

Cenni sul magnetismo

E. Silva, *Dipartimento di Fisica "E. Amaldi", Università Roma Tre*

1.1 Introduzione

Questi appunti schematici intendono fornire alcuni complementi rispetto al testo adottato nel corso [1]. Argomenti esposti a lezione seguendo le linee del testo adottato non vengono qui ripetuti. Dettagli maggiori possono essere trovati in testi più avanzati di Fisica dei Solidi, quali ad esempio [2, 3].

Nel seguito dell'esposizione si farà uso, senza ulteriori richiami, di notazioni e concetti sviluppati durante la parte precedente del corso, in particolare per quanto attiene alla Fisica Atomica e alla Fisica Statistica.

I fenomeni legati al magnetismo sono in generale assai complessi da descrivere in un quadro elementare, e talvolta tale operazione semplicemente non è possibile. Una trattazione consistente del diamagnetismo, paramagnetismo e ferromagnetismo è fuori dagli scopi e dalle possibilità di questo corso. Pertanto, verranno esposti alcuni esempi dei tre fenomeni menzionati, in quadri analitici il più semplici possibili. Per tale motivo si utilizzerà, a seconda della convenienza, una trattazione classica, semiclassica o quantistica.

1.2 Relazioni macroscopiche

Si premettono succintamente alcune definizioni e richiami sulla descrizione macroscopica del magnetismo. Si faccia riferimento a [4], cap.19 per una trattazione più estesa.

Il sistema di unità di misura che verrà adottato è il Sistema Internazionale. In esso:

il campo di induzione magnetica \mathbf{B} si misura in tesla: $[\mathbf{B}] = \text{T}$

il campo magnetico \mathbf{H} si misura in ampère/m: $[\mathbf{H}] = \text{A/m}$.

Si ricorda che viene definita la grandezza *permeabilità magnetica relativa*,

μ_r (indicata anche col simbolo κ_m), attraverso la relazione che lega \mathbf{B} ad \mathbf{H} :

$$\mathbf{B} = \mu_0 \mu_r \mathbf{H} \quad (1.1)$$

In un materiale isotropo, lineare, omogeneo (ILO) μ_r è un numero, mentre in generale può assumere natura tensoriale ed essere funzione di punto. Per materiali ILO, $\mu_r > 1$ identifica un paramagnete, mentre $\mu_r < 1$ identifica un diamagnete.

Poiché la materia è composta da enti (ad es., molecole, atomi, nuclei atomici, elettroni e nucleoni) dotati di momento magnetico, l'azione di un campo esterno $\mathbf{B}_0 = \mu_0 \mathbf{H}$ determina l'insorgenza di un momento magnetico nella materia. Sia $d\mathbf{m}$ il momento magnetico relativo a un piccolo volumetto dV (scelto tuttavia di dimensioni tali da contenere un numero sufficientemente elevato di enti microscopici). Si definisce *magnetizzazione* il momento magnetico per unità di volume, ovvero la grandezza:

$$\mathbf{M} = \frac{d\mathbf{m}}{dV} \quad (1.2)$$

Si dimostra quindi che le equazioni che legano i campi magnetici nella materia si scrivono:

$$\frac{\mathbf{B}}{\mu_0} = \mathbf{H} + \mathbf{M} \quad (1.3)$$

Le unità di misura della magnetizzazione sono le medesime del campo magnetico.

Si introduce la grandezza *suscettività magnetica*, χ_m , definita attraverso:

$$\mathbf{M} = \chi_m \mathbf{H} \quad (1.4)$$

Si noti che essa rappresenta la *funzione di risposta magnetica* di una sostanza rispetto all'applicazione di un campo esterno ($\mathbf{B}_0 = \mu_0 \mathbf{H}$). Essa è adimensionata (numero puro).

Utilizzando le (1.1) e (1.3) si ha (con l'opportuna generalizzazione al caso tensoriale) che:

$$\chi_m = \mu_r - 1 \quad (1.5)$$

Pertanto, altre possibili forme dell'equazione (1.3) sono (d'ora innanzi si farà riferimento per semplicità ai soli casi in cui la funzione di risposta è uno scalare):

$$\mathbf{M} = \frac{\mathbf{B}}{\mu_0} \frac{\mu_r - 1}{\mu_r} = \frac{\mathbf{B}}{\mu_0} \frac{\chi_m}{\chi_m + 1} \quad (1.6)$$

Di seguito si riportano alcuni risultati la cui trattazione è rintracciabile nel testo [1].

1.3 Precessione di Larmor

Un atomo dotato di momento magnetico orbitale $\vec{\mu} = -\frac{e}{2m}\mathbf{L}$ dove \mathbf{L} è il momento angolare orbitale e e, m sono la carica e la massa elettronica, rispettivamente, se posto in un campo \mathbf{B} a un angolo θ con \mathbf{B} stesso, è soggetto al fenomeno della precessione di Larmor: il vettore \mathbf{L} precece attorno a \mathbf{B} , descrivendo un cono, con pulsazione:

$$\omega_L = \frac{eB}{2m} \quad (1.7)$$

Si noti come la pulsazione di precessione non dipenda dall'angolo θ . È talvolta comodo riportare tutto in unità di energia:

$$\hbar\omega_L = \frac{e\hbar}{2m}B = \mu_B B \quad (1.8)$$

dove $\mu_B \simeq 9.27 \cdot 10^{-24} \text{JT}^{-1}$ è il magnetone di Bohr.

Per una trattazione del fenomeno si rimanda a [1] e a [4], es. 19.8

1.4 Diamagnetismo

In termini delle grandezze descritte nella sezione 1.2, tali materiali sono descritti da:

$$\mu_r < 1, \chi_m < 0$$

e quindi si ha: $\mathbf{M} \uparrow \downarrow \mathbf{H}, B < B_0$

Il fenomeno del diamagnetismo si ha in sostanze con momento magnetico proprio nullo, $\vec{\mu}_p = 0$, come conseguenza della compensazione dei momenti magnetici orbitali e di spin. Di conseguenza, $\mathbf{M} = 0$ per $\mathbf{B}_0 = 0$. Tuttavia, applicando $\mathbf{B}_0 \neq 0$ si determina un momento magnetico indotto $\vec{\mu}_i$, antiparallelo a \mathbf{B}_0 . Tale proprietà riguarda i singoli atomi, ed è descrivibile in un quadro classico in cui agli elettroni viene assegnata una certa orbita, e quindi una certa "corrente". Per la trattazione si rimanda al testo [1]. Si riportano alcuni risultati utili nel seguito.

Momento magnetico atomico indotto:

$$\vec{\mu}_i = -\frac{e^2 r_{\perp}^2}{4m} \mathbf{B}_0 \quad (1.9)$$

dove r_{\perp} è il raggio dell'orbita indotta dalla precessione di Larmor.

Suscettività diamagnetica di particelle noninteragenti:

$$\chi_m^{\{dia\}} = -\mu_0 \frac{nZe^2}{6m} \left[\frac{1}{Z} \sum_{k=1}^Z \langle r_k^2 \rangle \right] \quad (1.10)$$

dove n è il numero di atomi per unità di volume, Z è il numero atomico, e il termine fra parentesi quadre rappresenta una sorta di media del raggio quadratico delle orbite classiche degli elettroni sui diversi livelli energetici. Si noti che $\chi_m^{\{dia\}}$ è indipendente dal campo applicato \mathbf{B}_0 : il diamagnetismo del sistema di particelle noninteragenti è intrinsecamente lineare.

1.5 Paramagnetismo

In termini delle grandezze descritte nella sezione 1.2, tali materiali sono descritti da:

$$\mu_r > 1, \chi_m > 0$$

e quindi si ha: $\mathbf{M} \uparrow \uparrow \mathbf{H}, B > B_0$

Il fenomeno del paramagnetismo si ha, generalmente, in sostanze con momento magnetico proprio non nullo. Il fatto che una porzione della sostanza non presenti magnetizzazione per $\mathbf{B}_0 = 0$ dipende dall'orientazione casuale dei singoli momenti magnetici microscopici.

1.5.1 Paramagnetismo di atomi o ioni diluiti

Il momento magnetico proprio si potrà scrivere, in generale:

$$\vec{\mu} = -g\mu_B \mathbf{J} \quad (1.11)$$

dove \mathbf{J} è il momento angolare totale, e g il fattore di Landé. Per un atomo,

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (1.12)$$

Il calcolo della magnetizzazione va impostato in termini statistici. Si cerca la distribuzione di equilibrio fra le popolazioni di atomi con differenti orientazioni rispetto al campo applicato.

È necessaria l'espressione per l'energia che ciascun dipolo $\vec{\mu}$ possiede nel campo \mathbf{B}_0 . Tale energia di interazione è:

$$U = -\vec{\mu} \cdot \mathbf{B}_0 = m_J g \mu_B B_0 \quad (1.13)$$

dove nella seconda uguaglianza si è fatto uso delle regole quantistiche che determinano le possibili proiezioni del momento angolare (e quindi del momento magnetico *cambiato di segno*) lungo un asse, per cui si deve avere $m_J = -J, -J+1, \dots, J-1, J$.

Si consideri per semplicità di esposizione un sistema a due soli livelli: ad esempio, con $J = 1/2$ per cui $m_J = \pm 1/2$ e $g = 2$ ($L = 0, S = 1/2$), cui corrispondono due possibili stati con diversi livelli energetici:¹ $U_{1,2} =$

¹Visto l'esempio specifico, si dovrebbe scrivere esattamente $U_{1,2} = \pm \mu_B B_0$. Si è scelta la scrittura meno specifica poiché alcuni dei risultati finali sono generalizzabili a sistemi con più livelli.

$\pm\mu B_0$, con il momento magnetico rispettivamente antiparallelo o parallelo al campo.² Cerchiamo la magnetizzazione per un sistema con N atomi per unità di volume, diluiti; in altre parole, trascuriamo le loro interazioni reciproche, considerando esclusivamente il bilancio all'equilibrio fra:

N_1 atomi per unità di volume con $\vec{\mu} \uparrow \downarrow \mathbf{B}_0$, e energia $U_1 = \mu B_0$

N_2 atomi per unità di volume con $\vec{\mu} \uparrow \uparrow \mathbf{B}_0$, e energia $U_2 = -\mu B_0$

La magnetizzazione complessiva sarà allora:

$$M = (N_2 - N_1)\mu \quad (1.14)$$

Il problema statistico si risolve tenendo conto che (come segue da [1]) $N_i = g_i e^{-\alpha} e^{-\beta U_i}$, $i = 1, 2$. Inoltre, il numero totale (per unità di volume) di atomi è $N = N_1 + N_2$. Considerando molteplicità unitaria ($g_i = 1$), si ha $N_{1,2} = e^{-\alpha} e^{-\beta(\pm\mu B_0)}$. Le popolazioni relative si scrivono allora (notare che i termini $e^{-\alpha}$ si semplificano):

$$n_1 = \frac{N_1}{N} = \frac{e^{-\beta\mu B_0}}{e^{-\beta\mu B_0} + e^{\beta\mu B_0}} \quad (1.15)$$

$$n_2 = \frac{N_2}{N} = \frac{e^{\beta\mu B_0}}{e^{-\beta\mu B_0} + e^{\beta\mu B_0}} \quad (1.16)$$

dove $\beta = 1/k_B T$, e k_B è la costante di Boltzmann. Di conseguenza:

$$M = (N_2 - N_1)\mu = N\mu \tanh\left(\frac{\mu B_0}{k_B T}\right) \quad (1.17)$$

Si noti che il parametro che determina il peso relativo fra le popolazioni, e quindi la magnetizzazione, è $x = \mu B_0/k_B T$.

A temperature estremamente elevate e/o a campo nullo $x \rightarrow 0$, le due popolazioni [equazioni (1.15) e (1.16)] si uguagliano ($n_1 = n_2 = 1/2$), e quindi $M = 0$. Per x piccolo si ha:

$$M \simeq N\mu \left(\frac{\mu B_0}{k_B T}\right) \quad (1.18)$$

ovvero un incremento della magnetizzazione direttamente proporzionale a B_0 e dello stesso segno. Pertanto i materiali che presentano questo tipo di paramagnetismo possono, a bassi campi e temperature non troppo basse, essere considerati in regime lineare e descritti da una suscettività:

$$\chi_m^{\{para,lin,\pm\}} \simeq \mu_0 \frac{N\mu^2}{k_B T} \quad (1.19)$$

²Si rammenta che con la dizione “momento magnetico parallelo al campo si fa riferimento a un concetto classico, mentre si dovrebbe più correttamente intendere “la proiezione del momento magnetico lungo il campo applicato vale μ .”

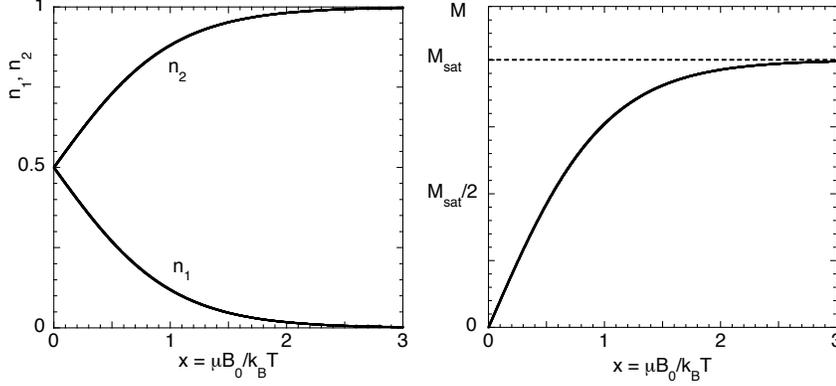


Figura 1.1: Andamento delle popolazioni di un sistema a due livelli (sinistra) e della magnetizzazione (destra) con il parametro $x = \mu B_0 / k_B T$.

dove l'apice “ \pm ricorda che si tratta di un sistema a due livelli. Invece, per $x \rightarrow \infty$, ovvero a temperature basse e/o a campi molto elevati, solo il livello a energia più bassa, con il momento magnetico parallelo al campo, risulta popolato: $n_2 \rightarrow 1$, $n_1 \rightarrow 0$, e la magnetizzazione satura al valore:

$$M_{sat}^{\{para\}} = N\mu \quad (1.20)$$

In un sistema a più livelli, dove m_J assume $2J + 1$ valori, si può dimostrare che la magnetizzazione prende la forma della *legge di Brillouin*:

$$M = NgJ\mu_B \mathcal{B}_J(x) \quad (1.21)$$

dove l'argomento x assume l'espressione specifica:

$$x = gJ\mu_B B_0 / k_B T \quad (1.22)$$

e la funzione di Brillouin $\mathcal{B}_J(x)$ è definita come:

$$\mathcal{B}_J(x) = \frac{2J+1}{2J} \coth \frac{(2J+1)x}{2J} - \frac{1}{2J} \coth \frac{x}{2J} \quad (1.23)$$

Per piccoli x si ottiene la suscettività:³

$$\chi_m^{\{para,lin\}} = \frac{\mu_0 M}{B_0} \simeq \mu_0 \frac{NJ(J+1)g^2 \mu_B^2}{3k_B T} = \mu_0 N p^2 \frac{\mu_B^2}{3k_B T} \quad (1.24)$$

dove l'ultima uguaglianza definisce il “numero efficace di magnetoni di Bohr p ”.

³Si ricordi lo sviluppo della cotangente iperbolica: $\coth(u) \simeq \frac{1}{u} + \frac{u}{3} - \frac{u^3}{45}$.

Per quanto riguarda la dipendenza dalla temperatura, si noti che nel regime lineare [equazioni (1.19) e (1.24)] la suscettività prende una forma detta *legge di Curie*:

$$\chi_m^{\{para,lin\}} = \frac{C}{T} \quad (1.25)$$

dove C è detta *costante di Curie*. Per tale motivo, l'equazione (1.24) prende anche il nome di *legge di Curie-Brillouin*.

Si rimanda a [1] per grafici illustrativi del confronto della teoria con i dati sperimentali.

Poiché nel paragrafo appena concluso si è fatto spesso riferimento alla grandezza del parametro x , si propone come esercizio di stimare la grandezza di tale parametro in condizioni sperimentali tipiche: $\mu \sim \mu_B$, campi di induzione magnetica $B_0 = 10^{-4}$ T (campo terrestre), 1 T, 10 T (campi raggiungibili in laboratorio), temperature $T = 300$ K (temperatura ambiente), 77 K (azoto liquido), 4 K (elio liquido).

1.5.2 Cenno al paramagnetismo di Pauli.

La trattazione appena esposta è in forte contrasto con l'evidenza sperimentale in molti metalli, e in particolare con la dipendenza dalla temperatura. Infatti, mentre l'equazione (1.25) prevede una forte dipendenza dalla temperatura, si osserva invece che in numerosi metalli la magnetizzazione è *costante* con T .

Tale discrepanza viene corretta dal considerare esplicitamente la statistica cui sono sottoposti gli elettroni, ovvero la statistica di Fermi-Dirac. Pertanto, questo contributo da' conto della suscettività magnetica degli elettroni di conduzione. Nel seguito, ne diamo una descrizione qualitativa, riprendendo come ausilio il sistema a due stati precedentemente illustrato.

Consideriamo il sistema a due stati con $x = \mu_B B_0 / k_B T \ll 1$, per cui $M = (N_2 - N_1)\mu_B \simeq N\mu_B^2 B_0 / k_B T$, Allora $M/N\mu_B \simeq \mu_B B_0 / k_B T$ rappresenta la maggior probabilità che gli atomi/ioni abbiano $\vec{\mu} \uparrow \uparrow \mathbf{B}_0$ rispetto al caso $\vec{\mu} \uparrow \downarrow \mathbf{B}_0$. Tuttavia l'allineamento con il campo è possibile solo a un insieme ridotto di atomi/ioni: poiché gli elettroni nel metallo occupano il mare di Fermi, e poiché l'allineamento comporta una variazione di energia, seppur piccola, solo gli elettroni con stati liberi energeticamente vicini possono effettuare questo allineamento.

Gli elettroni che occupano stati energetici in prossimità di stati energetici liberi sono esclusivamente quelli in prossimità del livello di Fermi, $E \sim E_F$, secondo lo schema riportato in figura. I rimanenti hanno i loro momenti magnetici bloccati.

Ne consegue che solo la frazione $\sim k_B T / E_F$ (in questa stima di ordine di grandezza è inessenziale l'esatto fattore numerico) è libera di ruotare i propri momenti magnetici. La magnetizzazione diviene allora una frazione

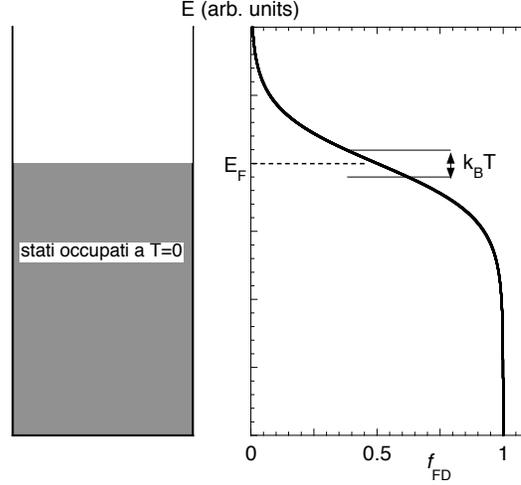


Figura 1.2: Rappresentazione schematica della presenza di stati liberi solo in un intorno di E_F dell'ordine di $\sim k_B T$.

della magnetizzazione di Curie-Brillouin:

$$M \approx M_{Curie} \frac{k_B T}{E_F} = N \mu_B \frac{\mu_B B_0}{E_F} \quad (1.26)$$

dove per M_{Curie} si è considerata l'equazione (1.18) del sistema a due stati. Tale risultato è generalizzabile reinserendo il numero efficace di magnetoni di Bohr, p . Come si vede, il risultato è indipendente da T . L'ultima uguaglianza mette in luce l'importanza del rapporto fra le due scale di energia tipiche: l'energia del dipolo magnetico $\mu_B B_0$ confrontata con l'energia di Fermi E_F .

Il risultato proveniente dall'applicazione esatta della statistica di Fermi-Dirac (che diamo senza dimostrazione) è:

$$M = \frac{3}{2} N \mu \frac{\mu B_0}{E_F} \quad (1.27)$$

dove μ è il momento magnetico efficace. La suscettività paramagnetica nel regime appena descritto, detto *paramagnetismo di Pauli*, è quindi:

$$\chi_m^{Pauli} = \frac{3}{2} \mu_0 \frac{N \mu^2}{E_F} \quad (1.28)$$

Per rendersi conto della sostanziale riduzione della suscettività rispetto al paramagnetismo di Curie-Brillouin, si valuti la frazione degli atomi coinvolti a temperatura ambiente. Si usi un valore tipico della *temperatura di Fermi* $T_F = E_F/k_B \sim 10^5$ K, e una densità tipica di ioni $N \sim (1\text{\AA})^{-3}$.

1.6 Ferromagnetismo.

Le sostanze ferromagnetiche sono intrinsecamente nonlineari e presentano una magnetizzazione che dipende dalla cosiddetta storia magnetica del campione: il valore di \mathbf{M} non dipende in maniera univoca dai valori di altre grandezze fisiche, quali T e \mathbf{B}_0 , in quell'istante, ma dipende dall'intero andamento temporale precedente. Tali proprietà si riscontrano in elementi quali Fe, Co, Ni, e in numerose leghe. In queste ultime, piccole variazioni di composizione (o anche sollecitazioni meccaniche) possono dare luogo a enormi variazioni delle proprietà magnetiche.

Inoltre, e di grande importanza, campioni di dimensione opportuna (si veda in seguito) presentano *magnetizzazione spontanea* al di sotto di una determinata temperatura, caratteristica della sostanza: anche in assenza di campo esterno si ha $\mathbf{M} \neq 0$. Quando l'ordine che ne risulta è ferromagnetico, la temperatura caratteristica prende il nome di *temperatura di Curie*. Quest'ultima caratteristica denuncia l'esistenza di un'interazione fra momenti magnetici prevalente sull'agitazione termica, che invece tenderebbe a orientare casualmente i momenti magnetici propri degli ioni, con magnetizzazione risultante nulla.

Consideriamo le principali interazioni che coinvolgono i momenti magnetici.

1.6.1 Interazione dipolare

Due dipoli magnetici, di momento magnetico \mathbf{m}_1 e \mathbf{m}_2 , distanti fra loro $\mathbf{r} = r\hat{r}$, danno luogo a un'energia di interazione:

$$U_{dip} = \mu_0 \frac{\mathbf{m}_1 \cdot \mathbf{m}_2 - 3(\mathbf{m}_1 \cdot \hat{r})(\mathbf{m}_2 \cdot \hat{r})}{r^3} \quad (1.29)$$

la quale è negativa (e quindi favorita energeticamente) quando i due momenti sono antiparalleli e perpendicolari a \mathbf{r} . Pertanto, questa interazione tende a favorire valori nulli della magnetizzazione macroscopica. Va sottolineato, per considerazioni future, che questa interazione è a *lungo raggio*: decade con la distanza al cubo, e quindi in una struttura cristallina ogni momento magnetico (ad es. spin) interagisce dipolarmente con numerosi altri momenti magnetici e non, per fare un esempio pertinente, solo con i primi vicini.

Si può valutare grossolanamente l'ordine di grandezza di questa interazione fra due spin primi vicini in una struttura cristallina: considerando $m_{1,2} \sim \mu_b$, $r \sim 2\text{\AA}$, si ottiene $U_{dip} \sim \mu_0 m_1 m_2 / r^3 \sim 5 \cdot 10^{-23} \text{ J} \simeq 3 \cdot 10^{-4} \text{ eV}$.⁴

⁴Si ricorda che 1 eV è l'energia di una carica elettronica moltiplicata una ddp di 1 V, per cui $1 \text{ eV} \simeq 1.610^{-19} \text{ J}$.

1.6.2 Interazione di scambio

Dalla Fisica Atomica è nota la cosiddetta “interazione di Pauli, dovuta alla richiesta che la funzione d’onda (fdo) complessiva di un atomo a più elettroni (o di una molecola) sia simmetrica o antisimmetrica rispetto allo scambio di due elettroni (essendo questi ultimi particelle indistinguibili). Ciò comporta necessariamente un mescolamento (o interazione efficace) fra i gradi di libertà spaziali e quelli di spin, poiché è la fdo complessiva che deve sottostare alle richieste di simmetria.

Consideriamo di nuovo un sistema a due elettroni, in analogia all’atomo di He o alla molecola di H₂, con le possibili combinazioni di singoletto e di tripletto. Supponiamo di poter considerare soltanto i due stati di singoletto e tripletto, trascurando del tutto l’intero spettro degli stati a energie superiori. In termini quantitativi, detti E_s e E_t gli autovalori dell’energia negli stati di singoletto e tripletto, e detta \mathcal{E}^{ecc} l’energia del più basso fra i livelli eccitati, si considerino temperature tali che $k_B T \sim |E_s - E_t|$, mentre $k_B T \ll |E_{s,t} - \mathcal{E}^{ecc}|$. L’obiettivo è di costruire per questo sistema una hamiltoniana nella quale compaia esplicitamente l’interazione fra spin. Tale hamiltoniana dovrà fornire gli autovalori E_s e E_t quando applicata agli stati di singoletto e tripletto, rispettivamente.⁵

I quattro stati possibili (con due elettroni, ciascuno con spin 1/2) sono: $\{\uparrow\uparrow\}$, $\{\uparrow\downarrow\}$, $\{\downarrow\uparrow\}$, $\{\downarrow\downarrow\}$. Ogni elettrone ha spin \mathbf{S}_i , il cui autovalore è:

$$\mathbf{S}_i^2 = S_i(S_i + 1) = \frac{3}{4} \quad (1.30)$$

Per lo spin totale si scrive, usando al solito le abbreviazioni concettuali fra operatori e loro autovalori:

$$\mathbf{S}^2 = (\mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2)^2 = \mathbf{S}_1^2 + \mathbf{S}_2^2 + 2\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 = \frac{3}{2} + 2\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 \quad (1.31)$$

avendo usato la (1.30). Poiché è anche:

$$\mathbf{S}^2 = S(S + 1) \quad (1.32)$$

si avrà:

$$\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 = \frac{1}{2} \left(\mathbf{S}^2 - \frac{3}{2} \right) \quad (1.33)$$

e quindi:

nello stato di singoletto $S = 0$, quindi $\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 = -\frac{3}{4}$

⁵In realtà la richiesta è molto più stringente: deve coincidere l’intero spettro degli autovalori perché la nuova Hamiltoniana possa sostituire la hamiltoniana elettronica originaria: due operatori con identico spettro di autovalori descrivono stesse autofunzioni e quindi sono equivalenti. Tuttavia nel caso presente ci si limita a considerare il sistema come descritto da soli due autovalori, da cui la ben più debole richiesta sopra formulata.

nello stato di tripletto $S = 1$, quindi $\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 = \frac{1}{4}$

Si può quindi costruire il nuovo operatore hamiltoniano:

$$\mathcal{H}^{spin} = \frac{1}{4}(E_s + 3E_t) - (E_s - E_t)\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 \quad (1.34)$$

che ha i corretti autovalori E_s e E_t nel singoletto e nel tripletto, come si può verificare per esercizio. Poiché il primo termine è una costante, a meno di una ridefinizione dello zero dell'energia si può considerare come rappresentativa del sistema la sola hamiltoniana:

$$\mathcal{H}^{spin} = -J_E \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 \quad (1.35)$$

dove il termine $J_E = E_s - E_t$ prende il nome di “termine di scambio”.

Si noti il risultato importante: dal solo principio di Pauli (collegato alla fdo elettronica, e quindi spesso definito come effetto “elettrostatico”) si è ottenuto un termine di interazione esplicitamente spin-spin, che quindi rende conto di interazioni magnetiche *anche in assenza di un campo magnetico applicato*. A seconda del segno di J_E , potrà essere favorito un allineamento (anche spontaneo) parallelo o antiparallelo degli spin. Si noti inoltre che, essendo legato alla sovrapposizione spaziale delle distribuzioni di densità elettroniche (si veda la parte di Fisica Atomica), è un'interazione intrinsecamente *a corto raggio*: in una struttura cristallina solo i primi vicini (o eventualmente i secondi) sono interessati da questa interazione.

È interessante notare che l'ordine di grandezza dell'energia di questa interazione è data da $|E_s - E_t|$, nota dalla spettroscopia atomica: $J_E \sim 0.1$ eV, molto più grande dell'interazione dipolare. Pertanto, le proprietà ferromagnetiche sono, in prima approssimazione, dovute a una interazione di tipo elettronico e *non* magnetico.

In un sistema complesso, composto da differenti ioni e/o con strutture cristalline complesse si generalizza l'hamiltoniana appena trovata con:

$$\mathcal{H} = - \sum_{i,j} J_{i,j} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \quad (1.36)$$

Notiamo che questo modello si basa sul concetto di interazione fra singoli spin, collocati in determinati siti reticolari. Pertanto non è concettualmente adatto ai metalli, in cui la fdo elettronica è delocalizzata. In questi casi sarebbe necessario utilizzare una funzione continua, densità di spin, definita ad esempio come $s_z(\mathbf{r}) = \frac{1}{2}[n_\uparrow(\mathbf{r}) - n_\downarrow(\mathbf{r})]$. Questo modello si presta maggiormente all'applicazione a leghe con ioni magnetici diluiti, oppure a isolanti ferromagnetici.

1.6.3 Domini di Weiss

Campioni macroscopici di ferromagneti possono presentare magnetizzazione nulla anche ben al di sotto della temperatura di Curie, T_{Curie} . Ad esempio,

nel Fe $T_{Curie} \sim 10^3$ K, mentre è esperienza comune che oggetti di ferro non siano magnetizzati a temperatura ambiente. Tale apparente discrepanza con il modello è dovuta al bilancio energetico fra l'interazione di scambio e dipolare su scale macroscopiche. Infatti, mentre l'interazione di scambio tende ad allineare gli spin, ma agisce sostanzialmente solo sui primi vicini di ciascuno spin, l'interazione dipolare tende a allineare gli spin antiparallelamente. Sebbene molto più debole, quest'ultima agisce su distanze grandi rispetto al raggio d'azione dell'interazione di scambio: quando un gran numero di spin si allinea, queste due interazioni possono divenire competitive.

Consideriamo come esempio elementare due insiemi cubici di spin, ad esempio di lato ℓ , ciascuno contenente spin fra loro allineati a causa dell'interazione di scambio. Avvicinando i due insiemi, essi saranno sottoposti all'interazione di scambio e all'interazione dipolare. Se, in prima approssimazione, si considera l'interazione di scambio a soli primi vicini, essa darà un contributo energetico in favore dell'allineamento parallelo ed equiverso proporzionale al numero di spin che si affacciano reciprocamente. Tale numero sarà dell'ordine di ℓ^2 (area di una faccia di ciascun cubo). Tuttavia l'interazione dipolare darà un contributo energetico in favore dell'allineamento antiparallelo dei due blocchi proporzionale al numero totale degli spin che costituiscono ciascun insieme, e quindi dell'ordine di $\ell^3 \cdot \ell^3$ (prodotto dei volumi di ciascun cubo). Tale dipendenza sarà mitigata dall'aumento della distanza efficace fra i due momenti magnetici complessivi con l'aumento del volume di ciascun cubo, ma è evidente che quest'ultima non crescerà più rapidamente di ℓ . Quindi, ricordando la (1.29), l'interazione dipolare (in questo esempio semplice) non crescerà meno di $(\ell^3 \cdot \ell^3)/(\ell)^3$. Pertanto, esisterà una taglia massima oltre la quale sarà preferibile per il sistema complessivo ripartirsi in vari domini, ciascuno orientato singolarmente in una direzione differente. Tali domini prendono il nome di *domini di Weiss*.

1.6.4 Pareti di Bloch

È abbastanza facile rendersi conto che non è energeticamente favorevole che la frontiera fra domini di Weiss sia netta: una transizione brusca, del tipo $\uparrow\downarrow$, comporta la massima variazione energetica poiché $-\sum J_{ij}\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j > 0$, ed è massima alla frontiera. Conviene pertanto un passaggio graduale. Tale zona di transizione, ampia solitamente pochi passi reticolari, è detta *parete di Bloch*. Va notato che lo spessore della parete di Bloch dipende dal bilancio energetico complessivo. In particolare, va considerata anche la cosiddetta *energia di anisotropia*. L'origine di tale contributo risiede nell'accoppiamento fra gli spin e la distribuzione di carica (in un atomo, spin-orbita), la quale nei solidi è legata alla struttura cristallina. Pertanto, anche l'orientazione assoluta degli spin rispetto alla struttura cristallina fornisce un contributo energetico al bilancio complessivo.

1.6.5 Ciclo di isteresi

Per quanto attiene ai cicli di isteresi e alla relazione con i domini di Weiss e le pareti di Bloch, si rimanda al testo [1].

1.6.6 L'effetto Barkhausen [5]

La variazione di magnetizzazione di un ferromagnete avviene spesso non in forma continua, bensì come una successione di brusche e discontinue variazioni che corrispondono al cosiddetto *effetto Barkhausen*, scoperto da Heinrich Barkhausen nel 1919. Esso si manifesta indipendentemente dalla rapidità con cui viene variato il campo magnetico esterno, persistendo anche qualora la variazione di quest'ultimo sia estremamente lenta. L'effetto è rilevabile come *rumore Barkhausen* per mezzo di un avvolgimento induttivo realizzato intorno al ferromagnete di cui si varia la magnetizzazione e collegato ad un altoparlante tramite un amplificatore.

Si ricordi che la magnetizzazione può variare sia per lo spostamento delle pareti di Bloch sia per la rotazione del vettore di magnetizzazione di un dominio di Weiss. L'effetto Barkhausen corrisponde quindi ad una serie di brusche variazioni delle dimensioni o dell'orientamento dei domini di Weiss. Tale processo è intrinsecamente irreversibile e quindi è associato ad una dissipazione di energia sotto forma di calore.

Per comprendere come avvenga microscopicamente questo processo, focalizziamo l'attenzione solo sul moto delle pareti di Bloch. Variando il campo magnetico applicato ad un ferromagnete, le pareti di Bloch si spostano per consentire ai domini di Weiss con orientamento concorde al campo di crescere di dimensione. Nel loro moto, tuttavia, esse incontrano forze resistenti determinate dalle disomogeneità sempre presenti nei materiali reali, siano esse impurezze, difetti cristallini (vacanze, interstiziali, dislocazioni) e tensioni interne al materiale (causate, per esempio, dalle dislocazioni). Queste disomogeneità tendono ad ancorare le pareti di Bloch, esercitando una forza di richiamo quando esse sono spinte ad allontanarsene. In termini energetici tale azione di ancoraggio si può pensare, nel caso semplice di una impurezza non magnetica, come la riduzione di energia che la parete di Bloch ottiene nell'occupare la regione interessata dall'impurezza stessa⁶. Nell'allontanarsi dalla disomogeneità, la parete di Bloch inizialmente si deforma (spostamento reversibile della parete) fino a quando tale processo non è più energeticamente favorevole. A questo punto avviene il distacco dalla disomogeneità sotto forma di un brusco salto con conseguente riassetto in

⁶Si ricordi che nella parete di Bloch gli spin adiacenti non sono paralleli, dando luogo quindi ad un "costo" in termini di energia di scambio. Una impurezza non magnetica interposta tra due spin non paralleli può fare da "cuscinetto" tra i due, distanziandoli e riducendo il costo energetico del loro non parallelismo.

una nuova configurazione: si ha quindi un salto di Barkhausen (spostamento irreversibile) con dissipazione di energia.

Rimangono da esaminare le modalità di conversione dell'energia dissipata in calore. Nei ferromagneti conduttori, il meccanismo dominante è quello legato all'eccitazione locale di *correnti di Foucault*, o *correnti parasite* (in inglese dette “eddy (=vortice) currents”). In generale, le correnti di Foucault sono le correnti indotte in materiali conduttori in cui si abbia un campo di induzione magnetica variabile nel tempo (legge di Faraday). In corrispondenza ai salti di Barkhausen si ha una rapida variazione locale della magnetizzazione, e quindi dell'induzione magnetica, per cui si generano delle correnti di Foucault localizzate che dissipano energia per effetto Joule. In materiali isolanti (come le ferrimagnetiche ferriti), il contributo delle correnti di Foucault è trascurabile e l'energia è dissipata secondo altri meccanismi, tra i quali l'eccitazione di vibrazioni reticolari (fononi).

1.6.7 Magnetizzazione spontanea: teoria di campo medio

Vogliamo descrivere in maniera semplice l'insorgenza della magnetizzazione spontanea con la temperatura. A tale scopo consideriamo l'hamiltoniana del sistema in presenza di un campo esterno. Essa sarà costituita dall'hamiltoniana di scambio (1.36) e da un termine di interazione col campo:

$$\mathcal{H} = - \sum_{i,j} J_{i,j} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j - \sum_i g\mu_B \mathbf{B}_0 \cdot \mathbf{S}_i \quad (1.37)$$

Prendendo come dato di fatto l'esistenza della magnetizzazione spontanea, si cerca di trattare tale fenomeno come originato da un “campo interno o “campo medio cui sono sottoposti gli spin:

$$\mathbf{B}_W = \mu_0(\mathbf{H} + \lambda\mathbf{M}) \quad (1.38)$$

dove λ è un parametro da trovare, e $\mathbf{H} = \mathbf{B}_0/\mu_0$. Una volta determinato \mathbf{B}_W , la trattazione seguirà in tutto la trattazione di un paramagnete nel campo \mathbf{B}_W : in altre parole cerco una hamiltoniana della forma:

$$\mathcal{H}_W = - \sum_i g\mu_B \mathbf{B}_W \cdot \mathbf{S}_i \quad (1.39)$$

In via del tutto formale, confrontando la (1.37) e la (1.39), si può scrivere per il campo agente sullo spin i -esimo:

$$\mathbf{B}_W^{\{i\}} = \mu_0 \left(\mathbf{H} + \sum_{j \neq i} \frac{J_{i,j}}{\mu_0 g\mu_B} \mathbf{S}_j \right) \quad (1.40)$$

Effettuiamo adesso l'approssimazione che dà il nome al modello: in luogo di \mathbf{S}_j ne consideriamo il valore medio: $\langle \mathbf{S}_j \rangle = \mathbf{M}/Ng\mu_B$, dove (ripetiamo) N rappresenta il numero di spin nell'unità di volume. Sostituendo nella (1.40) si ottiene allora il campo medio, indipendente da i (se il sistema è omogeneo):

$$\mathbf{B}_W \simeq \mu_0 \left(\mathbf{H} + \frac{1}{\mu_0 N} \frac{J_0}{(g\mu_B)^2} \mathbf{M} \right) \quad (1.41)$$

avendo anche definito $J_0 = \sum_{j \neq i} J_{i,j}$. Pertanto, all'interno di questo modello si identifica il parametro λ :

$$\lambda = \frac{J_0}{\mu_0 N (g\mu_B)^2} \quad (1.42)$$

Avendo determinato il campo medio \mathbf{B}_W cui sono sottoposti gli spin, è sufficiente inserirlo al posto di \mathbf{B}_0 nelle espressioni della magnetizzazione per un paramagnete, (1.21) e (1.22), per ottenere un'equazione (implicita) che lega \mathbf{H} a \mathbf{M} . Si noti da subito che, per $H \rightarrow \infty$, poiché $\mathcal{B}_J(x) \rightarrow 1$ per $x \rightarrow \infty$, la magnetizzazione satura al medesimo valore $M_{sat} = NgJ\mu_B$ dato dal paramagnetismo. Tuttavia, ciò accade in un ferromagnete a campi molto inferiori.

Esistenza di T_{Curie}

In questo caso si considera la magnetizzazione in assenza di campo applicato, M_0 , pertanto $H = 0$ nell'espressione (1.41). Inserendo allora la (1.41) con $H = 0$ nella (1.21), si ottiene

$$M_0(T) = NgJ\mu_B \mathcal{B}_J \left(\frac{gJ\mu_B \lambda}{k_B T} M_0(T) \right) = M_{sat} \mathcal{B}_J \left(\frac{gJ\mu_B \lambda}{k_B T} M_0(T) \right) \quad (1.43)$$

dove si è indicato espressamente che M_0 dipende dalla temperatura. Questa equazione va risolta graficamente (o numericamente), come segue. L'obiettivo è determinare le temperature per le quali esiste soluzione dell'equazione (1.43), ovvero determinare per quali temperature esiste effettivamente una magnetizzazione spontanea.

Si cercheranno soluzioni grafiche, ponendo la grandezza normalizzata:

$$m_0(T) = \frac{M_0(T)}{M_{sat}} \quad (1.44)$$

in funzione dell'argomento di $\mathcal{B}_J(x)$. Nel caso presente [si veda l'eq. (1.43)], si ha:

$$x = \frac{gJ\mu_B \lambda}{k_B T} M_0(T) \quad (1.45)$$

da cui, usando l'espressione di M_{sat} ,

$$m_0(T) = \frac{k_B T}{\mu_0 N (g J \mu_B)^2 \lambda} x \quad (1.46)$$

Questa relazione deve essere compatibile con la (1.43), qui riscritta in termini di m_0 :

$$m_0(T) = \mathcal{B}_J(x) \simeq \frac{J+1}{3J} x \quad (1.47)$$

dove l'uguaglianza approssimata rappresenta lo sviluppo a piccole x . Facendo riferimento alla figura, se la pendenza data dall'equazione (1.46) è maggiore della pendenza iniziale data dall'equazione (1.47), come in (A) in figura, allora non esiste soluzione, ovvero $m_0 = 0$ se

$$\frac{k_B T}{\mu_0 N (g J \mu_B)^2 \lambda} > \frac{J+1}{3J} \quad (1.48)$$

ovvero (reinserendo la definizione di λ) per

$$T > \frac{J(J+1)}{3k_B} J_0 = T_c \quad (1.49)$$

non si ha magnetizzazione spontanea. La seconda uguaglianza definisce la temperatura di Curie. Al contrario, per $T < T_c$ così definita si hanno soluzioni dell'equazione (1.43), per cui al di sotto della temperatura di Curie esiste una magnetizzazione spontanea. Si noti che il modello *ha assunto* l'esistenza della magnetizzazione spontanea, mentre *ha previsto* l'esistenza di una temperatura di transizione al di sopra della quale tale magnetizzazione spontanea svanisce.

Dipendenza da T

Si vuole infine trovare la dipendenza di m_0 dalla temperatura. A tale scopo è necessario sviluppare $m_0 = \mathcal{B}_J(x)$ fino al termine in x^3 . Si ottiene allora:

$$m_0 \simeq x \frac{J+1}{3J} \left[1 - \frac{x^2}{30} \frac{(2J+1)^4 - 1}{(2J)^3(J+1)} \right] \quad (1.50)$$

Usando le (1.46), (1.42) e (1.49), si ottiene

$$x = m_0(T) \frac{3J}{J+1} \frac{T_c}{T} \quad (1.51)$$

Combinando le (1.50) e (1.51) si ottiene infine:

$$\left[m_0(T) \frac{T}{T_c} \right]^2 f(J) \simeq 1 - \frac{T}{T_c} \quad (1.52)$$

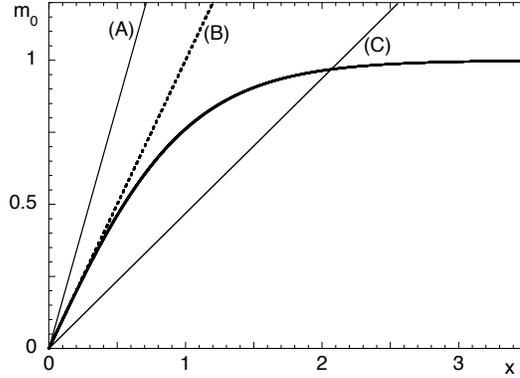


Figura 1.3: Soluzione grafica per la magnetizzazione spontanea: (A), non esiste soluzione, $T > T_c$; (B), inizia a esistere una soluzione, $T = T_c$; (C), soluzione con $m_0 > 0$, $T < T_c$.

da cui si evince che, in prossimità di T_c , $m_0 \sim \sqrt{T_c - T}$. Nella equazione (1.52) si è definito

$$f(J) = \left(\frac{3J}{J+1} \right)^2 \frac{(2J+1)^4 - 1}{30(2J)^3(J+1)} \quad (1.53)$$

Bibliografia

- [1] R. Marcon, *Proprietà elettromagnetiche della materia - Guida alle lezioni*, ed. CISU
- [2] C. Kittel, *Introduzione alla Fisica dello Stato Solido*, Casa Editrice Ambrosiana, 2008
- [3] N.W. Ashcroft, N. D. Mermin, *Solid State Physics*, HRW International Editions, 1981
- [4] R. Marcon, *Introduzione all'Elettromagnetismo - Volume II*, ed. CISU
- [5] B. D. Cullity, C. D. Graham, *Introduction to Magnetic Materials*, Ed. Wiley, IEEE Press