

### 1.3 Ferromagnetismo

Uno de los fenómenos mas interesantes de la física del estado sólido es el ferromagnetismo, esto es, materiales cristalinos que permanecen magnetizados aún en ausencia de un campo externo. De hecho, históricamente este fue el primer fenómeno magnético en ser descubierto y el que origino el estudio del magnetismo en los albores de la física. Sin embargo, el problema es de tal complejidad que aún hoy existen aspectos que no se comprenden completamente.

Desde un punto de vista microscópico el ferromagnetismo se presenta como un fenómeno cooperativo, en el cual una fracción macroscópica de spines (es decir, momentos magnéticos) se orientan mas o menos en la misma dirección por debajo de cierta temperatura crítica (en muchos casos bastante alta). Como ya hemos visto, sistemas de partículas no interactuantes no presentan ferromagnetismo, esto es, la magnetización se anula siempre a campo nulo. La pregunta es entonces, que tipo de interacción es capaz de dar lugar a un ordenamiento espontaneo, coherente, de los momentos magnéticos? Sabemos que existen fuerzas de interacción magnéticas entre dipolos permanentes, las cuales dependen de la orientación relativa de los dipolos y decaen con la distancia. No obstante, los valores típicos de la energía de interacción entre dos dipolos atómicos son sumamente pequeños (del orden de  $10^{-4}eV$ , lo cual equivale a temperaturas del orden del grado Kelvin) siendo insuficientes para explicar el ordenamiento a temperaturas razonablemente altas, en muchos casos superiores a la temperatura ambiente. Por otro lado, las energías electrostáticas entre electrones o entre electrones y iones, son suficientemente intensas como para explicar un ordenamiento a las temperaturas observadas. En 1930 Heisenberg, Dirac y otros propusieron un mecanismo que combina la interacción coulombiana entre electrones con el principio de exclusión de Pauli.

#### 1.3.1 Interacciones de intercambio: el modelo de Heisenberg

A fin de ilustrar como una interacción electrostática combinada con el principio de exclusión de Pauli puede dar lugar a una interacción magnética efectiva, vamos a considerar el caso de dos electrones interactuantes en una molécula de hidrógeno. Esto es vamos a analizar las funciones de onda para dos electrones en un potencial que resulta de dos nucleos hidrogenoides localizados a cierta distancia fija entre sí. Podemos pensar este sistema como un “solido” conformado juntando  $N = 2$  átomos con un electrón de valencia cada uno. Si despreciamos las interacciones spin-órbita, el Hamiltoniano  $H$  de este sistema no depende del spin. Asi, la solución general  $\Psi$  de la ecuación estacionaria  $H\Psi = E\Psi$  factoriza en una parte puramente orbital  $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ , solución de la ecuación

$$H\psi = -\frac{\hbar^2}{2m} (\nabla_1^2 + \nabla_2^2) \psi + V(\vec{r}_1, \vec{r}_2)\psi = E\psi,$$

y una parte dependiente del spin de los electrones, la cual se construye como combinación lineal de los estados

$$|\sigma_1\rangle_1 |\sigma_2\rangle_2$$

donde  $|\sigma_i\rangle_i$  es el autoestado de la matriz de Pauli  $\sigma_i^z$  asociada a la partícula  $i$  correspondiente al autovalor  $\sigma_i = \uparrow, \downarrow$ .

El principio de exclusión de Pauli impone que la función de onda total  $\Psi$  sea antisimétrica, lo cual en principio no requiere que las partes orbital y de spin tengan paridad bien definida. No obstante, resulta conveniente elegir como función de spin los autoestados del spin total  $S^2$  y su componente  $S^z$ , ya que estas serán cantidades conservadas. Dichos estados a la vez tienen paridad definida, de manera que podemos designarlos según su paridad:

$$\chi_A(\sigma_1, \sigma_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\rangle_1 |\downarrow\rangle_2 - |\downarrow\rangle_1 |\uparrow\rangle_2) \quad (91)$$

la función antisimétrica que corresponde al *singlete* de spin total  $S = 0$  y

$$\chi_S(\sigma_1, \sigma_2) = \begin{cases} |\uparrow\rangle_1 |\uparrow\rangle_2 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\rangle_1 |\downarrow\rangle_2 + |\downarrow\rangle_1 |\uparrow\rangle_2) \\ |\downarrow\rangle_1 |\downarrow\rangle_2 \end{cases} \quad (92)$$

las funciones simétricas correspondientes al *triplete*, compuesto por los autoestados de spin total  $S = 1$  y de  $S^z$  con autovalores 1, 0 y  $-1$  respectivamente.

Los dos tipos de funciones de onda globalmente antisimétricas tienen entonces la forma:

$$\psi_s(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \phi_S(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \chi_A(\sigma_1, \sigma_2) \quad (93)$$

con la parte posicional simétrica y la parte de spin antisimétrica y

$$\psi_t(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \phi_A(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \chi_S(\sigma_1, \sigma_2) \quad (94)$$

con la situación invertida.

La primera aproximación a este problema consiste en despreciar la interacción electrón-electrón y obtener las autofunciones de partículas independientes para luego combinarlas de manera de obtener las propiedades de paridad requeridas. Una vez obtenidas las autofunciones orbitales  $\phi_{A,S}$ , la interacción electrón-electrón puede ser considerada perturbativamente, esto es, a primer orden se considera el valor médio del potencial coulombiano en los diferentes estados orbitales.

Existen distintas aproximaciones para obtener las funciones de onda orbitales  $\phi_{A,S}$ . Una aproximación particularmente indicada para generalizar el tratamiento a un sólido (es decir, a un sistema de  $N$  átomos) es considerar inicialmente los dos átomos separados a una distancia muy grande, cada uno con un electrón en un estado orbital hidrogenoide  $\varphi_i(\vec{r})$ ,  $i = 1, 2$ , donde el subíndice  $i$  indica el núcleo en el cual está centrado el orbital. Si la energía del orbital es  $\epsilon_0$ , entonces el estado fundamental de este sistema es  $2\epsilon_0$ , el cual tiene degeneración cuatro, correspondiente a las diferentes orientaciones relativas de cada spin electrónico. Al acercarse los átomos se producirá un desdoblamiento de este nivel, levantándose la degeneración entre la energía del singlete  $E_s$  y la del triplete  $E_t$ ; los tres estados del triplete continúan degenerados, ya que la interacción es independiente del spin y los tres estados tienen la misma parte orbital. Si el orbital  $\varphi(\vec{r})$  es una función muy localizada en el núcleo, cada electrón permanecerá en un núcleo diferente, ya que de otra manera la repulsión coulombiana elevaría mucho la energía. Si la distancia de localización es mucho menor que la distancia entre los núcleos, las funciones de onda orbitales pueden aproximarse de la forma

$$\phi_{S,A}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \varphi_1(\vec{r}_1) \varphi_2(\vec{r}_2) \pm \varphi_2(\vec{r}_1) \varphi_1(\vec{r}_2) \quad (95)$$

Esta elección se conoce como **aproximación de Heiter-London**. Su generalización al caso de  $N$  átomos constituye una buena aproximación a los sólidos aislantes.

El desdoblamiento entre niveles  $E_s - E_t$  puede calcularse entonces de manera perturbativa como

$$E_s - E_t = \left\langle \psi_s \left| \left( \frac{e^2}{r_{12}} \right) \right| \psi_s \right\rangle - \left\langle \psi_t \left| \left( \frac{e^2}{r_{12}} \right) \right| \psi_t \right\rangle \quad (96)$$

Reemplazando la Ec.(95) y usando que el potencial de interacción es simétrico ante el intercambio  $1 \rightleftharpoons 2$  tenemos que

$$E_s - E_t = 4 \left\langle \varphi_1(\vec{r}_1) \varphi_2(\vec{r}_2) \left| \left( \frac{e^2}{r_{12}} \right) \right| \varphi_2(\vec{r}_1) \varphi_1(\vec{r}_2) \right\rangle \quad (97)$$

El segundo término en la ecuación anterior es un elemento de matriz entre dos estados que difieren entre sí solamente a través del intercambio de las coordenadas de los electrones y de ahí que se lo denomina **término de intercambio**.

En las condiciones en que resulta válida la aproximación de Heiter-London, el desdoblamiento del estado fundamental es pequeño comparado con las otras energías de excitación del sistema de dos electrones. Así,

las propiedades del sistema, al menos a temperaturas relativamente bajas, estarán dominadas por estos cuatro estados. En el subespacio de estos estados podemos construir un Hamiltoniano efectivo de acuerdo a lo siguiente. Sean  $\vec{S}_i = \vec{\sigma}_i/2$ ,  $i = 1, 2$ , los operadores de spin asociados con cada electrón, donde  $\vec{\sigma}_i$  son matrices de Pauli (hemos tomado  $\hbar = 1$ ). Tenemos que  $\vec{S}_i^2 = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{2} + 1 \right) = \frac{3}{4}$ , de manera que el operador de spin total  $\vec{S}$  satisface:

$$\vec{S}^2 = \left( \vec{S}_1 + \vec{S}_2 \right)^2 = \frac{3}{2} + 2 \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 \quad (98)$$

y por lo tanto los estados singlete y triplete son tambien autoestados del operador

$$\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 = \frac{1}{2} \vec{S}^2 - \frac{3}{4} \quad (99)$$

Dado que el operador  $\vec{S}^2$  tiene autovalores  $S(S+1)$ , el operador (99) tiene autovalor  $-3/4$  en el singlete ( $S = 0$ ) y  $1/4$  en el triplete ( $S = 1$ ). En consecuencia, el operador

$$\mathcal{H} = \frac{1}{4}(E_s + 3E_t) - (E_s - E_t)\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 \quad (100)$$

tiene autovalor  $E_s$  cuando aplicado al singlete y autovalor  $E_t$  cuando aplicado a cualquiera de los estados del triplete. Redefiniendo el cero de energía tenemos el Hamiltoniano efectivo

$$\mathcal{H} = -J\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 \quad J = E_s - E_t \quad (101)$$

que representa una interacción magnética efectiva entre los spines electrónicos, la cual se conoce como **interacción de intercambio**. Esta interacción favorece que los spines esten alineados si  $J > 0$  y antialineados si  $J < 0$ . Esto se corresponde con el hecho de que los spines se encuentran antialineados en el singlete ( $E_s < E_t \Rightarrow J < 0$ ) y alineados en los estados triplete ( $E_s > E_t \Rightarrow J > 0$ );  $J$  se conoce como constante de intercambio. Esta interacción magnética efectiva es resultado combinado de las interacciones coulombianas y las exigencias de antisimetría de las funciones de onda exclusivamente.

Para un cristal regular con  $N$  átomos, si bien el tratamiento es mas complicado, se arriba básicamente al mismo resultado. En este caso, el estado fundamental de  $N$  átomos muy separados correspondiente a un orbital localizado tiene una degeneración  $2^N$ . El desdoblamiento de estos niveles en el caso en que los iones se encuentran cerca, pero aún lo suficientemente distanciados como para que el desdoblamiento de energía sea pequeño comparado con otras energías de excitación, viene dado por el **Hamiltoniano de Heisenberg**:

$$\mathcal{H} = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (102)$$

donde los operadores de spin se encuentran asociados con los sitios del cristal y la suma  $\sum_{\langle i,j \rangle}$  corre sobre sitios primeros vecinos. Esto se debe a que la integral de intercambio involucra superposiciones de funciones de onda localizadas, las cuales son apreciables en general solo entre sitios primeros vecinos.

Lo que es mas notable es que el Hamiltoniano de Heisenberg describe una gran variedad de casos, incluyendo situaciones en las cuales las funciones de onda de átomos individuales esta lejos de ser consideradas orbitales localizados. Dependiendo del tipo de orbitales la constante de intercambio puede adoptar valores positivos o negativos. El primer caso describe un material ferromagnético, cuyo estado fundamental corresponde a todos los spines alineados, en tanto que el segundo describe un sistema **antiferromagnético**, el cual describiremos mas adelante. No obstante, a diferencia del caso  $N = 2$  antes descripto, en el caso general no se conoce el espectro completo del Hamiltoniano (102).

### 1.3.2 Modelos derivados del modelo de Heisenberg

El modelo de Heisenberg ferromagnético presenta magnetización espontánea, con una temperatura crítica  $T_c > 0$ , en cristales tridimensionales. En cristales uni o bidimensionales la magnetización a campo nulo es cero para toda temperatura finita.

La mecánica estadística del modelo de Heisenberg resulta extremadamente complicada de obtener, ya que ni siquiera se conoce de manera exacta el espectro del Hamiltoniano (102). No obstante, la fenomenología de la transición de fase ferromagnética puede analizarse utilizando modelos mas sencillos, los cuales pueden derivarse del de Heisenberg.

Las interacciones de intercambio presentes en el modelo de Heisenberg son totalmente isotrópicas. No obstante, en sólidos reales los electrones presentan acoplamientos spin-órbita con las distribuciones de carga de los iones en el cristal. Estas distribuciones de carga tienen a menudo las simetrías del cristal, dando lugar a campos magnéticos efectivos en las direcciones de ejes cristalinos, las cuales introducen anisotropías en las interacciones de intercambio. Estas anisotropías dan lugar a lo que se conoce como "ejes fáciles" de magnetización, esto es, sistemas en los cuales la magnetización espontánea ocurre preferencialmente en la dirección de algun eje particular. Estos sistemas pueden describirse mediante el **modelo de Heisenberg anisotrópico**:

$$\mathcal{H} = - \sum_{\langle i,j \rangle} \left[ J_z S_i^z S_j^z + J_{xy} \left( S_i^x S_j^x + S_i^y S_j^y \right) \right] \quad (103)$$

El límite  $J_z \rightarrow 0$  del Hamiltoniano (103)

$$\mathcal{H}_{xy} = -J_{xy} \sum_{\langle i,j \rangle} \left( S_i^x S_j^x + S_i^y S_j^y \right) \quad (104)$$

se conoce como **modelo XY o planar**. En el límite  $J_{xy} \rightarrow 0$  tenemos el Hamiltoniano

$$\mathcal{H} = -\frac{J_z}{4} \sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i^z \sigma_j^z \quad (105)$$

donde  $\sigma_i^z$  es una matriz de Pauli asociada con el sitio  $i$ . Este Hamiltoniano es diagonal en la base de estados

$$\prod_{i=1}^N |\sigma_i\rangle$$

con autovalores

$$H(\{\sigma_i\}) = -\frac{J_z}{4} \sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i \sigma_j \quad (106)$$

donde  $\sigma_i = \pm 1$ . La función  $H(\{\sigma_i\})$  corresponde al Hamiltoniano clásico de **Ising**. Vemos así que el modelo de Ising, a pesar de ser considerado clásico, en el sentido de estar descrito por una función de real variables de estado discretas en lugar de un operador en un espacio de Hilbert, es cuántico en su origen. De hecho el modelo de Ising, a pesar de su extrema simplificación, describe correctamente el comportamiento termodinámico de diversos materiales magnéticos reales.