

PEDRO JORGE VON RANKE PERLINGEIRO

UM MODELO SIMPLES PARA O MAGNETISMO DE INTERMETÁLICOS DE
TERRAS-RARAS COM EFEITO DE CAMPO CRISTALINO E
INTERAÇÃO DE TROCA.

TESE DE
DOUTORADO

CENTRO BRASILEIRO DE PESQUISAS FÍSICAS

Rio de Janeiro

- 1991 -

Dedicatória

*À minha filha Natalia,
à minha esposa Karen e
aos meus bisavós Felix
Eduardo e Tatiana.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço:

Ao Prof. Dr. Xímenes Alexandrino da Silva pela sua dedicação e apoio na orientação deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Luiz Palermo pela colaboração nas propostas e críticas.

A Sérgio Veilozo pelo meu encaminhamento.

A Sebastião Felix e Angela pelo apoio.

A Armando Tavares, Ailton Caldas, Lineu Perlingeiro, Wilma Levy, Márcia Ochi, Luis Fernando e a todos os colegas e amigos pelo incentivo que me deram.

À Fatima Dantas pelo trabalho de datilografia.

Ao apoio financeiro do CNPq.

SUMÁRIO

	página
Introdução	1
Capítulo 1 - MAGNETISMO DE IONS DAS TERRAS-RARAS	6
1. 1- Introdução	6
1. 2- Ions de terras-raras	6
1. 3- Estado fundamental do ion de terra-rara	8
1. 4- Interação com campo magnético	9
Capítulo 2 - CAMPO CRISTALINO	12
2. 1- Introdução	12
2. 2- Estrutura do $Ra\ell_2$ e distribuição espacial do nível 4f	14
2. 3- Determinação da perturbação eletrostática no espaço das configurações	16
2. 4- Determinação da energia potencial do campo cristalino em termos dos harmônicos esféricos	21
2. 5- Elementos de matriz do potencial cristalino perturbativo e regras que limitam a existência dos elementos de matriz	26
2. 6- Método dos operadores equivalentes de Stevens	28
2. 7- Hamiltoniano de campo cristalino na notação de Lea-Leask-Wolf	31
2. 8- Transformação dos operadores de Stevens na rotação	33
Capítulo 3 - MÉTODOS PARA DETERMINAÇÃO DOS NÍVEIS DO CAMPO CRISTALINO	36
3. 1- Introdução	36
3. 2- Calor específico	37
3. 3- Medidas de susceptibilidade	39
3. 4- Medidas por espalhamento inelástico de neutrons	41
Capítulo 4 - MAGNETISMO DE BANDA	45
4. 1- Introdução	45
4. 2- Descrição dos estados eletrônicos num sólido cristalino	45

4. 3-	Metais normais, nobres e de transição	51
4. 4-	Equações de estado magnéticas para elétrons de condução	52
4. 5-	Estudo para uma densidade retangular	53
4. 6-	Magnetização a $T = 0$ para banda retangular	55
Capítulo 5 - INTERAÇÃO DE TROCA		57
5. 1-	Introdução	57
5. 2-	Hamiltoniano de troca	58
5. 3-	Magnetização dos elétrons de condução devido a uma interação de troca com os íons localizados	61
5. 4-	Cálculo da troca efetiva entre dois sítios iônicos na aproximação de campo molecular A.C.M.	63
Capítulo 6 - UM MODELO SIMPLES PARA O MAGNETISMO LOCALIZADO-ITINERANTE EM PRESENÇA DE UM CAMPO CRISTALINO AXIAL		66
6. 1-	Introdução	66
6. 2-	Hamiltoniano modelo	67
6. 3-	Equação de estado (parte iônica)	69
6. 4-	Equação de estado (parte eletrônica)	71
6. 5-	Algoritmo para o cálculo da magnetização iônica	71
6. 6-	Equações de estado magnético para $T = 0K$ ($D > 0$)	73
6. 7-	Diagrama de fase	74
6. 8-	Direção de fácil magnetização	76
6. 9-	Susceptibilidade e equação para T_c	79
6.10-	Ordem magnética espontânea derivada para um modelo dubleto-singlete ($D < 0$)	80
6.11-	Resumo e Conclusões	85
Capítulo 7 - MODELO SIMPLES PARA O MAGNETISMO DAS LIGAS $(Pr_{x-1-x}Y_x)_2Al_2$ e $(Pr_{x-1-x}La_x)_2Al_2$		86
7. 1-	Introdução	86
7. 2-	Hamiltoniano modelo	88
7. 3-	Auto-vetores de H_{cf}	89
7. 4-	Aproximações no Hamiltoniano modelo	91
7. 5-	Magnetização e susceptibilidade	95
7. 6-	Estudo das equações a $T = DK$	98
7. 7-	Estudo a $T \rightarrow T_c$	98

7. 8-	Entropia para os modelos singleto-triplete e dubleto-triplete	99
7. 9-	Aplicação do modelo singleto-triplete para as ligas $(Pr_x Y_{1-x})Al_2$ e $(Pr_x La_{1-x})Al_2$	102
7.9.1-	Primeiro Procedimento: Parâmetro α_0 constante	102
7.9.2-	Leitura dos Resultados	106
7.9.3-	Segundo Procedimento: Parâmetro α_0 não constante	113
	Apêndices	116
	Bibliografia	150

RESUMO

Investigamos as propriedades magnéticas de um sistema de ions com momentos localizados (tipo camada 4f das terras-raras) levando em conta a interação de troca entre os ions (na aproximação de campo molecular) e o efeito do campo cristalino em cada ion (quebra de degenerescência do multiplete fundamental). Adotamos duas abordagens distintas: Na primeira, estudamos um sistema de ions onde o campo cristalino tem simetria axial e $J = 1$ (onde J é o momento angular total do ion); nesse caso o multiplete se reduz a um sistema singleto-dublete (ou dublete-singleto). Na aproximação de campo molecular desenvolvemos um algoritmo que permite obter a equação de estado magnético. Estudamos (a $T = 0K$) as condições (relações entre parâmetros) em que o modelo prevê a existência de ordem espontânea e determinamos a direção de fácil magnetização. Na segunda abordagem consideramos o sistema de níveis da camada 4f do Pr^{+3} no $PrAl_2$ e construímos um Hamiltoniano efetivo, levando em conta os dois primeiros níveis associados ao campo cristalino e a interação com um campo magnético de troca. É feito um estudo paramétrico do modelo, e a partir dos dados experimentais da magnetização versus temperatura se determina os parâmetros do modelo através de uma análise de melhor ajuste (*best-fitting*). O confronto entre as previsões do modelo e os resultados experimentais em relação à dependência com a temperatura da entropia magnética e da susceptibilidade magnética do $PrAl_2$ indica que a descrição dublete-triplete é mais adequada do que a singleto-triplete. Fizemos, também, uma extensão do modelo às ligas $(Pr_x Y_{1-x})Al_2$ e $(Pr_x La_{1-x})Al_2$ $0.1 < x \leq 1$ levando em conta a aproximação singleto-triplete na descrição do campo cristalino.

ABSTRACT

The magnetic properties of a system of localized magnetic moments (like that of 4f rare-earth ions) taking into account the exchange interaction (in the molecular field approximation) and the crystal field which splits the ground state multiplet are studied. Two approaches are presented. In the first one, a simple crystal field Hamiltonian exhibiting axial symmetry with $J = 1$ (J is the total angular momentum) combined with an exchange Hamiltonian is adopted and a detailed study of the magnetic behavior is performed. An algorithm to calculate magnetic moments is presented and it is applied to the determination of the onset of spontaneous magnetic order; also the easy magnetic direction is determined. In the second approach we discuss the magnetic properties of PrAl_2 within a simplified model, in which only the two lowest levels of the 4f multiplet due to the crystal field is considered. Two possibilities are contemplated: a singlet-triplet and a doublet-triplet. An effective Hamiltonian including the magnetic interaction is formulated and applied to compute the temperature dependence of the magnetization, susceptibility and magnetic entropy. A best fitting analysis is performed for the case of PrAl_2 . An extension of the model to analyse the magnetism of $(\text{Pr}_x \text{Y}_{1-x})\text{Al}_2$ and $(\text{Pr}_x \text{La}_{1-x})\text{Al}_2$ $0.1 < x \leq 1$ is also discussed.

INTRODUÇÃO

No estudo das propriedades de moléculas, aglomerados e mesmo sólidos há duas tradições bem marcadas: na primeira parte-se da descrição apropriada ao estudo dos átomos (funções atômicas, níveis discretos de energia) e trata-se os efeitos associados ao sólido como perturbação sobre a descrição atômica; no segundo ponto de vista o sólido é tratado desde o início usando uma descrição que não guarda memória dos estados atômicos (usa-se estados deslocalizados). Essa ambivalência é ilustrada nas alternativas das descrições em que se empregam orbitais atômicos (Heitler-London) em contraste com o uso de orbitais moleculares (Hund-Mulliken), mesmo no caso de moléculas mais simples (H_2 , por ex.). No caso de cristais, a aproximação de campo cristalino contrasta com a descrição de bandas (estados de Bloch). É claro que a preferência por uma ou outra alternativa depende do sistema em consideração, bem como das propriedades que se quer discutir.

A descrição das propriedades magnéticas dos compostos de intermetálicos de terras-raras (T.R.) apresenta uma nítida coexistência de aspectos localizados (os estados 4f lembram muito das características dos íons livres) e dos aspectos estendidos (associados aos elétrons de condução). Devido ao grande número (superior a 1000) de compostos intermetálicos, com mesma estrutura, o estudo das propriedades magnéticas se

a da existência de aspectos sistemáticas, tanto em o a variação dos T.R. como dos elementos não T.R. dos postos.

Nas últimas duas décadas, intermetálicos com T.R. geraram grande interesse tecnológico. Ímãs permanentes a base de SmCo_5 e $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (Neomax), de crescente aplicação industrial, são exemplos dos resultados de pesquisas nessa classe de compostos [1,2].

Alguns compostos intermetálicos de T.R., bastante estudados, apresentam a seguinte forma: $R_a N_b$, $R_a M_b$, $(R_x^1 R_{1-x}^2)_b B$ e $R_a^1 (B_x^1 B_{1-x}^2)_b$. No primeiro caso, o composto é formado com ions de T.R. R_a e N_b (metal com momento magnético nulo). A ordem magnética nesses compostos deve-se a uma interação entre as R_a . Os sistemas binários $R_a N_b$ mais estudados são os RAl_2 . Esses compostos possuem a estrutura cúbica C-15 tipo MgCu_2 . Em particular, podemos citar os trabalhos usando a técnica de difração de neutrons nos sistemas PrAl_2 , NdAl_2 , DyAl_2 e ErAl_2 feito por Nereson et al [3,4].

Nos compostos $R_c M_b$, M_b é magnético. Os compostos $R_a M_b$ mais interessantes são aqueles no qual M_b é um elemento de transição 3d, embora as T.R. nem sempre formam um composto simples com esses elementos. Como exemplos de sistemas binários do tipo $R_c M_b$ temos: RMn , RFe , RCo e RNi .

Em muitos casos, informações mais detalhadas e sistemáticas podem ser obtidas quando um elemento de T.R. é substituído por outro elemento de T.R., ou um elemento não T.R. for trocado por outro não T.R. num sistema. É comum chamarmos esses sistemas de compostos pseudobinários. No pseudobinário do

tipo $(R_a^1 R_b^2)_{x, 1-x}$, as duas T.R. estão misturadas estatisticamente nos pontos da rede. Com sistemas desse tipo, por exemplo, pode-se estudar a sistemática de interação entre os momentos 4f. Se uma das T.R. R^1 for Y ou La (T.R. não magnética) o estudo da temperatura de ordem magnética pode ser feito em função da concentração x. Nos pseudobinários do tipo $R_a^1 (B_b^1 B_b^2)_{x, 1-x}$ podemos substituir um elemento não T.R. B^1 por B^2 . É nessa classe que estão localizados os ímãs permanentes [5].

Do ponto de vista teórico, busca-se compreender a diversidade de fenômenos magnéticos dos intermetálicos, a partir de modelos que incorporam os efeitos de rede sobre os elétrons 4f (na aproximação de campo cristalino) e que podem ter influência na anisotropia e na diminuição do momento magnético efetivo e de mecanismos de acoplamento entre os momentos 4f (interação de troca), responsáveis pela eventual ordem magnética do sistema. O que dá unidade ao modelo é o fato de que tanto a interação de troca como a do campo cristalino possam ser expressas em termos de operadores do momento angular dos íons de T.R. A complexidade desse Hamiltoniano implica no uso de métodos numéricos (computacionais) no cálculo de grandezas físicas de interesse (magnetização, susceptibilidade, direção de magnetização etc).

Nesse trabalho vamos explorar duas abordagens de interesse no estudo do magnetismo de intermetálicos. Na primeira, vamos simplificar drasticamente o Hamiltoniano modelo, mas mantendo a coexistência de efeitos de campo cristalino e interação de troca; é então possível fazer um estudo da equação de estado magnético: elaborar algoritmos

simples que permitam construí-la, discutir o problema da direção de fácil magnetização e obter a condição (relação entre parâmetros do modelo) em que o sistema descrito pelo modelo tem ou não ordem espontânea.

Na segunda parte, faremos uso de um modelo que simplifica a descrição do campo cristalino. Com esse modelo é feito um *best-fitting* para a magnetização, susceptibilidade e entropia magnética em função da temperatura para o PrAl_2 . Uma extensão desse modelo será feita para as ligas $(\text{Pr}_x\text{Y}_{1-x})\text{Al}_2$ e $(\text{Pr}_x\text{La}_{1-x})\text{Al}_2$. Variações dos parâmetros de troca, ordem, e do campo cristalino em função de x serão discutidas e interpretadas.

O plano deste trabalho é o seguinte: no capítulo 1 apresentamos os ions das T.R.. O estado fundamental e o magnetismo desses ions isolados e em equilíbrio térmico é discutido. No capítulo 2 é tratado o efeito eletrostático perturbativo (efeito do campo cristalino C.C.) em ions de T.R.. Obtemos o Hamiltoniano do campo cristalino no espaço das configurações e em seguida usamos o método dos operadores equivalentes para a representação do C.C. no espaço dos operadores de momento angular; o estudo do C.C. é feito para simetrias cúbicas em torno dos ions da T.R. No final do capítulo, a notação de Lea-Leask-Wolf é apresentada para o C.C. cúbico. No capítulo 3 são apresentados alguns métodos para a determinação dos parâmetros do campo cristalino. No capítulo 4 discutimos o magnetismo de banda.

No capítulo 5 tratamos do mecanismo de troca. Faremos algumas aproximações e mostraremos que a troca efetiva entre

dois ions de T.R. depende da densidade de estados no nível de Fermi. No capítulo 6 apresentamos um modelo simples para o magnetismo localizado-itinerante. Levamos em conta um campo cristalino com simetria axial, interação com campo magnético e uma interação de troca entre ions com momento angular $J = 1$. Direção de fácil magnetização, limiar de ordem magnética espontânea e uma definição apropriada do momento magnético para campo nulo são obtidos. Mostramos também as curvas da magnetização nas fases paramagnética e ferromagnética. Esse capítulo contém parte original da tese.

No capítulo 7, que também contém parte original da tese, apresentamos um método para tratar problemas reais com campo cristalino. Uma aplicação desse método é feita para o estudo do PrAl_2 ; obtemos os modelos singlete-triplete e dubleto-triplete. Esses modelos são construídos tomando-se os seguintes parâmetros do C.C.: ($X = 0,96$; $W = -0,329\text{meV}$) e ($X = 0,74$; $W = -0,329\text{meV}$) respectivamente. As curvas de magnetização, susceptibilidade e entropia magnética para o sistema PrAl_2 usando-se os dois modelos, são apresentadas. Os parâmetros usados nas curvas de susceptibilidade e entropia são obtidos a partir de um *best-fitting* da dependência da magnetização versus temperatura do PrAl_2 . Discutiremos uma extensão do modelo desenvolvido para o PrAl_2 para as ligas $(\text{Pr}_x\text{Y}_{1-x})\text{Al}_2$ e $(\text{Pr}_x\text{La}_{1-x})\text{Al}_2$. Vamos supor uma dependência dos parâmetros C.C., Δ e de troca na composição x .

CAPÍTULO 1

MAGNETISMO DE IONS DAS TERRAS-RARAS

1.1 - INTRODUÇÃO

Nesse capítulo serão apresentados os elementos das terras-raras. O estado fundamental dos ions isolados (regra de Hund) e o magnetismo desses ions em presença de um campo magnético externo, no equilíbrio térmico, também serão determinados.

1.2 - IONS DE TERRAS-RARAS

Pela recomendação da IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) [6] de 1968, chamamos de terras-raras os elementos cujos números atômicos estão compreendidos entre 58 (cério) e 71 (lutécio) mais os elementos cujos números atômicos são 21 Sc (escândio) e 39 Y (ítrio). O termo Lantanídeos é reservado apenas para os elementos com número atômico entre 58 e 71. As configurações eletrônicas dos terras-raras são usualmente escritas assim:



A camada 4f incompleta é preenchida à medida que percorremos os elementos. Os raios dessas camadas diminuem quando avançamos do elemento Lantâneo até o Lutécio. O raio do Lutécio é 20% menor que o raio do Lantâneo. Este fato é conhecido como contração dos Lantanídeos. A extensão radial da camada 4f é bem pequena comparada com a extensão das camadas 5s, 5p, 5d e 6s. A camada 4f é blindada pelas camadas externas a ela. Mesmo no estado sólido as camadas 4f permanecem bem localizadas, isto é, o recobrimento entre os níveis 4f entre ions vizinhos é desprezível. Na figura 1.1 são apresentadas as extensões radiais para as camadas de um átomo de Gadolínio.

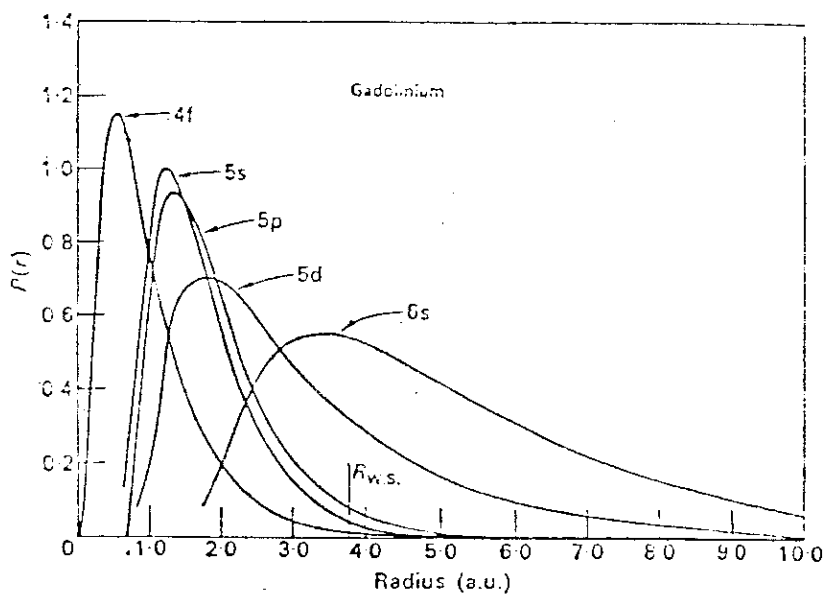


Figura 1.1. Extensões radiais das camadas de um íon de Gadolínio.

1.3 - ESTADO FUNDAMENTAL DO ION DE TERRA-RARA

O estado fundamental de um ion isolado de terra-rara é bem caracterizado pelo momento angular total J da camada $4f$ e pelo fator de Lande g .

$$g = \frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (1.1)$$

onde S e L são os módulos da soma do momento angular de spin e orbital do nível $4f$. Esses valores para o estado fundamental são obtidos a partir das regras de Hund.

1ª regra de Hund: A ocupação dos elétrons na camada deve ser de maneira tal que a soma $S = \sum_i s_i$ (spin total) seja máxima (compatível com o princípio de Pauli).

2ª regra de Hund: Consistentemente com a primeira regra, a soma $L = \sum_i l_i$ (momento angular da camada) deve ser máximo.

O momento angular total é dado por $J = |L \pm S|$ onde o sinal negativo é tomado quando n (número de elétrons no nível $4f$) está entre 1 e 6, e o sinal positivo é tomado quando n está entre 8 e 13. Cabe ressaltar que em presença de um campo cristalino, os orbitais dos terras-raras buscam uma configuração de menor energia. Assim, nessa nova configuração, não teremos um máximo para os momentos magnéticos, teremos um *quenching* no momento angular [7]. Esse *quenching* dependerá das simetrias do campo cristalino. O problema do campo cristalino será tratado no próximo capítulo.

1.4 - INTERAÇÃO COM CAMPO MAGNÉTICO

Vamos considerar um sistema no qual os ions de uma terra-rara possam ser descritos pelos parâmetros iônicos g (fator de Landé) e J (número quântico do momento angular total), obtidos quando isolados [8]. A interação de um ion em tal sistema com o campo magnético externo é dada por:

$$H_{\text{mag}} = -g\mu_B \vec{h} \cdot \vec{J} \quad (1.2)$$

onde μ_B é o magneton de Bohr, \vec{h} é o campo externo e \vec{J} é o operador de momento angular.

$$J_z |n\rangle = n |n\rangle \quad n = J, J-1, \dots, -J. \quad (1.3)$$

Devemos notar que o estado n é $(2J+1)$ vezes degenerado na ausência de campo magnético.

As auto-energias da interação (1.2) são dadas por:

$$E_n = -g\mu_B n h_z. \quad (1.4)$$

A função de partição é:

$$Z_J = \sum_{n=-J}^J e^{-\frac{g\mu_B n h_z}{kT}} \quad (1.5)$$

é conveniente expressar Z na seguinte forma:

$$Z_J(x) = \sum_{n=-J}^J e^{nx/J} = \frac{\sinh\left(\frac{2J+1}{2J}x\right)}{\sinh\left(\frac{x}{2J}\right)} \quad (1.6)$$

onde $x = \frac{g\mu_B J h_z}{KT}$ é a razão entre a energia magnética e térmica.

A magnetização de um sistema com N átomos será dada por:

$$M = N g \mu_B \langle J_z \rangle = N g \mu_B \frac{\text{TR} \left[J_z e^{H_{\text{mag}}/KT} \right]}{Z_J(x)} \quad (1.7)$$

essa expressão, no nosso caso em estudo, pode ser escrita como:

$$M = N g \mu_B J B_J(x) \quad (1.8)$$

onde $B_J(x)$ é chamada função de Brillouin.

$$B_J(x) = \frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{2J+1}{2J}x\right) - \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{x}{2J}\right) \quad (1.9)$$

A equação (1.8) para a magnetização foi deduzida, levando em conta que os ions fossem independentes. A figura 1.2 mostra o gráfico do momento magnético contra h/T para o sulfeto de Gadolínio octohidratado.

O excelente acordo da teoria com o experimento mostra que a interação entre os ions pode ser desprezada. A razão disso é que os sais paramagnéticos usados na prática são constituídos por moléculas grandes, de tal maneira que os ions que carregam momento magnético estão bem afastados. No próximo capítulo estudaremos o efeito da quebra de degenerescência de

ordem $(2J+1)$ do ion isolado de terra-rara devido aos ions vizinhos.

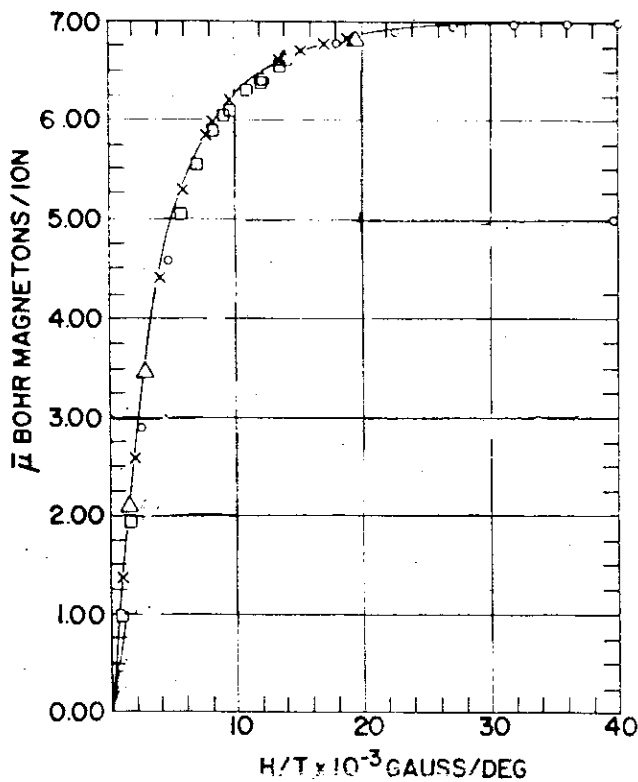


Figura 1.2. Momento magnético contra H/T (campo externo/temperatura) para o sulfeto de Gadolínio octohidratado.

CAPÍTULO 2

CAMPO CRISTALINO

2.1 - INTRODUÇÃO

No capítulo 1 foi estudado o magnetismo dos intermetálicos das TR como ions isolados. Nesse capítulo será descrito o efeito eletrostático que os ions das TR "sentem" dentro de um cristal. Esse efeito eletrostático é conhecido como efeito do campo cristalino (C.C.). Evidentemente, o número de parâmetros necessários para descrever o C.C. dependerá das disposições (simetrias) da rede cristalina. A descrição do C.C. para a série $RA\ell_2$ torna-se bastante simplificada, pois todos esses compostos se cristalizam com a estrutura cristalina do $MgCu_2$ (grupo espacial $Fd3m$). Nessa estrutura cada ion de TR fica localizado num sítio cúbico. O número de parâmetros, como veremos, nessa configuração para descrever o C.C. são apenas dois.

Os elétrons 4f das TR leves sentem maior influência do C.C. do que os elétrons 4f das TR pesadas. Isso deve-se ao fato que no segundo caso os elétrons estão localizados mais internamente do que no primeiro caso.

Como foi visto no capítulo 1, o estado do ion isolado

de TR apresenta uma degenerescência de ordem $(2J + 1)$. Num sítio cristalino, essa degenerescência é total ou parcialmente removida devido à existência do C.C.. A nova configuração dos estados e níveis energéticos dos TR terá grande influência no comportamento das propriedades magnéticas entre outras. Na segunda seção mostraremos, a título ilustrativo, a estrutura cúbica dos compostos intermetálicos RA_2 . É também mostrada a distribuição espacial dos elétrons 4f para um íon de Pr^{+3} livre e dentro de um sistema cúbico. Na terceira seção é apresentado o cálculo perturbativo do potencial eletrostático, no espaço das configurações, no qual o íon TR está dentro de um octaedro, cubo e um tetraedro cujos vértices apresentam cargas. É usado um sistema de coordenadas retangular. Na quarta seção determinaremos o efeito do potencial cristalino, para um íon magnético, em termos dos esféricos harmônicos. Na quinta seção será descrito o procedimento para o cálculo dos elementos de matriz do potencial cristalino perturbativo. Nesta seção também serão discutidas as regras de seleção que limitam as transições entre os níveis do C.C.. Na sexta seção apresentaremos o método dos operadores equivalentes de Stevens. Na sétima seção será apresentado o Hamiltoniano, na notação de Stevens para um sistema cúbico. Na oitava seção apresentamos o Hamiltoniano do sistema cúbico na notação de Lea-Leash-Wolf. Na nona seção será discutido o efeito de rotação nos operadores de Stevens. Os métodos experimentais para a determinação dos parâmetros do C.C. serão discutidos no próximo capítulo.

2.2 - ESTRUTURA DO $RA\tilde{l}_2$ E DISTRIBUIÇÃO ESPACIAL DO NÍVEL 4f

Os compostos $RA\tilde{l}_2$ têm uma estrutura cristalina chamada de fase C-15, a mesma do $MgCu_2$. A célula unitária contém 24 átomos (16 de Al e 8 de R), vide figura 2.1. A rede formada pelos ions magnéticos de TR é do tipo do diamante, isto é, consiste de duas redes face-centrada interpenetrantes [9].

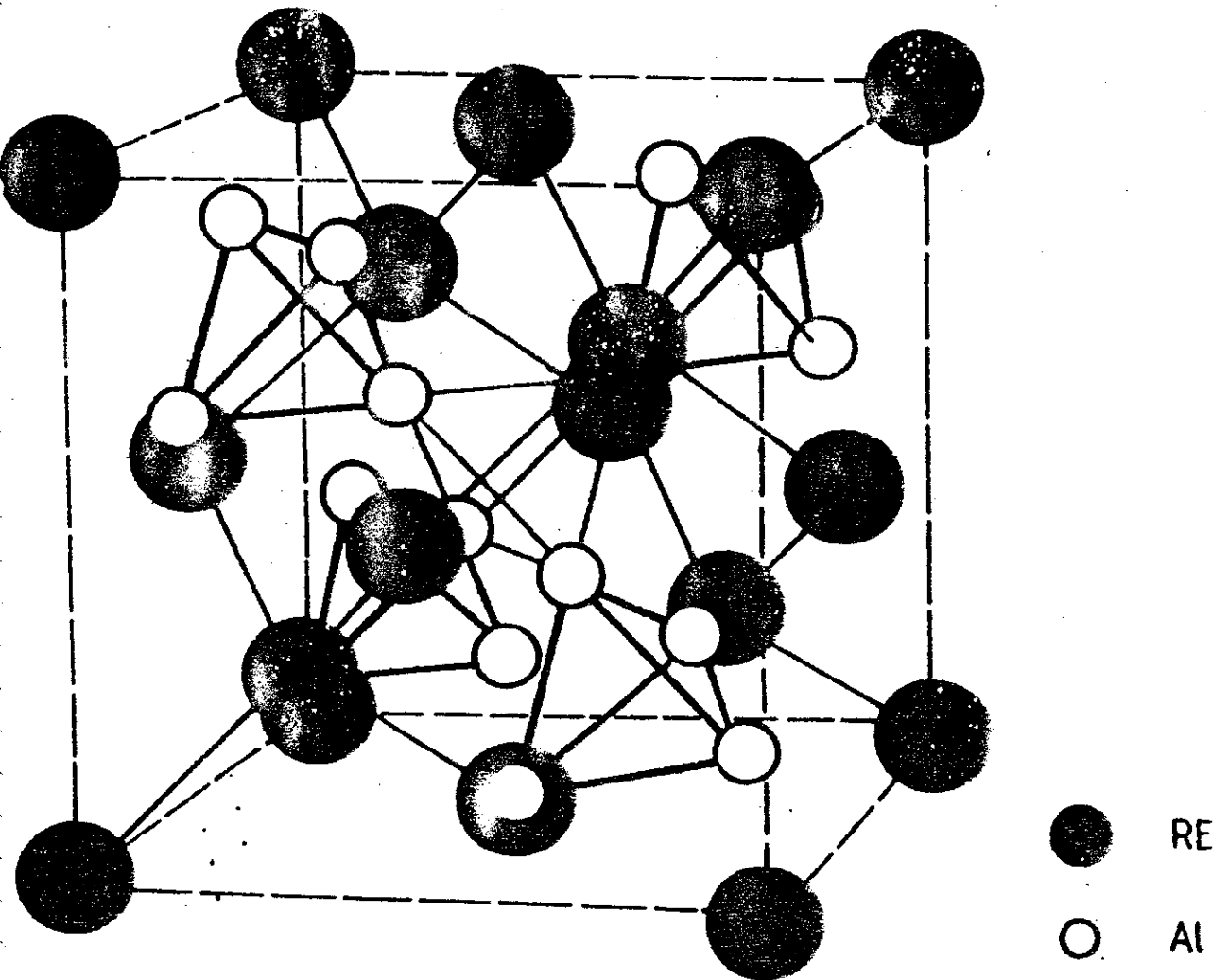


Figura 2.1. Célula unitária de um composto da série $RA\tilde{l}_2$ (R = terra-rara). A célula unitária contém 24 átomos (16 de Al e 8 de R).

Na figura 2.2 é mostrado os estados do ion Pr^{+3} livre e em presença de um sistema cúbico. O ion livre apresenta uma degenerescência de ordem 9 no estado fundamental ($|-4\rangle, |-3\rangle, |-2\rangle, |-1\rangle, |0\rangle, |1\rangle, |2\rangle, |3\rangle, |4\rangle$). Num sistema cúbico, essa degenerescência é parcialmente removida (Γ_1 singlete, Γ_3 dubleto, Γ_4 tripleto e Γ_5 tripleto). A distância do centro (zero) até um ponto da superfície mede a probabilidade de encontrarmos um elétron 4f em uma determinada direção [10], [11].

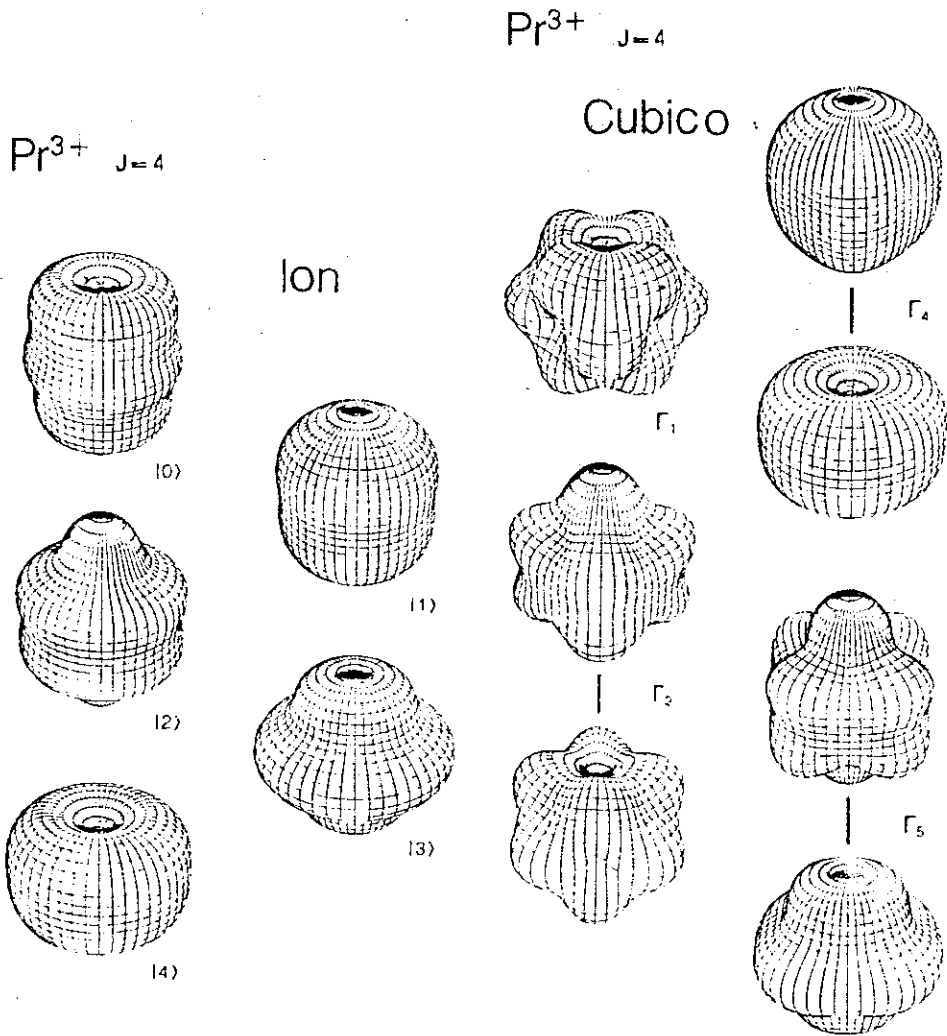


Figura 2.2. Orbitais do ion Pr^{+3} livre e em presença de um campo cristalino com simetria cúbica.

2.3 - DETERMINAÇÃO DA PERTURBAÇÃO ELETROSTÁTICA NO ESPAÇO DAS CONFIGURAÇÕES

No cálculo do potencial perturbativo cristalino vamos usar o modelo de cargas pontuais iônicas. No primeiro caso consideraremos o átomo de TR no centro de um sítio cúbico, onde as cargas dos primeiros vizinhos encontram-se nos vértices de um octaedro, conforme figura 2.3.

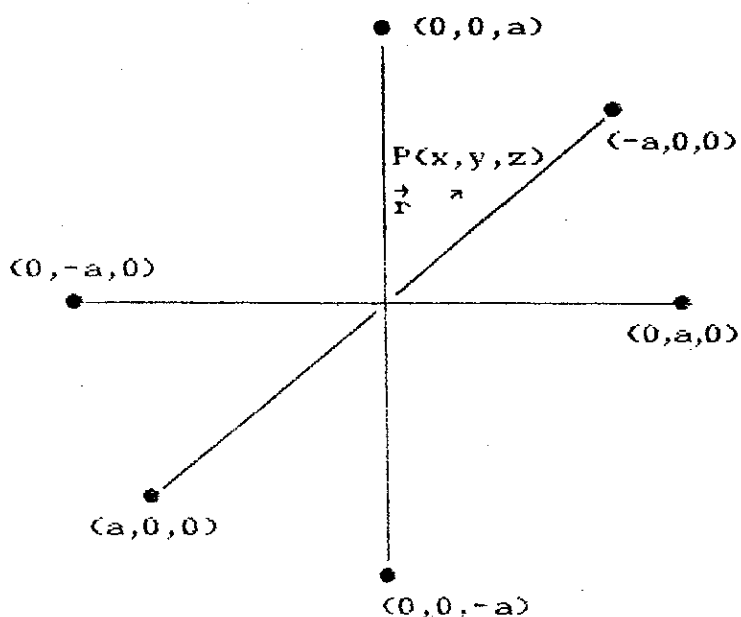


Figura 2.3. O íon de TR, na origem, sente a presença de cargas pontuais nos vértices de um octaedro.

O potencial devido aos íons de cargas q_j localizados nos pontos \vec{R}_j é dado por:

$$V = \sum_j \frac{q_j}{|\vec{R}_j - \vec{r}|} \quad (2.1)$$

Considerando a existência de elétrons 4f no ponto $\vec{r}(|\vec{r}|=a)$ a energia potencial do campo cristalino será então:

$$W_c = \sum_i \sum_j \frac{q_i q_j}{|\vec{R}_j - \vec{R}_i|} \quad (2.2)$$

Para a distribuição pontual de cargas dada na figura 2.3, teremos o seguinte potencial no ponto P (x,y,z).

$$\begin{aligned} V(x,y,z) = & q \left[\frac{1}{(r^2+a^2-2ax)^{1/2}} + \frac{1}{(r^2+a^2+2ax)^{1/2}} \right] + \\ & + q \left[\frac{1}{(r^2+a^2-2ay)^{1/2}} + \frac{1}{(r^2+a^2+2ay)^{1/2}} \right] + \\ & + q \left[\frac{1}{(r^2+a^2-2az)^{1/2}} + \frac{1}{(r^2+a^2+2az)^{1/2}} \right]. \end{aligned} \quad (2.3)$$

Faremos agora uma expansão desse potencial numa série de Taylor:

$$V(x,y,z) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \left[x \left(\frac{\partial}{\partial x} \right)_0 + y \left(\frac{\partial}{\partial y} \right)_0 + z \left(\frac{\partial}{\partial z} \right)_0 \right]^n V(x,y,z). \quad (2.4)$$

Consideraremos a expansão até sexta ordem, pois os termos de maior ordem não contribuíram no cálculo dos elementos de matriz. Isso será visto, mais adiante, no estudo das regras de seleção para as transições eletrônicas no campo cristalino.

Fazendo a expansão, obtemos:

$$\begin{aligned} V(x,y,z) = & \frac{6q}{a} + \left[\frac{35q}{4a^5} \right] \left[(x^4+y^4+z^4) - \frac{3}{5} r^4 \right] + \\ & - \frac{21q}{2a^7} \left[(x^6+y^6+z^6) + \frac{15}{4} (x^2y^4+x^2z^4 + \right. \\ & \left. + y^2x^4+y^2z^4+z^2x^4+z^2y^4) - \frac{15}{14} r^6 \right] \end{aligned} \quad (2.5)$$

Vamos considerar, agora, uma nova distribuição das cargas pontuais em torno do sítio da TR. Colocamos as cargas nos vértices de um cubo (ver figura 2.4).

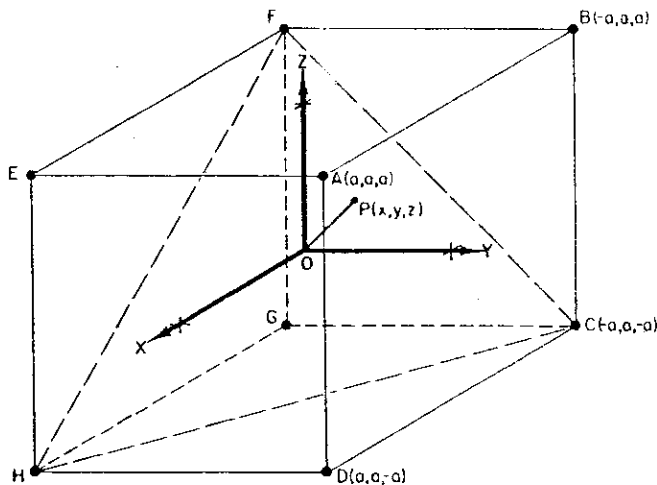


Figura 2.4. O íon da TR, na origem O, sente a presença de cargas pontuais nos vértices de um cubo.

O ion da TR está localizado na origem 0 (centro do cubo). Calcularemos então o potencial no ponto \vec{r} devido as 8 cargas pontuais.

O potencial da carga localizada no ponto A coordenadas (a,a,a) é dado por:

$$V_A = \frac{q}{\left[(a-x)^2 + (a-y)^2 + (a-z)^2 \right]^{1/2}} \quad (2.6)$$

de forma semelhante, poderíamos escrever a contribuição para o potencial no ponto \vec{r} devido as outras cargas, localizadas nos pontos (a,a,-a), (-a,a,-a), (-a,a,a),... Apresentaremos apenas o resultado final, obtido após a expansão de Taylor (2.4). Aqui, também consideramos a expansão até sexta ordem pelo mesmo motivo do caso anterior. O potencial no ponto \vec{r} é então:

$$V(x,y,z) = \frac{8q}{d} - \frac{70q}{9d^5} \left[(x^4+y^4+z^4) - \frac{3}{5} r^4 \right] + \left[-\frac{224}{9d^7} q \right] \cdot \left[(x^6+y^6+z^6) + \frac{15}{4} (x^2y^4+x^2z^4+y^2x^4+y^2z^4+z^2x^4+z^2y^4 - \frac{15}{14} r^6) \right], \quad (2.7)$$

onde $d = \sqrt{3a}$ é a distância da origem até uma das oito cargas.

O mesmo cálculo poderia ser efetuado para o caso em que a TR estivesse no centro de um tetraedro, isto é, com quatro cargas vizinhas. Verifica-se, em todos esses casos, devido a simetria cúbica, que a energia potencial apresenta apenas termos de quarta e sexta ordem.

$$W_c = C_4 \left[(x^4 + y^4 + z^4) - \frac{3}{5} r^4 \right] + D_6 \left[(x^6 + y^6 + z^6) + \frac{15}{4} (x^2 y^4 + x^2 z^4 + y^2 x^4 + y^2 z^4 + z^2 x^4 + z^2 y^4) \right], \quad (2.8)$$

onde os coeficientes C_4 e C_6 estão listados no quadro 2.1 para as três coordenações de cargas pontuais consideradas [12].

QUADRO 2.1

Coordenação	C_4	C_6
8	$-\frac{70qq'}{9d^5}$	$\frac{224qq'}{9d^7}$
6	$\frac{35qq'}{4d^5}$	$-\frac{21qq'}{2d^7}$
4	$-\frac{35qq'}{9d^5}$	$-\frac{112qq'}{9d^7}$

No quadro 2.1, d é a distância da origem, onde está localizado o ion da TR, a carga q do ion vizinho. na relação (2.8) não consideramos o termo de ordem zero na energia, pois esse contribui apenas como uma referência.

2.4 - DETERMINAÇÃO DA ENERGIA POTENCIAL DO CAMPO CRISTALINO EM TERMOS DOS HARMÔNICOS ESFÉRICOS

A representação do efeito perturbativo do C.C. em termos dos harmônicos esféricos é bastante conveniente para o estudo das regras de seleção na determinação dos elementos da matriz. No apêndice A, as contas algébricas são desenvolvidas com mais detalhes. Aqui apresentamos apenas as passagens intermediárias.

O potencial de uma carga q_j na posição \vec{R}_j (ver figura 2.5) no ponto \vec{r} é dado por:

$$V_j = \frac{q_j}{|\vec{R}_j - \vec{r}|} \quad (2.9)$$

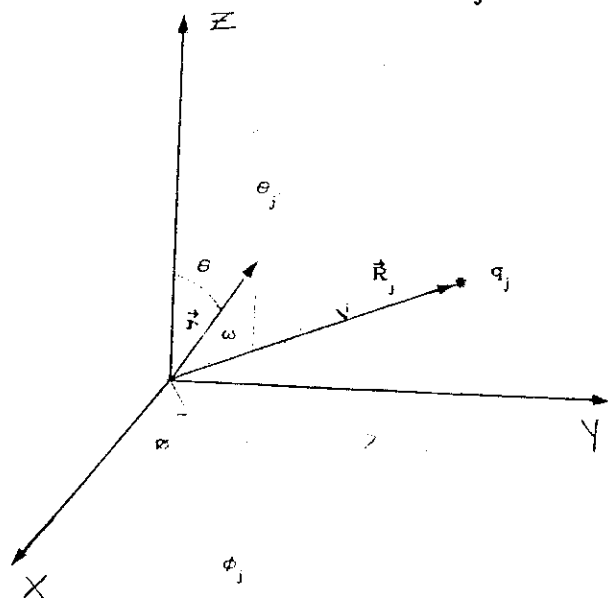


Figura 2.5. Sistema de coordenadas esféricas para representar o potencial cristalino em termos dos harmônicos esféricos $(q_j; \vec{R}_j, \theta_j, \phi_j) = (\text{carga}; \text{coordenadas dos íons vizinhos da TR localizada na origem } (\vec{r}, \theta, \phi), \text{ coordenadas de um elétron } 4f, \omega \text{ ângulo entre os vetores } \vec{r} \text{ e } \vec{R}_j).$

\vec{R}_j é a posição de um ion vizinho da TR localizada na origem do sistema. \vec{r} é a posição de um elétron 4f, ω é o ângulo entre \vec{R}_j e \vec{r} . Os ângulos esféricos de \vec{R}_j e \vec{r} são, respectivamente, (θ_j, ϕ_j) e (θ, ϕ) .

Se $R_j > r$ a expressão (2.9) pode ser escrita como:

$$V_j = q_j \sum_{n=0}^{\infty} \frac{r^n}{R_j^{n+1}} P_n^0(\cos\omega), \quad (2.10)$$

onde $P_n^0(\cos\omega)$ é o n-ésimo termo do polinômio de Legendre. Usando o teorema da adição para os harmônicos esféricos, podemos escrever (2.10) em função dos ângulos (θ_j, ϕ_j) e (θ, ϕ) .

$$V_j = q_j \sum_{n=0}^{\infty} \frac{4\pi}{(2n+1)} \frac{r^n}{R_j^{n+1}} \left[\frac{\theta_n(\cos\theta)}{\sqrt{2\pi}} \frac{\theta_n(\cos\theta_j)}{\sqrt{2\pi}} + \sum_{m=1}^n \theta_n^m(\cos\theta) \theta_n^m(\cos\theta_j) \left[\frac{\cos m\phi}{\sqrt{\pi}} \frac{\cos m\phi_j}{\sqrt{\pi}} + \frac{\sin m\phi}{\sqrt{\pi}} \frac{\sin m\phi_j}{\sqrt{\pi}} \right] \right], \quad (2.11)$$

onde:

$$\theta_n^m(\cos\theta) = \sqrt{\frac{(2n+1)(n-m)!}{2(n+m)!}} P_n^m(\cos\theta), \quad (2.12)$$

com o uso dos harmônicos tesserais definidos por:

$$Z_{nm}^c = \theta_n^m \frac{\cos m\phi}{\sqrt{\pi}} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[Y_n^{-m} + (-1)^m Y_n^m \right] \quad (2.13)$$

$$Z_{nm}^s = \theta_n^m \frac{\sin m\phi}{\sqrt{\pi}} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[Y_n^{-m} - (-1)^m Y_n^m \right] \quad (2.14)$$

$m > 0$

$$Z_{n0}^c = \frac{\theta_n}{\sqrt{2\pi}} = Y_n^0 \quad (2.15)$$

$$Z_{n0}^s = 0 \quad (2.16)$$

onde Y_n^m são os harmônicos esféricos, podemos escrever o potencial no ponto $\vec{r}(\theta, \phi)$ devido nos K primeiros vizinhos como:

$$V(r, \theta, \phi) = \sum_{j=1}^K v_j = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{\alpha} r^n \gamma_{n\alpha} Z_{n\alpha}(\theta, \phi) \quad (2.17)$$

onde

$$\gamma_{n\alpha} = \sum_{j=1}^K \frac{4\pi}{(2n+1)} q_j \frac{Z_{n\alpha}}{R_j^{n+1}}(\theta_j, \phi_j) \quad (2.18)$$

A soma em α estende-se para os termos Z_n^c e Z_n^s . O potencial eletrostático escrito dessa forma é bastante conveniente. Se os $Z_{n\alpha}$ forem expressos em coordenadas cartesianas, teremos uma correspondência imediata entre eles e os operadores equivalentes de Stevens. Pode ser notado, que a informação da distribuição dos K ions vizinhos das TR está contida na relação (2.18).

Calcularemos agora o potencial (2.17) para uma

distribuição pontual dada pela figura 2.3, isto é, temos 6 ions primeiros vizinhos localizados nos vértices de um octaedro. As coordenadas desses ions no sistema esférico (R_j, θ_j, ϕ_j) são dadas por: $(a, 0, 0)$; $(a, \pi, 0)$; $(a, \pi/2, 0)$; $(a, \pi/2, \pi)$; $(a, \pi/2, \pi/2)$ e $(a, \pi/2, 3\pi/2)$. Considerando a soma (2.17) em n até o termo de sexta ordem $n = 6$, obtem-se os seguintes $\gamma_{n\alpha}$ diferentes de zero: γ_{00} , γ_{40} , γ_{60} , γ_{44}^c e γ_{64}^c (ver Apêndice A). Nessa configuração, o potencial (2.17) adquire a seguinte forma:

$$V(r, \theta, \phi) = \gamma_{00} Z_{00}(\theta, \phi) + r^4 \gamma_{40} Z_{40}(\theta, \phi) + \quad (2.19)$$

$$+ r^6 \gamma_{60} Z_{60}(\theta, \phi) + r^4 \gamma_{44}^c (Y_4^4 + Y_4^{-4}) + r^6 \gamma_{64}^c (Y_6^{-4} + Y_6^4)$$

tendo em conta a definição dos harmônicos tesserais (2.13), (2.14), (2.15) e (2.16), podemos escrever (2.19) em termos dos harmônicos esféricos:

$$V(r, \theta, \phi) = r^4 \gamma_{40} Y_4^0 + r^6 \gamma_{60} Y_6^0 + \quad (2.20)$$

$$+ \frac{r^4}{\sqrt{2}} \gamma_{44}^c (Y_4^4 + Y_4^{-4}) + \frac{r^6}{\sqrt{2}} \gamma_{64}^c (Y_6^{-4} + Y_6^4)$$

Podemos notar que só existem termos de quarta e sexta ordem no potencial. O termo $\gamma_{00} Z_{00}(\theta, \phi) = \frac{6}{a} q$ foi cortado, pois esse termo, constante, no potencial contribui apenas como uma referência nos níveis de energia.

Para o cálculo do potencial das outras duas configurações, carga pontuais nos vértices de um cubo e de um tetraédro, devemos proceder da mesma maneira. A energia do

campo cristalino no ponto (r, θ, ϕ) tem a mesma forma. O que muda são os dois parâmetros de campo cristalino que caracterizam uma simetria cúbica. Esses parâmetros são os coeficientes dos termos de quarta e sexta ordem na energia. Abaixo escrevemos a energia do campo cristalino para as configurações estudadas. No quadro 2.2 são dados os parâmetros do campo cristalino.

$$W_c = D_4 \left\{ Y_4^0(\theta, \phi) + \left(\frac{5}{14} \right)^{1/2} \left[Y_4^4(\theta, \phi) + Y_4^{-4}(\theta, \phi) \right] \right\} + \quad (2.21)$$

$$+ D_6 \left\{ Y_6^0(\theta, \phi) - \left(\frac{7}{2} \right)^{1/2} \left[Y_6^4(\theta, \phi) + Y_6^{-4}(\theta, \phi) \right] \right\} .$$

QUADRO 2.2

Coordenação	D_4	D_6
8	$-\frac{56}{27} \sqrt{\pi} \frac{qq'r^4}{d^5}$	$\frac{32}{9} \left(\frac{\pi}{13} \right)^{1/2} \frac{qq'r^6}{d^7}$
6	$\frac{7}{3} \sqrt{\pi} \frac{qq'r^4}{d^5}$	$\frac{3}{2} \left(\frac{\pi}{13} \right)^{1/2} \frac{qq'r^6}{d^7}$
4	$-\frac{28}{27} \sqrt{\pi} \frac{qq'r^4}{d^5}$	$\frac{16}{9} \left(\frac{\pi}{13} \right)^{1/2} \frac{qq'r^6}{d^7}$

Parâmetros de 4ª e 6ª ordem do campo cristalino. d é a distância entre um íon de TR e seu primeiro vizinho. q e q' são as cargas dos íons e do elétron $4f$ da TR. r é o raio do elétron.

No quadro 2.2., d é a distância do ion primeiro vizinho a TR na origem do sistema, q e q' são as cargas do ion e do elétron $4f$ e r é o raio do elétron $4f$.

2.5 - ELEMENTOS DE MATRIZ DO POTENCIAL CRISTALINO PERTURBATIVO E REGRAS QUE LIMITAM A EXISTÊNCIA DOS ELEMENTOS DE MATRIZ

Para o cálculo em 1ª ordem, da perturbação do c.c. No estado $4f$, devemos obter os elementos de matriz:

$$\langle \psi_{4f} | W_c | \psi_{4f} \rangle \quad (2.22)$$

onde ψ_{4f} é a função de onda dos elétrons $4f$. A função ψ_{4f} pode ser representada em termos das funções de ondas atômicas dos elétrons $4f$ na forma do determinante de Slater.

$$\psi_{4f} = \frac{1}{\sqrt{N}} \begin{vmatrix} \phi_1(r_1) & \phi_1(r_2) & \dots & \phi_1(r_n) \\ \phi_2(r_1) & \phi_2(r_2) & \dots & \phi_2(r_n) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_N(r_1) & \phi_N(r_2) & \dots & \phi_N(r_n) \end{vmatrix} \quad (2.23)$$

Tendo em conta o desenvolvimento de W_c em termos dos harmônicos esféricos (2.20), a relação (2.22) apresentará termos, a menos de c^{les} multiplicativas como:

$$\int \psi_{4f}^* \left[r^n Y_n^m \right]_i \psi_{4f} dv = \tag{2.24}$$

$$= \langle r^n \rangle \int_0^\pi \int_0^{2\pi} Y_{l'}^{*m'}(\theta, \phi) Y_n^m(\theta_i, \phi_i) Y_{l''}^{m''}(\theta, \phi) \sin\theta d\theta d\phi$$

onde

$$\langle r^n \rangle = \int r_i^n |R_{4f}(r_i)|^2 r_i^2 dr_i$$

A relação (2.24) estabelece três critérios para a existência do elemento de matriz:

1º Critério: Todos os termos com $n > 2l$ anulam-se. Para o caso das T.R. temos $l = 3 \Rightarrow n_{\max} = 6$, isto é, o termo de maior ordem no Hamiltoniano é de sexta ordem.

2º Critério: O operador $Y_n^m(\theta_i, \phi_i)$ apresenta elementos de matriz diferente de zero quando $l + l' + n = n_0$ par. Assim, dentro de uma mesma configuração ($l' = l''$) o Hamiltoniano não apresenta termos ímpares.

3º Critério: O operador $Y_n^m(\theta_i, \phi_i)$ tem elementos de matriz diferentes de zero, também, na condição $m = |m' - m''|$.

No caso de mais de um elétron 4f, o cálculo direto dos elementos de matriz usando o desenvolvimento total da função de onda é muito exaustivo. Stevens (1952) mostrou que os elementos de matriz das funções angulares são proporcionais aos obtidos com a atuação dos operadores equivalentes nas componentes do momento angular total. Esse método será

apresentado na próxima seção.

2.6 - MÉTODO DOS OPERADORES EQUIVALENTES DE STEVENS

O método dos operadores equivalentes desenvolvido por Stevens [13], dentro de suas limitações, é o mais conveniente para o cálculo dos elementos da matriz do Hamiltoniano do campo cristalino. A vantagem desse método consiste em utilizarmos diretamente o estado $|LSJJ_z\rangle$ do nível 4f incompleto para o cálculo do elemento da matriz. O estado fundamental não perturbado $|LSJJ_z\rangle$ do ion da TR é dado pela regra de Hund conforme foi visto no capítulo 1.

O operador Hamiltoniano, do campo cristalino, que provoca a perturbação no estado $|LSJJ_z\rangle$ é obtido pela regra usual: $x \rightarrow x_{op}$, $y \rightarrow y_{op}$, $z \rightarrow z_{op}$ na energia potencial do campo cristalino dada em (2.2).

$$H_{cc} = W_c = -e \sum_i V(x_i, y_i, z_i) . \quad (2.25)$$

A soma em i estende-se sobre os elétrons 4f.

Se $f(x,y,z)$ for um termo da energia potencial em coordenadas cartesianas, então para encontrarmos o operador equivalente desses termos $\sum_i f(x_i, y_i, z_i)$, como aparecem em H_{cc} , devemos trocar x, y, z por J_x, J_y e J_z respectivamente, e fazer a simetrização para dar conta da não comutatividade dos operadores do momento angular. Damos abaixo alguns exemplos

simples.

$$\sum_i (3z_i^2 - r_i^2) \equiv \alpha_J \langle r^2 \rangle [3J_z^2 - J(J+1)] = \alpha_J \langle r^2 \rangle 0_2^0 \quad (2.26a)$$

$$\sum_i (x_i^2 - y_i^2) \equiv \alpha_J \langle r^2 \rangle [J_x^2 - J_y^2] = \alpha_J \langle r^2 \rangle 0_2^2 \quad (2.26b)$$

$$\sum_i x_i y_i \equiv \alpha_J \langle r^2 \rangle [(J_x J_y + J_y J_x)/2] \quad (2.26c)$$

$$\sum_i (x_i^4 - 6x_i^2 y_i^2 + y_i^4) = \sum_i \{ [(x_i + iy_i)^2 + (x_i - iy_i)^2] / 2 \} \equiv \quad (2.26)$$

$$\equiv \beta_J \langle r^4 \rangle [J_+^4 + J_-^4] = \beta_J \langle r^4 \rangle 0_4^4$$

Essas equivalências querem dizer o seguinte: Os elementos de matriz, por exemplo, $\sum_i (3z_i^2 - r_i^2)$ calculados na base $|\text{LSJJ}_z\rangle$ são iguais a aqueles $\alpha_J \langle r^2 \rangle 0_2^0$ calculados entre a parte orbital das funções de onda, isto é,

$$\langle \text{LSJJ}'_z | \sum_i (3z_i^2 - r_i^2) | \text{LSJJ}_z \rangle \equiv \alpha_J \langle r^2 \rangle \cdot \quad (2.27)$$

$$\cdot \langle \text{LSJJ}'_z | 3J_z^2 - J(J+1) | \text{LSJJ}_z \rangle .$$

Os fatores α_J e β_J são constantes numéricas. Essas constantes dependem de l (número quântico do orbital) e de n' (número de elétrons no orbital). Os fatores α_J , β_J e γ_J aparecem multiplicando os termos de segunda, quarta e sexta ordem na energia potencial, respectivamente. Esses fatores,

para ion de TR, estão tabelados [12]. Na prática, os fatores α_j , β_j e γ_j são incorporados dentro dos valores $\langle r^2 \rangle$, $\langle r^4 \rangle$ e $\langle r^6 \rangle$ respectivamente no Hamiltoniano, e deixados como parâmetros de ajuste (parâmetros do campo cristalino).

Para fazermos uso dos operadores equivalentes, cujos elementos da matriz estão tabelados [12], é definida a função $f_{n\alpha}(x,y,z)$ que se relaciona com os harmônicos tesserais $Z_{n\alpha}$ por:

$$Z_{n\alpha} = (\text{const}) \cdot \left[\frac{f_{n\alpha}}{r^n} \right] \quad (2.28)$$

As funções $[f_{nm}/r^n]$ são aquelas que aparecem dentro dos colchetes na tabela dos harmônicos tesserais dada no Apêndice B. Dessa forma, temos a correspondência direta

$$\sum_i f_{nm}(x_i, y_i, z_i) = \theta_n \langle r^n \rangle \theta_n^m \quad (2.29)$$

onde $\theta_2 = \alpha_j$, $\theta_4 = \beta_j$ e $\theta_6 = \gamma_j$.

Como exemplo, vamos escrever a energia potencial (2.21) em termos dos operadores de Stevens. Tendo em conta as relações (2.13) e (2.15), podemos reescrever (2.21) em termos dos tesserais.

$$H_c = \sum_i \left\{ D_4 \left[Z_{40} + \left(\frac{5}{7} \right)^{1/2} Z_{44}^c \right] + D_6 \left[Z_{60} - 7^{1/2} Z_{64}^c \right] \right\} \quad (2.30)$$

chamando $D'_4 = D_4/r^4$ e $D'_6 = D_6/r^6$ e tendo em conta as relações (2.28) e (2.29), obtemos:

$$H_c = \frac{3}{16\sqrt{\pi}} D'_4 \beta_J \langle r^4 \rangle [O_4^0 + 5O_4^4] + \frac{1}{32} \left(\frac{13}{\pi} \right)^{1/2} D'_6 \gamma_J \langle r^6 \rangle [O_6^0 - 21O_6^4] \quad (2.31)$$

ou

$$H_{cc} = B_4 [O_4^0 + 5O_4^4] + B_6 [O_6^0 - 21O_6^4] \quad (2.32)$$

onde B_4 e B_6 são os coeficientes dos termos de quarta e sexta ordem nos operadores de Stevens. Esses coeficientes são conhecidos na literatura como parâmetros do campo cristalino para simetria cúbica. Em geral esses parâmetros são obtidos da experiência. Na próxima seção vamos escrever o Hamiltoniano do campo cristalino (2.32) na notação de L-L-W.

2.7 - HAMILTONIANO DE CAMPO CRISTALINO NA NOTAÇÃO DE LEA-LEASK-WOLF [30]

Para um dado valor de J (momento angular total) teremos uma matriz O_r^m de ordem $(2J + 1) \times (2J + 1)$. Essas matrizes possuem fatores comuns. Para os termos de quarta e sexta ordem temos os fatores F_4 e F_6 respectivamente.

O Hamiltoniano do campo cristalino cúbico (2.32) pode ser escrito como:

$$H_{cc} = B_4 F_4 \frac{O_4}{F_4} + B_6 F_6 \frac{O_6}{F_6} \quad (2.33)$$

onde:

$$O_4 = O_4^0 + 50 F_4 \quad (2.34)$$

$$O_6 = O_6^0 - 210 F_6 \quad (2.35)$$

Com a motivação de escrever o Hamiltoniano acima (2.33) em função das contribuições dos termos de quarta e sexta ordem, escrevemos:

$$B_4 F_4 = WX \quad (2.36)$$

$$B_6 F_6 = W(1 - |x|) \quad (2.37)$$

onde $-1 < x < 1$.

Assim, temos:

$$E_{\text{cr}} = W \left[X \left(\frac{O_4}{F_4} \right) + (1 - |x|) \left(\frac{O_6}{F_6} \right) \right] \quad (2.38)$$

Essa maneira de escrever o Hamiltoniano de campo cristalino é conhecida como notação de L-L-W. Nessa notação os parâmetros de campo cristalino são X e W. X dá o peso do termo de quarta ordem em relação ao peso $(1 - |x|)$ de sexta ordem e W dá a escala de energia. Na figura 2.6 é mostrado o diagrama de L-L-W para Pr^{+3} numa simetria cúbica. Para Pr^{+3} , temos $J = 4$, $F_4 = 60$ e $F_6 = 1260$. Podemos notar que na variação de x os autovetores mudam de ordem mas são sempre os mesmos. Isto ocorre porque para $J = 4$ os autovetores dos termos de quarta e sexta ordem são os mesmos, isto é, não dependem de x.

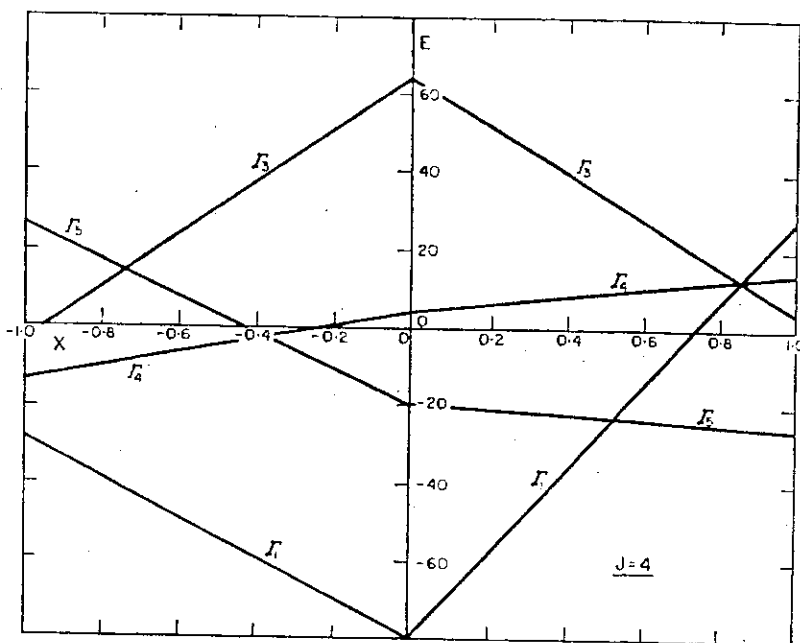


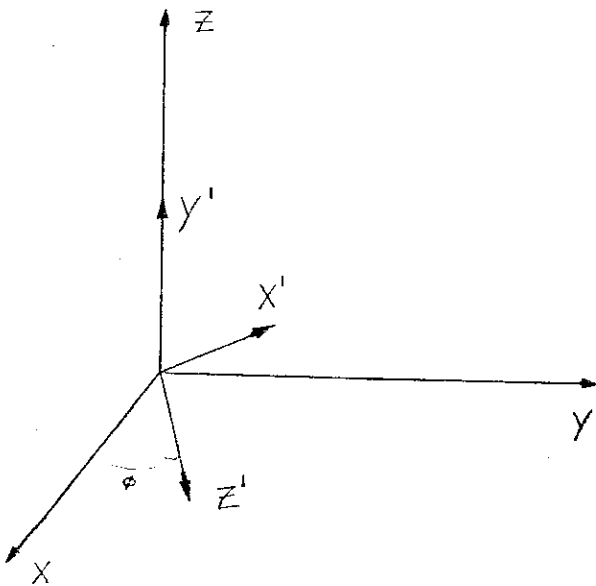
Figura 2.6. Diagrama de L-L-W para o Pr^{+3} em simetria cúbica.

2.8 - TRANSFORMAÇÃO DOS OPERADORES DE STEVENS NA ROTAÇÃO

Na seção anterior foi descrito o método dos operadores equivalentes na representação do potencial do campo cristalino. Esse potencial foi construído num sistema de referência apropriado com a simetria das cargas pontuais. Se estivermos interessado na descrição desse potencial num outro sistema de referência devemos analisar como se transformam os operadores equivalentes. É conveniente, para esse estudo, escrevermos o potencial cristalino em termos dos harmônicos esféricos (primeiro passo), para isso usamos as relações (2.17) e as definições dos harmônicos tesserais (2.13), (2.14), (2.15) e (2.16). Em seguida fazemos a transformação nos harmônicos esféricos (segundo passo).

$$Y_n^m(\theta', \phi') = \sum_{m'=-n}^n Y_n^{m'} D_{m'm}^n(\alpha, \beta, \gamma) \quad (2.39)$$

onde θ' e ϕ' são os ângulos esféricos do novo eixo z' , com relação aos eixos originais xyz . α , β e γ são os ângulos de Euler que definem a rotação do novo sistema de eixos. Os ângulos α e β coincidem com os ângulos esféricos $\alpha = \phi$, $\beta = \theta$. $D_{m'm}^n(\alpha, \beta, \gamma)$ é a matriz de transformação. O último passo consiste em fazermos a volta, isto é, transformamos os harmônicos esféricos em operadores equivalentes de Stevens. No Apêndice C mostramos a dedução da relação (2.39) e uma aplicação. Abaixo é mostrada uma transformação nos operadores O_2^0 e O_2^2 para um novo sistema de coordenadas.



$$\begin{array}{l} \text{Ângulos} \\ \text{de} \\ \text{Euler} \end{array} \left\{ \begin{array}{l} \alpha = \phi \\ \beta = \pi/2 \\ \gamma = \pi/2 \end{array} \right.$$

Figura 2.7. Rotação dos eixos do campo cristalino.

No sistema xyz

No sistema x'y'z'

$$O_2^0 \longrightarrow -\frac{1}{2} O_2^0 - \frac{3}{2} O_2^2$$

$$O_2^2 \longrightarrow \frac{1}{2} \left(O_2^0 - O_2^2 \right) \cos 2\phi - 2i O_2^1 \operatorname{sen} 2\phi$$

CAPÍTULO 3

MÉTODOS PARA DETERMINAÇÃO DOS NÍVEIS DO CAMPO CRISTALINO

3.1 - INTRODUÇÃO

Como já foi visto, um átomo isolado de terra-rara apresenta o seu nível 4f incompleto. O estado fundamental desse nível, isto é, o momento angular total J e o fator de Lande g , obtidos pelas regras de Hund, são fortemente influenciados em presença dos átomos vizinhos num intermetálico. Os efeitos resultante sobre o átomo de terra-rara devido ao campo cristalino dos seus vizinhos são basicamente: provocar uma redução parcial no momento magnético saturado, e o desdobramento parcial dos $2J + 1$ estados degenerados. A redistribuição dos $2J + 1$ níveis vai influenciar fortemente as propriedades da termodinâmica estatística desse material (condutividade, magnetização, calor específico, susceptibilidade etc.).

Nesse capítulo vamos descrever, sucintamente, alguns métodos experimentais para a obtenção dos níveis do campo cristalino em metais.

3.2 - CALOR ESPECÍFICO

Uma maneira indireta de determinar os níveis do campo cristalino é tirada pela medida do calor específico. Os diferentes níveis aparecem na contribuição do tipo Scholtky C_{sch} . Esta contribuição é obtida subtraindo-se do calor específico total a partir do calor específico eletrônico, e do calor específico da rede. Esse último, em geral, é subtraído conhecendo-se o calor específico de um sistema não magnético isoestrutural. Por mol de ions de terras-raras, o calor específico é dado por:

$$C_{sch} = R_0 Z^{-2} \left\{ Z \sum_i \beta E_i^2 \exp(-\beta E_i) - \sum_i \beta E_i \exp(-\beta E_i)^2 \right\}, \quad (3.1)$$

onde a soma é feita sobre todos $(2J + 1)$ estados do campo cristalino que podem, ainda, ser degenerados. A energia é denotada por E_i e $\beta = (K_B T)^{-1}$, onde K_B é a constante de Boltzmann e T a temperatura absoluta. Z é a função de partição $Z = \sum_i \exp(-\beta E_i)$, e R_0 é a constante dos gases. Um exemplo típico é mostrado na figura 3.1. Esse método tem sido aplicado em sistemas concentrados, assim como em pseudobinários [16]. As limitações desse método estão ligadas às interações *spin-phonon* e o efeito de troca entre os ions de terras-raras que distorcem a contribuição tipo Scholtky do calor específico.

Na figura 3.1 é mostrado um ajuste para a determinação dos parâmetros W e X do campo cristalino. W é um fator de escala de energia, e X determina a razão entre o termo

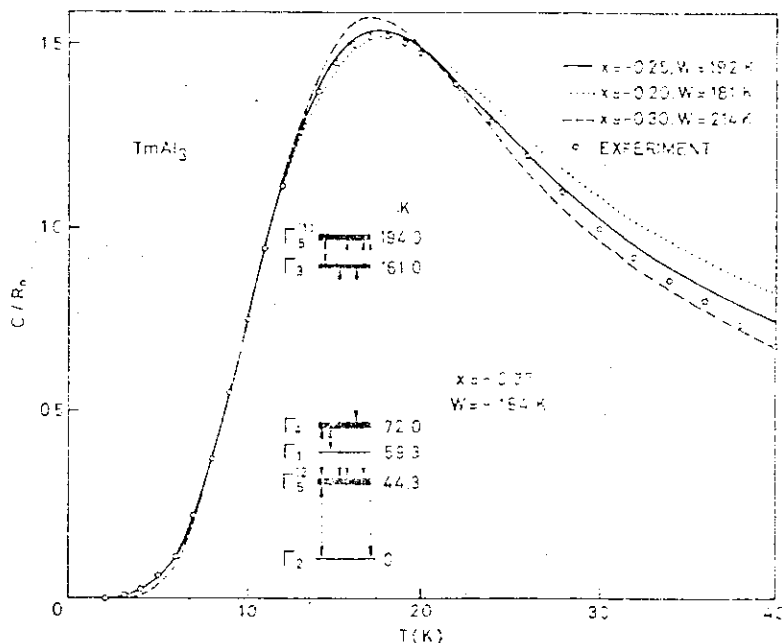


Figura 3.1. Ajuste do calor específico do $TmAl_3$ para determinação dos parâmetros X e W do campo cristalino

de quarta e sexta ordem na Hamiltoniana de campo cristalino para um sistema cúbico, seguindo a notação de Lea, Leask e Wolf (LLW).

$$H = W \left[X \begin{pmatrix} 0^2 + 50^4 \\ F_4 \end{pmatrix} + (1-X) \begin{pmatrix} 0^0 - 210^6 \\ F_6 \end{pmatrix} \right]. \quad (3.2)$$

Os autovalores de (3.2) E_i estão tabelados em função de X nos diagramas de LLW, assim como os fatores F_4 e F_6 , que dependem apenas de J. O ajuste é feito entrando com os autovalores de (3.2) na relação (3.1) para o calor específico teórico. Em seguida, busca-se um ajuste com os resultados

experimentais.

3.3 - MEDIDAS DE SUSCEPTIBILIDADE

Informações sobre os níveis do campo cristalino podem também ser obtidas pela medida da susceptibilidade de Van Vleck, em função da temperatura (Apêndice D).

$$\chi_{CF}(T) = N \mu_B^2 g^2 Z^{-1} \left\{ \sum_i \frac{|M_{ii}|^2}{k_b T} \exp(-\beta E_i) + 2 \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} \frac{|M_{ij}|^2}{E_j - E_i} \exp(-\beta E_i) \right\} \quad (3.3)$$

onde g é o fator de Lande e μ_B o magneton de Bohr. Os elementos de matriz M_{ij} são definidos como:

$$M_{ij} = \langle i | J | j \rangle, \quad (3.4)$$

onde $|j\rangle$ denota os diferentes estados do campo cristalino. J é a componente do momento angular total na direção do campo magnético. Podemos notar em (3.3) o termo de Curie resultando dos termos da diagonal da matriz (primeiro termo), e o termo de Van Vleck (segundo termo) que leva em conta a contribuição dos termos não diagonais. Em temperaturas elevadas, em relação a diferença de níveis do campo cristalino, a susceptibilidade tem o comportamento Curie-Weiss.

Se levarmos em conta uma interação de troca

isotrópica entre os ions, teremos a contribuição do campo molecular na magnetização.

$$M = \chi_{CF} (H_{ext} + nM). \quad (3.5)$$

Assim, a susceptibilidade de interação assume a seguinte forma:

$$\frac{1}{\chi} = \frac{1}{\chi_{CF}} - n, \quad (3.6)$$

onde n é a constante de campo molecular. A figura 3.2 mostra o ajuste da fórmula (3.6) com os resultados experimentais do inverso da susceptibilidade para o composto $PrIn_3$ [17].

O melhor ajuste é obtido com os seguintes parâmetros de campo cristalino: $X = -0.6 \pm 1$ e $W = 2.36K$.

O método da susceptibilidade para determinação dos parâmetros do campo cristalino, assim como o método do calor específico é limitado devido ao efeito da interação de troca entre os ions de terras-raras.

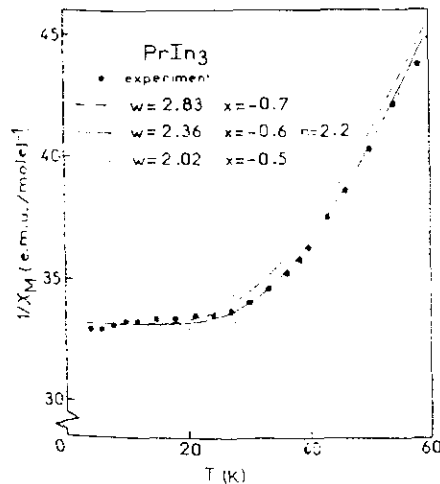


Figura 3.2. Ajuste do inverso da susceptibilidade do $PrIn_3$ para determinação dos parâmetros de cristalino X e W .

3.4 - MEDIDAS POR ESPALHAMENTO INELÁSTICO DE NEUTRONS

O método de Espalhamento Inelástico de Neutrons (EIN) em metais, para a determinação da estrutura de níveis do campo cristalino é o mais usado recentemente. O primeiro trabalho de aplicação desse método em sistemas metálicos de terras-raras foi feito por Trammel (1953) [18].

Nessa seção vamos dar uma descrição qualitativa desse método para o entendimento dos resultados finais para a construção da estrutura de níveis do campo cristalino.

Na aproximação de dipolo, a seção de choque diferencial para o espalhamento inelástico de neutron por um sistema de N terras-raras é dada pela relação:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = N \left[\frac{e^2 \gamma g^2}{2mc^2} \right]^2 f(\vec{q}) \frac{K_f}{K_i} \sum_{m,n} P_n |\langle \Gamma_m | J_{\perp} | \Gamma_n \rangle|^2 \delta \left(\frac{E_m - E_n}{h} - \omega \right) \quad (3.7)$$

onde $\gamma = 1.913$ é o momento magnético do neutron; $f(\vec{q})$ é o fator de forma magnético do ion; $P_n = (-E_n/K_B T) / \sum_n \exp(-E_n/K_B T)$ é o fator de Boltzmann do n-ésimo nível; K_i e K_f são os vetores de onda do neutro incidente e espalhado; $|\Gamma_n\rangle$ e $|\Gamma_m\rangle$ são estados pertencentes a um dado multipletto do momento angular \vec{J} ; $\vec{J}_{\perp} = \hat{q} \wedge (\hat{J} \wedge \hat{q})$ é a componente do vetor momento angular total perpendicular ao vetor espalhamento $\vec{q} = \vec{k}_f - \vec{k}_i$. Os elementos de transição de dipolo magnético $\langle \Gamma_m | J_{\perp} | \Gamma_n \rangle$ para elétrons 4f numa estrutura cúbica foram tabelados em função de X (razão entre o termo de quarta e sexta ordem dos operadores de Steven na Hamiltoniana de LLW (3.2)) por R.J. Birgeneau [19]. Num

sistema cúbico, os elementos de matriz de transição na representação $|\Gamma_n\rangle$ e $|\Gamma_m\rangle$ ficam simplificados $\langle \Gamma_n | J_z | \Gamma_m \rangle = 2\langle \Gamma_m | J_z | \Gamma_n \rangle$ [19]. A distribuição $\delta\left(\frac{E_m - E_n}{\hbar} - \omega\right)$, na prática, é substituída por uma gaussiana, ou lorentziana para levar em conta os efeitos de alargamento de linha (*broadening effects of transition lines*). Esses elementos, nos níveis de energia do campo cristalino, devem-se a diversos fatores, tais como: *spin-spin* e *spin-lattice* relaxação, etc. [20].

Como exemplo ilustrativo é mostrado na figura 3.3 o ajuste do espectro de energia do espalhamento de neutrons no $\text{Er}_{0,15}\text{Y}_{0,85}\text{Al}_2$ feito por H. Heer et al [21].

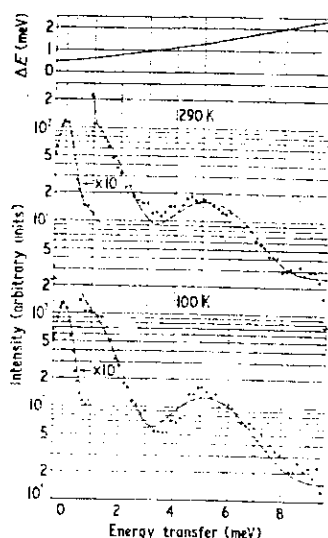


Figura 3.3. Ajuste do espectro de energia do espalhamento de neutrons do $\text{Er}_{0,15}\text{Y}_{0,85}\text{Al}_2$ na determinação dos parâmetros X e W do campo cristalino.

A linha contínua corresponde a um *best-fit* baseado no método dos mínimos-quadrados. os parâmetros de ajuste são W e X. A figura 3.4 mostra quatro pontos de melhor ajuste. A figura 3.5 mostra o diagrama de LLW para Er^{3+} . As linhas pontilhadas indicam os valores de X obtidos por ajuste.

Podemos, dessa maneira, notar que os resultados obtidos não necessariamente determinam univocamente a ordem com que aparecem os níveis do campo cristalino. É comum também, a não concordância dessa ordem com técnicas diferentes de medidas do campo cristalino. Estudos da estrutura do campo cristalino por técnica de espalhamento inelástico de neutrons em compostos RNi_2 ($R = Pr, Nd, Tb, Ho, Er$ e Tm) foram recentemente pesquisados por E.A. Goremychkin et al. [22].

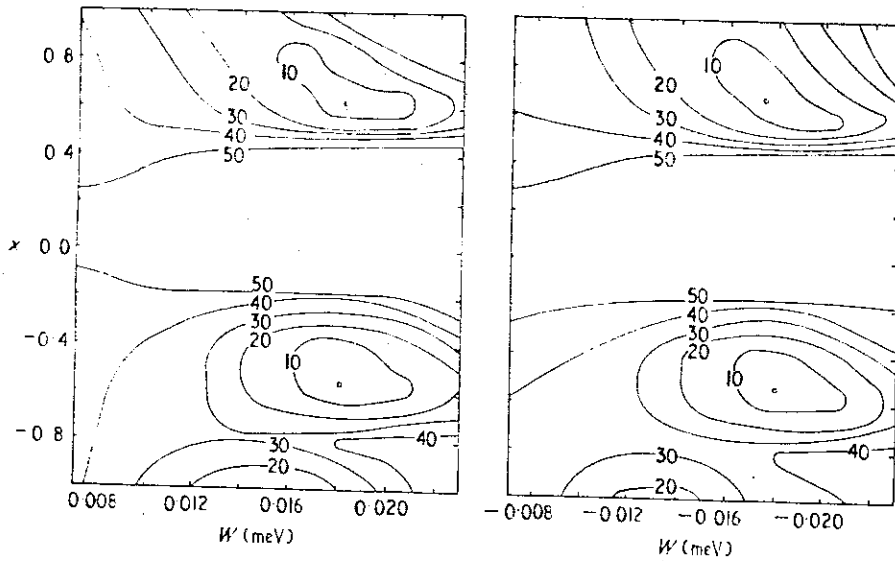


Figura 3.4. Quatro pontos (X, W) de melhor ajuste do espectro de energia da figura 3.3.

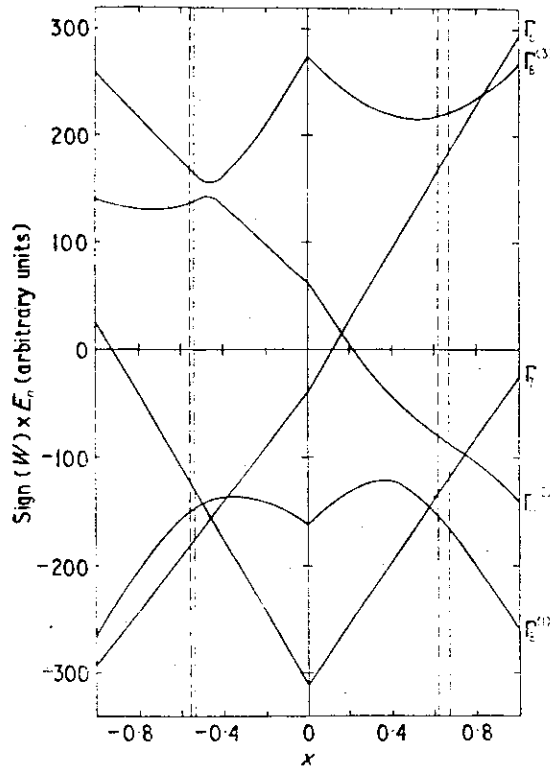


Figura 3.5.

As linhas pontilhadas indicam os quatro pontos de melhor ajuste no diagrama de L-L-W. Para $x = 0,61$ temos os estados de energia, em ordem crescente: $\Gamma_8^{(3)}$, Γ_6 , $\Gamma_8^{(2)}$, $\Gamma_8^{(1)}$.

CAPÍTULO 4

MAGNETISMO DE BANDA

4.1 - 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.

4.2 - 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

primeiro capítulo , 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 cristalino, de tal maneira que as funções de onda dos elétrons de valência se superponham. Em consequência, 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 itinerantes, 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 degenerados 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 dada 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

$$v(\vec{r}) = v(\vec{r} + \vec{R}) \quad (4.1)$$

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

$$\psi_{\mathbf{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \psi_{\mathbf{k}}(\vec{r}) \quad (4.2)$$

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

$$\varphi(\vec{r} - \vec{R}_i) = \sum_{\mathbf{k}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_i} \psi_{\mathbf{k}}(\vec{r}). \quad (4.3)$$

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:

$$H_0 = \sum_i^N t(i) + v(\vec{R}_i) \quad (4.4)$$

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:

$$\psi(1, \dots, N) = (N!)^{-1/2} \begin{vmatrix} \psi_{\mathbf{k}_1}(\vec{\mathbf{R}}_1) & \psi_{\mathbf{k}_1}(\vec{\mathbf{R}}_2) & \dots & \psi_{\mathbf{k}_1}(\vec{\mathbf{R}}_N) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \psi_{\mathbf{k}_N}(\vec{\mathbf{R}}_1) & \psi_{\mathbf{k}_N}(\vec{\mathbf{R}}_2) & \dots & \psi_{\mathbf{k}_N}(\vec{\mathbf{R}}_N) \end{vmatrix} \quad (4.5)$$

Na representação de número de ocupação o Hamiltoniano cristalino fica:

$$\hat{H}_0 = \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \epsilon_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} \quad (\text{Bloch}) \quad (4.6)$$

onde $\epsilon_{\mathbf{k}}$ é o autovalor de H_0 :

$$H_0 \psi_{\mathbf{k}} = \epsilon_{\mathbf{k}} \psi_{\mathbf{k}} \quad (4.7)$$

Na base de Wannier, H_0 toma a forma:

$$\hat{H}_0 = \sum_{i,j,\sigma} \langle i|T|j \rangle c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} \quad (\text{Wannier}) \quad (4.8)$$

onde c_i^\dagger 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 $\epsilon_{\mathbf{k}}$ é dada por:

$$\langle i|T|j \rangle = N^{-1} \sum_{\mathbf{k}} \epsilon_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k} \cdot (\vec{\mathbf{R}}_i - \vec{\mathbf{R}}_j)} \quad (4.9)$$

Essa relação deriva das relações entre os $c_{i\sigma}$ ($c_{i\sigma}^\dagger$) e $c_{k\sigma}$ ($c_{k\sigma}^\dagger$):

$$c_{k\sigma} = N^{-1/2} \sum_i e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_i} c_i, \quad c_{k\sigma}^\dagger = N^{-1/2} \sum_i e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_i} c_i^\dagger. \quad (4.10)$$

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:

$$H_{\text{mag}} = -2\mu_B h \sum_{\mathbf{k}} S_{\mathbf{k}}^z \quad (4.11)$$

e na de Wannier:

$$H_{\text{mag}} = -2\mu_B h \sum_i S_i^z \quad (4.12)$$

onde:

$$S_i^z = \frac{1}{2} \left(c_{i\uparrow}^\dagger c_{i\uparrow} - c_{i\downarrow}^\dagger c_{i\downarrow} \right) \quad (4.13)$$

$$S_{\mathbf{k}}^z = \frac{1}{2} \left(c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{\mathbf{k}\uparrow} - c_{\mathbf{k}\downarrow}^\dagger c_{\mathbf{k}\downarrow} \right)$$

A equivalência de (4.11) e (4.12) é feita através de (4.10). As expressões (4.11) e (4.12) enfatizam os aspectos itinerantes e localizados das representações de Bloch e Wannier.

Acrescentando no Hamiltoniano (4.6) a parte magnética (4.11) vem:

$$H_0 = \sum_{K\sigma} \epsilon_K c_{K\sigma}^\dagger c_{K\sigma} - 2\mu_B h \sum_K s_K^z \quad (4.14)$$

Usando (4.13) em (4.14):

$$H_0 = \sum_{K\sigma} \epsilon_{K\sigma} c_{K\sigma}^\dagger c_{K\sigma}, \quad (4.15)$$

onde:

$$\epsilon_{K\sigma} = \epsilon_K - \mu_B h \sigma. \quad (4.16)$$

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 .

$$\langle c_{K\sigma}^\dagger c_{K\sigma} \rangle = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_{K\sigma} - \mu)} + 1} \quad (4.17)$$

e

$$N_\sigma = \sum_K \langle c_{K\sigma}^\dagger c_{K\sigma} \rangle = \int \frac{n_\sigma(\epsilon) d\epsilon}{e^{\beta(\epsilon_{K\sigma} - \mu)} + 1} \quad (4.18)$$

onde

$$n_{\sigma}(e) = \sum_{\mathbf{k}} \delta (e - \epsilon_{\mathbf{k}\sigma}) , \quad (4.19)$$

$n_{\sigma}(e)$ 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.

4.1 - METAIS NORMAIS, NOBRES E DE TRANSIÇÃO

A figura 4.1 representa esquematicamente as relações $\epsilon_{\mathbf{k}}$ versus \mathbf{K} e as correspondentes densidades de estado para estes três tipos de metais.

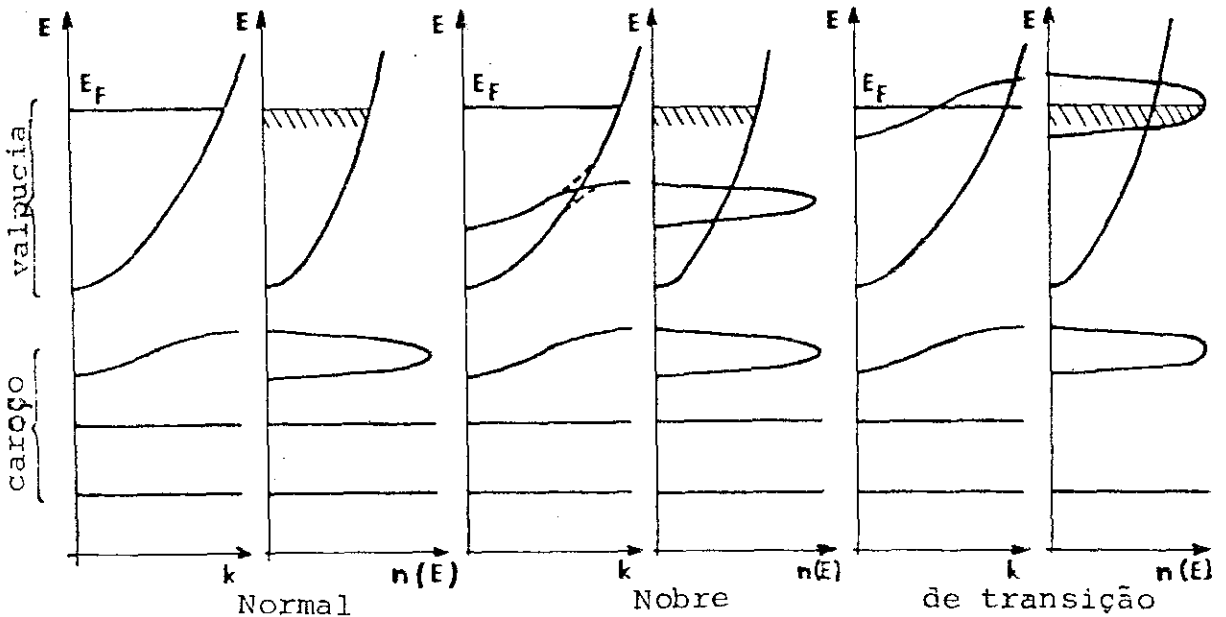


Figura 4.1. Comparação entre metais: normal, nobre e de transição [23].

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.

4.4 - EQUAÇÕES DE ESTADO MAGNÉTICAS PARA ELÉTRONS DE CONDUÇÃO

Substituindo $\epsilon_{k\sigma}$ de (4.16), que leva em consideração o spin da expressão (4.18), ficamos com:

$$N_{\sigma} = \int \frac{\eta_{\sigma}(\epsilon_{k\sigma} + \mu_B h)}{e^{\beta(\epsilon_{k\sigma} - \mu)} + 1} d\epsilon_{k\sigma} \quad (4.20)$$

Fazendo uma mudança de variável e tendo em conta que:

$$\gamma N \mu_B 2 \langle S^z \rangle = \mu_B (N_{\uparrow} - N_{\downarrow}), \quad (4.21)$$

$$\gamma N = N_{\uparrow} + N_{\downarrow}, \quad (4.22)$$

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.

$$\int \frac{\eta(\epsilon)d\epsilon}{e^{\beta(\epsilon-\mu_B h-\mu)}+1} = \int \frac{\eta(\epsilon)d\epsilon}{e^{\beta(\epsilon+\mu_B h-\mu)}+1} = \begin{bmatrix} 2\gamma N \langle s^z \rangle \\ \gamma N \end{bmatrix} \quad (4.23a)$$

$$(4.23b)$$

As equações (4.23a) e (4.23b) 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 $\eta(\epsilon)$ teríamos que resolver numericamente esse sistema de equações integrais. Na próxima seção faremos um estudo detalhado dessas equações para o caso de uma densidade de estados retangular. As equações (4.23a) e (4.23b) podem ser derivadas através da energia livre da física estatística.

4.5 - ESTUDO PARA UMA DENSIDADE RETANGULAR

Apresentaremos um estudo do comportamento magnético para uma densidade de estados retangular. Alguns resultados deste estudo serão usados posteriormente para descrevermos o acoplamento do magnetismo de banda com o magnetismo localizado (ver capítulo 6). A forma retangular da densidade de estados pode ser interpretada como uma média feita em cima de uma densidade real apropriada.

$$\eta(\epsilon) = \begin{cases} \frac{N}{4\epsilon_0} & 0 < \epsilon < 2\epsilon_0 \\ 0 & \epsilon > 2\epsilon_0 \text{ e } \epsilon < 0 \end{cases} \quad (4.24)$$

onde $2\varepsilon_0$ é a largura da banda.

Usando (4.23a) e (4.23b) para esta densidade vem:

$$\frac{N}{4\varepsilon_0} \int_0^{2\varepsilon_0} \frac{d\varepsilon}{e^{\beta(\varepsilon - \mu_B h - \mu)} + 1} \mp \frac{N}{4\varepsilon_0} \int_0^{2\varepsilon_0} \frac{\eta(\varepsilon) d\varepsilon}{e^{\beta(\varepsilon + \mu_B h - \mu)} + 1} = \begin{pmatrix} 2\gamma N \langle s^z \rangle \\ \gamma N \end{pmatrix} \quad (4.25a)$$

$$(4.25b)$$

Fazendo uma mudança de variável nas integrais acima, temos:

$$\int_{-\beta(\mu + \mu_B h)}^{2\beta\varepsilon_0 - \beta(\mu + \mu_B h)} \frac{d\zeta}{e^{\zeta} + 1} \int_{-\beta(\mu - \mu_B h)}^{2\beta\varepsilon_0 - \beta(\mu - \mu_B h)} \frac{d\zeta}{e^{\zeta} + 1} = \begin{pmatrix} 8\gamma\varepsilon_0\beta \langle s^z \rangle \\ 4\gamma\varepsilon_0\beta \end{pmatrix}$$

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

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

$$e^{2h\mu_B\beta} = \left[\frac{e^{2\gamma\varepsilon_0\beta} - e^{-4\gamma\varepsilon_0\beta \langle s^z \rangle}}{e^{2\gamma\varepsilon_0\beta} - e^{4\gamma\varepsilon_0\beta \langle s^z \rangle}} \right] \quad (4.26)$$

$$\cdot \left[\frac{e^{-2\varepsilon_0\beta(1-\gamma)} - e^{-4\gamma\varepsilon_0\beta \langle s^z \rangle}}{e^{-2\gamma\varepsilon_0\beta(1-\gamma)} - e^{-4\gamma\varepsilon_0\beta \langle s^z \rangle}} \right]$$

$$e^{2h\mu_B\beta} = \left[\frac{e^{2\gamma\varepsilon_0\beta} - e^{-4\gamma\varepsilon_0\beta \langle s^z \rangle}}{e^{-2\varepsilon_0\beta(1-\gamma)} - e^{4\gamma\varepsilon_0\beta \langle s^z \rangle}} \right] \quad (4.27)$$

$$\cdot \left[\frac{e^{2\gamma\varepsilon_0\beta} - e^{4\gamma\varepsilon_0\beta \langle s^z \rangle}}{e^{-2\varepsilon_0\beta(1-\gamma)} - e^{-4\gamma\varepsilon_0\beta \langle s^z \rangle}} \right]$$

A equação (4.26) permite calcularmos $\langle s^z \rangle$ em função de $\mu_B h / \epsilon_0$, fixando $\epsilon_0 \beta$ e γ . Entrando na equação (4.27) com $\epsilon_0 \beta$ e γ e o correspondente $\langle s^z \rangle$, podemos determinar μ em função de $\mu_B h / \epsilon_0$.

4.6 - MAGNETIZAÇÃO A $T = 0$ PARA BANDA RETANGULAR

A magnetização $\langle s^z \rangle$ máxima (à $T = 0$) está vinculada à fração do número de elétrons N . Dividindo (4.23a) por (4.23b):

$$2\langle s^z \rangle = \frac{N_{\uparrow} - N_{\downarrow}}{N_{\uparrow} + N_{\downarrow}} \quad (4.28)$$

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 (4.28) temos:

$$\langle s^z \rangle_{\max} = \frac{1}{2} \quad 0 < \gamma \leq 0,5 \quad (4.29)$$

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 (figura 4.2).

$$\langle s^z \rangle_{\max} = \frac{(1-\gamma)}{2\gamma} \quad 0,5 \leq \gamma < 1 \quad (4.30)$$

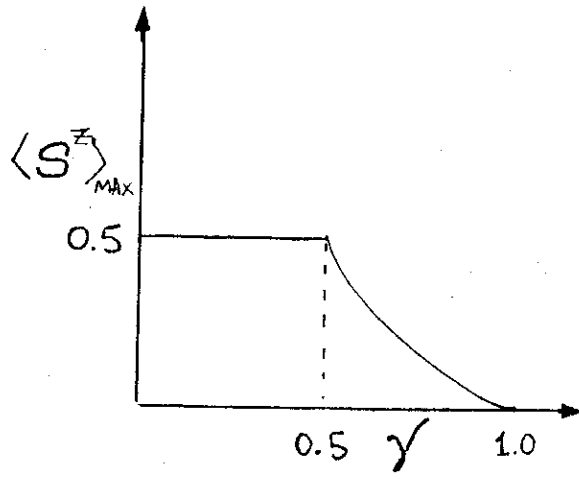


Figura 4.2. Dependência da magnetização eletrônica com γ para $T = 0$.

CAPÍTULO 5

INTERAÇÃO DE TROCA

5.1 - INTRODUÇÃO

A energia da interação de troca, que contribui na energia de interação de um sistema de elétrons tem como origem o Princípio de Pauli. Esse princípio estabelece, em última análise, uma representação antissimétrica para a função de onda de um sistema de elétrons. O efeito do aparecimento da energia de troca pode ser obtido do produto das funções de onda, desde que o termo da interação de troca seja incorporado na interação Coulombiana. Esse efeito foi descoberto simultaneamente e independentemente por Dirac e Heisenberg em 1926.

Este capítulo está dividido em quatro seções. Na segunda seção, fazendo uso da segunda quantização, determinaremos o Hamiltoniano de troca. Na terceira seção, obteremos a magnetização dos elétrons de condução levando em conta a interação de troca com os íons localizados. Para isso, será feita uma aproximação de primeira ordem na função de Green de Bogolybov [24,25]. Na quarta seção será discutido o efeito da troca efetiva entre os íons localizados na aproximação de campo molecular.

5.2 - HAMILTONIANO DE TROCA

Vamos considerar N elétrons localizados em N sítios de uma rede. O Hamiltoniano para esse sistema pode ser escrito como:

$$H = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} - \sum_{i,\alpha} \frac{Ze^2}{(|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|)} + \frac{1}{2} \sum_{ij} \frac{e^2}{(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|)} \quad (5.1)$$

O primeiro termo dá a energia cinética dos elétrons, o segundo termo deve-se a interação Coulombiana entre os núcleos localizados em \vec{R}_α com os elétrons. O último termo dá a interação Coulombiana entre os elétrons. É nesse último termo (V) que vamos focalizar a nossa atenção.

Por conveniência, vamos escrever o potencial V no espaço do número de ocupação. As "regras" para a representação de potencial de dois corpos no espaço do número de ocupação é dada no apêndice (E).

$$\hat{V} = \frac{1}{2} \sum_{\substack{\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4 \\ n_1, n_2, n_3, n_4 \\ \sigma_1, \sigma_2}} J_{\alpha_1 n_1; \alpha_2 n_2}^{\alpha_3 n_3; \alpha_4 n_4} c_{n_1 \sigma_1}^\dagger(\vec{R}_{\alpha_1}) c_{n_2 \sigma_2}^\dagger(\vec{R}_{\alpha_2}) c_{n_3 \sigma_3}(\vec{R}_{\alpha_3}) c_{n_4 \sigma_4}(\vec{R}_{\alpha_4}) \quad (5.2)$$

onde

$$J_{\alpha_1 n_1; \alpha_2 n_2}^{\alpha_3 n_3; \alpha_4 n_4} = \langle \alpha_1 n_1; \alpha_2 n_2 | V | \alpha_3 n_3; \alpha_4 n_4 \rangle \quad (5.3)$$

e $C_{n\sigma}(\vec{R}_\alpha)$ é o operador aniquilação. $C_{n\sigma}^\dagger(\vec{R}_\alpha)$ aniquila um elétron no orbital n com spin σ no sítio α . Vamos restringir a soma na relação (5.2) para: $\alpha_3 = \alpha_1$ e $\alpha_4 = \alpha_2$ ou $\alpha_3 = \alpha_2$ e $\alpha_4 = \alpha_1$. Isso reflete o fato de que as funções de onda dos elétrons atômicos são bem localizados (funções de Wannier). Consideraremos também na soma (5.2) apenas os termos em que $n_3 = n_1$ e $n_4 = n_2$ ou $n_3 = n_2$ e $n_4 = n_1$. Essa última consideração equivale a desprezar os termos de transferência de orbital [26].

Com as considerações acima, escrevemos (5.2) como:

$$\hat{V} = \frac{1}{2} \sum_{\substack{\alpha, \alpha' \\ n, n' \\ \sigma, \sigma'}} \left[J_{\alpha n; \alpha' n'} c_{n\sigma}^\dagger(\alpha) c_{n'\sigma'}^\dagger(\alpha') c_{n'\sigma'}(\alpha') c_{n\sigma}(\alpha) + \right. \\ \left. + J_{\alpha n; \alpha' n'} c_{n\sigma}^\dagger(\alpha) c_{n'\sigma'}^\dagger(\alpha') c_{n\sigma}(\alpha) c_{n'\sigma'}(\alpha') \right] \quad (5.4)$$

O primeiro termo de (5.4) é chamado de interação direta e o segundo termo de interação de troca. O termo de interação de troca pode ser escrito como:

$$H_{\text{troca}} = - \frac{1}{2} \sum_{\substack{\alpha, \alpha' \\ n, n' \\ \sigma, \sigma'}} J_{\alpha n; \alpha' n'} c_{n\sigma}^\dagger(\alpha) c_{n\sigma}(\alpha) c_{n'\sigma'}^\dagger(\alpha') c_{n'\sigma'}(\alpha') \quad (5.5)$$

onde foi usada a relação de anticomutação para fermions:

$$[c_i^\dagger, c_j]_+ = \delta_{ij} \quad (5.6)$$

somando (5.5) em $\sigma = \uparrow, \downarrow$ e $\sigma' = \uparrow, \downarrow$ (nos possíveis estados dos spins dos elétrons) obtemos:

$$H_{troca} = - \frac{1}{2} \sum_{\substack{\alpha, \alpha' \\ n, n'}} J_{\alpha n; \alpha' n'} \cdot \left[N_{n\uparrow}(\alpha) N_{n'\uparrow}(\alpha') + N_{n\downarrow}(\alpha) N_{n'\downarrow}(\alpha') + S_n^{\dagger}(\alpha) S_{n'}^{-}(\alpha') + S_n^{-}(\alpha) S_{n'}^{\dagger}(\alpha') \right] \quad (5.7)$$

onde

$$N_{n\sigma}(\alpha) = c_{n\sigma}^{\dagger}(\alpha) c_{n\sigma}(\alpha) \quad (5.8)$$

$$S_n^{\dagger}(\alpha) = c_{n\uparrow}^{\dagger}(\alpha) c_{n\downarrow}(\alpha) \quad (5.9)$$

$$S_n^{-}(\alpha) = c_{n\downarrow}^{\dagger}(\alpha) c_{n\uparrow}(\alpha) \quad (5.10)$$

definido o operador:

$$S_n^z(\alpha) = \frac{1}{2} \left[N_{n\uparrow}(\alpha) - N_{n\downarrow}(\alpha) \right] \quad (5.11)$$

e tendo em conta que os operadores S^{\dagger} , S^{-} e S^z satisfazem a álgebra dos operadores do momento angular (apêndice F), temos:

$$\left[S_{n\alpha}^{\dagger}, S_{n'\alpha'}^{-} \right] = 2 S_{n\alpha}^z \delta_{n\alpha} \delta_{n'\alpha'} \quad (5.12)$$

podemos com o uso das relações (5.9), (5.10) e (5.11) escrever a interação de troca (5.7) a menos de uma conta aditiva em termos dos operadores de momento angular (apêndice G).

$$H_{\text{troca}} = - \sum_{\substack{n, n' \\ \alpha, \alpha'}} J_{\alpha n; \alpha' n'} \hat{S}_n(\alpha) \cdot \hat{S}_{n'}(\alpha') \quad (5.13)$$

5.3 - MAGNETIZAÇÃO DOS ELÉTRONS DE CONDUÇÃO DEVIDO A UMA INTERAÇÃO DE TROCA COM OS IONS LOCALIZADOS

O Hamiltoniano que descreve o efeito da interação de troca nos elétrons de condução é dada por:

$$H = \sum_{k\sigma} \epsilon_k c_{k\sigma}^\dagger c_{k\sigma} - JS_j^z \cdot s_j^z \quad (5.14)$$

o primeiro termo, já obtido na relação (4.6), descreve a energia cinética dos elétrons de condução na representação de Bloch. O segundo termo dá a interação de troca, na direção z, entre o ion localizado e o elétron de condução. Usando as relações (5.11) e (4.10) (para o spin do elétron), podemos escrever a magnetização do elétron de condução e o termo de troca como:

$$\langle s_i^z \rangle = \frac{1}{2N} \sum_{kk'} e^{-i(k'-k) \cdot R_i} \left[\langle c_{k,\uparrow}^\dagger c_{k,\uparrow} \rangle - \langle c_{k,\downarrow}^\dagger c_{k,\downarrow} \rangle \right] \quad (5.15)$$

$$H_{\text{troca}} = -JS_j^z s_j^z = -\frac{JS_j^z}{2N} \sum_{\substack{k_2 k_1 \\ \sigma'}} e^{-i(k_2 - k_1)R_j} c_{k_2, \sigma'}^\dagger c_{k_1, \sigma'} \quad (5.16)$$

onde $\sigma' = 1, -1$ para $\sigma = \uparrow, \downarrow$, quando não aparece como índice. Calculando a função de Green $\langle c_{k\sigma}^\dagger | c_{k'\sigma}^\dagger \rangle$ em primeira ordem na interação troca, obtemos a seguinte expressão para o valor médio do número de ocupação (apêndice H).

$$\langle c_{k'\sigma}^\dagger c_{k\sigma} \rangle = -\frac{J}{2N} \langle S_j^z \rangle e^{-i(k-k')R_j} \sigma \left[\frac{f(\epsilon_{k'}) - f(\epsilon_k)}{\epsilon_{k'} - \epsilon_k} \right] \quad (5.17)$$

onde

$$f(\epsilon) = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon - \mu)} + 1} \quad (5.18)$$

é a função de Fermi.

Substituindo (5.18) em (5.15), vem:

$$\langle s_l^z \rangle = -\frac{J}{2N} \sum_{kk'} e^{-i(k'-k)(r_j - r_l)} \langle S_j^z \rangle \left[\frac{f(\epsilon_{k'}) - f(\epsilon_k)}{\epsilon_{k'} - \epsilon_k} \right] \quad (5.19)$$

A expressão acima dá a contribuição do sítio j na magnetização $\langle s_l^z \rangle$ dos elétrons de condução. Considerando o princípio da superposição, somamos em j para todos os sítios iônicos.

$$\langle s^z \rangle = -\frac{J}{2N^2} \sum_{jkq} \langle S_j^z \rangle e^{iqr_j} \left[\frac{f(\epsilon_{k+q}) - f(\epsilon_k)}{\epsilon_{k+q} - \epsilon_k} \right] \quad (5.20)$$

onde foi feito $k' - k = q$.

A contribuição uniforme na polarização dos elétrons de condução é obtida tomando-se $q \rightarrow 0$. Para $T = 0K$, temos:

$$\lim_{q \rightarrow 0} \left[\frac{f(\varepsilon_{k+q}) - f(\varepsilon_k)}{\varepsilon_{k+q} - \varepsilon_k} \right] = -\delta(\varepsilon_k - \varepsilon_F) \quad (5.21)$$

onde ε_F é o nível de Fermi.

Substituindo (5.21) em (5.20), obtemos:

$$\lim_{q \rightarrow 0} \langle S^z \rangle = \frac{J}{2N^2} \sum_j \langle S_j^z \rangle \sum_k \delta(\varepsilon_k - \varepsilon_F) \quad (5.22)$$

considerando a média $\langle S_j^z \rangle$ igual para os N sítios, temos nesse limite:

$$\langle S^z \rangle = \frac{J}{2N} \langle S^z \rangle \eta(\varepsilon_F) \quad (5.23)$$

onde $\eta(\varepsilon_F) = \sum_k \delta(\varepsilon_k - \varepsilon_F)$ é a densidade de estados no nível de Fermi.

5.4 - CÁLCULO DA TROCA EFETIVA ENTRE DOIS SÍTIOS IÔNICOS NA APROXIMAÇÃO DE CAMPO MOLECULAR A.C.M.

Na A.C.M. podemos decompor a interação de troca, entre os spins $4f$ localizados e os elétrons de condução da seguinte maneira:

$$H_{troca} = -2J \sum S^z \cdot s^z \cong -J \langle S^z \rangle \sum_i s_i^z - J \langle s^z \rangle \sum_i S_i^z \quad (5.24)$$

a parte iônica da troca pode ser escrita como:

$$H_{troca}^{ion} = -J \langle s^z \rangle \sum_i S_i^z \quad (5.25)$$

substituindo (5.23) na relação (5.25) obtemos:

$$H_{troca}^{ion} = -J_0 \langle s^z \rangle \sum_i S_i^z \quad (5.26)$$

onde:

$$J_0 = \frac{J^2}{2N} \eta(\epsilon_F). \quad (5.27)$$

Nessas aproximações observamos que a troca efetiva J_0 entre os ions localizados é proporcional a densidade de estados no nível de Fermi. Cabe ressaltar que esse resultado foi obtido para uma relação de dispersão ϵ_k arbitrária e considerando apenas a contribuição uniforme ($q \rightarrow 0$) na soma (5.20) no limite $T \rightarrow 0$. O procedimento desse resultado difere do modelo RKKY. No RKKY é levado em conta a contribuição não uniforme na soma (5.20). Por outro lado, o modelo RKKY adota uma relação de dispersão de elétrons livres ($\epsilon_k \sim k^2$). O resultado RKKY [27] é o seguinte:

$$J_0 = J(g-1)^2 F(2K_F R) \quad (5.28)$$

onde

$$F(X) = \frac{X \cos X - \operatorname{sen} X}{X^4} \quad (5.29)$$

CAPÍTULO 6

UM MODELO SIMPLES PARA O MAGNETISMO LOCALIZADO - ITINERANTE EM PRESENÇA DE UM CAMPO CRISTALINO AXIAL

6.1 - INTRODUÇÃO

Neste capítulo propomos um modelo simples para estudar o magnetismo de um sistema constituído de íons localizados de T.R. imersos num gás de elétrons em equilíbrio térmico. Existe uma interação de troca local entre os íons e os elétrons itinerantes. É levado em conta efeitos de anisotropia, devido ao campo cristalino. No modelo adotou-se um campo cristalino com simetria axial e supos-se $J = 1$ (J sendo o momento angular total dos elétrons $4f$ da T-R); a interação com esse campo cristalino dá origem a um desdobramento singleto-dubleto ou dubleto-singlete com separação D . O caso singleto-dubleto é obtido tomando-se $D > 0$ e o caso dubleto-singlete ocorre para $D < 0$ no Hamiltoniano modelo.

A partir desse modelo é proposto um algoritmo para o cálculo da magnetização e direção de fácil magnetização. É feito a $T = 0K$ um estudo para o diagrama de fase no espaço dos parâmetros. As fases ferromagnética e paramagnética são

analisadas na direção de fácil magnetização. Uma expressão para susceptibilidade é derivada. Para o caso $D < 0$ (estado fundamental dubleto) é discutido uma redefinição adequada para o momento magnético associado ao nível degenerado fundamental com ($h = 0$).

6.2 - HAMILTONIANO MODELO

O Hamiltoniano modelo descrito acima é dado por:

$$\mathcal{H}_{\text{mod}} = H_{\text{cc}} + H_{\text{el}} + H_{\text{exch}} + H_{\text{mag}}, \quad (6.1)$$

onde:

$$H_{\text{cc}} = D \sum_i (\mathcal{J}_i^z)^2, \quad (6.2)$$

$$H_{\text{el}} = \sum_{i,j\sigma} T_{ij} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} = \sum_{k\sigma} \epsilon_k c_{k\sigma}^\dagger c_{k\sigma}, \quad (6.3)$$

$$H_{\text{exch}} = -2 \sum_{ij} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j, \quad (6.4)$$

$$H_{\text{mag}} = -g\mu_B \vec{H} \cdot \sum_i \vec{J}_i - 2\mu_B \vec{H} \cdot \sum_i \vec{S}_i. \quad (6.5)$$

H_{cc} é o Hamiltoniano do campo cristalino, H_{el} descreve a dinâmica dos elétrons de condução, H_{exch} descreve a interação de troca entre os ions localizados e os elétrons de condução e

H_{mag} descreve a interação dos elétrons localizados 4f e dos elétrons itinerantes com o campo magnético \vec{h} . Os símbolos D , J_{ij} , g , μ_B são, respectivamente: parâmetro do campo cristalino, parâmetro de troca, fator de Lande e magneton de Bohr. A natureza de cada termo do Hamiltoniano modelo já foi discutida separadamente nos capítulos 1, 2, 4 e 5.

As equações de estado magnético serão obtidas dentro da aproximação de campo molecular. Fazendo esta aproximação e levando em consideração a troca apenas com os z primeiros vizinhos, podemos escrever o terceiro termo do Hamiltoniano modelo como:

$$- 2J_0 \sum_i \vec{s}_i \cdot \vec{s}_j \cong - J_0 (g-1) \langle \vec{J} \rangle \cdot \sum_i \vec{s}_i + J_0 (g-1) \langle \vec{s} \rangle \cdot \sum_i \vec{J}_i \quad (6.6)$$

onde foi também levado em conta a relação entre o momento do spin \vec{s}_i e o momento angular total \vec{J}_i do ion ($\vec{s} = (g - 1)\vec{J}$).

Nessas aproximações o Hamiltoniano modelo toma a seguinte forma:

$$\mathcal{H}_{\text{mod}} = \tilde{H}_{\text{ion}} + \tilde{H}_{\text{el}}, \quad (6.7)$$

onde:

$$\tilde{H}_{\text{ion}} = H_{\text{cc}} - g\mu_B \vec{h}_i \cdot \sum_i \vec{J}_i, \quad (6.8)$$

$$\tilde{H}_{\text{el}} = H_{\text{el}} - 2\mu_B \vec{h}_e \cdot \sum_i \vec{s}_i \quad (6.9)$$

$$g\mu_B \vec{h}_i = g\mu_B \vec{h} + J_0(g-1) \langle \vec{s} \rangle, \quad (6.10)$$

$$2\mu_B \vec{h}_e = 2\mu_B \vec{h} + J_0(g-1) \langle \vec{J} \rangle. \quad (6.11)$$

Nessa formulação podemos tratar a parte iônica e eletrônica (6.8) e (6.9) separadamente, mas sem perder de vista a interligação entre estas partes dada pelas relações (6.10) e (6.11). O campo magnético que o ion "sente" depende do magnetismo de banda, através da relação (6.10) e o campo magnético que o elétron itinerante "sente" depende do magnetismo iônico, através da relação (6.11), isto é, devemos resolver um problema de magnetismo iônico e eletrônico de uma forma auto-consistente.

6.3 - EQUAÇÃO DE ESTADO (PARTE IÔNICA)

Tendo em conta a simetria axial do campo cristalino, vamos considerar que o campo magnético \vec{h}_i , que o ion "sente", se dê na direção θ em relação ao eixo z do campo cristalino, conforme figura 6.1:

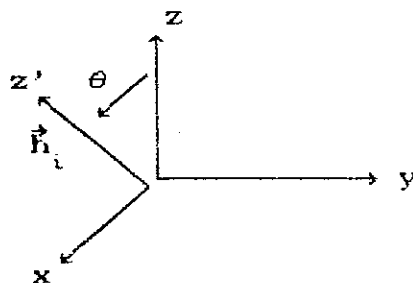


Figura 6.1. Eixos do campo cristalino. O campo de troca \vec{h}_i faz um ângulo θ com a direção de simetria axial do campo cristalino.

Podemos então escrever (6.8) por ion , como:

$$\tilde{H}_{\text{ion}} = DJ_z^2 - \alpha (\cos\theta J_z + \text{sen}\theta J_x), \quad (6.12)$$

onde:

$$\alpha = g\mu_B h_1. \quad (6.13)$$

Cabe ressaltar a equivalência de tomarmos a componente do momento angular total na direção \vec{h}_1 , e a rotação dos eixos do campo cristalino. A escolha acima simplifica o problema.

Usando os auto-estados de J_z como base, podemos representar (6.12) em forma de matriz:

$$\tilde{H}_{\text{ion}} = \begin{pmatrix} D - \alpha \cos\theta & -\frac{\alpha \text{sen}\theta}{\sqrt{2}} & 0 \\ -\frac{\alpha \text{sen}\theta}{\sqrt{2}} & 0 & -\frac{\alpha \text{sen}\theta}{\sqrt{2}} \\ 0 & -\frac{\alpha \text{sen}\theta}{\sqrt{2}} & D + \alpha \cos\theta \end{pmatrix}. \quad (6.14)$$

O cálculo de $\langle J_z \rangle$ passa pelas seguintes etapas:

1. obtenção dos auto-valores λ_i e dos auto-vetores

$$|\lambda_i\rangle \quad i = 1, 2, 3;$$

2. cálculo do momento magnético de cada nível

$$m_i = \langle \lambda_i | J_z | \lambda_i \rangle; \text{ e}$$

$$3. \quad \langle J_z \rangle = \frac{\sum_i m_i e^{-\lambda_i / K_B T}}{\sum_i e^{-\lambda_i / K_B T}} \quad (6.15)$$

6.4 - EQUAÇÃO DE ESTADO (PARTE ELETRÔNICA)

Usando as relações (4.23a) e (4.23b) do capítulo 4 podemos escrever as equações de estado magnético para os elétrons de condução como:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\eta(\epsilon) d\epsilon}{e^{\beta(\epsilon - \mu_B h_e - \mu)} + 1} - \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\eta(\epsilon) d\epsilon}{e^{\beta(\epsilon + \mu_B h_e - \mu)} + 1} = 2\gamma N \langle s^z \rangle \quad (6.16)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\eta(\epsilon) d\epsilon}{e^{\beta(\epsilon - \mu_B h_e - \mu)} + 1} + \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\eta(\epsilon) d\epsilon}{e^{\beta(\epsilon + \mu_B h_e - \mu)} + 1} = \gamma N \quad (6.17)$$

devemos notar que o deslocamento energético da densidade de estados $\eta(\epsilon)$ está ligado ao magnetismo iônico através da relação (6.11) para $\mu_B h_e$.

6.5 - ALGORÍTMO PARA O CÁLCULO DA MAGNETIZAÇÃO IÔNICA

Para a determinação dos momentos magnéticos associados a cada nível e , conseqüentemente, para a determinação da magnetização, adotaremos um procedimento

alternativo. Primeiramente, vamos construir a equação característica do Hamiltoniano iônico (6.14). Em seguida derivamos os momentos magnéticos implicitamente através da equação característica.

$$\det (\tilde{H}_{\text{ion}} - \lambda) = 0, \quad (6.18)$$

ou,

$$\lambda_i^3 - 2D\lambda_i^2 + (D^2 - \alpha^2)\lambda_i + D\alpha^2 \text{sen}^2 \theta = 0, \quad (6.19)$$

derivando implicitamente a equação (6.19) obtem-se:

$$[3\lambda_i^2 - 4D + (D^2 - \alpha^2)] \frac{\partial \lambda_i}{\partial h} = 2\alpha(\lambda_i - D \text{sen}^2 \theta) \frac{\partial \alpha}{\partial h}. \quad (6.20)$$

Logo:

$$m_i = - \frac{d\lambda_i}{dh} = g\mu_B \langle \lambda_i | J_z | \lambda_i \rangle = \frac{2\alpha g\mu_B (D \text{sen}^2 \theta - \lambda_i)}{3\lambda_i^2 - 4D\lambda_i + D^2 - \alpha^2}. \quad (6.21)$$

Para o cálculo da magnetização seguindo esse procedimento, devemos trabalhar com o par de equações (6.19) e (6.21). Resolvendo a equação característica, determinamos o valor da *i*-ésima energia para um conjunto de parâmetros (*D*, α , θ). Em seguida, substituímos essa energia na relação (6.21) e obtemos assim o momento magnético associado ao *i*-ésimo nível energético.

É interessante observar que a expressão (6.21) que

confronta dois procedimentos para o cálculo do momento magnético $\left\{ m_i = g\mu_B \langle \lambda_i | J_z | \lambda_i \rangle \text{ e } m_i = - \frac{\partial \lambda_i}{\partial h} \right\}$. Esses procedimentos são válidos no caso $D > 0$ (singleto-dublete) para todos os valores de h , incluindo $h = 0$ e o caso $h \rightarrow 0$. Entretanto, para $D < 0$ (estado fundamental dublete degenerado para $h = 0$) os dois procedimentos não são equivalentes; é necessário, nesse caso, uma redefinição no procedimento. De fato (6.21) para $D < 0$ e $\alpha = 0$ é indeterminado. O caso degenerado será retomado mais adiante (seção 6.10).

6.6 - EQUAÇÕES DE ESTADO MAGNÉTICO PARA $T = 0K$ ($D > 0$)

Em $T = 0K$ podemos escrever as equações de estado magnético iônico e eletrônico relações (6.21), (6.16) e (6.17) como:

$$g\mu_B \langle \lambda_0 | J_z | \lambda_0 \rangle = \frac{2g\mu_B (D \sin^2 \theta - \lambda_0) \{g\mu_B h_i\}}{3\lambda_0^2 - 4D\lambda_0 + D^2 - \{g\mu_B h_i\}^2}, \quad (6.22)$$

$$\int_0^{\mu + \{\mu_B h_e\}} n(\epsilon) d\epsilon - \int_0^{\mu - \{\mu_B h_e\}} n(\epsilon) d\epsilon = 2\gamma N \langle s^z \rangle, \quad (6.23)$$

$$\int_0^{\mu + \{\mu_B h_e\}} n(\epsilon) d\epsilon + \int_0^{\mu - \{\mu_B h_e\}} n(\epsilon) d\epsilon = \gamma N, \quad (6.24)$$

$\{g\mu_B h_i\}$ e $\{\mu_B h_e\}$ foi colocado entre chaves para chamar atenção da interdependência da magnetização iônica e eletrônica.

$$\{6\mu_B h_e\} = 6\mu_B h + J_0 (g-1) \langle s^z \rangle, \quad (6.25)$$

$$\{2\mu_B h_e\} = 2\mu_B h + J_0 (g-1) \langle J_z \rangle, \quad (6.26)$$

λ_0 que aparece na relação (6.22) é a energia fundamental obtida da equação característica (6.19).

6.7 - DIAGRAMA DE FASE

Vamos estabelecer uma relação entre os parâmetros do modelo para o qual o sistema permaneça no limiar de ordem magnética espontânea. Para isso devemos tomar $h = 0$ e o limite nas equações de estado (6.22) e (6.23) quando $\langle s^z \rangle \rightarrow 0$ e $\langle J_z \rangle \rightarrow 0$.

Dividindo ambos os lados da relação (6.23) por $2\mu_B h_e$ e tomando limite, temos:

$$\lim_{2\mu_B h_e \rightarrow 0} \frac{1}{2\mu_B h_e} \left\{ \int_0^{\mu + \mu_B h_e} n(\epsilon) d\epsilon - \int_0^{\mu - \mu_B h_e} n(\epsilon) d\epsilon \right\} = \quad (6.27)$$

$$= \lim_{2\mu_B h_e \rightarrow 0} \frac{2\gamma N \langle s^z \rangle}{2\mu_B h_e}$$

$$\eta(\mu) = \lim_{2\mu_B h_e \rightarrow 0} \frac{2\gamma N \langle s^z \rangle}{2\mu_B h_e} \quad (6.28)$$

Para a determinação do limite da relação (6.28) vamos usar as relações (6.26), (6.22) e (6.25) em primeira ordem em $\langle s^z \rangle$.

$$2\mu_B h_e = 2J_0^2 (g-1)^2 \frac{\text{sen}^2 \theta}{D} \langle s^z \rangle, \quad (6.29)$$

substituindo (6.29) em (6.28) obtém-se:

$$J_0^2 (g-1)^2 \eta(\mu) = \frac{\gamma ND}{\text{sen}^2 \theta}. \quad (6.30)$$

A expressão (6.30) estabelece a relação procurada entre os parâmetros do modelo no limiar de ordem magnética espontânea. Para a determinação da relação (6.29) foi levado em conta $\lambda_0 = 0$ para o estado fundamental (singlete) $D > 0$. Para $D < 0$. O estado fundamental degenerado (dubleto) apresenta raiz dupla $\lambda_0 = -D$. Conseqüentemente, teremos uma indeterminação na etapa de linearização em $g\mu_B h_e$ na relação (6.22) no estudo da condição de ordem. Esse problema será abordado em outra seção. Adotando uma densidade de estado $n(\epsilon)$ retangular dada pela relação (4.24) (ver figura 6.2).

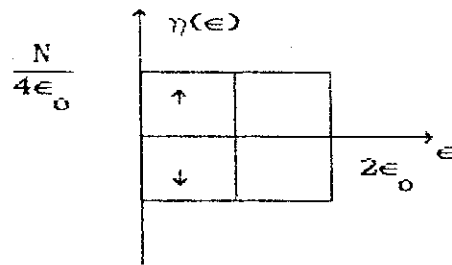


Figura 6.2. Densidade de estados retangular. $2\epsilon_0$ é a largura da densidade.

temos para a relação (6.30):

$$\frac{J_0^2}{\epsilon_0^2} (g-1)^2 = \frac{4\gamma}{\text{sen}^2 \theta} \left[\frac{D}{\epsilon_0} \right]. \quad (6.31)$$

A curva (6.31) faz a separação no espaço dos parâmetros da fase ferromagnética (ordem magnética espontânea) da fase paramagnética (ausência de ordem espontânea) (gráfico 6.1).

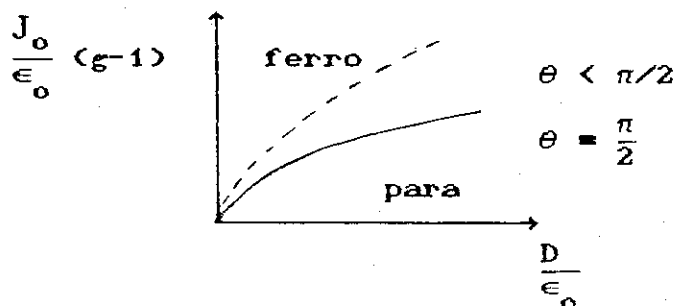


Gráfico 6.1 Diagrama de fase magnética à $T = 0K$.

Podemos notar que para $\theta = \frac{\pi}{2}$ teremos uma região ferromagnética maior possível. Isso sugere que a direção $\theta = \pi/2$ seja a direção de fácil magnetização. A condição de direção de fácil magnetização será tratada na próxima seção.

6.8 - DIREÇÃO DE FÁCIL MAGNETIZAÇÃO

A direção de fácil magnetização será escolhida de tal maneira a tornar mínima a energia do estado fundamental ($T = 0K$). A condição de mínimo é dada por:

$$\begin{cases} \frac{\partial \lambda}{\partial \theta} = 0 & (6.32) \\ \frac{\partial^2 \lambda}{\partial \theta^2} > 0 & (6.33) \end{cases}$$

Derivando implicitamente, agora em relação a θ , a equação

característica (6.19), obtemos:

$$3\lambda^2 \frac{\partial \lambda}{\partial \theta} - 4D\lambda \frac{\partial \lambda}{\partial \theta} + (D^2 - \alpha^2) \frac{\partial \lambda}{\partial \theta} = - D\alpha^2 \text{sen}2\theta, \quad (6.34)$$

ou

$$\frac{\partial \lambda}{\partial \theta} = - \frac{D\alpha^2 \text{sen}^2 \theta}{3\lambda^2 - 4D\lambda + D^2 - \alpha^2} = 0, \quad (6.35)$$

da condição (6.32) temos duas possibilidades: ou $\theta = 0$ ou $\theta = \pi/2$. A equação característica (6.19) tem solução analítica para esses dois casos.

1º Caso: $\theta = 0$

$$\lambda_0 = 0 \quad D > |\alpha| \quad (6.36)$$

$$\lambda_1 = D - \alpha \quad (6.37)$$

$$\lambda_2 = D + \alpha. \quad (6.38)$$

2º Caso: $\theta = \frac{\pi}{2}$

$$\lambda_0 = \frac{D - \sqrt{D^2 + 4\alpha^2}}{2} \quad (6.39)$$

$$\lambda_1 = D \quad (6.40)$$

$$\lambda_2 = \frac{D + \sqrt{D^2 + 4\alpha^2}}{2} \quad (6.41)$$

Podemos representar estas energias no diagrama de níveis, conforme mostra a figura 6.3.

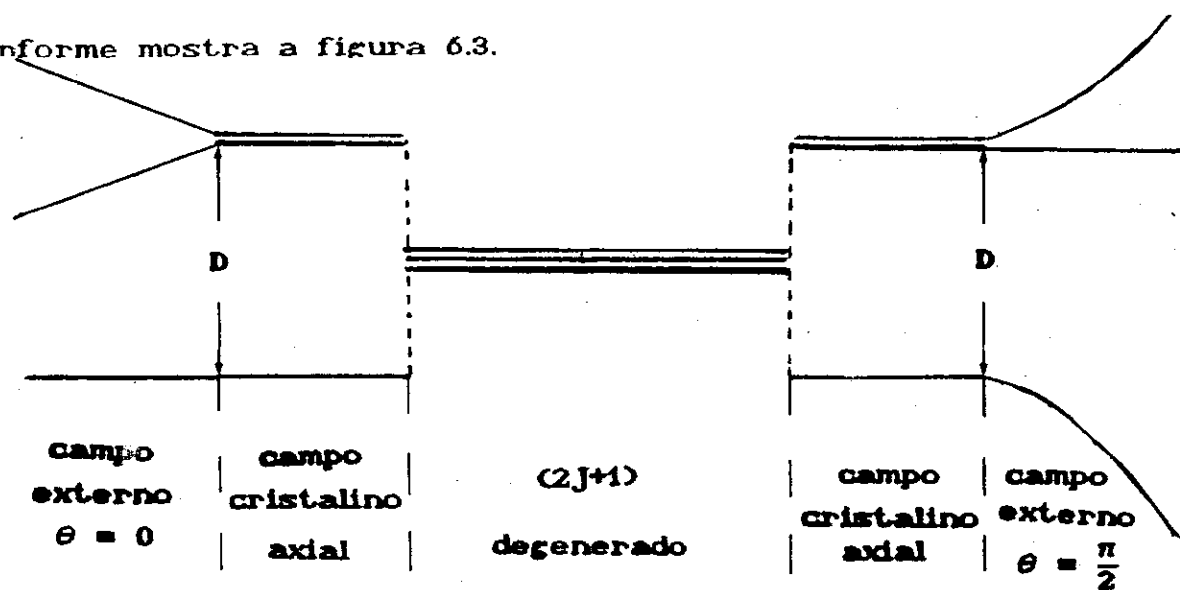


Figura 6.3. Níveis de energia: na região central, na ausência de C.C., temos um tripleto. Em presença de um C.C. com simetria axial temos um singletodoubleto ($D > 0$). Nos extremos temos a quebra total da degenerescência devido a um campo de troca α .

Derivado novamente (6.34) em relação a θ e considerando a condição de extremo $\frac{\partial \lambda}{\partial \theta} = 0$, obtem-se:

$$\frac{\partial^2 \lambda}{\partial \theta^2} = \frac{2D\alpha^2 \cos 2\theta}{3\lambda^2 - 4D\lambda + D^2 - \alpha^2}, \quad (6.42)$$

substituindo os valores $\theta = \pi/2$, $\lambda_0 = \frac{D - \sqrt{D^2 + 4\alpha^2}}{2}$ temos a condição de mínimo procurada:

$$\left[\frac{\partial^2 \lambda}{\partial \theta^2} \right]_{\lambda_0, \frac{\pi}{2}} > 0. \quad (6.43)$$

No Apêndice I mostramos que a outra possibilidade $\theta = 0$ conduz a condição de máximo.

$$\left[\frac{\partial^2 \lambda}{\partial \theta^2} \right]_{\lambda_{0,0}} < 0. \quad (6.44)$$

Os gráficos 6.2 e 6.3 mostram o comportamento da magnetização iônica na fase paramagnética e ferromagnética (em $T = 0K$) na direção de fácil magnetização ($\theta = \pi/2$). Os parâmetros usados estão indicados nestes gráficos.

6.9 - SUSCEPTIBILIDADE E EQUAÇÃO PARA T_c

É possível obter uma expressão para a susceptibilidade $\chi = \frac{\partial M}{\partial h}$ e para a temperatura crítica de ordem magnética em função dos parâmetros do modelo. Foi considerado $\theta = \frac{\pi}{2}$ (direção de fácil magnetização).

Susceptibilidade:

$$\chi = \frac{A g^2 \mu_B^2 K}{(1 - B g \mu_B K)} \quad (6.45)$$

Equação para T_c :

$$e^{-\beta_c D} = \frac{2B g \mu_B - D}{2D + 2B g \mu_B}, \quad (6.46)$$

onde:

$$A = \frac{J_o (g-1)}{4 g \gamma \epsilon_o} + 1, \quad (6.47)$$

$$B = \frac{J_o^2 (g-1)^2}{8 \gamma \epsilon_o g \mu_B}, \quad (6.48)$$

$$K = \frac{2}{D} \frac{1 - e^{-\beta D}}{1 + 2e^{-\beta D}} \quad (6.49)$$

6.10 - ORDEM MAGNÉTICA ESPONTÂNEA DERIVADA PARA UM MODELO DUBLETO-SINGLETO ($D < 0$) (CONDIÇÃO METAESTÁVEL)

Nessa seção vamos obter uma relação equivalente a (6.31) para o limiar de ordem magnética. O método utilizado para $D > 0$ não se aplica para $D < 0$, visto que nesse caso a relação (6.21) fica indeterminada quando $\alpha \rightarrow 0$. Para contornarmos esse problema, vamos expandir a energia do estado fundamental até a segunda ordem em α :

$$\lambda_0^g = -|D| + \left[\lim_{\alpha \rightarrow 0} \frac{d\lambda_0}{d\alpha} \right] \alpha + \frac{1}{2} \left[\lim_{\alpha \rightarrow 0} \frac{d^2\lambda_0}{d\alpha^2} \right] \alpha^2, \quad (6.50)$$

onde g é o grau de degenerescência (com $\alpha = 0$) e as derivadas no limite $\frac{d\lambda_0}{d\alpha}$ e $\frac{d^2\lambda_0}{d\alpha^2}$ são obtidas a partir da equação característica:

$$\lambda^3 + 2|D|\lambda^2 + (D^2 - \alpha^2)\lambda - \alpha^2|D|\sin^2\theta = 0, \quad (6.51)$$

derivando em relação a α , temos:

$$(3\lambda^2 + 4|D|\lambda + D^2 - \alpha^2) \frac{d\lambda_0}{d\alpha} = 2\alpha g \mu_B (|D|\sin^2\theta + \lambda_0). \quad (6.52)$$

Notamos de $\frac{d\lambda_0}{d\alpha}$ fica indeterminado na relação (6.52) quando

$\alpha \rightarrow 0$. Derivando (6.52) novamente em relação a α , vem:

$$[3\lambda_0^2 + 4|D|\lambda + D^2 - \alpha^2] \frac{d^2\lambda_0}{d\alpha^2} + [6\lambda_0 + 4|D|] \left(\frac{d\lambda_0}{d\alpha}\right)^2 +$$

$$- 4\alpha \frac{d\lambda_0}{d\alpha} - 2(\lambda_0 + D\text{sen}^2\theta) = 0, \quad (6.53)$$

A relação (6.53) permite o cálculo de $\frac{d\lambda_0}{d\alpha}$ no limite $\alpha \rightarrow 0$ ($\lambda_0 \rightarrow -D$)

$$\lim_{\alpha \rightarrow 0} \frac{d\lambda}{d\alpha} = \pm \cos\theta \quad (6.54)$$

Finalmente, para o cálculo do limite da derivada segunda

$\left(\frac{d^2\lambda_0}{d\alpha^2}\right)$, derivamos mais uma vez a relação (6.53).

$$[3\lambda_0^2 + 4|D|\lambda_0 + D^2 - \alpha^2] \frac{d^3\lambda_0}{d\alpha^3} + [6\lambda_0 + 4|D|] \frac{d\lambda_0}{d\alpha} \cdot \frac{d^2\lambda_0}{d\alpha^2} +$$

$$- 6\alpha \frac{d^2\lambda_0}{d\alpha^2} + 6 \left(\frac{d\lambda_0}{d\alpha}\right)^3 - 6 \left(\frac{d\lambda_0}{d\alpha}\right) = 0, \quad (6.55)$$

tomando o limite $\alpha \rightarrow 0$, $\lambda_0 \rightarrow -D$ e tendo em conta o limite (6.54) obtido anteriormente, temos:

$$D\cos\theta \lim_{\alpha \rightarrow 0} \frac{d^2\lambda_0}{d\alpha^2} + \cos\theta \text{sen}^2\theta = 0 \quad (6.56)$$

ou

$$\lim_{\alpha \rightarrow 0} \frac{d^2 \lambda_0}{d\alpha^2} = - \frac{\text{sen}^2 \theta}{D} \quad (6.57)$$

para $\theta \neq \pi/2$.

Substituindo (6.57), (6.54) em (6.50) pode-se calcular o momento magnético do estado fundamental

$$\bar{m}_0 = 2 \frac{\text{sen}^2 \theta}{D} \alpha,$$

onde

$$\bar{m}_0 = - \frac{d}{d\alpha} \sum_g \lambda_0^g \quad (6.58)$$

com o auxílio das relações (6.26), (6.25) e (6.28) para a densidade de estados retangular, obtêm-se a condição de ordem:

$$\left[\frac{J_0}{\epsilon_0} \right]^2 (g-1)^2 = \frac{4\gamma}{\text{sen}^2 \theta} \left[\frac{D}{\epsilon_0} \right]. \quad (6.59)$$

Assim, obtivemos a mesma condição para o limiar de ordem magnética espontânea encontrada anteriormente para o modelo singleto-dubleto. Essa normalização torna o momento magnético nulo na ausência de uma interação de troca e campo magnético externo ($\alpha = 0$) (resultado esse fisicamente esperado). No caso anterior (modelo singleto- dubleto) esse problema não se apresentava, pois o estado fundamental não era degenerado e o momento magnético era nulo. Dentro dessa óptica somos levados a

proponer uma extensão da normalização acima [28]. Se um estado, na ausência de uma interação magnética for g vezes degenerado, o seu momento magnético (no limite $T \rightarrow 0K$) será dado por:

$$\langle \lambda_i | \hat{m} | \lambda_i \rangle = \sum_g \langle \lambda_i^g | \hat{m} | \lambda_i^g \rangle = - \frac{\partial}{\partial \alpha} \sum_g \lambda_i^g(\alpha) \quad (6.60)$$

onde:

$$\lambda_i^g(\alpha) = \sum_k \frac{1}{k!} \left(\lim_{\alpha \rightarrow 0} \frac{d^k \lambda_i}{d\alpha^k} \right) \alpha^k. \quad (6.61)$$

Agindo assim, asseguramos que o estado fundamental, degenerado ou não, não apresentava momento magnético na ausência de interação magnética ($\alpha = 0$).

O procedimento feito no estudo acima é de fundamental interesse na análise da condição de ordem magnética espontânea a $T = 0K$. A aplicação para o caso de um spin $S = 3/2$, dando origem a um sistema dubleto-dubleto também foi realizada. No entanto, com o aumento da ordem da potência na equação característica, torna-se oportuno o uso da computação algébrica. Como um exemplo de um sistema real, cujo estado fundamental é degenerado (dubleto), temos o $PrAl_2$. Um estudo desse sistema será apresentado no próximo capítulo.

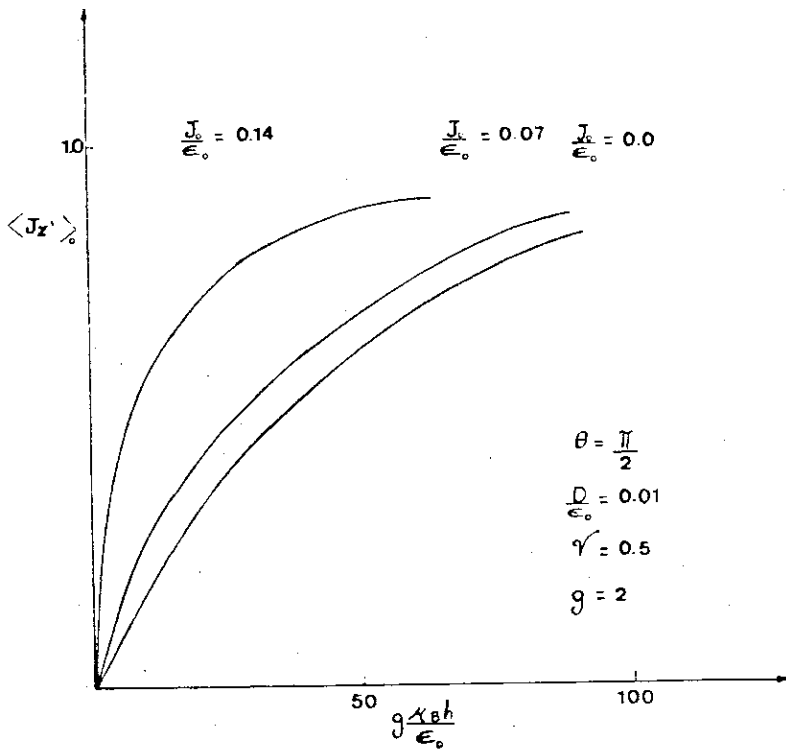


Gráfico 6.2. Magnetização versus campo magnético externo para o caso paramagnético à $T = 0K$.

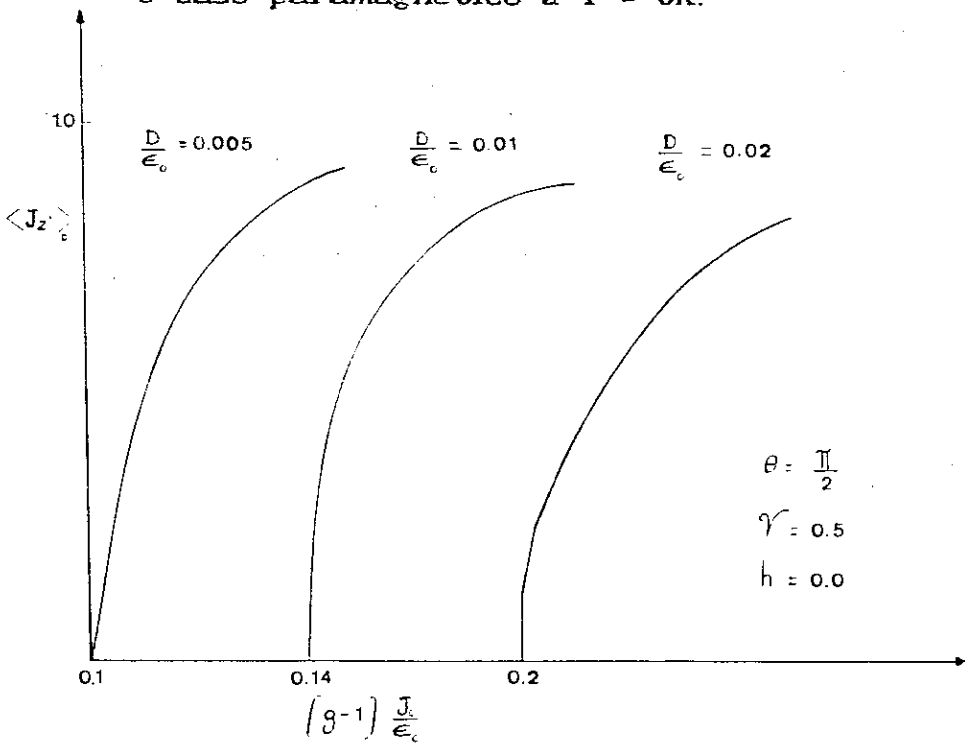


Gráfico 6.3. Magnetização à $(T = 0K)$ na fase ferromagnética versus o parâmetro de troca. Os pontos onde as curvas cortam o eixo da troca, correspondem ao limiar de ordem magnética no diagrama de fase.

6.11 - RESUMO E CONCLUSÕES

Neste capítulo trabalhamos com um Hamiltoniano modelo onde o campo cristalino tem a mais simples dependência com o momento angular e dependente de um único parâmetro; também fizemos $J = 1$. A interação de troca é tratada na aproximação de campo molecular. Apesar da simplicidade do modelo em foco, diversos efeitos, que também aparecem em situações de maior complexidade, podem ser mais facilmente estudadas. Entre esses efeitos nota-se: anisotropia nas propriedades magnéticas, redução do momento magnético saturado por efeito de C.C. e possibilidade ou não da existência de ordem espontânea em função da ação combinada de C.C. e campo de troca. O nosso estudo emergiu algumas conclusões importantes:

1. Para $D > 0$ (singleto-dublete), a direção de magnetismo fácil é perpendicular a direção da simetria axial do C.C.;
2. É possível derivar uma condição de limiar de ordem magnética em função dos parâmetros do modelo. A ordem espontânea é favorecida por $\eta(\epsilon_F)$ crescente, $\theta = \pi/2$.
3. Calculamos a $T = 0K$ a dependência da magnetização com o campo externo para valores crescentes da troca. Na fase paramagnética surge o efeito de exchange-enhancement. Foi analisado também o papel do campo cristalino na determinação do momento magnético saturado contra o parâmetro de troca.

CAPÍTULO 7

MODELO SIMPLES PARA O MAGNETISMO DO



7.1 - INTRODUÇÃO

Nesse capítulo será feito uso de um modelo simples para o estudo de sistemas reais, em particular para as ligas intermetálicas $(\text{Pr}_x \text{Y}_{1-x})\text{Al}_2$ e $(\text{Pr}_x \text{La}_{1-x})\text{Al}_2$ [29].

No modelo consideraremos um Hamiltoniano (Hamiltoniano modelo) que leva em conta uma interação de troca magnética entre ions vizinhos de terras raras e o efeito do campo cristalino. O estudo das grandezas de interesse são feitas no equilíbrio térmico. A descrição do campo cristalino na literatura é feita, geralmente, através dos operadores de Stevens com a usual notação de Lea-Leask-Wolf [30]. O efeito do campo cristalino num ion de T.R. num sistema cúbico é caracterizado pelos parâmetros X e W na notação de L.L.W. [30]. Esses parâmetros são obtidos (muitas vezes não univocamente) por métodos experimentais. Dados os parâmetros X e W do intermetálico de T.R., podemos determinar as energias e as funções de onda do ion na presença do campo cristalino.

No Hamiltoniano modelo, vamos simplificar a descrição

do campo cristalino, levando em conta apenas os dois níveis de energia mais baixo do multiplete fundamental, isto é, vamos truncar a descrição do campo cristalino [31,32]. Com as funções de onda desses dois primeiros níveis reescrevemos a interação de troca (na aproximação do campo molecular) sob forma de matriz. É encontrado na literatura, parâmetros X e W diferentes para o PrAl_2 . No modelo será feito uma análise para dois conjuntos de parâmetros que são: ($X = 0,96$, $W = -0,329\text{meV}$) e ($X = 0,74$, $W = -0,329\text{meV}$) [9]. No primeiro caso, os dois primeiros estados fundamentais são Γ_1 (singlete) e Γ_4 (triplete); no segundo caso temos para o estado fundamental Γ_9 (dubleto) e Γ_4 (triplete) para o primeiro excitado. Na seção 2 apresentamos o Hamiltoniano modelo.

Na seção 3 será discutido os níveis de energia do Hamiltoniano de L.L.W. para o Pr^{+3} num sistema cúbico e determinaremos os níveis fundamentais do campo cristalino para os dois conjuntos de parâmetros acima. Na seção 4 serão feitas as aproximações no Hamiltoniano modelo (truncamento na parte do campo cristalino e aproximação de campo molecular na parte magnética). Na seção 5 derivaremos expressões para as magnetizações e susceptibilidades. Os parâmetros J_c (de troca), α_c e β_c (dos estados do campo cristalino) são obtidos a partir de um *best-fitting* das curvas de magnetização com os resultados experimentais do PrAl_2 .

Na seção 6 faremos um estudo das equações de estado magnético a $T = 0\text{K}$. Derivaremos também uma relação para o limiar de ordem magnética espontânea. Na seção 7 são obtidas as expressões para T_c (temperatura crítica). Na seção 8 será feito

um estudo paramétrico nos parâmetros Δ (de campo cristalino) e J_o (de troca) em função da concentração x nas ligas $(Pr_x Y_{1-x})Al_2$ e $(Pr_x La_{1-x})Al_2$. Uma interpretação das variações de Δ e J_o em função de x nos dois casos $(Pr_x Y_{1-x})Al_2$ e $(Pr_x La_{1-x})Al_2$ levando em conta a dilatação da liga com La e a contração da liga com Y do parâmetro de rede em função da concentração x . Na seção 9 derivaremos do modelo, relações para as entropias. No final dessa seção apresentaremos as curvas da magnetização, inverso de susceptibilidade, entropia para os sistemas $\Gamma_1 - \Gamma_4$ e $\Gamma_9 - \Gamma_4$ em estudo.

7.2 - HAMILTONIANO MODELO

O Hamiltoniano modelo do sistema descrito acima é dado por:

$$H_{mod} = H_{cf} + H_{troca} + H_{mag} \quad (7.1)$$

onde:

$$H_{cf} = W \left[\frac{x}{F4} (0_4^0 + 50_4^4) + \frac{(1 - |x|)}{F6} (0_6^0 - 210_6^4) \right] \quad (7.2)$$

$$H_{troca} = - \sum_{ij} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (7.3)$$

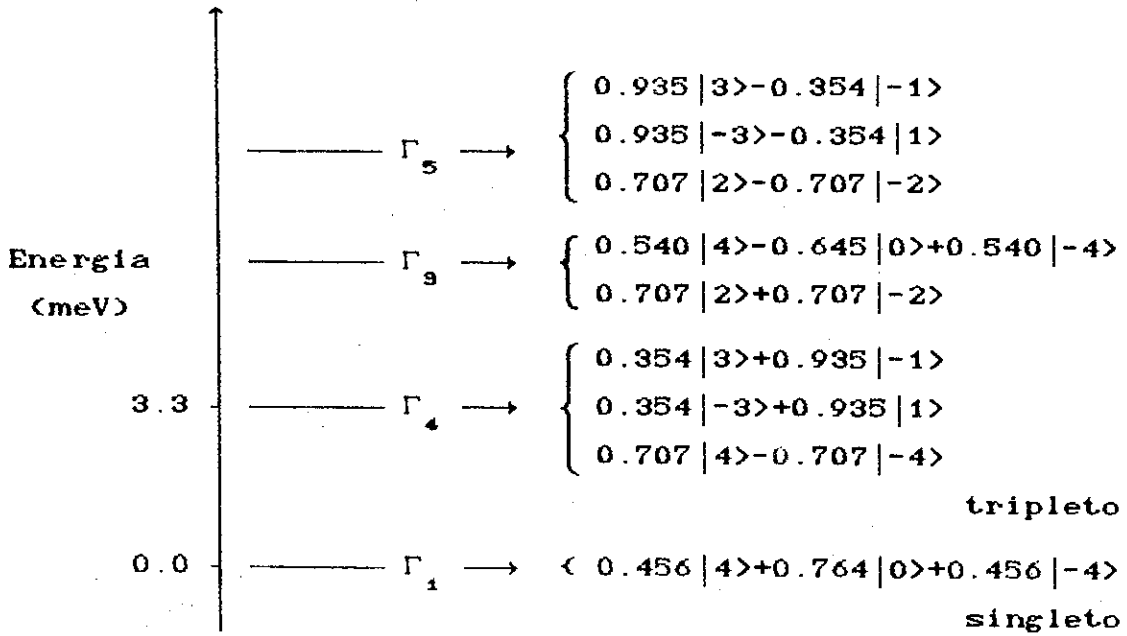
$$H_{mag} = -g\mu_B h_c \sum_j J_j^z \quad (7.4)$$

H_{cf} é o Hamiltoniano do campo cristalino para um sistema cúbico na notação de Lea-Leask-Wolf. W é a energia em unidades arbitrárias, x dá o peso entre o termo de quarta e sexta ordem nos operadores equivalentes de Stevens [30]. F_4 e F_6 são os fatores comuns que aparecem nas matrizes O_4^m e O_6^m respectivamente. Para $J = 4$, $F_4 = 60$; $F_6 = 1260$. H_{troca} descreve a interação de troca entre ions vizinhos das terras-raras. H_{mag} descreve a interação dos elétrons localizados 4f com o campo magnético externo h_o . Os símbolos J_{ij} , ξ , μ_B são respectivamente: parâmetro de troca, fator de Landé e magneton de Bohr.

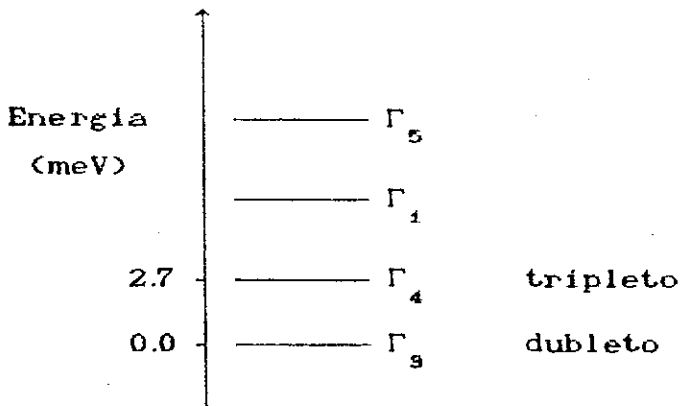
7.3 - AUTO-VETORES DE H_{cf}

O estado fundamental $(2J + 1)$ degenerado do ion isolado de Pr^{+3} ($g = 4/5$; $J = 4$) em presença, agora, de um campo cristalino, é parcialmente quebrado, isto é, o campo cristalino H_{cf} levanta parcialmente essa degenerescência em função da quebra de simetrias que o ion apresenta na estrutura cristalina cúbica. Para determinarmos a nova estrutura de níveis, devemos entrar com os parâmetros X e W na Hamiltoniana H_{cf} (7.2).

Para os valores de $X = 0,96$ e $W = -0,329$ temos a seguinte estrutura de níveis:



Para os valores de $X = 0,739$ e $W = -0,329$ temos:



Os estados Γ são combinações dos estados, do operador J^z , isto é, $J^z |n\rangle = n |n\rangle$. Podemos notar que na primeira escolha foi obtido para o estado fundamental e o primeiro excitado Γ_1 e Γ_4 e na segunda escolha dos parâmetros obtivemos Γ_3 e Γ_4 . O primeiro caso chamaremos *modelo singlete-triplete*, e o segundo caso de *modelo dublete-triplete*. Na próxima seção faremos uma

aproximação nas estruturas do campo cristalino para os dois modelos.

7.4 - APROXIMAÇÕES NO HAMILTONIANO MODELO

Na interação de troca H_{troca} relação (7.3), faremos uma aproximação de campo molecular. Fazer essa aproximação é equivalente a dizer que um ion magnético da rede "sente" uma magnetização média dos z ions vizinhos. Assim:

$$- \sum_{ij} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \rightarrow -Jz(g-1)^2 \langle J_z \rangle \sum_i J_i^z, \quad (7.5)$$

onde foi também levado em conta a relação $\vec{S} = (g-1)\vec{J}$ entre o momento de spin \vec{S} e o momento angular total \vec{J} .

Podemos incorporar a interação de troca na aproximação de campo molecular com a interação magnética H_{mag} dada por (7.4), obtendo-se:

$$\mathcal{H}_{mag} = H_{troca} + H_{mag} = \mu_B h_i \sum_i \epsilon J_i^z, \quad (7.6)$$

onde:

$$\mu_B h_i = -J_0 \langle \epsilon J^z \rangle - \mu_B h_0, \quad (7.7)$$

com:

$$J_0 = \frac{Jz(g-1)^2}{\epsilon^2}. \quad (7.8)$$

A aproximação no Hamiltoniano de campo cristalino (7.2) consiste em tomarmos os dois primeiros níveis e representá-lo sob forma de matriz.

Para o modelo singleto-triplete, temos:

$$H_{\substack{\text{C.F.} \\ \text{s-t}}} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \Delta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \Delta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \Delta \end{pmatrix} \quad (7.9)$$

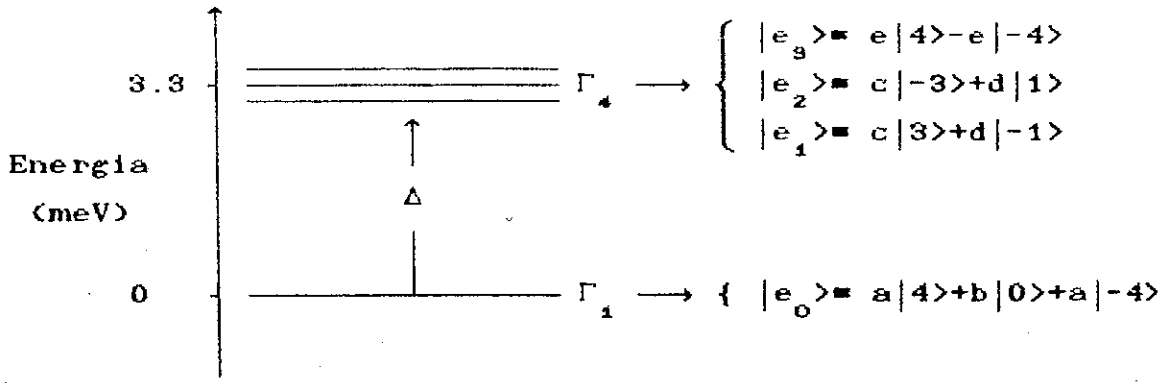
onde Δ é a diferença de energia entre os estados Γ_4 (triplete) e Γ_1 (singleto).

Para o modelo dubleto-triplete, vem:

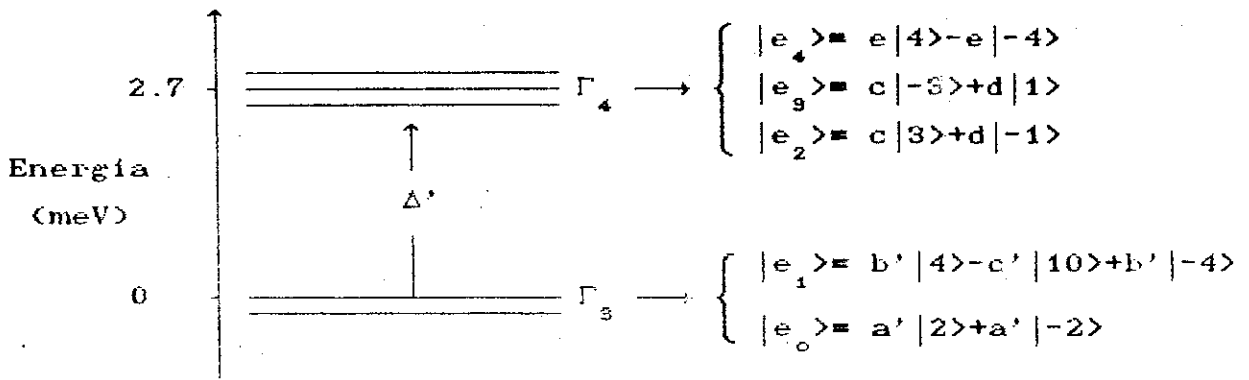
$$H_{\substack{\text{C.F.} \\ \text{d-t}}} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \Delta' & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \Delta' & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \Delta' \end{pmatrix} \quad (7.10)$$

onde Δ' é a diferença de energia entre os estados Γ_4 (triplete) e Γ_3 (dubleto).

Os coeficientes dos *kets* que aparecem nos estados Γ_1 , Γ_3 e Γ_4 são considerados, no nosso modelo, como parâmetros livres. Dessa maneira, os estados do campo cristalino para o modelo singleto-triplete serão:



e para o modelo dubleto-triplete:



Agora vamos representar o Hamiltoniano magnético (7.6) na forma matricial usando a base associada ao campo cristalino truncado.

Para o modelo singlete-triplete obtem-se:

$$\mathcal{H}_{\text{mag}} = -\mu_B h_i \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & \alpha_0 \\ 0 & \beta_0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\beta'_0 & 0 \\ \alpha_0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (7.11)$$

E para o modelo dubleto-triplete, temos:

$$\mathcal{H}_{\text{mag}}^{\text{d-t}} = -\mu_B h_i \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \alpha'_0 \\ 0 & 0 & \beta'_c & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\beta'_0 & 0 \\ 0 & \alpha'_0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (7.12)$$

onde:

$$\alpha_0 = \langle e_0 | gJ^z | e_3 \rangle = \langle e_3 | gJ^z | e_0 \rangle, \quad (7.13)$$

$$\beta_0 = \langle e_1 | gJ^z | e_1 \rangle = - \langle e_2 | gJ^z | e_2 \rangle, \quad (7.14)$$

$$\alpha'_c = \langle e_4 | gJ^z | e_1 \rangle = \langle e_1 | gJ^z | e_4 \rangle, \quad (7.15)$$

$$\beta'_c = \langle e_2 | gJ^z | e_2 \rangle = - \langle e_3 | gJ^z | e_3 \rangle. \quad (7.16)$$

Os parâmetros acima α_0 , β_0 , α'_c e β'_c são livres para um ajuste na próxima seção. Para terminar esta seção escreveremos os Hamiltonianos modelos, já incluindo todas as aproximações, para os modelos singlete-triplete e dubleto-triplete.

$$H_{\text{mod}}^{\text{s-t}} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & -\alpha \\ 0 & \Delta - \gamma & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \Delta + \gamma & 0 \\ -\alpha & 0 & 0 & \Delta \end{pmatrix} \quad (7.17)$$

$$H_{\text{mod}} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -\alpha' \\ 0 & 0 & \Delta' - \gamma' & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \Delta' + \gamma' & 0 \\ 0 & -\alpha' & 0 & 0 & \Delta' \end{pmatrix} \quad (7.18)$$

onde:

$$\alpha = \alpha_0 \mu_B h_i, \quad (7.19)$$

$$\gamma = \beta_0 \mu_B h_i, \quad (7.20)$$

$$\alpha' = \alpha'_0 \mu_B h_i, \quad (7.21)$$

$$\gamma' = \beta'_0 \mu_B h_i. \quad (7.22)$$

7.5 - MAGNETIZAÇÃO E SUSCEPTIBILIDADE

A equação de estado magnético é dada por:

$$M = \mu_B \langle gJ^z \rangle = - \frac{\sum_j \frac{\partial E_j}{\partial h_i} e^{-\beta E_j}}{\sum_j e^{-\beta E_j}}, \quad (7.23)$$

onde $\beta = \frac{1}{K_B T}$ e E_j são os auto-valores de (7.17) para o modelo

singlete-triplete e de (7.18) para o modelo dublete-triplete. Para o cálculo desses auto-valores foi elaborado um programa de computação algébrica. Auto-valores analíticos foram obtidos.

Para o modelo singlete-triplete obtem-se a seguinte equação de estado magnético:

$$M_{s-t} = \frac{2\alpha_o^2 \mu_B \langle \epsilon J^2 \rangle}{PQ} \sinh \left(\frac{\beta Q}{2} \right) + \frac{\mu_B \beta_o e^{-\frac{\beta \Delta}{2}}}{P} \sinh \left[\beta \beta_o J_o \langle \epsilon J^2 \rangle \right] \quad (7.24)$$

onde:

$$P = \cosh \left(\frac{\beta Q}{2} \right) + e^{-\frac{\beta \Delta}{2}} \cosh \left[\beta \beta_o J_o \langle \epsilon J^2 \rangle \right], \quad (7.25)$$

$$Q = \left[\Delta^2 + 4\alpha_o^2 J_o^2 \langle \epsilon J^2 \rangle \right]^{1/2}, \quad (7.26)$$

foi tomado $h_o = 0$.

Para o modelo dublete-triplete obtemos uma expressão bastante semelhante:

$$M_{d-t} = \frac{2\alpha_o^2 \mu_B \langle \epsilon J^2 \rangle}{P'Q'} \sinh \left(\frac{\beta Q'}{2} \right) + \frac{\mu_B \beta'_o e^{-\frac{\beta \Delta}{2}}}{P} \sinh \left[\beta \beta'_o J_o \langle \epsilon J^2 \rangle \right], \quad (7.27)$$

onde:

$$P' = \cosh \frac{\beta Q'}{2} + e^{-\frac{\beta \Delta'}{2}} \cosh \left[\beta \beta'_c J'_0 \langle \epsilon J^z \rangle \right] + e^{\frac{\beta \Delta'}{2}} \quad (7.28)$$

$$Q' = \left[\Delta'^2 + 4\alpha'^2 J'^2_0 \langle \epsilon J^z \rangle \right]^{1/2} \quad (7.29)$$

Os parâmetros α_0 , β_0 , α'_c , β'_c e J_0 serão obtidos através de um ajuste por *best-fitting*.

A susceptibilidade magnética é dada por:

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial h_0} \quad (7.30)$$

Para o modelo singlete-triplete obtemos:

$$\chi_{s-t} = \frac{\mu_B^2 \left(\frac{2\alpha_0^2}{\Delta} \right) \left[\frac{\sinh(\beta\Delta/2)}{\cosh(\beta\Delta/2) + e^{-\beta\Delta/2}} \right]}{1 - \frac{2\alpha_0^2 J_0}{\Delta} \left[\frac{\sinh(\beta\Delta/2)}{\cosh(\beta\Delta/2) + e^{-\beta\Delta/2}} \right]} \quad (7.31)$$

e para o modelo dubleto-triplete, temos:

$$\chi_{d-t} = \frac{\mu_B^2 \left(\frac{2\alpha'^2}{\Delta'} \right) \left[\frac{2\sinh(\beta\Delta'/2)}{6\cosh(\beta\Delta'/2) - e^{\beta\Delta'/2}} \right]}{1 - \frac{2\alpha'^2 J'_0}{\Delta'} \left[\frac{2\sinh(\beta\Delta'/2)}{6\cosh(\beta\Delta'/2) - e^{\beta\Delta'/2}} \right]} \quad (7.32)$$

Os gráficos 7.1 e 7.2 das magnetizações e susceptibilidades com os respectivos parâmetros de ajuste são apresentados no final deste capítulo. A curva de magnetização

que melhor se ajusta aos pontos experimentais é obtida com os parâmetros $\alpha_0 = 3.12$ e 2.93 ; $\beta_0 = 2.08$ e 1.77 ; $J_0 = 0.43\text{meV}$ e 0.89meV para os modelos com estados fundamentais singlete-triplete (linha cheia) e dubleto-triplete (linha pontilhada), respectivamente. Os parâmetros usados nas curvas das susceptibilidades são os mesmos. Os pontos experimentais foram obtidos das referências [9,3].

7.6 - ESTUDO DAS EQUAÇÕES A $T = 0\text{K}$

Vamos agora determinar expressões para as magnetizações quando a temperatura tende ao zero absoluto.

Para o modelo singlete-triplete temos:

$$\langle \epsilon J^2 \rangle_{s-t} = \alpha_0 \frac{\sqrt{\eta^2 - 1}}{\eta}, \quad (7.33)$$

onde:

$$\eta = \frac{2\alpha_0^2 J_0}{\Delta}, \quad (7.34)$$

e para o modelo dubleto-triplete, vem:

$$\langle \epsilon J^2 \rangle_{d-t} = \alpha'_c \frac{\sqrt{\eta'^2 - 1}}{\eta'}, \quad (7.35)$$

onde:

$$\eta' = \frac{2\alpha_0'^2 J_0}{\Delta'} \quad (7.36)$$

Os limiares de ordem magnética espontânea a $T = 0K$ são obtidos tomando-se $\eta = 1$ e $\eta' = 1$ para os modelos singleto-triplete e dubleto-triplete respectivamente.

7.7 - ESTUDO A $T \rightarrow T_c$

As equações para temperaturas críticas T_c podem ser obtidas linearizando as relações (7.24) e (7.27) das magnetizações. Procedendo dessa maneira, obtém-se:

para o modelo singleto-triplete

$$\Delta = K_B T_c \text{LN} \left[\frac{\eta+3}{\eta-1} \right], \quad (7.37)$$

e para o modelo dubleto-triplete

$$\Delta' = K_B T_c \text{LN} \left[\frac{\eta'+3}{\eta'-2} \right]. \quad (7.38)$$

7.8 - ENTROPIA PARA OS MODELOS SINGLETO-TRIPLETO E DUBLETO-TRIPLETO

A entropia é definida pela relação

$$S = - \left[\frac{\partial F}{\partial T} \right], \quad (7.39)$$

onde:

$$F = -K_B TLNZ, \quad (7.40)$$

$$Z = \sum_j e^{-\frac{E_j}{K_B T}}. \quad (7.41)$$

F é a energia livre e Z é a função de partição. E_j são auto-valores do Hamiltoniano modelo. Usando os auto-valores dos Hamiltonianos (7.11) e (7.12), podemos escrever a função de partição da seguinte maneira:

$$Z = 2e^{-\frac{\beta\Delta}{2}} \cosh \left[\beta \frac{\sqrt{\Delta^2 + 4\alpha^2}}{2} \right] + 2e^{-\beta\Delta} \cosh(\beta\gamma) + a,$$

onde:

$$a = \begin{cases} 0 & \text{modelo singleto-triplete} \\ 1 & \text{modelo dubleto-triplete} \end{cases}$$

$$\alpha = \alpha_0 J_0 \langle \epsilon J^z \rangle, \quad (7.42)$$

$$\gamma = \beta_0 J_0 \langle \epsilon J^z \rangle. \quad (7.43)$$

O gráfico 7.3 mostra as curvas das entropias para os modelos singleto-triplete e dubleto-triplete [34]. Para o primeiro modelo entramos com os parâmetros ($\alpha_0 = 3,12$, $\beta_0 = 2,08$, $J_0 = 0.43\text{meV}$, $\Delta = 3.3\text{meV}$) e para o segundo modelo

($\alpha_0 = 2,93$, $\beta_0 = 1,77$, $J_0 = 0,89\text{meV}$, $\Delta = 2,7\text{meV}$). Os parâmetros α_0 , β_0 e J_0 foram obtidos do *best-fitting* na fase ferromagnética de $\langle gJ^z \rangle_{XT}$, gráfico 7.1. Com os pontos ($\langle gJ^z \rangle, T$) e os parâmetros acima, podemos traçar as curvas teóricas para as entropias. No gráfico 7.3 também são apresentados pontos experimentais da entropia [35].

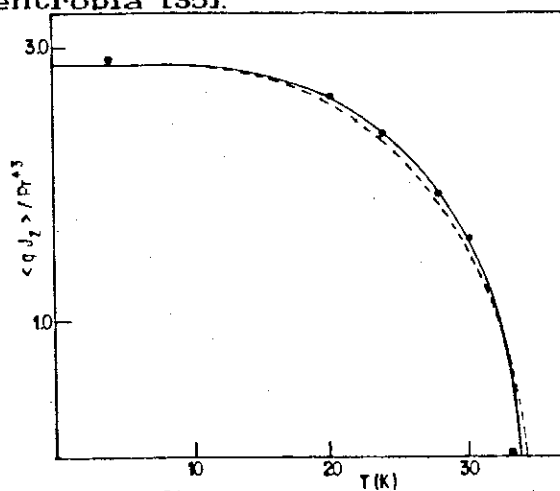


Gráfico 7.1. Magnetização versus temperatura para o PrAl_2 . Curva cheia modelo singlete-triplete, curva pontilhada modelo dublete-triplete. Os pontos experimentais foram obtidos da referência [9].

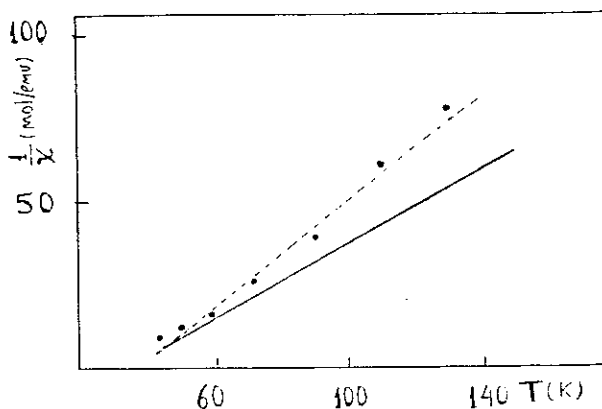


Gráfico 7.2. Inverso de susceptibilidade versus temperatura para o PrAl_2 . Curva cheia modelo singlete-triplete, curva pontilhada modelo dublete-triplete. Os pontos experimentais foram obtidos da referência [3].

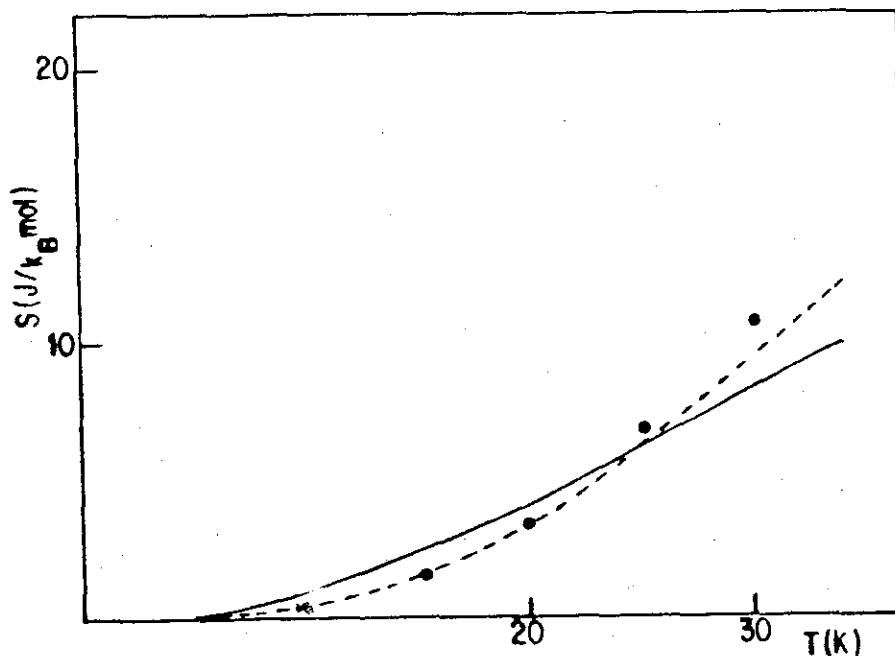
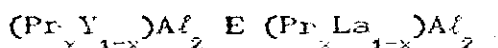


Gráfico 7.3. Entropia magnética versus temperatura para o PrAl_2 . Curva cheia modelo singleto-triplete, curva pontilhada modelo dubleto-triplete. Os pontos experimentais foram obtidos da referência [35].

7.9 - APLICAÇÃO DO MODELO SINGLETO-TRIPLETE PARA AS LIGAS



7.9.1 - Primeiro procedimento: Parametro α_0 constante

W.E. Wallace et al [29] obtiveram dados experimentais para a temperatura crítica T_c , parâmetro de rede a_0 e momento magnético $\langle \epsilon J^z \rangle_0$ a $T = 4.2\text{K}$ para as ligas $(\text{Pr}_x \text{M}_{1-x})\text{Al}_2$ onde $\text{M} = \text{La}$ e Y (não magnéticos). Os parâmetros T_c , a_0 e $\langle \epsilon J^z \rangle_0$ foram determinados para as concentrações x . Ver quadro 7.1.

QUADRO 7.1

Ligas	a_0 (Å)	$\langle \epsilon J^z \rangle$	T_c (K)
LaAl_2	8.140	—	—
$\text{Pr}_{0.05}\text{La}_{0.95}\text{Al}_2$	8.136	1.73	5
$\text{Pr}_{0.2}\text{La}_{0.8}\text{Al}_2$	8.118	2.34	8
$\text{Pr}_{0.4}\text{La}_{0.6}\text{Al}_2$	8.093	2.47	13
$\text{Pr}_{0.6}\text{La}_{0.4}\text{Al}_2$	8.073	2.59	19
$\text{Pr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Al}_2$	8.050	2.50	30
PrAl_2	8.029	2.52	39
PrAl_2	8.028	2.57	38
$\text{Pr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{Al}_2$	7.990	2.36	32
$\text{Pr}_{0.6}\text{Y}_{0.4}\text{Al}_2$	7.959	2.09	25
$\text{Pr}_{0.4}\text{Y}_{0.6}\text{Al}_2$	7.933	1.83	20
$\text{Pr}_{0.2}\text{Y}_{0.8}\text{Al}_2$	7.898	1.44	15
$\text{Pr}_{0.1}\text{Y}_{0.9}\text{Al}_2$	7.878	0.83	13
$\text{Pr}_{0.5}\text{Y}_{0.95}\text{Al}_2$	7.862	—	—
YAl_2	7.858	—	—

Parâmetro de rede a_0 , magnetização de saturação $\langle \epsilon J^z \rangle$ e temperatura crítica T_c para as ligas $(\text{Pr}_x\text{Y}_{1-x})\text{Al}_2$ e $(\text{Pr}_x\text{La}_{1-x})\text{Al}_2$.

Usaremos estes resultados experimentais nas expressões (7.33, 7.34, e 7.37) obtidas do modelo singlete-triplete. Para isso entraremos com os valores de $\langle \epsilon J^z \rangle_{T=4.2\text{K}}$ e T_c do quadro 7.1 nas relações (7.33), (7.34) e

(7.37), reescritas abaixo, e obteremos os parâmetros J_0 (de troca), Δ (do campo cristalino) e η (de ordem). Ver quadros 7.2 e 7.3.

$$\langle gJ^z \rangle_0 = \frac{\alpha_0 \sqrt{\eta^2 - 1}}{\eta}, \quad (7.44)$$

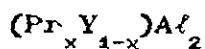
$$\eta = \frac{2\alpha_0^2 J_0}{\Delta}, \quad (7.45)$$

$$\Delta = K_B T_C \text{LN} \left[\frac{\eta+3}{\eta-1} \right]. \quad (7.46)$$

O procedimento para a construção dos quadros 7.2 e 7.3 é o seguinte: entramos com os valores de $\Delta = 3.3\text{meV}$ e $T_C = 38$ e 39 do PrAl_2 na relação (7.46) e tiramos η . Entramos com este η e $\langle gJ^z \rangle_0$ do PrAl_2 em (7.44) e obtemos α_0 (que é considerado fixo para toda a série).

Podemos agora determinar J_0 , Δ e η para toda a série. Entrando, por exemplo, com $\langle gJ^z \rangle_0$ de $x = 0.8$ em (7.44) obtemos o novo η . Com esse η e T_C de $x = 0.8$ tiramos o Δ de $x = 0.8$ com uso da relação (7.46). Com η e Δ substituídos na relação (7.45) obtemos, finalmente, o J_0 de $x = 0.8$. O procedimento é assim repetido para outros valores de x .

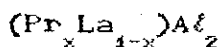
QUADRO 7.2



X	a_0	$\langle gJ^z \rangle$	T_c	η	Δ	J_0
1.0	8.03	2.57	38	3.29	3.30	0.75
0.8	7.99	2.36	32	2.07	4.30	0.61
0.6	7.96	2.09	25	1.58	4.40	0.48
0.4	7.93	1.83	20	1.36	4.28	0.40
0.2	7.89	1.44	15	1.18	4.04	0.33
0.1	7.87	0.83	13	1.05	4.89	0.35

Concentração x , parâmetro de rede a_0 , magnetização de saturação $\langle gJ^z \rangle$, temperatura crítica T_c , parâmetro do campo cristalino Δ e troca efetiva J_0 para as ligas $(\text{Pr}_x\text{Y}_{1-x})\text{Al}_2$. η , Δ e J_0 são calculados a partir do modelo singlete-triplete, com $\langle gJ^z \rangle$ e T_c . Os dados experimentais foram obtidos [29].

QUADRO 7.3



X	a_0	$\langle gJ^z \rangle$	T_c	η	Δ	J_0
1.0	8.03	2.57	38	3.29	3.30	0.75
0.8	8.05	2.50	30	2.66	3.17	0.58
0.6	8.07	2.59	19	3.59	1.53	0.37
0.4	8.09	2.47	13	2.45	1.46	0.24
0.2	8.11	2.34	8	2.01	1.10	0.15
0.05	8.14	1.73	5	1.30	1.14	0.10

Concentração x , parâmetro de rede a_0 , magnetização de saturação $\langle gJ^z \rangle$, temperatura crítica T_c , parâmetro do campo cristalino Δ e troca efetiva J_0 para as ligas $(\text{Pr}_x\text{La}_{1-x})\text{Al}_2$. η , Δ e J_0 são calculados a partir do modelo singlete-triplete, com $\langle gJ^z \rangle$ e T_c . Os dados experimentais foram obtidos [29].

7.9.2 - Leitura dos resultados

Os parâmetros η , Δ e J_0 obtidos da extensão do modelo singleto-triplete do $PrAl_2$ para as ligas mostram que: primeiro, a medida que substituímos ions de Pr^{+3} (magnéticos) por ions de Y ou La (não magnéticos), o parâmetro de ordem assim como a troca efetiva J_0 diminuem. Segundo, o parâmetro de campo cristalino Δ diminui à medida que colocamos ions de La^{+3} e aumenta quando substituímos os Pr^{+3} por Y^{+3} . Esses resultados sugerem que a distância entre os ions de TR e seus vizinhos aumenta quando adicionamos La^{+3} e diminui a medida que adicionamos Y^{+3} . Observando a variação do parâmetro de rede a_0 para as duas ligas, notamos que de fato a_0 aumenta nas ligas com La e diminui nas ligas com Y, como previsto.

7.9.3 - Segundo procedimento: parâmetro α_0 não constante

Procederemos agora de uma maneira alternativa para o cálculo do parâmetro Δ (diferença de energia entre os primeiros níveis de energia do C.C.). Para isso, devemos notar que os parâmetros B_4 e B_6 no Hamiltoniano (2.32) podem ser escritos como:

$$B_4 = \frac{C_4}{a^5}, \quad (7.47)$$

$$B_6 = \frac{C_6}{a^7}, \quad (7.48)$$

onde a é o parâmetro de rede, que varia ao longo da série e C_4 e C_6 serão considerados constantes. Tomar C_4 e C_6 constantes é razoável tendo em conta que C_4 e C_6 levam apenas as informações

das cargas efetivas e dos valores médios $\langle r^4 \rangle$ e $\langle r^6 \rangle$ dos elétrons 4f das T.R. [33].

Usando as relações (7.47) e (7.48), podemos escrever a dependência dos parâmetros do C.C. na notação de L-L-W.

$$X = \frac{1}{\frac{C F_{\sigma\sigma}}{C F_{44}} \left[\frac{1}{a^2} \right] + 1}, \quad (7.49)$$

$$W = \frac{C F_{\sigma\sigma}}{a^7} + \frac{C F_{44}}{a^5}, \quad (7.50)$$

onde $F_4 = 60$, $F_\sigma = 1260$. Entrando com os valores de $X = 0,96$ e $W = -0,329 \text{ meV}$ para o modelo singlete-triplete e com $X = 0,74$ e $W = -0,329 \text{ meV}$ para o modelo dubleto-triplete obtemos as seguintes constantes:

$$\text{singlete-triplete} \quad \begin{cases} C F_{44} = -10522,2 \text{ meV } \text{Å}^5 \\ C F_{\sigma\sigma} = -28256,0 \text{ meV } \text{Å}^7 \end{cases} \quad (7.51)$$

$$\text{dubleto-triplete} \quad \begin{cases} C F_{44} = -8.113,2 \text{ meV } \text{Å}^5 \\ C F_{\sigma\sigma} = -184451,4 \text{ meV } \text{Å}^7 \end{cases} \quad (7.52)$$

Esses valores, que foram obtidos com o parâmetro de rede $a = 8,208 \text{ Å}$ do PrAl_2 , serão considerados constantes em toda a série. Dessa maneira, podemos construir os quadros abaixo. A diferença de energia Δ é obtida diagonalizando o Hamiltoniano (7.2), para o par de parâmetros X e W , e em seguida é tomada a diferença de energia entre os primeiros estados Γ_1 e Γ_4 para o

modelo singlete-triplete e Γ_3 e Γ_4 para o modelo dubleto-triplete.

QUADRO 7.4

x	a(x)	X(x)	W(x)	$\Delta(x)$	$\Gamma_1 - \Gamma_4$
1.0	8.028	0.960	-0,329	3.30	$\Gamma_1 - \Gamma_4$
0.8	7.990	0.960	-0,337	3.38	$\Gamma_1 - \Gamma_4$
0.6	7.959	0.959	-0,343	3.44	$\Gamma_1 - \Gamma_4$
0.4	7.933	0.959	-0,349	3.48	$\Gamma_1 - \Gamma_4$
0.2	7.898	0.959	-0,357	3.56	$\Gamma_1 - \Gamma_4$
0.1	7.878	0.959	-0,362	3.60	$\Gamma_1 - \Gamma_4$

Parâmetro de rede a(x), parâmetros do C.C., X e W e diferença de energia $\Delta(x)$ entre os estados $\Gamma_1 - \Gamma_4$ do $(Pr Y_{x 1-x})Al_2$ modelo singlete-triplete.

QUADRO 7.5

x	a(x)	X(x)	W(x)	$\Delta(x)$	
1.0	8.028	0.960	-0,329	3.30	$\Gamma_1 - \Gamma_4$
0.8	8.050	0.960	-0,324	3.27	$\Gamma_1 - \Gamma_4$
0.6	8.073	0.960	-0,319	3.23	$\Gamma_1 - \Gamma_4$
0.4	8.093	0.961	-0,316	3.20	$\Gamma_1 - \Gamma_4$
0.2	8.118	0.961	-0,331	3.15	$\Gamma_1 - \Gamma_4$
0.05	8.136	0.961	-0,307	3.13	$\Gamma_1 - \Gamma_4$

Parâmetro de rede a(x), parâmetros do C.C., X e W e diferença de energia $\Delta(x)$ entre os estados $\Gamma_1 - \Gamma_4$ do $(Pr_x La_{1-x})Al_2$ modelo singlete-triplete.

QUADRO 7.6

x	a(x)	X(x)	W(x)	$\Delta(x)$	
1.0	8.028	0.739	-0,329	2.71	$\Gamma_9 - \Gamma_4$
0.8	7.990	0.737	-0,338	2.85	$\Gamma_9 - \Gamma_4$
0.6	7.959	0.736	-0,345	2.92	$\Gamma_9 - \Gamma_4$
0.4	7.933	0.735	-0,352	3.00	$\Gamma_9 - \Gamma_4$
0.2	7.898	0.733	-0,360	3.13	$\Gamma_9 - \Gamma_4$
0.1	7.878	0.732	-0,364	3.19	$\Gamma_9 - \Gamma_4$

Parâmetro de rede a(x), parâmetros do C.C., X e W e diferença de energia $\Delta(x)$ entre os estados $\Gamma_9 - \Gamma_4$ do $(Pr_x Y_{1-x})Al_2$ modelo dublete-triplete.

QUADRO 7.7

x	a(x)	X(x)	W(x)	Δ(x)	$\Gamma_9 - \Gamma_4$
1.0	8.028	0.739	-0,329	2.71	$\Gamma_9 - \Gamma_4$
0.8	8.050	0.740	-0,324	2.66	$\Gamma_9 - \Gamma_4$
0.6	8.073	0.741	-0,319	2.59	$\Gamma_9 - \Gamma_4$
0.4	8.093	0.742	-0,314	2.53	$\Gamma_9 - \Gamma_4$
0.2	8.118	0.743	-0,309	2.47	$\Gamma_9 - \Gamma_4$
0.05	8.136	0.744	-0,305	2.41	$\Gamma_9 - \Gamma_4$

Parâmetro de rede a(x), parâmetros do C.C., X e W e diferença de energia Δ(x) entre os estados $\Gamma_9 - \Gamma_4$ do $(Pr_x La_{1-x})Al_2$ modelo dubleto-triplete.

Para determinarmos agora, os parâmetros do modelo singlete-triplete η (parâmetro de ordem), α₀ (do estado do C.C.) e J₀ (de troca), procedemos da seguinte maneira: Entramos com os valores de Δ do quadro 7.4 e do Tc experimental na relação (7.37) obtendo-se assim, o parâmetro η. Com esse parâmetro e o valor $\langle \epsilon J^z \rangle_{4,2}$ experimental obtemos α₀ da relação (7.33). Finalmente, com os parâmetros Δ, η e α₀ obtem-se J₀ da relação (7.34). O mesmo procedimento pode ser feito usando o quadro 7.5 para a liga $(Pr_x La_{1-x})Al_2$ e também para os quadros 7.6 e 7.7 do modelo dubleto-triplete. O resultado é apresentado nos quadros 7.8, 7.9, 7.10 e 7.11.

QUADRO 7.8

$\langle \xi J^Z \rangle_{4.2}$	$K_B T_C$	Δ	η	α_0	J_0
2.570	3.270	3.300	3.294	2.697	0.747
2.360	2.760	3.380	2.665	2.546	0.695
2.090	2.150	3.440	2.012	2.409	0.596
1.830	1.720	3.480	1.609	2.335	0.513
1.440	1.290	3.560	1.270	2.335	0.415
0.830	1.120	3.600	1.167	1.608	0.812

Parâmetros η , α_0 e J_0 do modelo singlete-triplete
 $(Pr_x Y_{1-x})Al_2$.

QUADRO 7.9

$\langle \xi J^Z \rangle_{4.2}$	$K_B T_C$	Δ	η	α_0	J_0
2.520	3.270	3.300	3.294	2.697	0.747
2.500	2.590	3.270	2.578	2.712	0.573
2.590	1.380	3.230	1.426	3.633	0.175
2.470	1.120	3.200	1.244	4.154	0.115
2.340	0.690	3.150	1.042	8.320	0.024
1.730	0.430	3.130	1.003	23.331	0.003

Parâmetros η , α_0 e J_0 do modelo singlete-triplete
 $(Pr_x La_{1-x})Al_2$.

QUADRO 7.10

$\langle \epsilon J^Z \rangle_{4,2}$	$K_B T_C$	Δ	η	α_o	J_o
2.570	3.270	2.710	5.875	2.608	1.170
2.360	2.760	2.850	4.765	2.414	1.165
2.090	2.150	2.920	3.731	2.169	1.157
1.830	1.720	3.000	3.059	1.936	1.224
1.440	1.290	3.130	2.485	1.573	1.571
0.830	1.120	3.190	2.308	0.921	4.339

Parâmetros η , α_o e J_o do modelo dubleto-triplete $(Pr_x Y_{1-x})Al_2$.

QUADRO 7.11

$\langle \epsilon J^Z \rangle_{4,2}$	$K_B T_C$	Δ	η	α_o	J_o
2.570	3.270	2.710	5.875	2.608	1.170
2.500	2.590	2.660	4.785	2.556	0.975
2.590	1.380	2.590	2.904	2.759	0.494
2.470	1.120	2.530	2.583	2.679	0.455
2.340	0.690	2.470	2.143	2.646	0.378
1.730	0.430	2.410	2.018	1.992	0.613

Parâmetros η , α_o e J_o do modelo dubleto-triplete $(Pr_x La_{1-x})Al_2$.

7.10 - RESUMO E CONCLUSÕES

Nesse capítulo foi proposto uma simplificação na descrição do campo cristalino com simetria cúbica. Para isso, entramos com os parâmetros de C.C. do PrAl_2 : $x = 0,96$; $w = -0.329\text{meV}$ e $x = 0.74$; $w = 0.329\text{meV}$ no Hamiltoniano de C.C. e determinamos os níveis de energia. Desses níveis consideramos apenas os dois primeiros e escrevemos o Hamiltoniano de C.C. sob forma de matriz. Para o primeiro conjunto de parâmetros, obtivemos o modelo singleto-triplete e para o segundo o modelo dubleto-triplete. A interação de troca foi tratada na aproximação de campo molecular. Os parâmetros J_0 , α_0 e β_0 do modelo foram obtidos através de um *best-fitting* da magnetização versus temperatura para o composto PrAl_2 .

Por esse modelo obtemos:

1. Uma expressão para a condição de limiar de ordem magnética em termos dos parâmetros do modelo.
2. Uma expressão para a temperatura crítica T_c de ordem magnética, em função dos parâmetros do modelo, na hipótese de existência de ordem espontânea.
3. Um bom ajuste da magnetização versus temperatura para o PrAl_2 , os parâmetros de melhor ajuste foram: $\alpha_0 = 3.12$ e 2.93 , $\beta_0 = 2.08$ e 1.77 , $J_0 = 0.43\text{meV}$ e 0.89meV para os modelos singleto-triplete e dubleto-triplete, respectivamente. Com esses parâmetros foram feitos gráficos para o inverso da susceptibilidade e da entropia magnética versus temperatura; no mesmo gráfico são também apresentados os resultados

experimentais, onde é mostrado que o modelo singlete-triplete dá um melhor ajuste na fase ferromagnética, ao passo que a entropia magnética e o inverso da susceptibilidade melhor se ajustam no modelo dubleto-triplete.

Finalmente, o modelo desenvolvido para o PrAl_2 é estendido às ligas $(\text{Pr}_{1-x}\text{La}_x)\text{Al}_2$ e $(\text{Pr}_{1-x}\text{Y}_x)\text{Al}_2$. Para esses sistemas há dados na literatura [29] para a dependência com x da T_c e da magnetização saturada. Usando esses dados experimentais, o modelo estendido permite o cálculo dos parâmetros Δ (o desdobramento do C.C.) e J_0 (parâmetro de troca) em função de x .

Observa-se que nas ligas $(\text{Pr}_{1-x}\text{La}_x)\text{Al}_2$, o parâmetro Δ decresce com x ; no caso das ligas $(\text{Pr}_{1-x}\text{Y}_x)\text{Al}_2$, Δ apresenta uma tendência de crescimento com x . Nos dois casos J_0 decresce com x . Esses resultados permitem fazer a seguinte previsão: o parâmetro de rede deve aumentar com x nas ligas $(\text{Pr}_{1-x}\text{La}_x)\text{Al}_2$ e diminuir com x nas ligas $(\text{Pr}_{1-x}\text{Y}_x)\text{Al}_2$.

O desdobramento Δ crescente (ou decrescente) indica maior (ou menor) intensidade na interação eletrostática (C.C.); esta maior (ou menor) interação eletrostática depende da menor (ou maior) proximidade dos íons vizinhos à terra-rara. Essa previsão é confirmada por medidas de parâmetro de rede nesses sistemas.

No segundo procedimento, parâmetro α_0 não constante, podemos notar que J_0 decresce quando substituímos Pr por Y ou La, tal como no primeiro procedimento. Os valores de Δ , ao

longo da série, também seguem o mesmo comportamento, visto que esses são calculados em função do parâmetro de rede. É importante observarmos que α_0 decresce na série do Y e cresce na série do La. De acordo com as relações (7.13) e (7.15) $\alpha_0 = \langle e_0 | gJ^z | e_0 \rangle$ (modelo singleto-tripletto) e $\alpha'_0 = \langle e_4 | gJ^z | e_4 \rangle$ (modelo dubleto-tripletto) e supondo $\langle e_0 | J^z | e_0 \rangle$ e $\langle e_4 | J^z | e_4 \rangle$ constantes ao longo das séries de Y e La, concluímos que g decresce na série do Y e aumenta na série do La [37].

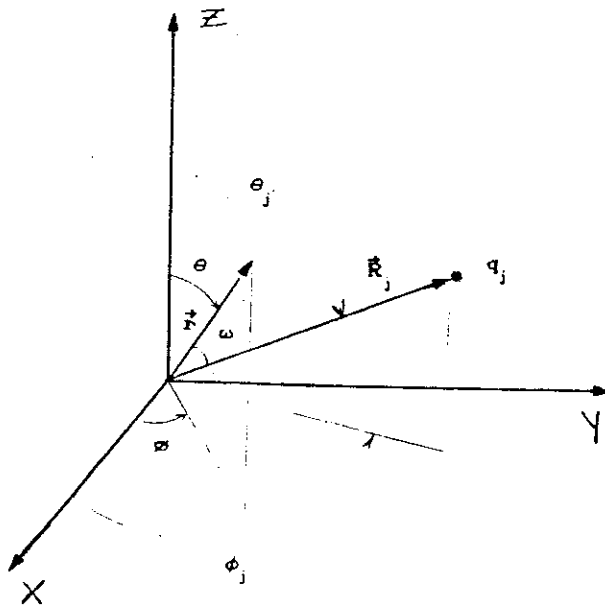
APÊNDICES

APÊNDICE A

Nesse apêndice será deduzida a relação (2.17) que exprime o potencial do campo cristalino em termos dos harmônicos esféricos e harmônicos tesserais. A aplicação dessa formulação é feita para uma distribuição de cargas pontuais nos vértices de um octaédro centrado numa TR.

O efeito do potencial de uma carga q_j na posição R_j no ponto \vec{r} (ver figura) pode ser escrito em termos dos polinômios de Legendre.

$$\frac{q_j}{|\vec{R}_j - \vec{r}|} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{r^n}{R_j^{n+1}} q_j P_n^0(\cos\omega), \quad r < R_j, \quad (\text{A.1})$$



onde \vec{R}_j é a posição no cristal do íon e \vec{r} é a posição do elétron 4f. ω é o ângulo entre os vetores \vec{R}_j e \vec{r} . O teorema da adição para os harmônicos esféricos exprime um polinômio de Legendre de ordem n no ângulo ω formado pelos vetores $\vec{r}(r, \theta, \phi)$ e $\vec{R}_j = (r_j, \theta_j, \phi_j)$ em termos dos ângulos esféricos θ, ϕ e θ_j, ϕ_j .

$$P_n(\cos\omega) = P_n(\cos\theta) P_n(\cos\theta_j) + 2 \sum_{m=1}^n \frac{(n-m)!}{(n+m)!} P_n^m(\cos\theta) P_n^m(\cos\theta_j) \cos[m(\phi-\phi_j)], \quad (A.2)$$

substituindo (A.2) em (A.1) vem:

$$\frac{q_j}{|\vec{R}_j - \vec{r}|} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{r^n}{R_j^{n+1}} q_j [P_n(\cos\theta) P_n(\cos\theta_j) + 2 \sum_{m=1}^n \frac{(n-m)!}{(n+m)!} P_n^m(\cos\theta) P_n^m(\cos\theta_j) (\cos m\phi \cos m\phi_j + \sin m\phi \sin m\phi_j)], \quad (A.3)$$

é conveniente normalizarmos $P_n^m(\cos\theta)$ na relação (A.3) acima.

$$\int_{-1}^1 P_n^m(\cos\theta) P_k^l(\cos\theta) d(\cos\theta) = \delta_{n,k} \delta_{m,l} \frac{2}{2n+1} \frac{(n+m)!}{(n-m)!} \quad (A.4)$$

dessa maneira, podemos definir a função normalizada:

$$\theta_n^m(\cos\theta) = \sqrt{\frac{(2n+1)(n-m)!}{2(n+m)!}} P_n^m(\cos\theta) \quad (A.5)$$

substituindo (A.5) em (A.3) obtém-se:

$$\frac{q_j}{|(\vec{R}_j - \vec{r})|} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{4\pi}{(2n+1)} \frac{r^n}{R_j^{n+1}} q_j \left[\frac{\theta_n(\cos\theta)}{\sqrt{2\pi}} \frac{\theta_n(\cos\theta_j)}{\sqrt{2\pi}} + \sum_{m=1}^n \theta_n^m(\cos\theta) \theta_n^m(\cos\theta_j) \left[\frac{\cos m\theta}{\sqrt{\pi}} \frac{\cos m\theta_j}{\sqrt{\pi}} + \frac{\sin m\theta}{\sqrt{\pi}} \frac{\sin m\theta_j}{\sqrt{\pi}} \right] \right] \quad (A.6)$$

Usando os harmônicos tesserais, definidos por:

$$Z_{nm}^c = \theta_n^m \frac{\cos m\theta}{\sqrt{\pi}}$$

$$Z_{n0}^c = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \theta_n$$

(A.7)

$$Z_{nm}^s = \theta_n^m \frac{\sin m\theta}{\sqrt{\pi}}$$

$$Z_{n0}^s = 0$$

Na relação (A.6), temos:

$$\frac{q_j}{|(\vec{R}_j - \vec{r})|} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{r^n}{R_j^{n+1}} q_j \left[\sum_{m=0}^{\infty} \frac{4\pi}{(2n+1)} \left[Z_{nm}^c(\theta, \phi) Z_{nm}^c(\theta_j, \phi_j) + Z_{nm}^s(\theta, \phi) Z_{nm}^s(\theta_j, \phi_j) \right] \right] \quad (A.8)$$

ou

$$\frac{q_j}{|\vec{R}_j - \vec{r}|} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{r^n}{R_j^{n+1}} q_j \left[\sum_{\alpha} \frac{4\pi}{(2n+1)} Z_{n\alpha}(\theta, \phi) Z_{n\alpha}^c(\theta_j, \phi_j) \right] \quad (\text{A.9})$$

onde na soma em α existem termos Z_{nm}^c e Z_{nm}^s para todo m . Para o cálculo do potencial no ponto \vec{r} devido a K cargas distribuídas pontualmente, devemos somar em j a relação (A.9) de $j = 1$ até $j = k$, obtendo-se:

$$V(r, \theta, \phi) = \sum_{j=1}^k \frac{q_j}{|\vec{R}_j - \vec{r}|} = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{\alpha} r^n \gamma_{n\alpha} Z_{n\alpha}(\theta, \phi) \quad (\text{A.10})$$

onde

$$\gamma_{n\alpha} = \sum_{j=1}^k \frac{4\pi}{(2n+1)} q_j \frac{Z_{n\alpha}(\theta_j, \phi_j)}{R_j^{n+1}} \quad (\text{A.11})$$

Para o cálculo da energia potencial dos elétrons $4f$ em uma dada configuração do campo cristalino, devemos somar a relação (A.10) em i e multiplicá-la pela carga do elétron $q' = -e$.

$$W_{\text{no nível } 4f} = \sum_{i=1}^x \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{\alpha} r_i^n \gamma_{n\alpha} Z_{n\alpha}(\theta_i, \phi_i) \quad (\text{A.12})$$

onde x é o número de elétrons no nível $4f$.

A energia potencial escrita dessa forma é bastante conveniente. Se os $Z_{n\alpha}$ forem expressos em coordenadas

cartesianas, teremos uma correspondência imediata entre e os operadores equivalentes de Stevens.

Vamos agora, com uso da relação (A.10) e (A.11) demonstrar a relação (2.20). Para isso, primeiramente estabeleceremos a relação entre os harmônicos tesserais e esféricos:

$$\left. \begin{aligned} Z_{nm}^c &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left[Y_n^{-m} + (-1)^m Y_n^m \right] \\ Z_{nm}^s &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left[Y_n^{-m} - (-1)^m Y_n^m \right] \end{aligned} \right\} m > 0 \quad (A.13)$$

$$Z_{n0}^c = Y_n$$

$$Z_{n0}^s = 0$$

A relação (2.20) dá o potencial de uma distribuição pontual de cargas localizadas nos vértices de um octaedro. As coordenadas esféricas (R_j, θ_j, ϕ_j) das cargas são: $(a, 0, 0)$; $(a, \pi, 0)$; $(a, \pi/2, 0)$, $(a, \pi/2, \pi)$; $(a, \pi/2, \pi/2)$ e $(a, \pi/2, 3\pi/2)$. Com esses pontos podemos determinar $\gamma_{n\alpha}$ onde $n = 0, 1, \dots, 6$. Para $n > 6$ não teremos elementos de matriz para os elétrons 4f. Para os ângulos θ_j e ϕ_j da distribuição considerada, os únicos harmônicos tesserais que contribuem na relação (A.10) são:

$$Z_{00} = \frac{1}{2 \sqrt{\pi}}$$

$$Z_{40} = \frac{3}{16 \sqrt{\pi}} (35 \cos^4 \theta - 30 \cos^2 \theta + 3)$$

$$Z_{60} = \frac{1}{32} \left(\frac{13}{\pi} \right)^{1/2} (231 \cos^6 \theta - 315 \cos^4 \theta + 105 \cos^2 \theta - 5) \quad (\text{A.14})$$

$$Z_{44}^c = \frac{3}{16} \left(\frac{35}{\pi} \right)^{1/2} \sin^4 \theta \cos 4\phi$$

$$Z_{64}^c = \frac{3}{32} \left(\frac{91}{\pi} \right)^{1/2} (11 \cos^2 \theta - 1) \sin^4 \theta \cos 4\phi$$

com esses harmônicos tessarais, obtemos os seguintes $\gamma_{n\alpha}$, diferentes de zero:

$$\gamma_{00} = \frac{12 \sqrt{\pi}}{a}, \quad \gamma_{40} = \frac{7\pi q}{3a^5}, \quad \gamma_{60} = \frac{3}{2} \left(\frac{\pi}{13} \right)^{1/2} \frac{q}{a^7},$$

$$\gamma_{44}^c = \frac{(35\pi)^{1/2} q}{3a^5}, \quad \gamma_{64}^c = -\frac{3}{2} \left(\frac{7\pi}{13} \right)^{1/2} \frac{q}{a^7}$$

A título ilustrativo, vamos calcular, γ_{91}^c e mostrar que esse termo é nulo.

$$\gamma_{91}^c = \sum_{j=1}^6 \frac{4\pi}{7} q \frac{Z_{91}^c}{a^4} (\theta_j, \phi_j),$$

onde:

$$Z_{91}^c = \frac{1}{8} \left(\frac{42}{\pi} \right)^{1/2} [5 \cos^2 \theta - 1] \sin \theta \cos \phi,$$

APÊNDICE B

Apresentamos, nesse apêndice, alguns dos harmônicos tesserais em termos das coordenadas cartesianas [12].

$$Z_{20} = \frac{1}{4} \left(\frac{5}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} [(3z^2 - r^2)/r^2]$$

$$Z_{22} = \frac{1}{4} \left(\frac{15}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} [(x^2 - y^2)/r^2]$$

$$Z_{40} = \frac{3}{16} \left(\frac{1}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} [(35z^4 - 30z^2r^2 + 3r^4)/r^4]$$

$$Z_{42} = \frac{3}{8} \left(\frac{5}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} [(7z^2 - r^2)(x^2 - y^2)/r^4]$$

$$Z_{44} = \frac{3}{8} \left(\frac{70}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} [z(x^3 - 3xy^2)/r^4]$$

$$Z'_{44} = \frac{3}{8} \left(\frac{70}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} [z(3x^2y - y^3)/r^4]$$

$$Z''_{44} = \frac{3}{16} \left(\frac{35}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} [(x^4 - 6x^2y^2 + y^4)/r^4]$$

$$Z'_{44} = \frac{3}{16} \left(\frac{35}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} [4(x^3y - y^3x)/r^4]$$

$$Z_{60} = \frac{1}{32} \left(\frac{13}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} [(231z^6 - 315z^4r^2 + 105z^2r^4 - 5r^6)/r^6]$$

$$Z_{62} = \frac{1}{64} \left(\frac{2730}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} [(16z^4 - 16(x^2 + y^2)z^2 + (x^2 + y^2)^2)(x^2 - y^2)/r^6]$$

$$Z_{64} = \frac{1}{32} \left(\frac{2730}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} [(11z^3 - 3zr^2)(x^3 - 3xy^2)/r^6]$$

$$Z'_{64} = \frac{21}{32} \left(\frac{13}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} [(11z^2 - r^2)(x^4 - 6x^2y^2 + y^4)/r^6]$$

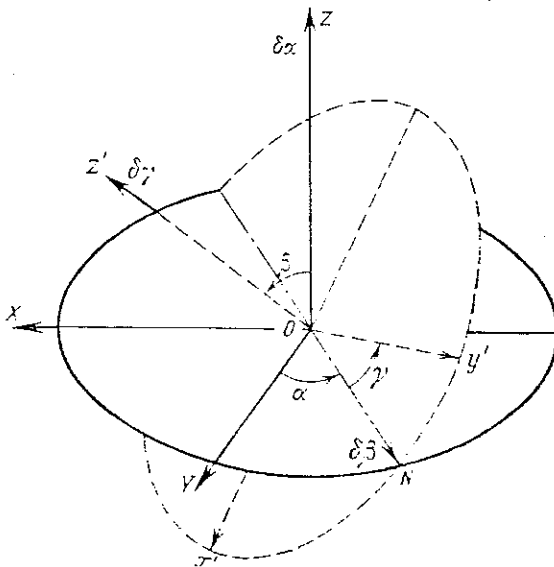
$$Z''_{64} = \frac{231}{64} \left(\frac{26}{231\pi} \right)^{\frac{1}{2}} [(x^6 - 15x^4y^2 + 15x^2y^4 - y^6)/r^6]$$

APÊNDICE C

Nesse apêndice vamos mostrar como se transformam os operadores equivalentes de Stevens numa rotação.

Fica fácil escrever a matriz de transformação para uma rotação arbitrária dos eixos de coordenadas em função dos ângulos de Euler, que determinam esta rotação.

A rotação dos eixos determinada pelos ângulos de Euler α, β, γ efetua-se em três estados: 1) uma rotação em um ângulo α ($0 \leq \alpha \leq 2\pi$) em torno do eixo z ; 2) uma rotação de ângulo β ($0 \leq \beta \leq \pi$) em torno à nova posição do eixo y ; 3) uma rotação em ângulo γ ($0 \leq \gamma \leq 2\pi$) em torno da posição definitiva z' .



A matriz da transformação total é igual ao produto das três matrizes de rotação individual.

$$D^J(\alpha, \beta, \gamma) = e^{i\gamma J_z} \cdot e^{i\beta J_y} \cdot e^{i\alpha J_z} \quad (C.1)$$

onde J_z e J_y são componentes do operador do momento angular. A ordem da matriz D^J é $2J + 1$. Aplicando a matriz (C.1) num estado $|jm\rangle$ do momento angular, obtem-se:

$$\begin{aligned} D^j(\alpha, \beta, \gamma) |j, m\rangle &= \sum_{m'=-j}^j |j, m'\rangle \langle j, m' | D^j(\alpha, \beta, \gamma) |j, m\rangle = \\ &= \sum_{m'} |j, m'\rangle D_{m' m}^j(\alpha, \beta, \gamma) \end{aligned}$$

onde

$$D_{m' m}^j = e^{im'\gamma} d_{m' m}^j(\beta) e^{im\alpha}, \quad (C.2)$$

$$d_{m' m}^j(\beta) = \langle jm' | e^{i\beta J_y} |jm\rangle, \quad (C.3)$$

chamando $D^j(\alpha, \beta, \gamma) |j, m\rangle = |j, m'\rangle$ o estado de momento angular no sistema $x'y'z'$, temos então, na representação de coordenadas θ, ϕ .

$$y_j^m(\theta', \phi') = \langle \theta\phi | j, m\rangle' = \sum_{m'=-j}^j y_j^{m'}(\theta, \phi) D_{m' m}^j, \quad (C.4)$$

com a relação (C.4), podemos obter a transformação dos

harmônicos esféricos na rotação. Os elementos de matriz $d_{m'm}^j(\beta)$ dados por (C.3) podem ser obtidos pela fórmula [14]:

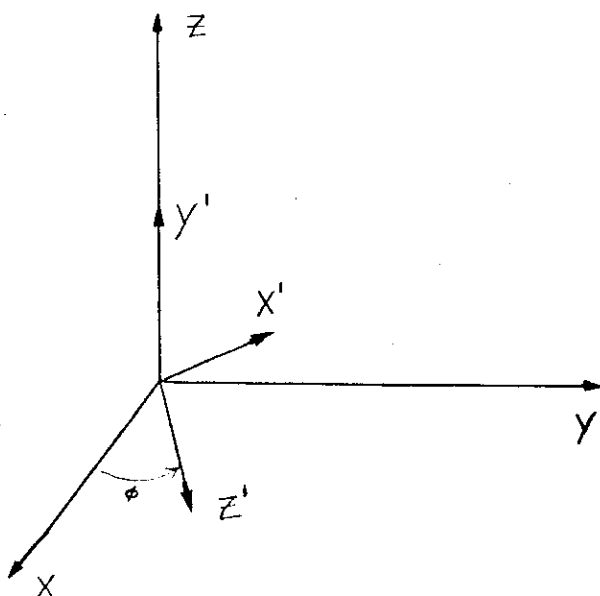
$$d_{m'm}^j(\beta) = \left[\frac{(j+m')!(j-m')!}{(j+m)!(j-m)!} \right]^{1/2} \left(\cos \frac{\beta}{2} \right)^{m'+m} \left(\sin \frac{\beta}{2} \right)^{m'-m} \cdot P_{j-m'}^{(m'-m, m'+m)}(\cos \beta), \quad (C.5)$$

onde:

$$P_n^{(a,b)}(\cos \beta) = \frac{(-1)^n}{2^n n!} (1-\cos \beta)^{-a} (1+\cos \beta)^{-b} \cdot \left(\frac{d}{d \cos \beta} \right)^n \left[(1-\cos \beta)^{a+n} (1+\cos \beta)^{b+n} \right] \quad (C.6)$$

são os conhecidos polinômios de Jacobi.

Como exemplo, vamos determinar a transformação do operador O_2^2 na rotação definida abaixo:



$$\text{ângulos de Euler} \begin{cases} \alpha = \phi \\ \beta = \pi/2 \\ \gamma = \pi/2 \end{cases}$$

o eixo z' encontra-se no plano z - y . Fazendo a transformação do operador O_2^2 para harmônicos esféricos temos:

$$\frac{1}{4} \left(\frac{15}{\pi}\right)^{1/2} \alpha_J \langle r^2 \rangle O_2^2 = \sum_i r^2 Z_{22} = \sum_i r^2 \frac{1}{\sqrt{2}} \left[Y_2^{-2} + (-1)^2 Y_2^2 \right] \quad (C.7)$$

usando a relação (C.4) para a transformação dos harmônicos esféricos, obtemos:

$$Y_2^{-2} = Y_2^{-2} D_{-2,-2}^2 + Y_2^{-1} D_{-1,-2}^2 + Y_2^0 D_{0,-2}^2 + Y_2^1 D_{1,-2}^2 + Y_2^2 D_{2,-2}^2 \quad (C.8)$$

$$Y_2^2 = Y_2^{-2} D_{-2,2}^2 + Y_2^{-1} D_{-1,2}^2 + Y_2^0 D_{0,2}^2 + Y_2^1 D_{1,2}^2 + Y_2^2 D_{2,2}^2 \quad (C.9)$$

usando os elementos da matriz (C.5) para $d_{m,m'}^2(\pi/2)$ e tendo em conta (C.2) obtemos os elementos de matriz $D_{m'm}^2\left(\phi, \frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{2}\right)$ necessários para (C.8) e (C.9).

$$Y_2^{-2} + Y_2^2 = \left[-\frac{Y_2^{-2}}{2} + \sqrt{\frac{3}{2}} Y_2^0 - \frac{Y_2^0}{2} \right] \cos 2\phi + \left[Y_2^{-1} + Y_2^1 \right] \sin 2\phi, \quad (C.10)$$

transformando os harmônicos esféricos para tesserais e em seguida para operadores equivalentes de Stevens, obtemos:

$$\begin{aligned} \sum_i r^2 \frac{1}{\sqrt{2}} \left[Y_2^{-2} + Y_2^2 \right] &= \left[\frac{\sqrt{3}}{2} \sum_i r^2 Z_{20} - \frac{1}{2} \sum_i r^2 Z_{22} \right] \cos 2\phi + \\ &- 1 \sum_i r^2 Z_{21}^2 \sin 2\phi = \left\{ \frac{\sqrt{3}}{2} \frac{1}{4} \left(\frac{5}{\pi} \right)^{1/2} \alpha_J \langle r^2 \rangle_2^0 - \right. \\ &\left. - \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{4} \left(\frac{15}{\pi} \right)^{1/2} \alpha_J \langle r^2 \rangle_2^2 \right\} \cos 2\phi - \frac{1}{2} \left(\frac{15}{\pi} \right)^{1/2} \alpha_J \cdot \\ &\cdot \langle r^2 \rangle_2^1 \sin 1\phi, \end{aligned}$$

comparando com (C.7), obtemos finalmente:

$$O_2^2 \rightarrow \left[\frac{1}{2} O_2^0 - \frac{1}{2} O_2^2 \right] \cos 2\phi - 2i O_2^1 \sin 2\phi.$$

OBS.: Para o cálculo dos elementos $d_{m',m}^2(\beta)$ usamos a matriz da referência [15].

APÊNDICE D

Neste apêndice vamos deduzir a relação 3 para a susceptibilidade de Van Vleck. Para isso tomaremos a Hamiltoniana do campo cristalino somada a Hamiltoniana magnética.

$$H = H_{CF} + H_{mag} \quad (D.1)$$

onde:

$$H_{mag} = g\mu_B \vec{h} \cdot \vec{J} \quad (D.2)$$

Para campos baixos podemos tratar H_{mag} como uma perturbação em H_{CF} , isto é, vamos considerar que os elementos de matriz de H_{mag} sejam bem menores que as diferenças das auto-energias de H_{CF} .

Expandindo a energia E_i do i -ésimo nível do campo cristalino em série de potência do campo magnético, temos:

$$E_i = E_i^C + hE_i^{(1)} + h^2E_i^{(2)} + \dots \quad (D.3)$$

onde E_i^C é a energia do campo cristalino, $E_i^{(1)}$ é a perturbação em primeira ordem da energia (por campo magnético) e $E_i^{(2)}$ é a

perturbação em segunda ordem da energia (por campo magnético ao quadrado).

$$E_i^{(1)} = \langle 1 | g\mu_B J | 1 \rangle, \quad (D.4)$$

$$E_i^{(2)} = \sum_{j \neq i} \frac{|\langle 1 | g\mu_B J | j \rangle|^2}{E_i - E_j}. \quad (D.5)$$

J é a componente do momento angular total na direção do campo magnético.

A magnetização é definida por:

$$M = N \frac{\sum_i m_i \exp(-E_i/KT)}{\sum_i \exp(-E_i/KT)}, \quad (D.6)$$

onde $m_i = -\frac{\partial E_i}{\partial h}$ é o momento magnético do i-ésimo nível. Expandindo a exponencial e o momento magnético em primeira ordem do campo magnético, temos:

$$\exp(-E_i/KT) = \exp\left\{-\frac{(E_i^0 + hE_i^{(1)} + \dots)}{KT}\right\} \cong \quad (D.7)$$

$$\cong (1 - hE_i^{(1)}/KT) \exp(-E_i^0/KT),$$

$$m_i = -\frac{\partial E_i}{\partial h} \cong -E_i^{(1)} - 2hE_i^{(2)}, \quad (D.8)$$

substituindo (D.7) e (D.8) em (D.6) obtemos a seguinte aproximação para a magnetização:

$$M = N \frac{\sum_i (-E_i^{(1)} - 2hE_i^{(2)}) (1 - hE_i^{(1)}/KT) \exp(-E_i^c/KT)}{\sum_i \exp(-E_i^c/KT) (1 - hE_i^{(1)}/KT)} \quad (D.9)$$

Vamos limitar a relação (D.9) para uma região paramagnética, isto é, na ausência do campo magnético ($h = 0$), devemos ter $M = 0$. Isso requer que:

$$\sum_i E_j^{(1)} \exp(-E_j^c/KT) = 0, \quad (D.10)$$

retendo apenas os termos de primeira ordem em h , temos de (D.9):

$$M = N \frac{h \sum_i \left[(-E_i^{(1)})^2 / KT - 2E_i^{(2)} \right] \exp(-E_i^c/KT)}{\sum_i \exp(-E_i^c/KT)}, \quad (D.11)$$

visto que a susceptibilidade é $\chi = M/h$, temos, levando em conta (D.4) e (D.5):

$$\chi_{CF} = N \mu_B^2 \xi^2 Z^{-1} \sum_i \left\{ \left[\frac{|M_{ii}|^2}{KT} + 2 \sum_{j \neq i} \frac{|M_{ij}|^2}{E_j - E_i} \right] \right\} \exp(-E_i^c/KT) \quad (D.12)$$

onde: $M_{ij} = \langle i | J | j \rangle$

e: $Z = \sum_i \exp(-E_i^c/KT)$

A relação (D.12) é conhecida como susceptibilidade de Van Vleck. De (D.12) podemos tirar a relação 5 do texto.

Na aproximação de campo molecular, o campo h na relação (D.11) tem a forma:

$$h = h_{\text{ext}} + nM, \quad (D.13)$$

onde agora h_{ext} é o campo magnético externo aplicado, e n o parâmetro de campo molecular. Substituindo (D.12) e (D.13) em (D.11) temos:

$$M = \chi_{\text{CF}} (h_{\text{ext}} + nM), \quad (D.14)$$

e

$$\frac{1}{\chi} = \frac{1}{\chi_{\text{CF}}} - n, \quad (D.15)$$

(D.15) é a relação 5 do texto onde $\chi = M/h_{\text{ext}}$.

APÊNDICE E

Nesse apêndice apresentaremos as regras para passar de um operador na representação do espaço das configurações para a representação do espaço do número de ocupação.

Para passar para o espaço do número de ocupação é conveniente definir a função de operador de campo no espaço de Hilbert.

$$\psi(\vec{R}) = \sum_k \phi_k(\vec{R}) c_k \quad (\text{E.1})$$

onde $\phi_k(\vec{R})$ é o conjunto completo de funções de onda de uma partícula caracterizada pelo número quântico k e c_k é o operador de Fermi. Para fazer a segunda quantização do operador de uma partícula com o $T(\vec{R}_i)$ escrevemos $\vec{R}_i \rightarrow \vec{R}$, e fazemos o "sandwich" desse operador com ψ^\dagger e ψ ; em seguida é feita a integral em todo espaço.

$$T(\vec{R}_i) \rightarrow \sum_{k,l} \langle k|T|l \rangle c_k^\dagger c_l \quad (\text{E.2})$$

Para a representação de um operador de duas partículas $V(\vec{R}_i, \vec{R}_j)$ colocamos $\vec{R}_i \rightarrow \vec{R}$ e $\vec{R}_j \rightarrow \vec{R}'$ e efetuamos o "sandwich" entre $\psi^\dagger(\vec{R}) \psi(\vec{R}')$ e $\psi(\vec{R}') \psi(\vec{R})$; em seguida é feita

a integral sobre $d\vec{R}$ e $d\vec{R}'$.

$$v(\vec{R}_i, \vec{R}_j) \rightarrow \frac{1}{2} \sum_{k, l, s, t} \langle k; l | v | s; t \rangle c_k^\dagger c_l^\dagger c_s c_t. \quad (E.3)$$

APÊNDICE F

Nesse apêndice será mostrado que os operadores S_n^+ , S_n^- e S_n^z definidos em termos dos operadores de campo:

$$S_n^+ = c_{n\uparrow}^\dagger c_{n\downarrow} \quad (\text{F.1})$$

$$S_n^- = c_{n\downarrow}^\dagger c_{n\uparrow} \quad (\text{F.2})$$

$$S_n^z = \frac{1}{2} \left[c_{n\uparrow}^\dagger c_{n\uparrow} - c_{n\downarrow}^\dagger c_{n\downarrow} \right] \quad (\text{F.3})$$

com

$$\left[c_{n'}^\dagger, c_{n'} \right]_{\uparrow} = \delta_{nn'} \quad \text{e} \quad \left[c_{n'}^\dagger, c_{n'}^\dagger \right]_{\uparrow} = \left[c_n, c_{n'} \right]_{\uparrow} = 0 \quad (\text{F.4})$$

satisfazem as regras de comutação dos operadores de momento angular

$$\left[S_n^+, S_{n'}^- \right] = 2S_n^z \delta_{nn'} \quad (\text{F.5})$$

abrindo (F.5) para $n = n'$ e usando as relações (F.3), temos:

$$\begin{aligned}
 [S_n^+, S_n^-] &= c_{n\uparrow}^\dagger c_{n\downarrow} c_{n\downarrow}^\dagger c_{n\uparrow} - c_{n\downarrow}^\dagger c_{n\uparrow} c_{n\uparrow}^\dagger c_{n\downarrow} \\
 &= c_{n\uparrow}^\dagger c_{n\uparrow} c_{n\downarrow} c_{n\downarrow}^\dagger - c_{n\downarrow}^\dagger c_{n\uparrow} c_{n\uparrow}^\dagger c_{n\downarrow} \\
 &= c_{n\downarrow} c_{n\uparrow} (1 - c_{n\downarrow}^\dagger c_{n\downarrow}) - c_{n\downarrow}^\dagger c_{n\uparrow} c_{n\uparrow}^\dagger c_{n\downarrow} \\
 &= c_{n\uparrow}^\dagger c_{n\uparrow} - (1 - c_{n\uparrow} c_{n\uparrow}^\dagger) c_{n\downarrow}^\dagger c_{n\downarrow} - c_{n\downarrow}^\dagger c_{n\uparrow} c_{n\uparrow}^\dagger c_{n\downarrow} \\
 &= c_{n\uparrow}^\dagger c_{n\uparrow} - c_{n\downarrow}^\dagger c_{n\downarrow} + c_{n\uparrow}^\dagger c_{n\uparrow} c_{n\uparrow}^\dagger c_{n\downarrow} - c_{n\downarrow}^\dagger c_{n\uparrow} c_{n\uparrow}^\dagger c_{n\downarrow}
 \end{aligned}$$

Logo:

$$[S_n^+, S_n^-] = c_{n\uparrow}^\dagger c_{n\uparrow} - c_{n\downarrow}^\dagger c_{n\downarrow} = 2S_n^z,$$

se $n \neq n'$, evidentemente

$$[S_n^+, S_{n'}^-] = c_{n\uparrow}^\dagger c_{n\uparrow} c_{n'\downarrow}^\dagger c_{n'\uparrow} - c_{n'\downarrow}^\dagger c_{n'\uparrow} c_{n\uparrow}^\dagger c_{n\downarrow} = 0.$$

APÊNDICE G

Nesse apêndice mostraremos que o Hamiltoniano de troca (5.7) pode ser expresso em termos do produto escalar dos operadores de spin.

Notando que a soma dos dois primeiros termos de (5.7) pode ser escrito como:

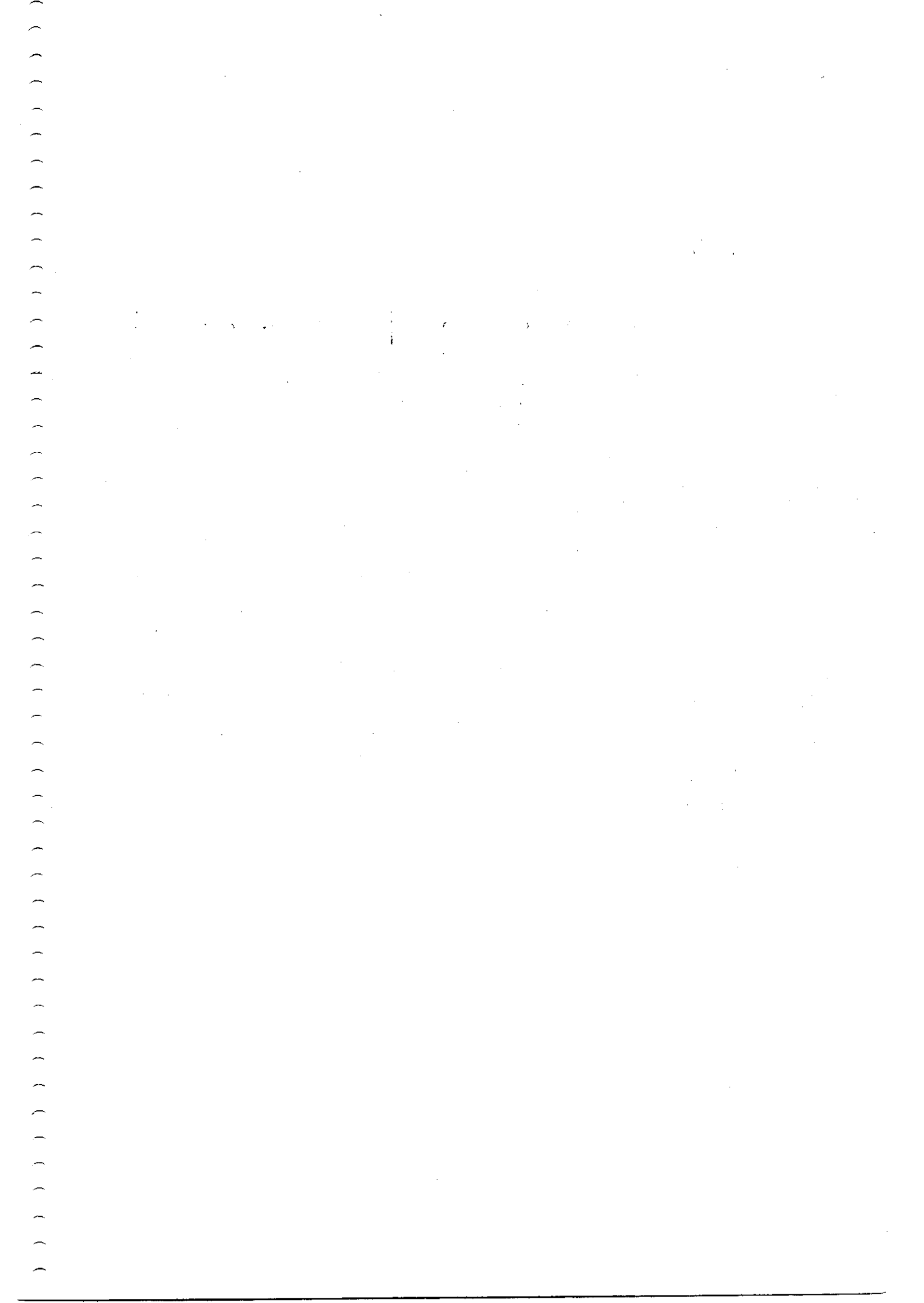
$$N_{n\uparrow} N_{n'\uparrow} + N_{n\downarrow} N_{n'\uparrow} = \frac{1}{2} \left[(N_{n\uparrow} - N_{n\downarrow}) (N_{n'\uparrow} - N_{n'\downarrow}) + (N_{n\uparrow} + N_{n\downarrow}) (N_{n'\uparrow} + N_{n'\downarrow}) \right] \quad (G.1)$$

e considerando apenas um elétron em cada orbital n e n' , isto é:

$$N_{n\uparrow} N_{n\downarrow} = N_{n'\uparrow} N_{n'\downarrow} = 1 \quad (G.2)$$

podemos, substituindo (G.2) em (G.1) e esta última no Hamiltoniano (5.7), teremos:

$$H_{troca} = - \frac{1}{2} \sum_{\substack{\alpha, \alpha' \\ n, n'}} J_{\alpha n; \alpha' n'} \left[\frac{1}{2} + 2S_n^z(\alpha) S_{n'}^z(\alpha') + S_n^\dagger(\alpha) S_{n'}^-(\alpha') + S_n^-(\alpha) S_{n'}^\dagger(\alpha') \right] \quad (G.3)$$



APÊNDICE H

Nesse apêndice será calculado o valor médio $\langle c_{k'\sigma}^\dagger c_{k\sigma} \rangle$ usando a função de Green de Bogolybov na aproximação de primeira ordem na troca.

O valor médio é dado por:

$$\langle c_{k'\sigma}^\dagger c_{k\sigma} \rangle = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{[\langle c_{k\sigma} | c_{k'\sigma}^\dagger \rangle_{\omega+i\varepsilon} - \langle c_{k\sigma} | c_{k'\sigma}^\dagger \rangle_{\omega-i\varepsilon}]}{e^{\beta\omega} - \eta} d\omega \quad (H.1)$$

onde

$$\omega \langle c_{k\sigma} | c_{k'\sigma}^\dagger \rangle = \frac{\langle [c_{k\sigma}, c_{k'\sigma}^\dagger]_\eta \rangle}{2\pi} + \langle [c_{k\sigma}, H]_- | c_{k'\sigma}^\dagger \rangle \quad (H.2)$$

é a função de Green que vamos desenvolver. H é o Hamiltoniano (5.14) e $\eta = 1$ em (H.1) e indica anticomutação (+) na relação (H.2) (estatística de Fermions). Substituindo (5.14) na relação (H.2) e tendo em conta as relações de anticomutação:

$$[c_{k\sigma}, c_{k'\sigma}^\dagger] = \delta_{kk'} \quad (H.3)$$

$$[c_{k\sigma}, c_{k'\sigma}] = [c_{k\sigma}^\dagger, c_{k'\sigma}^\dagger] = 0$$

Podemos escrever (H.2) como:

$$(\omega - \epsilon_k) \langle C_{k\sigma} | C_{k'\sigma}^\dagger \rangle = \frac{\delta_{kk'}}{2\pi} + \langle [C_{k\sigma}, H_{\text{troca}}] | C_{k'\sigma} \rangle \quad (\text{H.4})$$

onde:

$$H_{\text{troca}} = - \frac{JS_j^z}{2N} \sum_{\substack{k_1, k_2 \\ \sigma^1}} e^{-i(k_2 - k_1)R_j} \sigma^1 C_{k_2, \sigma^1}^\dagger C_{k_1, \sigma^1} \quad (\text{H.5})$$

calculando o comutador de (H.5) obtemos:

$$[C_{k\sigma}, H_{\text{troca}}] = - \frac{JS_j^z}{2N} \sum_{k_1} e^{-i(k-k_1)R_j} \sigma C_{k_1, \sigma} \quad (\text{H.6})$$

substituindo (H.6) na função de Green no lado esquerdo de (H.4)

vem:

$$\langle [C_{k\sigma}, H_{\text{troca}}] | C_{k'\sigma}^\dagger \rangle = - \frac{J\langle S_j^z \rangle}{2N} \sum_{k_1} e^{-i(k-k_1)R_j} \sigma \langle C_{k_1, \sigma} | C_{k'\sigma}^\dagger \rangle \quad (\text{H.7})$$

devemos agora desenvolver a função de Green $\langle C_{k_1, \sigma} | C_{k'\sigma}^\dagger \rangle$ que aparece na relação (H.7) em ordem zero pois o coeficiente desta já contém J (termo de primeira ordem).

$$\omega \langle c_{k,\sigma} | c_{k',\sigma}^\dagger \rangle_{\text{ordem zero}} =$$

$$= \frac{\delta K_1 K^1}{2\pi} + \langle [c_{k,\sigma}, \sum_{k_2 \sigma^1} E_{k_2} c_{k_2 \sigma^1} c_{k_2 \sigma^1}^\dagger] | c_{k',\sigma}^\dagger \rangle \quad \text{(H.8)}$$

ou

$$\langle c_{k,\sigma} | c_{k',\sigma}^\dagger \rangle_{\text{ordem zero}} = \frac{\delta_{k_1 k'}}{2\pi(\omega - \varepsilon_{k_1})} \quad \text{(H.9)}$$

substituindo (H.9) em (H.7) obtemos (H.7) em primeira ordem e J que é, agora, substituída em (H.4).

$$(\omega - \varepsilon_k) \langle c_{k,\sigma} | c_{k',\sigma}^\dagger \rangle_{1^{\text{a}} \text{ ordem}} =$$

$$= - \frac{J \langle S_j^z \rangle}{2N} \sum_{k_1} e^{-i(k-k_1)R_j} \sigma \frac{\delta_{k_1 k'}}{2\pi(\omega - \varepsilon_{k_1})} \quad \text{(H.10)}$$

ou

$$\langle c_{k,\sigma} | c_{k',\sigma}^\dagger \rangle_{1^{\text{a}} \text{ ordem}} = \frac{A}{2\pi(\omega - \varepsilon_k)(\omega - \varepsilon_{k'})} = \frac{A}{2\pi(\varepsilon_k - \varepsilon_{k'})} \cdot \left[\frac{1}{(\omega - \varepsilon_{k'})} - \frac{1}{\omega - \varepsilon_k} \right] \quad \text{(H.11)}$$

onde

$$A = - \frac{J\sigma}{2N} \langle S_j^z \rangle e^{-i(k-k')R_j} \quad \text{(H.12)}$$

Vamos agora calcular a descontinuidade a função de

Green (H.11):

$$\begin{aligned} & \lim_{\delta \rightarrow 0} \left\{ \langle c_{k\sigma} | c_{k'\sigma}^\dagger \rangle_{\omega+i\delta} - \langle c_{k\sigma} | c_{k'\sigma}^\dagger \rangle_{\omega-i\delta} \right\} = \\ & = \frac{A}{(\varepsilon_{k'} - \varepsilon_k)} \cdot \left\{ \lim_{\delta \rightarrow 0} \frac{1}{2\pi} \left[\frac{1}{x'+i\delta} - \frac{1}{x'-i\delta} \right] - \lim_{\delta \rightarrow 0} \frac{1}{2\pi} \left[\frac{1}{x+i\delta} - \frac{1}{x-i\delta} \right] \right\} \end{aligned} \quad (H.13)$$

onde:

$$x' = \omega - \varepsilon_{k'} \quad (H.14)$$

$$x = \omega - \varepsilon_k$$

visto que:

$$\delta(y) = \frac{1}{2\pi i} \lim_{\delta \rightarrow 0} \left[\frac{1}{y-i\delta} - \frac{1}{y+i\delta} \right] \quad (H.15)$$

temos:

$$\begin{aligned} & \lim_{\delta \rightarrow 0} \left\{ \langle c_{k\sigma} | c_{k'\sigma}^\dagger \rangle_{\omega+i\delta} - \langle c_{k\sigma} | c_{k'\sigma}^\dagger \rangle_{\omega-i\delta} \right\} = \\ & = \frac{A}{i(\varepsilon_{k'} - \varepsilon_k)} \left[\delta(\omega - \varepsilon_{k'}) - \delta(\omega - \varepsilon_k) \right] \end{aligned} \quad (H.16)$$

substituindo (H.11) em (H.1) obtemos:

$$\langle C_{k'\sigma}^\dagger C_{k\sigma} \rangle = \frac{A}{(\epsilon_{k'} - \epsilon_k)} \left[\frac{1}{e^{\beta\epsilon_{k'}} + 1} - \frac{1}{e^{\beta\epsilon_k} + 1} \right] \quad (H.17)$$

incluindo o potencial químico no Hamiltoniano, equivale a tomarmos $\epsilon_{k'} \rightarrow \epsilon_{k'} - \mu$ e $\epsilon_k \rightarrow \epsilon_k - \mu$. Finalmente, obtemos a relação (5.17):

$$\langle C_{k'\sigma}^\dagger C_{k\sigma} \rangle = - \frac{J}{2N} \langle S_j^z \rangle e^{-i(k-k')R_j} \sigma \left[\frac{f(\epsilon_{k'}) - f(\epsilon_k)}{\epsilon_{k'} - \epsilon_k} \right] \quad (H.18)$$

onde

$$f(\epsilon) = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon - \mu)} + 1} \quad (H.19)$$

APÊNDICE I

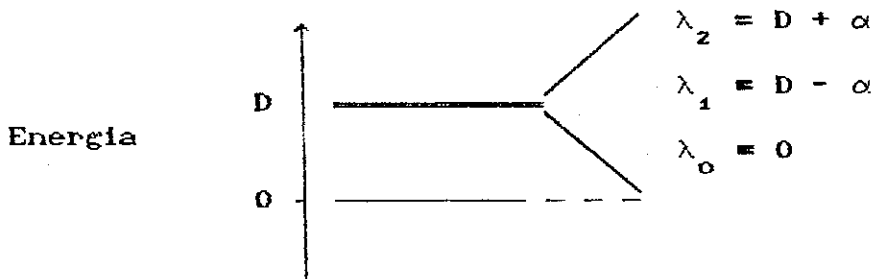
Neste apêndice vamos mostrar que a direção de fácil magnetização ocorre para $\theta = \pi/2$, onde θ é o ângulo formado pelo campo magnético externo e o eixo z do campo cristalino axial.

Substituindo $\theta = \pi/2$ e λ_0 da relação (3.39) na relação (3.42) obtemos:

$$\frac{\partial^2 \lambda}{\partial \theta^2} = \frac{4D\alpha^2}{D^2 + D\sqrt{D^2+4\alpha^2} + 4\alpha^2} > 0, \quad (I.1)$$

dando a condição de mínimo.

Para $\theta = 0$ o estado fundamental dependerá do valor de α (ver diagrama).



1º Caso: $D > \alpha$

Para $D > \alpha$ o estado fundamental é dado pelo auto-valor $\lambda_0 = 0$. Substituindo $\theta = 0$ e $\lambda_0 = 0$ na relação (3.42), obtem-se:

$$\frac{\partial^2 \lambda}{\partial \theta^2} = - \frac{2D\alpha^2}{D^2 - \alpha^2} < 0, \quad (I.2)$$

dando uma condição de máximo para esta direção.

2º Caso: $D < \alpha$

Para $D < \alpha$ o estado fundamental é dado por $\lambda_0 = D - \alpha$. Substituindo $\theta = 0$ e $\lambda_0 = D - \alpha$ na relação (3.42), obtem-se:

$$\frac{\partial^2 \lambda}{\partial \theta^2} = - \frac{2D\alpha^2}{2\alpha(\alpha - D)} < 0. \quad (I.3)$$

Assim, para ambos os casos $\theta = 0$ representa um máximo na energia. Fica assim mostrado que entre $\theta = \pi/2$ e $\theta = 0$, a escolha correta para a direção de fácil magnetização é $\frac{\pi}{2}$.

APÊNDICE J

Neste apêndice vamos determinar a condição do limiar de ordem magnética para um sistema singlete-dublete. Essa condição já foi derivada anteriormente, levando em conta o papel dos elétrons itinerantes (de condução). Aqui o estudo será feito sem levar em conta os elétrons de condução. O Hamiltoniano iônico apresenta agora a seguinte forma:

$$\mathcal{H}_{\text{ion}} = D \sum_j (J_j^z)^2 - (g-1)^2 \sum_{ij} J_{ij} \mathbf{J}_i \cdot \mathbf{J}_j - g\mu_B \mathbf{H}_0 \cdot \sum_j \mathbf{J}_j, \quad (\text{J.1})$$

onde o primeiro termo é devido à interação com o campo cristalino axial, o segundo termo leva em conta a interação de troca e o último dá a interação do íon com o campo magnético externo.

Fazendo a aproximação de campo molecular no termo de troca, e levando em conta a interação com os z primeiros vizinhos, podemos escrever o termo de troca como:

$$(g-1)^2 \sum_{ij} J_{ij} \mathbf{J}_i \cdot \mathbf{J}_j \rightarrow (g-1)^2 J_0 \langle \mathbf{J} \rangle \cdot \sum_j \mathbf{J}_j. \quad (\text{J.2})$$

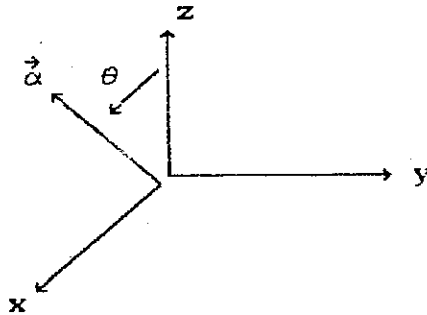
O Hamiltoniano (J.1) por íon pode ser escrito assim:

$$\mathcal{H}_{\text{ion}} = DJ_z^2 - \vec{\alpha} \cdot \vec{J}, \quad (\text{J.3})$$

onde:

$$\vec{\alpha} = (\epsilon-1)^2 J_0 \langle \vec{J} \rangle + \epsilon \mu_B \vec{h}_0, \quad (\text{J.4})$$

é o "campo" resultante no ion. Tendo em conta a simetria axial do campo cristalino, vamos considerar que o "campo" $\vec{\alpha}$ que o ion sente se dá na direção θ em relação ao eixo z do campo cristalino.



Assim sendo, (J.3) pode ser apresentada da seguinte forma:

$$\mathcal{H}_{\text{ion}} = DJ_z^2 - \alpha (\cos\theta J_z + \text{sen}\theta J_x) \quad (\text{J.5})$$

onde:

$$\alpha = (\epsilon-1)^2 J_0 \langle J_z \rangle + \epsilon \mu_B h_0. \quad (\text{J.6})$$

Para $J = 1$, na base dos auto-estados de J_z , a equação característica de (J.5) é:

$$\lambda^3 - 2D\lambda^2 + (D^2 - \alpha^2)\lambda + D\alpha^2 \text{sen}^2\theta = 0, \quad (\text{J.7})$$

o momento magnético é dado por:

$$m = -g\mu_B \frac{d\lambda}{d\alpha} = \frac{2\alpha g\mu_B (D\text{sen}^2\theta - \lambda)}{3\lambda^2 - 4D\lambda + D^2 - \alpha^2}. \quad (\text{J.8})$$

No limiar de ordem magnética $\langle J_z \rangle \rightarrow 0$ é como $h_0 = 0$, $\alpha \rightarrow 0$. Quando $\alpha \rightarrow 0$ a energia do estado fundamental pode ser obtida da equação (J.7), dando:

$$\lambda_0 = 0, \quad (\text{J.9})$$

tendo em conta a relação (J.6) e tomando (J.8) em primeira ordem em α , obtem-se:

$$\langle J_z \rangle_0 = \frac{m_0}{g\mu_B} = \frac{2(g-1)^2 J_0 \langle J_z \rangle_0 \text{sen}^2\theta}{D}, \quad (\text{J.10})$$

de onde tiramos a condição de ordem magnética ($T = 0K$):

$$J_0 (g-1)^2 = \frac{D}{2\text{sen}^2\theta}. \quad (\text{J.11})$$

BIBLIOGRAFIA

- [1] HIRCHMAYR, H.R. *Magnetic properties of intermetallic compounds of R.E. metals*. International Conference on Physics of Magnetic Material (2nd.: 1984: JADWISIN, WARSAW, POLAND). pp. 338-352. Singapore, World Scientific Publishing (1985).
- [2] W.E. WALLACE. *Rare earth intermetallics*. Academic Press, New York & London (1973).
- [3] NERESON, N.; OLSEN, C. & ARNOLD, G. *Magnetic properties $PrAl_2$ and $ErAl_2$* . J. Appl. Phys. 39, pp. 4605-4609 (1968).
- [4] ————. *Magnetic properties of $DyAl_2$ and $NdAl_2$* . J. Appl. Phys. 37, pp. 4575-4580 (1966).
- [5] GAVIGAN, J.P. & GIVORD. *Intrinsic and extrinsic properties of rare earth-transition metal compounds and permanent magnets*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials 84, pp. 288-298 (1990).
- [6] MEYERS, ROBERT A. ed. *Encyclopedia of Physical Science and Technology*, v. 12. Florida, Academic Press (1987). pp. 18-39.
- [7] HURD, C.M. *Electrons in metals*. John Wiley & Sons, New York (1975).
- [8] SAMUEL SMART, J. *Effective field theories of magnetism*. W. B. Saunders Company, Philadelphia & London (1966).
- [9] PURWINS, H.G. *Magnetic properties of (rare earth) Al_2 intermetallic compounds*. Advances in Physics 39, no. 4,

pp. 309-405 (1990).

- [10] SIEVERS, J. *Asphericity of 4f-shells in their Hund's rule ground states*. Z. Phys. B. Condensed Matter 45, pp. 289-296 (1982).
- [11] WALTER, U. *Charge distributions of crystal field states*. Z. Phys. B Condensed Matter 62, pp. 299-309 (1986).
- [12] HUTCHINGS, M.T. *Point-charge calculation of energy levels of magnetic ions in crystalline electric fields*. Solid State Physics, 16. Ed. F. Seitz and B. Turnbull. New York Academic Press, 227-272 (1964).
- [13] STEVENS, K.W.H. *Matrix elements and operator equivalents connected with the magnetic properties of rare earth ions*. Proc. Phys. Soc. (London), A65, 209-215 (1952).
- [14] LANDAU, L.; LIFSHITZ, E. *Mecânica Quântica*. Mir Moscou C (1985).
- [15] VARSHALOVICH, D.A.; MOSKALEV, A.N.; KHERSONSKII, V.K. *Quantum theory of angular momentum*. Singapore, World Scientific, C (1988).
- [16] CHAMARD-BOIS, R.& ROSSAT, J. *The determination of crystal field levels in the intermetallics compounds HoRh by inelastic neutron scattering*. Solid State Communication, 13, pp. 1549-1553 (1973).
- [17] LETHUILLIER, P.; CHAUSSY, J. Le Journal de Physique T 37, 2, p. 123. (1988).
- [18] TRAMMEL, G.T. *Magnetic scattering of neutrons from rare earth ions*. Phys. Review, 92, n. 6, pp. 1387-1393 (1953).
- [19] BIRGENEAU, R.J. *Transition probabilities for f-electron J-multiplets in cubic crystal fields*. J. Phys. Chem. Solids 33, pp. 59-68 (1972).
- [20] FURRER, A.; KJEMS, J. & VOGT, O. *Crystalline electric field levels in the neodymium mononictides determined by neutron spectroscopy*. J. Phys. C: Solid State Phys.,

- 5, pp. 2246-2258 (1972).
- [21] HEER, H. et al. Neutron crystal-field spectroscopy and susceptibility in $Er_{1-c}Y_cAl_2$. J. Phys. C: Solid State Phys., 7, pp. 1207-1213 (1974).
- [22] GOREMYCHKIN, E.A. Crystal field splitting observed in RNi_2 compounds ($R = Pr, Nd, Tb, Er, Ho, Tm$) by means of inelastic neutron scattering. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 81, pp. 63-71 (1989).
- [23] GERL, M. in: *Propriétés électroniques des métaux et alhages*. Ed. C. Janot, M. Gerl, J. Grilhé e J. Caisso, p. 93 (1973).
- [24] BOGOLYUBOV, N.N.; TYABLIKOV. Soviet Phys. Doklady 4, p.604 (1959).
- [25] BONCH, V.L.B.; TYABLIKOV. *The green function method in statistical mechanics*. North-Holland, Amsterdam (1962).
- [26] WHITE, R.M. *Quantum theory of magnetism*. New York, McGraw-Hill Book Company C. (1970).
- [27] KITTEL, C. *Quantum theory of solids*. New York, John Wiley & Sons, Inc. C (1963).
- [28] VON RANKE, P.J.; PALERMO, L.; SILVA, X.A. *Ordem magnética espontânea derivada de um modelo dubleto-triplete, localizado-itinerante*. SBPC-Ciën. Cult., 42, pp. 196-197 (1990).
- [29] MADER, K.H.; SEGAL, E.; WALLACE. *Magnetic and crystallographic characteristics of $(Pr,La)Al_3$, $(Pr,Y)Al_3$, $(Pr,La)Al_2$ and $(Pr,Y)Al_2$* . J. Phys. Chem. Solids, 30, pp. 1-12 (1969).
- [30] LEA, K.R.; LEASK, M.J.M.; WOLF, W.P. *The raising of angular momentum degeneracy fields*. J. Phys. Chem. Solids, 33, pp. 1381-1405 (1962).
- [31] VON RANKE, P.J.; PALERMO, L.; SILVA, X.A. *Um modelo magnético simples para intermetálicos de terras-raras: aplicação ao $PrAl_2$* . SBPC-Ciën. Cult., 42, pp. 198-199

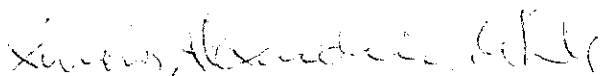
(1990)

- [32] VON RANKE, P.J.; PALERMO, L.; SILVA, X.A. A singlet-triplet model for praseodymium intermetallics in cubic symmetry: application to $PrAl_2$. (aceito para publicação em *Physica Scripta*).
- [33] WALTER, V.; MORITZ, E.H. Crystal field parameters and crystal field linewidths in the $(REY)Pd_3$ and $(REY)Al_2$ alloys. *Z. Phys. B Condensed Matter* **45**, pp. 107-112 (1981).
- [34] VON RANKE, P.J.; PALERMO, L.; SILVA, X.A. A simple magnetic model to $PrAl_2$: temperature dependence of magnetization and magnetic entropy. (Aceito para publicação em *J. Phys. Chem. Solids*).
- [35] DRENADAS, C.; THOMPSON, A.W.; GRAIG, R.S. & WALLACE, W.E. Low temperature heat capacities of laves phase lanthanide-aluminum compounds. *J. Phys. Chem. Solids*, v. 32, pp. 1953-1866 (1971).
- [36] VON RANKE, P.J.; PALERMO, L.; SILVA, X.A. A simple localized-itinerant model for $PrAl_2$: crystal field and exchange effects. (Aceito para publicação em *Acta Physica Polonica A*).
- [37] VON RANKE, P.J.; PALERMO, L.; SILVA, X.A.; CALDAS, A. Obtention of Lande factor and effective exchange parameters for a group of $(Pr_x Y_{1-x})Al_2$ alloys through a doublet-triplet model. (Aceito para publicação em *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*).

"UM MODELO SIMPLES PARA O MAGNETISMO DE INTERMETÁLICOS DE
TERRAS-RARAS COM EFEITO DE CAMPO CRISTALINO E
INTERAÇÃO DE TROCA"

PEDRO JORGE VON RANKE PERLINGEIRO


Tese de Doutorado apresentada no Centro
Brasileiro de Pesquisas Físicas do Con-
selho Nacional de Desenvolvimento Cien-
tífico e Tecnológico, perante banca exa-
minadora constituída pelos professores:



Ximenes Alexandrino da Silva - Presidente



José Galvão de Pizapia Ramos

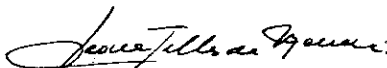


Mucio Amado Continentino

Mucio Amado Continentino



Alberto Passos Guimarães Filho



Oscar Leonel Nóbrega Telles de Menezes