

LUIZ PALERMO

MAGNETISMO DE IONS SINGLETO - SINGLETO EM INTERAÇÃO
COM UM GÁS DE ELÉTRONS: APLICAÇÃO AO PrAl_2

Tese de

Doutorado

Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas

Rio de Janeiro

1 9 8 6

DEDICATÓRIA

Aos meus filhos Luiz Felício
e Cláudia Paula e à minha esposa
Ariadine.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Ximenes A. da Silva.

Ao Conselho Nacional de Pesquisa pelo
suporte financeiro recebido.

Ao Instituto de Física da U.F.F. .

Ao Pedro von Ranke Perlingeiro pelo au
xílio na parte computacional da tese.

Ao Humberto Teixeira pelo trabalho de
datilografia desta tese.

R E S U M O

Estudamos diversos aspectos magnéticos de um sistema constituído por íons singleto-singleto em interação de troca local com um gás de elétrons. Na obtenção das equações de estado magnéticas utilizamos a aproximação de campo molecular.

Derivamos a $T=0$ numa relação entre os diversos parâmetros do modelo (campo cristalino, interação de troca, densidade de Fermi no nível de Fermi e nº de elétrons) a partir do qual é possível discutir a existência ou não de ordem magnética. Em função de temperatura fazemos um estudo paramétrico das magnetização (iônica e eletrônica), susceptibilidades e calor específico. Os principais resultados são mostrados em gráficos. A partir dos dados experimentais existentes na literatura de medidas de magnetizações, susceptibilidades e calor específico, fazemos um ajuste com as previsões do modelo para o caso do PrAl_2 ; um ajuste bastante razoável é obtido utilizando-se os seguintes parâmetros: Parâmetro de troca : 611meV; parâmetro de campo cristalino 2,5meV; largura de banda 10eV, para uma densidade de estado retangular preenchida com 0,8 elétrons por átomo.

ABSTRACT

Various magnetic quantities are investigated for a system consisting of singlet-singlet ions interacting with an electron gas. In obtaining the magnetic state equations we use the molecular field approximation. At $T=0$, we derive an onset magnetic order condition in function of crystal field and exchange parameters and electronic density of states at Fermi level. A parametric study of the model is performed numerically. Main results are shown on diagrams. From the experimental data existent in the literature for magnetisation, susceptibility and magnetic specific heat of the PrAl_2 , a fitting with the model predictions is obtained using the following parameters: exchange interaction: 611meV; crystal field parameters: 2,5meV; band width: 10 eV (of a rectangular density of states with 0,8 el/atom).

L I S T A D E F I G U R A S

| Figura | pág. |
|---|------|
| 2.1 - Distribuição radial de cargas segundo o critério de J.Sievers | 9 |
| 2.2 - Distribuição de cargas pontuais em torno de um elétron 4f | 11 |
| 2.3 - Distribuição octaédrica de cargas pontuais | 12 |
| 2.4 - Distribuição cúbica de cargas pontuais | 13 |
| 2.5a - Estrutura C_{14} | 20 |
| 2.5b - Estrutura C_{15} | 20 |
| 2.6 - Energia contra X para J=4 em simetria cúbica.... | 22 |
| 2.7 - Energia contra X para J=4 em simetria hexagonal. | 25 |
| 2.8 - Sistema de dois níveis singleto-singleto | 27 |
| 3.1 - Banda de energia parabólica | 32 |
| 3.2 - Curvas de $\epsilon_F \times K$ e $\epsilon \times n(\epsilon)$ para os metais normais, nobres e de transição | 34 |
| 4.1 - Interação RKKY | 50 |
| 7.1 - Magnetização eletrônica contra parâmetro de troca | 71 |
| 7.2 - Magnetização eletrônica contra parâmetro de troca | 71 |
| 7.3 - Magnetização iônica contra parâmetro de troca... | 72 |

| Figura | pág. |
|--|-------------|
| 8.1 - Magnetização de banda e inverso de suscetibilidade de banda contra KT/ϵ_0 | 77 |
| 8.2 - Magnetização iônica e inverso de suscetibilidade iônica contra KT/ϵ_0 | 78 |
| 8.3 - Calor específico magnético contra KT/ϵ_0 | 79 |
| | |
| 9.1 - Parâmetro de troca na condição do limiar de magnetização contra Z (nosso modelo) | 83 |
| 9.2 - Parâmetro de troca na condição do limiar de magnetização contra Z (modelo RKKY) | 83 |
| | |
| 10.1 - Magnetização espontânea do $PrAl_2$ contra temperatura. Curva teórica e pontos experimentais | 86 |
| 10.2 - Inverso de suscetibilidade do $PrAl_2$ contra temperatura. Curvas teórica e experimental | 87 |
| 10.3 - Calor específico magnético do $PrAl_2$ contra temperatura. Curva teórica e pontos experimentais.... | 88 |

L I S T A D E T A B E L A S

| Tabela | pág. |
|--|-------------|
| 2.1 - Coeficientes C_4 e D_6 | 14 |
| 2.2 - Coeficientes C'_4 e D'_6 | 14 |
| 2.3 - Número quântico para spin, momento angular orbital e total e fator de Landé | 18 |
| 2.4 - Lista de $\langle r^n \rangle$ para $n = 2, 4, 6$ e os fatores de Stevens | 19 |
| 2.5 - Estrutura C_{14} e C_{15} | 21 |
| 2.6 - Energias, autofunções e momentos magnéticos para estruturas cúbicas | 24 |
| 2.7 - Energias, autofunções e momentos magnéticos para simetria hexagonal | 26 |
| 9.1 - Valores de J_c para as três formas de banda para os dois modelos considerados nesta tese | 84 |

S U M Á R I O

| | |
|--|------|
| . DEDICATÓRIA | ii |
| . AGRADECIMENTOS | iii |
| . RESUMO | iv |
| . ABSTRACT | v |
| . LISTA DE FIGURAS | vi |
| . LISTA DE TABELAS | viii |
| . SUMÁRIO | ix |
| | |
| . CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO | 1 |
| | |
| . CAPÍTULO 2 - CAMPO CRISTALINO EM TERRAS-RARAS | 7 |
| 2.1 - Magnetismo dos Ions de Terras-Raras... | 7 |
| 2.2 - Campo Cristalino | 10 |
| 2.2a - Energia potencial de um campo cris- | |
| talino no espaço das configurações. | 10 |
| 2.2b - Energia potencial do campo cristali | |
| no em termos de operadores de | |
| Stevens | 15 |
| 2.3 - Cristais de Estrutura C_{14} e C_{15} | 20 |
| 2.4 - Sistemas de Dois Níveis | 27 |
| | |
| . CAPÍTULO 3 - MAGNETISMO EM BANDAS METÁLICAS | 31 |
| 3.1 - Introdução | 31 |
| 3.2 - Átomos Isolados | 31 |

| | |
|--|----|
| 3.3 - Bandas de Energia em Metais | 32 |
| 3.4 - Magnetismo de Banda | 35 |
| 3.5 - Magnetismo de Banda a $T=0$ K | 38 |
| | |
| . CAPÍTULO 4 - ENERGIA DE TROCA | 39 |
| 4.1 - Introdução | 39 |
| 4.2 - Integral de Troca de Heisenberg | 40 |
| 4.3 - Elétrons em Orbitais Diferentes | 44 |
| 4.4 - Troca Intrabanda | 45 |
| 4.5 - Mecanismos Indiretos de Interação de Troca | 46 |
| | |
| . CAPÍTULO 5 - APROXIMAÇÃO DE CAMPO MOLECULAR | 51 |
| 5.1 - Introdução | 51 |
| 5.2 - Solução por Aproximação de Campo Molecular | 51 |
| 5.3 - Efeitos da Forma de Banda na Magnetização Eletrônica | 55 |
| 5.3a - Densidade de estado linear para $T=0$ | 56 |
| 5.3b - Densidade de estado parabólico para $T=0$ | 56 |
| 5.3c - Densidade de estado retangular para $T=0$ | 57 |
| 5.3d - Expressão para a magnetização para qualquer T na banda retangular ... | 57 |

| | |
|---|----|
| . CAPÍTULO 6 - HAMILTONIANO MODELO PARA IONS SINGLETO - -SINGLETO ACOPLADOS COM ELÉTRONS DE CON- DUÇÃO E EQUAÇÕES DE ESTADOS MAGNÉTICOS.. | 59 |
| 6.1 - Introdução | 59 |
| 6.2 - Equação de Estado para as Magnetiza - ções Iônica e Eletrônica | 60 |
| 6.3 - Equações de Estado para a Magnetização a $T=0$ | 62 |
| 6.3a - Para a banda linear | 62 |
| 6.3b - Para a banda parabólica | 63 |
| 6.3c - Para a banda retangular | 63 |
| 6.4 - Inverso de Suscetibilidade Iônica e Eletrônica | 63 |
| 6.5 - Calor Específico Magnético | 64 |
| . CAPÍTULO 7 - MAGNETIZAÇÃO IÔNICA E ELETRÔNICA A $T=0$. COMPORTAMENTO DA MAGNETIZAÇÃO COM A FOR- MA DA BANDA | 66 |
| 7.1 - Condição para a Existência de Ordem Magnética | 66 |
| 7.2 - Magnetização contra Parâmetro de Troca Um Estudo Paramétrico | 68 |
| 7.2a - Densidade de estados retangular.... | 68 |
| 7.2b - Densidade de estados parabólico.... | 69 |
| 7.2c - Densidade de estados linear | 69 |
| 7.3 - Comentários Finais | 69 |

| | |
|---|----|
| . CAPÍTULO 8 - ESTUDO PARAMÉTRICO DO MODELO | 73 |
| 8.1 - Dependência da Magnetização com a Temperatura | 73 |
| 8.1A - Comportamento da magnetização versus KT/ϵ_0 em função de Z | 73 |
| 8.1B - Comportamento da magnetização versus KT/ϵ_0 em função de Δ/ϵ_0 | 74 |
| 8.1C - Comportamento da magnetização versus KT/ϵ_0 em função de KT_c/ϵ_0 | 74 |
| 8.2 - Dependências da Suscetibilidade Magnética com a Temperatura | 75 |
| 8.2A - Comportamento das suscetibilidades contra KT/ϵ_0 em função de Z | 75 |
| 8.2B - Comportamento das suscetibilidades contra KT/ϵ_0 em função de Δ/ϵ_0 ... | 75 |
| 8.2C - Comportamento das suscetibilidades contra KT/ϵ_0 em função de KT_c/ϵ_0 .. | 76 |
| 8.3 - Dependência do Calor Específico Magnético com a Temperatura | 76 |
| | |
| . CAPÍTULO 9 - LIMIAR DE ORDEM MAGNÉTICA: COMPARAÇÃO COM RKKY | 80 |
| 9.1 - Obtenção do Hamiltoniano Iônico no Mecanismo RKKY | 80 |
| 9.2 - Aplicação ao PrAl_2 | 84 |

| | |
|--|-----|
| . CAPÍTULO 10 - APLICAÇÃO AO PrAl_2 | 85 |
| 10.1 - Magnetização contra Temperatura | 85 |
| 10.2 - Suscetibilidade contra Temperatura... | 86 |
| 10.3 - Calor Específico Magnético contra Tem <u>peratura</u> | 88 |
| . APÊNDICE A | 91 |
| . APÊNDICE B | 96 |
| . APÊNDICE C | 98 |
| . APÊNDICE D | 100 |
| . APÊNDICE E | 106 |
| . APÊNDICE F | 108 |
| . APÊNDICE G | 110 |
| . APÊNDICE H | 111 |
| . APÊNDICE I | 113 |
| . BIBLIOGRAFIA | 115 |

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Nesse trabalho propomos um modelo simples para estudar algumas propriedades magnéticas de intermetálicos de terras-raras leves. Este modelo considera inicialmente a coexistência de um gás de elétrons (o aspecto "metálico") com ions trivalentes das terras-raras (o aspecto "atômico"). A seguir, introduz-se uma perturbação sobre os ions, devido ao campo cristalino; o qual desdobrará o nível 4f da terra-rara em vários multipletos, cuja disposição depende da estrutura cristalina. Neste trabalho, como simplificação, consideraremos apenas os dois níveis mais baixos de energia: o fundamental e o primeiro excitado, ambos singletos. Finalmente, leva-se em conta a interação de troca entre os elétrons de condução e os elétrons da camada 4f (responsável pelo momento magnético localizado da terra-rara). Eventualmente, pode-se adicionar um termo de troca intrabanda tipo Hubbard, caso o intermetálico tenha um metal de transição. Este modelo descrito é o ponto de partida para o estudo de diversos aspectos magnéticos de interesse dos intermetálicos de terras-raras.

Antes de detalharmos o roteiro da tese, nos permitiremos fazer um resumo do desenvolvimento de alguns aspectos importantes desses intermetálicos e de seu magnetismo. Não há pretensão de abrangência, nem de descer a pormenores, apenas o de, em forma suscinta, esboçar o cenário onde irá se desenvolver a nos-

sa contribuição.

A teoria quântica do magnetismo teve início em 1932 , com Van Vleck, cuja contribuição está sintetizada na monografia clássica "Electric and Magnetic Suscetibilities" [1]. Nesse trabalho ele estendeu os cálculos das suscetibilidades dos ions de terras-raras isoladas, os quais tinham sido realizados inicialmente por Hund para dar conta dos casos anômalos do Eu e Sm. Esses elementos possuem multipletos de baixa energia, os quais dão origem ao magnetismo de Van Vleck.

O estudo sistemático do magnetismo de terras-raras teve início na década de 50, devido, sobretudo, à produção em larga escala dos elementos puros por Spedding [2]. São dessa época os trabalhos de Zener e Ruderman, Kittel, Kasuya e Yosida (RKKY) os quais sugeriram que os momentos magnéticos localizados das terras-raras poderiam se acoplar indiretamente através dos elétrons de condução. Finalmente, vale a pena ressaltar o trabalho pioneiro de Stevens [3], o qual introduziu o método dos operadores equivalentes, que é importante no tratamento sistemático do campo cristalino que atua nos elétrons 4f das terras-raras.

A partir da obtenção em larga escala dos elementos puros, iniciou-se no final da década de 50 a fabricação de intermetálicos de terras-raras. Estes compostos podem ser de três tipos [4]:

(a) compostos binários do tipo $R_i M_j$, onde R é uma terra-rara e M é um metal do tipo II ou III. Cada um deles ocupa um sítio na rede;

- (b) compostos pseudobinários do tipo $(R_x^a R_{1-x}^b)_j M_i$; neste caso, o metal M ocupa um sítio na rede e o outro lado é ocupado pelas terras-raras R^a ou R^b ; ou do tipo $(M_x^a M_{1-x}^b)_j R_i$ e, neste caso, são os metais M^a e M^b que ocupam um sítio da rede e o outro é ocupado sempre pela terra-rara R. Em ambos os casos, a rede possui dois sítios diferentes, um ocupado por M e o outro por R ;
- (c) compostos ternários, onde a rede tem 3 sítios diferentes, um ocupado por uma terra-rara e os outros dois por metais do tipo II ou III diferentes; ou o oposto, isto é, dois sítios diferentes ocupados por terras-raras diferentes e o outro por um metal, podem ser representados por $M_i^a M_j^b R_k$ ou $M_i R_j^a R_k^b$, respectivamente. Segundo Kirchmayr [4], nos compostos ternários um dos metais M pode ser substituído por um metalóide (hidrogênio, boro, enxofre, selênio, etc..).

Os intermetálicos de terras-raras apresentam certas características que os tornam bastante interessantes. Primeira, as terras-raras são prolíficos formadores de compostos, unindo-se quimicamente com os mais variados elementos da tabela periódica. Segundo, os numerosos compostos apresentam grande faixa e diversificação com respeito às suas estruturas e estequiometrias. Finalmente, os sistemas apresentam propriedades eletromagnéticas bem particulares como, por exemplo, ordem magnética com temperatura crítica que pode ser menor do que 1 K (PrNi_2) ou maior do que 540 K (PrFe_2), uma larga faixa de efeitos de campo cristalino, resistências baixas, etc.. Além desses vários pontos de interesse, esses intermetálicos possuem a característica de propor -

cionar ao investigador a possibilidade de estudar em conjunto as propriedades comuns de uma série de compostos isoestruturais de grande semelhança, os quais diferem entre si apenas na natureza da terra-rara.

O desenvolvimento do estudo desses sistemas se deu progressivamente a partir da fabricação dos intermetálicos de terras-raras. Estes estudos focalizavam dois aspectos desses materiais - suas estruturas e suas características magnéticas. Nesbitt et al.[5] em 1959, Hubbard et al.[6] e Nassau et al.[7], ambos em 1960, iniciaram os estudos das propriedades magnéticas desses compostos através de sistemas que envolvem a união química de terras-raras com metais de transição. A partir desses estudos as propriedades fundamentais desses e de outros intermetálicos de terras-raras tem sido exaustivamente investigados até nossos dias. Os dados experimentais, a partir dos quais se elaboram modelos que eventualmente permitem fazer previsões sobre determinados comportamentos magnéticos, são obtidos através de uma grande variedade de medidas físicas: espectroscopias do tipo MNR, EPR, Mössbauer, etc., magnetometria e, particularmente, espalhamento inelástico de neutrons.

O plano da tese será o seguinte: no capítulo 2 faremos um estudo do campo cristalino. Apresentaremos o modelo da carga pontual através do qual se obtém os potenciais eletrostáticos associados ao campo cristalino no espaço das configurações; a seguir, associaremos a este potencial um hamiltoniano ainda no espaço das configurações e utilizando-se as regras de Stevens, passaremos este hamiltoniano para o espaço dos momentos angulares ,

sob a forma de operadores de Stevens. Discutiremos, ainda, os efeitos do campo cristalino em estruturas de interesse como as fases de Laves C_{14} e C_{15} , e, finalmente, deduziremos um hamiltoniano para os ions das terras-raras formado por dois termos, um associado ao campo cristalino e o outro ao campo magnético externo. No capítulo 3 vamos discutir a estrutura eletrônica dos átomos isolados, a formação das bandas em metais, a densidade de estados dos elétrons de condução, a magnetização dessas bandas pela ação de um campo magnético externo e a expressão para a magnetização a $T = 0$. No capítulo 4 trataremos dos mecanismos de troca, tanto os diretos, quanto os indiretos. Serão obtidos vários tipos de hamiltonianos associados a trocas diretas e serão apresentados dois mecanismos de trocas indiretas, o RKKY e a supertroca. No capítulo 5 discutiremos a aproximação de campo molecular e faremos uma aplicação dessa aproximação nos hamiltonianos obtidos no capítulo anterior. No capítulo 6 será apresentado o hamiltoniano modelo e as equações de estado associadas às grandezas físicas, que serão objeto de nosso estudo neste trabalho. No capítulo 7, faremos um estudo paramétrico do modelo proposto a $T = 0$, cujos objetivos são: determinar o valor limiar para a ordem magnética, e o comportamento tanto da magnetização de banda quanto iônica, contra parâmetro de troca na região de saturação, utilizando-se várias formas de bandas. No capítulo 8 será feito um estudo paramétrico das magnetizações (eletrônica e iônica), inverso de suscetibilidade (eletrônica e iônica) e do calor específico iônico contra temperatura em função dos diversos parâmetros do sistema. No capítulo 9 será obtida uma condição analítica para o limiar

da ordem magnética, usando-se o mecanismo RKKY e, a seguir, será feita uma comparação dos resultados obtidos através desse mecanismo com os resultados obtidos no capítulo 7. Finalmente, no capítulo 10 será feito um ajuste da magnetização, inverso de suscetibilidade e calor específico magnético contra temperatura entre os resultados experimentais (obtidos na literatura) e os teóricos (obtidos através do modelo), para o caso do PrAl_2 . A contribuição original da tese está concentrada, sobretudo, nos capítulos 6, 7, 8, 9 e 10.

CAPÍTULO 2

CAMPO CRISTALINO EM TERRAS RARAS

Neste capítulo vamos apresentar a estrutura eletrônica dos lantanídeos, a ação do campo cristalino sobre o nível 4f desses elementos e introduzir um modelo para a determinação da energia potencial do campo cristalino em cristais relativamente simples, primeiro no espaço das configurações e, a seguir, usando as regras de Stevens, passar as expressões dessas energias para o espaço dos momentos angulares. Outras estruturas mais complexas, como a C_{14} e C_{15} , serão apresentadas, assim como os seus respectivos hamiltonianos em função dos operadores de Stevens. Um modelo de dois níveis de energia relativamente simples será discutido e, finalmente, introduziremos o conceito de paramagnetismo de Van-Vleck, que ocorre em intermetálicos de terras raras leves, os quais serão objeto de nosso estudo no transcorrer deste trabalho.

2.1 - Magnetismo dos Ions de Terras Raras :

Os elementos de terras raras da série dos lantanídeos, apresentam uma configuração eletrônica da forma $Pd^{47} 4f^n 5s^2 5p^6 6s^2 6p^2$, onde $n = 0, 1, 2, \dots, 14$.

Os elétrons localizados em um nível 4f dão origem a momentos magnéticos bem localizados, cujo valor é dado por

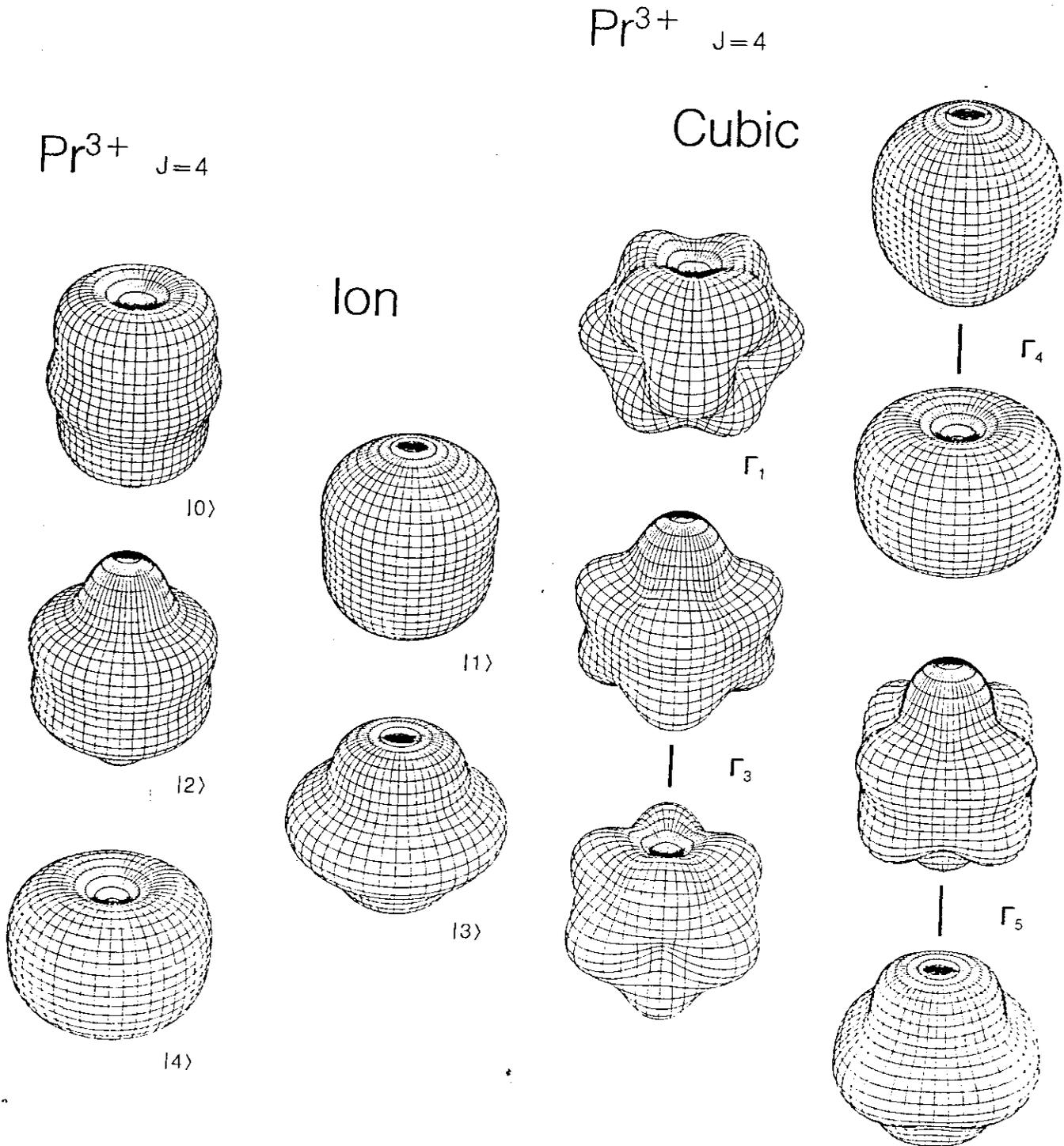


Fig. 2.1 - Esta distribuição radial de carga é desenhada segundo critério de J.Sievers [9]. A distância da origem até um ponto da superfície é uma medida de se encontrar um elétron f na direção considerada.

É interessante ressaltar que o momento magnético localizado nos níveis 4f é bastante diferente do momento magnético convencional apresentado pelos metais de transição (Fe, Co, Ni, etc..), pois nestes o magnetismo é devido, exclusivamente, aos e létrons mais externos e mais delocalizados.

2.2 - Campo Cristalino :

Neste ítem vamos mostrar como se obtém a energia potencial do campo cristalino para estruturas cúbicas simples no espaço das configurações e, a seguir, escrever estas energias sob a forma dos operadores de Stevens.

2.2a) Energia potencial de um campo cristalino no espaço das configurações :

Um elétron 4f de um íon de terra rara, além de sofrer a ação de uma força eletrostática de campo central produzida pelo próprio íon, sofre também a ação de uma força eletrostática produzida por íons vizinhos. Esta última força se deve a um campo elétrico não homogêneo denominado campo cristalino, produzido pelos íons vizinhos sobre os elétrons 4f de um certo íon. A existência do campo cristalino altera as propriedades magnéticas das terras raras, pois desdobra o nível 4f em uma série de estados singlet, doublet e triplet. Na ausência desse campo ou de um campo magnético externo, o nível 4f é $2J+1$ vezes degenerado. A estrutura desses desdobramentos depende da simetria das cargas

iônicas distribuídas nas vizinhanças dos ions.

A energia do campo cristalino será determinado através do modelo de cargas pontuais, o qual será descrito a seguir. Imaginemos um ponto \underline{P} situado próximo de um ion \underline{i} de uma terra rara, onde supostamente exista um elétron $4f$, e seja \vec{r} a distância desse ponto ao ion. Seja, agora, \vec{R}_j a distância do ion \underline{i} a um outro ion vizinho \underline{j} , sujeita à condição $\vec{r} \ll \vec{R}_j$ (veja Figura 2.2).

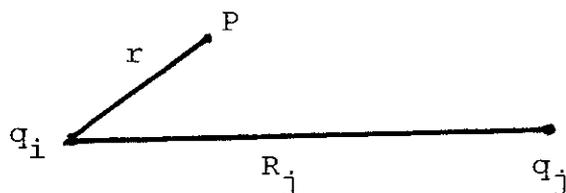


Fig. 2.2 - No ponto \underline{P} situa-se um elétron $4f$ do ion \underline{i} , cuja distância ao núcleo vale \vec{r} . A uma distância \vec{R}_j encontra-se outro ion \underline{j} , tal que $\vec{r} \ll \vec{R}_j$.

Nesse modelo cada ion nas vizinhanças do ponto \underline{P} é considerado como sendo uma carga pontual. Desse modo, o potencial elétrico no ponto \underline{P} será dada, de acordo com a Figura 2.2, por

$$V(x,y,z) = \sum_j \frac{q_j}{|\vec{R}_j - \vec{r}|} \quad (2.3)$$

onde q_j é a carga do j -ésimo ion vizinho de i .

Se o ion tiver uma carga q_k no ponto $P(x,y,z)$, então a energia potencial cristalina será dada por:

$$W = \sum_k \sum_j \frac{q_k q_j}{|\vec{R}_j - \vec{r}_k|} \quad (2.4)$$

O somatório \sum_k será feito apenas para os elétrons magnéticos 4f.

Partindo do modelo descrito acima, deduz-se no espaço das configurações e em coordenadas cartesianas e esféricas, as expressões para a energia potencial dos elétrons 4f no campo cristalino para os três sistemas mais simples de simetria cúbica, ou sejam:

- a) quando as cargas são colocadas nos vértices de um octaedro, como mostra a Figura 2.3 ;
- b) quando as cargas são colocadas nos vértices de um cubo (veja Figura 2.4); e
- c) finalmente, quando as cargas são colocadas nos vértices de um tetraedro, como mostra a parte pontilhada da Figura 2.4 .

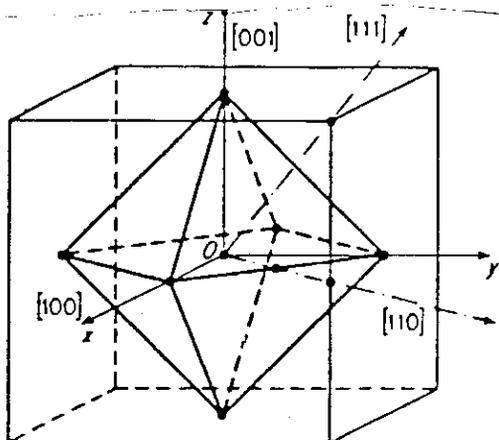


Fig. 2.3 - Distribuição octaédrica de cargas. Neste caso, o ion colocado em O possui seis vizinhos mais próximos.

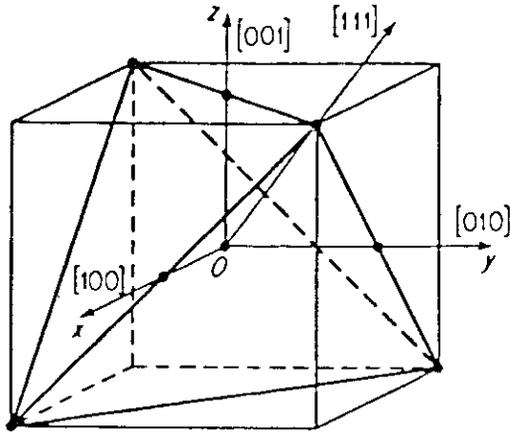


Fig. 2.4 - Neste sistema, o íon colocado em 0, possui oito vizinhos mais próximos (caso b), ou quatro vizinhos (caso c).

As expressões para a energia por carga q' desses sistemas são obtidas a partir da Eq. 2.4, e as passagens matemáticas são feitas em detalhes no artigo de Hutchings [10]. As expressões finais obtidas nesse artigo são escritas abaixo em coordenadas cartesianas e esféricas.

(a) Em coordenadas cartesianas :

$$\begin{aligned}
 W = & C_4 [(x^4 + y^4 + z^4) - \frac{3}{5} r^4] - D_6 [(x^6 + y^6 + z^6) + \\
 & + \frac{15}{4} (x^2 y^4 + x^2 z^4 + y^2 x^4 + y^2 z^4 + z^2 x^4 + z^2 y^4) - \\
 & - \frac{15}{16} r^6] \qquad (2.5)
 \end{aligned}$$

onde os coeficientes C_4 e D_6 são dados na Tabela 2.1, d é a dis-

tância de cada carga pontual $q(\text{ions})$ à origem ($d > r$).

TABELA 2.1 - Coeficientes C_4 e D_6

| | C_4 | D_6 |
|-------------|------------------------|-------------------------|
| cúbica | $-\frac{70 qq'}{9d^5}$ | $-\frac{224 qq'}{9d^7}$ |
| octaédrica | $+\frac{35 qq'}{4d^5}$ | $-\frac{21 qq'}{2d^7}$ |
| tetraédrica | $-\frac{35 qq'}{9d^5}$ | $-\frac{112 qq'}{9d^7}$ |

(b) Em coordenadas esféricas :

$$\begin{aligned}
 W = C'_4 \{y_4^0(\theta, \varphi) + \left(\frac{5}{14}\right)^{\frac{1}{2}} [y_4^4(\theta, \varphi) + y_4^{-4}(\theta, \varphi)]\} + \\
 + D'_6 \{y_6^0(\theta, \varphi) - \left(\frac{7}{2}\right)^{\frac{1}{2}} [y_6^4(\theta, \varphi) + y_6^{-4}(\theta, \varphi)]\}
 \end{aligned}
 \tag{2.6}$$

onde os coeficientes C'_4 e D'_6 são dados pela Tabela 2.2 .

TABELA 2.2 - Coeficientes C'_4 e D'_6

| | C'_4 | D'_6 |
|-------------|------------------------|-------------------------|
| cúbica | $-\frac{70 qq'}{9d^5}$ | $-\frac{224 qq'}{9d^7}$ |
| octaédrica | $\frac{35 qq'}{4d^5}$ | $-\frac{21 qq'}{2d^7}$ |
| tetraédrica | $-\frac{35 qq'}{9d^5}$ | $-\frac{112 qq'}{9d^7}$ |

2.2b) Energia potencial do campo cristalino em termos de operadores de Stevens :

O hamiltoniano associado ao campo cristalino pode ser escrito na forma

$$H = - |e| \sum_i V(x_i, y_i, z_i) \quad (2.7)$$

onde $|e|$ é a carga de um elétron 4f, $V(x_i, y_i, z_i)$ o potencial dado pela Eq.(2.3), sendo a soma feita sobre os elétrons magnéticos 4f.

Quando a energia do campo cristalino for menor do que a interação spin-órbita, como no caso dos elétrons 4f, as funções de onda associadas a cada estado de energia são da forma $|LSJJ_z\rangle$. Caso contrário, a função de onda será da forma $|LSL_zS_z\rangle$.

Os elementos da matriz podem ser obtidos através de uma integração direta por

$$\langle \pi | H_C | \pi \rangle \quad (2.8a)$$

sendo π dado por

$$\pi(1\dots N) = \frac{1}{\sqrt{N}} \begin{vmatrix} \phi_1(x_1) & \phi_1(x_2) & \dots & \phi_1(x_N) \\ \phi_2(x_1) & \phi_2(x_2) & \dots & \phi_2(x_N) \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ \phi_N(x_1) & \phi_N(x_2) & \dots & \phi_N(x_N) \end{vmatrix} \quad (2.8b)$$

onde $\Phi_n(x)$ é fatorado em funções radiais e harmônicos esféricos.

A função (2.8b) é conhecida como determinante de Slater que representa a função de onda de um sistema formado por N partículas. Como se trata de elétrons, (2.8b) deve satisfazer ao princípio de Pauli. Cada elemento $\Phi_n(x)$ do determinante representa a função de onda de uma partícula do sistema. Desse modo, a Eq. 2.8a conterá termos em coordenadas esféricas do tipo:

$$\int \Phi_{\ell'}^{m'}(\theta_i, \varphi_i) \{ \langle r^n \rangle Y_n^m(\theta_i, \varphi_i) \} \Phi_{\ell''}^{m''}(\theta_i, \varphi_i) d\tau \quad (2.9)$$

onde os termos contidos na chave se referem à energia potencial, e

$$\langle r^n \rangle = \int [f(r)]^2 r^n dr \quad (2.10)$$

sendo $f(r)$ a parte radial da função de onda em coordenadas esféricas e $Y_m^n(\theta, \varphi)$ um harmônico esférico.

Existem três regras que nos permitem, à priori, determinar quais os elementos de matriz não nulos. Estas regras se baseiam nas propriedades dos harmônicos esféricos:

1ª regra: Quando $n > 2\ell$, os elementos de matriz são nulos, sendo ℓ o número quântico orbital. Estamos interessados no caso $\ell = 3$ (caso das terras raras, orbital 4f); logo, ao se escrever o hamiltoniano associado aos Lantanídeos, abandonaremos os termos com expoente superior a 6.

2ª regra: São diferentes de zero todos os elementos que satisfazem a relação $l' + l'' + n = \text{par}$. Como n é sempre par (os ímpares se cancelam mutuamente), serão diferentes de zero na Eq.(2.9) os elementos em que $l' = l''$.

3ª regra: Só serão diferentes de zero, na expressão (2.9), os termos em que $m = |m' - m''|$, onde m é o número quântico principal.

Stevens [3] introduziu um método alternativo para a determinação dos elementos de matriz. Este método consiste em passar os operadores do espaço das configurações para o espaço dos momentos angulares. Vamos, a seguir, apresentar este método, definindo um hamiltoniano no espaço das configurações, ou seja:

$$H = \sum_i f(x_i, y_i, z_i) \quad (2.11)$$

De acordo com os operadores equivalentes de Stevens, a expressão (2.11) pode ser expressa em termos de polinômios de operadores J_x , J_y e J_z . Estes operadores atuam sobre um conjunto de elétrons como um todo e não sobre cada elétron individualmente, como no caso de polinômios em x_i , y_i , z_i que aparecem em (2.11). As seguintes regras nos permitem transformar uma expressão da forma $f(x_i, y_i, z_i)$ para uma expressão equivalente em operadores J . Substitui-se $\sum_i x_i$, $\sum_i y_i$ e $\sum_i z_i$ por J_x , J_y e J_z respectivamente, respeitando-se a não comutação de J_x , J_y e J_z . Isto é feito substituindo-se os produtos de x_i , y_i e z_i contidos no \sum_i por uma expressão contendo todas as possíveis diferen-

tes combinações de J_x , J_y e J_z , dividindo-se pelo número total de combinações. A constante de proporcionalidade depende do grau do polinômio n e de L , S e J . Deve-se incluir o valor médio $\langle r^n \rangle$ calculado sobre as funções de onda de interesse. Vamos dar alguns exemplos:

$$\sum_i (x_i^2 - y_i^2) \equiv \alpha_J \langle r^2 \rangle [J_x^2 - J_y^2] = \alpha_I \langle r^2 \rangle O_2^2 \quad (2.12a)$$

$$\sum_i \frac{1}{2} \{ (x_i + iy_i)^4 + (x_i - iy_i)^4 \} \equiv \beta_J \langle r^4 \rangle [J_+^4 - J_-^4] = \beta_J \langle r^4 \rangle O_4^4 \quad (2.12b)$$

$$\sum_i (x_i^6 - 15x_i^4 y_i^2 + 15x_i^2 y_i^4 - y_i^6) \equiv \gamma_J \langle r^6 \rangle [J_+^6 - J_-^6] = \gamma_J \langle r^6 \rangle O_6^6 \quad (2.12c)$$

Os detalhes algébricos das relações (2.12) são feitos no artigo de Hutching [10].

Para ilustrar, vamos apresentar a Tabela 2.3 onde aparecem S , L , J e o valor de Landé g_J , e a Tabela 2.4 onde aparecem as constantes α_J , β_J , γ_J e os valores de $\langle r^n \rangle$ ($n=2,4,6$) para os diferentes ions de terras raras.

TABELA 2.3 - Número quântico para spin, momento angular orbital e total para o multiplet do estado fundamental dos ions de terras-raras, e fator de Landé.

| | Number of 4f electrons | S | L | J | g_J |
|-------------------------------------|---------------------------|-----|-----|------|-------|
| Ce ³⁺ , Pr ⁴⁺ | 1 | 1/2 | 3 | 5/2 | 6/7 |
| Pr ³⁺ | 2 | 1 | 5 | 4 | 4/5 |
| Nd ³⁺ | 3 | 3/2 | 6 | 9/2 | 8/11 |
| Pm ³⁺ | 4 | 2 | 6 | 4 | 3/5 |
| Sm ³⁺ | 5 | 5/2 | 5 | 5/2 | 2/7 |
| Eu ³⁺ , Sm ²⁺ | 6 | 3 | 3 | 0 | 0 |
| Gd ³⁺ , Eu ²⁺ | 7 | 7/2 | 0 | 7/2 | 2 |
| Tb ³⁺ | 8 | 3 | 3 | 6 | 3/2 |
| Dy ³⁺ | 9 | 5/2 | 5 | 15/2 | 4/3 |
| Ho ³⁺ | 10 | 2 | 6 | 8 | 5/4 |
| Er ³⁺ | 11 | 3/2 | 6 | 15/2 | 6/5 |
| Tm ³⁺ | 12 | 1 | 5 | 6 | 7/6 |
| Yb ³⁺ , Tm ²⁺ | 13 | 1/2 | 3 | 7/2 | 8/7 |

TABELA 2.4 - Lista de $\langle r^n \rangle$ para $n = 2, 4, 6$ e os fatores de Stevens.

| | $\langle r^2 \rangle$ (\AA^2) | $\langle r^4 \rangle$ (\AA^4) | $\langle r^6 \rangle$ (\AA^6) | $\alpha_J \times 10^2$ | $\beta_J \times 10^4$ | $\gamma_J \times 10^6$ |
|------------------|---|---|---|------------------------|-----------------------|------------------------|
| Ce ³⁺ | 0.3666 | 0.3108 | 0.5119 | -5.71 | 63.5 | 0.00 |
| Pr ³⁺ | 0.3350 | 0.2614 | 0.4030 | -2.10 | -7.35 | 61.0 |
| Nd ³⁺ | 0.3120 | 0.2282 | 0.3300 | -0.643 | -2.91 | -38.0 |
| Pm ³⁺ | 0.2899 | 0.1991 | 0.2755 | 0.771 | 4.08 | 668 |
| Sm ³⁺ | 0.2728 | 0.1772 | 0.2317 | 4.13 | 25.0 | 0.00 |
| Eu ³⁺ | 0.2569 | 0.1584 | 0.1985 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| Gd ³⁺ | 0.2428 | 0.1427 | 0.1720 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| Tb ³⁺ | 0.2302 | 0.1295 | 0.1505 | -1.01 | 1.22 | -1.12 |
| Dy ³⁺ | 0.2188 | 0.1180 | 0.1328 | -0.635 | -0.592 | 1.03 |
| Ho ³⁺ | 0.2085 | 0.1081 | 0.1181 | -0.222 | -0.333 | -1.30 |
| Er ³⁺ | 0.1991 | 0.09959 | 0.1058 | 0.254 | 0.444 | 2.07 |
| Tm ³⁺ | 0.1905 | 0.09206 | 0.09530 | 1.01 | 1.63 | -5.60 |
| Yb ³⁺ | 0.1826 | 0.08539 | 0.08634 | 3.17 | -17.3 | 148.0 |

O hamiltoniano de campo cristalino (2.7) pode ser escrito na forma

$$H = \sum_n B_n^m O_n^m \quad (2.13)$$

Os B_n^m são os parâmetros do campo cristalino que, em geral, são determinados a partir de ajustes com dados experimentais (seção de choque de espalhamento inelástico de neutrons).

Usando-se o método dos operadores de Stevens, pode-se escrever a eq. (2.5) sob a forma de operadores de Stevens, utilizando-se as tabelas apresentadas por Hutching [10], as quais relacionam os operadores do espaço das configurações com os operadores do espaço dos momentos angulares. A forma final será:

$$H = B_4^O [O_4^O + 5O_4^4] + B_6^O [O_6^O - 21O_6^4] \quad (2.14)$$

No Apêndice A será mostrado como se determinam os elementos das matrizes associados aos operadores de Stevens.

2.3 - Cristais de Estrutura C_{14} e C_{15} :

Existem estruturas mais complexas do que as apresentadas no ítem anterior como, por exemplo, as estruturas C_{14} e C_{15} , mostradas na Figura 2.5.

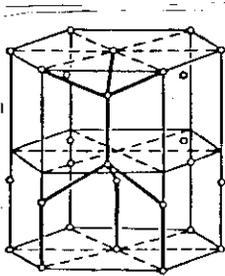


Fig. 2.5a - Estrutura C_{14}

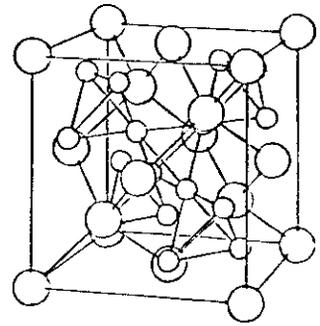


Fig. 2.5b - Estrutura C_{15}

Um grande número de intermetálicos de terras raras possuem estas estruturas (veja Tabela 2.5).

Lea, Leask e Wolf [11], usando a equação (2.14), fizeram um estudo sistemático dos autovalores e autofunções do hamiltoniano do campo cristalino em função dos parâmetros B_4^O e B_6^O . LLW apresentaram uma notação que é muito freqüente na literatura e é interessante para efeitos de computação. Introduziram os parâmetros X e W definidos pelas relações

$$\frac{F(4) B_4^O}{F(6) B_6^O} = \frac{X}{1 - |X|} \quad (2.15a)$$

$$F(4) B_4^O = WX \quad (2.15b)$$

onde F(4) e F(6) são fatores bem conhecidos e para o Pr^{+3} valem, respectivamente, 60 e 1260.

TABELA 2.5 - A tabela (a) mostra estruturas do tipo C_{14} e a tabela (b) estruturas do tipo C_{15} .

Tabela a

| | | |
|------------------------|--|---------------------------------|
| BaMg ₂ | Mg ₂ Cu ₂ Si(lt) | TaNiV |
| CaCd ₂ | MgZn ₂ | ThMn ₂ |
| CaLi ₂ | MnBe ₂ | ThRe ₂ |
| CaMg ₂ | MoBe ₂ | TiCr ₂ (ht) |
| CrBe ₂ | MoFe ₂ | TiFe ₂ |
| CdCu ₂ | NbFe ₂ | TiMn ₂ |
| DyCoAl | NbMn ₂ | TiZn ₂ |
| DyFeAl | NdOs ₂ | TmMn ₂ |
| DyOs ₂ | PrOs ₂ | UNi ₂ |
| ErMn ₂ | PuOs ₂ | URe ₂ (ht) |
| ErOs ₂ | PuRe ₂ | VBe ₂ |
| ErRu ₂ | ReBe ₂ | WBe ₂ |
| FeBe ₂ | ScOs ₂ | WFe ₂ |
| GdOs ₂ | ScRe ₂ | YOs ₂ |
| GdRu ₂ | ScRu ₂ | YRe ₂ |
| HfCr ₂ (lt) | ScTe ₂ | YRu ₂ |
| HfFe ₂ | SmOs ₂ | ZrAl ₂ |
| HfMn ₂ | SrMg ₂ | ZrCr ₂ (lt) |
| HfOs ₂ | TaCr ₂ (ht) | ZrIr ₂ |
| HfRe ₂ | TaFe ₂ | ZrRu ₂ |
| HfTe ₂ | TaMn ₂ | ZrMn ₂ |
| KNa ₂ | TaCoCr | ZrOs ₂ |
| KPb ₂ | Ta ₂ Cr ₂ Cu | ZrRe ₂ |
| LuRe ₂ | TaCoTi | ZrRu ₂ |
| LuRu ₂ | TaCoV | ZrTc ₂ |
| LuOs ₂ | TaCrNi | Zr ₂ VO ₂ |
| MgCuAl(lt) | TaCu _{0.5} V _{1.5} | |

Tabela b

| | | |
|-------------------|-------------------------------------|---|
| AgBe ₂ | ErNi ₂ | LaNi ₂ |
| BaPd ₂ | EuAl ₂ | LaOs ₂ |
| BaPt ₂ | EuPt ₂ | LaPt ₂ |
| BaRh ₂ | EuRh ₂ | LaRh ₂ |
| BiAu ₂ | EuRu ₂ | LaRu ₂ |
| CaAl ₂ | FeBe ₂ (E) | LuAl ₂ |
| CaIr ₂ | GdAl ₂ | MgCu ₂ |
| CaPd ₂ | GdCo ₂ | Mg ₂ Cu ₂ Be ₂ |
| CaPt ₂ | GdFe ₂ | MgNiZn |
| CaRh ₂ | GdIr ₂ | MnSnCu ₄ |
| CdCuZn | GdMg ₂ | NaAu ₂ |
| CeAl ₂ | GdMn ₂ | NbBe ₂ |
| CeCo ₂ | GdNi ₂ | NbCo ₂ |
| CeFe ₂ | GdPt ₂ | NbCr ₂ |
| CeIr ₂ | GdRh ₂ | NdAl ₂ |
| CeMg ₂ | GdRu ₂ | NdCo ₂ |
| CeNi ₂ | HfCo ₂ | NdIr ₂ |
| CeOs ₂ | HfCr ₂ (ht) ^o | NdNi ₂ |
| CePt ₂ | HfFe ₂ (lt) ^o | NdPt ₂ |
| CeRh ₂ | HfMo ₂ | NdRh ₂ |
| CeRu ₂ | HfV ₂ | NdRu ₂ |
| CsBi ₂ | HfW ₂ | NpAl ₂ |
| CuBe ₂ | HoAl ₂ | PbAu ₂ |
| CuTaV | HoCo ₂ | PrAl ₂ |
| DyAl ₂ | HoFe ₂ | PrIr ₂ |
| DyCo ₂ | HoMn ₂ | PrNi ₂ |
| DyFe ₂ | HoNi ₂ | PrOs ₂ |
| DyMn ₂ | KBi ₂ | PrPt ₂ |
| DyNi ₂ | LaAl ₂ | PrRh ₂ |
| ErAl ₂ | LaIr ₂ | PrRu ₂ |
| ErCo ₂ | LaMg ₂ | PuAl ₂ |
| ErFe ₂ | | |

O parâmetro X estabelece a importância relativa das interações de quarto e sexto graus, e W tem dimensão de energia

Substituindo-se as relações (2.15) na equação (2.14), obtém-se:

$$H = W \left\{ \frac{X}{F(4)} [O_4^0 + 5O_4^4] + \frac{(1-|X|)}{F(6)} [O_6^0 - 21O_6^4] \right\} \quad (2.16)$$

Os operadores de Stevens O_4^0 , O_4^4 , O_6^0 e O_6^4 estão tabelados em [10], e as matrizes a eles associados são obtidos pelo método mostrado no Apêndice A. A Figura 2.6 mostra a variação da energia com o parâmetro X para $J = 4$, numa simetria cúbica. A energia de cada subnível dos vários multipletos dependem dos valores dos parâmetros X e W, os quais são obtidos ajustando-se a curva teórica com resultados experimentais (espalhamento de neutrons, medidas magnéticas, etc..).

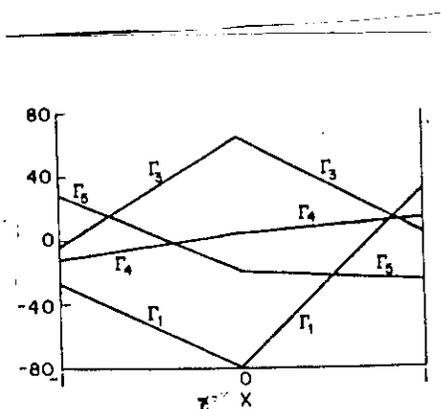


Fig. 2.6 - Energia (em unidades arbitrárias) contra X, para $J = 4$ e simetria cúbica.

Em sistemas magnéticos, o hamiltoniano modelo inclui o hamiltoniano de campo cristalino e o termo de troca. No estudo do PrAl_2 , por exemplo, Frauenheim et al. [12] utilizaram o hamiltoniano

$$H = W \left\{ \frac{X}{F(4)} [O_4^0 + 5O_4^4] + \frac{(1-|X|)}{F(6)} [O_6^0 - 21O_6^4] \right\} - \sum_{ij} J_{ij} J_i J_j \quad (2.17)$$

para estudar os efeitos do campo cristalino na suscetibilidade, magnetização espontânea, calor específico magnético e condutividade elétrica. Nesse hamiltoniano, J_{ij} é a integral de troca entre os ions localizados nos sítios i e j , J_i e J_j são os momentos angulares totais nesses sítios, Frauenheim et al. observaram que o grupo de parâmetros que melhor se ajusta aos valores observados pelo espalhamento de neutrons, tanto na fase paramagnética quanto na ferromagnética são:

$$X = 0,75 \pm 0,02 \quad (2.18a)$$

$$W = - (0,35 \pm 0,01) \text{ meV} \quad (2.18b)$$

Logo, observando o gráfico da Figura 2.6, verificamos que os estados fundamental e primeiro excitado são, respectivamente Γ_1 e Γ_2 .

Como se observa, existe no hamiltoniano operadores O_n^m , onde $m \neq 0$, o que significa dizer que as autofunções não são estados puros de M , mas combinações lineares do tipo $\sum_i a_i |M_i\rangle$; em

outras palavras, a matriz associada ao hamiltoniano equivalente não é diagonal.

LLW obtiveram as autofunções para o multipletto do estado fundamental do nível 4f em sistemas onde $J = 4$, como o Pr^{+3} e o Pm^{+3} , conforme mostra a Tabela 2.6 .

TABELA 2.6 - Energia (a), autofunções (b) e momentos magnéticos (c) para simetria cúbica $J = 4$.

| | | |
|--|--|-------------------|
| $J = 4 \rightarrow \Gamma_1 + \Gamma_3 + \Gamma_4 + \Gamma_5$ | | |
| $F(4) = 60 : F(6) = 1260$ | | |
| $\Gamma_1: 0.4564 4\rangle + 0.7638 0\rangle + 0.4564 -4\rangle$ | | $\mu = 0$ |
| $x = \pm 1 \quad E = \pm 28$ | | |
| $x = 0 \quad E = -80$ | | |
| $\Gamma_3: 0.5401 4\rangle - 0.6455 0\rangle + 0.5401 -4\rangle$ | | $\mu = 0$ |
| $x = \pm 1 \quad E = \pm 4$ | | |
| $x = 0 \quad E = 64$ | | |
| $\Gamma_4: 0.3536 \pm 3\rangle + 0.9354 \mp 1\rangle$ | | $\mu = \pm 0.125$ |
| $0.7071 4\rangle + 0.0000 0\rangle - 0.7071 -4\rangle$ | | $\mu = 0$ |
| $x = \pm 1 \quad E = \pm 14$ | | |
| $x = 0 \quad E = 4$ | | |
| $\Gamma_5: 0.9354 \pm 3\rangle - 0.3536 \mp 1\rangle$ | | $\mu = 0.625$ |
| $0.7071 \pm 2\rangle - 0.7071 -2\rangle$ | | $\mu = 0$ |
| $x = \pm 1 \quad E = \mp 26$ | | |
| $x = 0 \quad E = -20$ | | |

- (a) As energias estão em unidades arbitrárias e em todos os casos são lineares com X .
- (b) As autofunções são independentes de X para $J = 4$ em simetria cúbica. Isto não é geralmente verdade.
- (c) Os momentos magnéticos estão em unidades de $gJ\mu_b$. Os momentos em magnetons de Bohr são obtidos pela multiplicação por 3,2 .

A estrutura hexagonal C_{14} para sistemas em que $J = 4$,

ou seja, Pr^{+3} e Pm^{+3} , foi estudado por Segal et al. [13]. Esses autores partindo do hamiltoniano do campo cristalino

$$H_C = B_2^0 O_2^0 + B_4^0 O_4^0 + B_6^0 O_6^0 + B_6^6 O_6^6 \quad (2.19)$$

fizeram um estudo sistemático das autofunções e autovalores do hamiltoniano em função dos parâmetros B_m^n . Os operadores de Stevens O_m^n , que aparecem em (2.19) estão tabelados em [10]. O termo $B_6^6 O_6^6$ do hamiltoniano faz com que as autofunções do multiplete do estado fundamental sejam do tipo $\Sigma a_i / M_i$. A variação da energia com X é mostrado na Figura 2.7, e a Tabela 2.7 mostra as autofunções obtidas por Segal et al. para $J = 4$.

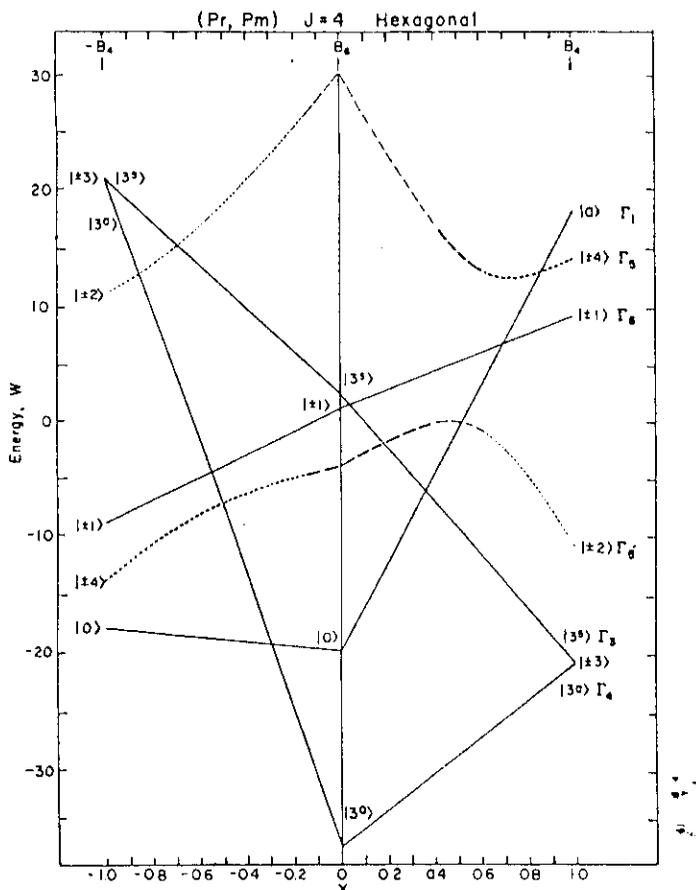


Fig. 2.7 - Níveis de energia e autofunções de um ion com o momento angular total $J = 4$, como função do parâmetro X.

TABELA 2.7 - Energias, autofunções e momentos magnéticos para $J = 4$ e simetria hexagonal.

$J = 4 \rightarrow \Gamma_1$ (singlet) + Γ_2 (singlet) + Γ_4 (singlet) + $2\Gamma_3$ (doublet) + Γ_5 (doublet)
(Pr^{3+} , Pm^{3+})

$|\Gamma_1\rangle: |0\rangle$ $\mu = 0$
 $x = \pm 1$ $E = \mp 18$
 $x = 0$ $E = -20$

$|\Gamma_2\rangle: |\pm 1\rangle$ $\mu = 0.25$
 $x = \mp 1$ $E = \mp 9$
 $x = 0$ $E = 1$

$|\Gamma_3\rangle \equiv |3^a\rangle: (1/\sqrt{2})[|-3\rangle + |3\rangle]$ $\mu = 0$ for $x \neq \pm 1$
 $x = \mp 1$ $E = \pm 21$
 $x = 0$ $E = 2.25$

$|\Gamma_4\rangle \equiv |3^a\rangle: (1/\sqrt{2})[|-3\rangle - |3\rangle]$ $\mu = 0$ for $x \neq \pm 1$
 $x = \mp 1$ $E = \pm 21$
 $x = 0$ $E = -36.25$

$|\Gamma_5\rangle: a_2 |\mp 2\rangle + a_4 |\pm 4\rangle, \quad a_2^2 > a_4^2$

| x | E | μ | a_2 | a_4 | a_2 | a_4 | μ | E |
|------|-------|-------|-------|--------|-------|-------|-------|-----|
| ±1.0 | ±11.0 | 0.500 | 1.000 | 0.000 | 1.000 | ±14.0 | | |
| -0.8 | 13.6 | 0.478 | 0.993 | 0.121 | 0.978 | -10.8 | | |
| -0.6 | 16.8 | 0.414 | 0.971 | 0.239 | 0.914 | - 8.2 | | |
| -0.4 | 20.8 | 0.324 | 0.940 | 0.342 | 0.824 | - 6.4 | | |
| -0.2 | 25.3 | 0.230 | 0.906 | 0.424 | 0.730 | - 5.1 | | |
| 0.0 | 30.1 | 0.145 | 0.873 | 0.487 | 0.645 | - 4.1 | | |
| 0.2 | 23.3 | 0.031 | 0.829 | 0.559 | 0.531 | - 1.9 | | |
| 0.4 | 17.1 | 0.216 | 0.723 | 0.691 | 0.284 | - 0.3 | | |
| 0.6 | - 0.9 | 0.168 | 0.882 | -0.471 | 0.668 | 13.1 | | |
| 0.8 | - 4.9 | 0.457 | 0.985 | -0.170 | 0.957 | 12.5 | | |

$|\Gamma_5\rangle: a_4 |\pm 4\rangle - a_2 |\pm 2\rangle, \quad a_4^2 > a_2^2$

(a) Para $|\Gamma_1\rangle$, $|\Gamma_2\rangle$, $|\Gamma_3\rangle$ e $|\Gamma_4\rangle$, E é uma função linear de x . Quando $x = \pm 1$, Γ_3 e Γ_4 convergem para um doublet cujas autofunções são $|\pm 3\rangle$ e seu momento associado vale 0,75.

2.4 - Sistemas de Dois Níveis :

Bleaney [14] propôs, por simplicidade, tratar o campo cristalino por um sistema de dois níveis de energia singlet - singlet, sendo $|0\rangle$ o estado fundamental, $|e\rangle$ o estado excitado e Δ a diferença de energia entre os dois estados (veja Figura 2.8). Além da simplicidade, este modelo de dois níveis singlet - singlet tem a vantagem de mostrar, com certa facilidade, efeitos de momento magnético puramente induzidos, como veremos adiante. O hamiltoniano do campo cristalino nesse sistema será dado na forma matricial por

$$H_{\text{ion}} = \begin{pmatrix} -\frac{\Delta}{2} & 0 \\ 0 & \frac{\Delta}{2} \end{pmatrix} \quad (2.20)$$

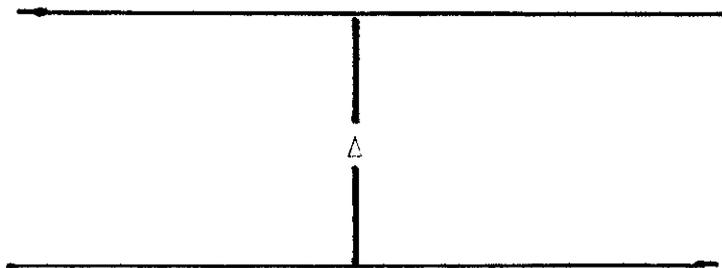


Fig. 2.8 - Sistema de dois níveis singlet, $|0\rangle$ é o estado fundamental, $|e\rangle$ o estado excitado e Δ a diferença de energia entre eles.

A autofunção do estado mais baixo de energia do multiplete fundamental do Pr^{+3} , pode ser um estado puro, como no caso da estrutura hexagonal C_{14} , ou uma mistura de estados, como a estrutura cúbica C_{15} ; no entanto, em ambos os casos, os níveis são singlet.

Uma característica de tal sistema é que ele não apresenta ordem magnética, mesmo a temperaturas muito baixas. Nesses sistemas, o momento magnético se anula identicamente para o estado fundamental e 1º estado excitado: $\langle 0 | J_z | 0 \rangle = \langle e | J_z | e \rangle = 0$.

A condição para que um tal sistema apresente ordem magnética é que a razão entre a energia de troca e a energia do campo cristalino seja maior do que um certo valor limiar. Para o Pr^{+3} a razão entre essas duas energias vale 0,96, enquanto que o valor limiar vale 1,0; logo, ele não se ordena espontaneamente.

Para que esse limiar seja ultrapassado e, conseqüentemente, o sistema se magnetize, é necessário aplicar um campo magnético externo, o qual contribuirá para o aumento do campo magnético do cristal. Assim, a soma da energia magnética devido a esse campo com a energia de troca faz com que a energia magnética seja maior do que a do campo cristalino e, então, ocorra a magnetização.

Num sistema de dois níveis singlet, pode ocorrer que o operador momento magnético se anule identicamente, tanto para o estado fundamental, quanto para o excitado, isto é, $\langle 0 | J_x | 0 \rangle = \langle e | J_x | e \rangle = 0$; neste caso, o campo magnético externo h mistura as autofunções dos estados fundamental e excitado de tal modo que $\langle e | J_x | 0 \rangle = \langle 0 | J_x | e \rangle = \alpha$, obtendo-se assim o paramagnetismo

de Van-Vleck.

O hamiltoniano associado à interação entre um ion Van-Vleck e um campo magnético é dado por:

$$H_e = - \begin{pmatrix} 0 & \delta \\ \delta & 0 \end{pmatrix} \quad (2.21)$$

onde $\delta = \mu_b g \alpha \hbar$, sendo g o fator de Landé, μ_b o magneton de Bohr, \hbar o campo magnético e α o elemento de matriz, definido anteriormente.

O hamiltoniano total para o ion, considerando um sistema de dois níveis singlet - singlet, é dado pela soma dos hamiltonianos (2.20) e (2.21). Como se observa, (2.20) está diagonalizada e (2.21) não. Por conveniência, queremos diagonalizar (2.21). Para isto, devemos fazer uma troca de base, ou seja, passar da base $\begin{pmatrix} |0\rangle \\ |e\rangle \end{pmatrix}$, para a base $\begin{pmatrix} |\bar{0}\rangle \\ |\bar{e}\rangle \end{pmatrix}$, através da transformação de similaridade.

$$\begin{pmatrix} |\bar{0}\rangle \\ |\bar{e}\rangle \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} |0\rangle \\ |e\rangle \end{pmatrix} \quad (2.22)$$

Após esta operação, o hamiltoniano total do ion será:

$$H_{ion} = - \frac{\Lambda}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} - \frac{2\delta}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (2.23)$$

Definindo-se os pseudo-spins S^x e S^z por

$$S^x = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (2.24a)$$

$$S^Z = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (2.24b)$$

o hamiltoniano (2.23) assume a forma final

$$H_{\text{ion}} = - \Delta S^X - 2\delta S^Z \quad (2.25)$$

A expressão para o valor médio da magnetização iônica é obtido no Apêndice B e vale

$$M = 2g\alpha\mu_B \langle S^Z \rangle \quad (2.26)$$

onde

$$\langle S^Z \rangle = \frac{\delta}{\sqrt{4\delta^2 + \Delta^2}} \tanh \frac{\sqrt{4\delta^2 + \Delta^2}}{2KT} \quad (2.27)$$

As equações (2.26) e (2.27) serão de grande importância no desenvolvimento deste trabalho.

CAPÍTULO 3

MAGNETISMO EM BANDAS METÁLICAS

3.1 - Introdução :

Neste capítulo vamos discutir a estrutura eletrônica dos átomos isolados, a formação das bandas em metais, a densidade de estados dos elétrons de condução, magnetização dessas bandas pela ação de um campo magnético externo e a expressão para a magnetização a $T = 0$.

3.2 - Átomos Isolados :

Os átomos dos elementos metálicos (normais, nobres e de transição) se caracterizam por possuírem níveis de energia mais externos não totalmente ocupados, e é através desses níveis que são classificados os metais. Vamos classificá-los em três grupos, os quais serão numerados de I a III.

Os metais do grupo I possuem o nível 4f (lantanídeos) ou 5f (actinídeos) não totalmente ocupados. Estes níveis estão situados no interior dos átomos; logo, são envolvidos por níveis de maior energia com estados totalmente ocupados. No entanto, os níveis s e d mais externos estão também parcialmente ocupados. Estes metais são conhecidos como metais de terras-raras.

Os metais do grupo II possuem os níveis de energia mais

externos não totalmente preenchidos. Estes níveis podem ser apenas s, como no caso dos metais alcalinos e dos metais nobres, ou níveis p como no caso dos alcalino terrosos.

Finalmente, os metais do grupo III apresentam características intermediárias entre os tipos I e II, isto é, possuem um nível d parcialmente desocupado, envolvido por um nível s que pode ou não estar totalmente ocupado. Este é o grupo dos metais de transição.

Quando aproximamos N átomos para formar um cristal, os níveis mais externos formam bandas de energia. O estudo dessas bandas em metais será assunto da próxima seção.

3.3 - Bandas de Energia em Metais :

Se juntarmos um grande número de átomos para formar um cristal, os níveis de energia dos átomos isolados sofrerão uma modificação causada pela alteração da energia potencial: os níveis mais internos continuam discretos e os níveis mais externos formam uma faixa de energia contínua, conhecida como banda de energia, como mostra a Figura 3.1 .

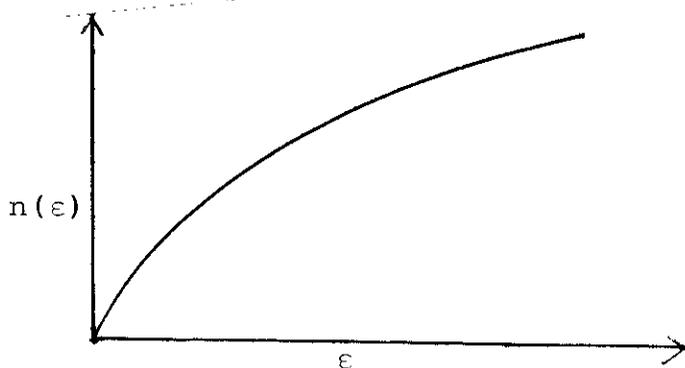


Fig. 3.1 - Banda de energia parabólica, onde $n(\epsilon)$ é a densidade de estados de energia.

A descrição desses estados contínuos é feita através do conceito de densidade de estados definido por:

$$n(\epsilon) = \sum_k \delta(\epsilon - \epsilon_k) \quad (3.1)$$

onde ϵ_k é o estado de energia de um elétron obtido no espaço recíproco, e a soma em k é feita na primeira zona de Brillouin no esquema reduzido. Os ϵ_k são determinados a partir da equação de Schrödinger, onde o potencial do cristal tem a periodicidade da rede e depende também da estrutura cristalina. A determinação do potencial, das autofunções e autovalores do cristal é feita através de aproximações e metodologias próprias, conhecidas como métodos celulares [15].

As bandas formadas nos metais do grupo II ou são s puros, como no caso dos metais alcalinos, ou híbridos, isto é, uma mistura de estados s e p, como nos alcalinos terrosos, como mostra a Figura 3.2a. Os metais nobres apresentam uma banda d totalmente contida no interior da banda s, e bem abaixo do nível de Fermi (nível de mais alta energia ocupado a $T = 0$ K). No entanto, nesses metais, os elétrons de condução são apenas s, como nos alcalinos (veja Figura 3.2b). Isto é possível porque a largura da banda s é da ordem de 10 eV, enquanto que a da d é de apenas 4eV.

Os metais dos grupos I ou III apresentam uma banda híbrida e, nesse caso, a mistura é de estados s e d. Ao contrário dos metais nobres, nesses metais o nível de Fermi se encontra no interior da banda d, como mostra a Figura 3.2c. Assim, os elétrons de condução tanto podem ser s quanto d. Os metais do grupo

Elas apresentam, ainda, um nível f ($4f$ para os lantanídeos e $5f$ para os actinídeos) discretos e não totalmente ocupados. Estes elétrons são responsáveis pelo magnetismo localizado nos intermetálicos de terras-raras.

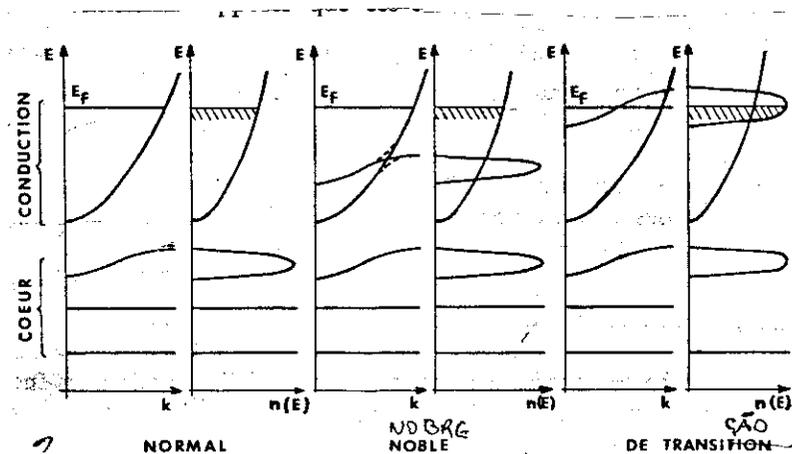


Fig. 3.2 - As figuras (a), (b) e (c) mostram as curvas de $E_f \times k$ e $E \times n(E)$ para os metais normais (alcalinos e alcalinos terrosos), nobres e de transição, respectivamente.

O Hamiltoniano associado a uma banda híbrida é dada na representação de Wannier por:

$$H = \sum_{ij\sigma} T_{ij}^{mm'} C_{jm\sigma}^* C_{im'\sigma} \quad (3.2)$$

onde $C_{jm\sigma}^*$ ($C_{im'\sigma}$) são os operadores de criação (aniquilação); m e m' são os índices que descrevem a degenerescência orbital; i e j descrevem as posições atômicas; e $T_{ij}^{mm'}$ é um elemento de matriz do Hamiltoniano (energia potencial e cinética) entre dois orbitais

contidos em sítios diferentes dado por:

$$T_{ij}^{mm'} = \langle \phi_i^m(\vec{r}-\vec{R}_i) | \frac{p^2}{2m} + V(r) | \phi_j^{m'}(\vec{r}-\vec{R}_j) \rangle \quad (3.3)$$

Para bandas de estados puros, valem as equações (3.2) e (3.3), abandonando-se os índices m e m' .

3.4 - Magnetismo de Banda :

O spin de um elétron dá origem a um momento de dipolo magnético. Como a carga do elétron é negativa, o spin e o momento de dipolo têm sentidos contrários. Devido ao princípio de Pauli, temos numa banda alguns elétrons com spin para cima e outros com spin para baixo. Quando dois ou mais elétrons têm spins no mesmo sentido são ditos paralelos; quando o sentido dos spins for contrário são ditos antiparalelos. O alinhamento de dois spins paralelos fornece um estado de energia mais alto do que o de dois spins antiparalelos. Assim, quando se aplica um campo magnético externo h sobre uma amostra metálica, aumentamos o número de spins num certo sentido, e este desbalanceamento entre os spins paralelos e antiparalelos dá origem ao magnetismo da amostra. O Hamiltoniano de interesse entre os spins e o campo externo é dado na representação de Wannier por:

$$H_{\text{mag}} = - g_e \mu_b h \sum_i s_i^z \quad (3.4)$$

onde g_e é o fator de Landé (vale aproximadamente 2), μ_b é o mag-

neton de Bohr, e

$$s_i^z = \frac{1}{2} (C_{i\uparrow}^* C_{i\uparrow} - C_{i\downarrow}^* C_{i\downarrow}) \quad (3.5)$$

Por questões operacionais, é interessante escrever as equações (3.2) e (3.5) na representação de Bloch, e isto é feito através das seguintes relações:

$$T_{ij} = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \epsilon_{\mathbf{k}} e^{-i\vec{k}(\vec{R}_i - \vec{R}_j)} \quad (3.6a)$$

$$C_i = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}_1} e^{i\vec{k}_1 \vec{R}_i} C_{\mathbf{k}_1 \sigma} \quad (3.6b)$$

$$C_j^* = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}_2} e^{-i\vec{k}_2 \vec{R}_j} C_{\mathbf{k}_2 \sigma}^* \quad (3.6c)$$

onde \vec{k} e \vec{R} são definidos nos espaços recíprocos e direto, respectivamente, e a soma em \vec{k} é feita na primeira zona de Brillouin, $\sigma = \uparrow$ ou \downarrow se aparecer como índice e (+) ou (-) se aparecer como coeficiente. Assim, as equações (3.2) e (3.3) se transformam, respectivamente, em:

$$\sum_{\mathbf{k}\sigma} \epsilon_{\mathbf{k}} C_{\mathbf{k}\sigma}^* C_{\mathbf{k}\sigma} \quad (3.7)$$

e

$$\langle s^z \rangle = \frac{1}{2N} \sum_{\mathbf{k}} (C_{\mathbf{k}\uparrow}^* C_{\mathbf{k}\uparrow} - C_{\mathbf{k}\downarrow}^* C_{\mathbf{k}\downarrow}) \quad (3.8)$$

O valor médio da magnetização é feito tomando-se o valor médio em (3.8) ou seja:

$$\langle s^z \rangle = \frac{1}{2N} \sum_k \{ \langle C_{k\uparrow}^* C_{k\uparrow} \rangle - \langle C_{k\downarrow}^* C_{k\downarrow} \rangle \} \quad (3.9)$$

As grandezas $\langle C_{k\sigma}^* C_{k\sigma} \rangle$ são obtidas através do método das funções de Green de duplo tempo $\langle C_{k\sigma} | C_{k,\sigma}^* \rangle$, como é mostrado no Apêndice C. A expressão final para $\langle s^z \rangle$ é dada por (eq. C.7, obtida no Apêndice C).

$$\langle s^z \rangle = \frac{1}{2N} \sum_k \{ f(\epsilon_k - \mu_b h) - f(\epsilon_k + \mu_b h) \} \quad (3.10)$$

Como os estados k são contínuos, pode-se fazer o limite em (3.10), obtendo-se

$$\langle s^z \rangle = \frac{1}{2ZN} \left\{ \int_0^\infty n(\epsilon) f(\epsilon - \mu_b h) d\epsilon - \int_0^\infty n(\epsilon) f(\epsilon + \mu_b h) d\epsilon \right\} \quad (3.11)$$

A soma dos elétrons na banda é dada pela expressão:

$$ZN = \int_0^\infty n(\epsilon) f(\epsilon - \mu_b h) d\epsilon + \int_0^\infty n(\epsilon) f(\epsilon + \mu_b h) d\epsilon \quad (3.12)$$

onde $n(\epsilon)$ é a densidade de estados da banda, N o número de estados na banda e ZN é o número de elétrons do cristal. Com o par de equações (3.11) e (3.12) podemos estudar as propriedades magnéticas da banda metálica.

3.5 - Magnetização da Banda a T = 0 K :

As equações (3.11) e (3.12) a T = 0 K se reduzem a :

$$2ZN\langle s^z \rangle = \int_0^{\mu + \mu_b h} n(\epsilon) d\epsilon - \int_0^{\mu - \mu_b h} n(\epsilon) d\epsilon \quad (3.13)$$

$$2ZN = \int_0^{\mu + \mu_b h} n(\epsilon) d\epsilon - \int_0^{\mu - \mu_b h} n(\epsilon) d\epsilon \quad (3.14)$$

onde μ é o potencial químico.

O comportamento da magnetização depende da forma da banda, como será mostrado mais adiante.

CAPÍTULO 4

ENERGIA DE TROCA

4.1 - Introdução :

Existem certos sistemas físicos que apresentam ordem magnética abaixo de uma temperatura crítica mesmo na ausência de um campo magnético externo. Isto se deve à interação entre os dipolos magnéticos das partículas que formam o sistema. Quanto mais forte for esta interação, maior a temperatura em que a ordem pode ser mantida. A energia responsável pela manutenção dessa ordem é denominada de troca e foi introduzida no magnetismo por Heisenberg.

Em sistemas em que os elétrons são localizados, os momentos magnéticos dependem tanto do momento angular orbital quanto do spin, enquanto que na banda dependem sobretudo do spin. Para sistemas de muitos elétrons em interação, configurações de spins diferentes terão energias diferentes. Isto é uma consequência da indistingüibilidade das partículas e da repulsão coulombiana.

Neste capítulo vamos estudar vários tipos de mecanismos diretos e indiretos que dão origem a integrais de troca, alguns dos quais serão usados posteriormente neste trabalho.

4.2 - Integral de Troca de Heisenberg :

Vamos considerar N elétrons distribuídos em N posições da rede cristalina. O hamiltoniano para tal sistema é dado por:

$$H = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} - \sum_{i,\alpha} \frac{Ze^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (4.1)$$

O primeiro termo se refere à energia cinética dos elétrons. O segundo à repulsão coulombiana entre os elétrons e os núcleos dos átomos que compõem a rede, sendo Z o número atômico do átomo, e um quantum de carga, $|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|$ a posição do elétron i em relação ao núcleo α . Finalmente, o terceiro termo se refere à interação coulombiana entre os elétrons situados nos sítios i e j. A energia de troca que é assunto de nosso interesse neste capítulo vem desse último termo.

Os elétrons além das coordenadas espaciais têm também coordenadas de spin e a função de onda antissimétrica $\psi(x_1 \dots x_n)$ pode ser expandida em uma base de determinantes de Slater $\phi(x_1 \dots x_n)$

$$\phi(x_1 \dots x_n) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_{k_1}(x_1) & \dots & \phi_{k_1}(x_n) \\ \phi_{k_n}(x_1) & \dots & \phi_{k_n}(x_n) \end{vmatrix} \quad (4.2)$$

onde $\phi_{k_i}(x) = \psi_{k_1}(\vec{r})\eta(\xi)$.

Neste capítulo introduziremos o conceito de interação de troca, que decorre da antissimetria da função de onda e da repulsão elétron-elétron (último termo do hamiltoniano (4.1)). Por conveniência, vamos formular o problema no espaço do número de ocupação. Para passar de uma representação a outra faz-se uso do seguinte resultado

$$F_2 = \sum_{\alpha \neq \alpha'} f(\vec{R}_\alpha, \vec{R}_{\alpha'})$$

atuando no espaço das configurações e

$$F_2 = \sum_{\alpha, \alpha', \beta, \beta'} \langle \alpha \alpha' | f | \beta \beta' \rangle c_\alpha^+ c_{\alpha'}^+ c_\beta c_{\beta'}$$

atuando no espaço do número de ocupação.

Como no caso mais simples de apenas dois elétrons (veja Apêndice D), vamos restringir cada elétron a um estado orbital definido e desprezar os termos de transferência orbital (nos quais dois elétrons trocam de estados orbitais). Segundo estas considerações, o hamiltoniano associado ao terceiro termo de (4.1) aparece nessa representação na forma

$$\frac{1}{2} \sum_{\substack{\alpha, \alpha' \\ n, n' \\ \sigma, \sigma'}} \langle \alpha, n; \alpha', n' | V | \alpha, n; \alpha', n' \rangle c_{n\sigma}^+(\vec{R}_\alpha) c_{n'\sigma'}^+(\vec{R}_{\alpha'}) c_{n'\alpha'}(\vec{R}_{\alpha'})$$

$$c_{n\alpha}(\vec{R}_\alpha) + \langle \alpha, n; \alpha', n' | V | \alpha', n'; \alpha, n \rangle c_{n\sigma}^+(\vec{R}_\alpha) c_{n'\sigma'}^+(\vec{R}_{\alpha'}) c_{n\sigma}(\vec{R}_\alpha)$$

$$c_{n'\alpha'}(\vec{R}_{\alpha'}) \tag{4.3}$$

onde $V = e^2/|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$. O primeiro termo é conhecido como interação direta e o segundo como interação de troca. Usando-se a relação de anticomutação fermionica

$$[C_{n\sigma}^+(\vec{R}_\alpha), C_{n'\sigma'}(\vec{R}_{\alpha'})]_+ = \delta_{\alpha\alpha'} \delta_{nn'} \delta_{\sigma\sigma'} \quad (4.4)$$

o termo de troca se reescreve na forma

$$- \sum_{\substack{\alpha, \alpha' \\ n, n' \\ \sigma, \sigma'}} J_{nn'}(\vec{R}_\alpha, \vec{R}_{\alpha'}) C_{n\sigma}^+(\vec{R}_\alpha) C_{n\sigma'}(\vec{R}_\alpha) C_{n'\sigma'}^+(\vec{R}_{\alpha'}) C_{n'\sigma}(\vec{R}_{\alpha'}) \quad (4.5)$$

onde

$$J_{nn'}(\vec{R}_\alpha, \vec{R}_{\alpha'}) = \frac{1}{2} \langle \alpha n, \alpha' n' | V | \alpha' n', \alpha n \rangle \quad (4.6)$$

é conhecido como integral de troca.

Quando a soma nos spins é expandida (lembrando que $\sigma = \uparrow$ ou \downarrow), obtém-se quatro termos:

$$(N_{n\uparrow} N_{n'\uparrow} + N_{n\downarrow} N_{n'\downarrow} + s^+(\vec{R}_\alpha) s^-(\vec{R}_{\alpha'}) s^-(\vec{R}_\alpha) s^+(\vec{R}_{\alpha'})) \quad (4.7)$$

onde

$$N_{n\sigma} = C_{n\sigma}^+(\vec{R}_\alpha) C_{n\sigma}(\vec{R}_\alpha) \quad (4.8)$$

$$s^+(\vec{R}_\alpha) = C_{n\uparrow}^+(\vec{R}_\alpha) C_{n\downarrow}(\vec{R}_\alpha) \quad (4.9)$$

$$s^-(\vec{R}_\alpha) = C_{n\downarrow}^+(\vec{R}_\alpha) C_{n\uparrow}(\vec{R}_\alpha) \quad (4.10)$$

Supondo-se que cada orbital seja ocupado por um elétron

$$N_{n\uparrow}(\vec{R}_\alpha) + N_{n\downarrow}(\vec{R}_\alpha) = 1 \quad (4.11)$$

Definindo $s^z(\vec{R}_\alpha)$ por

$$N_{n\uparrow}(\vec{R}_\alpha) - N_{n\downarrow}(\vec{R}_\alpha) = 2 s^z(\vec{R}_\alpha) \quad (4.12)$$

e combinando-se as equações de (4.5) a (4.12) (veja Apêndice E), obtemos:

$$- \sum_{\substack{n, n' \\ \alpha, \alpha'}} J_{nn'}(\vec{R}_\alpha, \vec{R}_{\alpha'}) \left[\frac{1}{2} + 2 \vec{s}_n(\vec{R}_\alpha) \cdot \vec{s}_n(\vec{R}_{\alpha'}) \right] \quad (4.13)$$

Os operadores s^+ , s^- e s^z podem representar spins, pois satisfazem a condição

$$[s_{n\alpha}^+, s_{n'\alpha'}^-] = 2 s_{n\alpha}^z \delta_{nn'} \delta_{\alpha\alpha'} \quad (4.14)$$

o que é provado no Apêndice F.

A equação (4.13) é a generalização para muitos elétrons da equação (D.15) obtida no Apêndice D, para os dois elétrons do átomo de Hélio. A situação aqui apresentada se refere a elétrons que ocupam posições diferentes na rede (α e α'); no entanto, se encontram no mesmo orbital. Este tipo de interação pode ocorrer entre elétrons localizados entre dois sítios α e α' de um cris -

tal, desde que ocorra superposição das funções de onda entre átomos vizinhos.

Um caso de interesse ocorre quando os spins têm a direção da fácil magnetização z. Neste caso, a equação (4.13) se reduz a

$$- \sum_{\substack{n, n' \\ \alpha, \alpha'}} J_{nn'}(\vec{R}_\alpha, \vec{R}_{\alpha'}) \left[\frac{1}{2} + 2 s^z(\vec{R}_\alpha) s^z(\vec{R}_{\alpha'}) \right] \quad (4.15)$$

4.3 - Elétrons em Orbitais Diferentes :

Em intermetálicos de terras-raras os elétrons s ou p do metal, devido a sua extensão espacial, podem interagir por troca com o elétron 4f localizado num ponto α do cristal. As equações (4.13) e (4.15) podem ser adaptadas para esta situação, considerando-se n_1 e n_2 os orbitais s ou p do metal e do elétron 4f da terra-rara, respectivamente, e, fazendo-se $\alpha = \alpha'$. Assim, as equações (4.13) e (4.15) assumem a forma geral

$$- \sum_{\substack{n_1, n_2 \\ \alpha}} J_{n_1 n_2}(\vec{R}_\alpha) \left[\frac{1}{2} + 2 \vec{s}_{n_1}(\vec{R}_\alpha) \cdot \vec{s}_{n_2}(\vec{R}_\alpha) \right] \quad (4.16)$$

e na direção de fácil magnetização

$$- \sum_{\substack{n_1, n_2 \\ \alpha}} J_{n_1 n_2}(\vec{R}_\alpha) \left[\frac{1}{2} + 2 s_{n_1}^z(\vec{R}_\alpha) s_{n_2}^z(\vec{R}_\alpha) \right] \quad (4.17)$$

4.4 - Troca Intrabanda :

Em bandas com alta densidade de elétrons como a \underline{d} , existentes em elementos de transição, a interação eletrostática dos elétrons pode ser suficientemente forte para dar origem a uma ordem magnética abaixo de uma certa temperatura crítica. A expressão para se estudar esta troca é obtida a partir do primeiro termo da equação (4.3), conhecido como interação direta, ou seja:

$$- \frac{1}{2} \sum_{\substack{\alpha, \alpha' \\ n, n' \\ \sigma, \sigma'}} [\langle \alpha n, \alpha' n' | V | \alpha n, \alpha' n' \rangle c_{n\sigma}^+(\vec{R}_\alpha) c_{n'\sigma'}^+(\vec{R}_{\alpha'}) c_{n'\sigma'}(\vec{R}_{\alpha'}) c_{n\sigma}(\vec{R}_\alpha)] \quad (4.18)$$

Neste caso, como a interação ocorrerá em um dado sítio e num mesmo orbital, faz-se em (4.18), $\alpha = \alpha'$ e $n = n'$, obtendo-se:

$$- \sum_{\substack{n, \alpha \\ \sigma, \sigma'}} I_n(\vec{R}_\alpha) c_{n\sigma}^+(\vec{R}_\alpha) c_{n\sigma}(\vec{R}_\alpha) c_{n\sigma'}^+(\vec{R}_\alpha) c_{n\sigma'}(\vec{R}_\alpha) \quad (4.19)$$

onde

$$I_n = \langle \alpha n, \alpha n | V | \alpha n, \alpha n \rangle \quad (4.20)$$

conhecida como integral de troca intrabanda. No caso de simetria de translação, usando-se as relações (4.4) e (4.8) obtém-se, após um certo algebrismo, como é mostrado no Apêndice G,

$$- \frac{I}{2} \sum_n \sum_{\sigma, \sigma'} N_{n\sigma}(\vec{R}_\alpha) N_{n\sigma'}(\vec{R}_\alpha) \quad (4.21)$$

supondo-se que I seja o mesmo em qualquer orbital e em todos os sítios do orbital.

Este termo, conhecido como a interação de troca de Hubbard, é importante na discussão do magnetismo de banda dos metais de transição.

4.5 - Mecanismos Indiretos de Interação de Troca :

Outros tipos de troca além dos apresentados nos itens anteriores são possíveis. Dois outros tipos de interesse no magnetismo, a supertroca e o RKKY, que apresentam mecanismos indiretos de troca, serão discutidos abaixo.

I) Supertroca :

O acoplamento magnético em muitos óxidos magnéticos e outros materiais semicondutores não podem ser explicados pelo mecanismo de troca direta, porque os ions portadores de momento magnético estão localizados a distâncias muito grandes em relação ao raio atômico do orbital incompleto. Por outro lado, verifica-se também que quando a estrutura desses materiais são examinados, ocorre a existência de um ânion não magnético, como por exemplo o oxigênio, situado entre dois cátions magnéticos. Para explicar o magnetismo desses materiais, inicialmente Kramers e, mais tarde

Anderson propuseram um mecanismo denominado de supertroca. Neste mecanismo, spins de cátions magnéticos se acoplam indiretamente através da interveniência dos ânions não magnéticos [16].

II) Mecanismo RKKY :

Um importante mecanismo de acoplamento magnético entre momentos magnéticos localizados em metais depende da habilidade dos elétrons de condução em interagir magneticamente com os momentos localizados e se propagarem entre diferentes sítios magnéticos. De que modo os elétrons podem polarizar e se propagar foi mostrado inicialmente por Ruderman e Kittel. Eles lidaram com momentos magnéticos nucleares imersos em uma distribuição de elétrons de condução. Kasuya e Yosida desenvolveram a teoria para interações do tipo s-f e s-d. O mecanismo passou a se chamar teoria RKKY. A polarização de spin dos elétrons de condução não é localizado nas vizinhanças do momento local, mas oscilatória e de larga extensão. O mecanismo pode ser descrito da seguinte maneira.

Consideremos um único momento magnético localizado e cercado por um gás de elétrons de condução. O momento localizado se encontra em um sítio da malha no metal. O efeito do momento localizado é fazer com que o sítio no qual está situada uma região favorável para os elétrons de condução de momento magnético paralelo seja desfavorável para os elétrons antiparalelos. A fim de se aproveitar da interação magnética, um elétron paralelo irá deformar sua autofunção de tal modo que se tornará maior nas vi-

zinhanças do momento localizado. Isto se deve à mistura com outros estados eletrônicos da mesma orientação spinorial. O resultado é como se apenas estados acima do nível de Fermi são somados. As autofunções dos estados somados estão todas em fase na posição do momento localizado, de modo que elas podem interferir construtivamente no ponto. Como tem uma mistura muito grande de autovetores e, por conseguinte, de comprimentos de onda, à proporção que se afasta do momento localizado a defasagem entre eles faz com que se origine uma interferência destrutiva (veja Figura 4.1a). A distribuição uniforme original de elétrons com spin paralelo passa a ter um comportamento oscilatório à proporção que a distância do momento localizado aumenta.

Por outro lado, elétrons de condução com spins antiparalelos deformam suas autofunções de modo que se tornam menores nas vizinhanças do momento localizado. Do mesmo modo, isto produz uma correspondente ausência de oscilações de spins antiparalelos. O efeito resultante é fornecer uma distribuição de densidade de spins na região do momento localizado (veja Fig. 4.1b). Desde que a atração de elétrons com spins paralelos é exatamente igualada pela repulsão daqueles que possuem spins antiparalelos em todos os pontos, e todos possuem a mesma carga, a distribuição de densidade de carga permanece uniforme em todos os pontos. A periodicidade da oscilação da densidade de spins é estabelecida pelo comprimento de onda dos elétrons de condução no nível de Fermi. A exata forma da distribuição de densidade de spins e sua variação com a distância vai depender de como o comprimento de onda varia com a energia no nível de Fermi, a qual é dada pela

relação de E com K. A teoria RKKY foi idealizada para elétrons livres sobre uma superfície de Fermi esférica e como tal representa uma simplificação.

Quando um segundo átomo possuindo um momento magnético localizado está situado a uma distância arbitrária do primeiro, ele interage ferromagneticamente ou antiferromagneticamente, dependendo de estar numa parte positiva ou negativa da onda de polarização do primeiro átomo. De acordo com a teoria RKKY a força do acoplamento magnético a uma distância relativamente grande R varia de acordo com a relação

$$F(R) \propto \frac{1}{R^3} \cos(2K_f R) \quad (4.22)$$

onde K_f representa o momento de Fermi.

As mais importantes propriedades deste mecanismo de acoplamento magnético são os seguintes:

- (a) A interação magnética tem um longo alcance, certamente um al cance muito maior do que trocas diretas envolvendo entrelaça mento de cargas entre átomos adjacentes ;
- (b) variações bem acentuadas no valor da interação e mesmo inver são de sinal são possíveis com pequenas variações no relacio namento entre a distância interatômica e a periodicidade da densidade de spins.

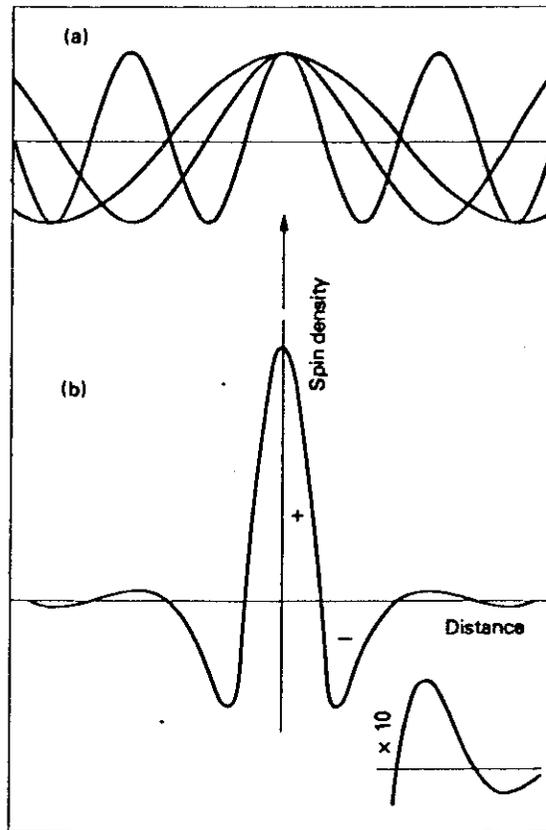


Fig. 4.1 - Interação RKKY

- (a) - Autofunções dos elétrons de condução interagentes próximos de uma impureza magnética ;
- (b) - A distribuição resultante da densidade de spins dos elétrons de condução σ versus distância x .

CAPÍTULO 5

APROXIMAÇÃO DE CAMPO MOLECULAR

5.1 - Introdução :

Para o cálculo da magnetização espontânea, o método mais simples geralmente utilizado é o da aproximação de campo molecular. Este método foi introduzido por Weiss em 1907. Para explicar a magnetização espontânea, Weiss postulou que existe um intenso campo magnético molecular ou interno no interior do sólido ferromagnético. Ele supôs que a magnetização de um momento magnético localizado em um sítio i é proporcional à intensidade da magnetização da parte do sólido que envolve a vizinhança mais imediata do momento em questão. A justificativa para se supor que o campo molecular é proporcional à magnetização local é a expectativa que as forças que tendem a alinhar um momento atômico no mesmo sentido que o de suas vizinhanças dependerá da proporção em que suas vizinhanças já estejam alinhadas. A magnetização de suas vizinhanças é uma medida disto.

5.2 - Solução por Aproximação de Campo Molecular :

Vamos aplicar esta aproximação em hamiltonianos já vistos anteriormente e obter as equações de estado $\langle \vec{s}_n \rangle$ em função

da temperatura, do campo externo e dos parâmetros do modelo.

5.2a) O hamiltoniano associado à interação entre dois elétrons pertencentes a um mesmo orbital e em sítios diferentes i e j supondo-se que a interação entre dois quaisquer par de elétrons do orbital é a mesma (Eq. 3.13), se escreve na forma:

$$H = - 2 J \sum_{ij} \vec{s}_i \cdot \vec{s}_j \quad (5.1)$$

onde i e j são dois sítios vizinhos.

Na aproximação de campo molecular, a Eq.(5.1) se torna:

$$H = - 2zJ \langle \vec{s} \rangle \sum_i \vec{s}_i \quad (5.2)$$

onde z é o número de primeiros vizinhos de um sítio i .

Fazendo-se $g\mu_b \vec{h}_{mol} = 2zJ \langle \vec{s} \rangle$ obtemos

$$\vec{h}_{mol} = \frac{2zJ \langle \vec{s} \rangle}{g\mu_b} \quad (5.3)$$

onde \vec{h}_{mol} é o campo magnético molecular que atua sobre o momento magnético localizado em i .

A magnetização $\langle \vec{s} \rangle$ é dada pela função de Brillouin , $B_J(x)$, ou seja

$$\langle \vec{s} \rangle = B_J(x) \quad (5.4)$$

onde

$$B_J(x) = \frac{2j+1}{2j} \coth \left[\frac{(2j+1)x}{2j} \right] - \frac{1}{2j} \coth \left(\frac{x}{2j} \right) \quad (5.5)$$

$$e^{-x} = \left(\frac{g_j \mu_b h_{\text{mol}}}{kT} \right)$$

sendo j o momento magnético total.

5.2b) O termo ligado à troca intrabanda é dado pelo hamiltoniano

$$H = \frac{I'}{2} \sum_{i\sigma} n_{i\sigma} n_{i-\sigma} \quad (5.6)$$

Numa aproximação de campo magnético (veja Apêndice H), e fazendo-se $I = I'/2$, obtemos:

$$H = -I \langle \vec{s} \rangle \sum_i \vec{s}_i \quad (5.7)$$

Fazendo-se $g\mu_b \vec{h}'_{\text{mol}} = I \langle \vec{s} \rangle$ obtemos

$$\vec{h}'_{\text{mol}} = \frac{I \langle \vec{s} \rangle}{g\mu_b} \quad (5.8)$$

A magnetização intrabanda é dada através do par de equações (3.11) e (3.12) e, assim, temos :

$$2ZN \langle s \rangle = \left\{ \int_0^\infty n(\epsilon) f(\epsilon - \mu_b h'_{\text{mol}}) - \int_0^\infty n(\epsilon) f(\epsilon + \mu_b h'_{\text{mol}}) \right\} \quad (5.9)$$

$$ZN = \int_0^{\infty} n(\epsilon) f(\epsilon - \mu_b h'_{\text{mol}}) + \int_0^{\infty} n(\epsilon) f(\epsilon + \mu_b h'_{\text{mol}}) \quad (5.10)$$

onde h'_{mol} é dado pela Eq.(5.8).

5.2c) O hamiltoniano que descreve a interação entre dois elétrons pertencentes a orbitais diferentes e que interagem no mesmo sítio i é dado pela Eq.(3.16). Supondo-se que a troca entre qualquer par de elétrons em orbitais diferentes seja a mesma, obtemos:

$$H = - J \langle \vec{s}_{n_1} \rangle \sum_{n_2} \vec{s}_{n_2} - J \langle \vec{s}_{n_2} \rangle \sum_{n_1} \vec{s}_{n_1} \quad (5.11)$$

Definindo $g_{n_1} \mu_b \vec{h}_{\text{mol}}^{(n_1)} = J \langle \vec{s}_{n_1} \rangle$, obtemos:

$$\vec{h}_{\text{mol}}^{(n_1)} = \frac{J \langle \vec{s}_{n_1} \rangle}{g_{n_1} \mu_b} \quad (5.12)$$

sendo $h_{\text{mol}}^{(n_1)}$ é o campo magnético molecular que atua sobre os elétrons do orbital n_2 .

Do mesmo modo, $g_{n_2} \mu_b \vec{h}_{\text{mol}}^{(n_2)} = J \langle \vec{s}_{n_2} \rangle$, onde

$$\vec{h}_{\text{mol}}^{(n_2)} = \frac{J \langle \vec{s}_{n_2} \rangle}{g_{n_2} \mu_b} \quad (5.13)$$

onde agora, $h_{\text{mol}}^{(n_2)}$ é o campo magnético molecular que atua sobre os elétrons do orbital n_1 .

As magnetizações $\langle \vec{s}_{n_1} \rangle$ e $\langle \vec{s}_{n_2} \rangle$ são dados pelo conjunto de equações:

$$2ZN\langle s_{n_1} \rangle = \left\{ \int_0^\infty n(\epsilon) f(\epsilon - \mu_b \hbar_{\text{mol}}^{(n_2)}) - \int_0^\infty n(\epsilon) f(\epsilon + \mu_b \hbar_{\text{mol}}^{(n_2)}) \right\} \quad (5.14)$$

$$ZN = \int_0^\infty n(\epsilon) f(\epsilon - \mu_b \hbar_{\text{mol}}^{(n_2)}) + \int_0^\infty n(\epsilon) f(\epsilon + \mu_b \hbar_{\text{mol}}^{(n_2)}) \quad (5.15)$$

e

$$\langle \vec{s}_{n_2} \rangle = B_J(x) \quad (5.16)$$

onde

$$x = \frac{jg_{n_1} \mu_b \hbar_{\text{mol}}^{(n_1)}}{KT}$$

Os sistemas de equações acima tem 3 incógnitas, respectivamente, $\langle \vec{s}_{n_1} \rangle$, $\langle \vec{s}_{n_2} \rangle$ e μ . Essas grandezas são funções da temperatura da forma da densidade de estado $n(\epsilon)$ e do parâmetro de troca J.

5.3 - Efeito das Formas de Banda na Magnetização Eletrônica :

As equações (5.9), (5.10), (5.14) e (5.15) dependem da forma da banda considerada. Para $T = 0$ as equações acima assumem as formas

$$\int_0^{\mu + \mu_b \hbar_{\text{mol}}^{\text{el}}} n(\epsilon) d\epsilon - \int_0^{\mu - \mu_b \hbar_{\text{mol}}^{\text{el}}} n(\epsilon) d\epsilon = ZNx \quad (5.17)$$

$$\int_0^{\mu + \mu_b \hbar_{\text{mol}}^{\text{el}}} n(\epsilon) d\epsilon + \int_0^{\mu - \mu_b \hbar_{\text{mol}}^{\text{el}}} n(\epsilon) d\epsilon = 2N \quad (5.18)$$

onde $x = 2\langle s^z \rangle$.

Vamos escrever as equações de estado a $T = 0$ para três formas de densidade de estados, ou seja: linear, parabólico e retangular. Esta última será apresentada para um T qualquer, pois apresenta uma forma analítica nesta situação.

5.3a) Densidade de estado linear para $T = 0$:

$$n(\epsilon) = \begin{cases} \frac{N}{\epsilon_0} \epsilon & \text{se } 0 \leq \epsilon \leq \epsilon_0 \\ 0 & \text{fora destes limites} \end{cases} \quad (5.19)$$

onde ϵ_0 é a largura da banda.

Substituindo (5.19) em (5.17) e (5.18) obtemos :

$$\mu_b \vec{h}_{\text{mol}} = z^{\frac{1}{2}} \epsilon_0 \{ (1+x)^{\frac{1}{2}} - (1-x)^{\frac{1}{2}} \} \quad (5.20)$$

5.3b) Densidade de estado parabólico para $T = 0$:

$$n(\epsilon) = \begin{cases} \frac{3N}{4\epsilon_0^{3/2}} \epsilon^{\frac{1}{2}} & \text{se } 0 \leq \epsilon \leq \epsilon_0 \\ 0 & \text{fora desses limites} \end{cases} \quad (5.21)$$

Considerando (5.21) e substituindo em (5.17) e (5.18), obtemos:

$$\mu_b \vec{h}_{\text{mol}} = z^{2/3} \epsilon_0 \{ (1+x)^{2/3} - (1-x)^{2/3} \} \quad (5.22)$$

5.3c) Densidade de estado retangular para T = 0 :

$$n(\epsilon) = \begin{cases} \frac{N}{2\epsilon_0} & \text{se } 0 \leq \epsilon \leq \epsilon_0 \\ 0 & \text{fora desses limites} \end{cases} \quad (5.23)$$

Novamente substituindo (5.23) em (5.17) obtém-se a equação de estado

$$\mu_b \vec{h}_{\text{mol}} = \epsilon_0 Z x \quad (5.24)$$

5.3d) Expressão para a magnetização para qualquer T na banda retangular :

Os pares de expressões (5.9), (5.10) ou (5.14), (5.15) para uma banda fechada de largura ϵ_0 , serão :

$$ZNx = \int_0^{\epsilon_0} n(\epsilon) f(\epsilon - \mu_b h_{\text{mol}}) - \int_0^{\epsilon_0} n(\epsilon) f(\epsilon + \mu_b h_{\text{mol}}) \quad (5.25)$$

$$ZN = \int_0^{\epsilon_0} n(\epsilon) f(\epsilon - \mu_b h_{\text{mol}}) - \int_0^{\epsilon_0} n(\epsilon) f(\epsilon + \mu_b h_{\text{mol}}) \quad (5.26)$$

Substituindo-se (5.23) em (5.25) e (5.26), obtém-se:

$$2\beta\mu_b \vec{h}_{\text{mol}} = \text{Ln} \left\{ \frac{\sinh \beta\epsilon_0 (Z - \frac{1}{2}) - \sinh \beta\epsilon_0 (\frac{1}{2} + Zx)}{\sinh \beta\epsilon_0 (Z - \frac{1}{2}) - \sinh \beta\epsilon_0 (\frac{1}{2} - Zx)} \right\} \quad (5.27)$$

Como se observa, uma banda retangular nos fornece uma solução analítica para a magnetização e, além do mais, através de uma banda fechada. As passagens da Eq.(5.27) são feitas no Apêndice I.

HAMILTONIANO MODELO PARA IONS SINGLET-SINGLET ACOPLADOS COM
ELÉTRONS DE CONDUÇÃO E EQUAÇÕES DE ESTADO MAGNÉTICAS

6.1 - Hamiltoniano Modelo :

O hamiltoniano modelo tem a forma

$$\begin{aligned}
 H = & \sum_{ij} T_{ij} C_{i\sigma}^+ C_{j\sigma} - \Delta \sum_i S_i^x - 2J \sum_i s_i^z S_i^z - I \sum_i n_{i\sigma} n_{i-\sigma} - \\
 & - 2\mu_b h \sum_i s_i^z - 2g\alpha\mu_b h \sum_i S_i^z \quad (6.1)
 \end{aligned}$$

A fim de calcular as várias grandezas de interesse, vamos usar a aproximação de campo molecular, já discutida no Capítulo 5. Desse modo, podemos definir dois hamiltonianos modelos:

$$\tilde{H} = \sum_{ij\sigma} T_{ij} C_{i\sigma}^* C_{j\sigma} - I \langle s^z \rangle \sum_i s_i^z - J \langle S^z \rangle \sum_i S_i^z - 2\mu_b h \sum_i s_i^z \quad (6.2a)$$

$$\tilde{H}_i = - \Delta \sum_i S_i^x - J \langle s^z \rangle \sum_i S_i^z - 2g\alpha\mu_b h \sum_i S_i^z \quad (6.2b)$$

O hamiltoniano dado por (6.2a) se relaciona com a banda eletrônica. O primeiro termo, já dado em (3.2), se refere à energia cinética dos elétrons na banda; o segundo termo, já vis-

to em (5.7), está associado à troca intrabanda; o terceiro se refere à troca num sítio i do cristal entre os elétrons localizados 4f das terras-raras e os elétrons itinerantes da banda (este termo foi discutido em (5.11)); $\langle S^Z \rangle$ e $\langle s^Z \rangle$ são os valores médios das magnetizações iônica e eletrônica, respectivamente; o último termo é o hamiltoniano associado ao campo magnético externo h . A equação (6.2a) pode ser escrita na forma

$$\tilde{H}_{el} = \sum_{ij\sigma} T_{ij} C_{i\sigma}^+ C_{j\sigma} - 2\mu_b h_{mol}^{el} \sum_i s_i^z \quad (6.3)$$

onde

$$h_{mol}^{el} = \frac{I\langle s^Z \rangle + J\langle S^Z \rangle}{2\mu_b} + h \quad (6.4)$$

6.2 - Equação de Estado para as Magnetizações Iônica e Eletrônica:

Como foi visto no Capítulo 5, a magnetização da banda pode ser obtida pelo par de equações (5.9) e (5.12), ou seja,

$$2ZN\langle s^Z \rangle = \int_0^\infty \frac{n(\epsilon)}{e^{\beta(\epsilon - \mu_b h_{mol}^{el} + \mu)} + 1} - \int_0^\infty \frac{n(\epsilon)}{e^{\beta(\epsilon + \mu_b h_{mol}^{el} + \mu)} + 1} \quad (6.5)$$

$$ZN = \int_0^\infty \frac{n(\epsilon)}{e^{(\epsilon - \mu_b h_{mol}^{el} + \mu)} + 1} + \int_0^\infty \frac{n(\epsilon)}{e^{\beta(\epsilon + \mu_b h_{mol}^{el} + \mu)} + 1} \quad (6.6)$$

Nas equações (6.5) e (6.6) h_{mol}^{el} é dado por (6.4) e μ é o potencial químico.

Como se observa, a magnetização eletrônica $\langle s^z \rangle$ depende da forma da banda, como já foi visto no Capítulo 5. A banda retangular apresenta para um T qualquer uma expressão analítica, obtida através da combinação das equações (6.4) e (6.5). Esta equação é exatamente a (5.27). Substituindo-se (6.4) em (5.27), obtemos uma expressão (vide detalhes no Apêndice I) para o cálculo da magnetização contra a temperatura, ou seja:

$$\beta \left\{ \frac{IX}{2} + J \langle S^z \rangle + 2\mu_b h \right\} = \text{Ln} \left\{ \frac{\sinh \beta \epsilon_o \left(Z - \frac{1}{2} \right) - \sinh \beta \epsilon_o \left(\frac{1}{2} + ZX \right)}{\sinh \beta \epsilon_o \left(Z - \frac{1}{2} \right) - \sinh \beta \epsilon_o \left(\frac{1}{2} - ZX \right)} \right\} \quad (6.7)$$

Pode-se escrever a equação (6.2b) na forma

$$\tilde{H}_{ion} = - \Delta \sum_i S_i^x - 2g\alpha\mu_b h_{mol}^{ion} \sum_i S_i^z \quad (6.8)$$

onde

$$h_{mol}^{ion} = \frac{J \langle S^z \rangle}{2g\alpha\mu_b} + h \quad (6.9)$$

A origem do primeiro termo dessa equação é mostrado no capítulo 2. A expressão para a magnetização iônica $\langle S^z \rangle$ desenvolvida no Apêndice B, combinada com (6.9), nos dá :

$$2 \langle S^z \rangle = \frac{JX + 4g\alpha\mu_b h}{\sqrt{(JX + 4g\alpha\mu_b h)^2 + 4\Delta^2}} \tanh \frac{\sqrt{(JX + 4g\alpha\mu_b h)^2 + 4\Delta^2}}{4KT} \quad (6.10)$$

Combinando-se as equações (6.4), (6.7) e (6.10) na fase ferromagnética ($h = 0$), obtemos:

$$\beta IX + \frac{\beta J^2 X}{\sqrt{J^2 X^2 + 4\Delta^2}} \tanh \frac{\sqrt{J^2 X^2 + 4\Delta^2}}{4KT} = 2 \operatorname{Ln} \left\{ \frac{\sinh \beta \epsilon_0 (Z - \frac{1}{2}) - \sinh \beta \epsilon_0 (\frac{1}{2} + ZX)}{\sinh \beta \epsilon_0 (Z - \frac{1}{2}) - \sinh \beta \epsilon_0 (\frac{1}{2} - ZX)} \right\} \quad (6.11)$$

Quando $X \rightarrow 0$, $\langle S^Z \rangle \rightarrow 0$, $T \rightarrow T_c$; assim, a equação (6.11) se reduz a

$$I + \frac{J^2}{2\epsilon_0 \Delta} \tanh \frac{\Delta}{2KT_c} = \frac{4 Z \cosh \frac{\beta_c \epsilon_0}{2}}{\sinh \frac{\beta_c \epsilon_0}{2} - \sinh \beta_c \epsilon_0 (Z - \frac{1}{2})} \quad (6.12)$$

A expressão (6.12) nos permite determinar T_c em função de outros parâmetros do sistema.

6.3 - Equações de Estado para a Magnetização em $T = 0$:

As magnetizações de banda para $T = 0$ podem ser obtidas substituindo-se a equação (6.4) nas equações (5.20), (5.22) e (5.23). Deste modo, fazendo $h = 0$, obtemos, respectivamente:

6.3a) Para a banda linear :

$$\frac{IX}{2} + J \langle S^Z \rangle = Z \epsilon_0 \left\{ (1+X)^{\frac{1}{2}} - (1-X)^{\frac{1}{2}} \right\} \quad (6.13)$$

6.3b) Para a banda parabólica :

$$\frac{IX}{2} + J\langle S^Z \rangle = Z^{2/3} \epsilon_0 \{ (1+X)^{2/3} - (1-X)^{2/3} \} \quad (6.14)$$

6.3c) Para a banda retangular :

$$\frac{IX}{2} + J\langle S^Z \rangle = 2\epsilon_0 ZX \quad (6.15)$$

A expressão para a magnetização iônica a $T = 0$ é obtida fazendo-se $T \rightarrow 0$ na equação (6.10)

$$2\langle S^Z \rangle = \frac{JX}{\sqrt{(JX)^2 + 4\Delta^2}} \quad (6.16)$$

As magnetizações iônica e eletrônica são obtidas combinando-se a equação (6.16) com as equações (6.13), (6.14) e (6.15) dependendo da banda de interesse.

6.4 - Inverso de Suscetibilidade Iônica e Eletrônica :

O inverso das suscetibilidades eletrônica e iônica são obtidas pela combinação das equações (5.27), (6.4) e (6.10), fazendo-se o limite $h \rightarrow 0$. Deste modo, obtemos

$$\frac{\mu_b h}{\epsilon_0 X} = \frac{\left\{ \frac{4Z \cosh \beta \epsilon_0 / 2}{\sinh \beta \epsilon_0 / 2 - \sinh \beta \epsilon_0 (Z- / 2)} - \frac{I}{\epsilon_0} - \frac{J^2}{2\Delta \epsilon_0} \tanh \frac{\Delta}{2KT} \right\}}{4 + \frac{2g\alpha I}{\Delta} \tanh \frac{\Delta}{2KT}} \quad (6.17)$$

que é a expressão para o inverso da suscetibilidade eletrônica e

$$\frac{\mu_b h}{\epsilon_0 2 \langle S^Z \rangle} = \frac{\left\{ \frac{4Z \cosh \beta \epsilon_0 / 2}{\sinh \beta \epsilon_0 / 2 - \sinh \beta \epsilon_0 (Z-1/2)} - \frac{I}{\epsilon_0} - \frac{J^2}{2\Delta \epsilon_0} \tanh \frac{\Delta}{2KT} \right\}}{\tanh \frac{\Delta}{2KT} \left\{ \frac{8Zg\alpha \epsilon_0}{\Delta} \cosh \beta \epsilon_0 / 2}{\sinh \beta \epsilon_0 / 2 - \sinh \beta \epsilon_0 (Z- / 2)} - \frac{2I}{\Delta} + \frac{2J}{\Delta} \right\}}$$

(6.18)

sendo esta última, a equação que nos permite determinar o inverso da suscetibilidade iônica.

6.5 - Calor Específico Magnético :

O calor específico magnético se deve, praticamente, aos ions. Vamos, portanto, neste trabalho deduzir apenas a expressão associada à contribuição iônica para o calor específico, a qual é obtida a partir da equação:

$$C_H = - T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_h \quad (6.19)$$

onde $F = -KT \ln Z$ é a energia livre e Z a função de partição da do por $Z = \sum_{\sigma=\pm} e^{-\beta E\sigma}$, sendo $E\sigma = \pm (JX + g\alpha\mu_b h)$, veja o Apêndice B.

Após um simples algebrismo, obtemos

$$C_H = \frac{K(J^2 X^2 + 4\Delta^2)}{4(KT)^2} \operatorname{sech}^2 \frac{\sqrt{J^2 X^2 + 4\Delta^2}}{2KT} \quad (6.20)$$

As equações de estado obtidas neste capítulo serão utilizadas no transcorrer deste trabalho, tanto para as curvas de parametrização, quanto para as curvas de ajuste, utilizando-se resultados experimentais obtidos recentemente.

CAPÍTULO 7

MAGNETIZAÇÃO IÔNICA E ELETRÔNICA A $T = 0$.

COMPORTAMENTO DA MAGNETIZAÇÃO COM A FORMA DA BANDA

Neste capítulo vamos apresentar a condição para a existência da ordem magnética para as três bandas de interesse, e fazer um estudo paramétrico das magnetizações iônica e eletrônica contra o parâmetro de troca.

7.1 - Condição para a existência de ordem magnética :

O limiar da magnetização é obtido, substituindo-se a equação (6.4) na equação (5.17). Com $I = 0$ e $h = 0$, e combinando-se o resultado com a equação (6.16), tomando-se o limite $\langle S^z \rangle \rightarrow 0$ ($\langle S^z \rangle \rightarrow 0$). Assim a condição do limiar da magnetização é dado por:

$$\frac{J_c^2 n(E_f)}{4z N\Delta} = 1 \quad (7.1)$$

onde J_c é o valor de troca mínimo a partir do qual o sistema apresenta ordem magnética. Observa-se, através de (7.1), que o valor limiar de troca J_c depende da forma de banda no nível de Fermi $n(E_f)$. Vamos calcular, a seguir, este valor crítico para as três formas de banda consideradas neste trabalho.

a) Banda retangular:

Neste caso, $n(E_f) = N/2\epsilon_0$, logo substituindo-se este valor em (7.1), obtemos:

$$J_C = \sqrt{8z\epsilon_0\Delta} \quad (7.2)$$

b) Banda parabólica:

A densidade de estados no nível de Fermi é dado por

$$n(E_f) = \frac{3N}{4\epsilon_0} \left(\frac{\epsilon_F}{\epsilon_0}\right)^{\frac{1}{2}}$$

logo

$$J_C = \sqrt{\frac{16}{3} z\Delta\epsilon_0 \left(\frac{\epsilon_0}{\epsilon_F}\right)^{\frac{1}{2}}} \quad (7.3)$$

c) Banda linear:

Para esta banda a densidade de estados no nível de Fermi vale

$$n(E_f) = \frac{N}{\epsilon_0} \left(\frac{\epsilon_F}{\epsilon_0}\right)$$

Assim,

$$J_C = \sqrt{4z\Delta\epsilon_0 \left(\frac{\epsilon_0}{\epsilon_F}\right)} \quad (7.4)$$

Observa-se que as equações (7.2), (7.3) e (7.4) rela -

cionam o valor limiar da troca capaz de manter a ordem magnética, com parâmetros do ion (Δ), e da banda (z , ϵ_F e ϵ_0).

7.2 - Magnetização contra Parâmetro de Troca.

Um Estudo Paramétrico :

Vamos considerar as três densidades apresentadas acima para os quais resolveremos as equações de estados magnéticos para um dado grupo de parâmetros de campos cristalinos, troca e número de elétrons.

7.2a) Densidade de estados retangular :

Fazendo-se $I = 0$ em (6.15) e combinando-se com (6.16) obtemos:

$$\left(\frac{J}{\epsilon_0}\right)^2 = 4z \left[\left(\frac{J}{\epsilon_0}\right)x^2 + 4\left(\frac{\Delta}{\epsilon_0}\right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (7.5)$$

As curvas a e d na Figura 7.1, e a, d e e na Figura 7.2 mostram o gráfico de x contra J/ϵ_0 para $\Delta/\epsilon_0 = 2,0 \times 10^{-3}$ - (curvas a e d), $z = 1/2$ (curva d) e $z = 1/4$ (curva a). Na curva e, $\Delta/\epsilon_0 = 0,10$ e $z = 1/2$. A Figura 7.3 (curvas c e d) fornece $\langle s^2 \rangle$ contra J/ϵ_0 para os parâmetros correspondentes nas Figuras 7.1 e 7.2 .

7.2b) Densidade de estados parabólica :

Se $I = 0$ em (6.14) e considerando-se (6.16), temos:

$$z^{2/3} [(1+x)^{2/3} - (1-x)^{2/3}] = \frac{\left(\frac{J}{\epsilon_0}\right)^2 x}{2 \left[\left(\frac{J}{\epsilon_0}\right)^2 x^2 + 4 \left(\frac{\Delta}{\epsilon_0}\right)^2 \right]^{1/2}} \quad (7.6)$$

A curva c nas Figuras 7.1 e 7.2 fornece para $z = 1/2$ e $\Delta/\epsilon_0 = 2,0 \times 10^{-3}$ o gráfico de x contra J/ϵ_0 . O correspondente gráfico de $\langle s^z \rangle$ contra J/ϵ_0 é dado na curva c da Figura 7.3 .

7.2c) Densidade de estados linear :

Com $I = 0$ em (6.13) e combinando-se com (6.16), obtemos:

$$z^{1/2} [(1+x^2)^{1/2} - (1-x^2)^{1/2}] = \frac{\left(\frac{J}{\epsilon_0}\right) x}{2 \sqrt{\left(\frac{J}{\epsilon_0}\right)^2 x^2 + 4 \left(\frac{\Delta}{\epsilon_0}\right)^2}} \quad (7.7)$$

A curva b nas Figuras 7.1 e 7.2 mostram para $z = 1/2$ o gráfico de x contra J/ϵ_0 para $\Delta/\epsilon_0 = 2,0 \times 10^{-3}$. E a curva b na Figura 7.3 mostra o comportamento de $\langle s^z \rangle$ contra J/ϵ_0 para os mesmos parâmetros.

7.3 - Comentários finais :

Observando-se as Figuras 7.1, 7.2 e 7.3, concluímos que:

- a) A contribuição principal do magnetismo total vem essencialmente da parte iônica. No entanto, a magnetização eletrônica tem um papel fundamental no processo da ordem magnética ;
- b) O limiar da ordem magnética, expresso em termos do valor mínimo do parâmetro de troca, é função da densidade de estados paramagnética no nível de Fermi, troca, parâmetro do campo cristalino, e número de elétrons por banda. Este limiar pode ser determinado através da equação 7.1 . As Figuras 7.1, 7.2 e 7.3 mostram também como as condições do limiar de magnetização dependem dos parâmetros do modelo ;
- c) Logo que se atinge a ordem magnética, dada em termos do parâmetro mínimo de troca, a magnetização iônica satura rapidamente para um pequeno aumento de J/ϵ_0 . Isto é mostrado na Figura 7.3 .

Como se observa, as propriedades magnéticas dos intermetálicos de terras-raras leves são dependentes dos detalhes da estrutura de banda. A Tabela 2 da referência [17] mostra que também os efeitos do campo cristalino estão drasticamente ligados tanto à forma da banda quanto ao número de elétrons de condução por banda. As diferenças entre o PrAl_2 (ferromagnético com $T_c = 34$ K) e PrNi_2 (ferromagnético com $T_c = 0,42$ K), é uma prova disto. De acordo com os estudos desenvolvidos neste capítulo, a ordem magnética é muito sensível a essas variações na banda. No caso do PrCO_2 e PrFe_2 também mostrados em [17], ambos ferromagnéticos, apresentam uma contribuição significativa do magnetismo de banda, razão pelo qual possuem um T_c relativamente alto.

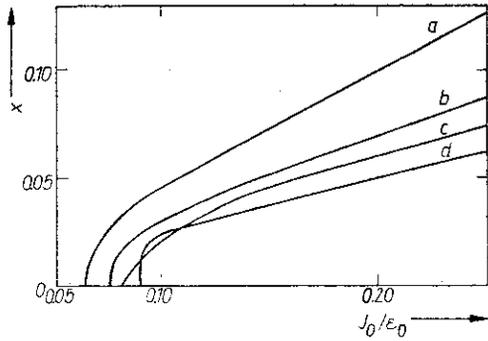


Fig. 7.1

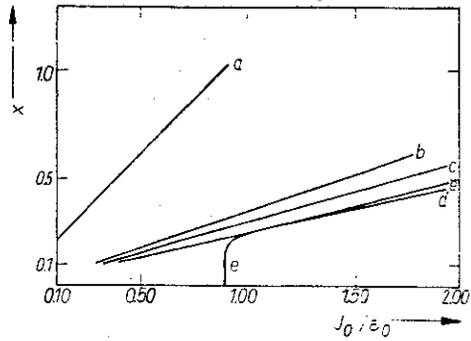


Fig. 7.2

A Figura 7.1 mostra a magnetização eletrônica contra parâmetro de troca. As curvas a e d representam uma densidade de estados retangular com $z = 1/4$ e $z = 1/2$, respectivamente. As curvas b e c possuem $z = 1/2$ e correspondem a uma densidade de estados linear e parabólica, respectivamente. Em ambos os casos $\Delta/\epsilon_0 = 5,0 \times 10^{-4}$.

A Figura 7.2 apresenta a mesma parametrização da Figura 7.1, mas com valores do parâmetro de troca muito maiores. A curva e representa uma densidade de estados retangular com $z=1/2$ e $\Delta/\epsilon_0 = 0,05$.

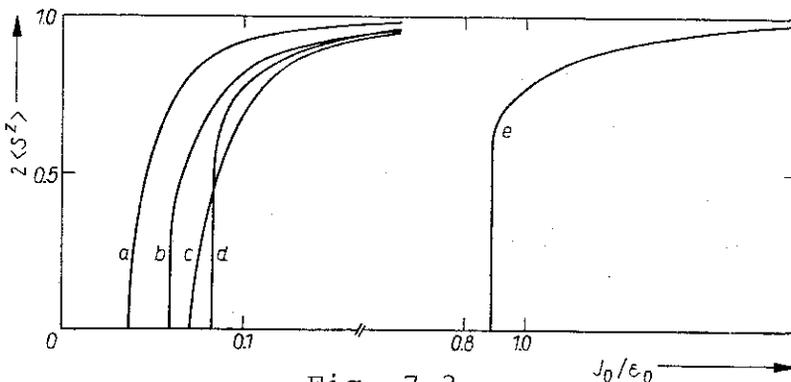


Fig. 7.3

A Figura 7.3 representa a magnetização iônica contra parâmetro de troca. A forma da densidade de estados, número de elétrons por banda e parâmetros do campo cristalino são os mesmos das Figuras 7.1 e 7.2 .

CAPÍTULO 8

ESTUDO PARAMÉTRICO DO MODELO

Neste capítulo será feito um estudo paramétrico da magnetização, inverso de suscetibilidade e calor específico magnético contra temperatura em função dos parâmetros do modelo já apresentados anteriormente.

A banda aqui utilizada é a retangular fechada. Estudos paramétricos de mesmo teor foram feitos para: (a) banda parabólica aberta [18], (b) limite de banda estreita [19].

8.1 - Dependência da Magnetização com a Temperatura :

Nesta seção vamos apresentar a magnetização eletrônica e iônica como função da temperatura, isto é, x e $2\langle S^z \rangle$ contra KT/ϵ_0 para diferentes valores dos parâmetros considerando - se uma banda eletrônica retangular. Para isto, serão utilizadas as equações (6.7), (6.10) e (6.12).

8.1A) Comportamento da magnetização versus KT/ϵ_0 em função de z :

As curvas \underline{c} e \underline{d} nas Figuras 8.1 e 8.2 possuem $KT_c/\epsilon_0 = 0,030$, $\Delta/\epsilon_0 = 0,0025$ e $g\alpha = 3,2$ e, respectivamente, $z = 0,5$ e $z = 0,40$. Observa-se através dessas figuras, que quanto maior a

ocupação da banda, maior deve ser a troca J/ϵ_0 para que ocorra a magnetização e essas trocas valem, respectivamente, 0,159 e 0,142.

As figuras 8.2c e 8.2d mostram que a magnetização iônica é muito pouco sensível à variação de z .

8.1B) Comportamento da magnetização versus KT_c/ϵ_0 em função de Δ/ϵ_0

As figuras 8.1a , 8.1b , 8.2a e 8.2b possuem $KT_c/\epsilon_0 = 0,060$, $z = 0,5$ e $g\alpha = 3,2$. As figuras a e b possuem, respectivamente $\Delta/\epsilon_0 = 0,0025$ e $\Delta/\epsilon_0 = 0,0080$. As figuras citadas mostram que o aumento da razão Δ/ϵ_0 dificulta a magnetização. Os valores de J/ϵ_0 valem para as figuras a e b , respectivamente, 0,221 e 0,234.

8.1C) Comportamento da magnetização contra KT_c/ϵ_0 em função de KT_c/ϵ_0 :

As figuras 8.1a , 8.1c , 8.2a e 8.2c possuem $z = 0,5$, $\Delta/\epsilon_0 = 0,0025$ e $g\alpha = 3,2$. Os valores de J/ϵ_0 são tanto maiores quanto maiores forem KT_c/ϵ_0 . Assim, para $KT_c/\epsilon_0 = 0,060$ associado às figuras a , J/ϵ_0 vale 0,220 , e, para $KT_c/\epsilon_0 = 0,030$ das figuras c , $J/\epsilon_0 = 0,160$.

Como é mostrado no Apêndice B, a magnetização iônica M_i se relaciona com $2\langle S^z \rangle$ por $M_i = \mu_b g\alpha 2\langle S^z \rangle$, isto é, para um mesmo conjunto de parâmetros (z , KT_c/ϵ_0 , Δ/ϵ_0), quanto maior $g\alpha$ maior M_i . Como a relação é simples, não foram feitas curvas de

parametrização para $g\alpha$.

8.2 - Dependências da Suscetibilidade Magnética com a Temperatura :

Acima de T_c , o sistema só apresenta magnetização sob a ação de um campo magnético externo \underline{h} . Vimos no capítulo 5 que no limite $h \rightarrow 0$, obtém-se as equações tanto para o inverso da suscetibilidade eletrônica quanto iônica, dadas por (6.17) e (6.18). As curvas dos inversos das suscetibilidades contra KT/ϵ_0 para os mesmos conjuntos de parâmetros apresentados anteriormente (seção 8.1), são também apresentados nas Figuras 8.1 e 8.2 .

8.2A) Comportamento das suscetibilidades contra KT/ϵ_0 em função de z :

Considerando-se as curvas c e d da figura 8.1, com a mesma parametrização de 8.1a , verifica-se que a suscetibilidade eletrônica é tanto maior quanto menor for z , para um mesmo KT/ϵ_0 . A suscetibilidade iônica não é sensível a z , como mostram as figuras 8.2c e 8.2d .

8.2B) Comportamento das suscetibilidades com Δ/ϵ_0 :

As figuras 8.1a , 8.1b , 8.2a e 8.2b possuem os mesmos parâmetros de 8.1b . Através desse conjunto de figuras verifica-se que quanto maior Δ/ϵ_0 , maior a suscetibilidade tanto eletrô

nica quanto iônica. Essa última é bem menos sensível à variação de Δ/ϵ_0 .

8.2C) Comportamento das suscetibilidades com KT_c/ϵ_0 :

Com a mesma parametrização de 8.1C as figuras 8.1a e 8.1c mostram que a suscetibilidade é tanto maior quanto maior for KT_c/ϵ_0 . Esta variação é bem menos sensível no caso iônico, curvas a e c da figura 8.2.

8.3 - Dependência do Calor Específico Magnético com a Temperatura:

Neste item, vamos considerar apenas o calor específico C_H , cuja equação é dada por (6.20). A contribuição do calor específico eletrônico magnético é desprezível em relação ao iônico magnético, por esta razão não será levado em consideração neste trabalho. As curvas 8.3 fornecem um conjunto de gráficos C_H/K contra KT/ϵ_0 .

As curvas a e c possuem o mesmo z , o mesmo Δ/ϵ_0 e KT_c/ϵ_0 (e, portanto J/ϵ_0) diferentes, e correspondem às parametrizações 8.1c. As curvas c e d (parametrização 8.1a) possuem o mesmo KT_c/ϵ_0 , o mesmo Δ/ϵ_0 e z diferentes. As curvas a e b possuem o mesmo KT_c/ϵ_0 , o mesmo z , e Δ/ϵ_0 diferentes (parametrizações 8.1b). Notamos que o aspecto de C_H/K versus KT/ϵ_0 é muito sensível ao conjunto de parâmetros. Em particular, o aspecto da curva a com máximo bem definido, é o mais interessante do ponto de vista de uma comparação com os dados experimentais, conforme será desenvolvido no capítulo 10.

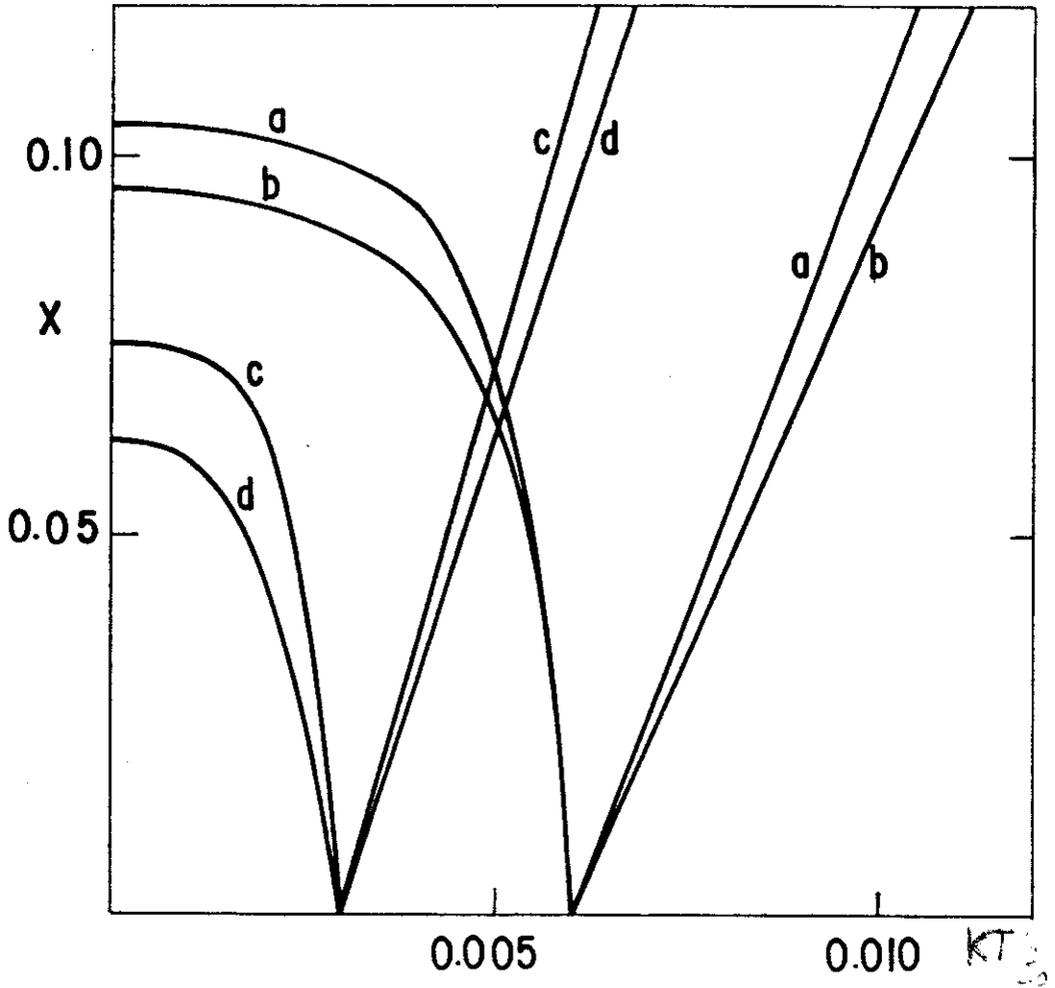


Fig. 8.1 - Magnetização de banda e inverso da suscetibilidade de banda contra KT/ϵ_0 . As curvas a, c e d correspondem a $\Delta/\epsilon_0 = 0,0025$ e J/ϵ_0 igual a 0,221, 0,159 e 0,142, respectivamente, $z = 0,5$ para as curvas a e c e $z=0,4$ para a curva d. A curva b possui $\Delta/\epsilon_0 = 0,0080$, $J/\epsilon_0 = 0,234$ e $z = 0,5$.

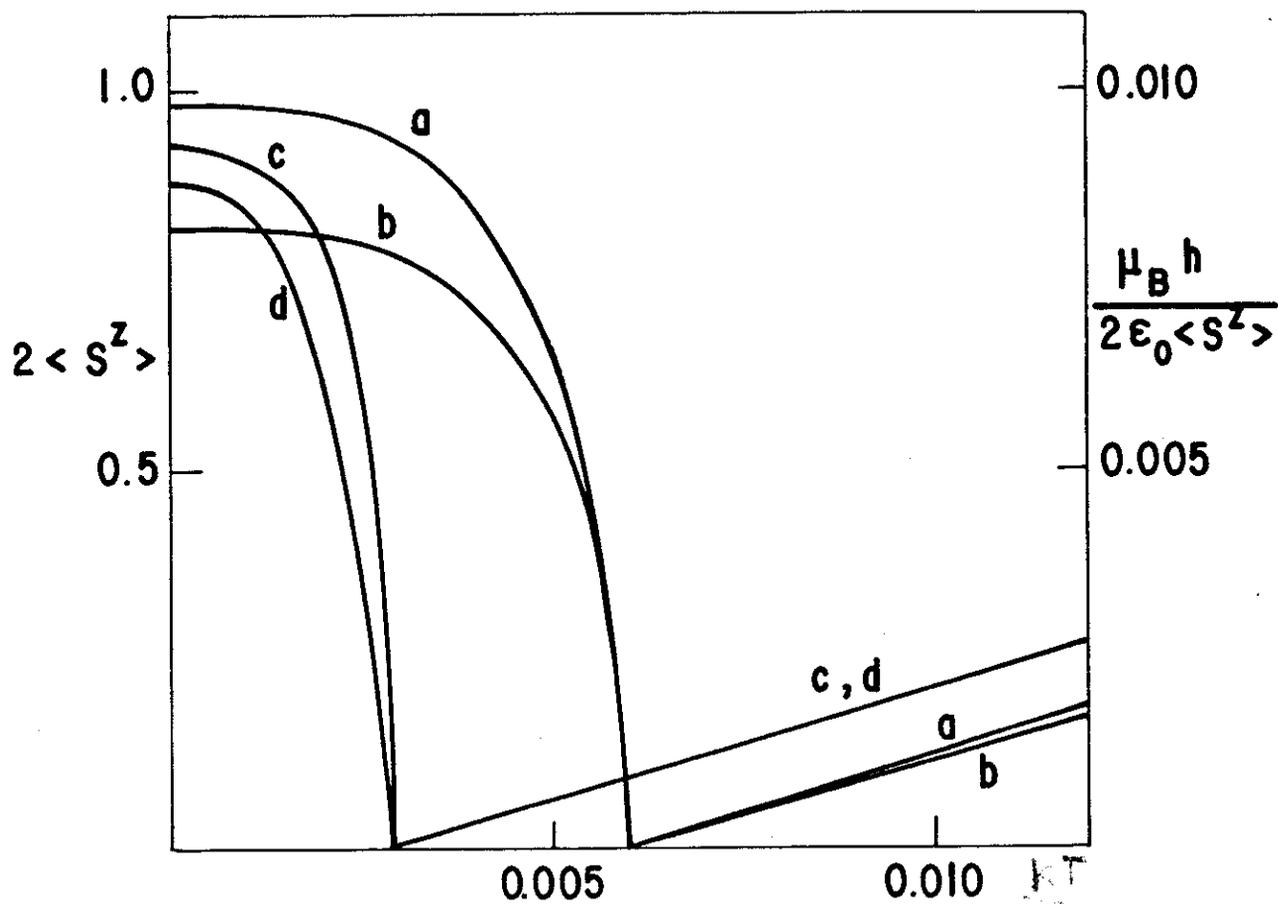


Fig. 8.2 - Magnetização iônica e inverso da suscetibilidade iônica contra KT/ϵ_0 . As curvas a, b, c e d correspondem aos valores de Δ/ϵ_0 , J/ϵ_0 e z dados na Figura 8.1

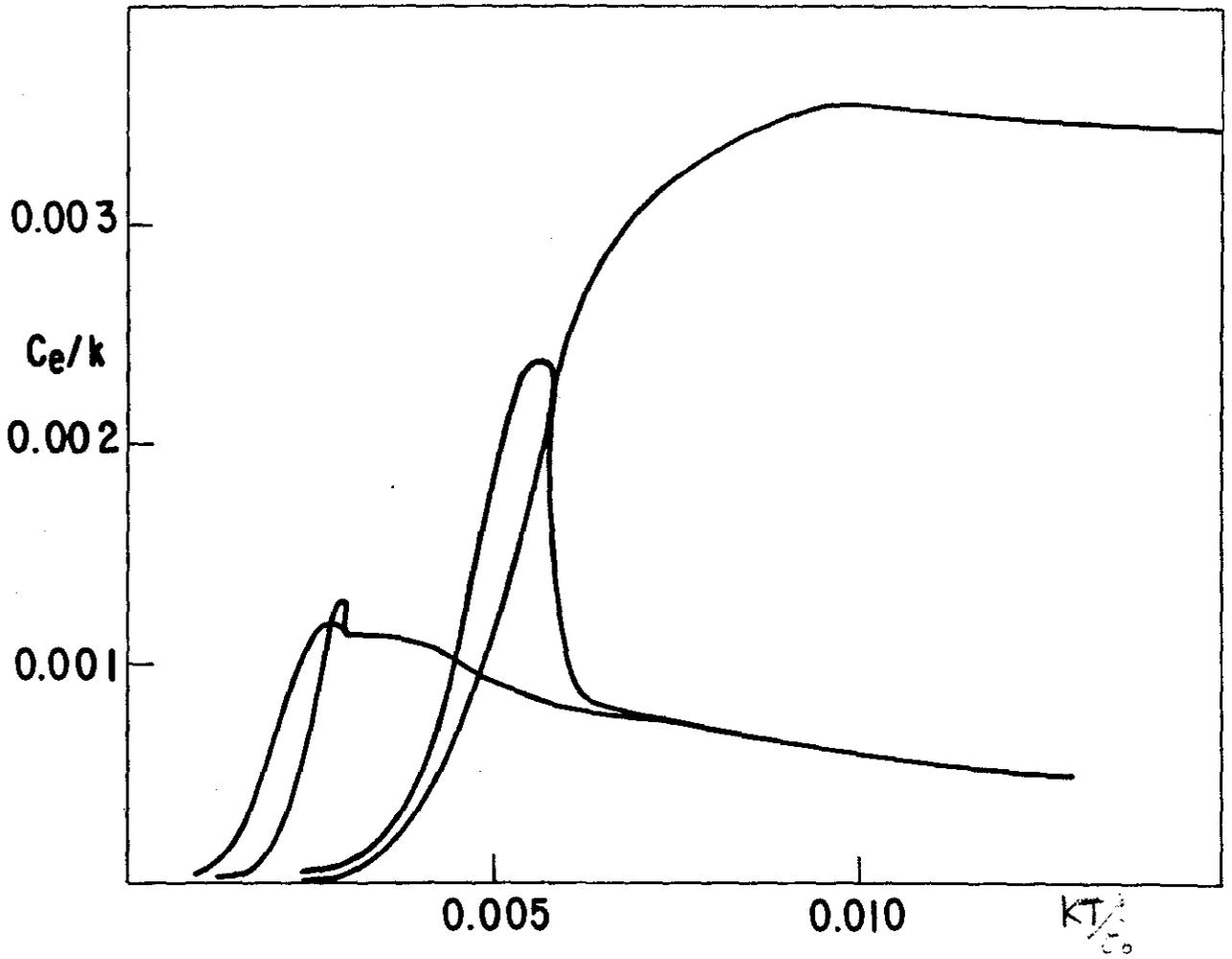


Fig. 8.3 - Calor específico magnético contra KT/ϵ_0 . As curvas a, b, c e d correspondem aos valores de Δ/ϵ_0 , J/ϵ_0 e z dados na Figura 8.1 .

LIMIAR DE ORDEM MAGNÉTICA: COMPARAÇÃO COM O RKKY

O mecanismo RKKY já descrito em detalhes no capítulo 4 tem sido utilizado com grande freqüência para obtenção de curvas teóricas no magnetismo de intermetálicos de terras-raras. É interessante mostrar algumas diferenças básicas entre esse mecanismo indireto e o proposto nesta tese; e isto será feito através do limiar da magnetização, tema já desenvolvido em [20]. Vamos mostrar neste capítulo, que o termo de troca mínimo para que ocorra ordem magnética espontânea apresenta uma razoável diferença quando obtido por um ou por outro método. A seguir, utilizando-se dos dados experimentais existentes na literatura, vamos determinar este valor crítico para o PrAl_2 .

9.1 - Obtenção do Hamiltoniano Iônico no Mecanismo RKKY :

Partindo-se do hamiltoniano de troca elétron-íon dado pela equação (6.1) em aproximação de campo molecular, tem-se que:

$$H_{\text{el-ion}}^{\text{tr}} \cong H_{\text{el}}^{\text{tr}} + H_{\text{ion}}^{\text{tr}} \quad (9.1a)$$

onde

$$H_{el}^{tr} = - 2J \langle S^Z \rangle \sum_i S_i^Z \quad (9.1b)$$

$$H_{ion}^{tr} = - 2J \langle s_i^Z \rangle \sum_i S_i^Z \quad (9.1c)$$

Lembrando que $\langle s_j^Z \rangle = \frac{1}{2} (\langle C_{j\uparrow}^+ C_{j\uparrow} \rangle - \langle C_{j\downarrow}^+ C_{j\downarrow} \rangle)$ e considerando-se as equações (3.6) obtemos

$$\langle s_i^Z \rangle = \frac{1}{2N} \sum_{k'k} e^{i(\vec{k}' - \vec{k}) \cdot \vec{R}_i} \langle S_j^Z \rangle \left\{ \langle C_{k'\uparrow}^+ C_{k\uparrow} \rangle - \langle C_{k'\downarrow}^+ C_{k\downarrow} \rangle \right\} \quad (9.2)$$

Fazendo-se em $\langle C_{k,\sigma}^+ C_{k\sigma} \rangle$ uma perturbação de primeira ordem em J , representada por $\langle C_{k,\sigma}^+ C_{k\sigma} \rangle^{(1)}$, e utilizando-se os resultados obtidos por Nagaoka [21], temos:

$$\langle C_{k,\sigma}^+ C_{k\sigma} \rangle^{(1)} = - \frac{J\sigma}{N} \langle S_i^Z \rangle e^{i(k'-k)R_j} \left\{ \frac{f(\epsilon_{k'}) - f(\epsilon_k)}{\epsilon_{k'} - \epsilon_k} \right\} \quad (9.3)$$

A expressão (9.3) vale para um único ion colocado no sítio j . Estendendo esta expressão para a rede, fazendo-se $k'-k=q$ e combinando-se (9.2) e (9.3) temos:

$$\langle s_i^Z \rangle = - \frac{J}{2N^2} \sum_{jkq} \langle S_j^Z \rangle e^{iqR_j} \left\{ \frac{f(\epsilon_{k+q}) - f(\epsilon_k)}{\epsilon_{k+q} - \epsilon_k} \right\} \quad (9.4)$$

Na expressão acima foi usado o princípio da superposição, ou seja, cada spin \vec{S}_j contribui independentemente para a polarização no sítio j . Devido à simetria existente em relação à j , $q = 0$, e em $T = 0$ K

$$\lim_{q \rightarrow 0} \frac{f(\epsilon_{k+q}) - f(\epsilon_k)}{\epsilon_{k+q} - \epsilon_k} = -\delta(\epsilon_k - E_f) \quad (9.5)$$

onde E_f é o nível de Fermi.

Levando-se em conta as relações:

$$\sum_j \langle S_j^z \rangle e^{iqR_j} = \langle S_j^z \rangle \sum_j e^{iqR_j} = N \langle S_j^z \rangle \delta_q \quad (9.6a)$$

$$\sum_k \delta(\epsilon_k - E_f) = \eta(E_f) \quad (9.6b)$$

e substituindo-se (9.5) e (9.6) em (9.4) temos:

$$\langle s_i^z \rangle = \frac{J \langle S^z \rangle \eta(E_f)}{2N} \quad (9.7)$$

Substituindo-se (9.7) em (9.1c) obtém-se:

$$H_{ion}^{tr} = - \frac{J^2 \langle S^z \rangle \eta(E_f)}{N} \sum_i s_i^z \quad (9.8)$$

Assim, o campo magnético que o ion vê segundo o mecanismo RKKY é dado por:

$$h_{ion} = \frac{J^2 \langle S^z \rangle \eta(E_f)}{2\mu_b g \alpha N} \quad (9.9)$$

Combinando-se (9.9) com a equação (6.5) e fazendo-se $\langle S^z \rangle \rightarrow 0$ e $\langle s^z \rangle \rightarrow 0$ obtemos o valor crítico para o termo efetivo de troca, ou seja:

$$\frac{J_c^2 \eta(E_f)}{2N\Delta} = 1 \quad (9.10)$$

Uma comparação entre nosso modelo e o RKKY é feita nas Figuras (9.1) e (9.2), onde são feitas curvas de J/ϵ_0 contra Z para diferentes formas de densidade de estados eletrônicos. As Figuras mostram que o valor crítico para o parâmetro de troca é muito sensível tanto ao número de elétrons por banda quanto a forma da densidade de estados de energia. Para estas curvas $\Delta/\epsilon_0 = 5,0 \times 10^{-4}$. Observa-se ainda que para $Z = 1/2$, J_0/ϵ_0 possui o mesmo valor nos dois modelos.

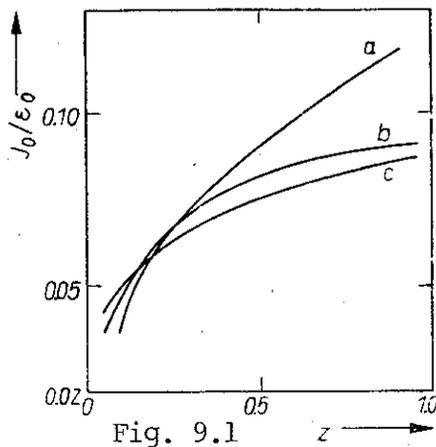


Fig. 9.1

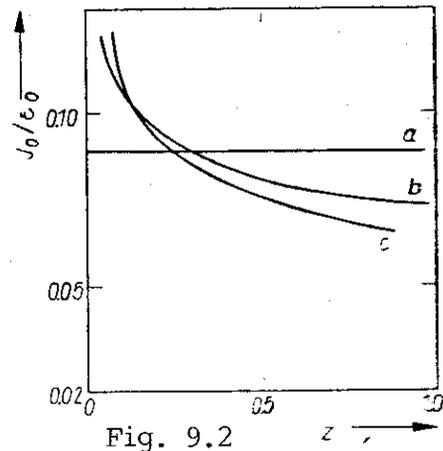


Fig. 9.2

Figura 9.1 - O parâmetro de troca na condição do limiar de magnetização contra o número de elétrons por banda. As curvas a, b e c são para a densidade de estados de energia retangular, linear e parabólica, respectivamente.

Figura 9.2 - O mesmo da Figura 9.1, mas usando-se o mecanismo RKKY, dado pela equação (9.10).

9.2 - Aplicação ao PrAl₂ :

É interessante a partir de dados experimentais existentes na literatura obter-se o valor crítico da troca efetiva J_c , para as três formas de densidade de estados de energia considerados nesta tese, tanto para o nosso modelo quanto para o RKKY. As três expressões da densidade de estados de energia são dadas no capítulo 7, e serão utilizadas nas equações (7.1) e (9.9), obtendo-se assim as expressões para o cálculo de J_c .

A diferença de energia Δ entre o estado fundamental e o primeiro estado excitado para o PrAl₂ vale 2,5 meV [22], o nível de Fermi E_f na banda do Al vale 8000 meV [23] e a largura de banda ϵ_0 10.000 meV [23]. Substituindo-se estes valores em (7.1) e (9.9) obtém-se a Tabela 9.1.

TABELA 9.1 - Valores de J_c (em meV) para as três formas de banda para os dois modelos considerados nesta tese.

| FORMA DE BANDA | NOSSO MODELO | RKKY |
|----------------|--------------|------|
| Retangular | 400 | 316 |
| Linear | 282 | 223 |
| Parabólica | 326 | 273 |

Como se observa os valores de J_c para o mecanismo RKKY são menores do que os obtidos pelo nosso modelo, e são sensíveis às formas das densidades de energia de estado.

CAPÍTULO 10

APLICAÇÃO AO PrAl₂

Considerando-se os dados experimentais de magnetização [24], inverso de suscetibilidade [25] e calor específico magnético contra temperatura [26] vamos obter com um mesmo grupo de parâmetros (Z, Δ, ϵ_0, J) ajustes entre dados experimentais e os resultados teóricos obtidos através do modelo tanto na região ferromagnética quanto paramagnética.

10.1 - Magnetização contra Temperatura :

Partindo-se das equações (6.7), (6.10) e (6.12) obtemos uma curva teórica de magnetização a qual é comparada com dados experimentais na Figura 10.1 . O ajuste é obtido substituindo-se os valores de Δ , Z e ϵ_0 vistos no capítulo 9 e $T_c = 34^\circ\text{K}$, dado por [24] na equação (6.12), obtendo-se para J o valor de 611 meV. O valor de $g\alpha$ (3,28) é obtido combinando-se as equações (6.10) e (B.6) e lembrando que: (a) a contribuição eletrônica é desprezível, (b) a magnetização a $T=0$ para o PrAl₂ vale $3,04 \mu_B$.

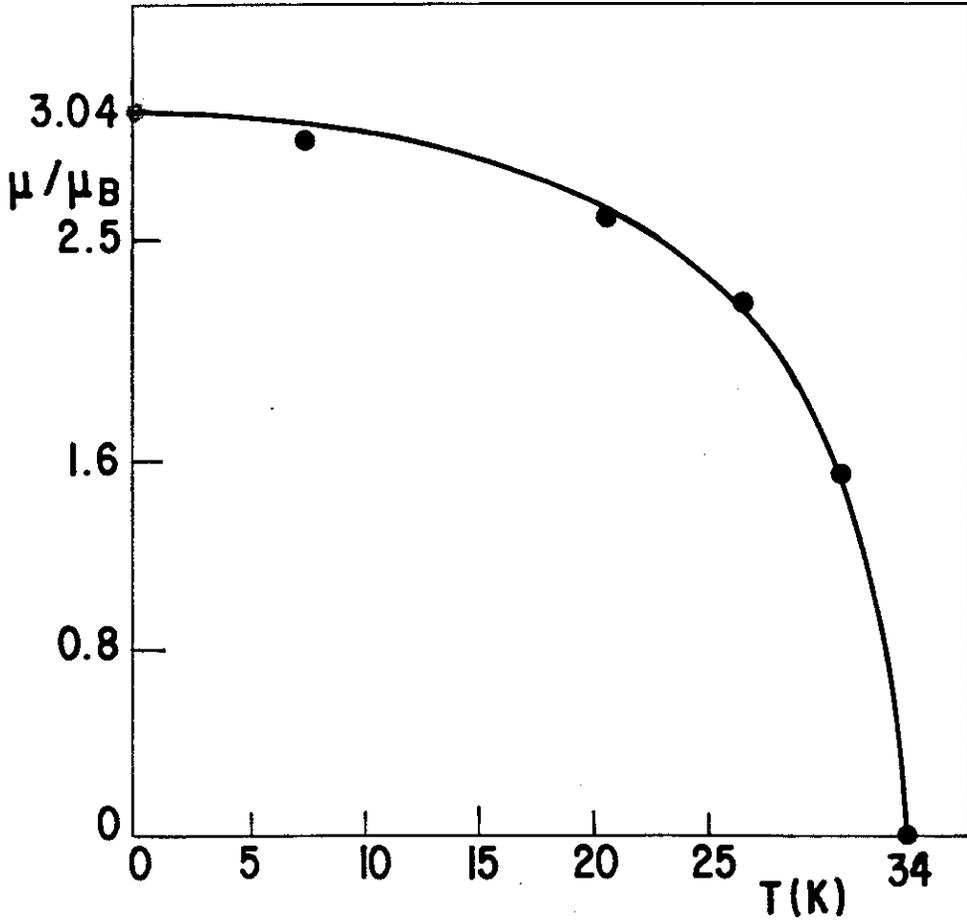


Fig. 10.1 - Magnetização espontânea (em μ_b por P^{+3}) do $PrAl_2$ contra temperatura. Os pontos experimentais vêm de [24]. A curva teórica foi calculada com parâmetros dados no texto.

10.2 - Suscetibilidade contra Temperatura :

Obtém-se a suscetibilidade eletrônica e de banda ajustando-se as equações (6.11) e (6.12) tal que:

$$\chi_i = \frac{2\mu_b^2 g \alpha N_o}{\epsilon_o} C \left\{ \frac{\left[\frac{8g\alpha Z \epsilon_o}{\Delta} + \frac{2J}{\Delta} \right] \tanh \frac{\Delta}{2KT}}{4Z - \frac{J^2}{2\Delta \epsilon_o} \tanh \frac{\Delta}{2KT}} \right\} \quad (10.4)$$

$$\chi_e = \frac{\mu_B^2 N_O}{\epsilon_O} \left\{ \frac{4Z + \frac{2g\alpha J}{\Delta} \tanh \frac{\Delta}{2KT}}{4Z - \frac{J^2}{2\Delta\epsilon_O} \tanh \frac{\Delta}{2KT}} \right\} \quad (10.5)$$

usando-se os valores J, Δ, Z e ϵ_O do item 10.1. N_O é o número de Avogadro, μ_B o momento de Bohr, e C ($\approx 0,72$) é a fração molar do Pr no PrAl_2 , a qual contribui para o inverso da suscetibilidade iônica. A Figura 10.2 mostra a curva teórica do inverso da suscetibilidade e a curva obtida a partir dos dados experimentais.

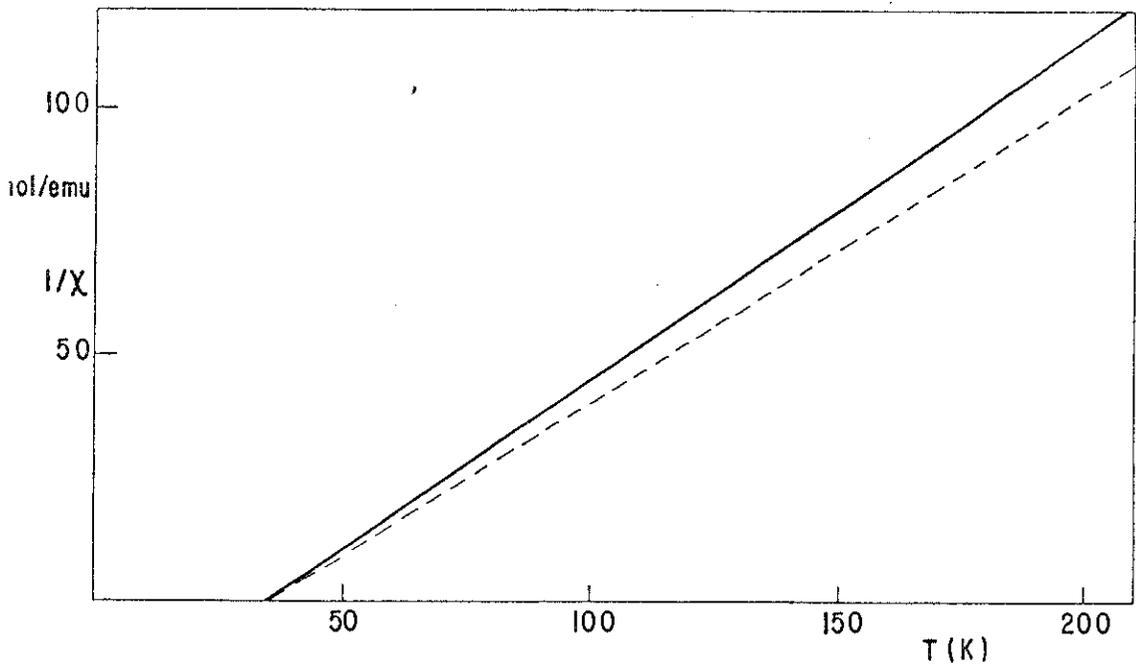


Fig. 10.2 - Inverso da suscetibilidade do PrAl_2 contra temperatura. A curva (1) é obtida a partir dos parâmetros dados no texto, e a (2) a partir dos dados experimentais de [25].

10.3 - Calor Específico Magnético :

A curva teórica para o calor específico magnético é obtido reescrevendo-se a equação (6.20) na forma

$$C_H = KC \frac{J^2 X^2 + 4\Delta^2}{4(KT)^2} \operatorname{sech}^2 \frac{\sqrt{J^2 X^2 + 4\Delta^2}}{2KT} \quad (10.6)$$

onde K é a constante de Boltzman e os demais parâmetros são os mesmos dos itens 10.1 e 10.2 . A contribuição da banda é desprezível como já foi visto no capítulo 8.

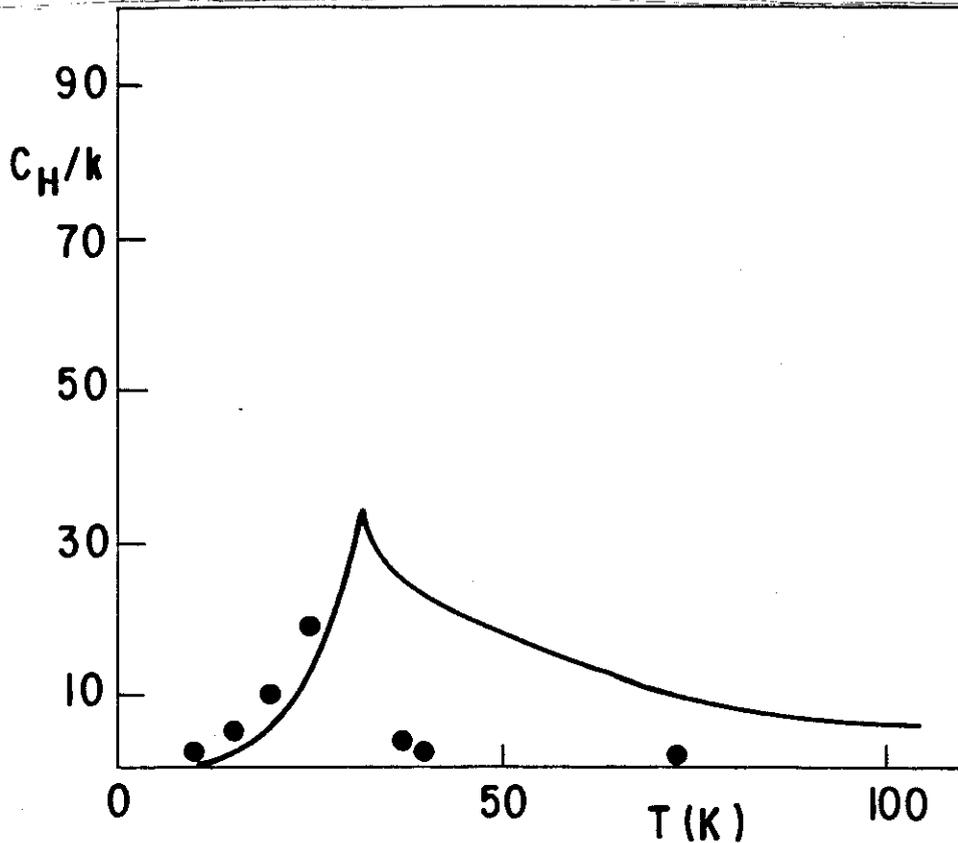


Fig. 10.3 - A curva contínua é obtida pelo modelo, multiplicando-se os valores obtidos por 21. Os pontos experimentais para o PrAl_2 são de [26].

O modelo apresenta um ótimo ajuste tanto para a magnetização quanto para o inverso de suscetibilidade. No entanto, para o calor específico magnético os valores teóricos obtidos pelo modelo são muito baixos em relação aos valores experimentais. Acreditamos que isto se deva à redução do sistema a dois únicos níveis, pois, Frauenheim et al.[12] conseguem um bom ajuste, considerando em seu trabalho o hamiltoniano do campo cristalino dado pela eq.(2.16), a qual engloba todos os níveis do campo cristalino. Os dados teóricos foram multiplicados por 21, a fim de que eles se aproximam mais dos dados experimentais. O objetivo disso é apenas comparar a forma das curvas teórica e experimental, como mostra a Fig. 10.3. Observa-se que na fase ferromagnética temos boa analogia, no entanto, o mesmo não acontece na fase paramagnética. Isto possivelmente se deve ao cancelamento feito pelo modelo dos demais níveis do campo cristalino, os quais têm maior importância em altas temperaturas.

Em [27] foram feitos ajustes de valores teóricos obtidos por este modelo, usando-se uma banda parabólica aberta de magnetização, inverso da suscetibilidade e calor específico magnético contra temperatura para o PrAl_2 . Os dados experimentais são os mesmos utilizados neste trabalho. Outro sistema que foi estudado através deste modelo é o PrFe_2 . Em [28] foi feito um ajuste de magnetização contra temperatura no limite de banda estreita. Os dados utilizados para os pontos experimentais foram obtidos por Shimotomai et al.[29].

Queremos chamar a atenção para o fato do campo cristalino que atua no Pr^{+3} no intermetálico PrAl_2 é caracterizado pe-

los parâmetros $X = 0,75$ e $W = - 0,35$ meV e os dois primeiros níveis mais baixos de energia são estados singleto e tripleto. O modelo aqui desenvolvido utiliza por simplicidade um sistema de dois níveis singleto-singleto. Usamos uma densidade de estado de forma retangular com $N/2$ estados por sub-banda. A rigor a densidade de estados dos intermetálicos $RA\ell_2$ tem uma estrutura bem mais complexa.

APÊNDICE A

MATRIZES ASSOCIADAS AOS OPERADORES DE STEVENS

Para se determinar os elementos de matriz dos operadores O_m^n é necessário lembrar que J_z , J_z^2 e J_z^4 são todas matrizes diagonais com elementos M , M^2 e M^4 , respectivamente. J^2 e J^4 são também diagonais e todos os elementos são iguais a $J(J+1)$ para J^2 e $J^2(J+1)^2$ para J^4 . São nulos todos os elementos da forma $\langle J, M+1 | A | JM \rangle$, onde $A = J_z, J_z^2, J_z^4, J^2$ e J^4 . Os elementos de matriz para os operadores criação e aniquilação J_+ e J_- , respectivamente, são:

$$\text{para } J_+ : \langle J, M+1 | J_+ | JM \rangle = [J(J+1) - M(M+1)]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{A.1a})$$

$$\text{para } J_- : \langle J, M-1 | J_- | JM \rangle = [J(J+1) - M(M-1)]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{A.1b})$$

Todos os demais elementos da matriz são nulos. Vamos considerar o caso particular do operador $O_2^0 = 3J_z^2 - J^2$ e determinar seus elementos de matriz. Todos os elementos são tais que $n > 2l$ (onde l é o número quântico orbital de um único elétron magnético), se anulam, isto quer dizer que para elétrons d o valor máximo de l é 2.

Como $J = l + \frac{1}{2}$ e $J_z = m + \frac{1}{2}$, teremos $J = \frac{5}{2}$ e os possíveis valores de J_z são $\pm \frac{1}{2}, \pm \frac{3}{2}, \pm \frac{5}{2}$, pois $m = 0, \pm 1, \pm 2$.

Usando-se estes valores em $\langle JM | A | JM \rangle$, onde $A = J$ e J_z

obtemos os autovalores da diagonal da matriz, calculados sobre a parte angular das funções de onda. Por exemplo, o primeiro elemento de matriz será:

$$3\left[\langle \frac{5}{2} - \frac{5}{2} | J_z^2 | -\frac{5}{2} \frac{5}{2} \rangle - \langle \frac{5}{2} - \frac{5}{2} | J_z^2 | -\frac{5}{2} \frac{5}{2} \rangle\right] = 3\left(-\frac{5}{2}\right)^2 - \frac{5}{2}\left(\frac{5}{2}-1\right) = 10$$

e assim sucessivamente, de forma que a matriz será:

$$O_2^0 = \begin{pmatrix} 10 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -2 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -8 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -8 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 10 \end{pmatrix},$$

Analogamente, podemos construir a matriz associada ao operador $O_2^2 = \frac{1}{2} [J_+^2 - J_-^2]$. Considerando as relações (A.1), esta matriz será:

$$O_2^2 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & \sqrt{10} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 3\sqrt{2} & 0 & 0 \\ \sqrt{10} & 0 & 0 & 0 & 3\sqrt{2} & 0 \\ 0 & 3\sqrt{2} & 0 & 0 & 0 & \sqrt{10} \\ 0 & 0 & 3\sqrt{2} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \sqrt{10} & 0 & 0 \end{pmatrix},$$

Analogamente, o operador $O_4^O = [35 J_z^4 - 30 J^2 J_z^2 + 25 J_z^2 - 6J^2 + 3J^4]$ será apresentado pela matriz

$$O_4^O = 60 \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -3 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -3 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Consideremos, agora o hamiltoniano

$$H = B_2^O O_2^O + B_4^O O_4^O \quad (A.5)$$

Combinando-se as duas matrizes diagonais $B_2^O O_2^O$ e $B_4^O O_4^O$, temos a matriz adição

$$\mathcal{H} = \begin{pmatrix} E_{11} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & E_{22} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & E_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & E_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & E_{55} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & E_{66} \end{pmatrix}$$

onde:

$$E_{11} = E_{66} = 10 B_2^O + 60 B_4^O$$

$$E_{22} = E_{55} = -2 B_2^O - 180 B_4^O$$

$$E_{33} = E_{44} = -8 B_2^O + 120 B_4^O$$

Como a matriz (A.6) é diagonal, E_{ii} representam as energias dos vários estados de um campo cristalino descrito por (A.5). E_{11} , E_{22} , E_{33} , E_{44} , E_{55} e E_{66} correspondem, respectivamente, aos estados $|\frac{-5}{2}\rangle$, $|\frac{-3}{2}\rangle$, $|\frac{-1}{2}\rangle$, $|\frac{1}{2}\rangle$, $|\frac{3}{2}\rangle$ e $|\frac{5}{2}\rangle$. Para este hamiltoniano não existe mistura de estados $|M_i\rangle$ para os elétrons. Isto vale para operadores da forma O_m^O . As funções de onda são estados puros de M. Quando são envolvidos operadores na forma O_m^n , com $m \neq 0$, a função de onda será formada por combinações lineares de dois ou mais estados. Isto ocorre por exemplo, com o hamiltoniano

$$H = B_2^O O_2^O + B_2^2 O_2^2 \tag{A.7}$$

Combinando (A.2) e (A.3), obtemos a matriz associada a (A.7), ou seja:

$$\mathcal{H} = \begin{pmatrix} E_{11} & 0 & E_{13} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & E_{22} & 0 & E_{24} & 0 & 0 \\ E_{31} & 0 & E_{33} & 0 & E_{35} & 0 \\ 0 & E_{42} & 0 & E_{44} & 0 & E_{46} \\ 0 & 0 & E_{53} & 0 & E_{55} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & E_{64} & 0 & E_{66} \end{pmatrix}$$

onde:

$$E_{11} = E_{66} = 10 B_2^O + 60 B_4^O$$

$$E_{22} = E_{55} = -2 B_2^O - 180 B_4^O$$

$$E_{33} = E_{44} = -8 B_2^O + 120 B_4^O$$

Como a matriz (A.6) é diagonal, E_{ii} representam as energias dos vários estados de um campo cristalino descrito por (A.5). E_{11} , E_{22} , E_{33} , E_{44} , E_{55} e E_{66} correspondem, respectivamente, aos estados $|\frac{-5}{2}\rangle$, $|\frac{-3}{2}\rangle$, $|\frac{-1}{2}\rangle$, $|\frac{1}{2}\rangle$, $|\frac{3}{2}\rangle$ e $|\frac{5}{2}\rangle$. Para este hamiltoniano não existe mistura de estados $|M_i\rangle$ para os elétrons. Isto vale para operadores da forma O_m^O . As funções de onda são estados puros de M. Quando são envolvidos operadores na forma O_m^n , com $m \neq 0$, a função de onda será formada por combinações lineares de dois ou mais estados. Isto ocorre por exemplo, com o hamiltoniano

$$H = B_2^O O_2^O + B_2^2 O_2^2 \tag{A.7}$$

Combinando (A.2) e (A.3), obtemos a matriz associada a (A.7), ou seja:

$$\mathcal{H} = \begin{pmatrix} E_{11} & 0 & E_{13} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & E_{22} & 0 & E_{24} & 0 & 0 \\ E_{31} & 0 & E_{33} & 0 & E_{35} & 0 \\ 0 & E_{42} & 0 & E_{44} & 0 & E_{46} \\ 0 & 0 & E_{53} & 0 & E_{55} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & E_{64} & 0 & E_{66} \end{pmatrix}$$

onde:

$$E_{11} = E_{66} = 10 B_2^0$$

$$E_{22} = E_{55} = -2 B_2^0$$

$$E_{33} = E_{44} = -8 B_2^0$$

$$E_{31} = E_{64} = E_{13} = E_{46} = \sqrt{10} B_2^2$$

$$E_{42} = E_{53} = E_{24} = E_{35} = 3\sqrt{2} B_2^2$$

A diagonalização (A.8) pode ser obtida por técnicas computacionais, a qual consiste em girar os eixos coordenados de modo que os autovalores não são mais estados puros de M , mas combinações lineares do tipo $\sum_i a_i |M_i\rangle$. As energias são funções de B_2^0 e B_2^2 , cujos valores são obtidos geralmente através de "fitting". Não apresentamos a matriz (A.8) diagonalizada pois esta não representa um cristal real.

APÊNDICE B

A fim de obter a magnetização iônica, temos que considerar a função de partição $Z = \sum_{\sigma=\pm} e^{-\beta E_{\sigma}}$, onde E_{σ} é o autovalor definido por

$$\begin{pmatrix} -\delta & -\frac{\Delta}{2} \\ -\frac{\Delta}{2} & \delta \end{pmatrix} |\pm\rangle = E_{\pm} |\pm\rangle \quad (\text{B.1})$$

Após uma série de operações algébricas obtemos:

$$E_{\pm} = \pm \frac{1}{2} (4\delta^2 + \Delta^2)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{B.2})$$

e

$$|\pm\rangle = \pm \frac{1}{[2(4\delta^2 + \Delta^2)]^{\frac{1}{2}}} \begin{pmatrix} (\delta^2 + \Delta^2 + 4\Delta\delta E_{\pm})^{\frac{1}{2}} \\ (\delta^2 + \Delta^2 + 4\Delta\delta E_{\mp})^{\frac{1}{2}} \end{pmatrix} \quad (\text{B.3})$$

A partir de Z calcula-se $F = -KT \ln Z$ e, finalmente, $M = -\left(\frac{\partial F}{\partial h}\right)_T$. M é a magnetização propriamente dita, dada por :

$$M = \frac{2g\alpha\mu_b\delta}{(4\delta^2 + \Delta^2)^{\frac{1}{2}}} \tanh \frac{(4\delta^2 + \Delta^2)^{\frac{1}{2}}}{2KT} \quad (\text{B.4})$$

É interessante também calcular $\langle S^Z \rangle$ diretamente

$$\langle S^Z \rangle = \frac{1}{Z} \sum_{\sigma=\pm} e^{-\beta E_{\sigma}} \langle \sigma | S^Z | \sigma \rangle$$

Usando-se (B.3), obtem-se

$$\langle \pm | S^Z | \pm \rangle = \pm \frac{\delta}{(4\delta^2 + \Delta^2)^{\frac{1}{2}}}$$

e

$$\langle S^Z \rangle = \frac{\delta}{(4\delta^2 + \Delta^2)^{\frac{1}{2}}} \tanh \frac{(4\delta^2 + \Delta^2)^{\frac{1}{2}}}{2 KT} \quad (\text{B.5})$$

Combinando-se (B.4) e (B.5) obtem-se

$$M = 2g\alpha\mu_B \langle S^Z \rangle \quad (\text{B.6})$$

APÊNDICE C

FUNÇÕES DE GREEN DE DUPLO TEMPO

Foi dito no Capítulo 3 que grandezas do tipo $\langle C_{k\sigma}^* C_{k\sigma} \rangle$ podem ser determinadas através do método das funções de Green de duplo tempo.

O cálculo dessas funções é feito a partir da equação

$$\omega \langle C_{i\sigma} | C_{j\sigma}^* \rangle = \frac{\langle [C_{i\sigma}, C_{j\sigma}^*] \rangle}{2\pi} + \langle [C_{i\sigma}, H] | C_{j\sigma}^* \rangle \quad (C.1)$$

onde H é o hamiltoniano modelo descrito na representação de Wannier por

$$H = \sum_{ij\sigma} T_{ij}^{\sigma} C_{j\sigma}^* C_{i\sigma} - 2\mu_b h \sum_i s_i^z \quad (C.2)$$

Temos:

$$[C_{i\sigma}, C_{j\sigma}^*] = \delta_{ij} \quad (C.3a)$$

$$[C_{i\sigma}, H] = \sum_{i\ell\sigma} T_{i\ell}^{\sigma} C_{i\sigma} - \sigma 2\mu_b h C_{i\sigma} \quad (C.3b)$$

Substituindo-se (C.3a) e (C.3b) em (C.1), obtem-se

$$\omega \langle C_{i\sigma} | C_{j\sigma}^* \rangle = \frac{\delta_{ij}}{2\pi} + \sum_{\ell\sigma} T_{i\ell}^{\sigma} \langle C_{\ell\sigma} | C_{j\sigma}^* \rangle - \sigma 2\mu_b h \langle C_{i\sigma} | C_{j\sigma}^* \rangle \quad (C.4)$$

Passando a expressão (C.4) para a representação de Bloch através das relações (3.6) temos:

$$\langle c_{k\sigma} | c_{k\sigma}^* \rangle = \frac{\delta_{kk'}}{2\pi(\omega - \bar{\epsilon}_{k\sigma})} \quad (C.5)$$

onde $\bar{\epsilon}_{k\sigma} = \epsilon_k - \sigma 2\mu_b h$.

Usando-se o algoritmo de Zubarev [30], o qual relaciona o valor médio estatístico $\langle c_{k\sigma}^* c_{k\sigma} \rangle$ com o salto da função de Green $\langle c_{k\sigma} | c_{k\sigma}^* \rangle$, ou seja:

$$F\omega \langle c_{k\sigma} | c_{k\sigma}^* \rangle = \langle c_{k\sigma}^* c_{k\sigma} \rangle = f(\bar{\epsilon}_{k\sigma}) \quad (C.6)$$

onde $f(\bar{\epsilon}_{k\sigma})$ é a função estatística de Fermi, obtem-se a equação

$$\langle s^z \rangle = \frac{1}{2N} \sum_k \{f(\epsilon_k - \mu_b h) - f(\epsilon_k + \mu_b h)\} \quad (C.7)$$

sendo

$$f(\epsilon_k - \mu_b h) = \frac{1}{e^{(\epsilon_k - \mu - \mu_b h)} + 1} \quad (C.8)$$

APÊNDICE D

INTEGRAL DE TROCA

No estado fundamental, um átomo de He possui seus dois elétrons no estado $1s$, com spins antiparalelos, para satisfazer o princípio da exclusão de Pauli. Esta configuração eletrônica é conhecida como para-estado. Suponha-se, agora, que o átomo passe para o primeiro estado excitado, isto é, tenha um elétron $1s$ e outro $2s$. Neste caso, podemos ter duas configurações eletrônicas, sem violar o princípio de Pauli, uma em que os elétrons tenham spins antiparalelos (configuração para-estado), e outra que os elétrons tenham spins paralelos (configuração orto-estado). As autofunções ψ_P e ψ_a correspondem, respectivamente, a essas duas configurações e são:

$$\psi_P = \Phi_s(1,2) \kappa_a(1,2) \quad (D.1)$$

$$\psi_a^{(1)} = \Phi_a(1,2) \kappa_{s1}(1,2) \quad (D.2a)$$

$$\psi_{\tilde{a}}^{(2)} = \Phi_a(1,2) \kappa_{s2}(1,2) \quad (D.2b)$$

$$\psi_{\tilde{a}}^{(3)} = \Phi_a(1,2) \kappa_{s3}(1,2) \quad (D.2c)$$

onde:

$$\Phi_a = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_{1s}(1)\varphi_{2s}(2) - \varphi_{1s}(2)\varphi_{2s}(1)] \quad (D.3)$$

$$\Phi_s = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_{1s}(1)\varphi_{2s}(2) + \varphi_{1s}(2)\varphi_{2s}(1)] \quad (D.4)$$

correspondem à parte espacial da função de onda total.

$$\kappa_a(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)] \quad (D.5)$$

$$\kappa_{s1}(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1)] \quad (D.6a)$$

$$\kappa_{s2}(1,2) = \alpha(1)\alpha(2) \quad (D.6b)$$

$$\kappa_{s3}(1,2) = \beta(1)\beta(2) \quad (D.6c)$$

correspondem à parte spinorial da função de onda total. α e β são os dois possíveis estados dos spins $1/2$. As equações (D.1) e (D.2) correspondem às coordenadas da partícula e os índices (ns) aos números quânticos principal e secundário, respectivamente. É interessante notar que as equações (D.1) e (D.2) são antisimétricos, e se anulam se $\alpha = \beta$ ou $1 = 2$. Por conseguinte na linguagem de mecânica quântica, a escolha de uma função antisimétrica tem como objetivo preservar o princípio da exclusão de Pauli.

Os para e orto-estados Φ_s e Φ_a das configurações (1s) (2s) só possuem a mesma energia se desprezarmos a interação coulombiana entre os elétrons. Se levarmos em conta esta interação, a energia do para-estado Φ_s é um pouco maior do que o orto-estado Φ_a . Isto pode ser observado facilmente através das equações

(D.3) e (D.4). Igualando-se nestas equações as coordenadas dos dois elétrons, verifica-se que a função Φ_a vai a zero, enquanto Φ_s adquire o seu valor máximo. Portanto, conclui-se que no estado Φ_a os elétrons estão freqüentemente mais afastados entre si do que no estado Φ_s . Desse modo, o valor médio da energia dos elétrons devido à repulsão coulombiana é maior no estado Φ_s do que no estado Φ_a . A diferença nas energias dos para e orto-estados da configuração (1s)(2s) ocorrem dessa forma por causa da correlação no movimento dos elétrons, o qual é uma consequência da simetria das funções de onda sob uma permutação das coordenadas espaciais.

Para determinar as energias dos orto e para-estados, da das pelas equações (D.3) e (D.4), em uma perturbação de primeira ordem, é suficiente determinar nestes estados o valor médio do hamiltoniano

$$H = H_0(1,2) + V_{12} \quad (D.7)$$

onde

$$H_0(1,2) = -\frac{\hbar^2}{2m} (\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - Ze^2 \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right) \quad (D.8)$$

é um hamiltoniano de dois elétrons no campo coulombiano do núcleo e

$$V_{12} = -\frac{e^2}{r_{12}} \quad (D.9)$$

é o operador de interação entre os dois elétrons; Z é o número

de elétrons; \hbar a constante de Planck; m a massa do elétron; ∇^2 o operador laplaciano; e um quantum de energia; r_1 e r_2 a posição dos elétrons em relação ao núcleo; e r_{12} a distância entre os dois elétrons.

Logo, a energia para o para-estado ψ_s será :

$$E_s = \int \Phi_s^* H \Phi_s d\varphi = \epsilon_{1s} + \epsilon_{2s} + Q + J \quad (D.10)$$

e para o orto-estado

$$E_c = \int \Phi_a^* H \Phi_a d\varphi = \epsilon_{1s} + \epsilon_{2s} + Q - J \quad (D.11)$$

onde ϵ_{1s} e ϵ_{2s} são dados pela forma geral:

$$\epsilon_n = - \frac{Z^2 e^2}{2an} \quad (D.12)$$

sendo $a = \hbar^2 / \mu e^2$ (raio de Bohr) e n o número quântico principal, e

$$Q = \int \Phi_{1s}^2(1) \Phi_{2s}^2(2) \frac{e^2}{r_{12}} d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2 \quad (D.13)$$

$$J = \int \Phi_{1s}^*(1) \Phi_{2s}^*(2) \frac{e^2}{r_{12}} \psi_{1s}(2) \psi_{2s}(1) d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2 \quad (D.14)$$

A integral Q é conhecida como integral de Coulomb. Ela determina o valor médio da energia dos elétrons devido à interação coulombiana, desprezando a correlação associada ao movimento dos elétrons causado pela simetria das autofunções. A integral J

é conhecida como "integral de troca". Ela determina a parte da energia coulombiana que está intrinsecamente ligada com a correlação no movimento dos dois elétrons. Assim, este termo extra na energia é conhecido como "energia de troca".

4.1 - Energia de Troca de Heisenberg :

A idéia de ligar a integral de troca da mecânica quântica com o eletromagnetismo foi introduzido por Heisenberg. Segundo ele, esta energia de troca representa o acoplamento entre os spins dos átomos vizinhos em uma rede cristalina, e esta energia é usualmente escrita na forma

$$H_{\text{ex}} = - 2J \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (\text{D.15})$$

onde \vec{S}_i e \vec{S}_j são, respectivamente, o número quântico spin dos átomos i e j . Devemos ser cuidadosos no cálculo do produto escalar $\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j$, porque na mecânica quântica $\vec{S} \cdot \vec{S} = S(S+1)$.

Pela lei dos cossenos, temos

$$2\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j = |\vec{S}_{i+j}^2| - |\vec{S}_i^2| - |\vec{S}_j^2| \quad (\text{D.16})$$

onde \vec{S}_{i+j} é a resultante de \vec{S}_i e \vec{S}_j . Para spin 1/2, $S_{i+j} = 1$ no arranjo paralelo e $S_{i+j} = 0$ no arranjo antiparalelo. Deste modo, $|\vec{S}_{i+j}^2| = 2$ e 0 , respectivamente, para estes dois arranjos e $|\vec{S}_i^2| = |\vec{S}_j^2| = 3/4$. Substituindo estes valores em (D.15) e (D.16) obtemos $H_{\text{ex}} = - J/2$ para o arranjo paralelo e $H_{\text{ex}} = 3J/2$ para o

antiparalelo. A diferença entre eles vale $2J$, ou seja, exatamente a diferença entre as equações (D.10) e (D.11).

O modelo de troca de Heisenberg pode ser também utilizado para sistemas em que ocorre acoplamento entre elétrons itinerantes e ions localizados. Nestes sistemas, o spin de um elétron s ou p (cuja função de onda é relativamente longa), interage por troca com o spin de um elétron de um ion localizado, sendo esta energia escrita na forma

$$H_{\text{ex}} = - 2J \vec{S}_i \cdot \vec{S}_i \quad (\text{D.17})$$

onde \vec{S}_i e \vec{S}_i são, respectivamente, o número quântico spin do elétron itinerante e do ion.

De uma maneira geral, o momento magnético relaciona-se com o momento angular total \vec{J} por:

$$\vec{m} = g\mu_b \vec{J} \quad (\text{D.18})$$

onde μ_b é o magneton de Bohr, g o fator de Landé. Desse modo, o magnetismo depende da energia de troca, pois, quando se inverte o sentido de um spin num sistema, ocorre o aumento da magnetização. Em certos sistemas, $\langle \vec{S} \rangle$ atinge valores suficientemente elevados para manter uma ordem magnética abaixo de uma temperatura crítica. Estes sistemas são conhecidos como ferromagnéticos. Quando isto não ocorre, os sistemas são paramagnéticos. Estes últimos sistemas só se ordenam com o auxílio de um campo magnético externo.

. APÊNDICE E :

Vamos reescrever a Eq.(4.5) expandindo a soma de spins

$$\sum_{\substack{nn' \\ \alpha\alpha'}} J_{nn'}(\vec{R}_\alpha, \vec{R}_{\alpha'}) \left\{ c_{n\uparrow}^+(\vec{R}_\alpha) [c_{n\uparrow}(\vec{R}_\alpha) c_{n'\uparrow}^+(\vec{R}_{\alpha'}) c_{n\downarrow}(\vec{R}_\alpha) c_{n'\downarrow}^+(\vec{R}_{\alpha'})] \right. \\ \left. c_{n'\uparrow}(\vec{R}_\alpha) + c_{n\downarrow}^+(\vec{R}_\alpha) [c_{n\uparrow}(\vec{R}_\alpha) c_{n'\uparrow}^+(\vec{R}_{\alpha'}) c_{n\downarrow}(\vec{R}_\alpha) c_{n'\downarrow}^+(\vec{R}_{\alpha'})] c_{n\downarrow}(\vec{R}_\alpha) \right\} \quad (E.1)$$

Lembrando que

$$N_{n\downarrow} = c_{n\downarrow}^+ c_{n\downarrow}, \quad N_{n'\uparrow} = c_{n'\uparrow}^+ c_{n'\uparrow}, \quad s_n^+ = c_{n\uparrow}^+ c_{n\downarrow} \quad \text{e} \quad s_n^- = c_{n\downarrow}^+ c_{n\uparrow},$$

o hamiltoniano (E.1) toma a forma

$$\sum_{\substack{nn' \\ \alpha\alpha'}} J_{nn'} \left\{ N_{n\uparrow}(\vec{R}_\alpha) N_{n'\uparrow}(\vec{R}_{\alpha'}) + N_{n\downarrow}(\vec{R}_\alpha) N_{n'\downarrow}(\vec{R}_{\alpha'}) + s_n^+(\vec{R}_\alpha) s_{n'}^-(\vec{R}_{\alpha'}) + \right. \\ \left. + s_n^-(\vec{R}_\alpha) s_{n'}^+(\vec{R}_{\alpha'}) \right\} \quad (E.2)$$

Note-se que:

$$N_{n\uparrow} N_{n'\uparrow} + N_{n\downarrow} N_{n'\downarrow} = \frac{1}{2} \left\{ (N_{n\uparrow} - N_{n\downarrow})(N_{n'\uparrow} - N_{n'\downarrow}) + (N_{n\uparrow} + N_{n\downarrow})(N_{n'\uparrow} + N_{n'\downarrow}) \right\} \quad (E.3)$$

$$N_{n\uparrow} + N_{n\downarrow} = N_{n'\uparrow} + N_{n'\downarrow} = 1 \quad (1 \text{ elétron por orbital}) \quad (\text{E.4a})$$

$$N_{n\uparrow} - N_{n\downarrow} = 2s_n^z(\vec{R}_\alpha) \quad \text{e} \quad N_{n'\uparrow} - N_{n'\downarrow} = 2s_{n'}^z(\vec{R}_{\alpha'}) \quad (\text{E.4b})$$

Logo:

$$N_{n\uparrow}N_{n'\uparrow} + N_{n\downarrow}N_{n'\downarrow} = \frac{1}{2} + 2s_n^z(\vec{R}_\alpha) s_{n'}^z(\vec{R}_{\alpha'}) \quad (\text{E.5})$$

Por outro lado,

$$s_n^+ = s_n^x + i s_n^y \quad (\text{E.6a})$$

$$s_n^- = s_n^x - i s_n^y \quad (\text{E.6b})$$

Assim,

$$\begin{aligned} & s_n^+(\vec{R}_\alpha) s_{n'}^-(\vec{R}_{\alpha'}) + s_n^-(\vec{R}_\alpha) s_{n'}^+(\vec{R}_{\alpha'}) = \\ & = 2 \left\{ s_n^x(\vec{R}_\alpha) s_{n'}^x(\vec{R}_{\alpha'}) + s_n^y(\vec{R}_\alpha) s_{n'}^y(\vec{R}_{\alpha'}) \right\} \end{aligned} \quad (\text{E.7})$$

Combinando-se (E.5), (E.7) e (E.2), obtém-se:

$$\sum J_{nn'}(\vec{R}_\alpha \vec{R}_{\alpha'}) \left[\frac{1}{2} + 2 \vec{s}_n(\vec{R}_\alpha) \cdot \vec{s}_{n'}(\vec{R}_{\alpha'}) \right] \quad (\text{E.8})$$

APÊNDICE F :

Vamos provar que os operadores $s_n^+(\vec{R}_\alpha)$, $s_n^-(\vec{R}_\alpha)$ e $s_n^z(\vec{R}_\alpha)$ satisfazem à condição

$$[s_n^+(\vec{R}_\alpha), s_{n'}^-(\vec{R}_\alpha)] = 2 s_n^z(\vec{R}_\alpha) \delta_{nn'} \delta_{\alpha\alpha'} \quad (\text{F.1})$$

Lembrando que

$$s_n^+(\vec{R}_\alpha) = c_{n\uparrow}^+(\vec{R}_\alpha) c_{n\downarrow}(\vec{R}_\alpha) \quad (\text{F.2a})$$

$$s_n^-(\vec{R}_\alpha) = c_{n\downarrow}^+(\vec{R}_\alpha) c_{n\uparrow}(\vec{R}_\alpha) \quad (\text{F.2b})$$

e substituindo-se as relações (F.2) no termo da esquerda de (F.1) temos:

$$[c_{\uparrow}^+ c_{\downarrow}, c_{\downarrow}^+ c_{\uparrow}] = c_{\uparrow}^+ c_{\downarrow} c_{\downarrow}^+ c_{\uparrow} - c_{\downarrow}^+ c_{\uparrow} c_{\uparrow}^+ c_{\downarrow} \quad (\text{F.3})$$

Os operadores $c_\lambda^+ c_\lambda$ satisfazem às regras de comutação

$$[c_\lambda^+, c_\lambda] = \delta_{\lambda\lambda}, \quad \text{e} \quad [c_\lambda^+, c_{\lambda'}^+] = \delta_{\lambda\lambda'}, \quad (\text{F.4})$$

Considerando o termo 1 e usando (F.4) temos:

$$\begin{aligned}
 1 &= c_{\uparrow}^+ c_{\downarrow} c_{\downarrow}^+ c_{\uparrow} \\
 &= -c_{\uparrow}^+ c_{\downarrow} c_{\uparrow} c_{\downarrow}^+ \\
 &= c_{\uparrow}^+ c_{\uparrow} c_{\downarrow} c_{\downarrow}^+ \\
 &= c_{\uparrow}^+ c_{\uparrow} (1 - c_{\downarrow}^+ c_{\downarrow}) \\
 &= c_{\uparrow}^+ c_{\uparrow} - c_{\uparrow}^+ c_{\uparrow} c_{\downarrow}^+ c_{\downarrow} \\
 &= c_{\uparrow}^+ c_{\uparrow} - (1 - c_{\uparrow} c_{\uparrow}^+) c_{\downarrow}^+ c_{\downarrow} \\
 &= c_{\uparrow}^+ c_{\uparrow} - c_{\downarrow}^+ c_{\downarrow} + c_{\uparrow} c_{\uparrow}^+ c_{\downarrow}^+ c_{\downarrow}
 \end{aligned} \tag{F.5}$$

$$\begin{aligned}
 2 &= c_{\uparrow} c_{\uparrow}^+ c_{\downarrow}^+ c_{\downarrow} \\
 &= -c_{\uparrow} c_{\downarrow}^+ c_{\uparrow}^+ c_{\downarrow} \\
 &= +c_{\downarrow}^+ c_{\uparrow} c_{\uparrow}^+ c_{\downarrow}
 \end{aligned} \tag{F.6}$$

Combinando-se (F.6), (F.5) e (F.3), obtém-se :

$$[c_{\uparrow}^+ c_{\downarrow}, c_{\downarrow}^+ c_{\uparrow}] = c_{\uparrow}^+ c_{\uparrow} - c_{\downarrow}^+ c_{\downarrow} \tag{F.7}$$

Lembrando que $2 s^z = c_{\uparrow}^+ c_{\uparrow} - c_{\downarrow}^+ c_{\downarrow}$,

$$[c_{\uparrow}^+ c_{\downarrow}, c_{\downarrow}^+ c_{\uparrow}] = 2 s^z \tag{F.8}$$

Desta forma, fica provada a relação (F.1).

. APÊNDICE G :

Temos

$$c_{\sigma}^+ c_{\sigma} c_{\sigma'}^+ c_{\sigma'} = - c_{\sigma}^+ c_{\sigma'}^+ c_{\sigma} c_{\sigma'} .$$

considerando a relação de anticomutação (Eq.4.4). Usando novamente esta relação obtemos :

$$- c_{\sigma}^+ (\delta_{\sigma\sigma'} - c_{\sigma} c_{\sigma'}^+) c_{\sigma'} = c_{\sigma}^+ c_{\sigma'} \delta_{\sigma\sigma'} + N_{\sigma} N_{\sigma'} = N_{\sigma} N_{\sigma'} \quad (G.1)$$

Logo, mostramos que

$$c_{\sigma}^+ c_{\sigma} c_{\sigma'}^+ c_{\sigma'} = N_{\sigma} N_{\sigma'} \quad (G.2)$$

Levando (G.2) na Eq.(4.19), obtemos :

$$- I \sum_{n, \sigma, \sigma'} N_{n\sigma} N_{n\sigma'} \quad (G.3)$$

. APÊNDICE H :

A troca intrabanda é dada pelo hamiltoniano de Hubbard

$$\frac{1}{2} \sum_{i\sigma} n_{i\sigma} n_{i-\sigma} \quad (\text{H.1})$$

onde I é a troca intrabanda e $n_{i\sigma} = C_{i\sigma}^+ C_{i\sigma}$.

Usando-se a aproximação de Hartree-Fock, obtém-se :

$$\sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} \approx \frac{1}{2} \langle n_{\uparrow} \rangle \sum_i n_{i\downarrow} + \frac{1}{2} \langle n_{\downarrow} \rangle \sum_i n_{i\uparrow} \quad (\text{H.2})$$

O segundo termo de (H.2) é equivalente a :

$$\langle n_{\uparrow} \rangle \sum_i n_{i\downarrow} - \langle n_{\downarrow} \rangle \sum_i n_{i\downarrow} + \langle n_{\downarrow} \rangle \sum_i n_{i\uparrow} - \langle n_{\uparrow} \rangle \sum_i n_{i\uparrow} + \langle n_{\downarrow} \rangle \sum_i n_{i\downarrow} + \langle n_{\uparrow} \rangle \sum_i n_{i\uparrow}$$

ou

$$(\langle n_{\uparrow} \rangle - \langle n_{\downarrow} \rangle) \sum_i n_{i\downarrow} - [(\langle n_{\uparrow} \rangle - \langle n_{\downarrow} \rangle) \sum_i n_{i\uparrow}] + \langle n_{\downarrow} \rangle \sum_i n_{i\downarrow} + \langle n_{\uparrow} \rangle \sum_i n_{i\uparrow}$$

ou ainda

$$(\langle n_{\uparrow} \rangle - \langle n_{\downarrow} \rangle) \left[- \sum_i n_{i\uparrow} + \sum_i n_{i\downarrow} \right] + \langle n_{\downarrow} \rangle \sum_i n_{i\downarrow} + \langle n_{\uparrow} \rangle \sum_i n_{i\uparrow} \quad (\text{H.3})$$

Lembrando que

$$2\langle s^z \rangle = \langle n_{\uparrow} \rangle - \langle n_{\downarrow} \rangle \quad (\text{H.4})$$

e substituindo-se (H.4) em (H.3), obtém-se :

$$\sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} \approx - 2 \langle s^z \rangle \sum_i s_i^z + \frac{1}{2} \sum_i \left\{ \langle n_{\uparrow} \rangle n_{i\uparrow} + \langle n_{\downarrow} \rangle n_{i\downarrow} \right\} \quad (\text{H.5})$$

Como o último termo de (H.5) nada tem a ver com a magnetização, (H.5) se reduz a

$$\frac{I'}{2} \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} \approx - I \langle s^z \rangle \sum_i s_i^z \quad (\text{H.6})$$

APÊNDICE I :

Consideremos as equações

$$ZNX = \int_0^{\epsilon_0} \frac{n(\epsilon) d\epsilon}{e^{\beta(\epsilon-\mu-\mu_b h)} + 1} - \int_0^{\epsilon_0} \frac{n(\epsilon) d\epsilon}{e^{\beta(\epsilon-\mu-\mu_b h)} + 1} \quad (I.1)$$

$$ZN = \int_0^{\epsilon_0} \frac{n(\epsilon) d\epsilon}{e^{\beta(\epsilon-\mu-\mu_b h)} + 1} + \int_0^{\epsilon_0} \frac{n(\epsilon) d\epsilon}{e^{\beta(\epsilon-\mu-\mu_b h)} + 1} \quad (I.2)$$

Considerando-se uma banda retangular, $n(\epsilon) = N/2\epsilon_0$ e fazendo-se as trocas de variáveis $X = \beta(\epsilon-\mu-\mu_b h)$ e $X' = \beta(\epsilon-\mu+\mu_b h)$ obtém-se

$$2Z\epsilon_0 X\beta = \int_{-\beta(\mu+\mu_b h)}^{\beta(\epsilon_0-\mu-\mu_b h)} \frac{dX}{e^X+1} - \int_{\beta(\mu_b h-\mu)}^{\beta(\epsilon_0-\mu+\mu_b h)} \frac{dX'}{e^{X'}+1} \quad (I.3)$$

$$2Z\epsilon_0 \beta = \int_{-\beta(\mu+\mu_b h)}^{\beta(\epsilon_0-\mu-\mu_b h)} \frac{dX}{e^X+1} + \int_{\beta(\mu_b h-\mu)}^{\beta(\epsilon_0-\mu+\mu_b h)} \frac{dX'}{e^{X'}+1} \quad (I.4)$$

Sabendo-se que:

$$\left[\int_{-\beta(\mu+\mu_b h)}^{\beta(\epsilon_0-\mu-\mu_b h)} \frac{dX}{e^X+1} = X - \text{Ln}(1+e^X) \right]_{-\beta(\mu+\mu_b h)}^{\beta(\epsilon_0-\mu-\mu_b h)} \quad (I.5)$$

Substituindo-se o valor de (I.5) em (I.3) e (I.4) e so mando-se e subtraindo-se (I.3) e (I.4) membro a membro obtemos:

$$e^{\beta\mu} = \frac{e^{-\beta\mu_b h} (1 + e^{\beta\epsilon_o Z(X+1)})}{(e^{\beta\epsilon_o Z(X+1)} e^{-\beta\epsilon_o} - 1)} \quad (I.6)$$

$$e^{\beta\mu} = \frac{e^{\beta\mu_b h} (1 + e^{\beta\epsilon_o Z(1-X)})}{(e^{\beta\epsilon_o Z(1-X)} e^{-\beta\epsilon_o} - 1)} \quad (I.7)$$

Igualando-se (I.6) e (I.7), elimina-se o potencial quí-
mico μ , e após um simples algebrismo, obtém-se:

$$2\beta\mu_b h = \text{Ln} \left\{ \frac{\sinh \beta\epsilon_o (Z-\frac{1}{2}) - \sinh \beta\epsilon_o (ZX+\frac{1}{2})}{\sinh \beta\epsilon_o (Z-\frac{1}{2}) + \sinh \beta\epsilon_o (ZX-\frac{1}{2})} \right\} \quad (I.8)$$

. **BIBLIOGRAFIA** :

- [1] - J.H.Van Vleck, Electric and Magnetic Suscetibilities, Oxford University, London, 1932.
- [2] - F.H.Spedding, S.Legvold, A.R.Daane e L.D.Jennings, Ed.por C.J.Gorter, Progress in Low Temperature Physics, vol.II, North-Holland, Amsterdam, 1957.
- [3] - R.W.H.Stevens, Proc.Phys.Soc.(London), A65, 209 (1952).
- [4] - H.R.Kirchmayr, Physics of Magnetic Materials, Congresso de Jadwis de 1984, vol.III, World Scientific, Singapore , 1985, pg.626.
- [5] - E.A.Nesbitt, J.H.Wernick e E.Corenzwit. J.Appl.Phys. 30 , 365 (1959).
- [6] - W.M.Hubbard, E.Adams e J.V.Gilfrich, J.Appl.Phys. 315, 368 (1960).
- [7] - K.Nassau, L.V.Cherry e W.E.Wallace, J.Phys.Chem.Solids 16, 131 (1960).
- [8] - P.Fulde e M.Loewenhaupt, Advances in Physics 34, 589 (1986).
- [9] - J.Sievers, Z.Phys.B Condensed Matter 45, 289 (1982).
- [10] - M.T.Hutchings, Solid State Physics, 16, Ed. por F.Seitz e B.Turnbull, New York Academic Press, 1964, pg.227.
- [11] - K.L.Lea, M.J.M.Leask e W.P.Wolf, J.Phys.Chem.Solids 23 , 1381 (1962).
- [12] - T.Frauenheim, W.Matz e G.Feller, Solid State Communications 29, 805 (1979).
- [13] - E.Segal e W.E.Wallace, J.Solid State Chem. 27, 749 (1965).

- [14] - B.Bleaney, Proc.Roy.Soc. A276, 39 (1963).
- [15] - S.L.Altmann, Band Theory of Metals, Pergamon Press, London, 1970.
- [16] - J.Crangle, The Magnetic Properties of Solids, Edward Arnold Limited, London, 1977.
- [17] - F.J.A.M.Greidonus, L.J.de Jongl, W.J.Huiskamp, A.Furrer e K.H.J.Buschow, Ed. por R.P.Guertin, Crystalline Electric Field Effects in f-Electron Magnetism, Plenum Press, New York, 1982, pg.13 .
- [18] - L.Palermo e X.A.da Silva, phys.stat.sol.(b) 102, 661 (1980).
- [19] - L.Palermo e X.A.da Silva, phys.stat.sol.(b) 110, 307 (1982).
- [20] - L.Palermo e X.A.da Silva, phys.stat.sol.(b) 136, 97 (1986).
- [21] - Y.Nagaoka, Phys.Rev. 138 A, 1112 (1965).
- [22] - C.Rettori, D.Davidov, A.Grayeuskey e W.M.Walsh, Phys.Rev. 11, 4450 (1975).
- [23] - V.L.Moruzzi, J.F.Jonak e A.R.Williams, Ed. por IBM Thomaz J.Watson Research Center, Yorktown Heights, New York , Pergamon Press, 1978, pg.52 .
- [24] - M.G.Purwins, E.Walker, B.Barbara, M.F.Rossignol e P.Bak , J.Phys. C 7, 3573 (1974).
- [25] - N.Nereson, C.Olsen e G.J.Arnold, J.Appl.Phys. 39, 4605 (1968).
- [26] - C.Deenadas, A.W.Thompson, R.S.Graig e W.E.Wallace, J.Phys. Chem.Solids 32, 1853 (1971).
- [27] - L.Palermo e X.A.da Silva, phys.sta.sol.(b) 103,419 (1981).
- [28] - L.Palermo e X.A.da Silva, J.Magnetism Magnetic Mater. 43, 308 (1984).

- [29] - M.Shimotomai, H.Miyake e M.Doyama, J.Phys.F 10, 707 (1980).
[30] - D.N.Zubarev, Soviet Phys.Uspekhi 3, 320 (1960).
L.Palermo e X.A.da Silva, phys.stat.sol.(b), 92,619 (1979).

“MAGNETISMO DE IONS SINGLETO – SINGLETO EM INTERAÇÃO COM UM GÁS DE ELÉTRONS: APLICAÇÃO AO PrAl2”

LUIZ PALERMO

Tese de doutorado apresentada no Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, fazendo parte da Banca Examinadora os seguintes Professores:

Ximenes Alexandrino da Silva/CBPF

João Carlos Fernandes/UFPA

Laércio Cabral Lopes/UFRJ

Alberto Passos Guimarães Filho/CBPF

Oscar Leonel Nóbrega Telles de Menezes/CBPF

Rio de Janeiro, 17 de dezembro de 1986