

PEDRO JORGE von RANKE PERLINGEIRO

**MAGNETISMO LOCALIZADO - ITINERANTE: UM MODELO
SIMPLES COM APLICAÇÃO PARA OS INTERMETÁLICOS
DAS TERRAS-RARAS PESADAS**

TESE de

MESTRADO

CENTRO BRASILEIRO DE PESQUISAS FÍSICAS

Rio de Janeiro

1 9 8 6

DEDICATÓRIA

A

TATIANA von RANKE e

FELIX EDUARDO HENRIQUE von RANKE

(meus bisavós)

KAREN CASSIA LIDMAR

ii
::
efp
uAF

(minha esposa)

AGRADECIMENTOS

Agradeço:

Ao Prof. Dr. XIMENES ALEXANDRINO DA SILVA pela sua dedicação e apoio na orientação deste trabalho.

Aos professores: VICTOR OGURI, ARMANDO DIAS TAVARES JUNIOR, ANTONIO CARLOS PEREIRA, ALBERTO PASSOS GUIMARÃES e LUIZ PALERMO pelo incentivo que me deram.

A todos os colegas da graduação e da pós-graduação.

A HUMBERTO TEIXEIRA pelo trabalho de datilografia.

Ao apoio financeiro do CNPq.

A B S T R A C T

We have investigated various magnetic quantities of a system consisting of conduction electrons coupled to localized spins. In obtaining the magnetic state equations (which relate the ionic and electronic magnetisations to temperature and the model parameters) we have adopted the molecular field approximation. This simple model is of interest to the magnetism of the heavy rare earth intermetallics. For these systems the localized spin is that of the 4f shell; it is described by the parameters g (the Landé's factor) and J (the total angular momentum of the 4f electrons in the ground state).

We derive an analytical linear relation between the critical temperature and the Gennes Factor $J(J+1)(g-1)^2$ which is experimentally observed for $RA\lambda_2$. A fitting between the experimental points and the theoretical prediction gives for the exchange parameter the value $J_0 = 48.6$ meV. We have also performed a parametric study of the model, using a rectangular energy density of states.

The results are shown on tables and diagrams.

R E S U M O

Estudamos diversos aspectos magnéticos de um sistema constituído de elétrons de condução em interação de troca com spins localizados. Na obtenção das equações de estado magnético utilizamos a aproximação de campo molecular. Esse modelo simples é de interesse no estudo do magnetismo de intermetálicos de terras-raras pesadas. Nesse caso os spins localizados, associados à camada 4f são descritos pelos parâmetros g (fator de Landé) e J (momento angular total associado ao estado fundamental). Nas equações de estado magnético dos elétrons de condução, usamos uma densidade de estado retangular. O modelo prevê uma relação linear entre T_c e o fator de de Gennes $(g-1)^2 J(J+1)$, relação esta que se verifica experimentalmente. Usando os dados experimentais do sistema RAl_2 , encontramos o parâmetro de troca $J_0 = 48,6\text{meV}$.

Os resultados de interesse (magnetização iônica e eletrônica, calor específico magnético, susceptibilidade iônica e eletrônica e gráfico de Arrot) são apresentados em gráficos e tabelas.

S U M Á R I O

. AGRADECIMENTOS	iii
. ABSTRACT	iv
. RESUMO	v
. LISTA DE FIGURAS E TABELAS	ix
. CAPÍTULO 1 - MAGNETISMO DOS INTERMETÁLICOS DAS TERRAS - RARAS	1
. CAPÍTULO 2 - MAGNETISMO DE IONS DAS TERRAS-RARAS ...	4
2.1 - Ions de Terras-Raras	4
2.2 - Magnetismo dos Ions das Terras-Raras..	9
2.3 - Sistemas com Ordem Magnética Espontâ - nea	12
. CAPÍTULO 3 - MAGNETISMO DE BANDA	16
3.1 - Descrição dos Estados Eletrônicos num Sólido Cristalino	16
3.2 - Metais Normais, Nobres e de Transição.	22
3.3 - Equações de Estado Magnéticas para Elé trons de Condução	23
3.4 - Estudo Paramétrico para uma Densidade Retangular	24
3.5 - Magnetização à $T=0$ para Banda Retangu- lar	26

. CAPÍTULO 4 - INTERAÇÃO DE TROCA	34
4.1 - Princípio de Pauli	34
4.2 - Exchange	35
4.3 - Potencial de Troca entre Elétrons - <u>Lo</u> calizados e Itinerantes	37
4.4 - Conceito de Troca no Formalismo de Nú- mero de Ocupação	41
. CAPÍTULO 5 - UM MODELO SIMPLES PARA O MAGNETISMO LOCA LIZADO - ITINERANTE: APLICAÇÃO AOS INTER METÁLICOS DE TERRAS=RARAS	46
5.1 - Introdução	46
5.2 - Hamiltoniano Modelo	48
5.3 - Estudo das Equações à $T=0$	50
5.4 - Estudo das Equações para $T \rightarrow T_c$	51
5.5 - Estudo Paramétrico das Equações de Es- tado	53
5.6 - Cálculo das Susceptibilidades Iônicas e Eletrônicas	56
5.7 - Gráfico de Arrot	58
5.8 - Energia e Calor Específico Magnético..	60
5.9 - Comentários Finais: Extensão do Modelo às Terras-Raras Leves e uma Aproxima - ção além da Aproximação de Campo Mole- cular (A.C.M.)	62

. APÊNDICE A -	66
. APÊNDICE B -	67
. APÊNDICE C -	69
. APÊNDICE D -	72
. APÊNDICE E -	74
. APÊNDICE F -	77
. APÊNDICE G -	79
. APÊNDICE H -	80
. APÊNDICE I -	81
. BIBLIOGRAFIA-.....	82

Í N D I C E D E F I G U R A S

. Fig. 2.1.1 - Extensão radial de diferentes camadas para o ion de Gadolínio	5
. Fig. 2.1.2 - Distribuição da densidade eletrônica para o ion livre de Érbio	7
. Fig. 2.2.1 - Momento magnético $\times h/T$ para amostra de sulfeto de Gadolínio octohidratado	11
. Fig. 2.2.2 - Gráfico da magnetização e inverso da susceptibilidade (normalizados) contra T/T_c	14
. Fig. 2.2.3 - Gráfico de Arrot para Gd^{3+}	15
. Fig. 3.3.1 - Comparação entre metais normal, nobre de transição	22
. Fig. 3.5.1 - Dependência da magnetização eletrônica com γ para $T = 0$	27
. Fig. 3.5.2 - Magnetização eletrônica \times campo externo para $T = c \frac{te}{}$ e ($=0,1;0,2;0,3;0,4;0,5$) ..	29
. Fig. 3.5.3 - Magnetização eletrônica \times campo externo..	30
. Fig. 3.5.4 - Magnetização eletrônica \times campo externo , variando $\epsilon_o \beta = 5, 10, 20$	31
. Fig. 3.5.5 - Ampliação da Fig. 3.5.4 para $\gamma=0,2$	32
. Fig. 3.5.6 - Ampliação da Fig. 3.5.4 para $\gamma=0,5$	33
. Fig. 4.2.1 - Separação entre os níveis singleto e tripleto	36

. Fig. 5.1.1 - Forma estrutural da T.R., Al e do composto $RA\text{Al}_2$	46
. Fig. 5.1.2 - Densidade de estado para $La\text{Al}_2$ e $Y\text{Al}_2$..	47
. Fig. 5.5.1 - Magnetização iônica para o composto $Gd\text{Al}_2$	54
. Fig. 5.5.2 - Magnetização iônica para o composto $Tb\text{Al}_2$	55
. Fig. 5.6.1 - Inversos das susceptibilidades iônicas e eletrônicas	57
. Fig. 5.7.1 - Gráfico de Arrot para o $Gd\text{Al}_2$	59
. Fig. 5.8.1 - Calor específico magnético para $Gd\text{Al}_2$ e $Tb\text{Al}_2$	61
. Fig. 5.9.1 - Magnetização e inverso da susceptibilidade	64
. Tab. 2.1.1 - Estado fundamental para os ions $4f^n$ das terras-raras	6
. Quadro 5.4.1-Apresentação dos T_c e $\langle s^z \rangle_0$ para as T.R. pesadas	52

CAPÍTULO 1

MAGNETISMO DOS INTERMETÁLICOS DAS TERRAS-RARAS

Neste trabalho estudamos diversos aspectos magnéticos de um sistema constituído por elétrons de condução em interação de troca com spins localizados. Adotamos um modelo simples na descrição da densidade de estados eletrônica e na obtenção das equações de estado magnético utilizamos a aproximação de campo molecular. Obtemos com este modelo uma relação entre a temperatura crítica e o fator de Gennes $J(J+1)(g-1)^2$. Esta relação depende dos parâmetros de banda, do nº de elétrons por banda e do parâmetro de troca. Para uma banda retangular, semi-preenchida e de 10 eV de largura o parâmetro de troca que permite um ajuste com os dados experimentais do sistema $RA\ell_2$ (R = terra-rara pesado) é de 48,6 meV.

Os sistemas magnéticos que melhor se aproximam do modelo proposto são os intermetálicos das terras-raras (T.R.). Em particular, faremos uma aplicação aos intermetálicos $RA\ell_2$ (R é uma terra-rara pesada). Esta escolha se deverá aos seguintes fatos: 1º) um íon da T.R. apresenta um momento magnético resultante devido a sua camada 4f incompleta; 2º) as T.R. pesadas são menos influenciadas pelos efeitos de campo cristalino; 3º) os compostos das T.R. pesadas, em particular $RA\ell_2$, tem sido assunto de diversas resenhas na literatura [1,2,3] de tal forma que pode

mos dispor de um grande número de dados experimentais para estes compostos. Uma das características interessantes dos intermetálicos das T.R. é a formação de séries de compostos isoestruturais, que diferem entre si apenas na natureza do constituinte da T.R.. O estudo dos comportamentos sistemáticos das propriedades magnéticas dessas séries tem permitido explicar os diversos mecanismos responsáveis pelo magnetismo desses compostos.

A organização da tese é feita da seguinte maneira: no Capítulo 2 discutimos as estruturas dos íons das T.R. e seus estados magnéticos (regra de Hund). É também dada ênfase a sistemas com ordem magnética (Aproximação de Campo Molecular); no Capítulo 3 é feita uma discussão da estrutura eletrônica dos metais (descrição de Bloch e de Wannier). A partir desta descrição montamos as equações de estado magnético eletrônico e resolvemos estas analiticamente para uma densidade de estado retangular. Em seguida, apresentamos um estudo paramétrico da solução da equação de estado magnético, sob a forma de gráficos. No Capítulo 4 discutimos o conceito de hamiltonianos de troca (Heisenberg e Hubbard). Estudamos, também, um sistema onde existe interação de troca entre elétron-localizado e elétron-itinerante. No Capítulo 5, que constitui a parte original da tese, apresentamos o hamiltoniano modelo que descreve o magnetismo localizado-itinerante. Para ligar o magnetismo localizado ao magnetismo itinerante adotaremos a aproximação de campo molecular (o elétron itinerante sente um campo molecular proporcional ao momento magnético localizado e vice-versa). Os resultados são apresentados em forma de

gráficos e tabelas.

CAPÍTULO 2

MAGNETISMO DE IONS DAS TERRAS-RARAS

. INTRODUÇÃO :

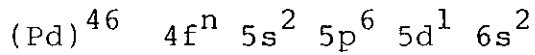
Neste capítulo vamos introduzir conceitos e expressões fundamentais para descrever o magnetismo localizado dos ions das terras-raras (T.R.). Algumas expressões aqui apresentadas serão chamadas, na medida do necessário, nos capítulos posteriores. Destacaremos neste capítulo os seguintes tópicos: A) descrição do estado fundamental dos ions das T.R.; B) modelo de ions sem interação entre si (diluídos) em presença de um campo externo e de um banho térmico, isto é, um modelo para compostos onde os ions das T.R. estão diluídos num meio magneticamente neutro (Ex : $R_2Mg_3(NO_3)_{12} \cdot 24H_2O$); C) sistemas com ordem magnética.

2.1 - Ions de terras-raras :

Chamamos de terras-raras os quinze elementos que se localizam no 6º período da tabela periódica, começando no Lantâneo (Z = 57) e terminando no Lutécio (Z = 71). O raio atômico destes ions diminuem bastante regularmente, à medida que percorremos o grupo desde 1,11 Å para o Cério até 0,94 Å para o Itérbio. Este fato é conhecido como "contração dos lantanídeos".

Os ions das T.R. diferem entre si pelo número de elé --

trons na camada 4f. Nos átomos livres, a configuração usual é a seguinte:



A camada 4f tem uma pequena extensão radial e é bem blindada de perturbações externas pelas camadas completas 5s e 5p (Fig.2.1.1).

Mesmo no estado sólido o nível 4f permanece bem localizado (o recobrimento entre orbitais f das T.R. vizinhos sendo desprezível).

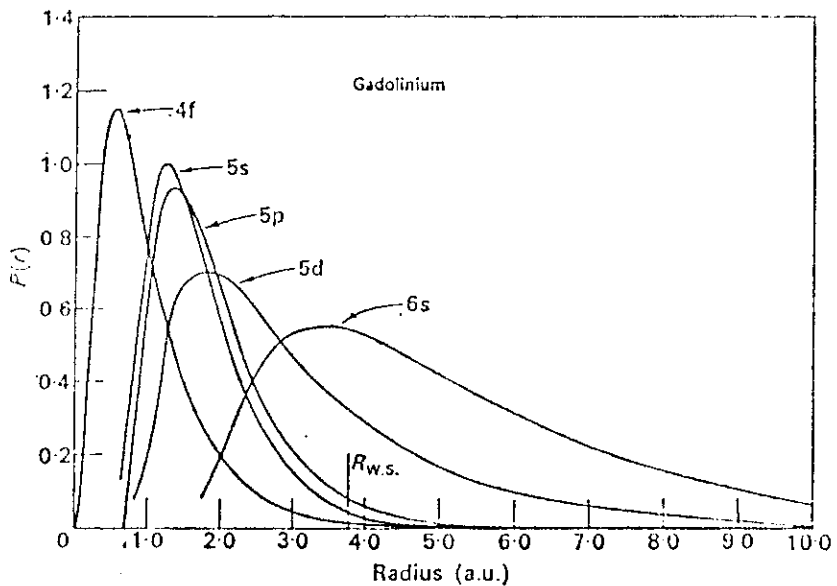


Fig. 2.1.1 - Extensão radial de diferentes camadas para o íon de Gadolínio livre. (os raios estão em unidades atômicas 1 u a = 0,529 Å). [4]

A Tabela (2.1.1) mostra esquematicamente a construção, para cada configuração eletrônica, do spin total S e do momento angular total L para os estados fundamentais dos ions $4f^n$. [5]

f-shell (l = 3)																		
n	$l_z = 3, 2, 1, 0, -1, -2, -3$	S	$L = \Sigma l_z $	J														
1	↓	1/2	3	5/2	} $J = L - S $	$^2F_{5/2}$												
2	↓ ↓	1	5	4			} $J = L - S $	3H_4										
3	↓ ↓ ↓	3/2	6	9/2					} $J = L - S $	$^4I_{9/2}$								
4	↓ ↓ ↓ ↓	2	6	4							} $J = L - S $	5I_4						
5	↓ ↓ ↓ ↓ ↓	5/2	5	5/2									} $J = L - S $	$^6H_{5/2}$				
6	↓ ↓ ↓ ↓ ↓ ↓	3	3	0											} $J = L - S $	7F_0		
7	↓ ↓ ↓ ↓ ↓ ↓ ↓	7/2	0	7/2													} $J = L + S$	$^8S_{7/2}$
8	↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑	3	3	6	} $J = L + S$	7F_6												
9	↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑	5/2	5	15/2			} $J = L + S$	$^6H_{15/2}$										
10	↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑	2	6	8					} $J = L + S$	5I_8								
11	↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑	3/2	6	15/2							} $J = L + S$	$^4I_{15/2}$						
12	↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑	1	5	6									} $J = L + S$	3H_6				
13	↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑	1/2	3	7/2											} $J = L + S$	$^2F_{7/2}$		
14	↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑	0	0	0														

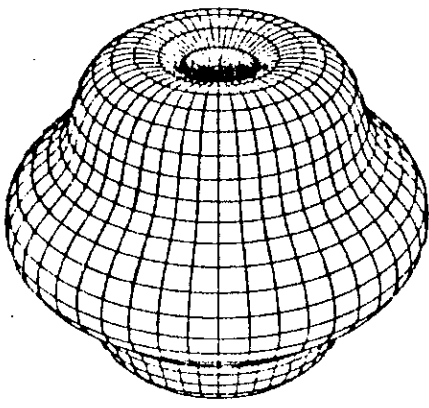
↑ = spin $\frac{1}{2}$; ↓ = spin $-\frac{1}{2}$.

Tab. 2.1.1 - Estado fundamental para os ions $4f^n$ das terras-raras.

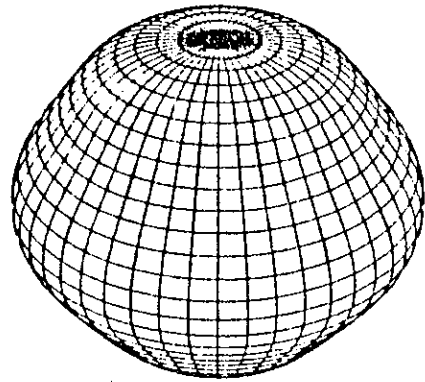
A título ilustrativo mostramos na Figura 2.1.2 a distribuição da densidade eletrônica para o ion livre do Érbio [6]. A distância do centro (zero) até um ponto da superfície mede a probabilidade de encontrarmos um elétron f em uma determinada direção. No estado fundamental temos $J = 15/2$ para o Érbio, que é $2J + 1$ vezes degenerado. Todos os estados apresentam momento magnético resultante, visto que, não temos simetria esférica.

Er^{3+} $J=15/2$

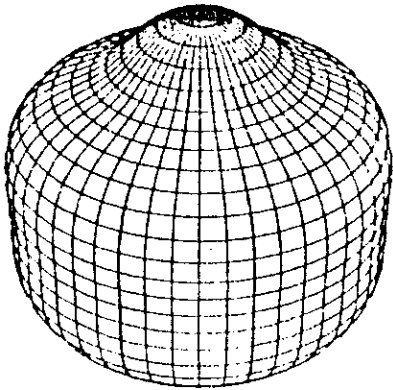
Ion



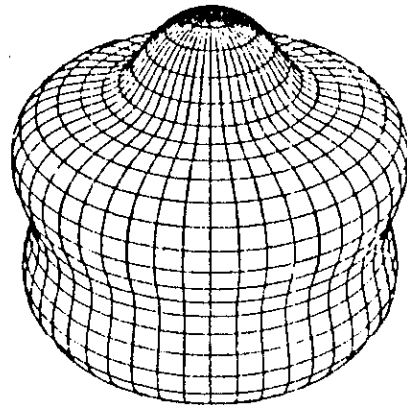
$|1/2\rangle$



$|3/2\rangle$

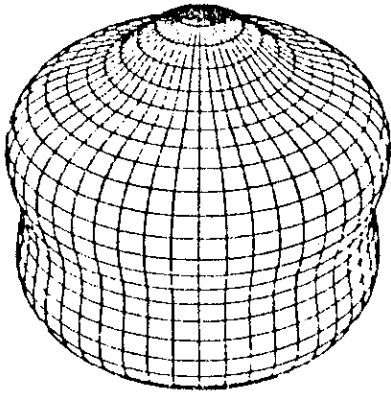


$|5/2\rangle$

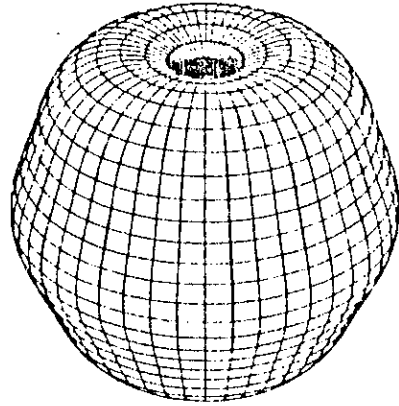


$|7/2\rangle$

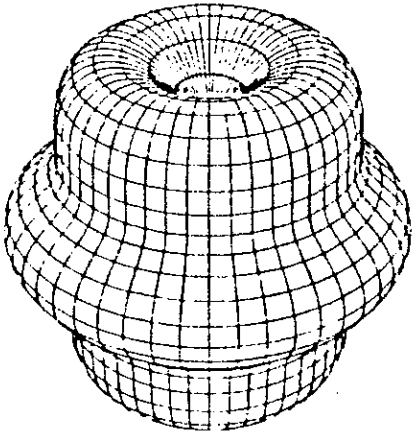
Fig. 2.1.2 - Distribuição da densidade eletrônica para o ion livre de Érbio.



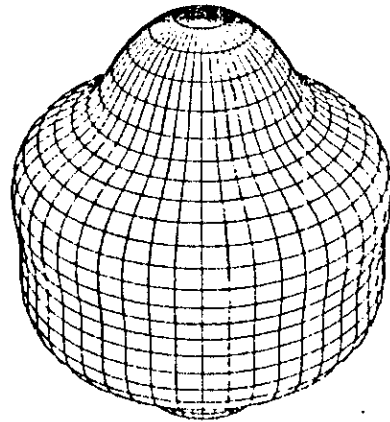
|9/2>



|11/2>



|13/2>



|15/2>

Fig. 2.1.2 - Continuação.

2.2 - Magnetismo dos ions das T.R. :

Os aspectos magnéticos dos ions das T.R. são caracterizados pelo fator de Landé g e pelo momento angular total J . Com a Tabela 2.1.1 podemos determinar os valores de g para cada um dos ions das terras-raras

$$g = \frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$$

Podemos mostrar, usando a relação de Landé, que o spin S está relacionado com o momento angular J dado pela relação

$$\vec{S} = (g - 1) \vec{J} \quad (2.2.1)$$

onde $(g - 1)$ é a projeção do vetor \vec{S} na direção do unitário \vec{J} (ver Apêndice A). Voltaremos a fazer uso desta relação no capítulo referente à energia de troca.

A interação do ion com um campo externo é dado por :

$$H = -g \mu_B \vec{J} \cdot \vec{h} \quad (2.2.2)$$

onde μ_B é o magneton de Bohr, h é o campo externo e J é o operador de momento angular

$$J_z |m\rangle = m |m\rangle \quad m = -J, \dots, 0, \dots, J \quad (2.2.3)$$

Para estudar a maneira como estes ions estão distribuídos, no equilíbrio térmico, usaremos a distribuição de Boltzmann. Esta distribuição aplica-se aqui, pois os elétrons são bem localizados e independentes.

Assim, a probabilidade de uma determinada configuração é dada por :

$$P_m = \frac{e^{-E_m/K_B T}}{Z} \quad (2.2.4)$$

onde $Z = \sum_m e^{-E_m/K_B T}$ e $E_m = -mg\mu_B h_z$.

A equação (2.2.4) mostra que para baixas temperaturas os estados de menor energia estarão mais populados ao passo que para temperaturas altas os estados de maior energia são "privilegiados".

Tendo em conta a função de partição Z em (2.2.4) podemos construir o potencial de Helmholtz F e, em seguida, derivar a magnetização do sistema em função da temperatura e do campo externo

$$F = - KTLnZ \quad (2.2.5)$$

$$M(T, h) = - \left(\frac{\partial F}{\partial h} \right)_T = Ng\mu_B J B_J(x) \quad (2.2.6)$$

onde

$$B_J(x) = \frac{2J+1}{2J} \cotgh\left(\frac{2J+1}{2J}x\right) - \frac{1}{2J} \cotgh\left(\frac{x}{2J}\right) \quad (2.2.7)$$

e

$$x = g\mu_B Jh/K_B T \quad (2.2.8)$$

$M(T,h)$ descreve o estado magnético de uma T.R. caracterizada pelos fatores (g,J) .

A equação (2.2.6) foi deduzida, levando em conta, que os ions fossem independentes. A Figura (2.2.1) mostra o gráfico do momento magnético contra h/T para sulfeto de Gadolínio octohidratado.

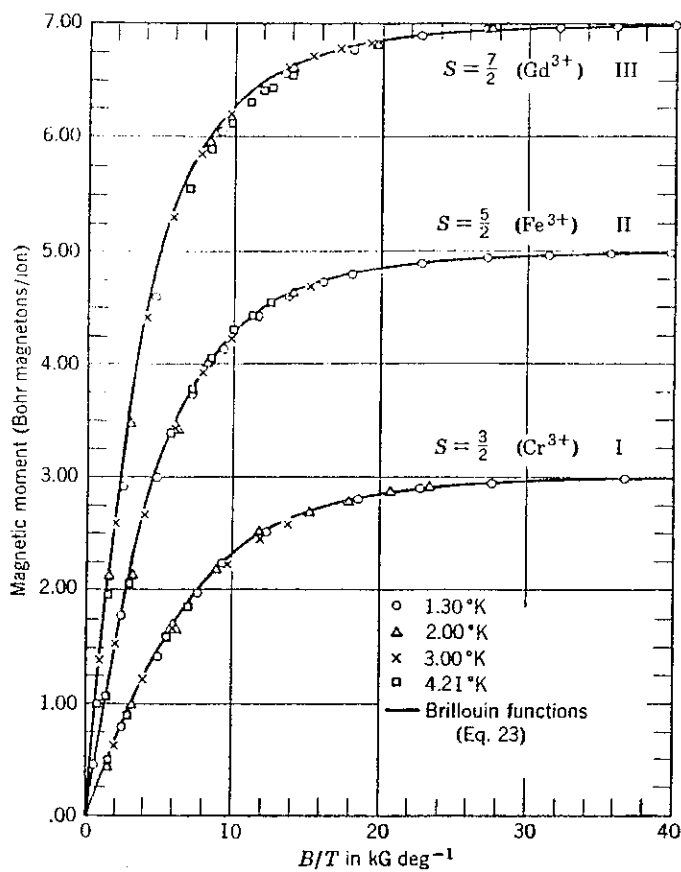


Fig. 2.2.1 - Momento magnético contra h/T para amostra de sulfeto de Gadolínio octohidratado.

O excelente acordo da teoria com o experimento mostra que a interação dos dipolos de um ion com o outro pode ser desprezada. A razão disso é que os sais paramagnéticos usados na

prática são moléculas grandes, de tal maneira que os ions que carregam momento magnético estão bem afastados e apenas interagem fracamente um com os outros. Como exemplo desta molécula temos $R_2Mg_2(NO_3)_{12} \cdot 24 H_2O$ (R = terra rara). Podemos desta maneira traçar vários gráficos para diferentes elementos das T.R. e assim verificar a validade da regra de Hund.

2.3 - Sistemas com Ordem Magnética Espontânea :

Para sistemas magnéticos onde as distâncias entre as terras-raras é suficientemente pequena para que a interação magnética não possa ser desprezada, usa-se a aproximação de campo molecular (A.C.M.). Esta aproximação estabelece que cada spin sofre a ação da magnetização média de todos os outros spins. Na verdade, ele pode sofrer apenas a ação dos z vizinhos mais próximos. Esta simplificação é boa para uma primeira visão do problema.

Como cada ion sofre a ação de um campo proporcional à magnetização, podemos escrever

$$g\mu_B h_{mol} = g\mu_B h_o + \lambda \langle J^z \rangle \quad (2.2.9)$$

onde agora h_o é o campo externo. O significado de λ será discutido no capítulo 4, que trata de interações de troca. Adiantando, podemos escrever $\lambda = 2J_o z(g-1)^2$ (J_o = parâmetro de troca, z = número de primeiros vizinhos).

Substituindo $g\mu_B h$ de (2.2.8) por (2.2.9) e tendo em

conta que $M = Ng\mu_B \langle J^Z \rangle$, de (2.2.6) temos:

$$\langle J^Z \rangle = JB_J(\beta Jg\mu_B h_{mol}) \quad (2.2.10)$$

Expandindo (2.2.10) para $\beta Jg\mu_B h_{mol} \ll 1$, ficamos com:

$$\langle J^Z \rangle = \frac{J+1}{3} \beta (g\mu_B h_0 + \lambda \langle J^Z \rangle) \quad (2.2.11)$$

Esta expressão é apropriada para derivarmos uma relação para T_C quando $h_0 = 0$

$$J_0 z \beta_c = \frac{3}{2J(J+1)(g-1)^2}, \quad \beta = \frac{1}{K_B T_C} \quad (2.2.12)$$

Vamos construir, para as T.R. pesadas, as seguintes curvas: $\langle J^Z \rangle / J$ contra T/T_C , inverso de susceptibilidade (normalizada) e o gráfico de Arrot* também normalizado (Figs.2.2.2 e 2.2.3).

Para determinarmos a susceptibilidade, dividimos a expressão (2.2.11) por $Jg\mu_B h_0$ e tomamos o limite para $h_0 \rightarrow 0$.

$$\mu = \frac{\beta(J+1)}{[3 - 2J(J+1)(g-1)^2 J_0 z \beta]} \quad (2.2.13)$$

Aqui $\mu = \lim_{h_0 \rightarrow 0} \frac{\langle J^Z \rangle}{Jg\mu_B h_0}$. Usamos a aproximação (2.2.11) porque estamos trabalhando na região paramagnética ($T > T_C$), de maneira que $\langle J^Z \rangle$ tende a zero na medida que h_0 tende a zero.

* Este gráfico mostra a dependencia do campo/magnetização versus quadrado da magnetização para diferentes valores da temperatura. Para $T = T_C$ a curva passa pela origem, abaixo desta curva temos a região com ordem espontânea e acima temos a região sem ordem espontânea.

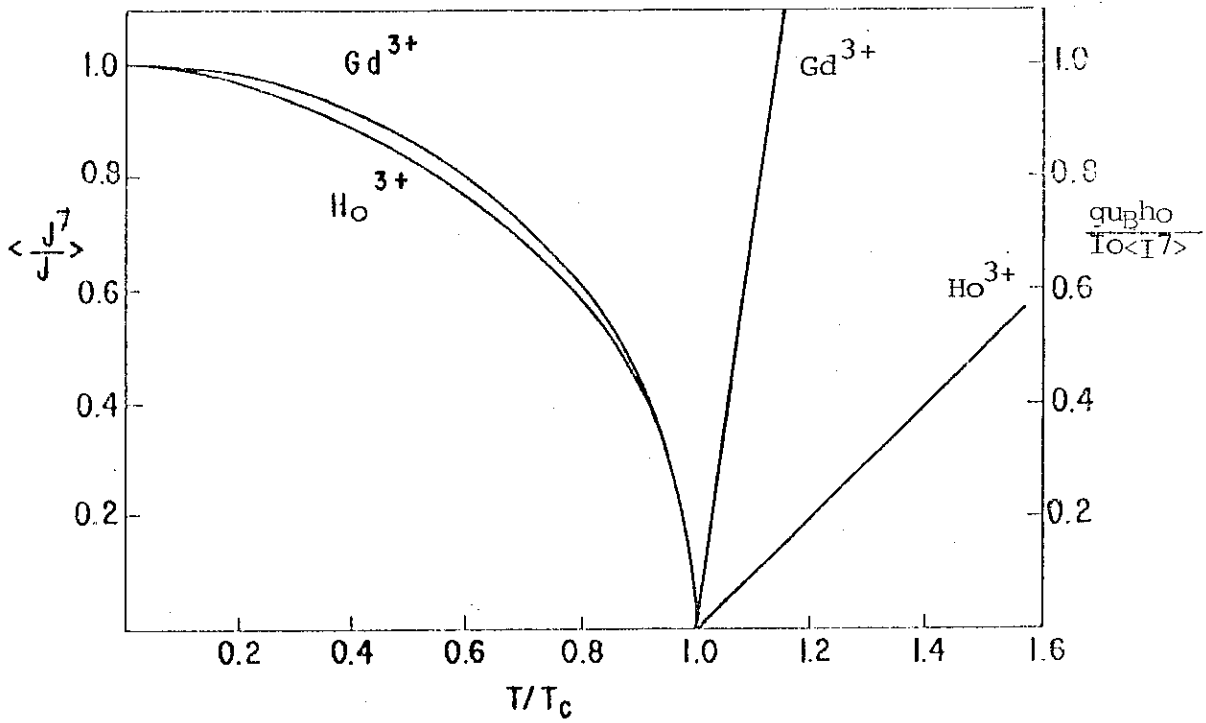


Fig. 2.2.2 - Gráfico da magnetização e inverso da susceptibilidade (normalizados) contra T/T_c .

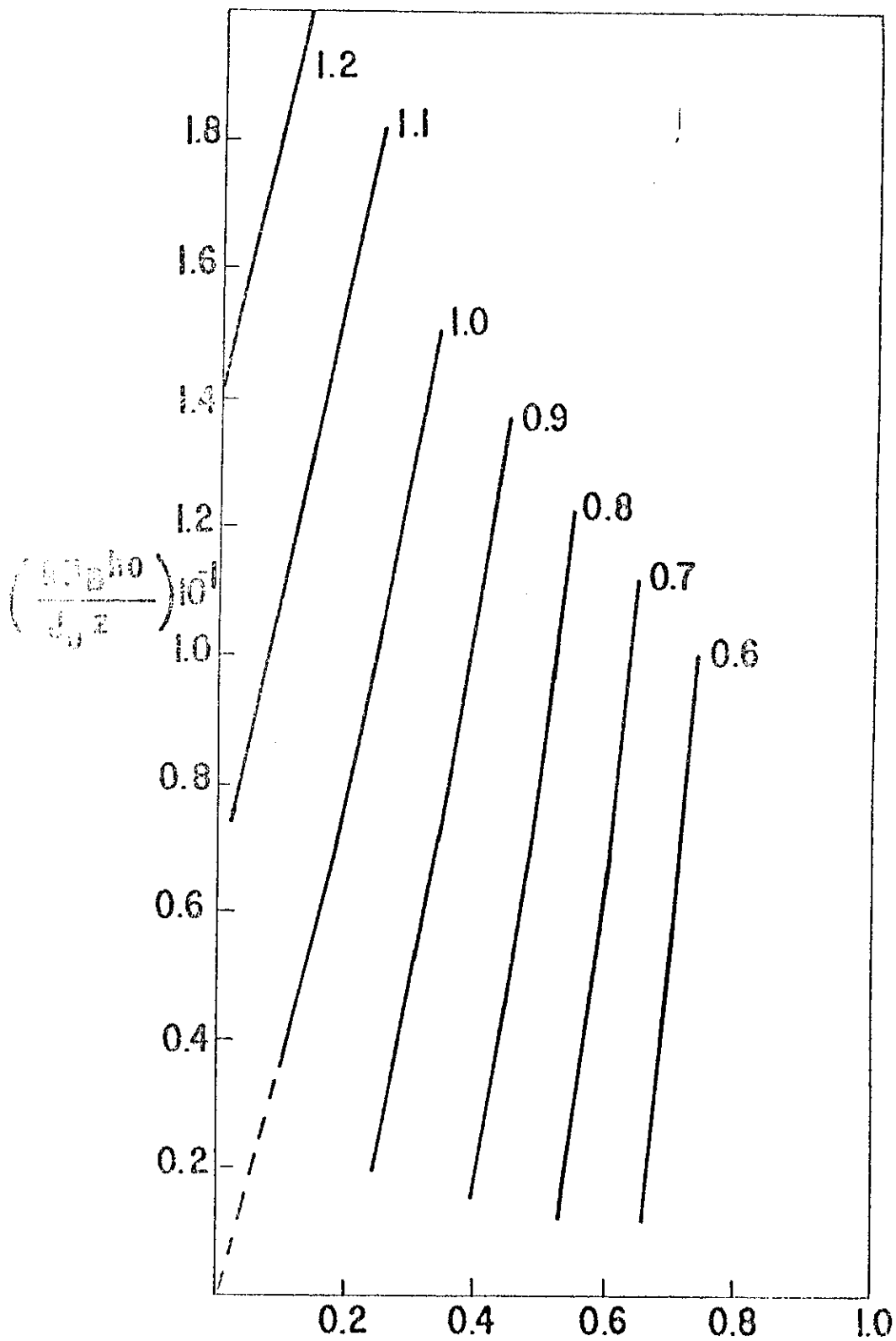


Fig. 2.2.3 - Gráfico de Arrot para Gd^{3+} para diferentes valores de T/T_c .

$x = \langle I^2 \rangle / I$ (curvas teóricas)

CAPÍTULO 3

MAGNETISMO DE BANDA

. INTRODUÇÃO :

Este capítulo terá como objetivo apresentar os seguintes tópicos: A) uma descrição sucinta da estrutura eletrônica dos metais nos seus aspectos energéticos e de extensão espacial; B) uma maneira simples de classificar os sólidos metálicos; C) o comportamento magnético da banda metálica e finalmente apresentar um estudo detalhado do comportamento magnético para uma densidade de estado retangular.

3.1 - Descrição dos Estados Eletrônicos num Sólido Cristalino :

Os elétrons que compõem um átomo isolado distribuem-se numa estrutura de níveis de energia discreta. Estes elétrons "acomodam-se" desde os níveis ou camadas mais internas (elétrons de caroço) até os níveis mais altos (elétrons de valência). Geralmente os níveis de energia mais internos estão todos preenchidos com algumas exceções, como foi descrito no capítulo anterior, para os elementos das terras-raras. Os níveis mais externos em geral estão incompletos.

Uma outra categoria de estado aparece quando os átomos estão suficientemente próximos, por exemplo num sólido cristali-

no, de tal maneira que as funções de onda dos elétrons de valência se superponham. Em conseqüência, dá-se a formação de estados deslocalizados por todo o cristal. Nos metais os elétrons que ocupam esses estados são chamados de elétrons itinerantes.

Numa maneira resumida, podemos dizer que, os elétrons dentro de um sólido metálico podem ser localizados ou itinerante, dependendo apenas da energia e do grau de deslocalização em que os elétrons se encontram no metal.

Numa visão pictórica podemos descrever um metal como sendo uma rede ocupada por ions positivos interpenetrada por um gás de elétrons degenerado que faz a ligação entre os ions da rede. Este gás é o responsável por toda uma variedade de propriedades elétricas, térmicas, magnéticas, etc.. Este modelo é bastante ambicioso. Inclui a interação elétron - elétron, ion - ion e ion - elétron. Na prática são utilizados modelos muito mais simples: aproximação de elétrons livres (FE), aproximação de elétrons quase-livres (NFE), modelo de ligações fortes (TB). Uma abordagem mais sistemática é dado pelos métodos celulares.

A descrição da estrutura eletrônica dos metais faz uso dos conceitos de espaço recíproco, zonas de Brillouin, superfície de Fermi e densidade de estados.

A propriedade da invariância de translação do potencial cristalino

$$v(\vec{r}) = v(\vec{r} + \vec{R}) \quad (3.1.1)$$

onde \vec{R} é um vetor da rede cristalina leva ao teorema de Bloch

$$\psi_{\mathbf{K}}(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{K}\vec{R}} \psi_{\mathbf{K}}(\vec{r}) \quad (3.1.2)$$

onde $\psi_{\mathbf{K}}(\vec{r})$ é a função de onda do elétron no estado \vec{K} .

Uma descrição alternativa é dada pela função de Wannier

$$\varphi(\vec{r} - \vec{R}_i) = \sum_{\mathbf{K}} e^{i\vec{K}\vec{R}_i} \psi_{\mathbf{K}}(\vec{r}) \quad (3.1.3)$$

A função de Wannier dá uma descrição do estado eletrônico nas vizinhanças do sítio \vec{R}_i . Seu uso é oportuno na descrição dos aspectos localizados do sólido, em contraste com a função de Bloch que enfatiza o lado coletivo do estado eletrônico.

A completeza das funções de Bloch e Wannier permite utilizar esses estados na representação do hamiltoniano cristalino no espaço de número de ocupação.

No espaço de configuração, temos :

$$H_0 = \sum_i^N t(i) + v(\vec{R}_i) \quad (3.1.4)$$

onde $t(i)$ é a energia cinética do i -ésimo elétron que está na presença de um potencial cristalino $v(\vec{R}_i)$. H_0 atua no espaço de Hilbert formado pelo determinante

$$\psi(1, \dots, N) = (N!)^{-1/2} \begin{vmatrix} \psi_{\mathbf{K}_1}(\vec{R}_1) & \psi_{\mathbf{K}_1}(\vec{R}_2) & \dots & \psi_{\mathbf{K}_1}(\vec{R}_N) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \psi_{\mathbf{K}_N}(\vec{R}_1) & \psi_{\mathbf{K}_N}(\vec{R}_2) & \dots & \psi_{\mathbf{K}_N}(\vec{R}_N) \end{vmatrix} \quad (3.1.5)$$

Na representação de número de ocupação o hamiltoniano cristalino fica :

$$\tilde{H}_0 = \sum_{K, \sigma} \epsilon_K C_{K\sigma}^+ C_{K\sigma} \quad (\text{Bloch}) \quad (3.1.6)$$

onde ϵ_K é o autovalor de H_0

$$H_0 \psi_K = \epsilon_K \psi_K \quad (3.1.7)$$

Na base de Wannier H_0 toma a forma

$$\tilde{H}_0 = \sum_{ij\sigma} \langle i|T|j \rangle C_{i\sigma}^+ C_{j\sigma} \quad (\text{wannier}) \quad (3.1.8)$$

onde C_i^+ e C_i são respectivamente os operadores de criação e aniquilação de elétrons de condução. O fator $\langle i|T|j \rangle$ é conhecido como a integral de tunelamento entre os sítios i e j .

A relação entre $\langle i|T|j \rangle$ e ϵ_K é dada por

$$\langle i|T|j \rangle = N^{-1} \sum_K \epsilon_K e^{-i\vec{K}(\vec{R}_i - \vec{R}_j)} \quad (3.1.9)$$

Essa relação deriva das relações entre os $C_{i\sigma}$ ($C_{i\sigma}^+$) e $C_{K\sigma}$ ($C_{K\sigma}^+$) :

$$C_{K\sigma} = N^{-1/2} \sum_i e^{i\vec{K}\vec{R}_i} C_i \quad , \quad C_{K\sigma}^+ = N^{-1/2} \sum_i e^{-i\vec{K}\vec{R}_i} C_i \quad (3.1.10)$$

A expressão de \tilde{H}_0 na representação de Wannier permite a seguinte leitura pictórica: o elétron é aniquilado no sítio(j) e recriado no sítio (i), isto é, o elétron salta do sítio (j) para o sítio (i); o processo custa uma energia de transição $T_{ij} = \langle i|T|j \rangle$.

A presença de um campo magnético dá origem a uma interação magnética. Na representação de Bloch teríamos

$$H_{\text{mag}} = - 2\mu_B h \sum_K s_K^z \quad (3.1.11)$$

e na de Wannier

$$H_{\text{mag}} = - 2\mu_B h \sum_i s_i^z$$

onde

$$s_i^z = \frac{1}{2} (c_{i\uparrow}^+ c_{i\uparrow} - c_{i\downarrow}^+ c_{i\downarrow})$$

e (3.1.13)

$$s_K^z = \frac{1}{2} (c_{K\uparrow}^+ c_{K\uparrow} - c_{K\downarrow}^+ c_{K\downarrow})$$

A equivalência de (3.1.11) e (3.1.12) é feita através de (3.1.10). As expressões (3.1.11) e (3.1.12) enfatizam os aspectos itinerantes e localizados das representações de Bloch e Wannier.

Acrescentando no hamiltoniano (3.1.6) a parte magnética (3.1.11) vem :

$$H_0 = \sum_{K\sigma} \epsilon_K C_{K\sigma}^+ C_{K\sigma} - 2\mu_B h \sum_K s_K^z \quad (3.1.14)$$

Usando (3.1.13) em (3.1.14)

$$H_0 = \sum_{K\sigma} \epsilon_{K\sigma} C_{K\sigma}^+ C_{K\sigma} \quad (3.1.15)$$

onde

$$\epsilon_{K\sigma} = \epsilon_K - \mu_B h \sigma \quad (3.1.16)$$

Também podemos representar, no formalismo de número de ocupação, a distribuição de Fermi-Dirac para elétrons com vetor de onda \vec{K} e spin σ .

$$\langle C_{K\sigma}^+ C_{K\sigma} \rangle = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_{K\sigma} - \mu)} + 1} \quad (3.1.17)$$

e

$$N_\sigma = \sum_K \langle C_{K\sigma}^+ C_{K\sigma} \rangle = \int \frac{n_\sigma(\epsilon) d\epsilon}{e^{\beta(\epsilon_{K\sigma} - \mu)} + 1} \quad (3.1.18)$$

onde

$$n_\sigma(\epsilon) = \sum_K \delta(\epsilon - \epsilon_{K\sigma}) \quad (3.1.19)$$

$n_\sigma(\epsilon)$ é a densidade de estados da sub-banda com spin σ , μ é o potencial químico e $\beta = 1/k_B T$.

O conceito de densidade de estados tem diversas aplicações. Um exemplo é a sua utilização para distinguir os metais normais dos nobres e dos metais de transição.

3.2 - Metais Normais, Nobres e de Transição :

A Figura 3.2.1 representa esquematicamente as relações ϵ_K versus K e as correspondentes densidades de estado para estes 3 tipos de metais.

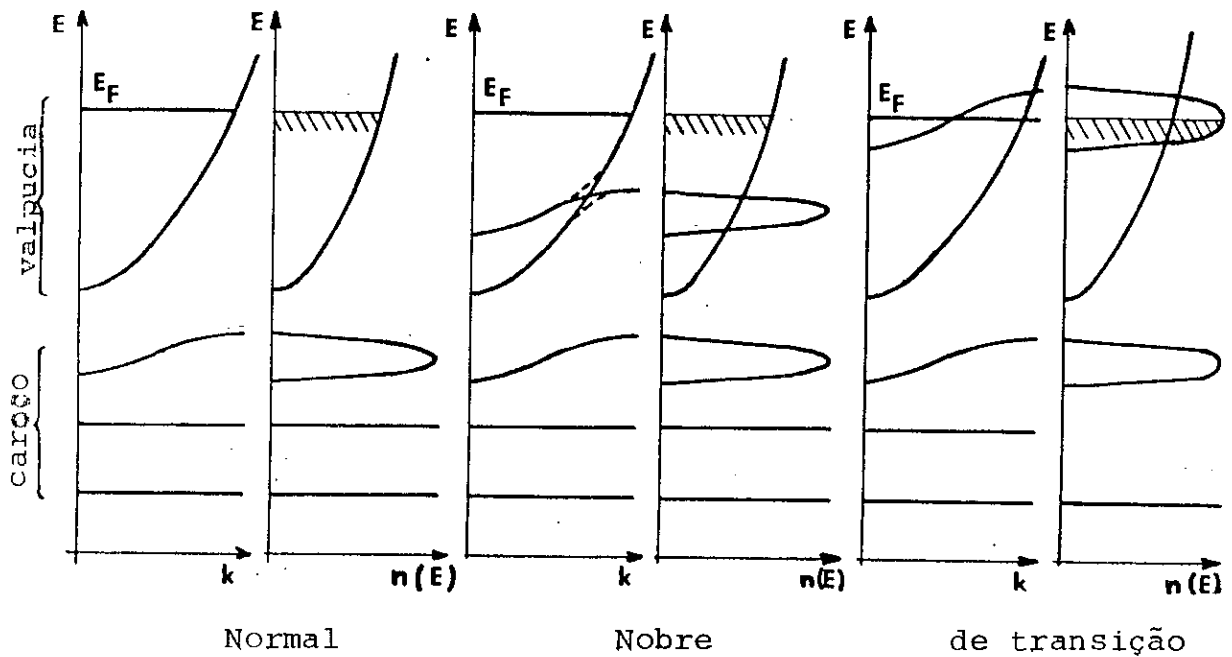


Fig. 3.3.1 - Comparação entre Metais Normal, Nobre e de Transição [7].

Nos metais normais, a energia dos elétrons de caroço estão bastante afastados dos elétrons de condução. Este fato justifica a boa concordância destes metais para com o modelo de elétrons livres. Nos metais de transição a banda d recobre a banda s na altura do nível de Fermi, o que é responsável pelas propriedades anômalas (em relação aos demais metais) das grandezas físicas que dependem da densidade de estado no nível de Fermi (resistividade, calor específico, susceptibilidade). Nos metais nobres

a banda d está abaixo do nível de Fermi; mas não tanto quanto nos metais normais.

3.3 - Equações de Estado Magnéticas para Elétrons de Condução :

Substituindo $\epsilon_{K\sigma}$ de (3.1.16), que leva em consideração o spin, da expressão (3.1.13), ficamos com:

$$N_{\sigma} = \int \frac{\eta_{\sigma}(\epsilon_{K\sigma} + \mu_B h)}{e^{\beta(\epsilon_{K\sigma} - \mu)} + 1} d\epsilon_{K\sigma} \quad (3.3.1)$$

Fazendo uma mudança de variável e tendo em conta que

$$\gamma N \mu_B \langle 2s^z \rangle = \mu_B (N_{\uparrow} - N_{\downarrow}) \quad (3.3.2)$$

$$\gamma N = N_{\uparrow} + N_{\downarrow} \quad (3.3.3)$$

onde γ é a fração do número de elétrons N contida na densidade de estado $\eta(\epsilon)$, podemos escrever um sistema de equações integrais que caracterizarão o estado magnético da banda.

$$\int \frac{\eta(\epsilon) d\epsilon}{e^{\beta(\epsilon - \mu_B h - \mu)} + 1} + \int \frac{\eta(\epsilon) d\epsilon}{e^{\beta(\epsilon + \mu_B h - \mu)} + 1} = \begin{pmatrix} 2\gamma N \langle s^z \rangle \\ \gamma N \end{pmatrix} \quad (3.3.4a)$$

$$(3.3.4b)$$

As equações (3.3.4a,b) permitem determinar $\langle s^z \rangle$ e μ em função da temperatura, da densidade de estados $\eta(\epsilon)$ e número de elétrons γN que ocupam esses estados e do campo externo. A incógnita μ aparece no integrando. Para uma forma arbitrária $\eta(\epsilon)$ te-

ríamos de resolver numericamente esse sistema de equações inte -
grais. Na próxima seção faremos um estudo detalhado dessas equa -
ções para o caso de uma densidade de estados retangular. As equa -
ções (3.3.4a,b) podem ser derivadas através da energia livre da
física estatística (Apêndice B).

3.4 - Estudo Paramétrico para uma Densidade Retangular :

Apresentaremos um estudo do comportamento magnético pa -
ra uma densidade de estados retangular. Alguns resultados deste
estudo serão usados posteriormente para descrevermos o acoplamen -
to do magnetismo de banda com o magnetismo localizado. A forma
retangular da densidade de estados pode ser interpretada como
uma média feita em cima de uma densidade real apropriada.

A densidade é dada por:

$$\eta(\epsilon) = \begin{cases} \frac{N}{4\epsilon_0} & 0 < \epsilon < 2\epsilon_0 \\ 0 & \epsilon > 2\epsilon_0 \quad \text{e} \quad \epsilon < 0 \end{cases} \quad (3.4.1)$$

onde $2\epsilon_0$ é a largura da banda.

Usando (3.3.4a,b) para esta densidade vem:

$$\frac{N}{4\epsilon_0} \int_0^{2\epsilon_0} \frac{\epsilon}{\beta(\epsilon - \mu_B \hbar - \mu) + 1} \bar{\tau} + \frac{N}{4\epsilon_0} \int_0^{2\epsilon_0} \frac{\epsilon}{\beta(\epsilon + \mu_B \hbar - \mu) + 1} = \begin{pmatrix} 2\gamma N \langle s^z \rangle \\ \gamma N \end{pmatrix} \quad (3.4.2a)$$

$$(3.4.2b)$$

Fazendo uma mudança de variável nas integrais acima, temos:

$$\int_{-\beta(\mu+\mu_B h)}^{2\beta\epsilon_0 - \beta(\mu+\mu_B h)} \frac{d\zeta}{e^{\zeta+1}} \mp \int_{-\beta(\mu-\mu_B h)}^{2\beta\epsilon_0 - \beta(\mu-\mu_B h)} \frac{d\zeta}{e^{\zeta+1}} = \begin{pmatrix} 8\gamma\epsilon_0\beta\langle s^z \rangle \\ 4\gamma\epsilon_0\beta \end{pmatrix}$$

onde $\zeta = \beta(\epsilon \pm \mu_B h - \mu)$.

Com esta mudança de variável podemos desacoplar o potencial químico μ da magnetização $\langle s^z \rangle$ (Apêndice C).

$$e^{2h\mu_B\beta} = \left(\frac{e^{2\gamma\epsilon_0\beta} - e^{-4\gamma\epsilon_0\beta\langle s^z \rangle}}{e^{2\gamma\epsilon_0\beta} - e^{4\gamma\epsilon_0\beta\langle s^z \rangle}} \right) \left(\frac{e^{-2\epsilon_0\beta(1-\gamma)} - e^{4\gamma\epsilon_0\beta\langle s^z \rangle}}{e^{-2\epsilon_0\beta(1-\gamma)} - e^{-4\gamma\epsilon_0\beta\langle s^z \rangle}} \right) \quad (3.4.3)$$

$$e^{2\mu\beta} = \left(\frac{e^{2\gamma\epsilon_0\beta} - e^{-4\gamma\epsilon_0\beta\langle s^z \rangle}}{e^{-2\epsilon_0\beta(1-\gamma)} - e^{4\gamma\epsilon_0\beta\langle s^z \rangle}} \right) \left(\frac{e^{2\gamma\epsilon_0\beta} - e^{4\gamma\epsilon_0\beta\langle s^z \rangle}}{e^{-2\epsilon_0\beta(1-\gamma)} - e^{-4\gamma\epsilon_0\beta\langle s^z \rangle}} \right) \quad (3.4.4)$$

A equação (3.4.3) permite calcularmos $\langle s^z \rangle$ em função de $\mu_B h / \epsilon_0$, fixando $\epsilon_0\beta$ e γ . Entrando na equação (3.4.4) com $\epsilon_0\beta$ e γ e o correspondente $\langle s^z \rangle$, podemos determinar μ em função de $\mu_B h / \epsilon_0$.

Expandindo (3.4.3) e (3.4.4) encontramos as seguintes aproximações para $\langle s^z \rangle$ e μ (vide Apêndice C)

$$\langle s^z \rangle = \frac{1}{4\gamma} \frac{\mu_B h}{\epsilon_0} \quad (3.4.5)$$

$$\mu = 2\varepsilon_0\gamma \quad (3.4.6)$$

A relação (3.4.6) para $\gamma = 0,5$ é analítica.

3.5 - Magnetização a $T = 0$ para Banda Retangular :

A magnetização $\langle s^z \rangle$ máxima (à $T = 0$) está vinculada à fração do número de elétron N . Dividindo (3.3.4a) por (3.3.4b)

$$2\langle s^z \rangle = \frac{N_{\uparrow} - N_{\downarrow}}{N_{\uparrow} + N_{\downarrow}} \quad (3.5.1)$$

Para $\gamma \leq 0,5$, na banda retangular, podemos deslocar todos os elétrons da sub-banda down para a sub-banda up. Desta forma de (3.5.1) temos:

$$\langle s^z \rangle_{\text{máx}} = \frac{1}{2} \quad 0 < N \leq 0,5 \quad (3.5.2)$$

Quando $\gamma \geq 0,5$ teremos elétrons na sub-banda down após preenchermos toda a sub-banda up. Assim quanto maior γ menor a magnetização máxima (Fig. 3.5.1)

$$\langle s^z \rangle_{\text{máx}} = \frac{(1-\gamma)}{2\gamma} \quad 0,5 \leq \gamma < 1 \quad (3.5.3)$$

Esta demonstração está feita no Apêndice (D).

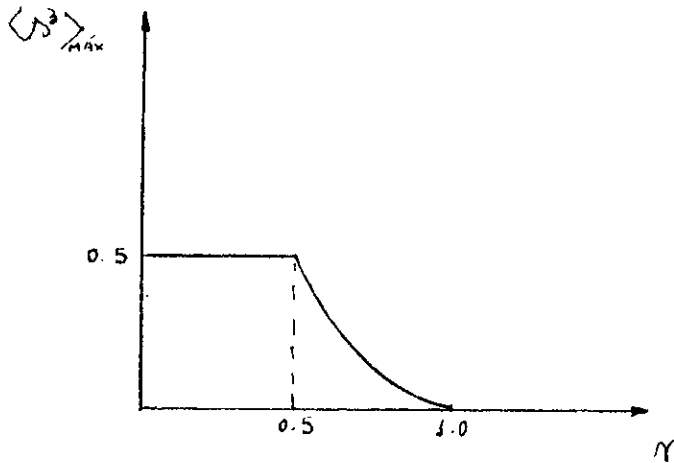


Fig. 3.5.1 - Dependência da magnetização eletrônica com γ para $T = 0$.

Podemos ainda associar um campo externo máximo $H_{\text{máx}}$ para um determinado valor de γ a $T = 0$. Para isto usamos (3.4.1) e (3.4.2a)

$$\frac{\mu_B h_{\text{máx}}}{\epsilon_0} = 4\gamma \langle s^z \rangle_{\text{máx}}$$

A seguir, faremos um estudo numérico da dependência da magnetização com a temperatura, campo externo e número de elétrons de condução por banda. Esse estudo correspondente ao realizado no capítulo anterior para a magnetização iônica, será apresentado através de uma série de gráficos.

1. Na Figura (3.5.2) mostramos a dependência da magnetização normalizada $\langle s^z \rangle / \langle s^z \rangle_{\text{máx}}$ com o campo externo $(\mu_B h / \epsilon_0)$ fixando $\epsilon_0 \beta = 10$ e variando γ ($\gamma = 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5$). Valores de γ entre 0,6 e 0,9 aparentemente quebram a seqüência Figura

3.5.3 . Isto se deve à normalização, pois para $\gamma > 0,5$, $\langle s^z \rangle_{\text{máx}}$ começa a decrescer Figura(3.5.1).

Podemos ainda notar, na Figura (3.5.2), que quanto maior γ maior o campo necessário para saturação; na Figura (3.5.3) este efeito é "mascarado" pela normalização.

2. Na Figura (3.5.4) fixamos $\gamma = 0,2$ e $\gamma = 0,5$ e mostramos a dependência de $\langle s^z \rangle / \langle s^z \rangle_{\text{máx}}$ para diferentes valores da temperatura ($\epsilon_0 \beta$). Desta Figura (3.5.4) podemos tirar a seguinte conclusão: quanto maior a temperatura maior será o campo externo necessário para a saturação.

3. Nas Figuras (3.5.5) e (3.5.6) mostramos uma ampliação da Figura (3.5.4) com $\gamma = 0,2$ e $\gamma = 0,5$ próxima da região de saturação. Podemos notar que o campo necessário para saturação não segue uma proporcionalidade com $\epsilon_0 \beta$.

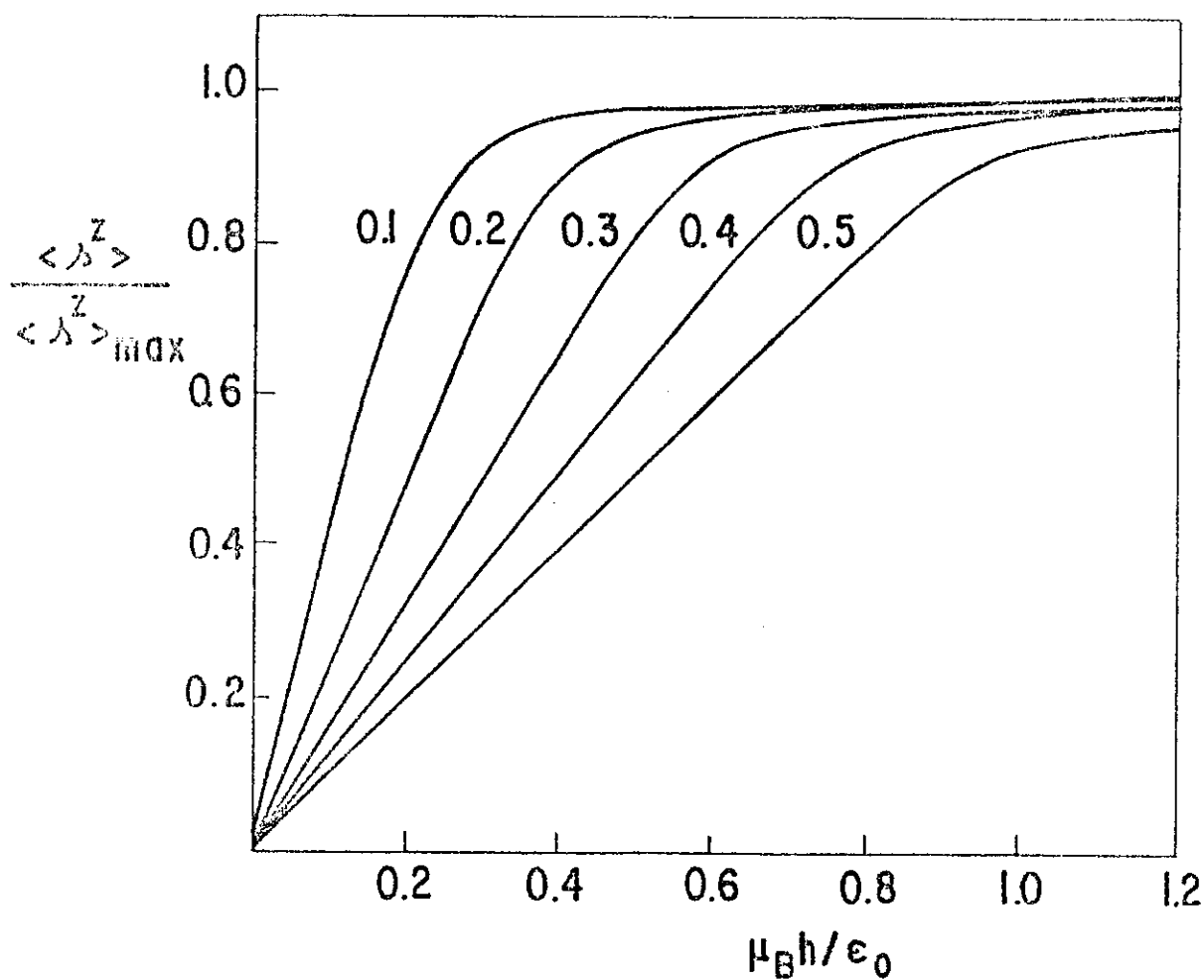


Fig. 3.5.2 - Magnetização eletrônica x campo externo para $T = \frac{te}{e}$
e ($\gamma = 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5$).

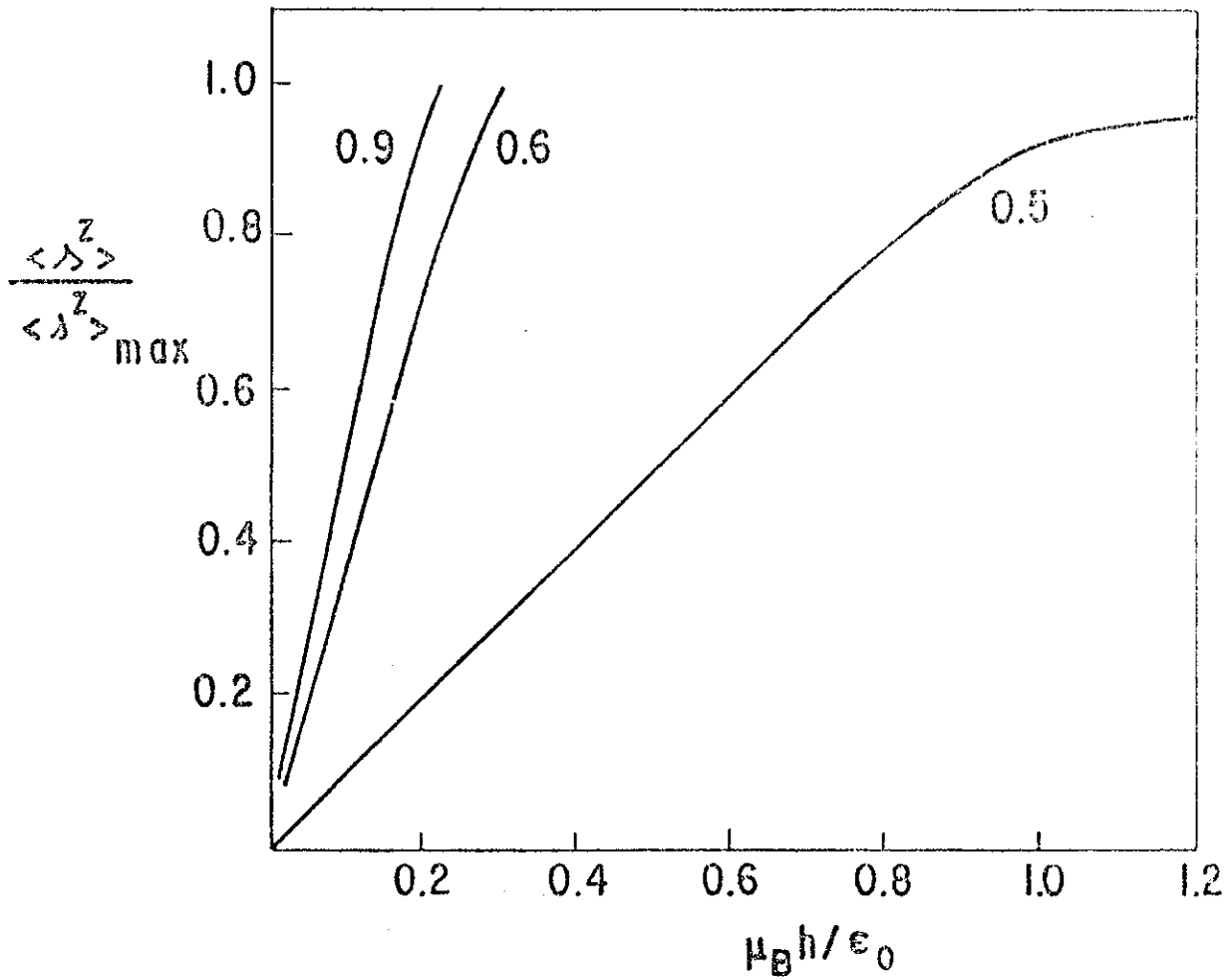


Fig. 3.5.3 - Magnetização eletrônica x campo externo. A magnetização para $0,6 < \gamma < 0,9$ fica acima da magnetização com $\gamma = 0,5$ devido ao efeito de normalização.

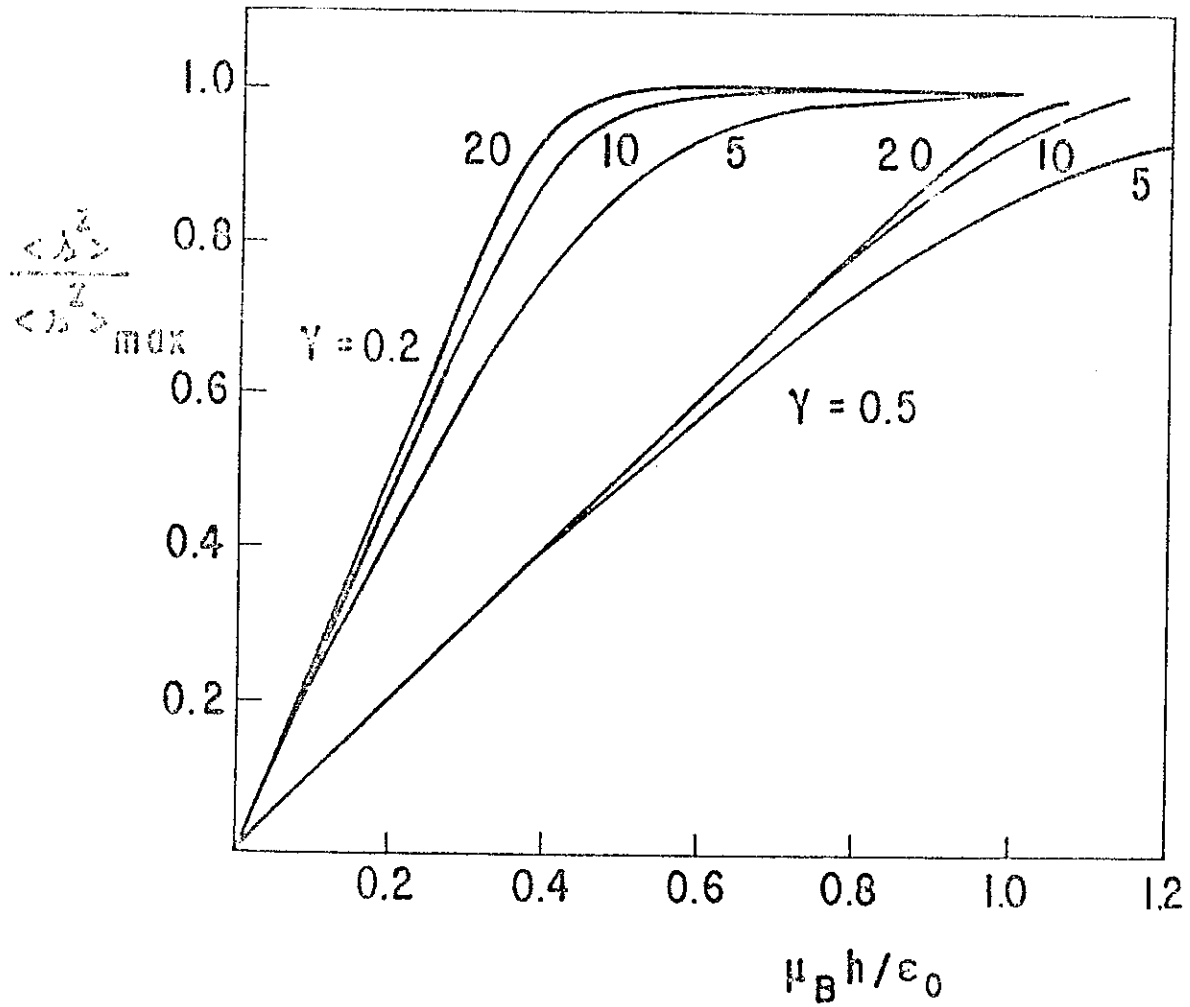


Fig. 3.5.4 - Magnetização eletrônica x campo externo, variando $\epsilon_0 \beta = 5, 10, 20$ e fixando $\gamma = 0,2; 0,5$.

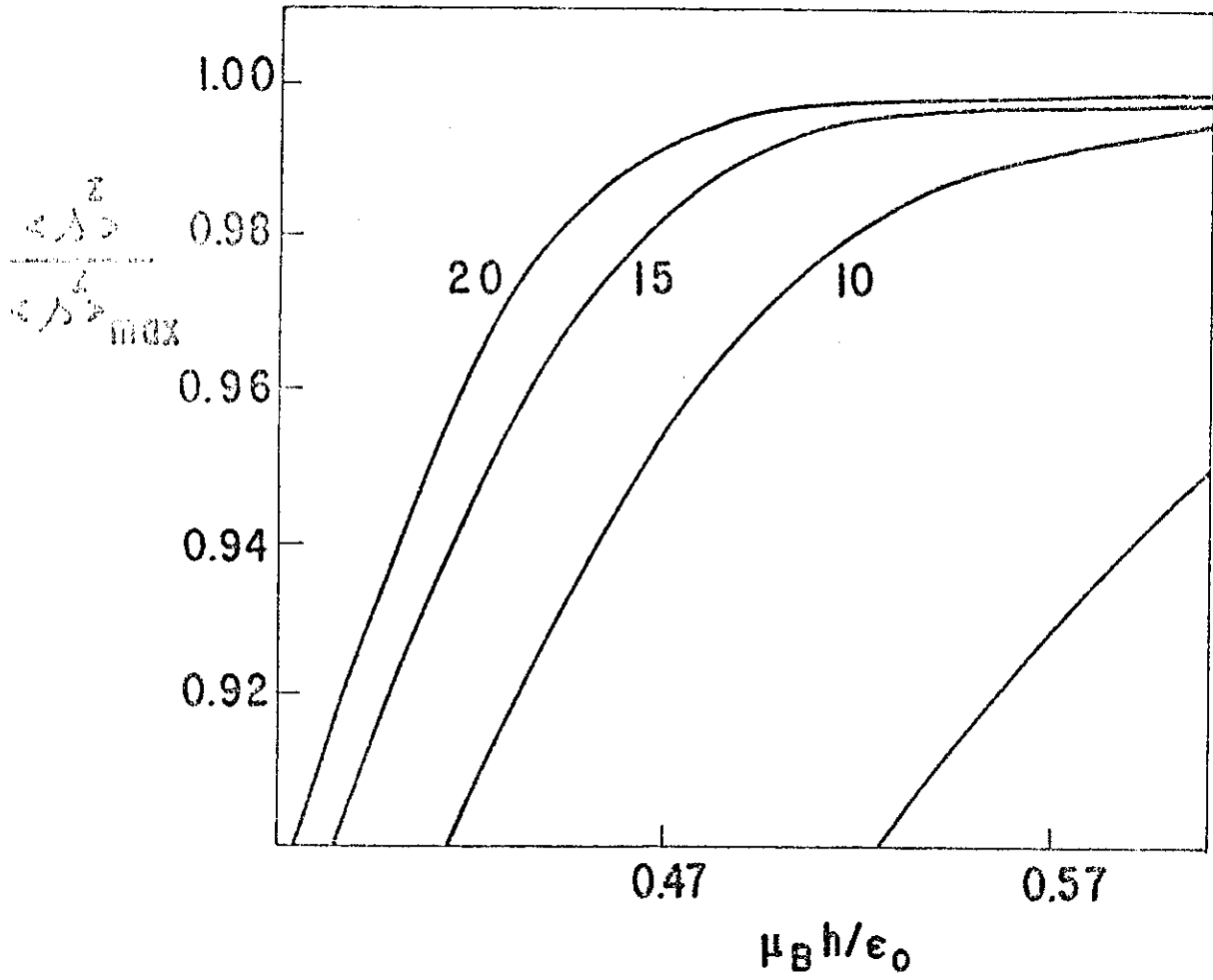


Fig. 3.5.5 - Ampliação da Fig. 3.5.4 com $\gamma = 0,2$, incluindo também $\epsilon_0 \beta = 15$.

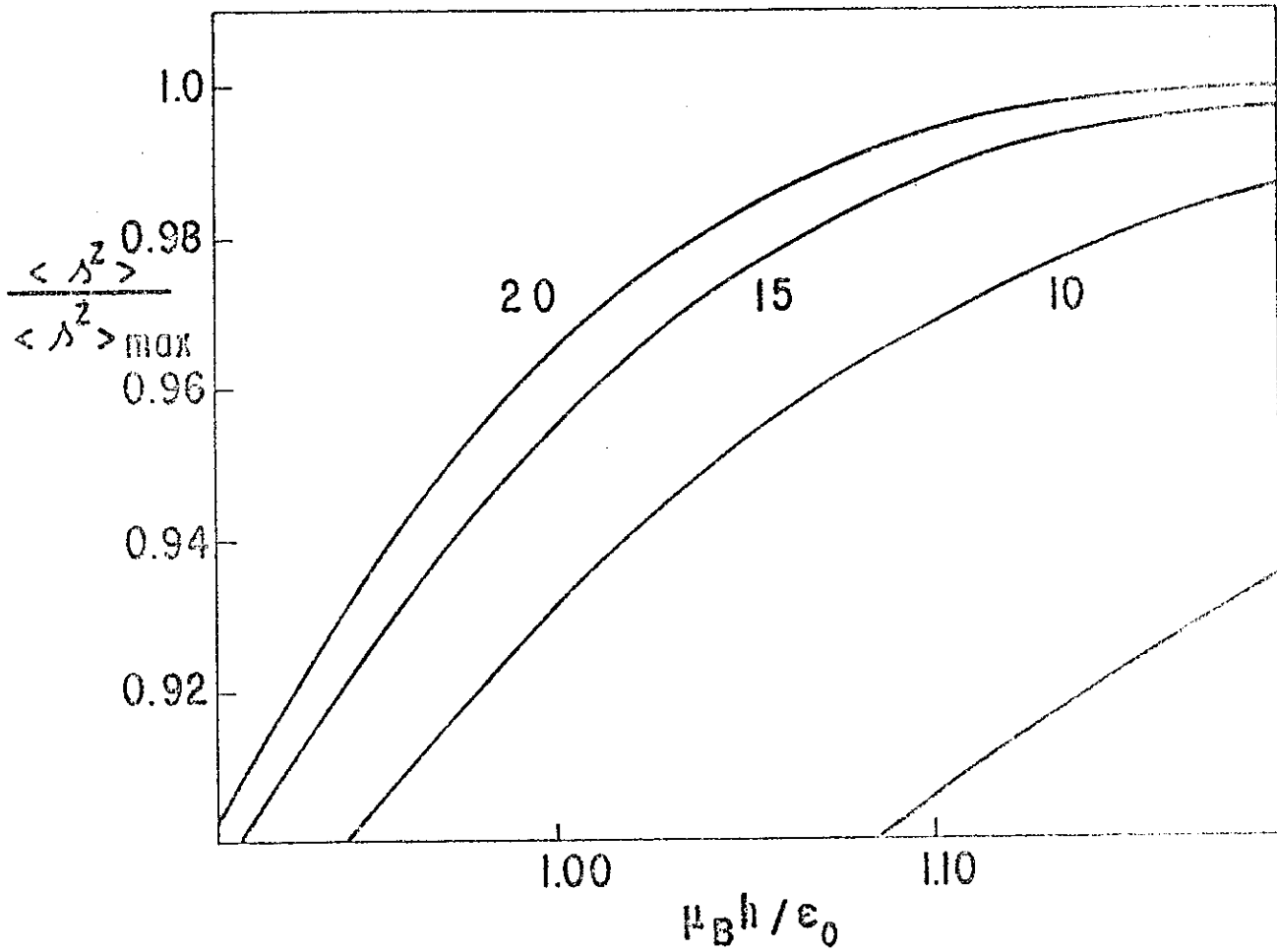


Fig. 3.5.6 - Ampliação da Fig. 3.5.4 com $\gamma = 0,5$, incluindo $\epsilon_0 \beta = 15$.

CAPÍTULO 4

INTERAÇÃO DE TROCA

INTRODUÇÃO :

O objetivo deste capítulo é discutir mecanismos que le vem ao emparelhamento de spins da estrutura eletrônica tendo por base a indistingüibilidade dos elétrons e a repulsão coulombiana. Vamos então construir hamiltonianos modelos (hamiltonianos de troca) que são de interesse no estudo do magnetismo.

Este capítulo está dividido em três seções: 1ª) Descrição sucinta do princípio de Pauli; 2ª) Conceito de troca do ponto de vista do espaço das configurações. É ainda construída uma hamiltoniana de troca entre elétrons localizado e itinerante; 3ª) Descrição qualitativa dos mecanismos indiretos de troca, em particular o modelo de RKKY; 4ª) Conceituação de troca na representação de número de ocupação e derivação do hamiltoniano de Hubbard e de Heisenberg.

4.1 - Princípio de Pauli :

O princípio de Pauli estabelece que a função de onda total de um sistema de muitos elétrons, com ou sem interação entre si, deve ser anti-simétrica. A partir desse postulado a função de onda total para um sistema de N elétrons pode ser escrita

na forma do determinante

$$\psi_{n_1, n_2, n_3, \dots, n_N}(x_1, x_2, x_3, \dots, x_N) = \begin{vmatrix} \psi_{n_1}(x_1) & \psi_{n_1}(x_2) & \psi_{n_1}(x_3) & \dots \\ \psi_{n_2}(x_1) & \psi_{n_2}(x_2) & \psi_{n_2}(x_3) & \dots \\ \psi_{n_3}(x_1) & \psi_{n_3}(x_3) & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{vmatrix} \quad (4.1.1)$$

Podemos notar, a partir de (4.1.1), que esta função de onda é anti-simétrica:

$$\psi(x_1, x_2, \dots, x_i, x_{i+1}, \dots, x_N) = -\psi(x_1, x_2, \dots, x_{i+1}, x_i, \dots, x_N)$$

Por outro lado, se dois elétrons tiverem os mesmos números quânticos, digamos ($n_1 \equiv n_2$), o determinante será nulo. Esta é conhecida como a condição fraca do princípio de Pauli: (num átomo multieletrônico nunca pode haver mais de um elétron ocupando o mesmo estado quântico). Esta é a chave para explicar porque existem, no máximo, dois elétrons na sub-camada s, seis na sub-camada p, etc., e assim o princípio da construção da tabela periódica dos elementos.

4.2 - Exchange :

O princípio de Pauli aplicado a um sistema de dois ou

mais elétrons (com interação coulombiana) leva à seguinte possibilidade: existência de estados de energia diferentes com configurações de spin distintas (quebra da degenerescência de troca). O caso mais simples onde isto ocorre é o átomo de He. O nível fundamental é o estado $1s^2$ (singlete). O próximo nível $1s^1 2s^1$ é desdobrado em dois estados: um triplete (de energia mais baixa) e outro singlete. Neste caso, a energia de troca está relacionada com a diferença de energia dos estados singlete e triplete

$$(E_{\text{sing}} - E_{\text{trip}}) = 2J \quad . \quad (4.2.1)$$

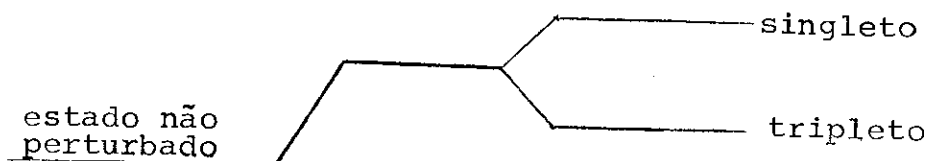


Fig. 4.2.1 - Separação entre os níveis singlete e triplete.

Estes dois estados podem ser descritos pela hamiltoniana de troca

$$H_{\text{troca}} = - 2J \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 \quad (4.2.2)$$

que atua no espaço $|S, M\rangle$. Os auto-valores de (4.2.2) reproduzem os níveis E_{sing} ($S=0, M=0$) e E_{trip} ($S=1, M=-1, 0, 1$).

Um outro sistema de interesse é o caso do acoplamento por troca de um elétron localizado com um elétron itinerante.

4.3 - Potencial de Troca entre Elétrons-localizados e Elétrons-itinerantes :

Consideraremos um sistema em que a interação de troca ocorra entre elétrons ligados (localizados) e elétrons (itinerantes). Esta interação pode ser bastante útil para a análise da interação s-f nos metais de terras-raras.

Os estados dos elétrons s (itinerante) e f (localizado) devem respectivamente satisfazer as equações:

$$[T_1 + V_\varphi(\vec{R}_1)] \psi_K(\vec{R}_1) = E_K \psi_K(\vec{R}_1) \quad (4.3.1)$$

$$[T_2 + V_\varphi(\vec{R}_2)] \varphi_m(\vec{R}_2) = E_m \varphi_m(\vec{R}_2) \quad (4.3.2)$$

onde \vec{R}_1 e \vec{R}_2 são os vetores posição dos elétrons itinerante e localizado e $V_\varphi(\vec{R}_2)$ é a energia potencial do elétron f e $V_\varphi(\vec{R}_1)$ é a perturbação do potencial atômico sobre o elétron de condução s. T_1 e T_2 são as energias cinéticas dos elétrons. A função de onda φ_m representa os estados ligados e os estados ψ_K são ondas planas caracterizadas pelo vetor de onda \vec{K} .

A hamiltoniana para o par de elétrons e a função de onda anti-simétrica é dada por:

$$H = T_1 + V_\varphi(\vec{R}_1) + T_2 + V_\varphi(\vec{R}_2) + H_{12} \quad (4.3.4)$$

$$\varphi_{K,m,M}^\pm = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_K(\vec{R}_1) \varphi_m(\vec{R}_2) \pm \varphi_m(\vec{R}_1) \psi_K(\vec{R}_2)] |S(\pm), M\rangle \quad (4.3.5)$$

onde:

$$|t\rangle_1 |t\rangle_2 - |t\rangle_1 |t\rangle_2 \quad (S=0) \text{ singleteo}$$

$$|S(\pm), M\rangle = \begin{aligned} & |t\rangle_1 |t\rangle_2 \\ & |t\rangle_1 |t\rangle_2 + |t\rangle_1 |t\rangle_2 \quad (S=1) \text{ tripleto} \\ & |t\rangle_1 |t\rangle_2 \end{aligned}$$

Os elementos da matriz da hamiltoniana (4.3.4) são:

$$\begin{aligned} \langle \varphi_{K', m', M} | H | \varphi_{K, m, M} \rangle &= \delta_{MM'} [(E_K + E_m) \delta_{KK'} \delta_{mm'} + \langle K' m' | H'_{12} | K m \rangle \pm \\ &+ \langle K' m' | H_{12} | m \rangle] \end{aligned} \quad (4.3.6)$$

Uma outra alternativa, mais apropriada, para descrevermos o sistema consiste em trabalharmos com a função de onda não simetrizada $\psi_K(\vec{R}_1) \varphi_m(\vec{R}_2) |S^\pm, M\rangle$. Para isso devemos construir uma hamiltoniana efetiva \tilde{H} que incorpore o princípio da exclusão e reproduza os mesmos elementos (4.3.6). Isto é:

$$\langle \varphi_{K', m', M} | H | \varphi_{K, m, M} \rangle = \langle \tilde{\psi}_{K', m', M} | \tilde{H} | \tilde{\psi}_{K, m, M} \rangle, \quad \tilde{\psi}_{K, m, M} = \psi_K(\vec{R}_1) \varphi_m(\vec{R}_2) |S^\pm, M\rangle$$

que esta hamiltoniana tem a seguinte forma:

$$\tilde{H} = H_0 + \tilde{H}_{12} \quad (4.3.7)$$

$$\tilde{H}_{12} = H_{12} \left(1 - \frac{1}{2} P_{12}^R\right) - 2H_{12} P_{12}^R \vec{s}_1 \vec{s}_2 \quad (4.3.8)$$

$$H_0 = T_1 + V_\varphi(\vec{R}_1) + T_2 + V_\varphi(\vec{R}_2)$$

e

$$P_{12}^R \psi(\vec{R}_1, \vec{R}_2) = \psi(\vec{R}_2, \vec{R}_1)$$

\vec{s}_1 e \vec{s}_2 são os operadores de spin. O primeiro termo de (4.3.8) é devido à interação coulombiana. O segundo termo nos dá o potencial de troca e é responsável pela separação entre os níveis de energia dos estados singleto e tripleto.

Vamos agora entender estas idéias para o caso de um gás de elétrons com spins tanto para cima, como para baixo em presença de um spin localizado e valor bem definido. Uma questão de interesse é determinar em que medida a interação de troca determina uma polarização nos elétrons de condução. Trataremos desse problema, considerando a interação de troca como um parâmetro perturbativo.

Agora iremos separar a função de onda do elétron localizado (previamente definida) da função de onda do elétron itinerante.

$$|\psi_{K,\sigma,M}(\vec{R}_1, \vec{R}_2)\rangle = |\psi_{K\sigma}(\vec{R}_1)\rangle |\varphi_m(\vec{R}_2)\rangle |s_m(2)\rangle \quad (4.3.9)$$

onde

$$\tilde{H} |\psi_{K,\sigma,M}(\vec{R}_1, \vec{R}_2)\rangle = (\epsilon_{K\sigma} + E_m) |\psi_{K,\sigma,M}(\vec{R}_1, \vec{R}_2)\rangle \quad (4.3.10)$$

$|\varphi_m(\vec{R}_2)\rangle |S_m(2)\rangle$ representa o estado (fixado) do elétron localizado e $|\psi_{K\sigma}(\vec{R}_1)\rangle$ representa o estado itinerante que é descrito por uma combinação linear de ondas planas, com componentes de spin para cima e para baixo ($\sigma = \uparrow\downarrow$).

$$|\psi_{K\sigma}(\vec{R}_1)\rangle = \sum_{q, \sigma'} a_{q\sigma'}^\sigma |K+q, \sigma'\rangle \quad (4.3.11)$$

Vamos considerar o efeito do potencial coulombiano entre os dois elétrons e $V_\varphi(\vec{R}_1)$ pequenos (em relação à energia cinética do elétron itinerante) de tal modo que possamos determinar os coeficientes $a_{q\sigma'}^\sigma$ de (4.3.11) aplicando a teoria de perturbação. Considerando o termo até a primeira ordem (vide Apêndice), temos

$$|\varphi_{K\sigma}\rangle = |\varphi_{K\sigma}^0\rangle + |\varphi_{K\sigma}^{(1)}\rangle \quad (4.3.12)$$

onde

$$|\varphi_{K\sigma}^0\rangle = |K\rangle |\sigma\rangle$$

e

$$|\varphi_{K\sigma}^{(1)}\rangle = \sum_{q \neq 0} \frac{\langle K+q | V^* | K \rangle}{\frac{K^2}{2m} - \frac{(K+q)^2}{2m}} |K+q, \uparrow\rangle - \sum_{q \neq 0} \frac{\langle K+q | J^* | K \rangle}{\frac{K^2}{2m} - \frac{(K+q)^2}{2m}} \left\{ S_2^+ |K+q, \uparrow\rangle + \right. \\ \left. + S_2^z |K+q, \uparrow\rangle \right\}$$

com

$$\langle K+q | V^* | K \rangle = \langle K+q | V | K \rangle + \langle K+q, \varphi_m(\vec{R}_2) | H_{12} (1 - \frac{1}{2} P_{12}^R) | K, \varphi_m(\vec{R}_2) \rangle$$

$$\langle K+q | J^* | K \rangle = \langle K+q, \varphi_m(\vec{R}_2) | H_{12} P_{12}^R | K, \varphi_m(\vec{R}_2) \rangle$$

Fazendo uso de (4.3.12) podemos determinar a densidade de polarização. Esta densidade é definida a $T = 0$ por:

$$\rho_P = \sum_K^{K_F} [\rho(K, \uparrow) - \rho(K, \downarrow)] \quad (4.3.15)$$

onde

$$\rho(K, \sigma) = \langle \varphi_{K\sigma} | \varphi_{K\sigma} \rangle, \quad \sigma = \uparrow \downarrow \quad (4.3.16)$$

Assim ficamos com [9]:

$$\rho_P(R) = m \frac{\langle K+q | J^* | K \rangle}{(2\pi)^3 R^3} S_2^z (K_F \cos 2K_F R - \frac{\sin 2K_F R}{2R}) \quad (4.3.17)$$

Essa polarização, conhecida como polarização RKKY pode dar origem a acoplamentos indiretos entre spins localizados.

4.4 - Conceito de Troca no Formalismo de Número de Ocupação :

Finalmente, o conceito de troca aparece de forma bastante abrangente no formalismo de número de ocupação. Vamos chamar de H' a representação da parte coulombiana neste formalismo. [10].

$$H' = \frac{1}{2} \sum_{\substack{\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4 \\ n_1, n_2, n_3, n \\ \sigma \sigma'}} \langle \alpha_1 n_1; \alpha_2 n_2 | H_{12} | \alpha_3 n_3; \alpha_4 n_4 \rangle C_{\alpha_1 n_1 \sigma}^+ C_{\alpha_2 n_2 \sigma'}^+ C_{\alpha_4 n_4 \sigma'} C_{\alpha_3 n_3 \sigma}$$

onde

$$\langle \alpha_1 n_1; \alpha_2 n_2 | H_{12} | \alpha_3 n_3; \alpha_4 n_4 \rangle = \int dR_i dR_j \psi_{\alpha_1 n_1}^*(R_i) \psi_{\alpha_2 n_2}^*(R_j) H_{12} \psi_{\alpha_3 n_3}(R_i) \psi_{\alpha_4 n_4}(R_j) \quad (4.4.1)$$

Considerando que o elétron de condução está numa banda d (estreita), podemos considerar a soma (4.4.1) para termos dentro do mesmo sítio α (intra-sítio) e dentro da mesma banda (intra-banda)

$$H' = \frac{I}{2} \sum_{\alpha n \sigma \sigma'} C_{\alpha n \sigma}^+ C_{\alpha n \sigma'}^+ C_{\alpha n \sigma'} C_{\alpha n \sigma} \quad (4.4.2)$$

onde

$$I = \langle \alpha n; \alpha n | H_{12} | \alpha n; \alpha n \rangle$$

Usando as regras de comutação dos operadores de campo $C_{\alpha n}^+$ e $C_{\alpha n}$, (4.4.2) pode ser escrito como:

$$H' = I \sum_{\alpha n} n_{\alpha n \uparrow} n_{\alpha n \downarrow} \quad (4.4.3)$$

onde $n_{\alpha n \sigma} = C_{\alpha n \sigma}^+ C_{\alpha n \sigma}$ é o operador de número de ocupação associado ao sítio α e a banda n com spin σ . O hamiltoniano (4.4.3) é

conhecido como Hamiltoniano de Hubbard.

Escrevendo (4.4.3) na aproximação de campo médio temos:

$$H' = \frac{I}{2} \langle n_{\alpha n \uparrow} \rangle \sum_{\alpha n} n_{\alpha n \uparrow} + \frac{I}{2} \langle n_{\alpha n \downarrow} \rangle \sum_{\alpha n} n_{\alpha n \downarrow} \quad (4.4.4)$$

ou

$$H' = \frac{I}{2} (\langle n_{\alpha n \uparrow} \rangle - \langle n_{\alpha n \downarrow} \rangle) \sum_{\alpha n} (n_{\alpha n \uparrow} - n_{\alpha n \downarrow}) \quad (4.4.5)$$

Visto que $s_{\alpha}^z = \frac{1}{2} (n_{\alpha \uparrow} - n_{\alpha \downarrow})$, vem:

$$H' = 2\mu_B h_{ef} \sum_{\alpha n} s_{\alpha n}^z \quad (4.4.6)$$

onde

$$\mu_B h_{ef} = I \langle s^z \rangle .$$

Podemos ainda tirar de (4.4.1) o Hamiltoniano de Heisenberg (H_{troca}). Para isto consideramos em (4.4.1) o termo de troca $\alpha_1 n_1 = \alpha_4 n_4$ e $\alpha_2 n_2 = \alpha_3 n_3$

$$H_{troca} = \frac{1}{2} \sum_{\substack{\alpha_1 \alpha_2 \\ n_1 n_2 \\ \sigma \sigma'}} \langle \alpha_1 n_1; \alpha_2 n_2 | H_{12} | \alpha_2 n_2; \alpha_1 n_1 \rangle \begin{matrix} C^+ & C^+ & C & C \\ \alpha_1 n_1 \sigma & \alpha_2 n_2 \sigma' & \alpha_1 n_1 \sigma' & \alpha_2 n_2 \sigma \end{matrix} \quad (4.4.7)$$

onde

$$\langle \alpha_1 n_1; \alpha_2 n_2 | H_{12} | \alpha_2 n_2; \alpha_1 n_1 \rangle = J(\alpha_1 n_1; \alpha_2 n_2)$$

é a integral de troca.

No Apêndice F é mostrado que (4.4.7) pode ser posto em

termos dos operadores de spin

$$H_{\text{troca}} = - \sum_{\substack{\alpha_1 \alpha_2 \\ n_1 n_2}} J(\alpha_1 n_1; \alpha_2 n_2) \left\{ \vec{s}_{\alpha_1 n_1} \cdot \vec{s}_{\alpha_2 n_2} + \frac{1}{4} \right\} \quad (4.4.8)$$

Vamos agora colocar o problema da seguinte forma: Elé- trons itinerantes com caráter s interagem com elétrons localiza- dos no orbital f. Considerando que esta interação ocorre no mes- mo sítio (intra-sítio) e entre bandas distintas (inter-banda), po- demos então fazer $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = \alpha_4 = \alpha$, $n_1 = n_4$ e $n_2 = n_3$. De (4.4.1) ficamos com:

$$H' = \frac{1}{2} \sum_{\alpha n_1 n_2} \langle \alpha n_1; \alpha n_2 | H_{12} | \alpha n_2; \alpha n_1 \rangle \begin{matrix} c^+ & c^+ & c & c \\ \alpha n_1 \sigma & \alpha n_2 \sigma' & \alpha n_1 \sigma' & \alpha n_2 \sigma \end{matrix} \quad (4.4.9)$$

Escolhendo $n_1 = 4f$ e $n_2 = 5s$ podemos escrever (4.4.9) da seguin- te forma:

$$H'_{\text{sf}} = - 2J_0 \sum_{\alpha} \vec{s}_{\alpha} \cdot \vec{s}_{\alpha} \quad (4.4.10)$$

onde

$$J_0 = \int d\vec{R}_1 d\vec{R}_2 \psi_{4f}(R_{\alpha}-R_1) \psi_{5s}(R_{\alpha}-R_2) H_{12} \psi_{4f}(R_{\alpha}-R_1) \psi_{5s}(R_{\alpha}-R_2)$$

A hamiltoniana (4.4.10) descreve a interação de troca entre elétrons localizados e itinerantes. Esta hamiltoniana será chamada no próximo capítulo no qual discutiremos o acoplamento

entre os elétrons localizados e itinerantes em compostos das ter
ras-raras pesadas, daí a escolha das bandas 4f e 5s.

CAPÍTULO 5

UM MODELO SIMPLES PARA O MAGNETISMO LOCALIZADO - ITINERANTE :

APLICAÇÃO AOS INTERMETÁLICOS DE TERRAS-RARAS PESADAS

5.1 - Introdução :

Neste capítulo propomos um modelo simples inspirado na estrutura (espacial dos ions e da existência de uma banda de condução) dos intermetálicos de terras-raras pesadas, por ex. $RA\ell_2$ (R é uma terra-rara pesada).

Esses compostos têm uma estrutura cristalina chamada de fase C - 15, cuja célula unitária contém 24 átomos (16 de Al e 8 de R), vide Figura 5.1.1. Por outro lado, esses compostos são metálicos, isto é, os ions R e Al estão envolvidos por um gás de elétrons. Na literatura já existem esforços no sentido de se obter uma descrição realista dessa estrutura eletrônica, por ex . YAl_2 , $LaAl_2$ [11] (Figura 5.1.2).

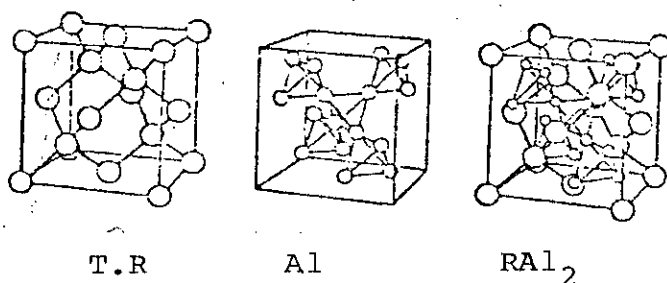


Fig. 5.1.1 - Forma estrutural da T.R., Al e do composto $RA\ell_2$.

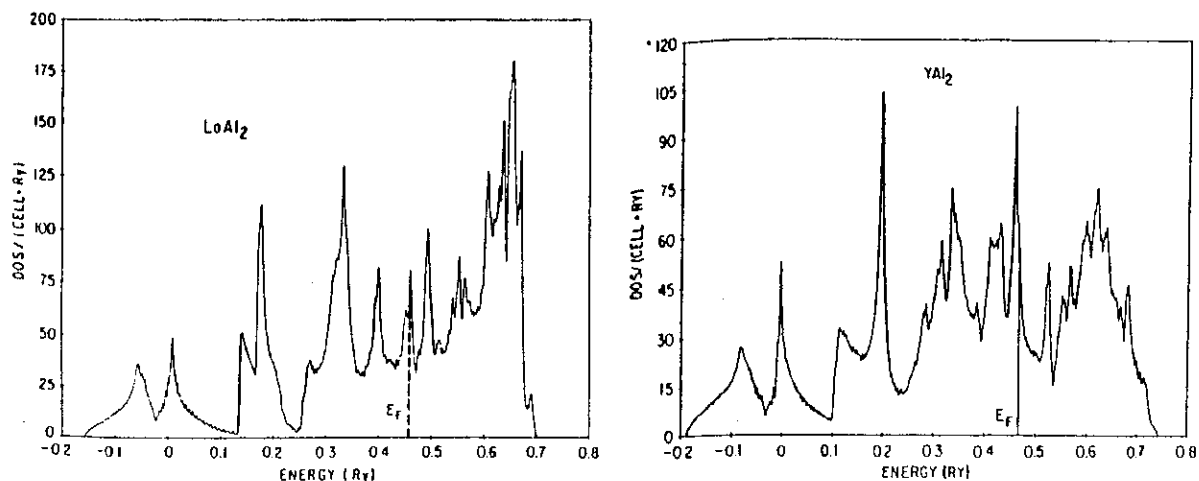


Fig. 5.1.2 - Densidades de estado para LaAl₂ e YAl₂.

No caso das terras-raras pesadas podemos supor que o e feito de campo cristalino seja muito menor do que no caso das terras-raras leves e é razoável, em primeira aproximação, tratá-los como ions cujo estado fundamental seja descrito pelas regras de Hund (conforme Capítulo II).

Tendo em conta a descrição acima propõe-se o seguinte modelo para descrever alguns aspectos do magnetismo desses sistemas: momentos magnéticos de terras-raras, definidos por g e J (fator de Landé e momento angular) se acoplam através de uma interação de troca com um gás de elétrons de condução. Esses elétrons de condução serão descritos por uma densidade de estado retangular e o estado fundamental dos ions das T.R. será dado pelas regras de Hund, que fixam g e J para cada ion (Tabela 2.1.1).

A partir deste modelo estudaremos a dependência com a temperatura das magnetizações (iônicas e eletrônicas), susceptibilidades, calor específico e apresentaremos também os gráficos de Arrot.

Adotaremos a aproximação de campo molecular simples em que o gás de elétrons sente um campo molecular proporcional ao momento magnético do íon da terra-rara e vice-versa. Mostraremos também que nesta aproximação encontraremos uma relação linear de T_c (temperatura crítica) e $(g-1)^2 J(J+1)$ (fator de de Gennes) observada experimentalmente no sistema $RA\lambda_2$.

5.2 - Hamiltoniano Modelo :

O hamiltoniano do modelo descrito acima é dado por:

$$H_{\text{modelo}} = H_e - 2J_o \sum_i \vec{s}_i \vec{s}_i - g\mu_B h \sum_i J_i^z - 2\mu_B h \sum_i s_i^z \quad (5.2.1)$$

onde H_e descreve a dinâmica dos elétrons de condução e J_o é o parâmetro de troca. Os termos do hamiltoniano (5.2.1) já foram introduzidos separadamente nos capítulos precedentes.

O objetivo principal é obter, a partir de (5.2.1) as equações de estado magnético, isto é, a dependência com a temperatura, campo externo e os parâmetros do modelo (parâmetros de banda, g , J e J_o) das magnetizações iônica e eletrônica. Essas equações de estado serão obtidas dentro da aproximação de campo molecular. Fazendo esta aproximação, podemos escrever o segundo termo do hamiltoniano modelo como:

$$- 2J_0 \sum_i S_i^z s_i^z = - J_0 \langle S_i^z \rangle \sum_i s_i^z - J_0 \langle s_i^z \rangle \sum_i S_i^z \quad (5.2.2)$$

Usando (2.2.1) e (5.2.2) o hamiltoniano modelo toma a seguinte forma:

$$H_{\text{modelo}} = H_{\text{ion}} + H_{\text{ele}} \quad (5.2.3)$$

onde

$$H_{\text{ion}} = - g\mu_B h_i \sum_i J_i^z \quad (5.2.4)$$

$$H_{\text{ele}} = H_e - 2\mu_B h_e \sum_i s_i^z \quad (5.2.5)$$

com

$$g\mu_B h_i = g\mu_B h + J_0 (g-1) \langle s^z \rangle \quad (5.2.6)$$

e

$$2\mu_B h_e = 2\mu_B h + J_0 (g-1) \langle J^z \rangle \quad (5.2.7)$$

Desta maneira podemos escrever as equações de estado , discutidas nas seções anteriores separadamente como:

$$\langle J^z \rangle = \frac{2J+1}{2} \operatorname{cotgh}\left(\frac{2J+1}{2J} x\right) - \frac{1}{2} \operatorname{cotgh}\left(\frac{x}{2J}\right) \quad (5.2.8)$$

onde $x = \beta J g \mu_B h_i$; $\beta = 1/K_B T$; e para a parte eletrônica temos:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\eta(\epsilon) d\epsilon}{e^{\beta(\epsilon - \mu_B h_e - \mu)} + 1} - \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\eta(\epsilon) d\epsilon}{e^{\beta(\epsilon + \mu_B h_e - \mu)} + 1} = 2\gamma N \langle s^z \rangle \quad (5.2.9)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\eta(\epsilon) d\epsilon}{e^{\beta(\epsilon - \mu_B h - \mu)} + 1} + \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\eta(\epsilon) d\epsilon}{e^{\beta(\epsilon + \mu_B h - \mu)} + 1} = \gamma N \quad (5.2.10)$$

Podemos notar que as equações (5.2.9) e (5.2.10), que descrevem a magnetização eletrônica, estão ligadas à equação do estado magnético iônico (5.2.8). As equações (5.2.8), (5.2.9) e (5.2.10) definem um sistema que tem por incógnitas as grandezas $\langle J^Z \rangle$, $\langle s^Z \rangle$ e μ (potencial químico). Os dados de entrada são a temperatura, o campo externo e os parâmetros do modelo.

5.3 - Estudo das Equações de Estado à T = 0 :

Vamos agora calcular os valores das magnetizações iônica e eletrônica quando a temperatura tende a zero (para $h=0$). Da equação (5.2.8) temos:

$$\langle J^Z \rangle_0 = \lim_{T \rightarrow 0} \langle J^Z \rangle = J \quad (5.3.1)$$

e para magnetização eletrônica podemos usar (5.2.9), tendo em conta o limite da distribuição de Fermi-Dirac à $T=0$, vem:

$$2\gamma N \lim_{T \rightarrow 0} \langle s^Z \rangle = \int_0^{\mu + \mu_B h} \eta(\epsilon) d\epsilon - \int_0^{\mu - \mu_B h} \eta(\epsilon) d\epsilon \quad (5.3.2)$$

Usando agora a densidade de estado $\eta(\epsilon)$, dada por (3.4.1) em (5.3.2) ficamos com :

$$\langle s^z \rangle_0 = \lim_{T \rightarrow 0} \langle s^z \rangle = \frac{J_0}{\epsilon_0} \frac{J(g-1)}{8\gamma} \quad (5.3.3)$$

$$\mu_0 = \lim_{T \rightarrow 0} \mu = 2\gamma\epsilon_0 \quad (5.3.4)$$

onde usamos também (5.2.7) (com campo externo nulo) e (5.3.1). ϵ_0 é a semi-largura da banda.

5.4 - Estudo das Equações de Estado para $T \rightarrow T_c$:

Quando $T \rightarrow T_c$ as magnetizações iônica e eletrônica tendem para zero. De (5.2.8) com campo externo nulo temos (para T próximo à T_c , mas $T < T_c$)

$$\langle J^z \rangle = \frac{J(J+1)}{3} \beta_c J_0 (g-1) \langle s^z \rangle \quad (5.4.1)$$

onde usamos também (5.2.6). Expandindo agora (5.2.9), com $h=0$ em (5.2.7), e tendo em conta a densidade de estados dada por (3.4.1) ficamos (detalhes das passagens no apêndice G) com:

$$\langle s^z \rangle = \frac{J_0 (g-1)}{16\epsilon_0 \gamma} \left\{ \operatorname{tgh} [\epsilon_0 \beta_c (1-\gamma)] + \operatorname{tgh} \epsilon_0 \beta_c \right\} \langle J^z \rangle \quad (5.4.2)$$

Para a faixa de valores que usaremos para ϵ_0 , γ e T_c o fator $\left\{ \operatorname{tgh} [\epsilon_0 \beta_c (1-\gamma)] + \operatorname{tgh} \epsilon_0 \beta_c \right\}$ poderá ser aproximado para 2.

Com as expressões (5.4.1) e (5.4.2) podemos determinar uma equação para T_c

$$\frac{K_B T_c}{\epsilon_0} = \frac{(J_0/\epsilon_0)^2}{24\gamma} (g-1)^2 J(J+1) \quad (5.4.3)$$

Para determinação do parâmetro de troca J_0 , entramos com os valores experimentais de T_c das diversas T.R.-pesadas e seus correspondentes (g, J) na relação (5.4.3). Entramos também com os parâmetros $2\epsilon_0 = 10$ eV (largura da banda) e $\gamma = 0,5$. Assim, podemos fazer um ajuste numérico (método dos mínimos quadrados, Apêndice I) para obter um $J_0 = 0,048$ eV. Consideraremos neste trabalho que todos os intermetálicos $RA\text{Al}_2$ (pesados) tenham o mesmo J_0 (quadro 5.4.1) [12].

	$(g-1)^2 J(J+1)$	T_c (EXP)	$(s^2)_0$
GdAl ₂	15.75	182	0.0425
TbAl ₂	10.50	121	0.0364
DyAl ₂	6.94	62	0.0303
HoAl ₂	4.50	42	0.0243
ErAl ₂	2.55	14	0.0162
TmAl ₂	1.16	8	0.0121
YAl ₂	0	0	0

Quadro 5.4.1

Lista-se também valores para a magnetização eletrônica à $T=0$. Podemos notar que a magnetização eletrônica quase nada contribui para a magnetização total. Entretanto, é a magnetiza -

ção eletrônica quem polariza a magnetização iônica através de um processo auto-consistente [13].

5.5 - Estudo Paramétrico das Equações de Estado :

Foi mostrado no capítulo 3 que para $\eta(\epsilon)$ dado por (3.4.1), as equações (5.2.9) e (5.2.10) têm a seguinte solução para $\langle s^z \rangle$:

$$N e^{2\mu_B \beta h} = \left(\frac{e^{2\gamma\epsilon_0\beta} - e^{-4\gamma\epsilon_0\beta\langle s^z \rangle}}{e^{2\gamma\epsilon_0\beta} - e^{4\gamma\epsilon_0\beta\langle s^z \rangle}} \right) \left(\frac{e^{-2\epsilon_0\beta(1-\gamma)} - e^{4\gamma\epsilon_0\beta\langle s^z \rangle}}{e^{2\gamma\epsilon_0\beta} - e^{4\gamma\epsilon_0\beta\langle s^z \rangle}} \right) \quad (5.5.1)$$

onde foi feito $2\mu_B h = 2\mu_B h_e$ para levar em conta o acoplamento com a parte iônica.

Para pequenas temperaturas, a equação acima simplifica-se

$$2\mu_B h_e = 8\gamma\epsilon_0 \langle s^z \rangle \quad (5.5.2)$$

A equação de estado para $\langle s^z \rangle$ nesta aproximação fica:

$$8\gamma\langle s^z \rangle - J(g-1)\frac{J_0}{\epsilon_0} B_J [\beta J(J_0(g-1)\langle s^z \rangle + g\mu_B h)] = \frac{2\mu_B h}{\epsilon_0} \quad (5.5.3)$$

onde B_J é a função de Brillouin. Nas Figuras (5.5.1) e (5.5.2) apresentamos o gráfico da magnetização iônica normalizada contra T/T_c para $GdAl_2$. Os pontos experimentais são os da ref. [14]. A fig. (5.5.2) mostra a curva teórica para o $ErAl_2$.

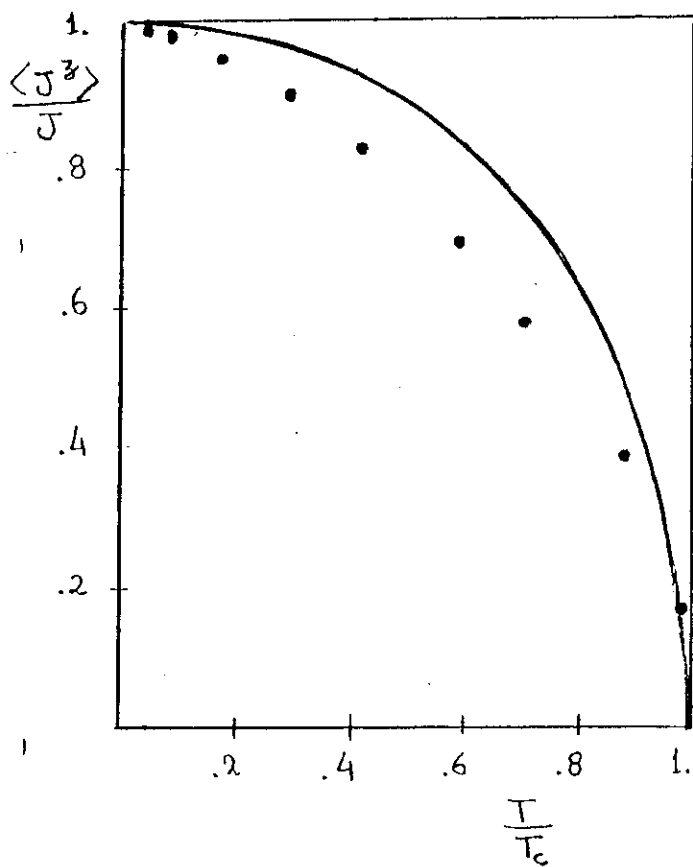


Fig. 5.5.1 - Curva teórica (cheia) e experimental (pontilhada) da magnetização iônica normalizada versus T/T_c para o composto $GdAl_2$.

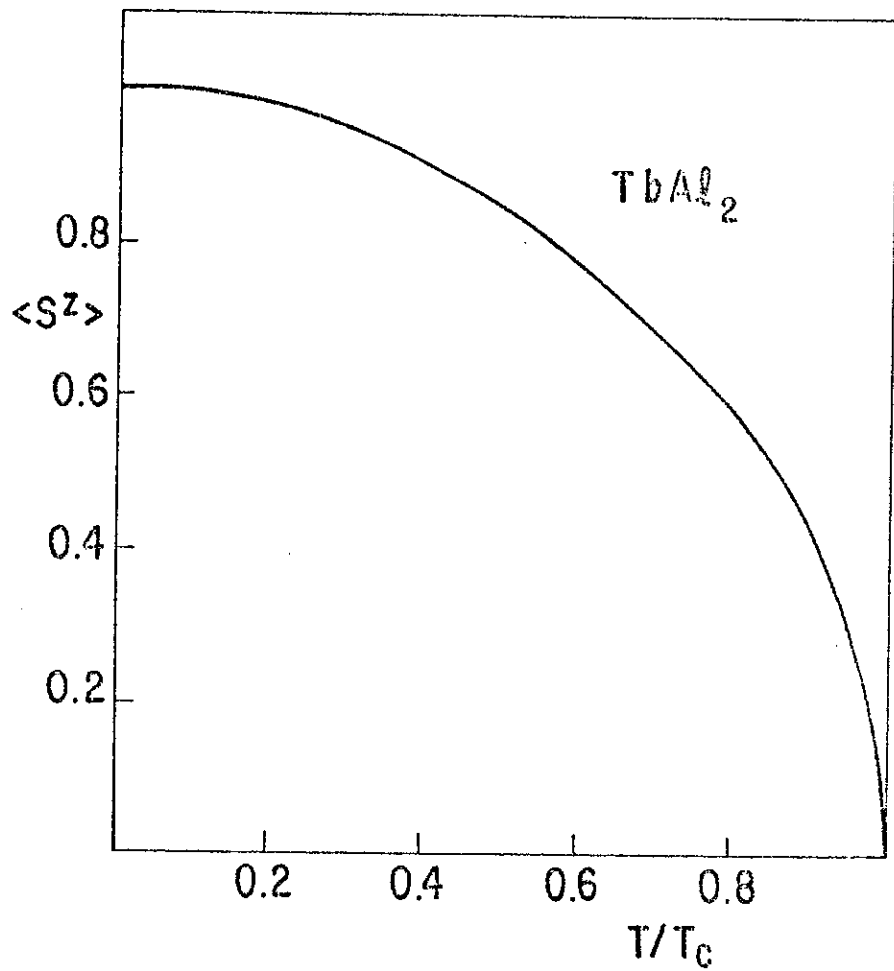


Fig. 5.5.2 - Magnetização iônica normalizada versus T/T_c para o composto $TbAl_2$.

5.6 - Cálculo das Susceptibilidades Iônica e Eletrônica :

A dependência entre a susceptibilidade magnética e a temperatura pode ser tirada das relações (5.4.1) e (5.4.2) fazendo agora $h \neq 0$. Vamos trabalhar com a susceptibilidade normalizada.

$$\kappa_e = \frac{6 + gJ(J+1)\epsilon_0\beta(J_0/\epsilon_0)(g-1)}{24\gamma - J(J+1)\epsilon_0\beta(J_0/\epsilon_0)^2(g-1)^2} \quad (5.6.1)$$

$$\kappa_i = \frac{J(J+1)\epsilon_0\beta}{3} \left[\frac{24g + 6(J_0/\epsilon_0)(g-1)}{24\gamma - (J_0/\epsilon_0)^2\epsilon_0\beta J(J+1)(g-1)^2} \right] \quad (5.6.2)$$

onde $\kappa_e = \frac{\epsilon_0}{\mu_B} \frac{\langle s^z \rangle}{h}$, $\kappa_i = \frac{\epsilon_0}{\mu_B} \frac{\langle J^z \rangle}{h}$

Podemos notar que tanto (5.6.1) quanto (5.6.2) tendem ao infinito quando $T \rightarrow T_c$ pois os denominadores correspondem à equação (5.4.3) para T_c .

Na Figura 5.6.1 apresentamos os gráficos dos inversos das susceptibilidades, iônica e eletrônica, contra a temperatura normalizada para diversos elementos. As curvas designadas por 1, 2, 3, 4, 5 e 6 se referem aos elementos Gd, Tb, Dy, Ho e Er respectivamente. As curvas 1, 2, 3 e 4 se referem à parte iônica; as demais à parte eletrônica.

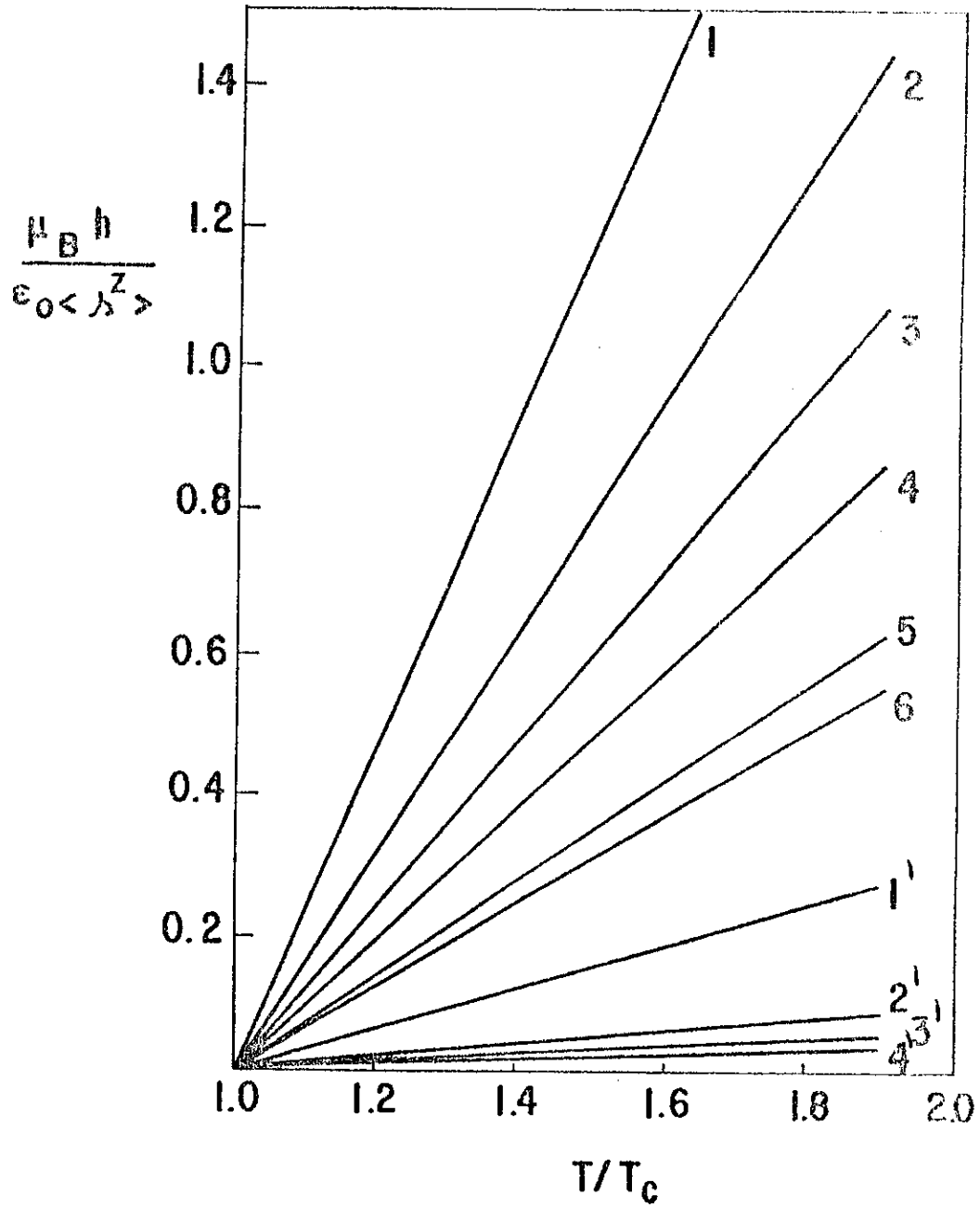


Fig. 5.6.1 - Inversos das susceptibilidades iônicas e eletrônicas.
(curvas teóricas)

5.7 - Gráfico de Arrot :

No capítulo 2 construímos o gráfico de Arrot para Gd^{+3} sobre a influência do campo molecular dos seus z vizinhos. Vamos fazer o mesmo gráfico para $GdAl_2$, só que agora temos elétrons de condução interagindo com os ions no lugar do campo molecular iônico. Para a faixa de valores da temperatura crítica que estamos trabalhando, podemos reescrever a equação (5.5.3) com o auxílio da equação (5.2.8) como:

$$\langle J^z \rangle = \frac{8\gamma \langle s^z \rangle}{(J_o/\epsilon_o)(g-1)} - \frac{2(\mu_B h/\epsilon_o)}{(J_o/\epsilon_o)(g-1)} \quad (5.7.1)$$

Resolvendo numericamente a equação (5.7.1) obtemos a curva da Figura 5.7.1. Estamos aqui também usando $\langle J^z \rangle$, $\langle s^z \rangle$ e T normalizados.

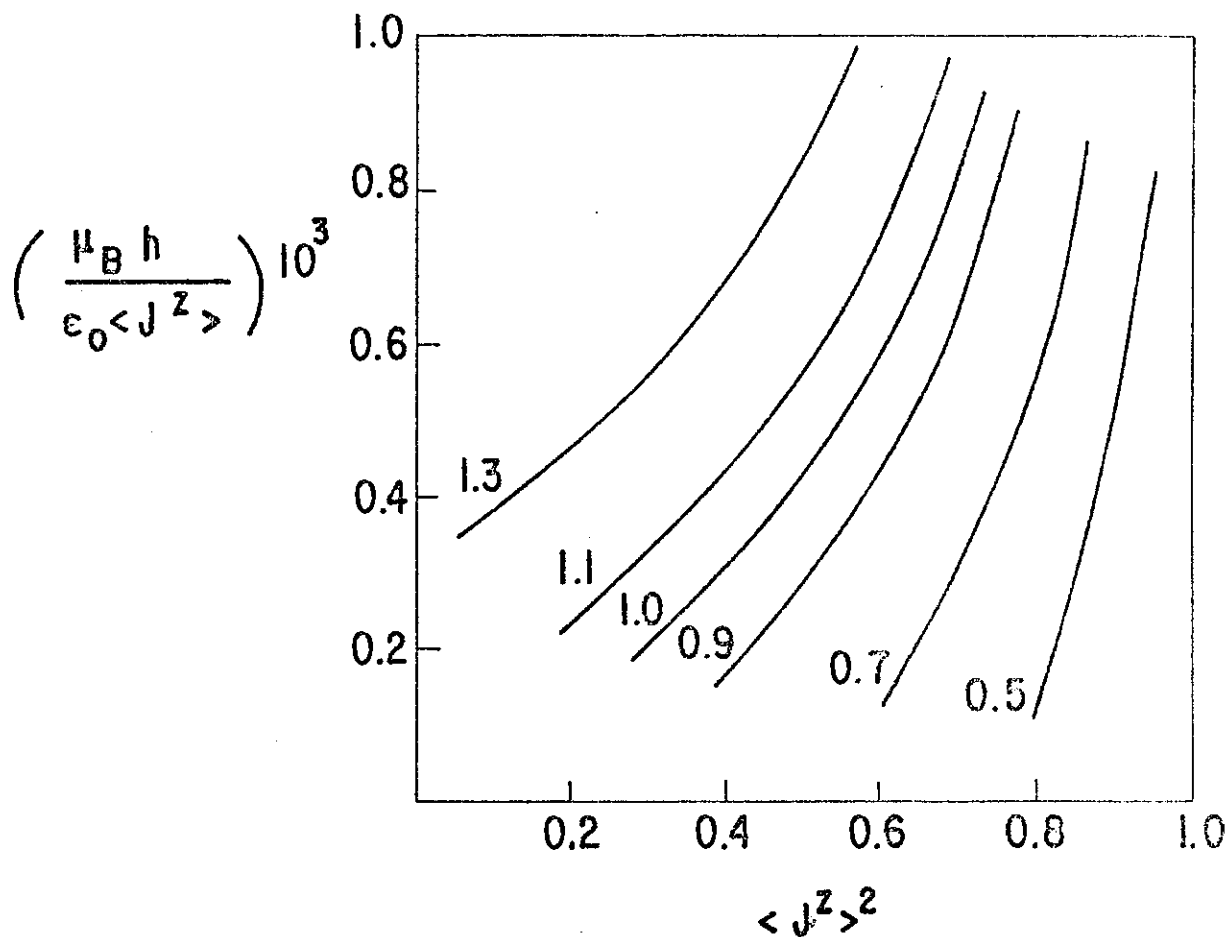


Fig. 5.7.1 - Gráfico de Arrot para GdAl_2 .

Os números sobre a curva representam os valores de T/T_c .

5.8 - Energia e Calor Específico Magnético :

A energia magnética é dada por :

$$U = - g\mu_B h_i \langle J^z \rangle \quad (5.8.1)$$

Usando $g \mu_B h_i$ dado por (5.2.6) com ($h = 0$) temos:

$$U = - J_0 (g-1) \langle s^z \rangle \langle J^z \rangle \quad (5.8.2)$$

Podemos, com a equação (5.8.2) derivar numericamente o calor específico magnético. Figura (5.8.1). Mostramos também a curva experimental do calor específico para o $GdAl_2$ e $LaAl_2$. O $GdAl_2$ é magnético enquanto que o $LaAl_2$ é não magnético. É razoável supor que a contribuição magnética para o calor específico do $GdAl_2$ é dada pela diferença entre as curvas, visto que os dois sistemas são isoestruturais.

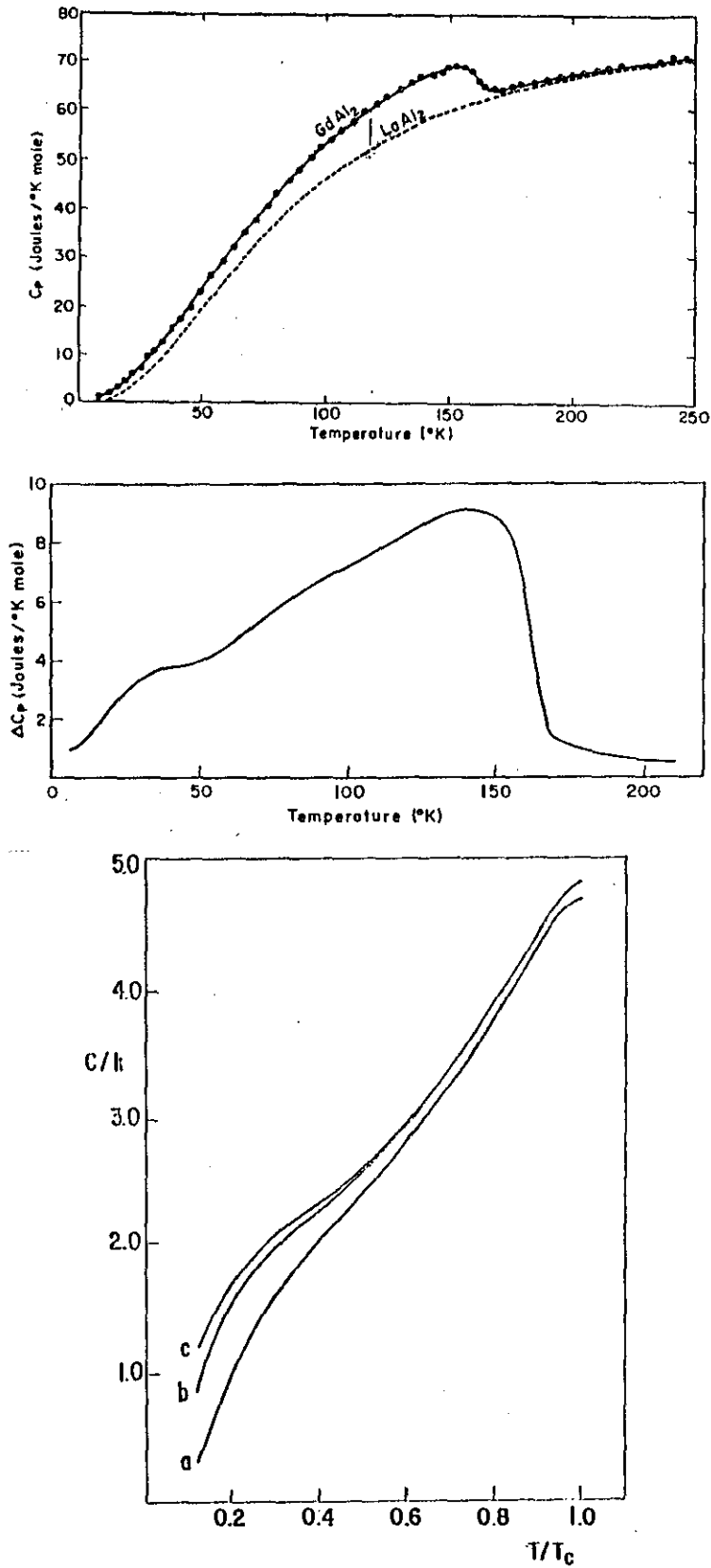


Fig. 5.8.1 - 1ª curva - calor específico do $GdAl_2$ e $LaAl_2$.
2ª curva - calor específico magnético do $GdAl_2$.
3ª curva - curva teórica para $GdAl_2$ (a); $TbAl_2$ (b) e $DyAl_2$ (c).

5.9 - Comentários Finais: Extensão do modelo às terras-raras leves e uma aproximação além da aproximação de campo molecular (A.C.M) :

Nesta última seção faremos uma extensão do modelo até agora apresentado, discutindo duas questões:

- 1ª) Como estender o modelo às terras-raras leves ; e
- 2ª) Aproximação além da A.C.M. .

Já mencionamos o fato de que nas terras-raras leves os efeitos de campo cristalino são bem mais relevantes do que nas terras-raras pesadas. Em primeira aproximação podemos adotar a seguinte aproximação drástica: o efeito do campo cristalino anula o momento orbital (quenching). Assim para a descrição do PrAl_2 adotaremos $J = S = 1$ e $g = 2$. Nesse caso a previsão teórica do T_c feita a partir da relação (5.4.3) é de 8,7K , que está abaixo do valor experimental de 34K. Essa comparação indica que o efeito do "quenching" é muito drástico e um modelo levando em conta os detalhes de campo cristalino é desejável.

Finalmente, apresentamos uma extensão do modelo até agora utilizado no que diz respeito à A.C.M. . Vamos supor que os elétrons de condução ao interagirem com os elétrons 4f da T.R. possam ser considerados em dois grupos: 1) elétrons do tipo localizado que formam com o spin da T.R. um spin efetivo; 2) elétrons de condução que interagem com esse spin efetivo.

Desta forma, os elétrons de condução sentem a presença do seguinte campo efetivo:

$$2\mu_B h_e = J_0 \langle S^Z + s_e^Z \rangle + 2\mu_B h \quad (5.9.1)$$

onde $\langle S^Z + s_e^Z \rangle$ é o spin efetivo localizado. Esse spin, por sua vez, é calculado a partir do seguinte hamiltoniano [13]:

$$H = - 2J \vec{S} \cdot \vec{s} - 2 \mu_B h_i \langle S^Z + s_e^Z \rangle \quad (5.9.2)$$

$$\text{onde } 2\mu_B h_i = J_0 \langle s_c^Z \rangle + 2\mu_B h \quad (5.9.3)$$

Nesta nova abordagem, devemos notar que temos dois parâmetros de troca J e J_0 . O primeiro se deve ao acoplamento do spin 4f da T.R. com o elétron de condução para formar o spin efetivo localizado e o segundo parâmetro é colocado para acoplar esse spin efetivo com o elétron de condução.

De (5.9.3), para o caso de $S = 1/2$, tem-se:

$$\langle S^Z + s_e^Z \rangle = \frac{2 \sinh(2\mu_B h_i \beta)}{e^{-2\beta J} + 2\cos(2\mu_B h_i \beta) + 1} \quad (5.9.4)$$

Essa equação acoplada com (5.5.2), onde agora $2\mu_B h_e$ é dado por (5.9.1), permite calcular as magnetizações eletrônica $\langle s_c^Z \rangle$ e iônica $\langle S^Z + s_e^Z \rangle$.

As Figuras (5.9.1) e (5.9.2) nos dão as soluções numéricas para a magnetização, inverso da susceptibilidade e calor específico contra temperatura, para os seguintes parâmetros: $J/\epsilon_0 = 10^{-3}$, $J_0/\epsilon_0 = 0,064$, $\epsilon_0 = 5$ eV e temperatura crítica de 34 K.

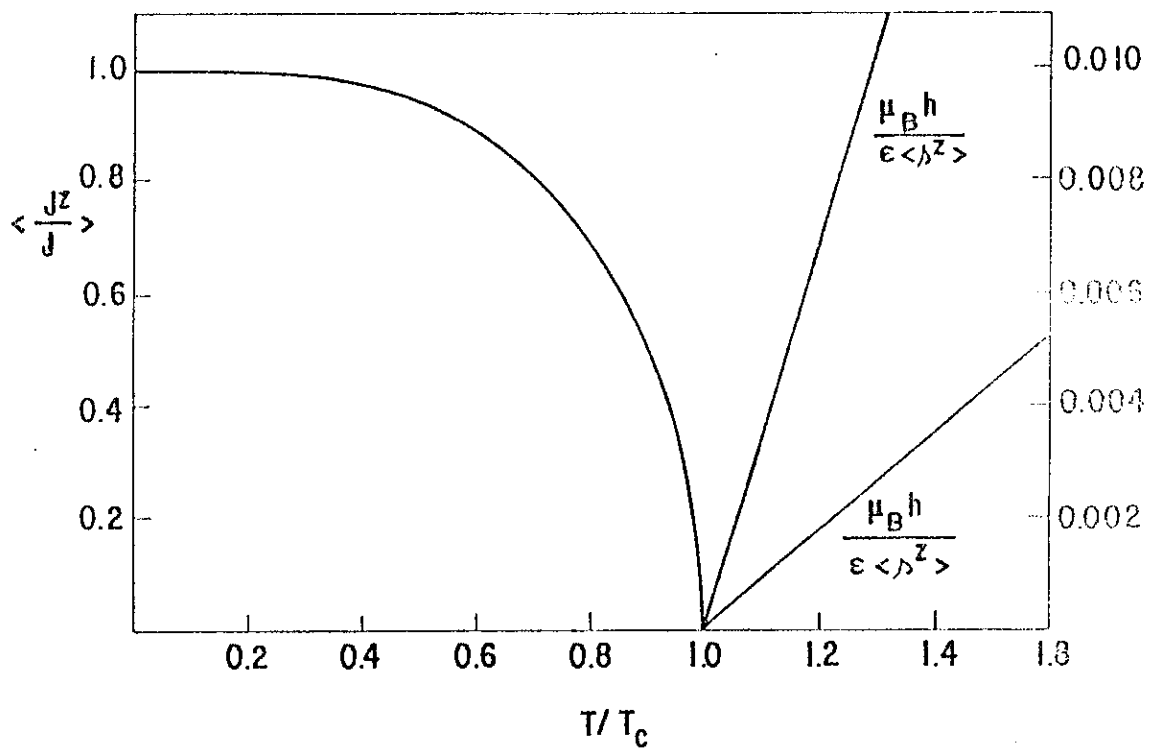


Fig. 5.9.1 - Magnetização versus T/T_c e inverso da susceptibilidade versus T/T_c , para os seguintes parâmetros ($J/\epsilon_0=0,001$, $J_0/\epsilon_0=0,064$, $\epsilon_0=5$ eV e $T_c=34K$).

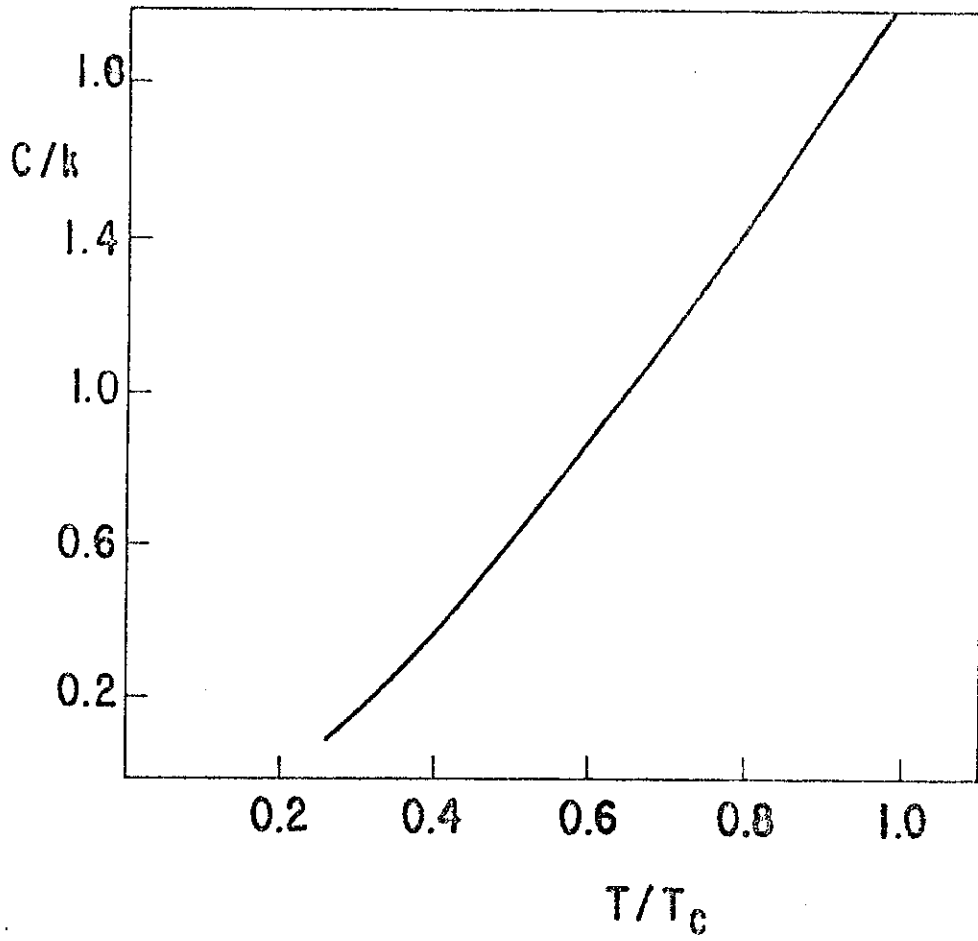


Fig. 5.9.2 - Calor específico versus T/T_c para PrAl_2 .

. APÊNDICE B :

Vamos derivar neste apêndice as equações de estado magnético eletrônico (3.3.4a) e (3.3.4b), usando a física estatística.

A energia livre é dada por:

$$F_{\sigma} = - K_B T \text{Ln } Z \quad ; \quad \sigma = \uparrow, \downarrow \quad (\text{B.1})$$

onde

$$Z = \prod_i [1 + e^{\beta(\mu - \epsilon_{K\sigma})}] \quad \beta = 1/K_B T \quad (\text{B.2})$$

e

$$\epsilon_K = \epsilon_K - \sigma \mu_B h \quad \sigma = \pm 1 \quad (\text{B.3})$$

Z é a função de partição para férmions e ϵ_K é a energia dos elétrons em presença de um campo magnético h.

A magnetização é dada por:

$$M = - \left(\frac{\partial F_{\sigma}}{\partial h} \right)_{T, \mu} = 2 \mu_B \gamma N \langle s^z \rangle \quad (\text{B.4})$$

onde γN é o número de elétrons na banda, isto é:

$$\gamma N = - \left(\frac{\partial F_{\sigma}}{\partial \mu} \right)_{T, h} \quad (\text{B.5})$$

Reescrevendo (B.1) temos:

$$F_{\sigma} = - K T \sum_K \text{Ln}[1 + e^{\beta(\mu - \epsilon_K - \mu_B h)}] - K T \sum_K \text{Ln}[1 + e^{\beta(\mu - \epsilon_K + \mu_B h)}] \quad (\text{B.6})$$

Usando (B.6) em (B.4) e (B.5) e ainda tomando o limite contínuo para densidade de estados, ficamos com :

$$\int \frac{\eta(\epsilon) d\epsilon}{e^{\beta(\epsilon - \mu_B h - \mu)} + 1} - \int \frac{\eta(\epsilon) d\epsilon}{e^{\beta(\epsilon + \mu_B h - \mu)} + 1} = 2\gamma N \langle s^z \rangle \quad (\text{B.7})$$

$$\int \frac{\eta(\epsilon) d\epsilon}{e^{\beta(\epsilon - \mu_B h - \mu)} + 1} - \int \frac{\eta(\epsilon) d\epsilon}{e^{\beta(\epsilon + \mu_B h - \mu)} + 1} = \gamma N \quad (\text{B.8})$$

APÊNDICE C :

Neste apêndice vamos resolver as integrais (3.4.2a) e (3.4.2b) para densidade de estado dado por (3.4.1).

Fazendo a mudança de variável em (3.4.2a,b)

$$\zeta = \beta(\epsilon \pm \mu_B h - \mu) \quad (C.1)$$

ficamos com:

$$\int_{-\beta(\mu+\mu_B h)}^{2\beta\epsilon_0 - \beta(\mu+\mu_B h)} \frac{d\zeta}{e^{\zeta+1}} + \int_{-\beta(\mu-\mu_B h)}^{2\beta\epsilon_0 - \beta(\mu-\mu_B h)} \frac{d\zeta}{e^{\zeta+1}} = \begin{pmatrix} 8\gamma\epsilon_0\beta\langle s^z \rangle \\ 4\gamma\epsilon_0\beta \end{pmatrix} \quad (C.2)$$

$$\quad (C.3)$$

Resolvendo (C.1) e (C.2) ficamos com o seguinte sistema:

$$\text{Ln} \frac{e^{-x} + 1}{e^{2\epsilon_0\beta-x} + 1} - \text{Ln} \frac{e^{-y} + 1}{e^{2\epsilon_0\beta-y} + 1} = 8\gamma\epsilon_0\beta\langle s^z \rangle \quad (C.4)$$

$$\text{Ln} \frac{e^{-x} + 1}{e^{2\epsilon_0\beta-x} + 1} + \text{Ln} \frac{e^{-y} + 1}{e^{2\epsilon_0\beta-y} + 1} = 4\epsilon_0\beta(\gamma-1) \quad (C.5)$$

onde

$$x = \beta(\mu+\mu_B h) \quad (C.6)$$

$$y = \beta(\mu-\mu_B h) \quad (C.7)$$

Resolvendo (C.4) e (C.5) para x e y notando que:

$$2\beta\mu = x + y \quad (C.8)$$

e

$$2\mu_B h = x - y \quad (C.9)$$

ficamos com:

$$e^{2\mu_B h \beta} = \left(\frac{e^{2\gamma\epsilon_0\beta} - e^{-4\gamma\epsilon_0\beta\langle s^Z \rangle}}{e^{2\gamma\epsilon_0\beta} - e^{-4\gamma\epsilon_0\beta\langle s^Z \rangle}} \right) \left(\frac{e^{-2\epsilon_0\beta(1-\gamma)} - e^{4\gamma\epsilon_0\beta\langle s^Z \rangle}}{e^{-2\epsilon_0\beta(1-\gamma)} - e^{-4\gamma\epsilon_0\beta\langle s^Z \rangle}} \right) \quad (C.10)$$

$$e^{2\beta\mu} = \left(\frac{e^{2\gamma\epsilon_0\beta} - e^{-4\gamma\epsilon_0\beta\langle s^Z \rangle}}{e^{-2\epsilon_0\beta(1-\gamma)} - e^{4\gamma\epsilon_0\beta\langle s^Z \rangle}} \right) \left(\frac{e^{2\gamma\epsilon_0\beta} - e^{4\gamma\epsilon_0\beta\langle s^Z \rangle}}{e^{-2\epsilon_0\beta(1-\gamma)} - e^{-4\gamma\epsilon_0\beta\langle s^Z \rangle}} \right) \quad (C.11)$$

Para demonstrar as aproximações (3.4.5) e (3.4.6) vamos chamar

$$a = 2\gamma \quad ; \quad b = 4\gamma\langle s^Z \rangle \quad ; \quad c = 2(1-\gamma) \quad e \quad \beta' = \epsilon_0\beta$$

Com isto (3.4.3) e (3.4.4) ficam :

$$e^{2h\mu_B\beta} = \frac{(e^{a\beta'} - e^{-b\beta'})}{(e^{a\beta'} - e^{b\beta'})} \frac{(e^{-c\beta'} - e^{b\beta'})}{(e^{-c\beta'} - e^{-b\beta'})} \quad (C.12)$$

$$e^{2\mu\beta} = \frac{(e^{a\beta'} - e^{-b\beta'})}{(e^{-c\beta'} - e^{b\beta'})} \frac{(e^{a\beta'} - e^{b\beta'})}{(e^{-c\beta'} - e^{-b\beta'})} \quad (C.13)$$

Como $T > 0$, $\langle s^Z \rangle < 0,5$ e como $\langle s^Z \rangle_0 = (1-\gamma)/2\gamma$, temos:

Como $T > 0$, $\langle s^z \rangle < 0,5$ e como $\langle s^z \rangle_0 = (1-\gamma)/2\gamma$, temos:

$$1^\circ) \quad \frac{b}{a} = 2\langle s^z \rangle \quad \Rightarrow \quad b < a$$

$$2^\circ) \quad \frac{b}{c} = \frac{\langle s^z \rangle}{\langle s^z \rangle_0} \quad \Rightarrow \quad b < c$$

$$3^\circ) \quad \frac{c}{a} = \frac{(1-\gamma)}{\gamma} \quad \Rightarrow \quad \begin{array}{ll} c > a & \text{para } \gamma < 0,5 \\ c = a & \text{para } \gamma = 0,5 \\ c < a & \text{para } \gamma > 0,5 \end{array}$$

Efetuada os produtos em (6.12) e (6.13) com a condição

$$e^{(c-b)\beta'} \gg 1$$

(C.14)

$$e^{(a-b)\beta'} \gg 1$$

ficamos com

$$\langle s^z \rangle = \frac{1}{4\gamma} \frac{\mu_B h}{\epsilon_0}$$

$$\mu = 2\epsilon_0 \gamma$$

Como exemplo numérico para a condição (C.14) podemos fazer $\gamma = 0,1$, $\langle s^z \rangle = 0,4$, $\epsilon_0 = 5 \text{ eV}$, $T = 180 \text{ K}$

$$e^{528} \gg 1$$

$$e^{13} \gg 1$$

. APÊNDICE D :

Neste apêndice mostraremos a dedução da relação(3.5.3).

Para a densidade de estado (3.4.1), que estamos trabalhando, podemos ter no máximo $N/2$ elétrons para cada sub-banda(up ou down). Se $\gamma > 0,5$ podemos aplicar um campo (a $T = 0$) de tal maneira que a sub-banda up fique toda preenchida, isto é:

$$N_{\uparrow} = \frac{N}{2} \quad (D.1)$$

Antes da aplicação deste campo tínhamos $N_{\uparrow} = N_{\downarrow} = \gamma N/2$ elétrons (magnetização nula). Desta forma o número de elétrons que saíram da sub-banda down para a sub-banda up é dada por:

$$\frac{N(1-\gamma)}{2} \quad (D.2)$$

Como $\gamma > 0,5$, o número de elétrons que permaneceram na sub-banda down é dado por:

$$N_{\downarrow} = N(\gamma - \frac{1}{2}) \quad (D.3)$$

Assim,

$$N_{\uparrow} - N_{\downarrow} = (1 - \gamma)N \quad (D.4)$$

e

$$N_{\uparrow} + N_{\downarrow} = \gamma N \quad (D.5)$$

Com (D.4) e (D.5) podemos determinar $\langle s^z \rangle$ a $T = 0$ em

função de γ

$$\langle s^z \rangle = \frac{1}{2} \frac{N_{\uparrow} - N_{\downarrow}}{N_{\uparrow} + N_{\downarrow}} = \frac{(1 - \gamma)}{2\gamma} \quad (D.6)$$

APÊNDICE E :

Neste apêndice vamos determinar os coeficientes $a_{q'\sigma'}^{\sigma(i)}$ onde (i) indica a i-ésima ordem de perturbação. Assim podemos escrever

$$\epsilon_{K\sigma} = \epsilon_{K\sigma}^0 + C_{K\sigma}' + \dots \quad (E.1)$$

O termo de ordem zero é obtido desprezando-se o potencial V e a interação coulombiana, isto é:

$$T|\psi_{K\sigma}^0\rangle = \epsilon_{K\sigma}^0|\psi_{K\sigma}^0\rangle \quad (E.2)$$

onde T é o termo cinético. Assim temos:

$$\epsilon_{K\sigma}^0 = \frac{K^2}{2m} \quad e \quad |\psi_{K\sigma}^0\rangle = |K\rangle|\sigma\rangle \quad (E.3)$$

o que corresponde a tomarmos $a_{q'\sigma'}^{\sigma(0)} = \delta_{q,0} \delta_{\sigma,\sigma'}$ em (4.3.11). Multiplicando por $\langle S_m(2)|\langle\phi_m(R_2)|$ e tendo em conta (4.3.7), ficamos com:

$$E_m|\psi_{K\sigma}(\vec{R}_1)\rangle + (T+V)|\psi_{K\sigma}(\vec{R}_1)\rangle + \langle\psi|\tilde{H}_{12}|\psi\rangle = (E_{K\sigma} + E_m)|\psi_{K\sigma}(\vec{R}_1)\rangle \quad (E.4)$$

usando (4.3.8) e (4.3.11) em (E.4) temos:

$$\begin{aligned}
 & (T+V) \sum_{q', \sigma'} a_{q', \sigma'}^\sigma |K+q', \sigma\rangle + \sum_{q', \sigma'} a_{q', \sigma'}^\sigma \langle \varphi_m(2) | S_m(2) | H_{12} (1 - \frac{1}{2} P_{12}) | \\
 & |K+q', \sigma'\rangle \langle \varphi_m(2) | S_m(2) \rangle - 2 \sum_{q', \sigma'} a_{q', \sigma'}^\sigma \langle \varphi_m(2) | H_{12} P_{12} | K+q', \varphi_m(2) \\
 & S_m(2) | \vec{s}_1, \vec{s}_2 | \sigma, S_m(2) \rangle = \epsilon_{K\sigma} \sum_{q', \sigma'} a_{q', \sigma'}^\sigma |K+q', \sigma'\rangle \quad (E.5)
 \end{aligned}$$

O termo de 1ª ordem é obtido de (E.5)

$$\begin{aligned}
 & \sum_{q', \sigma''} a_{q', \sigma''}^{\sigma(1)} T |K+q', \sigma''\rangle + \sum_{q', \sigma''} a_{q', \sigma''}^{\sigma(0)} V |K+q', \sigma''\rangle + \\
 & + \sum_{q', \sigma''} a_{q', \sigma'}^{\sigma(0)} \langle \varphi_m(2) | H_{12} (1 - \frac{1}{2} P_{12}) | K+q', \varphi_m(2) \rangle | \sigma'' \rangle - \\
 & - 2 \sum_{q', \sigma''} a_{q', \sigma''}^{\sigma(0)} \langle \varphi_m(2) | H_{12} P_{12} | K+q', \varphi_m(2) \rangle \langle S_m(2) | \vec{s}_1 \vec{s}_2 | \sigma'', S_m(2) \rangle = \\
 & = \epsilon_K^{(1)} \sum_{q', \sigma''} a_{q', \sigma''}^\sigma |K+q', \sigma''\rangle + \epsilon_{K\sigma}^{(0)} \sum_{q', \sigma''} a_{q', \sigma''}^{\sigma(1)} |K+q', \sigma''\rangle \quad (E.6)
 \end{aligned}$$

Multiplicando (E.6) por $|K+q, \sigma'\rangle$ e lembrando que $a_{q\sigma'}^{\sigma(0)} = \delta_{q0} \delta_{\sigma\sigma'}$, e ainda $T |K+q', \sigma''\rangle = \frac{(K+q')}{2m} |K+q', \sigma''\rangle$ ficamos com

$$a_{q\sigma'}^{\sigma(1)} = \frac{\langle K+q|V^*|K\rangle}{\frac{K^2}{2m} - \frac{(K+q)^2}{2m}} \delta_{\sigma\sigma'} - \frac{2\langle K+q|J^*|K\rangle}{\frac{K^2}{2m} - \frac{(K+q)^2}{2m}} \langle \sigma', S_m(2) | \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 | \sigma, S_m(2) \rangle$$

onde

$$\langle K+q|V^*|K\rangle = \langle K+q|V|K\rangle + \langle K+q, \varphi_m(2) | H_{12} (1 - \frac{1}{2} P_{12}) | K, \varphi_m(2) \rangle$$

e

$$\langle K+q|J^*|K\rangle = \langle K+q, \varphi_m(2) | H_{12} P_{12} | K, \varphi_m(2) \rangle$$

APÊNDICE F :

Neste apêndice vamos deduzir o hamiltoniano de troca (4.4.8) usando a álgebra dos operadores de campo

$$[c_i, c_j]_+ = [c_i^+, c_j^+]_+ = 0 \quad (\text{F.1})$$

$$[c_i, c_j^+] = \delta_{ij} \quad (\text{F.2})$$

Somando em σ e σ' podemos escrever (4.4.7) como:

$$H_{\text{troca}} = -\frac{1}{2} \sum_{\substack{\alpha_1, \alpha_2 \\ n_1, n_2}} J(\alpha_1, n_1, \alpha_2, n_2) \left\{ c_{\ell\uparrow}^+ c_{\ell\uparrow} c_{m\uparrow}^+ c_{m\uparrow} + \right. \\ \left. + c_{\ell\downarrow}^+ c_{\ell\downarrow} c_{m\downarrow}^+ c_{m\downarrow} + c_{\ell\uparrow}^+ c_{\ell\downarrow} c_{m\downarrow}^+ c_{m\uparrow} + c_{\ell\downarrow}^+ c_{\ell\uparrow} c_{m\uparrow}^+ c_{m\downarrow} \right\} \quad (\text{F.3})$$

onde foi feito $\ell = \alpha_1 n_1$ e $m = \alpha_2 n_2$.

Usando o operador do número de ocupação $n_{\ell\sigma} = c_{\ell\sigma}^+ c_{\ell\sigma}$

(F.3) fica

$$H_{\text{troca}} = -\frac{1}{2} \sum_{\ell, m} J(\ell, m) \left\{ \frac{1}{2} [(n_{\ell\uparrow} - n_{\ell\downarrow})(n_{m\uparrow} - n_{m\downarrow}) + \right. \\ \left. + (n_{\ell\uparrow} + n_{\ell\downarrow})(n_{m\uparrow} + n_{m\downarrow})] + c_{\ell\uparrow}^+ c_{\ell\downarrow} c_{m\downarrow}^+ c_{m\uparrow} + \right. \\ \left. + c_{\ell\downarrow}^+ c_{\ell\uparrow} c_{m\uparrow}^+ c_{m\downarrow} \right\} \quad (\text{F.4})$$

Definindo-se

$$S_{\ell}^{+} = C_{\ell\uparrow}^{+} C_{\ell\downarrow} \quad (\text{F.5})$$

$$S_{\ell}^{-} = C_{\ell\downarrow}^{+} C_{\ell\uparrow} \quad (\text{F.6})$$

$$S_{\ell}^{Z} = \frac{1}{2} (n_{\ell\uparrow} - n_{\ell\downarrow}) \quad (\text{F.7})$$

onde $S_{\ell}^{\pm} = S_{\ell}^{X} \pm iS_{\ell}^{Y}$, podemos mostrar com ajuda das regras de anticomutação que:

$$[S_i^{+}, S_j^{-}] = 2S_i^Z \delta_{ij} \quad (\text{F.8})$$

$$[S_i^{\pm}, S_j^Z] = \mp S_i^{\pm} \delta_{ij} \quad (\text{F.9})$$

Isto é, os operadores (F.5), (F.6) e (F.7) satisfazem a álgebra de spins.

Substituindo (F.5,6,7) em (F.4) ficamos com:

$$H_{\text{troca}} = -\frac{1}{2} \sum_{\ell, m} J(\ell, m) \left\{ \frac{1}{2} [4S_{\ell}^Z S_m^Z + 1] + (S_{\ell}^X + iS_{\ell}^Y)(S_m^X - iS_m^Y) + (S_{\ell}^X - iS_{\ell}^Y)(S_m^X + iS_m^Y) \right\} \quad (\text{F.10})$$

Efetuada os produtos em (F.10) podemos escrever

$$H_{\text{troca}} = - \sum_{\substack{\alpha_1 \alpha_2 \\ n_1 n_2}} J(\alpha_1, n_1, \alpha_2, n_2) \left\{ \frac{1}{4} + \vec{S}_{\alpha_1 n_1} \cdot \vec{S}_{\alpha_2 n_2} \right\} \quad (\text{F.11})$$

APÊNDICE G :

Neste Apêndice vamos deduzir a relação (5.4.2) a partir de (5.2.9)

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\eta(\epsilon) d\epsilon}{e^{\beta(\epsilon - \mu_B h_e)} - 1} - \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\eta(\epsilon) d\epsilon}{e^{\beta(\epsilon + \mu_B h_e)} - 1} = 2\gamma N \langle s^z \rangle$$

Fazendo $\mu_B h_e \ll 1$ e tomando termos até a 1ª ordem, ficamos com:

$$\frac{\beta \mu_B h_e}{4\epsilon_0} \int_0^{2\epsilon_0} \frac{d\epsilon}{\cosh \beta(\epsilon - \mu) + 1} = 2\gamma \langle s^z \rangle \quad (G.1)$$

onde usamos a densidade de estados dada por (3.4.1). Integrando (G.1) temos:

$$\langle s^z \rangle = \frac{J_0(g-1)}{16\epsilon_0\gamma} \left\{ \operatorname{tg} \frac{\beta_c}{2} (2\epsilon_0 - \mu) + \operatorname{tgh} \frac{\beta_c \mu}{2} \right\} \langle J^z \rangle \quad (G.2)$$

onde foi feito $2\mu_B h_e = J_0(g-1) \langle J^z \rangle$. Para a faixa de temperatura que vamos usar $T \leq 180$ K, podemos usar a seguinte aproximação para o potencial químico

$$\mu = 2\epsilon_0\gamma \quad (G.3)$$

Substituindo (G.3) e (G.2), chegamos à relação (5.4.2).

. APÊNDICE H :

Das equações (5.2.8) à (5.2.10), no limite $T \rightarrow T_c$, tem-se:

$$\left(\frac{J_0}{K_B T_c} \right)^2 (g-1)^2 \frac{J(J+1)}{12} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\eta(\epsilon) d\epsilon}{\cosh \left[\frac{1}{K_B T_c} (\epsilon - \mu) \right] + 1} = \gamma N$$

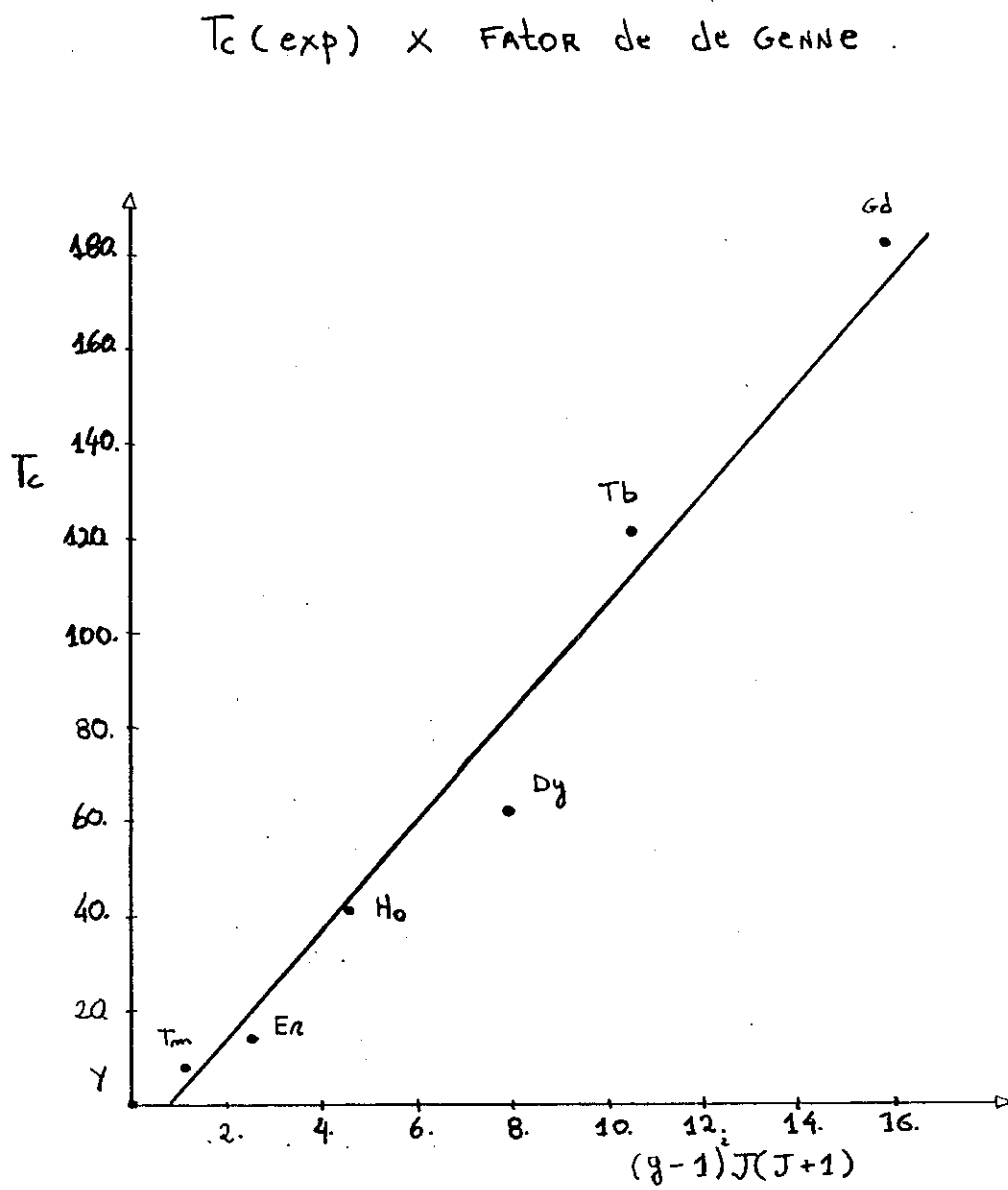
$$2 \int \frac{\eta(\epsilon) d\epsilon}{e^{\beta_c (\epsilon - \mu)} + 1} = \gamma N$$

Em princípio fixando uma forma para $\eta(\epsilon)$, deve-se calcular T_c em função de $(g-1)^2 J(J+1)$, fixado para um conjunto de parâmetros (largura de banda, γ e J_0).

No trabalho de L.Iannarella et all [14], uma análise da dependência de T_c com o fator de de Gennes é feito para uma banda parabólica aberta.

. APÊNDICE I :

Ajuste numérico do parâmetro de troca usando o método dos mínimos quadrados.



. BIBLIOGRAFIA :

- [1] - K.H.J.Bushow in: Ferromagnetic Materials, vol.1, ed. E.P. Wohlfarth, 1980, North-Holland, chap.4("Rare earth compounds").
- [2] - H.R.Kirchmayr and C.A.Poldy in: Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Ed. Gschneidner, Eyring, 1979, North-Holland, Chap.14 (Magnetic Properties of Intermettalic Compounds of Rare Earths Metals).
- [3] - W.E.Wallace and E.Segal, Rare Earth Intermetallics, 1973, Academic Press.
- [4] - J.Pierre in: Magnetism of Metals and Alloys, Ed.M.Cyrot , North-Holland, 1982 (p.246).
- [5] - N.W.Ashcroft and N.D.Mermin, Solid State Physics,Saunders College, 1976 (p.654).
- [6] - U.Walter, Z.Phys.B - Condensed Matter, Charge Distributions of Crystal Fild States 62, 299-309 (1986).
- [7] - M.Gerl in: Propriétés Électroniques des Métaux et Alhages, Ed. C.Janot, M.Gerl, J.Grilhé et J.Caisso, Ed.Masson et Cie, 1973 (p.93).

- [8] - W.J.Caspers, Physics 1, 45-48 (1964): On the Exchange Potential.
- [9] - C.Kittel in: Phys.Rev. 96, 99 (1954): Indirect Exchange Coupling of Nuclear Magnetic Moments by Conduction Electrons.
- [10] - R.M.White, Quantum Theory of Magnetism, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg 1976 (p.50).
- [11] - T.Yarlborg and A.J.Farrman, JMMM 60, 291-305 (1986): The Electronic Structure and Properties of the Cl5 Compounds $CeAl_2$, $LaAl_2$ and YAl_2 .
- [12] - W.E.Wallace in: Rare Earth Intermetallics, Academic Press 1973 (p.35).
- [13] - L.Iannarella et al.: Model Approach to Localized-Itinerant Magnetism, Phys.Stat.Sol. (b) 114, 255 (1982).
- [14] - E.W.Lee and J.F.D.Montenegro: The Magnetization of $GdAl_2$, Journal of Magnetism Materials 22 (1981) 282-290.
- [15] - J.S.Smart in: Effective Field Theories of Magnetism, W.B. Saunders Company, 1966 (p.36).

**“MAGNETISMO LOCALIZADO-ITINERANTE UN MODELO
SIMPLES COM APLICAÇÃO PARA OS INTERMETÁLICOS DAS
TERRAS-RARAS PESADAS”**

PEDRO JORGE VON RANKE PERLINGEIRO

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

Ximenes Alexandrino da Silva/CBPF

Lucio Vittorino Yannarella/UFRJ

Amós Troper/CBPF

Rosa Bernstein Scorzeili/CBPF