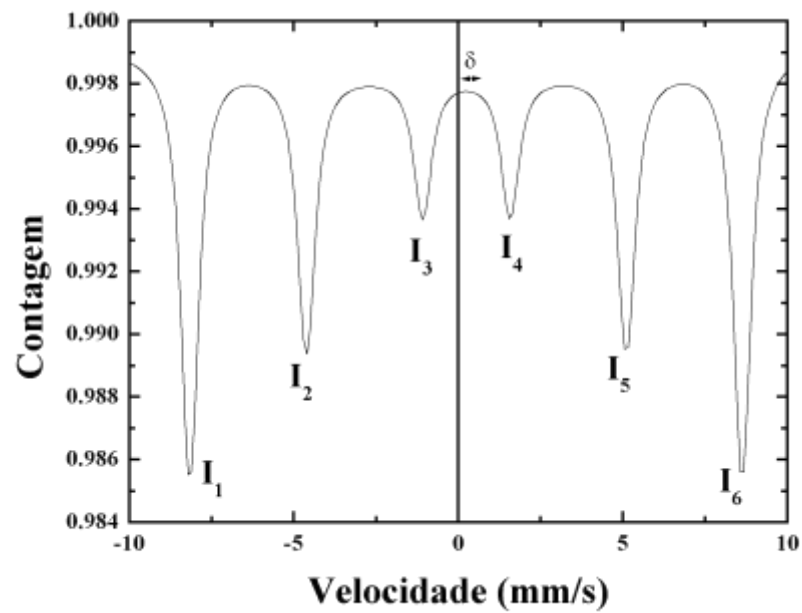
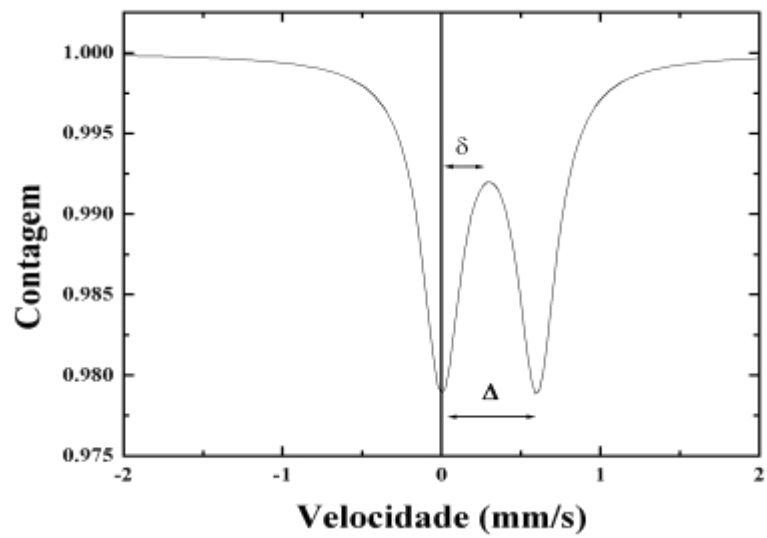


Fig. 3.20 The effects of chemical shift, quadrupole splitting and magnetic splitting on the nuclear energy levels of ^{57}Fe . The arrows show the Mössbauer absorption transitions. The difference in the size of the transitions is greatly exaggerated; in reality they typically differ from each other by less than 1 part in 10^{11} .



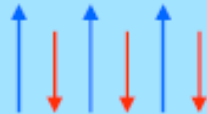
Ordenamentos magnéticos

Materiais com ordenamento magnético:

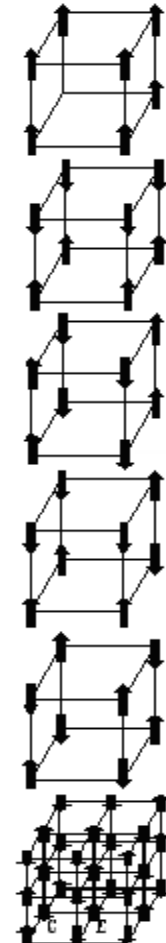
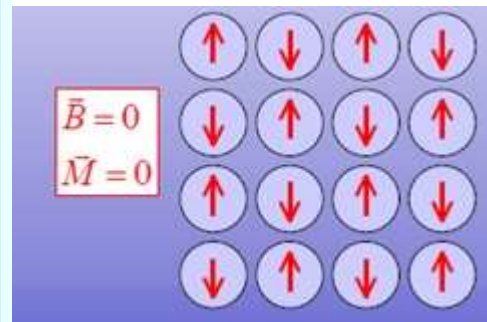
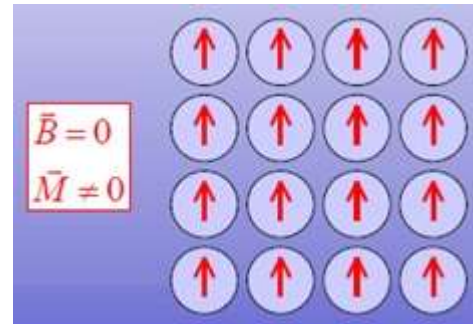
• Ferromagnetismo



• Ferrimagnetismo



• Antiferromagnetismo



Tipo-B

Tipo-A

Tipo-C

Tipo-E

Tipo-G

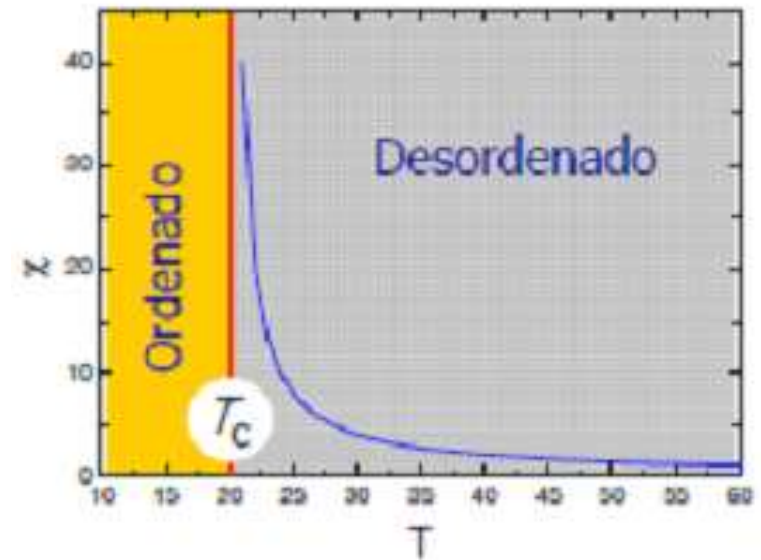
Tipo-CE

Ferromagnetismo: campo molecular

- Cada momento de dipolo magnético sofre a ação de um campo magnético efetivo criado pelos vizinhos
- Campo molecular médio → Magnetização espontânea (M_S)

$$H_e = \lambda M$$

$$H_{tot} = H_a + H_e = H + \lambda M$$

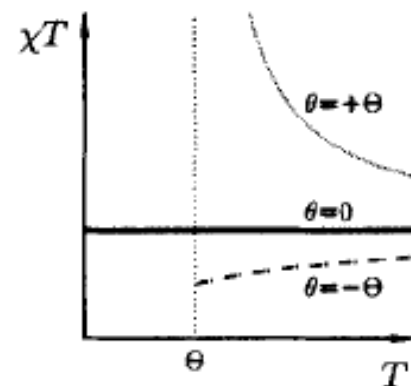
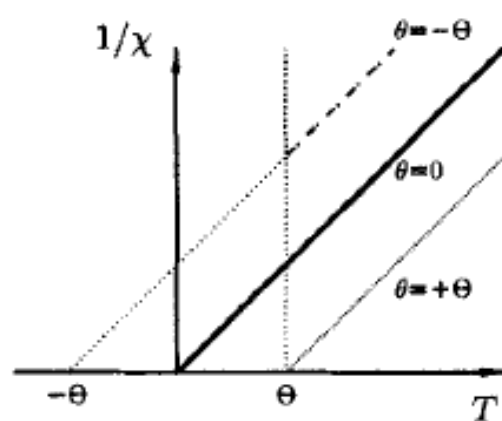
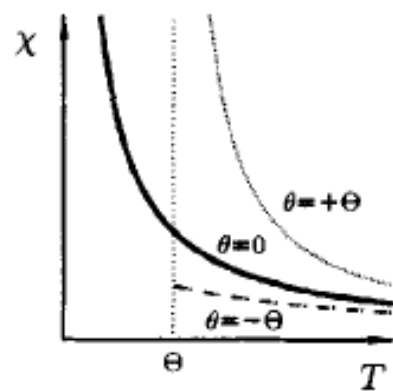


$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{C}{T - T_c} \quad \text{onde} \quad T_c = \lambda C$$

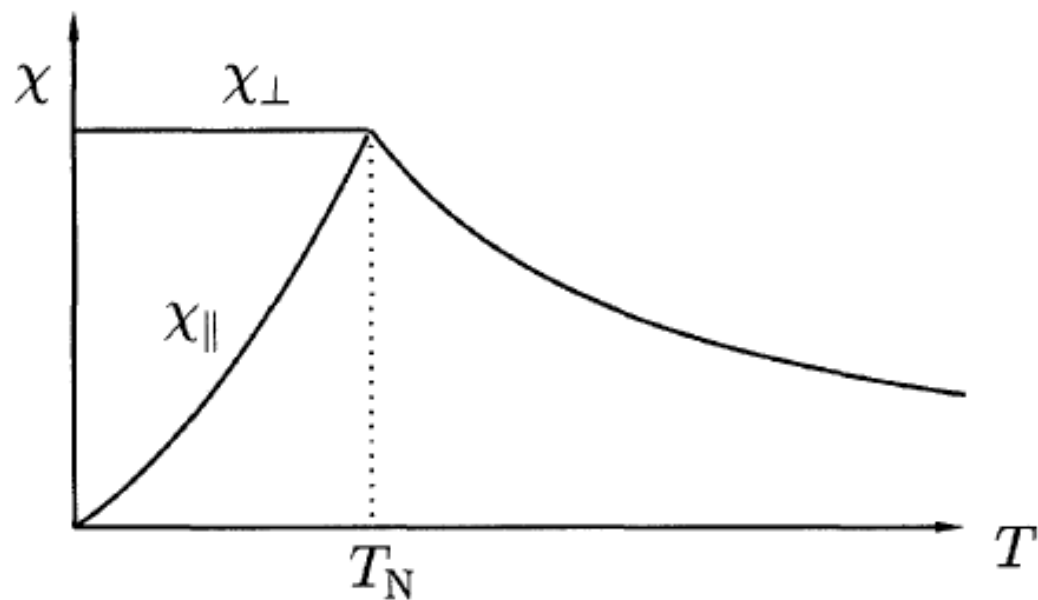
Lei de
Curie-Weiss

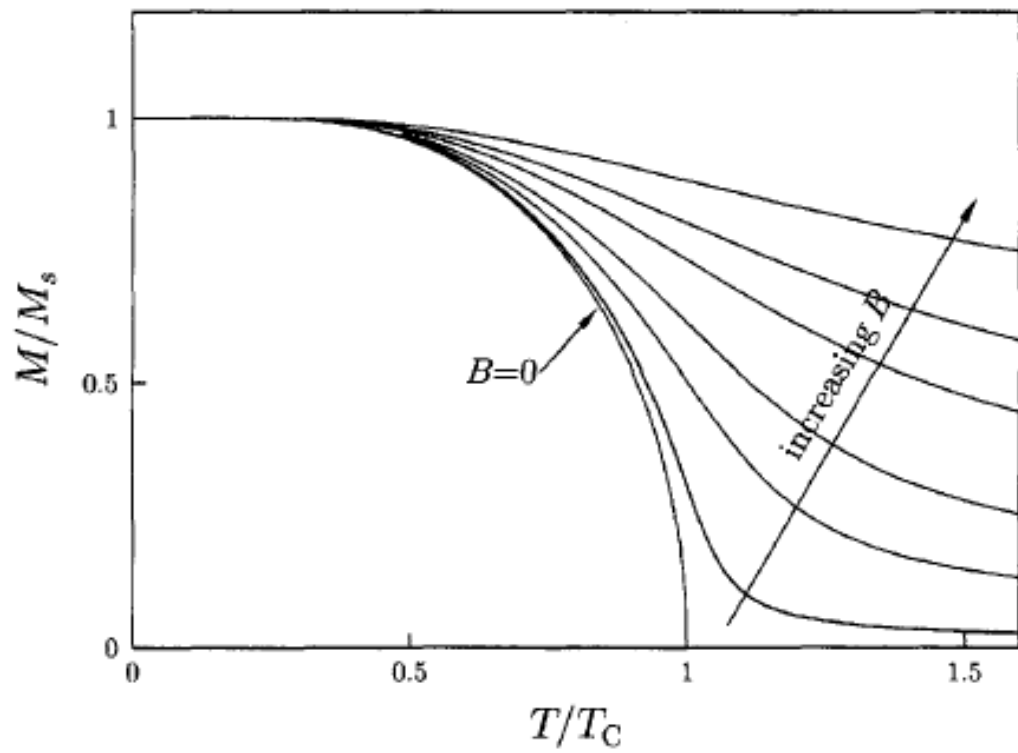
$$E_{troca} = -2 \sum_{i \neq j} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j$$

Energia de troca



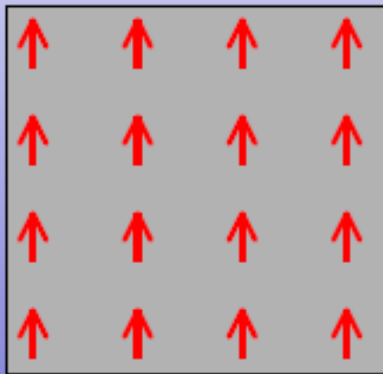
Material	T_N (K)	θ (K)	J
MnF ₂	67	-80	5/2
MnO	116	-510	5/2
CoO	292	-330	5/2
FeO	116	-610	2
Cr ₂ O ₃	307	-485	5/2
α -Fe ₂ O ₃	950	-2000	5/2





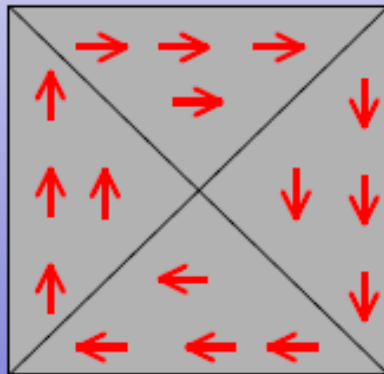
Ferromagnetismo

Dominios magnéticos



$$\vec{B} = 0$$

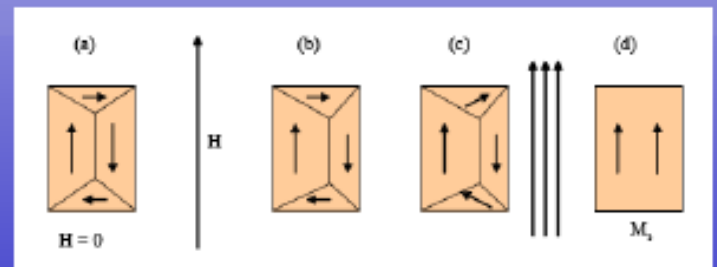
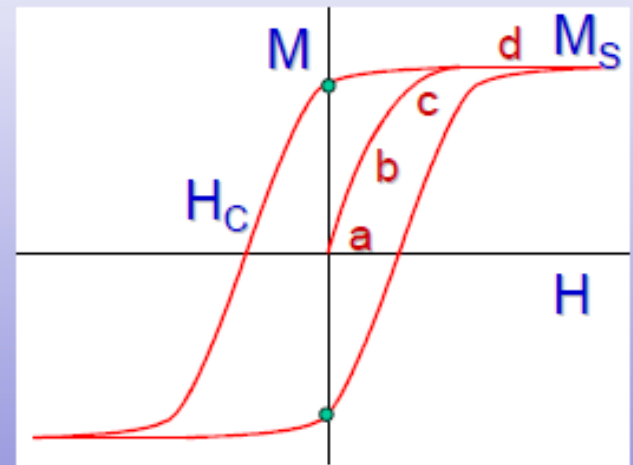
$$\vec{M} \neq 0$$



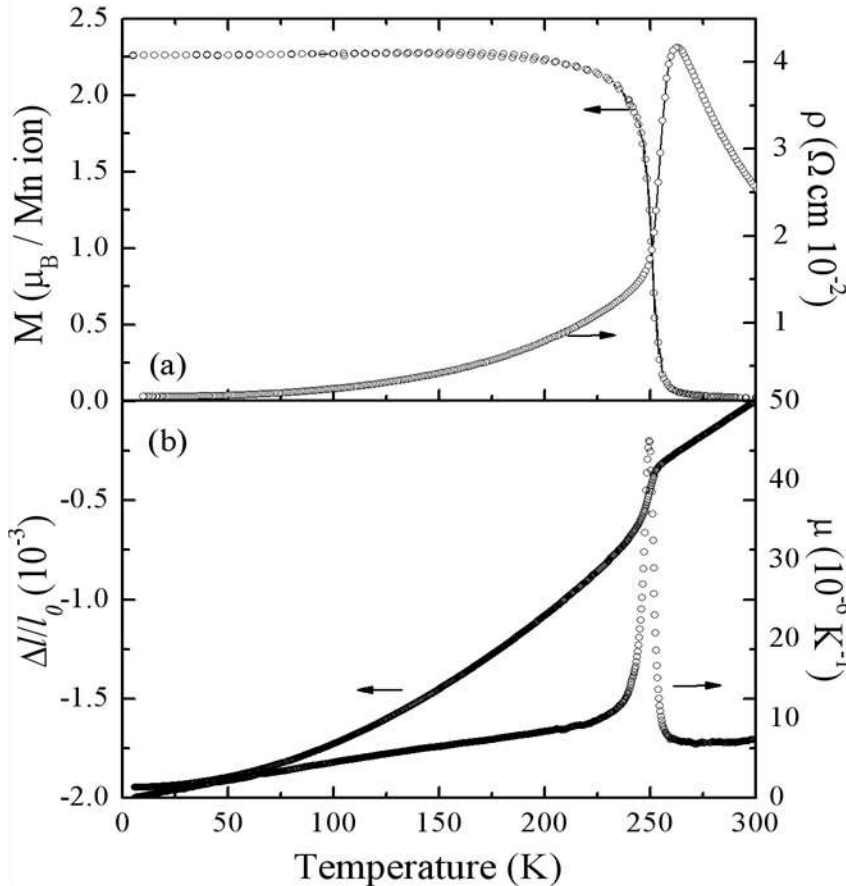
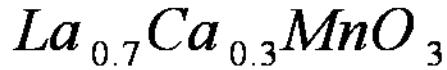
$$\vec{B} = 0$$

$$\vec{M} = 0$$

Histéresis



Forte acoplamento entre os graus de liberdade



Transição de fase ferromagnética
Transição metal-isolante
Contração da rede cristalina

- *Efeito de magnetorresistência*
- *Efeito magnetocalórico*
- *Efeito de magnetostricção*

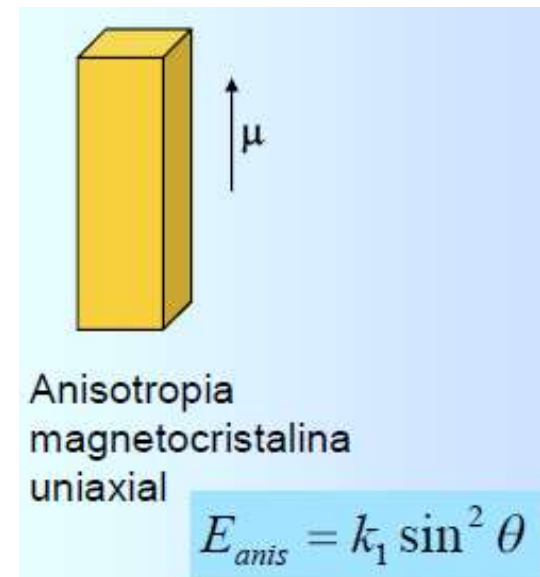
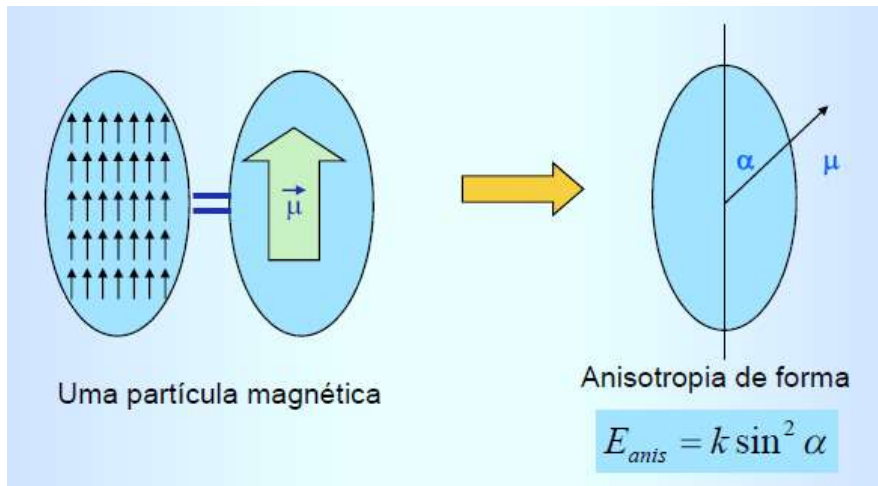
Todos nas vizinhanças de T_c !

Graus de liberdade
Spin
Carga **Rede**

Anisotropia magnética

Temos diferentes *fontes* de anisotropia magnética:

- Rede cristalina
- Forma das partículas e/ou da amostra
- Magnetoelasticidade
- Heterogeneidade do composto: interações entre átomos diferentes



Superparamagnetismo !!!

Nano-magnetismo!

- **1959 Richard Feynman** profere a famosa palestra "**There's Plenty of Room at the Bottom**", sobre as perspectivas da miniaturização: a enciclopédia Britânica poderia ser escrita na cabeça de um alfinete.



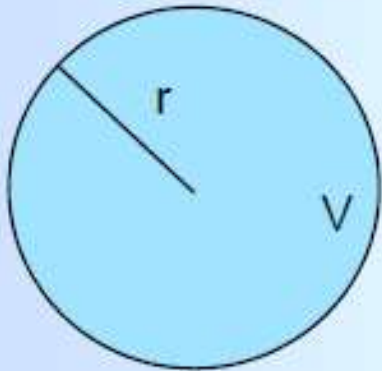
The Nobel Prize in Physics 1965

O que caracteriza uma nanopartícula ou um material nanoestruturado???

Bom... As dimensões características do material devem ser da ordem de alguns nanômetros (1 – 100 nm)!

Exercício!

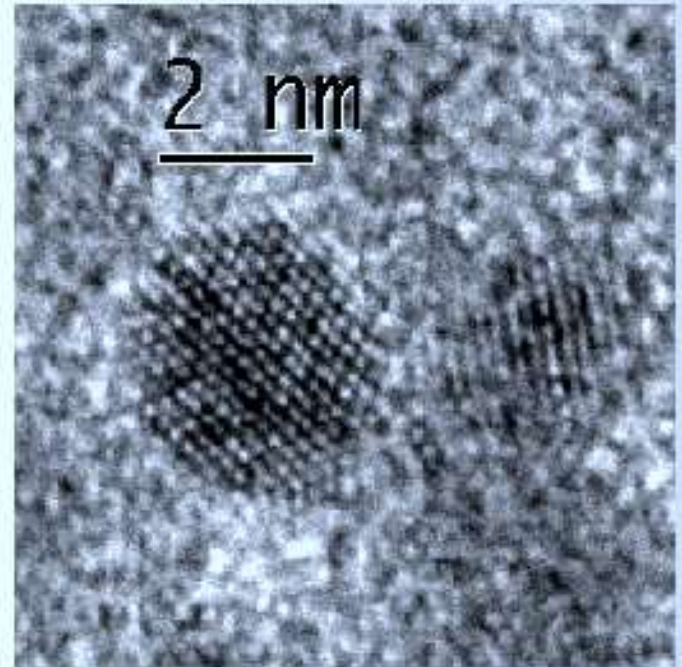
Imaginemos uma partícula esférica...



E vamos pensar...
Quantos átomos
estão no "interior" da
partícula e quantos
na "superfície"??

$$n_{\text{sup}} = 10^{-4} n_{\text{vol}} \text{ quando } r = 2 \mu\text{m}$$

$$n_{\text{sup}} = 0.2 n_{\text{vol}} \text{ quando } r = 2 \text{nm}$$

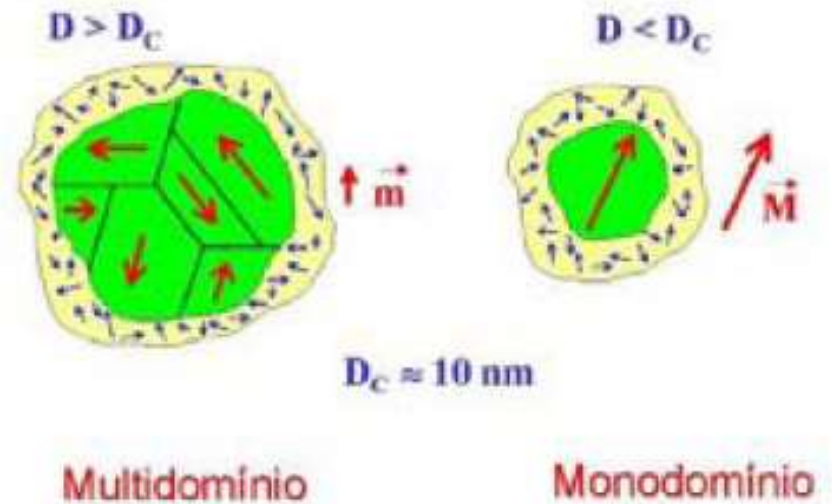


Fonte M. Knobel (Unicamp)

Abaixo de um dado diâmetro crítico, mono-domínios se formam !!!

Diâmetro crítico de alguns materiais magnéticos (nm)

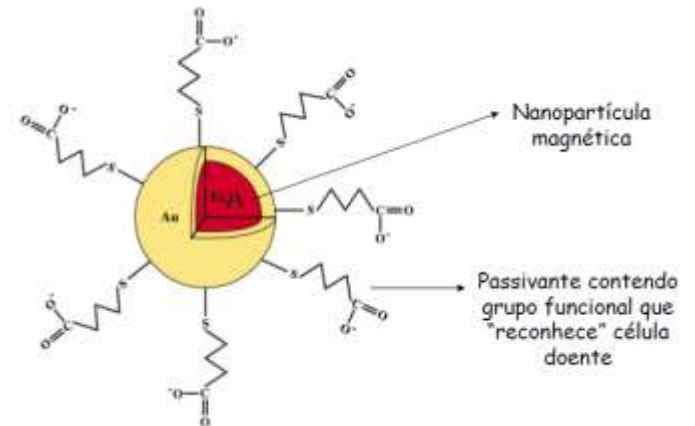
Fe.....	14
Ni.....	55
Co.....	70
Fe ₃ O ₄	128



Vários fenômenos interessantes...

- Temperatura de bloqueio;
- Fenômenos de relaxação;
- Interação crítica;

Efeito magneto-térmico

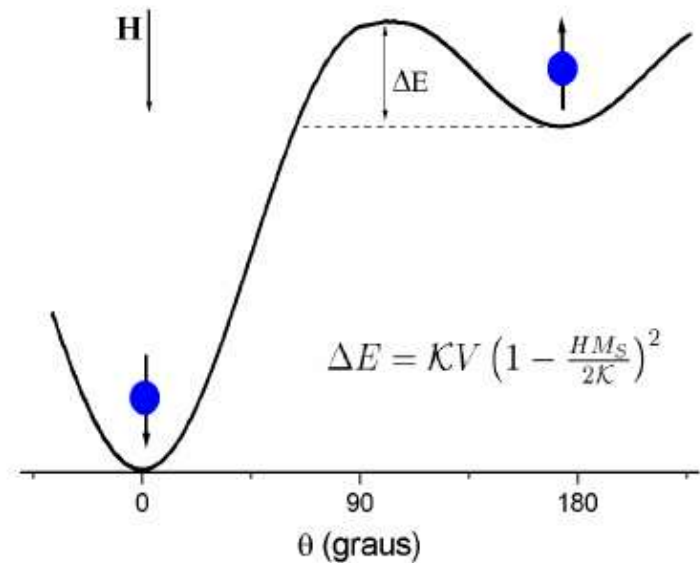
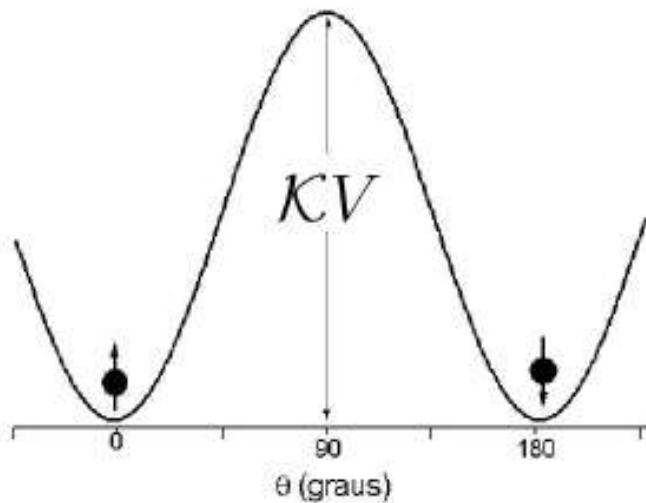


Superparamagnetismo

Energia de Anisotropia Uniaxial Efetiva

$$E = \mathcal{K}V \sin^2\theta,$$

$$E = \mathcal{K}V \sin^2(\theta) - \mu H \cos(\theta).$$



interagentes, cuja anisotropia pode ser desconsiderada. A energia de uma partícula com momento μ sob a ação de um campo magnético H é:

$$E = -\mu \cdot H = -\mu H \cos\theta, \quad (1.7)$$

sendo θ o ângulo entre o momento magnético e a direção do campo aplicado. A probabilidade do ângulo estar entre θ e $\theta + d\theta$ é fornecida pela distribuição de Boltzmann:

$$dP(H, T, \theta) = \frac{e^{\mu H \cos\theta / k_B T}}{\int_0^\pi e^{\mu H \cos\theta / k_B T} \sin\theta d\theta} \sin\theta d\theta. \quad (1.8)$$

O valor médio da projeção do momento magnético ao longo do campo é dado por:

$$\langle \mu H \cos\theta \rangle = \int_0^\pi \mu \cos\theta \frac{dP(H, T, \theta)}{d\theta} d\theta = \mu \mathcal{L} \left(\frac{\mu H}{k_B T} \right), \quad (1.9)$$

onde $\mathcal{L}(\mu H / k_B T)$ é a função de Langevin:

$$\mathcal{L} \left(\frac{\mu H}{k_B T} \right) = \coth \left(\frac{\mu H}{k_B T} \right) - \frac{k_B T}{\mu H}. \quad (1.10)$$

Desta forma, a magnetização de um sistema com N partículas por unidade de volume será dada por:

$$M(H, T) = N\mu\mathcal{L}(\mu H/k_B T).$$

$$E = KV \sin^2(\theta) - \mu H \cos(\alpha - \theta) \quad (1.18)$$

onde K é a densidade de energia de anisotropia, H é o campo magnético aplicado, θ é o ângulo entre o eixo fácil da partícula e o seu momento magnético, μ é o momento magnético da partícula e α é o ângulo entre o eixo fácil e H é o campo magnético aplicado, conforme ilustrado na Figura 1.5.

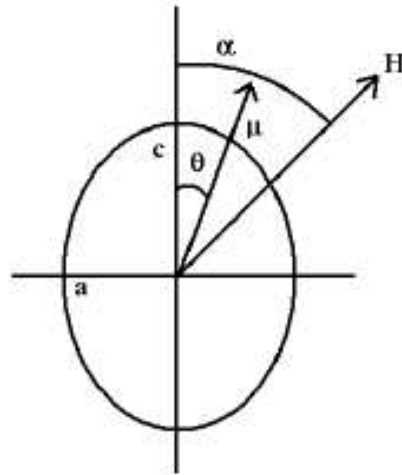


Figura 1.5: Partícula elipsoidal com o eixo fácil fazendo um ângulo θ com o momento magnético e um ângulo α com a direção do campo magnético.