

Definizioni

Campo magnetico H è prodotto ogni volta che si ha movimento di cariche elettriche (Oersted 1819)

Magnetizzazione M risposta del materiale al campo magnetico: permanente o indotta (momento magnetico per unità di volume)

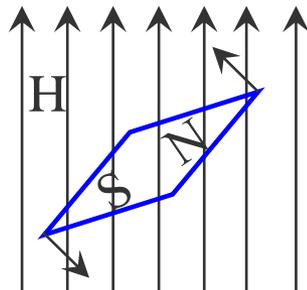
Induzione magnetica B Flusso di campo magnetico totale all'interno del materiale

Nel vuoto

$$\mathbf{B}_0 = \mu_0 \mathbf{H}$$

$$\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ NA}^{-2} (\text{T m A}^{-1})$$
$$\epsilon_0 \mu_0 = c^{-2}$$

Il campo magnetico è un campo vettoriale che interagisce con un momento di dipolo magnetico provocandone la torsione. L'energia di interazione è definita da



$$E = -\mu_0 \mathbf{m} \cdot \mathbf{H}$$

e la torsione come

$$\vec{\tau} = \mu_0 \vec{m} \wedge \vec{H}$$

Nel sistema CGS

$$B = H + 4\pi M$$

B in gauss

H in oersted

M in emu/cm³ (\equiv Oe)

Nel sistema SI

$$B = \mu_0 (H + M)$$

B in Tesla

H in Amp/metro

M in Amp/metro

Sorgente	Induzione magnetica (T)
Cervello	10^{-12}
Galassia	10^{-10}
Cuore	10^{-10}
Magnete permanente	$10^{-1} - 1$
Elettromagnete	1
Magnete superconduttore	1 - 20
Nucleo del Fe metallico	30
Nucleo di Ho metallico a 4.2K	740
Stelle nane bianche	$\leq 10^4$
Stelle a neutroni	10^8

Il problema delle unità di misura

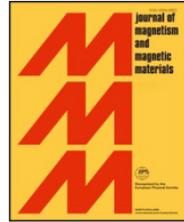
Journal of Magnetism and Magnetic Materials 518 (2021) 167414



Contents lists available at [ScienceDirect](https://www.sciencedirect.com)

Journal of Magnetism and Magnetic Materials

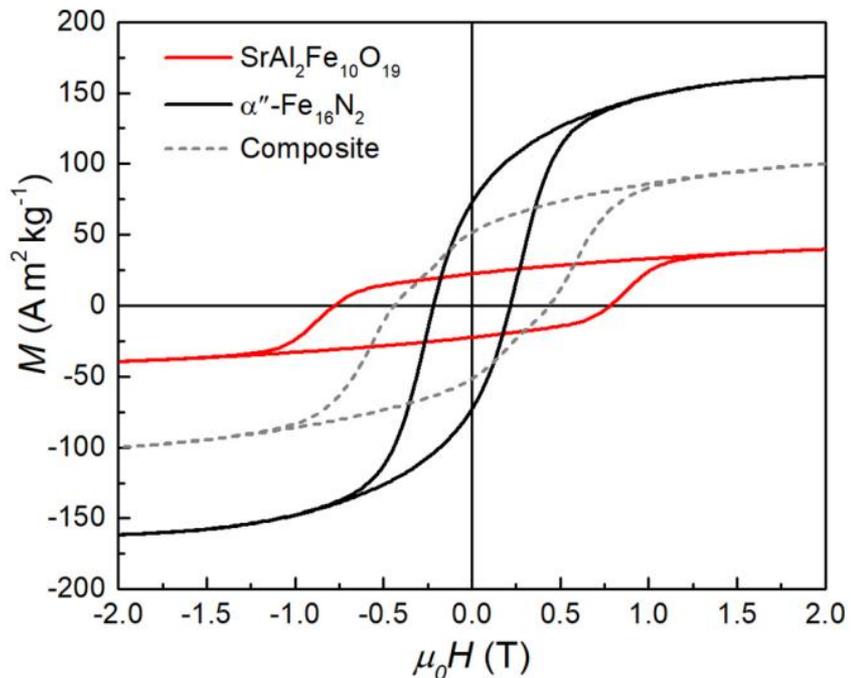
journal homepage: www.elsevier.com/locate/jmmm



Synthesis and magnetic properties of bulk α'' -Fe₁₆N₂/SrAl₂Fe₁₀O₁₉ composite magnets



Correct!



Il problema delle unità di misura



Contents lists available at ScienceDirect
Journal of Magnetism and Magnetic Materials
journal homepage: www.elsevier.com/locate/jmmm

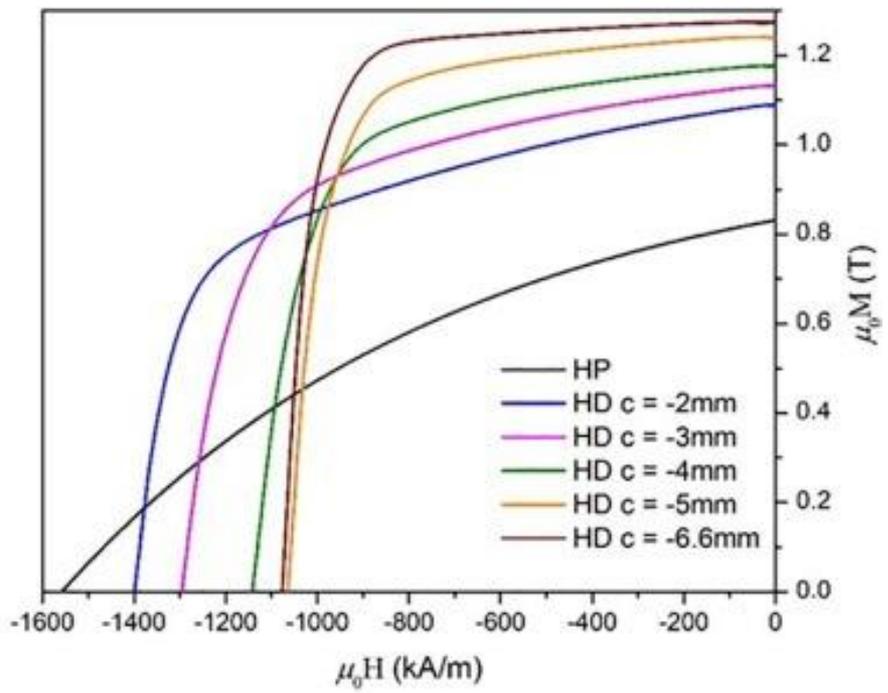


Research articles

Magnetic properties and microstructure evolution of hot-deformed Nd-Fe-B magnets produced by low-pressure spark-plasma sintering



Fail!



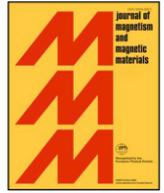
Il problema delle unità di misura



Contents lists available at [ScienceDirect](https://www.sciencedirect.com)

Journal of Magnetism and Magnetic Materials

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jmmm

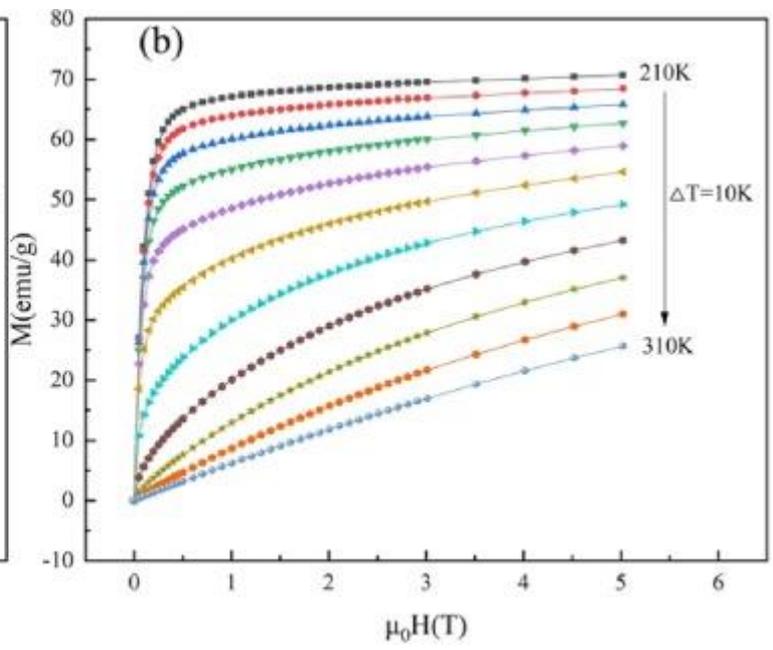
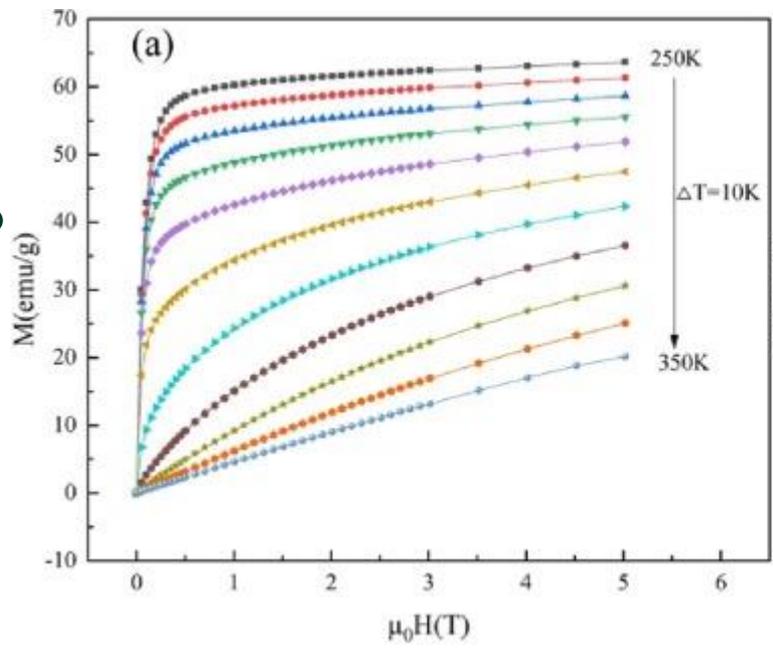


Research articles

Study on synthesis and magnetocaloric effect of room temperature refrigeration materials $\text{La}_{0.8-x}\text{Sr}_{0.2}\text{Sm}_x\text{MnO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.2$) by sol-gel method



Fail!



Il problema delle unità di misura

JOURNAL OF APPLIED PHYSICS

VOLUME 87, NUMBER 9

1 MAY 2000

Transport properties of $R_6Fe_{11}Al_3$ compounds (R=La,Nd)

Fangwei Wang,^{a)} Panlin Zhang, Bao-gen Shen, and Qiwei Yan
State Key Laboratory of Magnetism, Institute of Physics and Center for Condensed Matter, Chinese Academy of Sciences, P. O. Box 603, Beijing, 100080, China

Huayang Gong
Laboratory of Magnetic Materials, Wuhan Corporation of Steel and Iron, Wuhan, 430083, China

6044 J. Appl. Phys., Vol. 87, No. 9, 1 May 2000

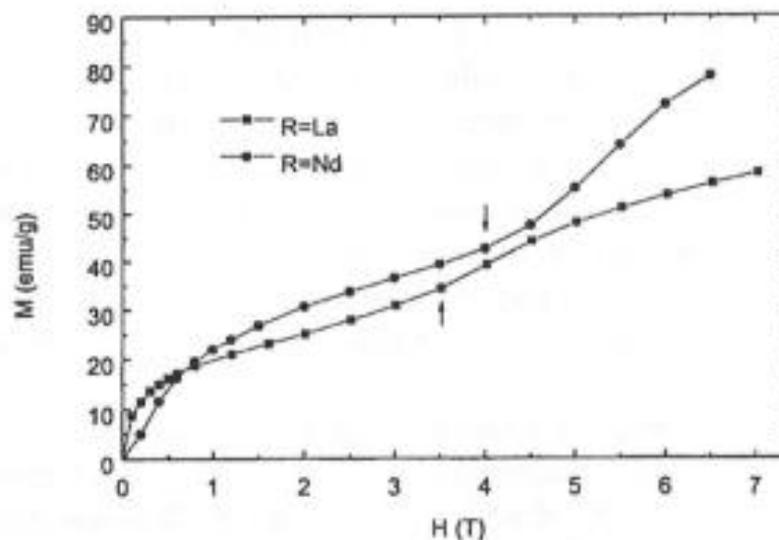
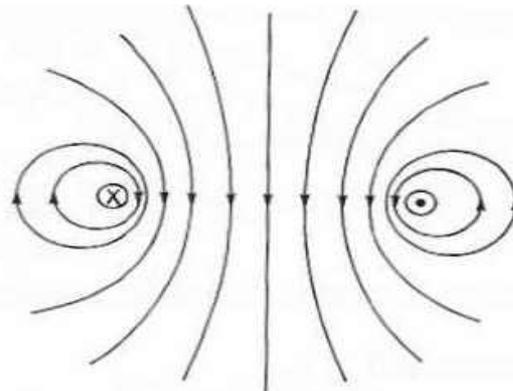


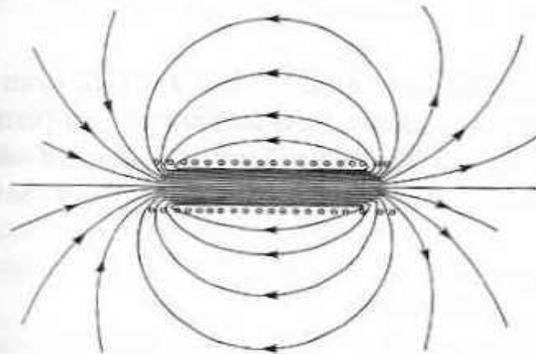
FIG. 2. Field dependence of magnetization of $R_6Fe_{11}Al_3$ (R=La, Nd) at 5 K.

Fail!

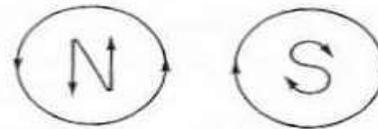
ESEMPI DI CAMPI MAGNETICI



Magnetic field lines around a single loop of current carrying conductor



Magnetic field lines around a solenoid



Convention for finding which end of a solenoid acts as a north pole (field source) and south pole (field sink)

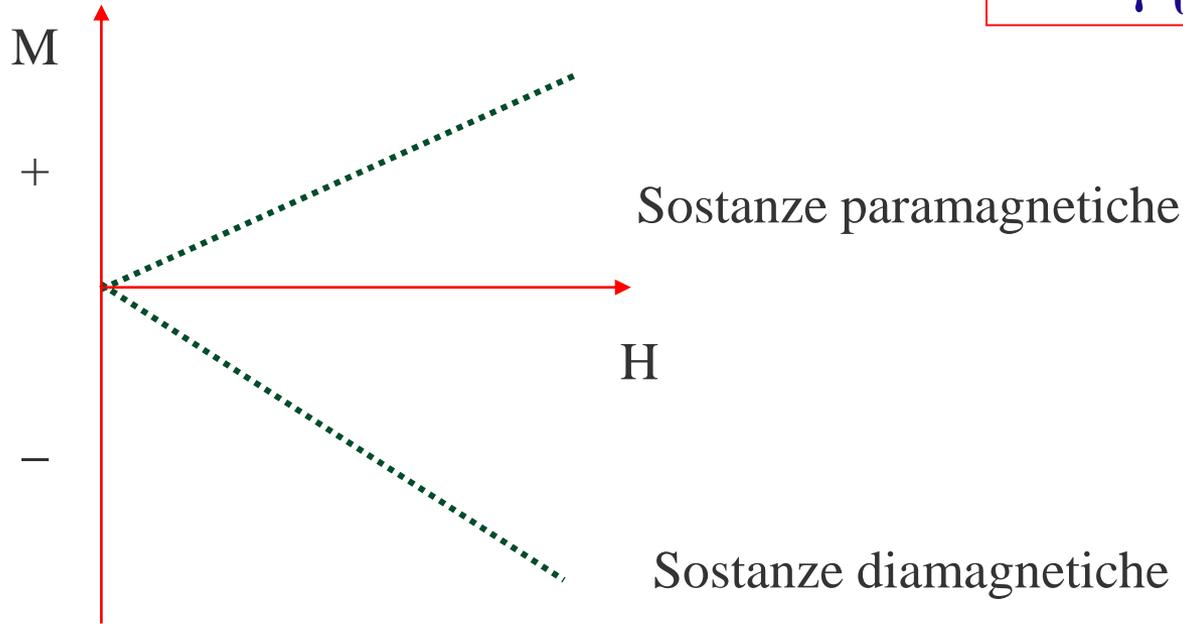
Fig. 1.3 Magnetic field lines around a solenoid.

$$\frac{B}{H} = \mu$$

permeabilità

$$\mu_r = \frac{\mu}{\mu_0}$$

Permeabilità relativa



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

Suscettività magnetica: risposta del materiale all'azione del campo magnetico

$$\mu_r = 1 + \chi$$

Esercizio 1

Determinare l'induzione magnetica del ferro.

Dati

$$H = 400 \text{ Amp/m}$$

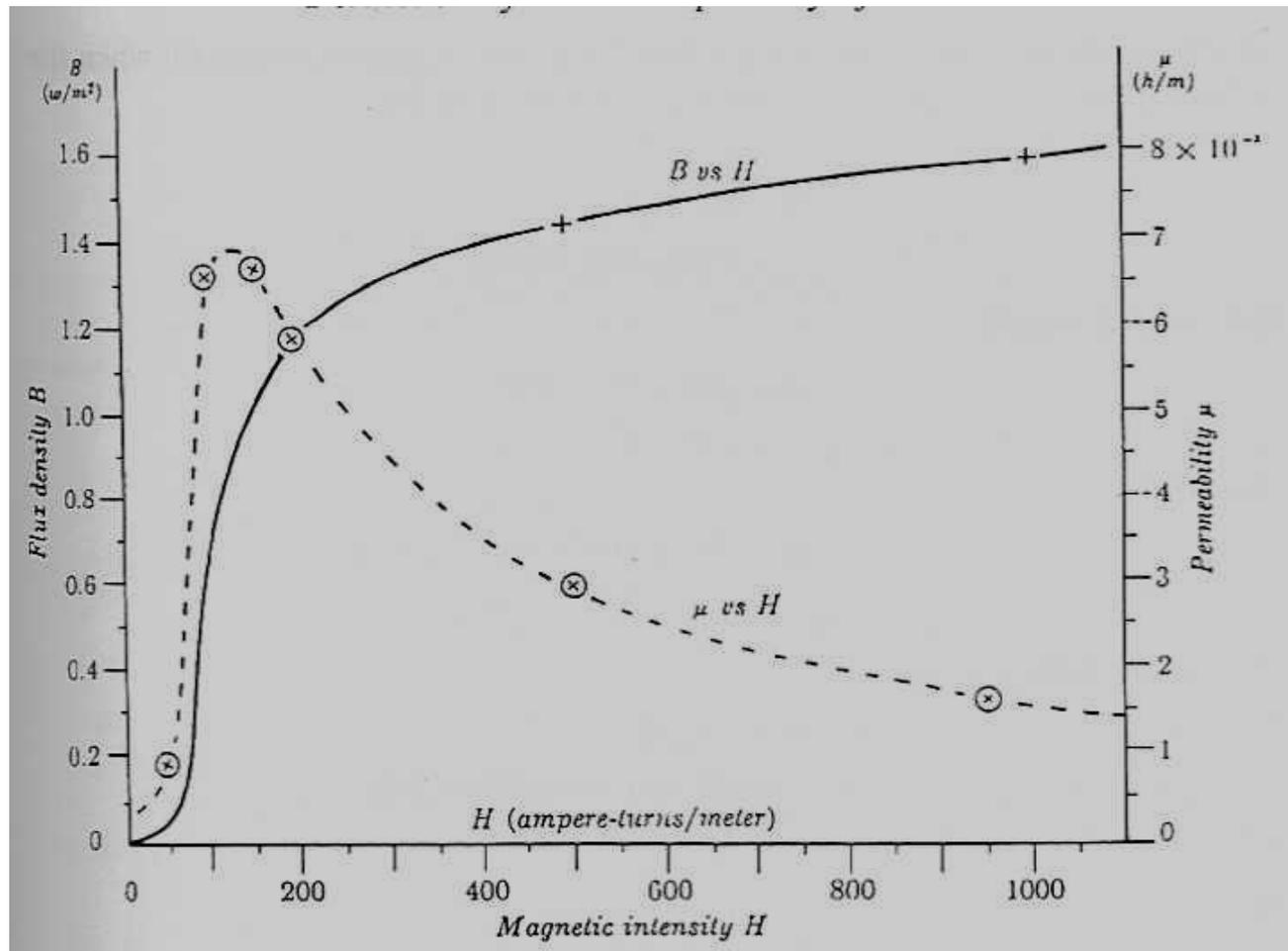
$$\mu_r = 3000$$

$$\mathbf{B} = \mu_0 (\mathbf{H} + \mathbf{M}) = \mu_0 \mu_r \mathbf{H}$$

$$\mathbf{B} = (4\pi \cdot 10^{-7}) (3000)(400) = 0.48 \cdot \pi = 1.51 \text{ T}$$

		Suscettività (χ)	Permeabilità (μ_r)
diamagneti	Bi	$-1.31 \cdot 10^{-6}$.99983
	Be	$-1.85 \cdot 10^{-6}$.99998
	Ag	$-2.02 \cdot 10^{-6}$.99997
	Cu	$-0.77 \cdot 10^{-6}$.99999
paramagneti	W	$6.18 \cdot 10^{-6}$	1.00008
	Al	$1.65 \cdot 10^{-6}$	1.00002
	Pt	$21.0 \cdot 10^{-6}$	1.00026
	Mn	$66.1 \cdot 10^{-6}$	1.00083
Ferromagneti	Ferrite M33		750
	Fe (99.8%)		3000
	supermalloy		1000000

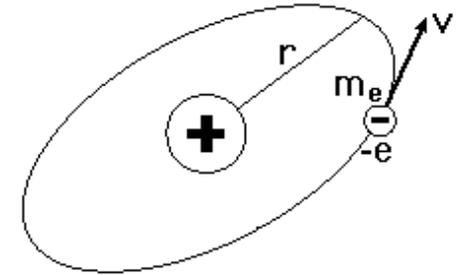
Nei sistemi magnetici ordinati la suscettività e la permeabilità non hanno valori costanti con il campo applicato.



Origine del momento magnetico:

1] momento magnetico orbitale

Il termine orbitale del momento magnetico atomico può essere ottenuto per analogia con una spira percorsa da corrente.



Per una spira

$$\vec{\mu} = I \cdot A$$

Per un elettrone

$$|\vec{\mu}| = I \cdot A = I \cdot \pi r^2 = -\frac{e\omega}{2\pi} \cdot \pi r^2 = \frac{1}{2}|e|\omega r^2$$

Il momento angolare vale

$$l = m_e \omega r^2$$

Relazione tra momento magnetico e momento angolare:

$$\vec{\mu} = -\frac{|e|\hbar}{2m_e} \vec{l}$$

Ma la meccanica quantistica...

$$|\vec{l}| = \sqrt{l(l+1)}\hbar$$

Modulo del momento angolare orbitale

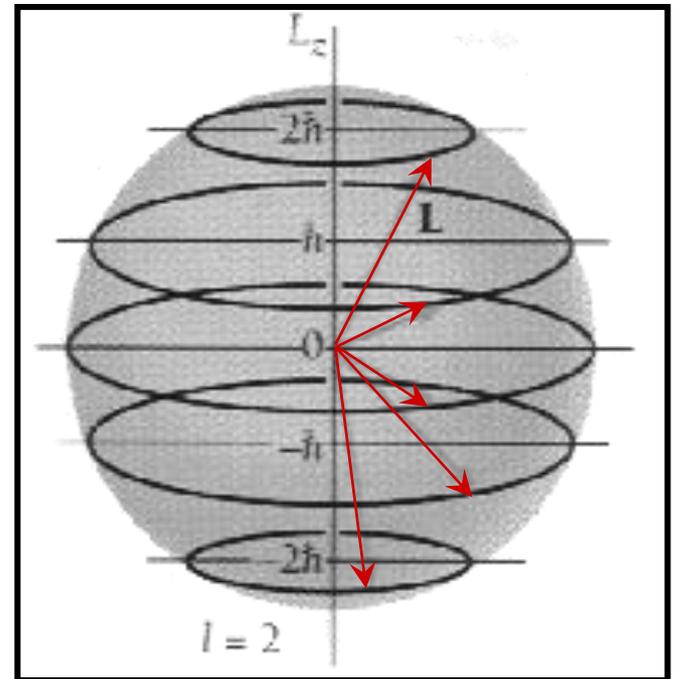
$$|\vec{l}_z| = m_l \hbar$$

Componente lungo z del momento angolare orbitale

Principio di Heisenberg

$$m_l = -l, -l+1, \dots, l-1, l$$

Quantizzazione spaziale del momento angolare orbitale



Momento magnetico angolare

$$|\vec{\mu}_l| = \frac{e}{2m_e} \sqrt{l(l+1)} \hbar$$

La componente lungo z sarà data da

$$|\vec{\mu}_l^z| = \frac{e}{2m_e} m_l \hbar$$

Origine del momento magnetico:

2] momento magnetico di spin

L' elettrone possiede un momento angolare intrinseco (spin).

(1922) Stern e Gerlach experiment

(1924) Uhlenbeck e Goudsmit proposal

(1927) Dirac theory

$$|\vec{s}| = \sqrt{s(s+1)}\hbar = \sqrt{\frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right)}\hbar = \sqrt{3}\frac{\hbar}{2}$$

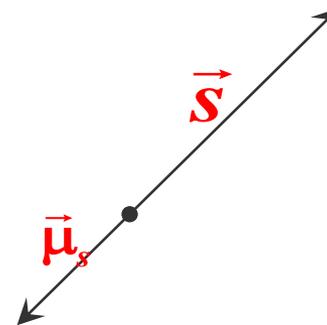
Modulo del momento
angolare di spin

$$|\vec{s}_z| = m_s \hbar = \pm \frac{\hbar}{2} \Rightarrow m_s = \pm \frac{1}{2}$$

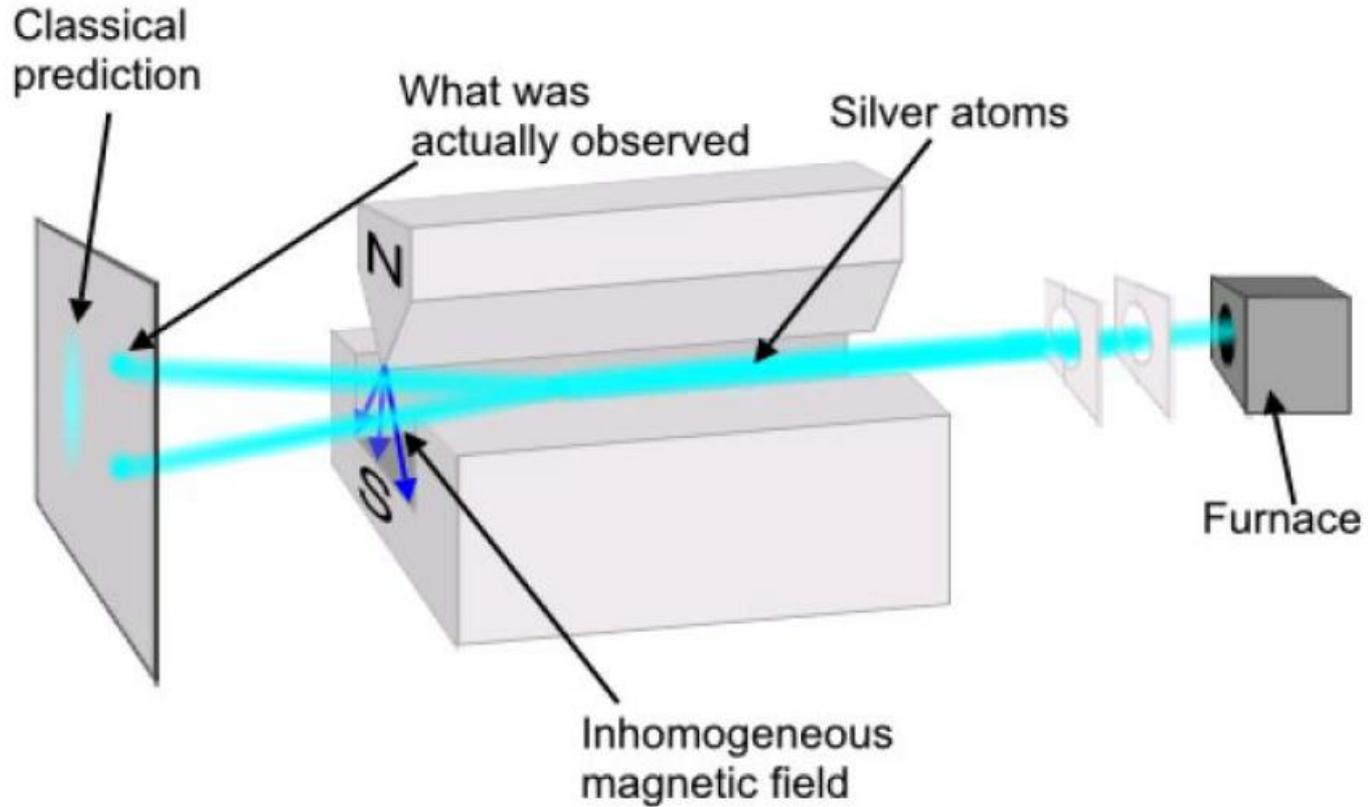
Componente lungo z
del momento di spin

Principio di
Heisenberg

$$\vec{\mu}_s = -\frac{e}{m_e} \vec{s}$$



L'esperimento di Stern e Gerlach



Il modulo del momento magnetico lungo z del momento angolare di spin viene preso come unità di misura del momento magnetico

$$\frac{e \hbar}{m_e 2} = \mu_B = 0.927 \cdot 10^{-20} \text{ erg / Oe}$$

$$\mu_B = 9.27 \cdot 10^{-24} \text{ J / T}$$

$$\mu_B = 9.27 \cdot 10^{-24} \text{ Amp} \cdot \text{m}^2$$

Magnetone di Bohr

Valore assoluto del momento magnetico di spin

$$\vec{\mu}_s = -\frac{e}{m_e} \vec{s} \Rightarrow |\mu_s| = \frac{e}{m_e} \sqrt{3} \frac{\hbar}{2} = \sqrt{3} \mu_B$$

Accoppiamento di Russell-Saunders

Sistema monoelettronico: Interazione tra il momento angolare orbitale e di spin dell'elettrone

—————→ INTERAZIONE SPIN-ORBITA

Sistema polielettronico:
tre possibili tipi di interazioni

Interazione spin-orbita

$$a_{ij} \vec{l}_i \cdot \vec{s}_j \quad a_{ii} \vec{l}_i \cdot \vec{s}_i$$

Interazione orbita-orbita

$$b_{ij} \vec{l}_i \cdot \vec{l}_j$$

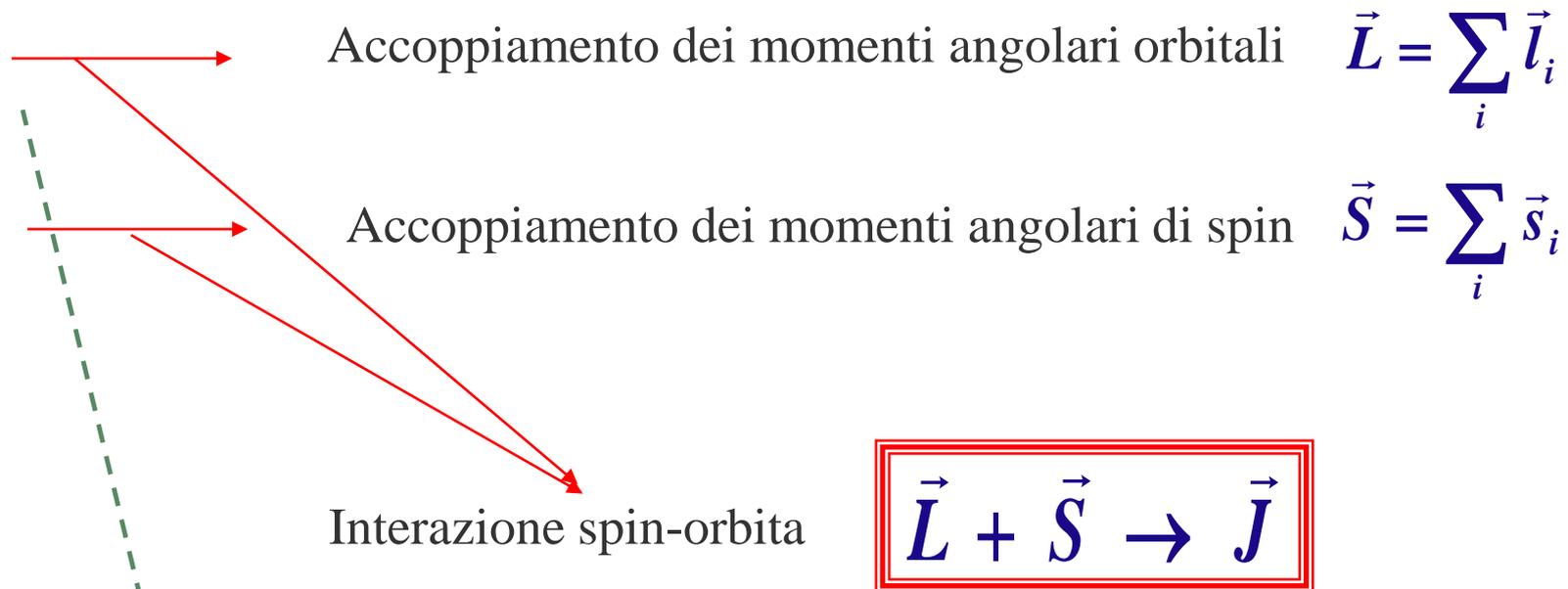
Interazione spin-spin

$$c_{ij} \vec{s}_i \cdot \vec{s}_j$$

Ordine di interazione

$$b_{i,j} \rangle a_{i,i}, a_{i,j}$$

$$c_{i,j} \rangle a_{i,i}, a_{i,j}$$



Negli atomi pesanti (Attinidi) esiste un forte accoppiamento tra il momento angolare di spin e orbitale dello stesso elettrone che dà origine al momento angolare orbitale totale j . Viene chiamato Accoppiamento j - j .

$$|\vec{L}| = \sqrt{L(L+1)}\hbar$$

$$|\vec{S}| = \sqrt{S(S+1)}\hbar$$

$$|\vec{J}| = \sqrt{J(J+1)}\hbar$$

e le proiezioni lungo una data direzione (z)

$$L_z = M_L \hbar$$

$$S_z = M_S \hbar$$

$$M_L = \sum_i m_{li}$$

$\left. \begin{array}{c} L \\ \\ -L \end{array} \right\}$

$$M_S = \sum_i m_{si}$$

$\left. \begin{array}{c} S \\ \\ -S \end{array} \right\}$

Esempi di addizione vettoriale

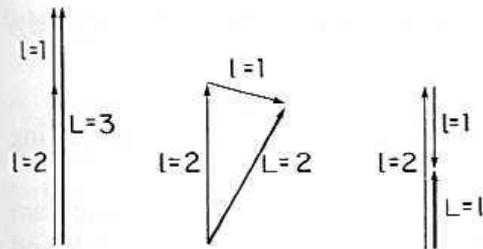
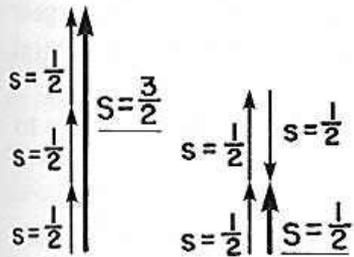
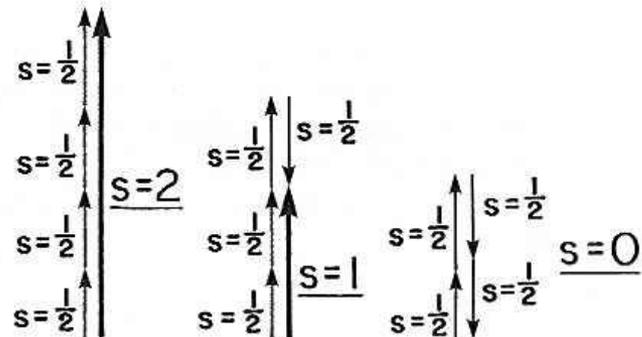


Fig. 10.12 Vector addition of the orbital angular momentum in a two-electron system.



(a)



(b)

Fig. 10.13 Vector addition of electron spins for: (a) a three-electron system; and (b) a four-electron system.

Diversi sono i possibili valori di L e S a seconda delle possibili interazioni

Stato fondamentale: Regole di Hund

1. Somma spin elettronici per dare il massimo valore di S

2. Somma dei momenti orbitali per dare il massimo valore di L

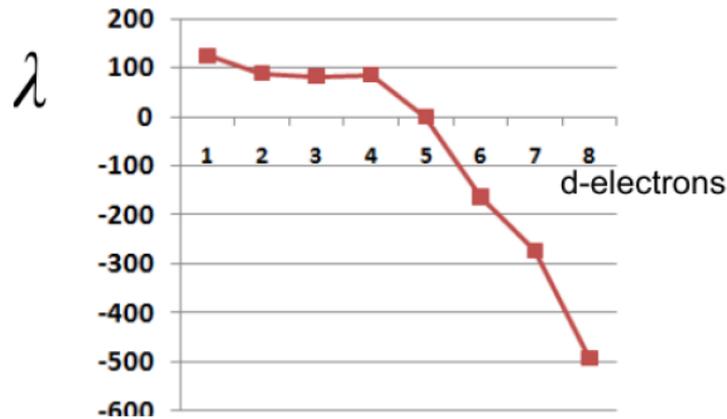
Es: $\text{Co}^{2+} (3d^7)$



m_s	$\pm 1/2$	$\pm 1/2$	$+ 1/2$	$+ 1/2$	$+ 1/2$	$S =$	$\frac{3}{2}$
-------	-----------	-----------	---------	---------	---------	-------	---------------

m_l	-2	-1	0	1	2	$L =$	3
-------	------	------	-----	-----	-----	-------	-----

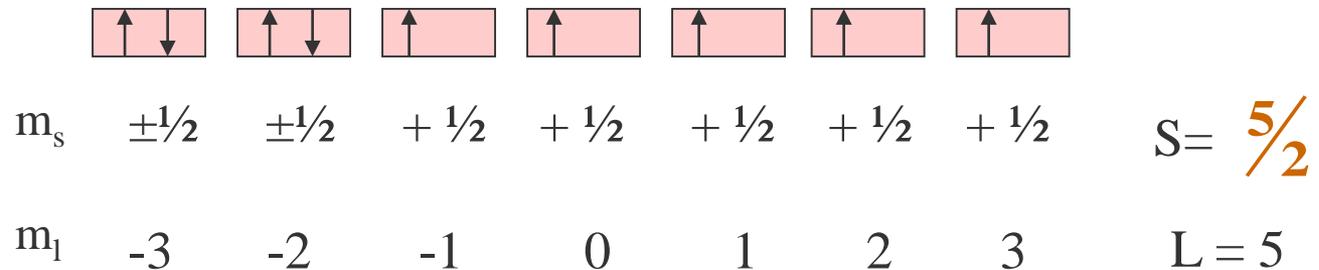
Il valore del numero quantico J corrispondente allo stato fondamentale (stato a più bassa energia) risulterà legato alla costante λ



$\lambda > 0$
guscio riempito meno di metà
 $J = L - S$

$\lambda < 0$
guscio riempito più di metà
 $J = L + S$

Es: $\text{Ho}^{3+} (4f^9)$



Chimica Fisica Materiali Magnetici $J = L + S = 15/2$

I corrispondenti momenti magnetici saranno:

$$\vec{\mu}_S = -\frac{|e|\hbar}{m_e} \vec{S}$$

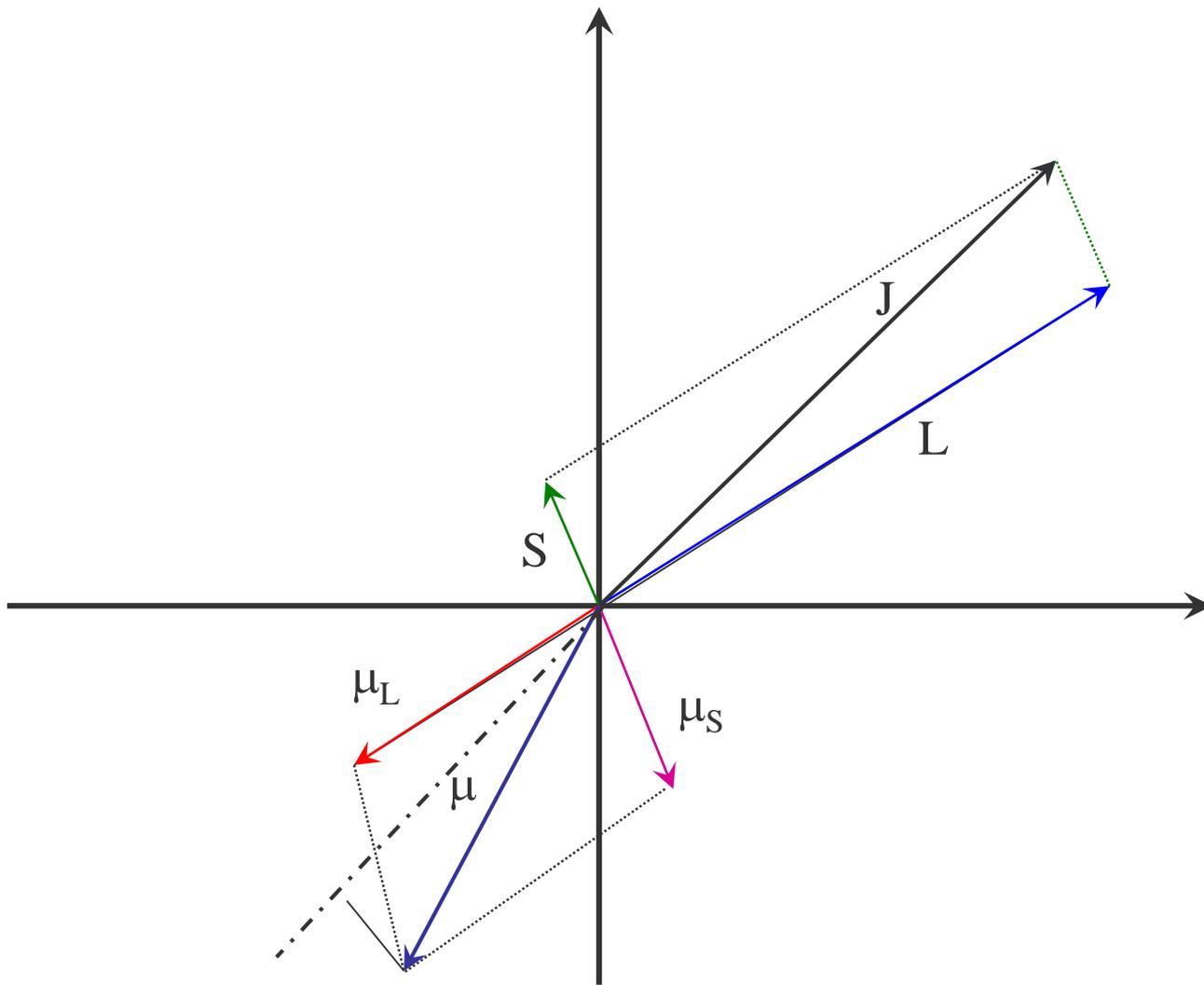
$$\vec{\mu}_L = -\frac{|e|\hbar}{2m_e} \vec{L}$$

E il momento magnetico totale

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_L + \vec{\mu}_S$$



$$\vec{\mu} = -\frac{|e|\hbar}{m_e} \vec{S} - \frac{|e|\hbar}{2m_e} \vec{L} = -\frac{|e|\hbar}{2m_e} (\vec{L} + 2\vec{S})$$



Il momento magnetico totale non giace lungo J ma ha una precessione attorno a J

$$\mu = \mu_J + \mu'$$

Regole di composizione vettoriale

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

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

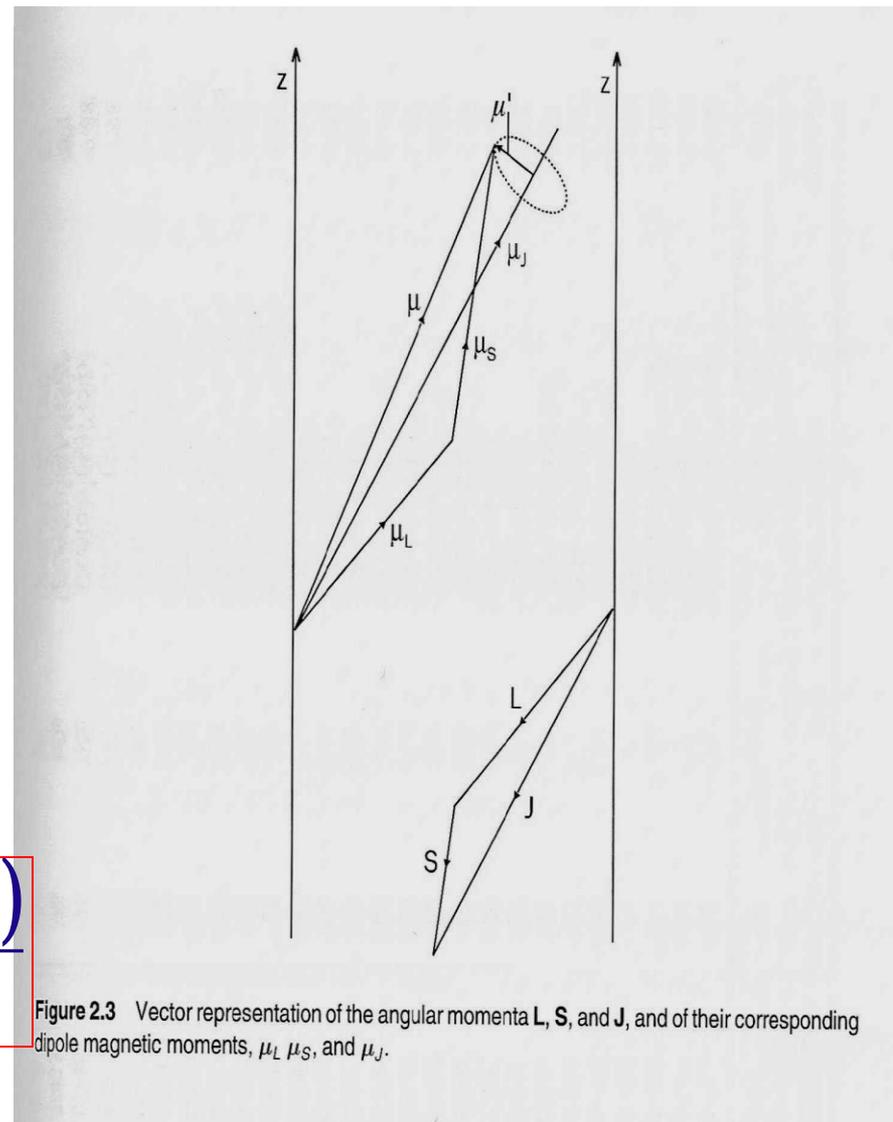


Figure 2.3 Vector representation of the angular momenta L , S , and J , and of their corresponding dipole magnetic moments, μ_L , μ_S , and μ_J .

Il valore del momento magnetico dipenderà dal numero di elettroni.

Un guscio elettronico pieno non contribuirà al momento magnetico.



$$\left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} \begin{array}{l} L = 0 \\ S = 0 \\ J = 0 \end{array}$$

In presenza di campo magnetico gli elettroni saranno perturbati dal campo: Diamagnetismo

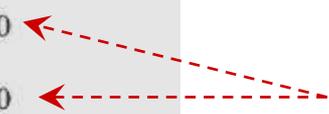
Table 2.11 Properties of the 3⁺ rare earth ions^a

Z	4f ⁿ	3 ⁺ Ion		L	S	J	g	(g - 1) ² J(J + 1)	Δ ₀ (cm ⁻¹)
57	0	La	Ce ⁴⁺	0	0	0	0	0	
58	1	Ce		3	$\frac{1}{2}$	$\frac{5}{2}$	$\frac{6}{7}$	0.18	2200
59	2	Pr		5	1	4	$\frac{4}{5}$	0.80	2150
60	3	Nd		6	$\frac{3}{2}$	$\frac{9}{2}$	$\frac{8}{11}$	1.84	1900
61	4	Pm		6	2	4	$\frac{3}{5}$	3.20	1600
62	5	Sm		5	$\frac{5}{2}$	$\frac{5}{2}$	$\frac{2}{7}$	4.46	1000
63	6	Eu		3	3	0	—	0	350
64	7	Gd	Eu ²⁺	0	$\frac{7}{2}$	$\frac{7}{2}$	2	15.75	—
65	8	Tb		3	3	6	$\frac{3}{2}$	10.50	2000
66	9	Dy		5	$\frac{5}{2}$	$\frac{15}{2}$	$\frac{4}{3}$	7.08	3300
67	10	Ho		6	2	8	$\frac{5}{4}$	4.50	5200
68	11	Er		6	$\frac{3}{2}$	$\frac{15}{2}$	$\frac{6}{5}$	2.55	6500
69	12	Tm		5	1	6	$\frac{7}{6}$	1.17	8300*

*³H₄ is lower at 5900 cm⁻¹.

^a In this table g is Lande's factor and Δ₀ is the spin-orbit splitting to the next J level.

Source: Reprinted from R. J. Elliott, in *Magnetic Properties of Rare Earth Metals*, R. J. Elliott, Ed., Plenum Press, London, 1972, p. 2.



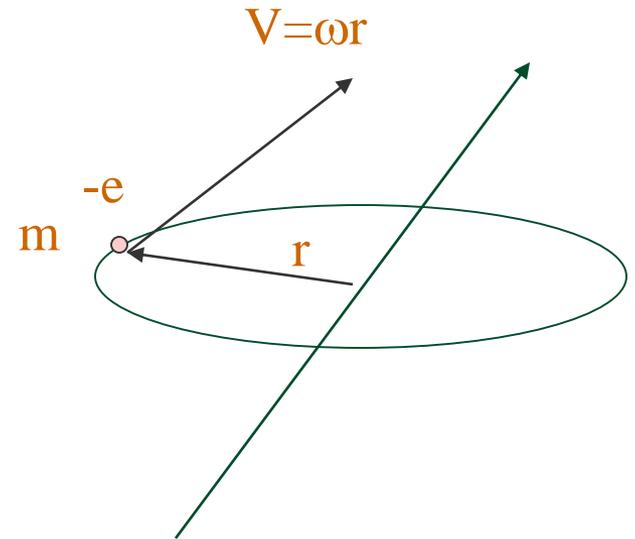
Diamagnetismo

Qualunque guscio elettronico di qualunque tipo fornisce una risposta in presenza di campo magnetico.

1. Origini del diamagnetismo

Forza centrifuga di un elettrone in orbita circolare

$$|\vec{F}| = m \omega^2 r$$



Applicazione di campo magnetico H

$$\vec{F} = e \vec{v} \times \vec{H} \longrightarrow \Delta \omega$$

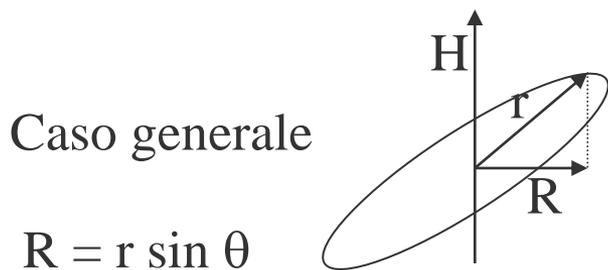
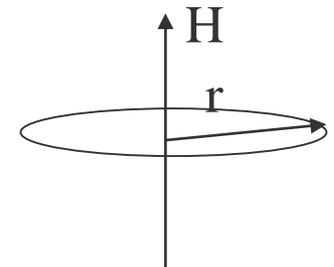
$$m(\omega + \Delta\omega)^2 r = m\omega^2 r + |e|\omega r H \longrightarrow \Delta\omega = \frac{|e|H}{2m}$$

$$I = v \cdot |e| = \frac{|e|\omega}{2\pi} \longrightarrow \mu = IA = \pi r^2 \cdot \frac{|e|\omega}{2\pi} = \frac{1}{2}|e|\omega r^2$$

$$\Delta\mu = -\frac{1}{2}|e|\Delta\omega r^2 = -\frac{e^2 r^2}{4m_e} H$$



$$\Delta\omega = 0$$



$$\langle R^2 \rangle = \left(\frac{2}{3}\right)r^2$$

$$\Delta\vec{\mu} = -\frac{e^2 r^2}{6m} \vec{H}$$

Per Z elettroni

$$\Delta \vec{\mu} = - \frac{Ze^2 r^2}{6m} \vec{H}$$

Ponendo infine

$$\Delta \mu = \chi H$$



$$\chi = - \frac{Ze^2 r^2}{6m}$$

La risposta di un qualunque guscio elettronico al campo magnetico è negativa !



Poiché R^2 non dipende da T la suscettività diamagnetica è indipendente dalla temperatura

Classificazione delle sostanze diamagnetiche

1. Atomo isolato

elemento	Carica	Raggio atomico	$-\chi_a \cdot 10^6$ (c.g.s.) oss.	$-\chi_a \cdot 10^6$ (c.g.s.) cal.
He	2	1.29	1.9	1.85
Ne	10	1.60	6.7	5.7
Ar	18	1.92	19.0	18.9
Kr	36	1.98	28.0	31.7
Hg (vapore)	80	1.54	77	84

Diversi atomi hanno suscettività magnetiche negative

2. Ioni con struttura gas raro

No elettroni spaiati \longrightarrow Momento risultante nullo \longrightarrow Diamagnetismo

Addittività

$$\chi_{\text{NaCl}} = \chi_{\text{Na}^+} + \chi_{\text{Cl}^-}$$

3. Diamagnetismo di ioni paramagnetici

Anche ioni paramagnetici possiedono componente diamagnetica

Ioni dei metalli di transizione del gruppo del ferro
($\chi \cong -10 \cdot 10^{-6}$)

Ioni dei lantanidi. La suscettività diminuisce all'aumentare del numero atomico
($-20 \cdot 10^{-6}$ La ___ $-10 \cdot 10^{-6}$ Lu)

4. Diamagnetismo di molecole

Diamagnetismo è una legge addittiva che deve tenere conto della struttura della molecola

$$\chi_m = \sum_i n_i \chi_i + \lambda$$

Numero atomi

Suscettività atomica dell'atomo

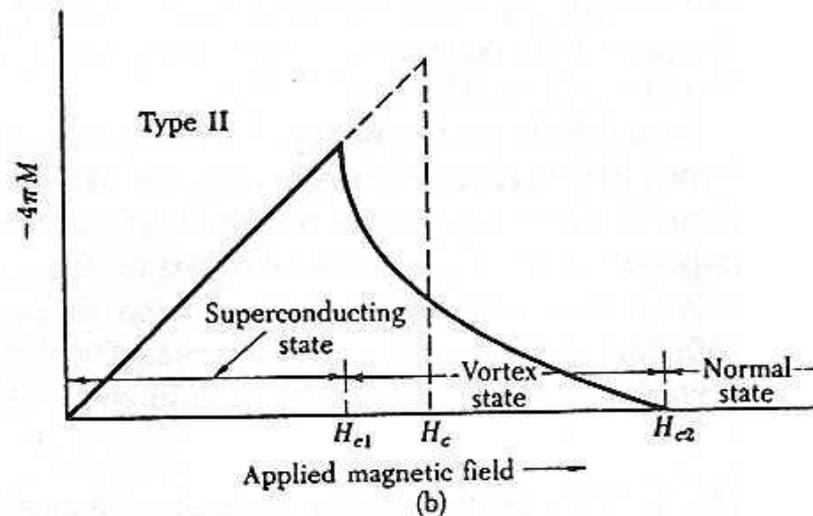
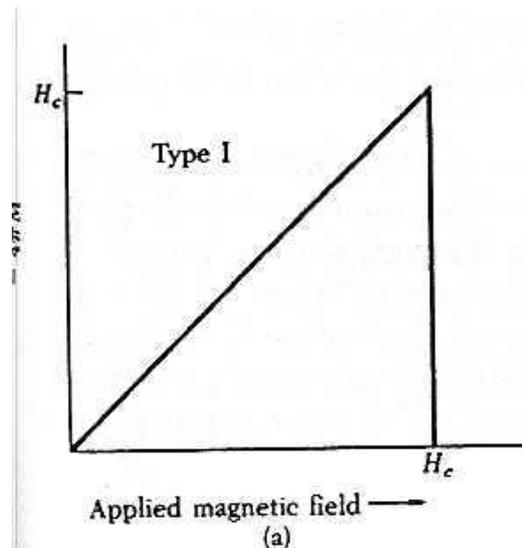
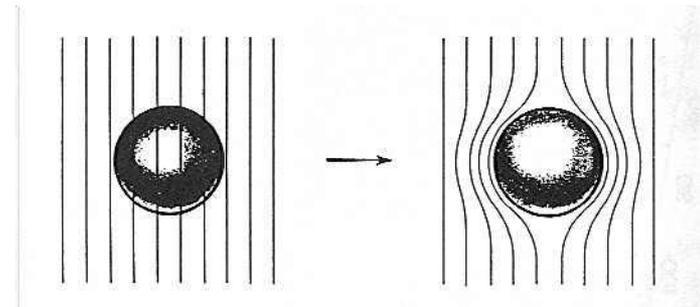
Parametro che tiene conto delle particolarità della molecola

Particolarità	Suscettività 10^6
C=C	+5.45
C≡C	+0.8
N=N	+1.85
Due legami C=	+10.2
Anello benzenico	-1.4
Anello piridinico	+0.5
Anello esametilenico	+3.1
-C≡N	+0.8
-C=C-C=C-	+10.6

Un esempio particolare di diamagnetismo è nella superconduttività

Effetto Meissner-Ochsenfeld

$$B = \mu_0 (H + M) = 0$$
$$\Rightarrow M = -H$$



$$\chi = -1$$
$$\Rightarrow \mu = 0$$

Paramagnetismo

Calcoliamo adesso il caso del momento magnetico di un insieme di atomi

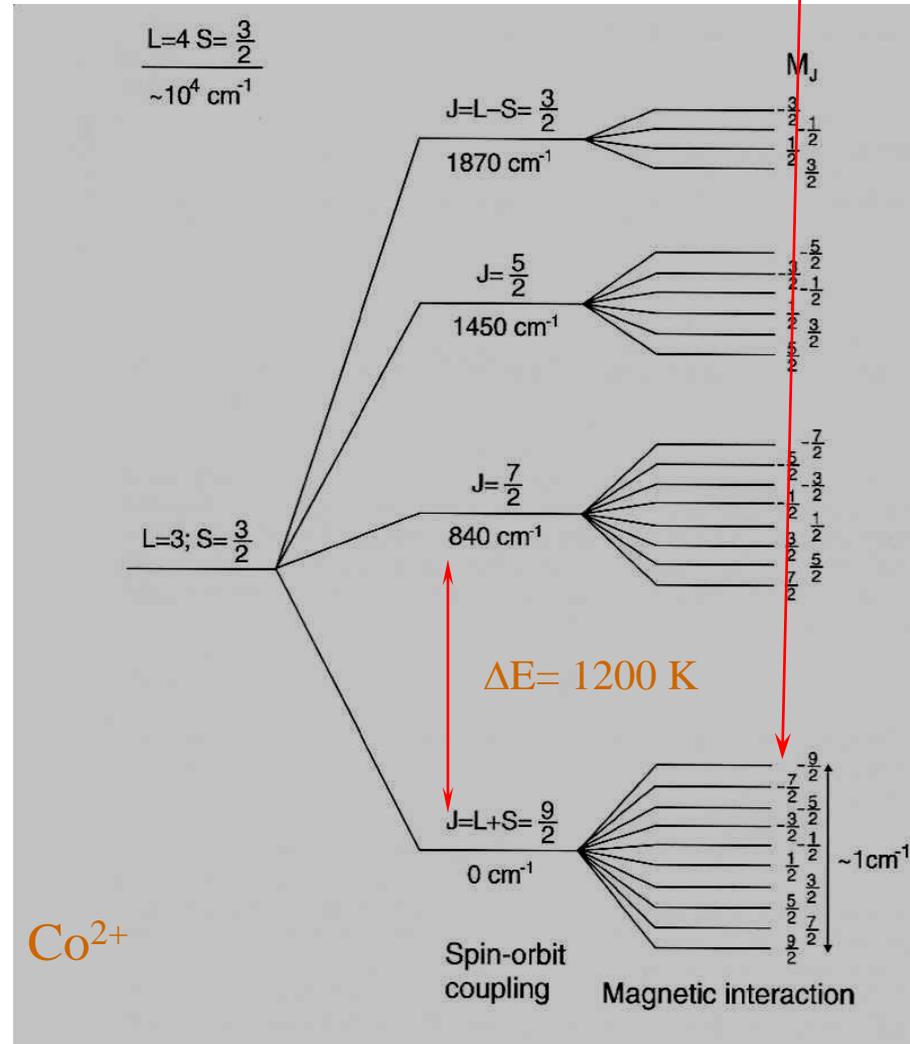
L'energia magnetica di un atomo in presenza di campo magnetico è:

$$E_{M_J} = -\vec{\mu}_J \cdot \vec{H}$$

Ogni livello energetico J viene spittato in 2J+1 sottolivelli definiti dal numero quantico M_J

Per $B = 1$ T questa energia è dell'ordine di 10^{-4} eV, mentre l'energia termica a T ambiente è dell'ordine di 0.025 eV.

Come verranno occupati i sottolivelli?



M_J

TEORIA CLASSICA DEL PARAMAGNETISMO

L'energia termica tende a disporre i momenti in maniera casuale. In un sistema paramagnetico si ipotizza che i vari momenti non interagiscano tra loro (Langevin)

L'energia del singolo momento μ sarà data da

$$E_J = -\vec{\mu} \cdot \vec{H} = -\mu H \cos \theta$$

con θ variabile continua

Statistica di Boltzmann

$$P(\theta) = \exp\left(\frac{\mu H \cos \theta}{kT}\right)$$

In un elemento di volume $d\tau = 2\pi \sin\theta d\theta$ si ha

$$n(\theta)d\theta = 2\pi n_0 \exp\left(\frac{\mu H \cos \theta}{kT}\right) \sin \theta d\theta$$

n_0 è un fattore di proporzionalità

La densità totale N (numero di momenti per unità di volume) dei momenti sarà

$$N = \int_0^{\pi} n(\theta) d\theta = 2\pi n_0 \int_0^{\pi} \exp\left(\frac{\mu H \cos \theta}{kT}\right) \sin \theta d\theta$$

Da cui ricaviamo il fattore di proporzionalità

$$n_0 = \frac{N}{2\pi \int_0^{\pi} \exp\left(\frac{\mu H \cos \theta}{kT}\right) \sin \theta d\theta}$$

La magnetizzazione totale sarà

$$M = \int_0^{\pi} \mu \cos \theta n(\theta) d\theta$$



$$M = 2\pi n_0 \mu \int_0^{\pi} \cos \theta \exp\left(\frac{\mu H \cos \theta}{kT}\right) \sin \theta d\theta$$

Arriveremo quindi a

$$M = \frac{N\mu \int_0^\pi \cos \theta \sin \theta \exp\left(\frac{\mu H \cos \theta}{kT}\right) d\theta}{\int_0^\pi \sin \theta \exp\left(\frac{\mu H \cos \theta}{kT}\right) d\theta}$$

Con un opportuno
cambio di coordinate

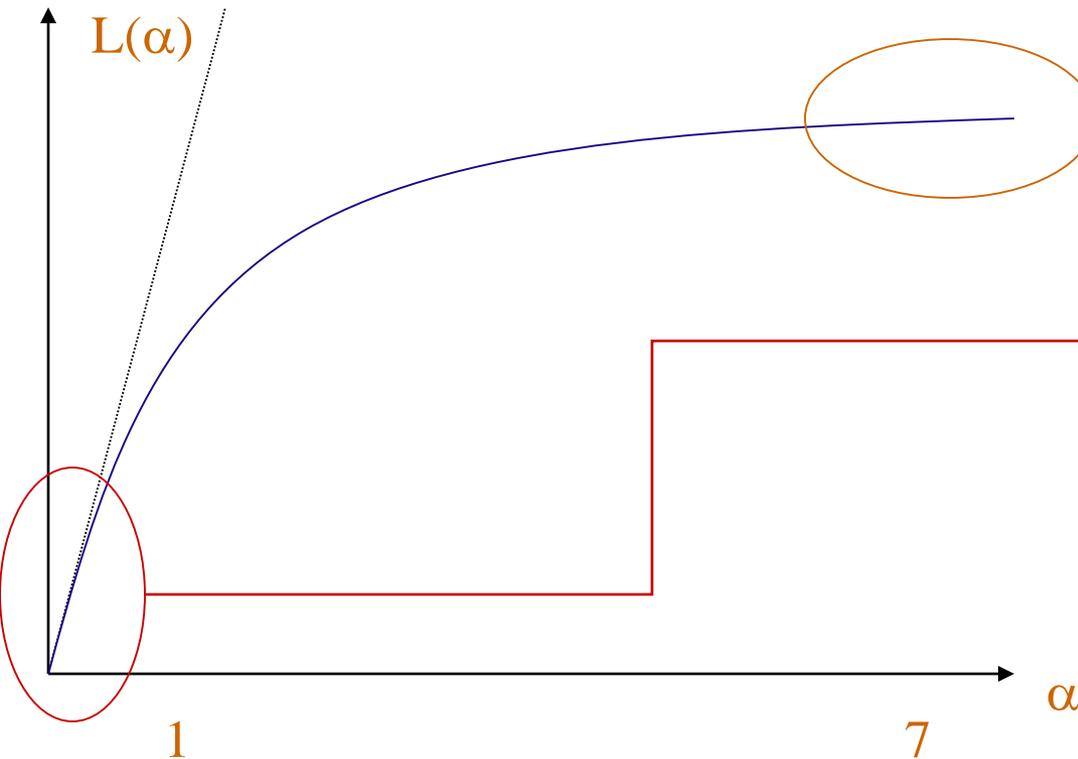
$$\frac{\mu H}{kT} = \alpha$$
$$\cos \theta = x$$

$$M = N\mu \frac{\int_{-1}^{-1} e^{\alpha x} x dx}{\int_{-1}^1 e^{\alpha x} dx}$$

$$M = N\mu \left(\coth \alpha - \frac{1}{\alpha} \right) = N\mu L(\alpha)$$

$$L(\alpha) = \left(\coth \alpha - \frac{1}{\alpha} \right)$$

$L(\alpha)$ è la funzione di Langevin



Per $\alpha \rightarrow \infty$ $L(\alpha) \rightarrow 1$
 $M \rightarrow N\mu$

A temperatura ambiente
 $\alpha = 10^{-3}$
 (siamo vicini all'origine!)

$$L(\alpha) \cong \frac{\alpha}{3} + \dots \Rightarrow$$

$$\Rightarrow M = N \frac{\mu^2 H}{3kT}$$

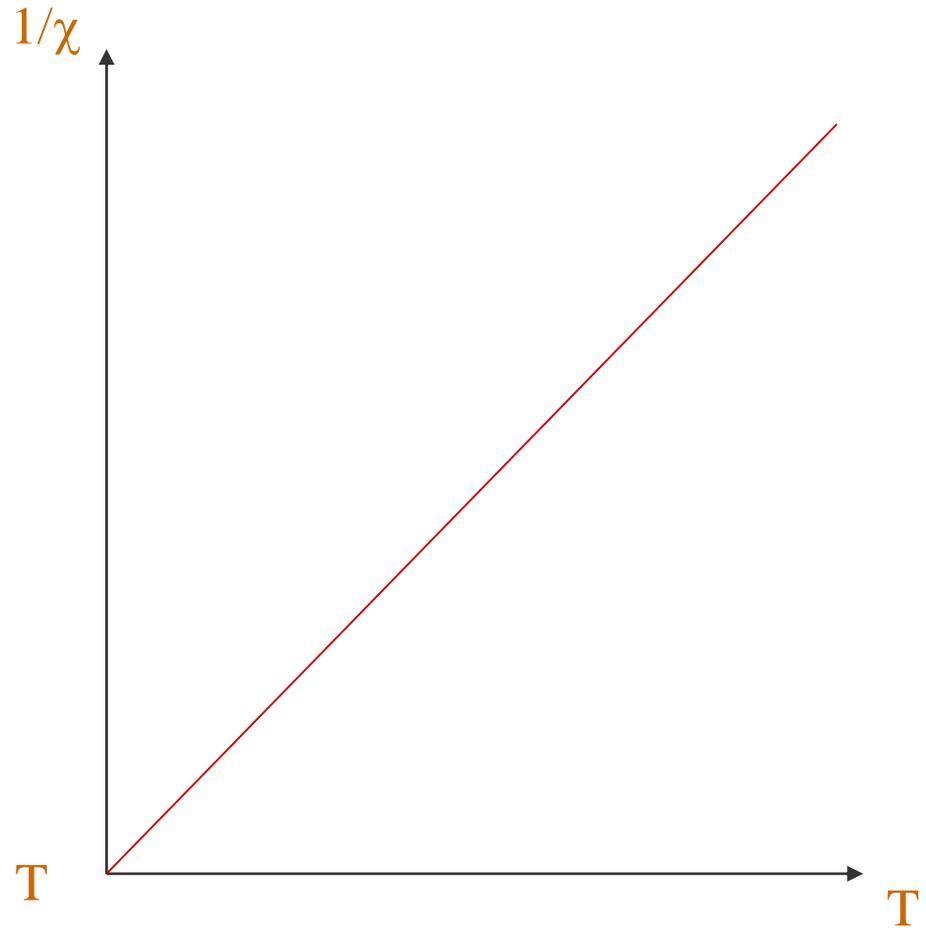
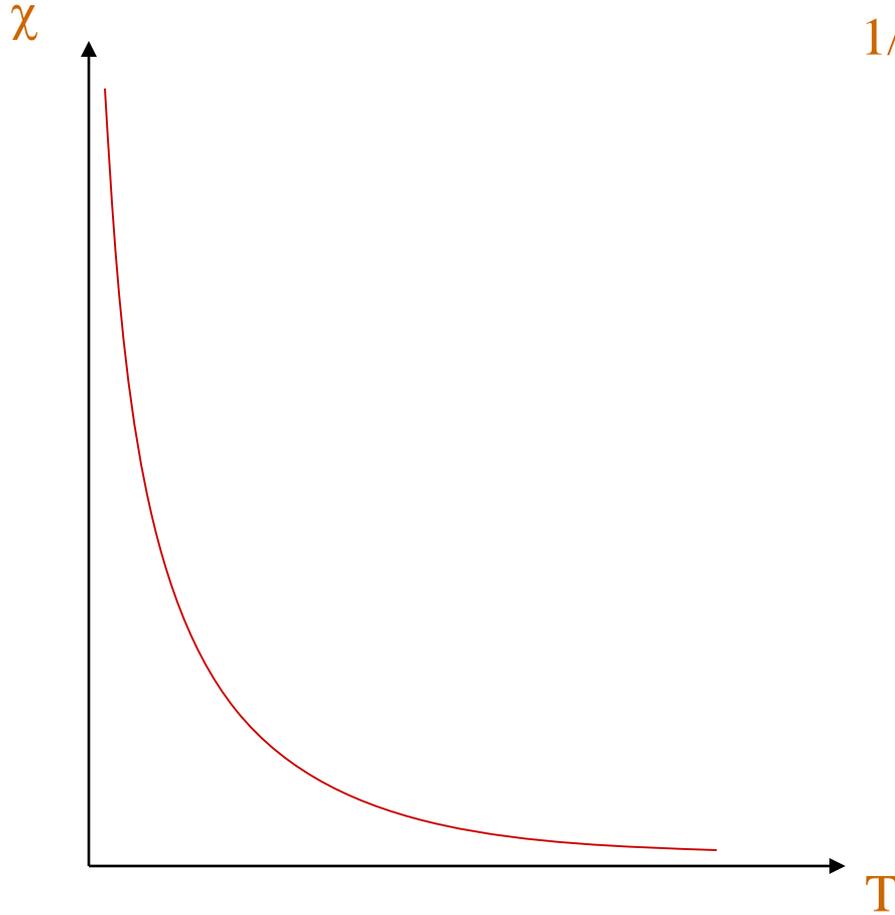
Dalla relazione

$$M = \chi H$$



$$\chi = \frac{N\mu^2}{3kT}$$

Legge di Curie



TEORIA QUANTISTICA DEL PARAMAGNETISMO

L'approccio precedente si basa sull'ipotesi che ciascun momento atomico possa orientarsi in una qualunque direzione.

Ciò non è vero: meccanica quantistica → orientazioni discrete !

Per un atomo con momento angolare totale J , la proiezione lungo l'asse z di μ_J sarà

$$\mu_J^z = g M_J \mu_B$$

proiezione media sarà

$$\langle \mu_J^z \rangle = g \mu_B \sum_{M_J} M_J P(M_J)$$

$$P(M_J) = \frac{\exp\left(\frac{M_J g \mu_B H}{kT}\right)}{\sum_{M_J=-J}^J \exp\left(\frac{M_J g \mu_B H}{kT}\right)}$$

introducendo l'equazione di Boltzmann

$$\langle \mu_J^z \rangle = g \mu_B \frac{\sum_{M_J=-J}^J M_J \exp\left(\frac{M_J g \mu_B H}{kT}\right)}{\sum_{M_J=-J}^J \exp\left(\frac{M_J g \mu_B H}{kT}\right)} \quad \Rightarrow \quad M = N g \mu_B \frac{\sum_{M_J} M_J \exp\left(\frac{M_J g \mu_B H}{kT}\right)}{\sum_{M_J} \exp\left(\frac{M_J g \mu_B H}{kT}\right)}$$

Ponendo $\alpha = \frac{g\mu_B JH}{kT}$ e $y = \sum_{M_J} \exp(\alpha M_J/J) \longrightarrow \langle \mu_J^z \rangle = g\mu_B J \frac{dy/d\alpha}{y}$

$$\langle \mu_J^z \rangle = g\mu_B J \frac{\sum_{M_J} \binom{M_J}{J} \exp(\alpha M_J/J)}{\sum_{M_J} \exp(\alpha M_J/J)}$$

$$\langle \mu_J^z \rangle = g\mu_B J \left[\frac{(1 + 1/2J) \cosh[(1 + 1/2J)\alpha]}{\sinh[(1 + 1/2J)\alpha]} - \frac{(1/2J) \cosh(\alpha/2J)}{\sinh(\alpha/2J)} \right]$$

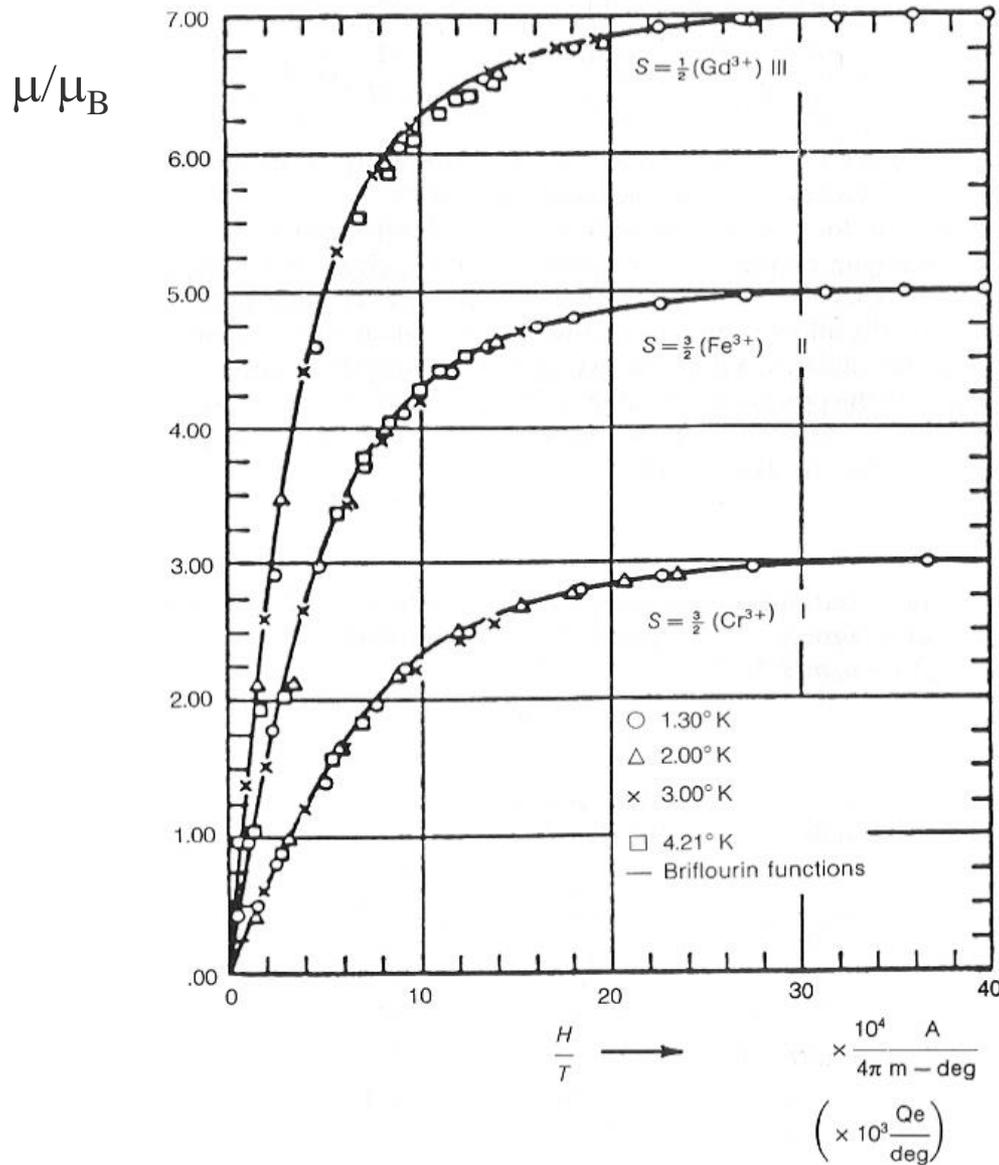
La magnetizzazione totale di un sistema di più atomi sarà quindi:

$$M = NgJ\mu_B \left(\frac{2J+1}{2J} \coth \frac{2J+1}{2J} \alpha - \frac{1}{2J} \coth \frac{\alpha}{2J} \right) = NgJ\mu_B B_J(\alpha)$$

Con $B_J(\alpha)$ = funzione di Brillouin

$$\alpha = \frac{gJ\mu_B H}{kT}$$

La funzione di Brillouin si riduce alla funzione di Langevin nel caso di J molto grandi



$$1. \quad \frac{gJ\mu_B H}{kT} \gg 1 \Rightarrow B_J(\alpha) \rightarrow 1$$

$$M = NgJ\mu_B$$

Saturazione del momento magnetico

$$2. \quad \frac{gJ\mu_B H}{kT} \ll 1$$

$$M = \frac{Ng^2 \mu_B^2 J(J+1)H}{3kT}$$

$$\chi = \frac{Ng^2 \mu_B^2 J(J+1)}{3kT} =$$

$$= \frac{N\mu_{\text{eff}}^2 \mu_B^2}{3kT} = \frac{C}{T}$$

LEGGE DI CURIE-WEISS

Nella maggior parte dei sistemi il momento magnetico locale può interagire con i momenti magnetici vicini: questa interazione può essere simulata da un Campo Molecolare interno proporzionale alla Magnetizzazione

$$H_{\text{appl.}} = H_{\text{ext.}} + \lambda M$$

$$M = NgJ\mu_B \left(\frac{2J+1}{2J} \coth \frac{2J+1}{2J} \alpha - \frac{1}{2J} \coth \frac{\alpha}{2J} \right) = NgJ\mu_B B_J(\alpha)$$

Ma in questo caso

$$\alpha = \frac{gJ\mu_B (H + \lambda M)}{k_B T}$$

Di nuovo

$$\alpha \gg 1 \Rightarrow B_J(\alpha) = 1$$

Saturazione del momento magnetico

Ad alta temperatura

$$\alpha \ll 1$$

$$M = \frac{Ng^2\mu_B^2J(J+1)(H + \lambda M)}{3k_B T}$$

Da cui

$$M \left(1 - \frac{\lambda Ng^2\mu_B^2J(J+1)}{3k_B T} \right) = \frac{Ng^2\mu_B^2J(J+1)H}{3k_B T}$$

$$\chi = \frac{Ng^2\mu_B^2J(J+1)}{3k_B T - \lambda Ng^2\mu_B^2J(J+1)}$$

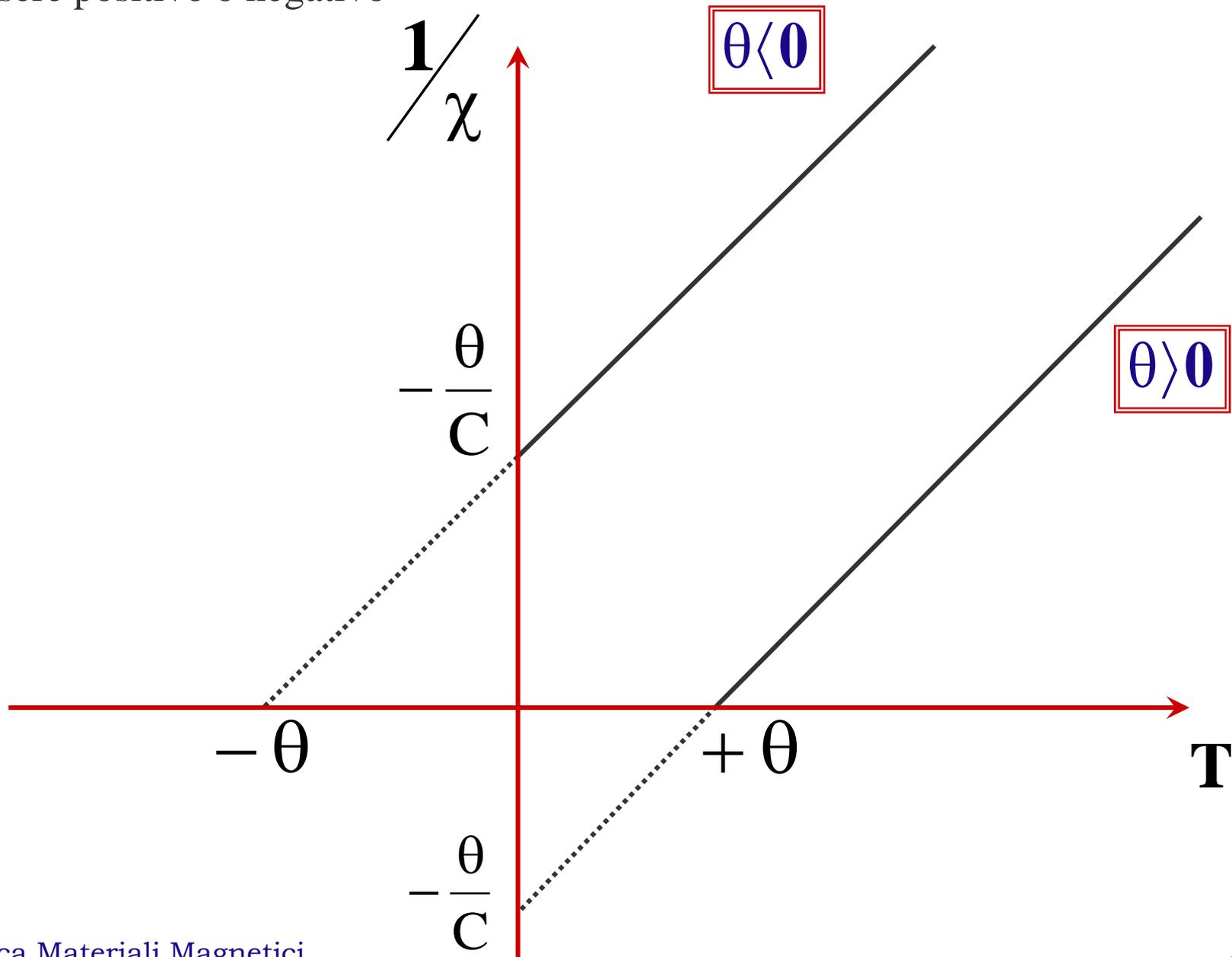
Ma

$$Ng^2\mu_B^2J(J+1) = 3k_B C$$

con C costante di Curie

$$\chi = \frac{C}{T - \lambda C} = \frac{C}{T - \theta}$$

θ può essere positivo o negativo



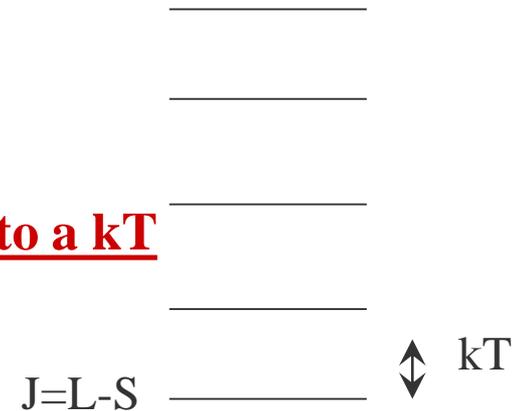
Il problema dell'occupazione dei livelli J

Possibili occupazioni dei livelli J

1.Caso generale: intervallo di multipletto grande rispetto a kT

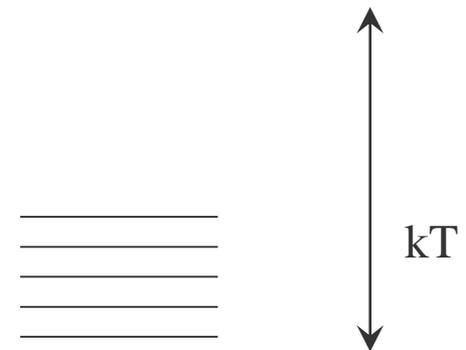
Solo la componente a più bassa energia sarà occupata

$$\chi = \frac{Ng^2\mu_B^2 J(J+1)}{3kT}$$



2.intervallo di multipletto piccolo rispetto a kT

Tutti i livelli J disponibili vengono occupati



$$\vec{\mu} = -\frac{e}{2m_e} (\vec{L} + 2\vec{S})$$

La suscettività sarà data da:

$$\chi = \frac{N\mu^2}{3kT} = \frac{N\mu_B^2}{3kT} \left(|\vec{L}^2| + 4|\vec{S}^2| + 4|\vec{L} \cdot \vec{S}| \right)$$

(dove nel termine tra parentesi è stata tolta la quantità $\hbar/2\pi$)

Il prodotto $\vec{L} \cdot \vec{S}$ avrà valore **zero** in quanto l'interazione $\vec{L} \cdot \vec{S}$ è molto minore dell'interazione tra i momenti magnetici e il campo applicato

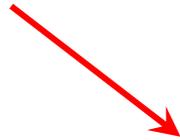
$$\chi = \frac{N\mu_B^2}{3kT} \left(|\vec{L}^2| + 4|\vec{S}^2| \right)$$

Questo porterà a scrivere il momento magnetico come

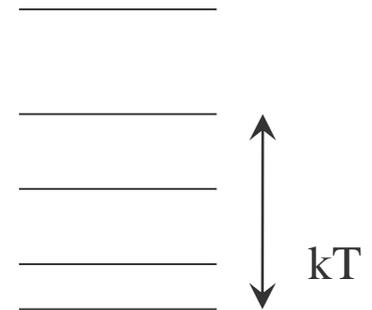
$$\mu = \mu_B \sqrt{L(L+1) + 4S(S+1)}$$

3.intervallo di multipletto confrontabile rispetto a kT

Alcuni dei livelli saranno occupati con gradi di occupazione diversi



somma dei diversi termini J ognuno con il suo peso statistico



$$N_J = C(2J + 1) \exp\left(-\frac{E_J}{kT}\right)$$

numero molecole nel livello J

C = costante (da definire)

suscettività del livello J $\chi_{N_J} = \frac{N_J g^2 \mu_B^2 J(J + 1)}{3kT}$

$$\chi_{Tot.} = C \sum_J (2J + 1) \frac{g^2 \mu_B^2 J(J + 1)}{3kT} \exp\left(-\frac{E_J}{kT}\right)$$

somma su tutti i livelli occupati

C si determina come

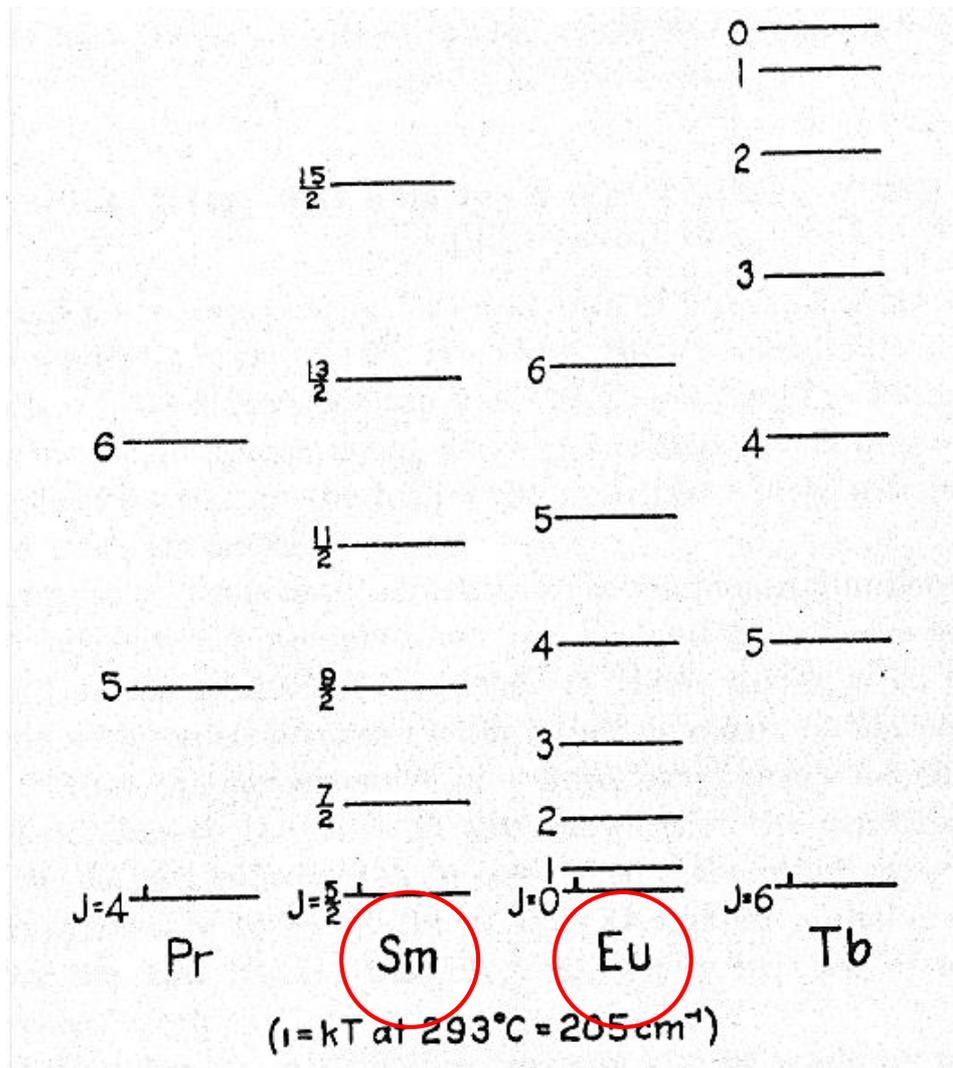
$$N_{Tot.} = \sum_J N_J = \sum_J C(2J + 1)\exp\left(-\frac{E_J}{kT}\right)$$

$N_{Tot.}$ è numero totale particelle (per una mole N_A)

$$C = \frac{N_{Tot.}}{\sum_J (2J + 1)\exp\left(-\frac{E_J}{kT}\right)} \quad \Rightarrow \quad N_J = \frac{N_{Tot.} (2J + 1)\exp\left(-\frac{E_J}{kT}\right)}{\sum_J (2J + 1)\exp\left(-\frac{E_J}{kT}\right)}$$

$$\chi_{Tot.} = \frac{N_{Tot.} g^2 \mu_B^2}{3kT} \cdot \frac{\sum_J (2J + 1)J(J + 1)\exp\left(-\frac{E_J}{kT}\right)}{\sum_J (2J + 1)\exp\left(-\frac{E_J}{kT}\right)}$$

I casi più noti sono quelli del Sm^{3+} e dell' Eu^{3+}



Gd

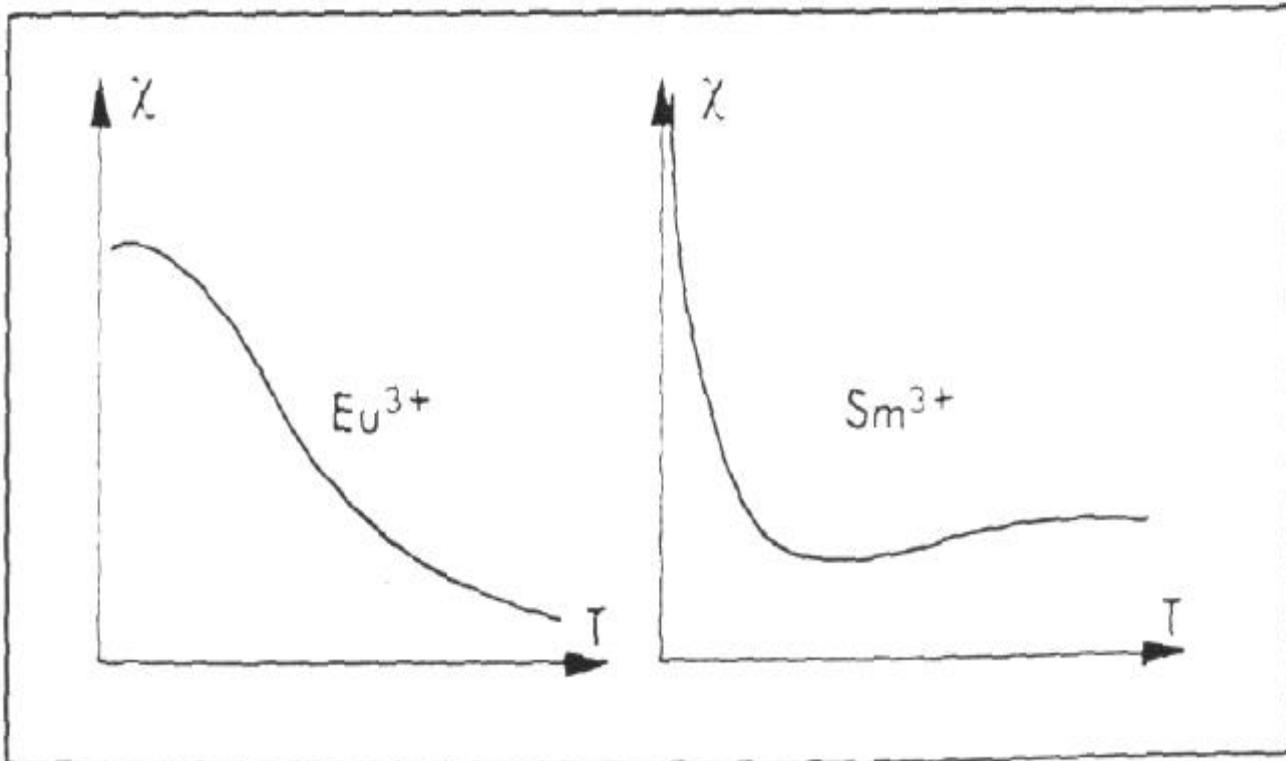
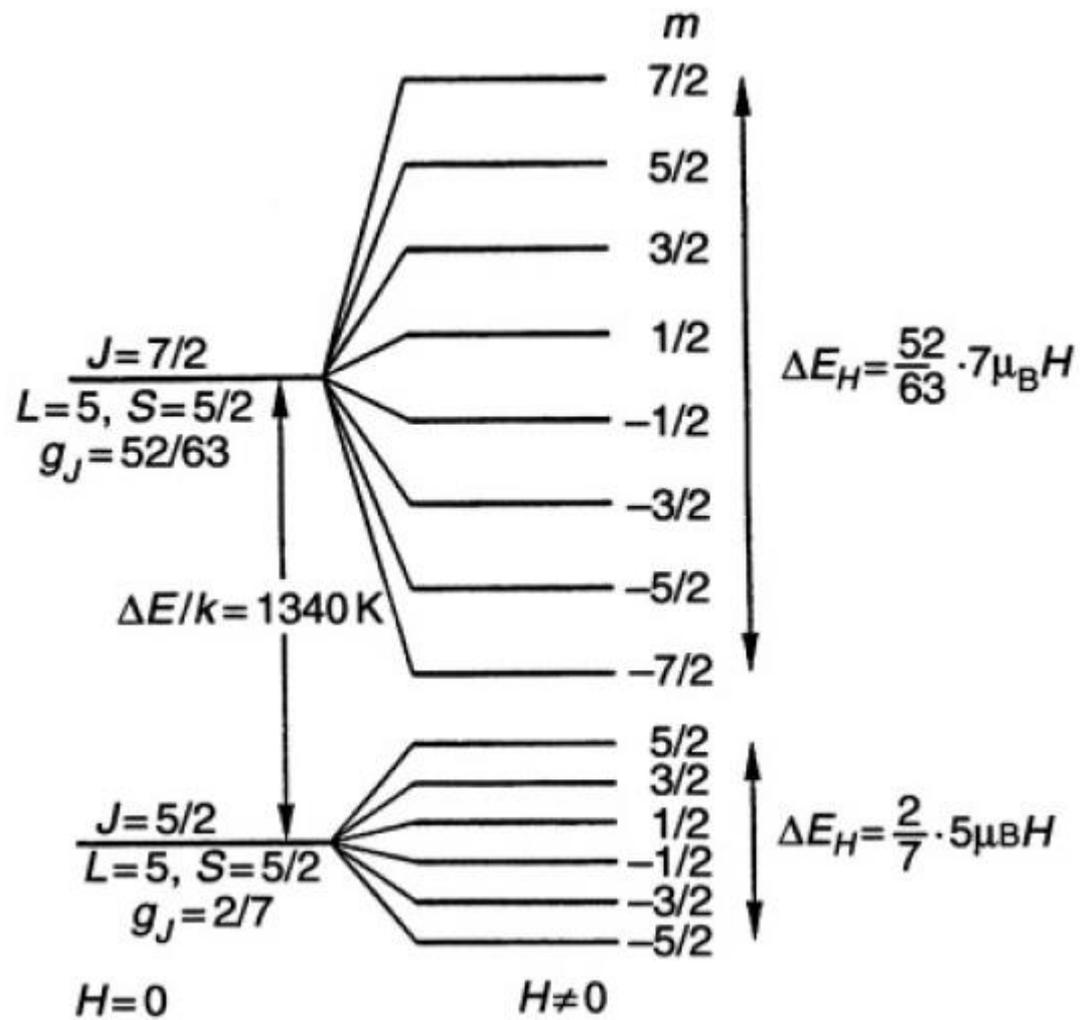


Figure 5. Variation de la susceptibilité pour les ions Europium et Samarium.

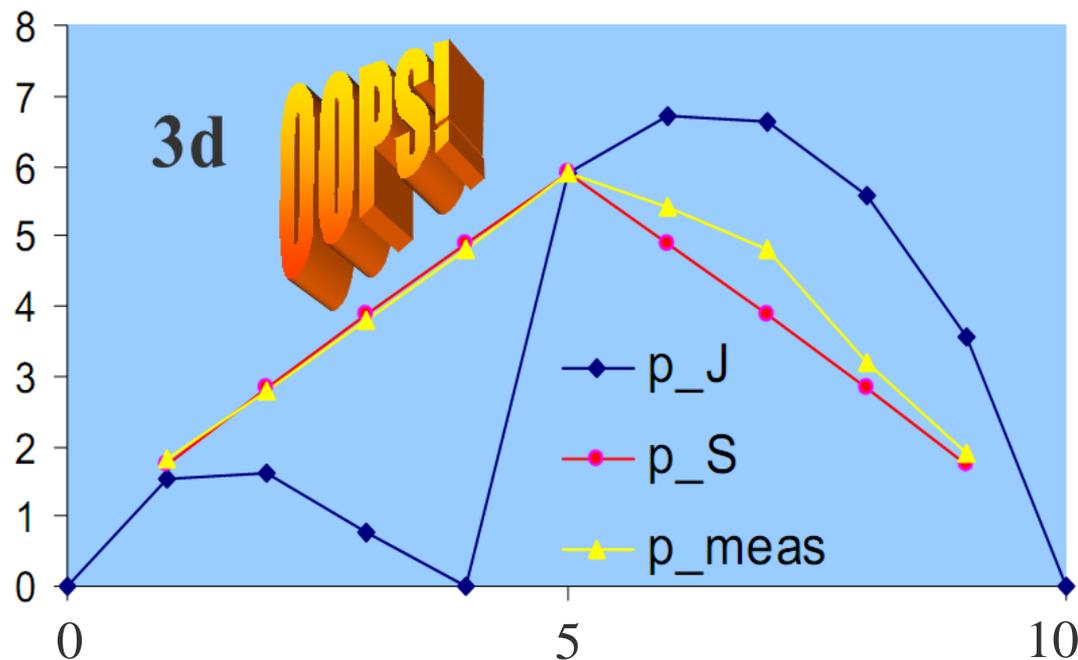
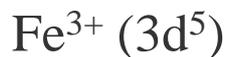


Magnetismo dei complessi dei metalli di transizione

I complessi della maggior parte dei metalli di transizione sono paramagnetici a causa della presenza di elettroni spaiati negli orbitali *d*

In molti casi il momento magnetico sperimentale è profondamente diverso dal quello calcolabile sulla base degli elettroni spaiati.

Es. $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ ha un momento magnetico molto basso anche se Fe^{3+} presenta 5 elettroni *d* spaiati



1. Teoria del legame di valenza

- Elemento di transizione perde gli elettroni esterni
- Ibridizzazione degli orbitali
- Disposizione dei gruppi di coordinazione con gli orbitali ibridizzati



Possibili tipi di ibridizzazione:

- sp^3 coordinazione tetraedrica;
- dsp^2 coordinazione planare quadrata;
- dsp^3 coordinazione piramide quadrata o bipiramide trigonale;
- d^2sp^3 coordinazione ottaedrica (bipiramide quadrata)

Meccanismo di Stoner

Forze interatomiche che congelano il momento angolare orbitale

⇒ mancanza di interazione spin-orbita

⇒ contributo magnetico dato dal solo contributo di spin

Calcolo del momento magnetico



$$\mu = \sqrt{4S(S+1)}\mu_B$$

$$S = \frac{n}{2}$$



$$\mu = \sqrt{n(n+2)}\mu_B$$

n = numero elettroni spaiati

Contributo orbitale inesistente
L = 0



2. Teoria del campo cristallino

Formazione di un campo elettrostatico dovuto ai leganti

⇒ Impossibilità di interazione spin orbita

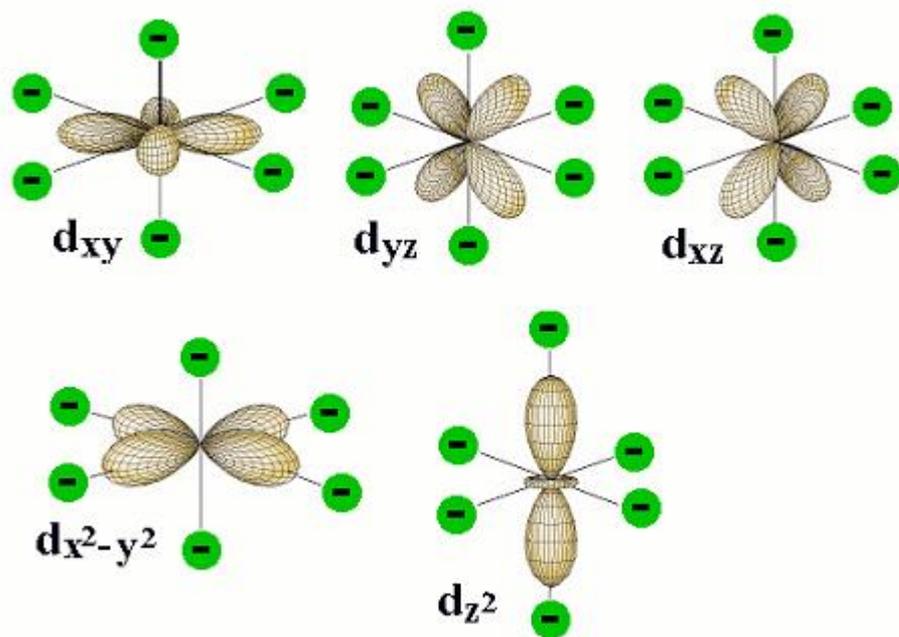
⇒ Effetto sugli elettroni del catione (non schermati) che non si orientano con il campo magnetico

⇒ Rimozione della degenerazione degli orbitali d

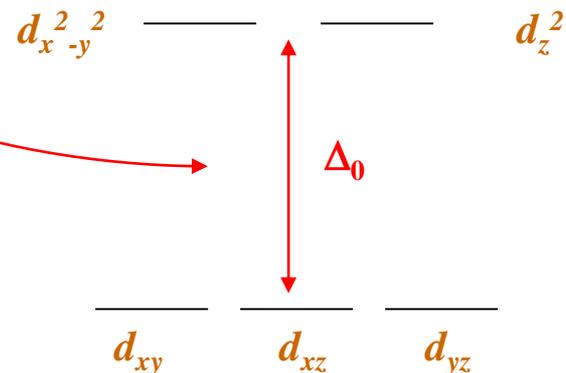
⇒ Ridistribuzione degli elettroni dipendente dal campo cristallino

2.1 Complessi ottaedrici

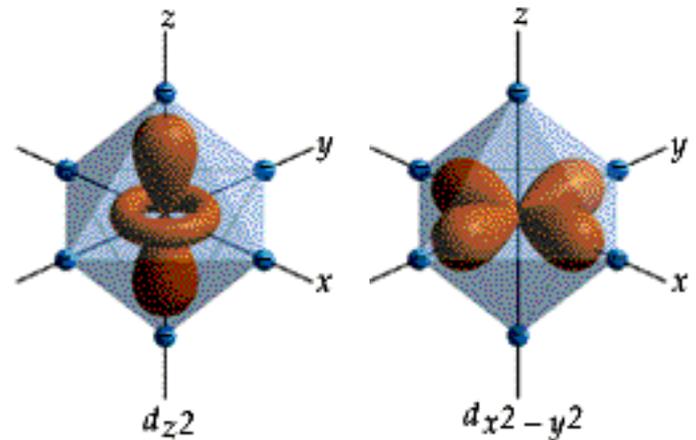
6 complessanti verso il catione centrale diretti lungo x,y,z



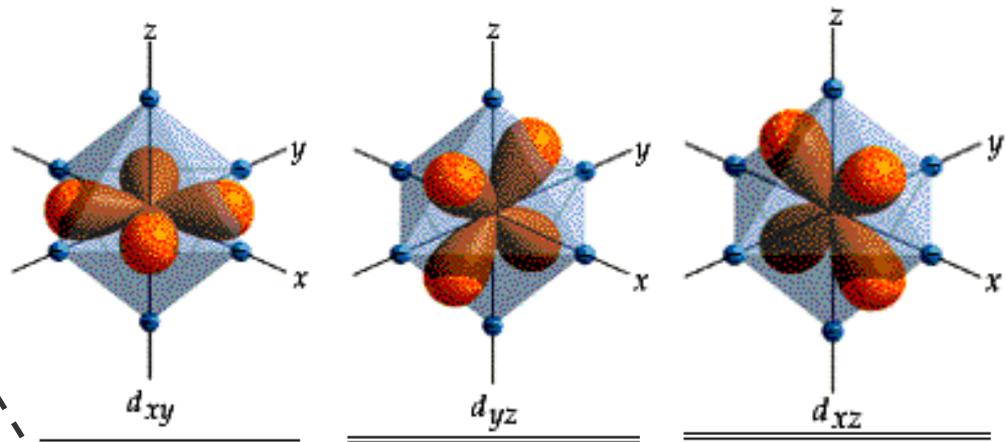
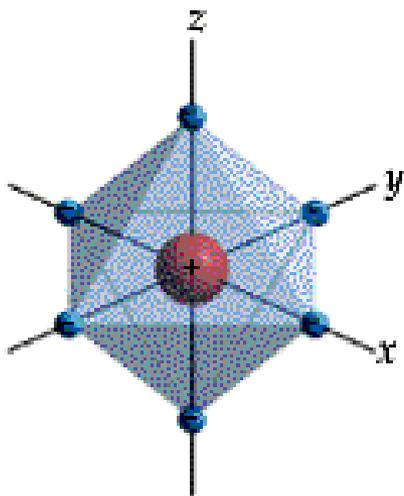
Rimozione della degenerazione:
gli orbitali $d_{x^2-y^2}$ e d_z^2 sono maggiormente destabilizzati (giacciono lungo gli assi x,y,z)



■ Posizione dei leganti rispetto allo ione centrale



Gli orbitali d che puntano direttamente sugli assi sono maggiormente influenzati dall'interazione elettrostatica



Gli orbitali d che non puntano direttamente agli assi sono meno destabilizzati dai leganti

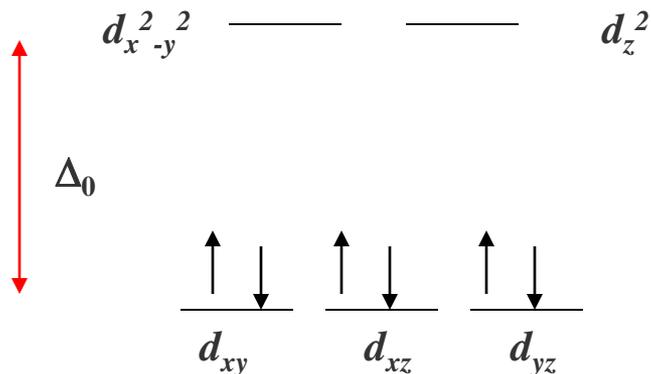
La rimozione è responsabile del congelamento del contributo orbitale

Contributo di solo spin

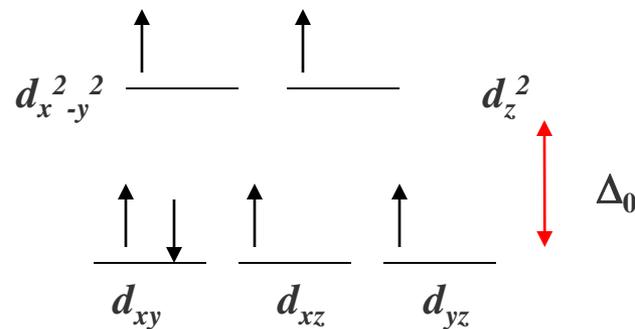
DUE POSSIBILI CONFIGURAZIONI
LEGATE ALL'ESISTENZA DI DUE FORZE
CONTRAPPOSTE

Forza del campo elettrostatico (Δ_0) impedisce l'accesso agli orbitali più alti

Energia di scambio (P) impedisce agli elettroni di accoppiarsi sullo stesso orbitale



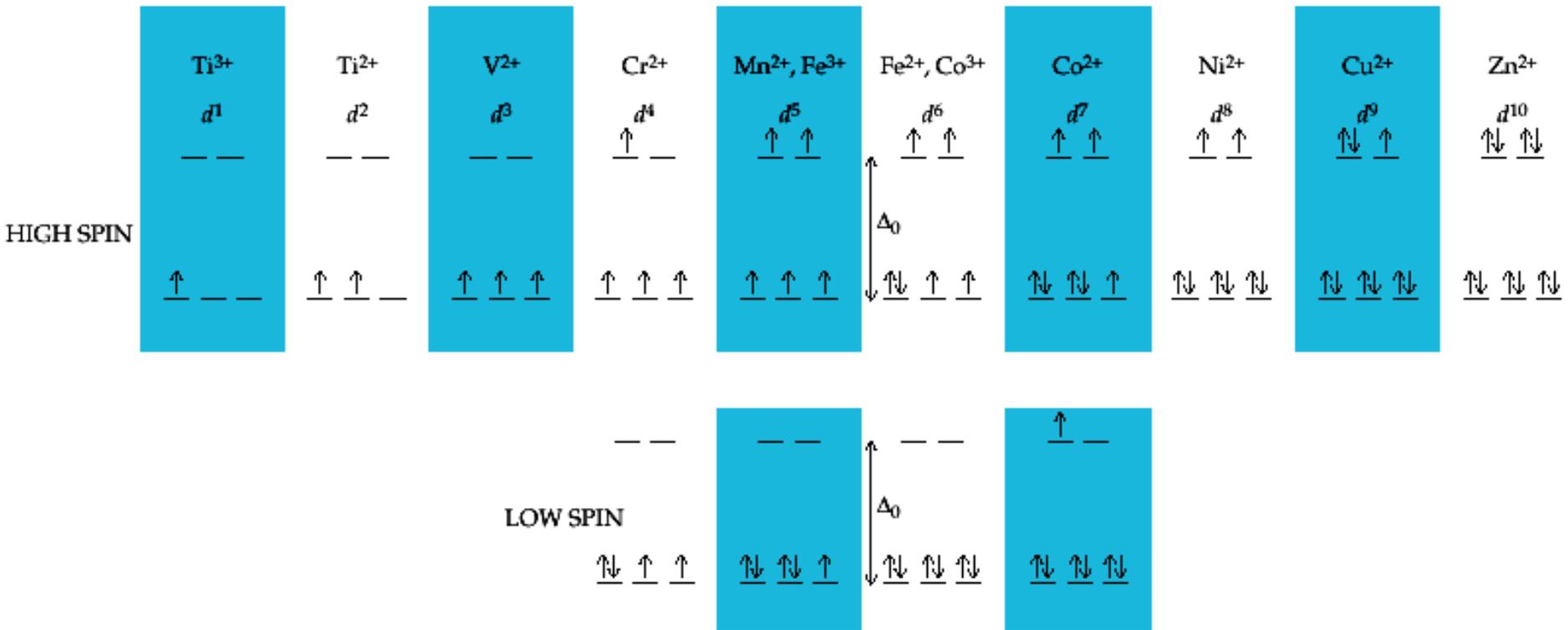
$P < \Delta_0$



$P > \Delta_0$

Alto spin verso basso spin da d^1 a d^{10}

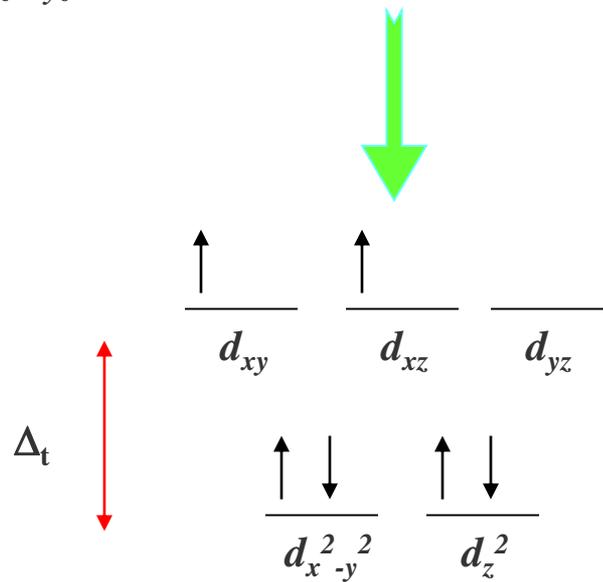
- Configurazione elettronica per i complessi ottaedrici di ioni metallici da d^1 to d^{10} con struttura tipo $[M(H_2O)_6]^{+n}$.
- Solo gli ioni da d^4 a d^7 hanno configurazioni sia ad alto che basso spin.



2.2. Complessi tetraedrici

In questo caso la situazione è rovesciata rispetto al caso ottaedrico.

In questo caso sono gli orbitali non assiali d_{xy} d_{xz} d_{yz} a essere maggiormente destabilizzati



- Gli orbitali a più alta energia non puntano contro i complessanti
- Minor numero di complessanti



$$\Delta_t = \frac{4}{9} \Delta_0$$

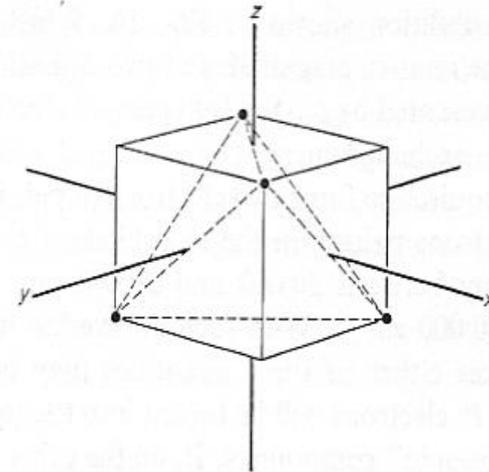


FIG. 17. In a tetrahedral complex the four ligands are non-axial.

2.3. Altre stereochimiche

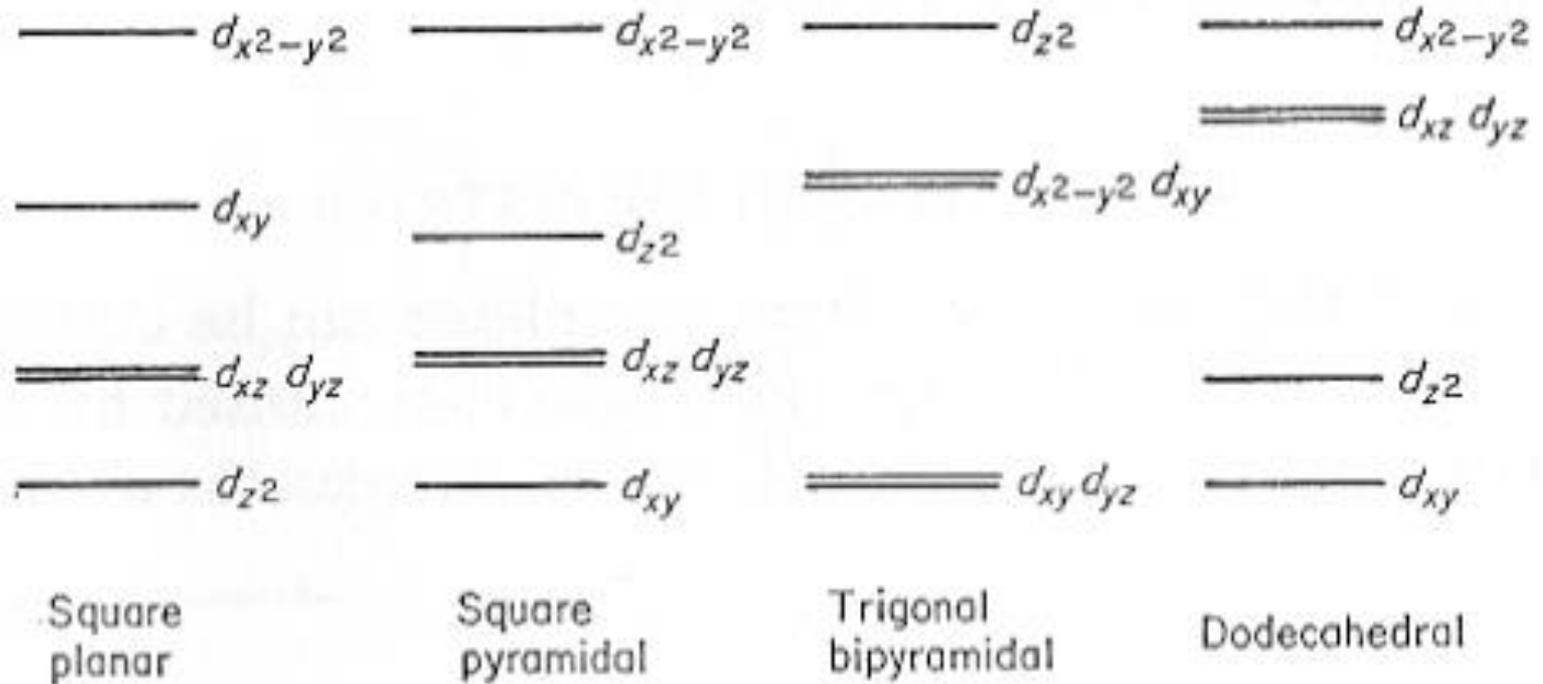


FIG. 20. The splitting of d orbitals by some non-cubic fields.

Tab. 4: Ions with $3d^N$ high-spin configuration: term symbols (ground state), one-electron spin-orbit coupling parameter ζ_{3d} [cm^{-1}] [4], S , $2[S(S+1)]^{1/2}$ and μ_{eff}^{exp} (295 K).

Ion	$3d^N$	$^{2S+1}L_J$	ζ_{3d}	S	$2[S(S+1)]^{1/2}$	μ_{eff}^{exp}
Ti ³⁺	$3d^1$	$^2D_{3/2}$	154	1/2	1.73	1.65 – 1.79
V ³⁺	$3d^2$	3F_2	209	1	2,83	2.75 – 2.85
V ²⁺	$3d^3$	$^4F_{3/2}$	167	3/2	3.87	3.80 – 3.90
Cr ³⁺	$3d^3$	$^4F_{3/2}$	273	3/2	3.87	3.70 – 3.90
Cr ²⁺	$3d^4$	5D_0	230	2	4.90	4.75 – 4.90
Mn ³⁺	$3d^4$	5D_0	352	2	4.90	4.90 – 5.00
Mn ²⁺	$3d^5$	$^6S_{5/2}$	347	5/2	5.92	5.65 – 6.10
Fe ³⁺	$3d^5$	$^6S_{5/2}$	(460)	5/2	5.92	5.70 – 6.00
Fe ²⁺	$3d^6$	5D_4	410	2	4.90	5.10 – 5.70
Co ³⁺	$3d^6$	5D_4	(580)	2	4.90	5.30
Co ²⁺	$3d^7$	$^4F_{9/2}$	533	3/2	3.87	4.30 – 5.20
Ni ³⁺	$3d^7$	$^4F_{9/2}$	(715)	3/2	3.87	
Ni ²⁺	$3d^8$	3F_4	649	1	2.83	2.80 – 3.50
Cu ²⁺	$3d^9$	$^2D_{5/2}$	829	1/2	1.73	1.70 – 2.20

Tab. 5: Ions with $3d^N$ low-spin configuration: no. of unpaired electrons N' , S , $2[S(S+1)]^{1/2}$ and μ_{eff}^{exp} (295 K).

Ion	$3d^N$	structure	N'	S	$2[S(S+1)]^{1/2}$	μ_{eff}^{exp}
Cr ²⁺	$3d^4$	oct.(dist.) ^{a)}	2	1	2.83	3.20 – 3.30
Mn ³⁺		oct.(dist.)				3.18
Mn ²⁺	$3d^5$	oct.(dist.)	1	1/2	1.73	1.80 – 2.10
Fe ³⁺		oct.(dist.)				2.0 – 2.5
Fe ²⁺	$3d^6$	oct.	0	0	0	0
Co ³⁺		oct.				TIP ^{b)}
Co ²⁺	$3d^7$	oct.(dist.)	1	1/2	1.73	1.8
Ni ²⁺	$3d^8$	square planar	0	0	0	0

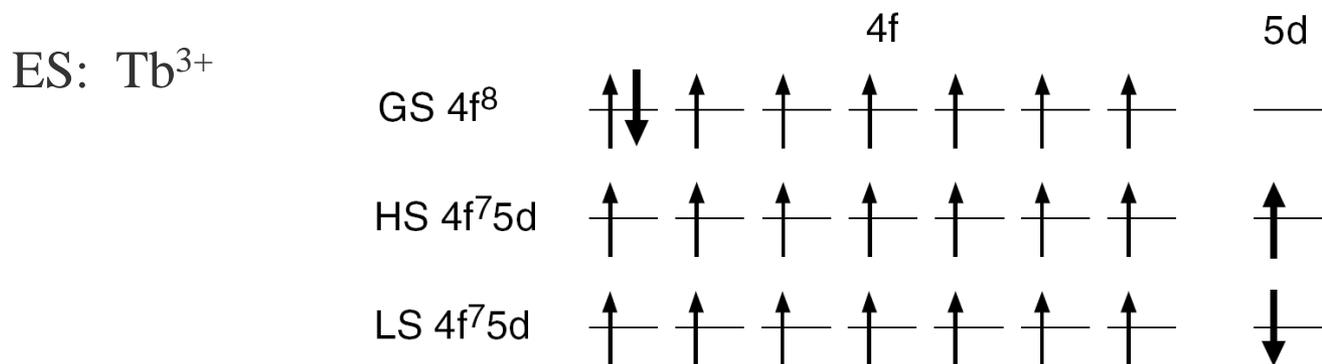
E gli elementi con il guscio magnetico f?

Splitting del campo cristallino per la configurazione elettronica 4f

A causa dell'effetto schermante degli elettroni esterni $5s$ e $5p$, l'interazione del campo cristallino con gli elettroni $4f$ è debole e le energie dei corrispondenti livelli della configurazione $4f^n$ sono solo debolmente influenzati al tipo di intorno.

Splitting del campo cristallino con la configurazione elettronica $4f^{n-1}5d$

Gli eventuali elettroni $5d$ non sono schermati dagli elettroni esterni e l'influenza del campo cristallino sui livelli energetici della configurazione $4f^{n-1}5d$ è forte. Lo splitting del campo cristallino è largo e le energie dei livelli della configurazione $4f^{n-1}5d$ possono essere molto diverse a seconda dell'intorno cristallino.



Non solo complessi

Electron correlation and the metal-insulator transition of the pyrochlore molybdates $R_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ ($R=\text{Nd, Sm, Gd, Tb, Y}$)

A. Higashiya, S. Imada, A. Yamasaki, A. Irizawa, A. Sekiyama, and S. Suga
Department of Material Physics, Graduate School of Engineering Science, Osaka University, Toyonaka, Osaka 560-8531, Japan

Y. Taguchi
Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577, Japan

M. Iwama
Department of Applied Physics, University of Tokyo, Tokyo 113-8656, Japan

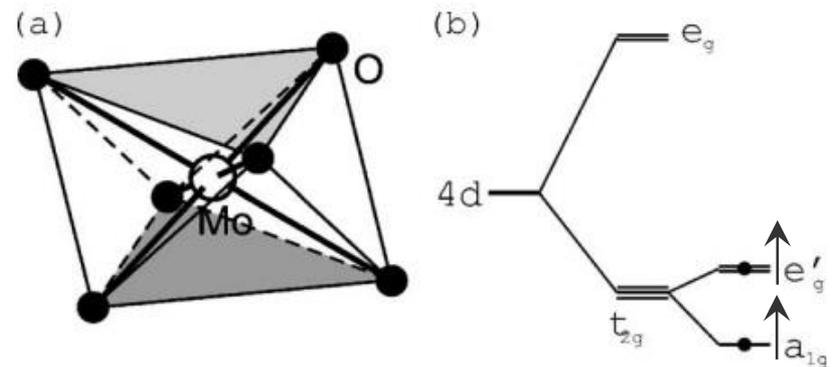
K. Ohgushi
Institute for Solid State Physics, University of Tokyo, Kashiwa, Chiba 277-8581, Japan

Y. Tokura
Spin Superstructure Project, ERATO, Japan Science and Technology Agency, AIST Tsukuba Central 4, Tsukuba 305-8562, Japan
and Department of Applied Physics, University of Tokyo, Tokyo 113-8656, Japan

(Received 31 March 2006; revised manuscript received 30 August 2006; published 12 April 2007)

Presentano struttura cubica con un sito
 cristallografico per R e Mo
 $R (\text{Terra Rara})^{+3} \quad \text{Mo}^{+4}$

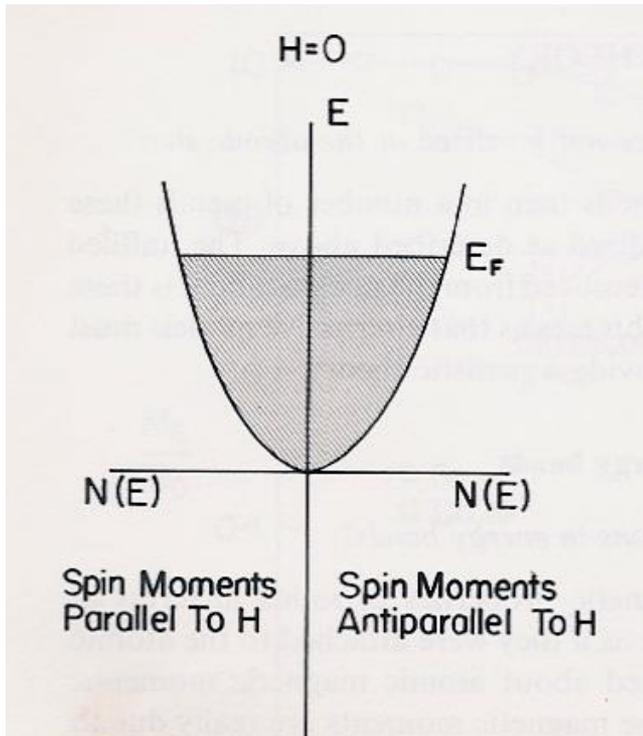
High spin state:
 In a_{1g} local moment
 In e'_g possible itinerant electron



Paramagnetismo degli elettroni di conduzione

La suscettività paramagnetica di molti metalli è piccola, positiva e indipendente da T

Statistica di Fermi-Dirac



Gli elettroni di conduzione non sono tutti liberi di ruotare

Formazione di banda

Distribuzione parabolica della densità degli stati

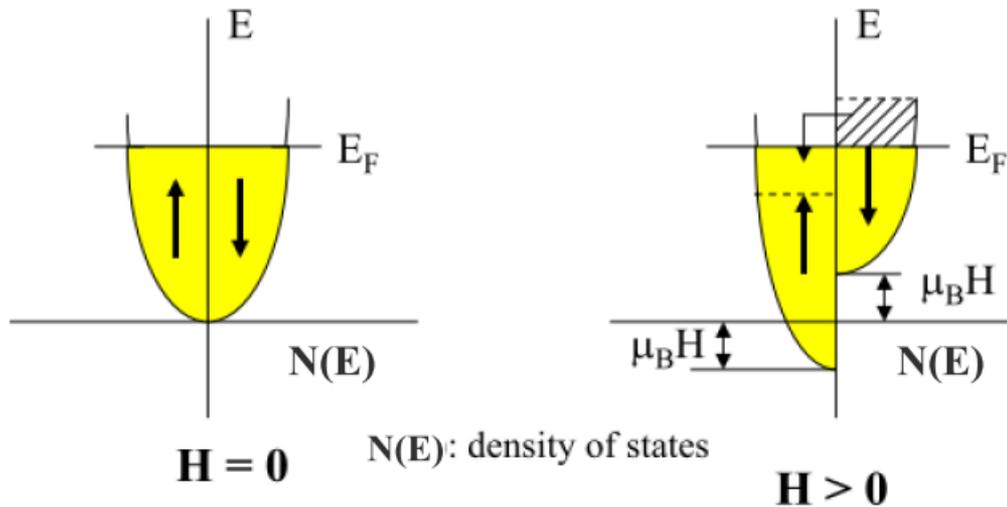
Principio di Esclusione di Pauli

A 0 K tutti gli e^- di conduzione saranno sotto il livello di Fermi (E_F) e tutti gli stati sopra E_F saranno vuoti.

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

A 0K numero totale di e^-

$$N = 4\pi V \left(\frac{2m_e}{h^2} \right) \int_0^{E_F} E^{1/2} dE = \frac{2}{3} 4\pi V \left(\frac{2m_e}{h^2} \right) \cdot E_F^{3/2}$$



N_+ numero e⁻ paralleli al campo

$$N_+ = \frac{1}{2} \int_{-\mu_B H}^{E_F} N(E + \mu_B H) dE = \frac{1}{2} \int_0^{E_F + \mu_B H} N(E) dE$$

N_- numero e⁻ antiparalleli al campo

$$N_- = \frac{1}{2} \int_0^{E_F} N(E - \mu_B H) dE = \frac{1}{2} \int_0^{E_F - \mu_B H} N(E) dE$$

La magnetizzazione sarà data quindi da

$$M = \mu_B (N_+ - N_-) = \frac{1}{2} \mu_B \int_{E_F - \mu_B H}^{E_F + \mu_B H} N(E) dE \quad \longrightarrow \quad M = \mu_B^2 H N(E_F)$$

Ma la densità degli stati a E_F è data da

$$N(E_F) = \frac{3}{4} \left(\frac{N}{E_F^{3/2}} \right) E_F^{1/2} = \frac{3}{4} \frac{N}{E_F}$$

da cui

$$M = \frac{3N\mu_B^2 H}{4k_B T_F}$$

e

$$\chi_P = \frac{3N\mu_B^2}{4k_B T_F}$$

A $T > 0K$

$f(E)$ funzione di distribuzione di Fermi-Dirac

$$f(E) = \frac{1}{\exp\left[\frac{(E - E_F)}{kT}\right] + 1}$$

$$N_+ = \frac{1}{2} \int_0^{\infty} N(E) f(E + \mu_B H) dE$$

$$N_- = \frac{1}{2} \int_0^{\infty} N(E) f(E - \mu_B H) dE$$



$$M = \mu_B (N_+ - N_-)$$



$$\chi_P = \mu_B^2 N(E_F) \left[1 - \left(\frac{\pi^2}{12} \right) \left(\frac{kT}{E_F} \right)^2 + \dots \right]$$

Indipendenza da T data dal contributo di due opposti fattori:

1. aumento del numero di e⁻ con spin paralleli ad H per promozione;
2. aumento del disordine termico di quelli con spin allineati all'aumentare di T

LANDAU
Diamagnetism

of the diamagnetic effect in a meta

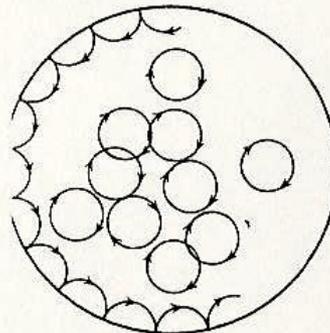


FIGURE 11.3 "Classical" analysis

$$\chi_{Landau} = - \frac{4m_e \mu_B^2}{h^2} \left(\frac{\pi}{3} \right)^{1/3} N(E_F)$$