Capítulo 8

Ferromagnetismo

1 Introdução

As substâncias ferromagnéticas são caracterizadas por possuírem uma magnetizaçao (espontânea) que pode persistir mesmo na ausência de um campo magnético. Esse comportamento é bem diferente daquilo que ocorre numa substância paramagnética em que a magnetizaácão só aparece quando se aplica um campo magnético. Na substâncias paramagnéticas, a magnetização desaparece quando o campo se anula como se vê na figura abaixo.

Se uma substância ferromagnética for aquecida a temperaturas suficientemente altas ela perderá a magnetização espontânea e se comportará como uma substância paramagnética. Ou seja, ocorre uma transição da fase ferromgnética para a fase paramagnética. Na figura abaixo mostramos a magnetização M como função do campo H para várias temperaturas. Para temperaturas baixas, $M \to M^* \neq 0$ quando $H \to 0$. Para temperaturas altas, $M \to 0$ quando $H \to 0$. Na figura seguinte mostramos como a magnetização se comporta em função da temperatura. Existe uma temperatura crítica T_c abaixo da qual a substância é ferrmomagnética e acima da qual ela é paramagnética.

2 Modelo de Ising

A teoria microscópica que explica a origem do ferromagnetismo é muito complicada envolvendo conceitos quânticos fora dos propósitios desse curso. Vamos aqui simplesmente nos fixar na origem do comportamento coletivo dos átomos magnéticos que acarretam no ordenamento ferromagnético. Para isso utilizamos um modelo muito simples introduzido por Lenz e Ising em 1925 e conhecido como modelo de Ising.

Considere uma rede cristalina formada por N átomos magnéticos. Cada átomo possui um momento de dipolo magnético que por simplicidade toma somente dois valores: $+\mu$, ou $-\mu$. Se associarmos ao átomo i a variável de spin σ_i que toma os valores $+1$ (spin para cima) e -1 (spin para baixo), então o momento de dipolo magnético do átomo i será igual a $\mu\sigma_i$. Assim, o estado microscópico total do sistema será descrito pelo vetor $\sigma = (\sigma_1, \sigma_2, ..., \sigma_N)$.

Em seguida consideramos a energia de interação entre átomos. Vamos supor que haja interação somente entre átomos vizinhos. Suponha que i e j sejam dois átomo vizinhos. Adotaremos então a seguinte energia de interação entre eles

$$-J\sigma_i\sigma_j \tag{1}$$

onde $J > 0$, ou seja, se os momentos magnéticos forem paralelos (os dois com spins para cima ou os dois com spins para baixo) a energia será $-J$, se forem antiparalelos (um com spin para cima e o outro com spin para baixo) a energia será $+J$. Essa interação favorece o alinhamento paralelo dos momentos de dipolo.

A energia total de um determinado estado microscópico será então

$$E(\sigma) = -J\sum_{(ij)} \sigma_i\sigma_j \tag{2}$$

onde a soma se estende sobre todos os pares de átomos vizinhos da rede. A função de partição será pois

$$Z = \sum_{\sigma_1=\pm 1} \sum_{\sigma_2=\pm 1} ... \sum_{\sigma_N=\pm 1} \exp\{-\beta E(\sigma)\} \tag{3}$$

onde $\beta = 1/kT$.

3 Modelo unidimensional

Vamos inicialmente estudar o modelo de Ising para o caso unidimensional. Considere uma cadeia de N átomos numerados de 1 a N. Temos

$$E(\sigma) = -J(\sigma_1\sigma_2 + \sigma_2\sigma_3 + \sigma_3\sigma_4 + ... + \sigma_{N-1}\sigma_N) \tag{4}$$

onde a soma se estende sobre todos os pares de átomos vizinhos da rede. A função de partição será pois

$$Z = \sum_{\sigma_1=\pm1} \sum_{\sigma_2=\pm1} ... \sum_{\sigma_{N-1}=\pm1} \sum_{\sigma_N=\pm1} e^{\beta J(\sigma_1\sigma_2+\sigma_2\sigma_3+\sigma_3\sigma_4+...+\sigma_{N-1}\sigma_N)} \tag{5}$$

que pode ser escrita como

$$Z = \sum_{\sigma_1=\pm1} \sum_{\sigma_2=\pm1} ... \sum_{\sigma_{N-1}=\pm1} e^{\beta J(\sigma_1\sigma_2+...+\sigma_{N-2}\sigma_{N-1})} \sum_{\sigma_N=\pm1} e^{\beta J\sigma_{N-1}\sigma_N} \tag{6}$$

Agora

$$\sum_{\sigma_N=\pm1} e^{\beta J\sigma_{N-1}\sigma_N} = e^{\beta J\sigma_{N-1}} + e^{-\beta J\sigma_{N-1}} = 2\cosh\beta J\sigma_{N-1} \tag{7}$$

Vemos agora que o resultado é independente de σ_{N-1} pois essa variável toma os valores ±1 e a função cosseno hiperbólico é par. Dessa forma

$$Z = 2\cosh\beta J \sum_{\sigma_1=\pm1} \sum_{\sigma_2=\pm1} ... \sum_{\sigma_{N-1}=\pm1} e^{\beta J(\sigma_1\sigma_2+...+\sigma_{N-2}\sigma_{N-1})} \tag{8}$$

Repetindo esse procedimento várias vezes obtemos

$$Z = (2\cosh\beta J)^{N-1} \sum_{\sigma_1=\pm1} 1 \tag{9}$$

e portanto

$$Z = 2(2\cosh\beta J)^{N-1} \tag{10}$$

Logo

$$\ln Z = (N-1)\ln(2\cosh\beta J) + \ln 2 \tag{11}$$

ou, retendo apenas os termos proporcionais a N,

$$\ln Z = N\ln(2\cosh\beta J) \tag{12}$$

Daí obtemos a energia interna

$$U = -\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z = -NJ\tanh\beta J \tag{13}$$

e a capacidade térmica

$$C = \frac{\partial U}{\partial T} = N \left(\frac{J}{kT} \right)^2 \left(\sec\mathrm{h} \frac{J}{kT} \right)^2 \tag{14}$$

Abaixo mostramos o gráfico C como função da temperatura. Para $T > 0$, não existe nenhuma singularidade em C. Isto significa que não há nenhuma transição de fase! A conclusão é que o modelo proposto para explicar o ferromagnetismo não fornece o que se deseja. Entranto, essa conclusão só é valida para o modelo unidimensional. Se consideramos o modelo em duas ou três dimensões é possível demonstrar que a baixas temperaturas haverá um ordenamento ferromagnético e a altas temperaturas o sistema será desordenado (paramagnético).

4 Matriz de transferência

Nesta seção usamos o método da matriz de transferência para determinar a função de partição do modelo unidimensional. Esse método é importante pois pode ser utilizado para modelo de mais estados e para outros problemas. Vamos considerar o modelo de Ising na presença de um campo externo cuja energia é dada por

$$E(\sigma) = -J(\sigma_1\sigma_2 + \sigma_2\sigma_3 + ... + \sigma_N\sigma_1) - H(\sigma_1 + ... + \sigma_N \tag{15}$$

A função de partição será pois

$$Z = \sum_{\sigma_1=\pm 1} \sum_{\sigma_2=\pm 1} ... \sum_{\sigma_N=\pm 1}$$

$$e^{\beta J(\sigma_1\sigma_2+\sigma_2\sigma_3+...+\sigma_N\sigma_1)+\beta H(\sigma_1+\sigma_2+...+\sigma_N)} \tag{16}$$

Definindo a matriz T cujos elementos $T(\sigma', \sigma)$ são dados por

$$T(\sigma', \sigma) = e^{\beta J\sigma\sigma' + \beta H(\sigma'+\sigma)/2} \tag{17}$$

ou seja

$$T = \begin{pmatrix} e^{\beta J+\beta H} & e^{-\beta J} \\ e^{-\beta J} & e^{\beta J-\beta H} \end{pmatrix} \tag{18}$$

então podemos escrever

$$Z = \sum_{\sigma_1=\pm 1} \sum_{\sigma_2=\pm 1} ... \sum_{\sigma_N=\pm 1} T(\sigma_1, \sigma_2) T(\sigma_2, \sigma_3) ... T(\sigma_N, \sigma_1) \tag{19}$$

ou ainda

$$Z = Tr(T^N) \tag{20}$$

Esse resultado diz que o cálculo da função de partição se reduz à determinação do traço da N-ésima potência da matriz T.

Em seguida usamos o teorema

$$Tr(T^N) = \lambda_1^N + \lambda_2^N \tag{21}$$

onde λ_1 and λ_2 são os autovalores de T para obter

$$Z = \lambda_1^N + \lambda_2^N \tag{22}$$

Suponha que λ_1 seja o maior autovalor e defina $r = \lambda_2/\lambda_1$. Então

$$Z = \lambda_1^N + \lambda_2^N = \lambda_1^N(1 + r^N) \tag{23}$$

de modo que

$$\ln Z = N \ln \lambda_1 + \ln(1 + r^N) \tag{24}$$

Para $N >> 1$ a segunda parcela se torna desprezível comparada com a primeira de modo que podemos escrever

$$\ln Z = N \ln \lambda_1 \tag{25}$$

Esse resultado é importante pois reduz o problema de determinar Z ao cálculo do maior autovalor da matriz T.

Em seguida determinamos o maior autovalor de T. A equação característica para os autovalores é dada por

$$\begin{pmatrix} e^{\beta J + \beta H} - \lambda & e^{-\beta J} \\ e^{-\beta J} & e^{\beta J - \beta H} \lambda \end{pmatrix} = 0 \tag{26}$$

ou seja

$$\lambda^2 - (e^{\beta J + \beta H} + e^{\beta J - \beta H})\lambda + e^{2\beta J} - e^{-2\beta J} = 0 \tag{27}$$

de onde obtemos

$$\lambda_1 = \frac{1}{2}\{(e^{\beta J+\beta H} + e^{\beta J-\beta H}) + \sqrt{(e^{\beta J+\beta H} - e^{\beta J-\beta H})^2 + 4e^{-2\beta J})}\} \tag{28}$$

ou ainda

$$\lambda_1 = e^{\beta J}\cosh\beta H + \sqrt{e^{2\beta J}(\sinh\beta H)^2 + e^{-2\beta J}} \tag{29}$$

Quando $H = 0$ vemos $\lambda_1 = 2\cos\beta J$ e encontramos o resultado obtido na seção anterior para Z.

A magnetização é obtida através de

$$M = -\frac{\partial F}{\partial H} = NkT\frac{\partial}{\partial H}\ln\lambda_1 \tag{30}$$

Fzaendo a derivada encontramos

$$M = N\frac{e^{\beta J}\sinh\beta H}{\sqrt{e^{2\beta J}(\sinh\beta H)^2 + e^{-2\beta J}}} \tag{31}$$

Portanto a magnetização se anula quanto $H \to 0$ e o sistema não apresenta magnetização espontânea.

Para campos pequenos o comportamento da magnetização é linear com o campo e é dado por

$$M = Ne^{2\beta J}\beta H \tag{32}$$

A susceptibilidade $\chi = \partial M/\partial H$ a campo nulo é pois

$$\chi = Ne^{2\beta J}\beta = \frac{N}{kT}e^{2J/kT} \tag{33}$$

5 Aproximação de campo médio

A aproximação de campo médio consiste em imaginar que cada momento de dipolo magnético estará sujeito a um campo efetivo H_{ef} que será igual à soma do campo externo H e um campo médio H_m devido aos dipolos vizinhos dado por

$$H_m = Jzm \tag{34}$$

onde z é o número de vizinhos e $m =< \sigma_i >$ é a magnetização média de um átomo. A magnetizaçao de um sítio sujeito a um campo H_{ef} é dada por

$$m = \tanh\beta H_{ef} \tag{35}$$

Como $H_{ef} = H + Jzm$, então

$$m = \tanh \beta(H + Jzm) \tag{36}$$

que é uma equação implicita em m. A solução $m(T, H)$ dará a magnetização m como função de T e H.

Vamos resolver a equação acima para o casoem que H vai z zero. Nesse caso temos a seguinte equação

$$m = \tanh \beta Jzm \tag{37}$$

Uma solução trivial é $m = 0$. Entretanto, podem existir outras soluções. Definindo a variável $x = \beta Jm$ temos

$$\frac{kT}{Jz} x = \tanh x \tag{38}$$

Colocando num gráfico ambos os membros da equação como funções de x, vemos que as soluções da equação acima são dadas pelo ponto de intersecção entre a reta kTx/Jz e a tangente hiperbólica. Além da origem a reta cruza a tangente hiperbólica em outros dois pontos caso a inclinação da reta seja inferior à inclinação da tangente hiperbólica na origem, ou seja caso

$$\frac{kT}{Jz} < 1 \tag{39}$$

Definindo a temperatura crítica T_c por

$$\frac{kT_c}{Jz} = 1 \tag{40}$$

vemos que haverá magnetização espontânea quando $T < T_c$. Quando $T > T_c$ só haverá a solução $m = 0$ e o sistema será paramagnético.

Para obter o comportamento de m próximo ao ponto crítico expandimos o lado direito da equação até termos de ordem m^3 pois m é pequeno ao redor de T_c. Assim

$$m = \beta Jzm - \frac{1}{3}(\beta Jz)^3 m^3 \tag{41}$$

Eliminando a solução $m = 0$ e tendo em vista que $T \approx T_c$, isto é, que $\beta Jz \approx 1$, obtemos

$$m^2 = 3(1 - \frac{T}{T_c}) \tag{42}$$

Logo

$$m = \sqrt{3}\left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{1/2} \tag{43}$$

Invertendo a equação (36) obtemos

$$H = \frac{kT}{2} \ln \frac{1+m}{1-m} - Jzm \tag{44}$$

de onde podemos obter o inverso da susceptibilidade $\chi^{-1} = \partial H/\partial M$ dado por

$$\chi^{-1} = \frac{kT}{1-m^2} - Jz = k[\frac{T}{1-m^2} - T_c] \tag{45}$$

Para $T > T_c$ temos $m \neq 0$ e então $\chi^{-1} = kT - Jz$ ou seja

$$\chi = \frac{1}{kT - Jz} = \frac{1}{k(T - T_c)} \tag{46}$$

que é a lei de Curie. Para $T < T_c$, substituímos a expressão (42) para m^2 em (45) para obter o comportamento de χ logo abaixo de T_c que é dado por

$$\chi = \frac{1}{2k(T_c - T)} \tag{47}$$

Vemos pois que a susceptibilidade diverge no ponto crítico da mesma forma isto é de forma proporcional a $(T - T_c)^{-1}$.

Exercícios - 8

1) Determine a função de partição para o caso de um modelo unidimensional em que cada sítio existte uma variável de spin σ_i que toma três valores -1, 0 e $+1$. A energia de interação entre dois sítios vizinhos é dada por $-\epsilon\delta(\sigma_i, \sigma_j)$, onde $\epsilon > 0$. Isto é, a energia é $-\epsilon$ quando ambos os sítios estão no mesmo estado e zero em caso contrário.