

Amós Tlopek

CONTRIBUIÇÃO AO ESTUDO TEÓRICO DE SISTEMAS METÁLICOS CONTENDO
TERRAS RARAS: INTERAÇÕES HIPERFINAS E ÁCOPLAMENTO DE TROCA

Tese de

DOCTORADO

CENTRO BRASILEIRO DE PESQUISAS FÍSICAS

Rio de Janeiro

- 1978 -

A Flôra, amiga
companheira brava.

A Michael, amado
juntos engatinhamos,
você na vida, eu na pesquisa.
(Será que doravante
creceremos juntos ?)

A meu pai,
(um pouco de sua herança).

À minha mãe.

À minha família de amigos.

AGRADECIMENTOS

Este trabalho de Tese teve seus primórdios no antigo Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, onde fiz novos amigos, que muito me enriqueceram, tornando-me mais sábio (no sentido socrático do termo), porquanto:

- Quem é o sábio? Aquele que aprende de todos os homens. (cf. Ética dos Pais, Talmude).

Gostaria no entanto de estabelecer um critério de demarcação, nomeando aqueles que colaboraram diretamente na feitura deste trabalho.

- A Afonso Gomes, por me ter admitido no seu atelier.
- A Paulo Bisch, nossa colaboração científica atravessou o Atlântico, singrando noites adentro pelo Boulevard Montparnasse, cimentando uma amizade.
- A Pascal Lederer, je lui remercie pour les discussions stimulantes pendant notre agréable collaboration tous ensemble. Il sait ce que je dois a son amitié gauloise.
- A Leonel de Menezes, companheiro de mesmo barco, de quem imensamente aprendi e com cuja amizade me tem honrado. Por quantas águas — ora turvas ora límpidas — juntos velejamos, (a salvo).
- A Elzi Fantine e Diana Guenzbuiger, pela agradável colaboração, cuja marca se registra nos cálculos atômicos contidos no capítulo 4 desta Tese.
- A Bernard Coqblin, Carlos Mauricio Chaves, François Brouers, Rêmi Jullien e Michel Héritier, por terem tornado a minha estadia no Laboratório de Física dos Sólidos da Universidade de Paris (Orsay), gratificante, científica e humanamente.

- Ao Pessoal do Núcleo de Processamento de Dados do CBPF/ /CNPq, cuja competência e dedicação tornaram factíveis os cálculos numéricos exibidos nesta Tese.
- Ao Hyram Cordeiro pela feitura dos desenhos contidos neste trabalho.
- A Sonia M. Oliveira e Marlene Bonacossa Mello pela solicitude com que datilografaram as publicações científicas que compõem grande parte deste trabalho.
- And last but not least, a Helena de Souza Ciccarino pelo desvelo demonstrado na extenuante composição datilográfica desta Tese.
- A todos, meu reconhecimento pela postura artística com que encararam suas tarefas, nas suas especificidades.

Este trabalho obteve o apoio financeiro das seguintes Instituições:

- Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq),
- Universidade Federal de Pernambuco (UFPE),
- Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN),
- Ministério da Educação e Cultura (MEC/CAPES),
- Agência Internacional de Energia Atômica (AIEA), e
- Commissariat d'Energie Atomique (CEA, France) ,

às quais agradeço:

RESUMO

Este trabalho apresenta um estudo teórico envolvendo impurezas de terra rara embebidas em metais de transição, *s-p* ou nobres, visto pelo ângulo de interações hiperfinas.

No capítulo 2 discutimos o caso de impurezas de terra rara em matrizes de transição (descritas dentro do modelo de Mott). Mostramos que o campo total de autopolarização permanece sempre positivo e aproximadamente constante ao longo da série *n-d* de transição se se considera que o acoplamento de troca efetivo *d-f* entre o spin localizado *f* da terra rara e o mar de elétrons de condução de caráter *d* como sendo negativo.

Nos capítulos 3 e 4 apresentamos um modelo constituído por uma ressonância *d* tipo Anderson-Moriya atuando numa banda de condução *s-p* fortemente perturbada por um potencial Slater-Koster, a fim de descrever terras raras diluídas em tais matrizes. Sugerimos que a combinação de uma ressonância *d* à *1a* Anderson-Moriya e o forte espalhamento Slater-Koster poderiam criar um mecanismo físico capaz de induzir trocas de sinal no campo hiperfino medido no sítio da terra rara nestes sistemas (cap. 3). Concomitantemente, calculamos utilizando o mesmo modelo e mesmos parâmetros, o deslocamento isomérico no núcleo da sonda Mössbauer da terra rara, e definimos um parâmetro conveniente que permite comparar nossas previsões teóricas com possíveis experiências (cap. 4).

No capítulo 5 adaptamos o modelo dos capítulos 3 e 4

a fim de estudar impurezas de terra rara em matrizes nobres. Exibimos resultados numéricos de autopolarização e mostramos que o modelo é consistente com resultados experimentais existentes na literatura.

Finalmente no capítulo 6 propomos um mecanismo para o acoplamento de troca efetivo d-f o qual é consistente com a sugestão devida a Davidov *et al.* tornando coerentes dados experimentais de deslocamentos do fator g e de constantes hiperfinas. Discutimos qualitativamente nosso modelo quer no caso de ligas metálicas diluídas, quer no caso de compostos intermetálicos contendo terra rara.

(*) [Nenhum argumento (teoria) pode invalidar a realidade percebida pelos sentidos (experiência). Isto porque as opiniões verdadeiras (conceitos) devem refletir a realidade enquanto que a realidade não precisa se ajustar às opiniões ...

Levi ben Gerson in As Batalhas do Senhor (tabelas astronômicas)]

SUMÁRIO

	<u>Pág.</u>
DEDICATÓRIA	ii
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO	iv
LISTA DE FIGURAS	x
LISTA DE TABELAS	xii
<u>CAPÍTULO 1</u> - INTRODUÇÃO	1
<u>CAPÍTULO 2</u> - CAMPOS HIPERFINOS DE IMPUREZAS DE TERRA RARA EM METAIS DE TRANSIÇÃO	5
2.1 - INTRODUÇÃO GERAL	5
2.2 - EFEITO DE PERTURBAÇÕES LOCALIZADAS NA POLARIZAÇÃO DE SPIN: MODELO A DUAS BANDAS	11
2.2.1 - Formulação Teórica do Problema de Polarização de Spin	13
2.2.2 - Polarização de Spin	25
2.3 - CAMPO HIPERFINO DE AUTOPOLARIZAÇÃO NO NÚCLEO DA TERRA RARA	32
2.3.1 - Resultados Formais	33
2.3.2 - Exemplos de Resultados Numéricos	40
2.3.3 - Resultados Numéricos Autoconsistentes	52
2.4 - COMENTÁRIOS FINAIS E CONEXÃO COM RESULTADOS EXPERIMENTAIS	71
<u>CAPÍTULO 3</u> - CAMPOS HIPERFINOS DE IMPUREZAS DE TERRA RARA EM METAIS $s-p$: UM ESTUDO TEÓRICO	81
3.1 - INTRODUÇÃO: <i>RAISON D'ETRE</i> DESTA CAPÍTULO	81
3.2 - O MODELO	85
3.3 - FORMALISMO	91

3.4 - CÁLCULOS NUMÉRICOS	106
3.4.1 - Algumas Consequências do Modelo Teórico	108
3.4.2 - Campo Hiperfino de Autopolarização	121
3.5 - COMENTÁRIOS FINAIS	132
<u>CAPÍTULO 4</u> - SOBRE O DESLOCAMENTO ISOMÉRICO NO NÚCLEO DE IMPUREZAS DE TERRA RARA DILUÍDAS EM METAIS <i>s-p</i>	137
4.1 - INTRODUÇÃO	137
4.2 - DESCRIÇÃO SUMÁRIA DO MODELO	141
4.3 - O CÁLCULO ATÔMICO	146
4.4 - RESULTADOS NUMÉRICOS	149
4.4.1 - Números de Ocupação no Sítio da Impureza	149
4.4.2 - Resultados de Cálculo Atômico	154
4.5 - COMENTÁRIOS FINAIS	158
<u>CAPÍTULO 5</u> - CAMPOS HIPERFINOS DE AUTOPOLARIZAÇÃO DE IMPUREZAS DE TERRA RARA EM METAIS NOBRES	160
5.1 - SITUAÇÃO EXPERIMENTAL E APRESENTAÇÃO DO MODELO TEÓRICO	160
5.2 - RESULTADOS FORMAIS E DISCUSSÃO NUMÉRICA	166
<u>CAPÍTULO 6</u> - SOBRE A INTERAÇÃO EFETIVA DE TROCA DE TERRAS RARAS EM METAIS	175
6.1 - INTRODUÇÃO: SITUAÇÃO TEÓRICA DO PROBLEMA	175
6.2 - A INTEGRAL DE TROCA EM SISTEMAS METÁLICOS COM BANDA <i>d</i> ESTREITA	183
6.2.1 - Metais Puros	186
6.2.2 - Compostos Intermetálicos Contendo Terra Rara	187
6.2.3 - Impurezas de Terra Rara Diluídas em Metais de Ca - rater <i>d</i>	189
6.3 - RESULTADOS NUMÉRICOS E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS EXPERI MENTAIS	194
6.3.1 - Resultados Numéricos	194
6.3.2 - Comparação com os Dados Experimentais	197
6.4 - COMENTÁRIOS FINAIS	209

APÊNDICES

A.2.1 - EXPRESSÃO GERAL PARA O PROPAGADOR $G_{\underline{k}+\underline{q},\underline{k};\sigma}^{dd}(\omega)$	211
A.2.2 - DEFINIÇÃO DOS PARÂMETROS DE DEFASAGEM (cf. Secs. 2.2.1 E 2.2.2)	213
A.2.3 - DEFINIÇÃO DAS FUNÇÕES DE FERMI GENERALIZADAS $f_{\lambda}^{\lambda\beta}(\omega)$ E $f_2^{\lambda\beta}(\omega)$, ($\lambda, \beta = s, d$) [cf. eq. (2.2.13)]	216
<u>BIBLIOGRAFIA</u>	218

LISTA DE FIGURAS

<u>Fig.</u>	<u>Pág.</u>
2.2.1.1	23
2.2.1.2	24
2.3.2.1	41
2.3.2.2	42
2.3.2.3	44
2.3.2.4	45
2.3.2.5	47
2.3.2.6	48
2.3.2.7	50
2.3.2.8	52
2.3.2.9	53
2.3.3.1	59
2.3.3.2	60
2.3.3.3	61
2.3.3.4	62
2.3.3.5	63
2.3.3.6	65
2.3.3.7	67
2.3.3.8	68
2.3.3.9	69
2.3.3.10	70
3.4.1.1	108
3.4.1.2	110
3.4.1.3	111
3.4.1.4	114
3.4.1.5	114
3.4.1.6	116
3.4.1.7	117
3.4.1.8	118
3.4.1.9	119
3.4.1.10	120
3.4.2.1	126
3.4.2.2	129
3.4.2.3	131
4.4.1.1	150
4.4.1.2	150

4.4.1.3	151
4.4.1.4	153
4.4.2.1	154
4.4.2.2	156
5.2.1	168
5.2.2	171
5.2.3	172
5.2.4	173
6.3.1.1	196
6.3.1.2	196

LISTA DE TABELAS

<u>Tab.</u>	<u>Pág.</u>
4.4.1	151
6.3.2.1	198
6.3.2.2	200
6.3.2.3	203

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Nas últimas duas décadas um grande avanço foi obtido no estudo experimental das propriedades eletrônicas dos metais puros, ligas e compostos intermetálicos através de medidas locais de densidades de carga e de spin usando-se sondas apropriadas.

Isto deve-se ao desenvolvimento de uma série de técnicas hiperfinas, quer convencionais quer radioativas, e.g., Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) (1,2), Ressonância Magnética Nuclear (RMN) (3,4), Espectroscopia Mössbauer (EM) (5,6), medidas de Orientação Nuclear (ON) (7), etc. que podem ser complementadas por estudos de difração de neutrons (8,9).

Estas técnicas experimentais hiperfinas são de grande interesse para o estudo de ligas diluídas. Em particular, no limite de forte diluição, procura-se descartar o problema das interações impureza-impureza, e desta maneira defrontamo-nos com efeitos puramente locais.

Do ponto de vista teórico essas interações hiperfinas em metais, ligas e compostos intermetálicos se revestem de grande interesse porquanto elas fornecem testes sensíveis das propriedades locais desses sistemas. De fato, consideremos os seguintes exemplos ilustrativos:

de se formar um panorama coerente dos ingredientes físicos utilizados na descrição teórica desses sistemas.

Interações hiperfinas em sistemas metálicos abrangem uma enorme variedade de problemas, que envolvem dificuldades quer do ponto de vista experimental quer do ponto de vista teórica. Se nos restringirmos a sistemas metálicos de ligas diluídas, convém enfatizar que, a parte dos *clássicos* estudos no âmbito Hartree-Fock desenvolvido por Friedel e colaboradores, Anderson, Wolff, Clogston, Schrieffer, etc., no problema da *formação de momentos localizados em metais* (13,14) com o trabalho teórico de Kondo (15) explicando o mínimo de resistividade em certas ligas, uma série de problemas teóricos e experimentais adquirem grande importância. Entre estes, o papel essencial dos efeitos de campo cristalino nas terras raras anômalas (16), efeitos dinâmicos abaixo de T_k (7), aplicação de técnicas hiperfinas para o estudo de vidros de spin (17) etc.

Neste trabalho de Tese focalizamos nossa atenção principal no estudo teórico de impurezas de terra rara *normais* em matrizes metálicas de transição, *s-p*, nobres e na descrição de algumas sistemáticas verificadas em intermetálicos de terra rara, partindo de formulações teóricas simples e nos reportando sempre a possíveis conexões entre os modelos aqui desenvolvidos e dados hiperfinos que podem ser obtidos e.g., via técnicas de RPE e EM.

Adotamos a seguinte filosofia na redação desta Tese: tentamos tornar cada capítulo, abordando um tema específico, o mais "autosuficiente" possível, i.e., cada capítulo incorpora: a situação experimental do problema, sua formulação teórica e

(i) núcleos com spin I , possuem um momento de dipolo \underline{u}_I . A interação magnética hiperfina deste núcleo-sonda com a matriz metálica, pode ser assim descrita: $E_{hf} = -\underline{u}_I \cdot \underline{H}_{hf}$, onde \underline{H}_{hf} é um campo magnético efetivo interno extremamente sensível à estrutura eletrônica da matriz metálica. (Para detalhes sobre os diversos componentes do campo hiperfino, cf. as refs. (10,11));

(ii) as radiações γ associadas à EM permitem, e.g., a determinação das variações de densidade eletrônica no núcleo Mössbauer através do deslocamento isomérico;

(iii) as medidas de RPE em ligas metálicas diluídas permitem determinar a variação do fator g bem como de parâmetros hiperfinos (2). Em sistemas concentrados, além de não se ter uma formulação teórica convincente do problema (1), a extração de parâmetros microscópicos através da RPE fica dificultada devida a e.g., efeitos de engarrafamento (2,12).

Em princípio, as medidas hiperfinas são sensíveis aos detalhes da estrutura eletrônica de sistemas metálicos. Devido à impossibilidade atual de se interpretar *ab initio* os dados de medidas hiperfinas (já que não se pode calcular de maneira rigorosa tais grandezas, e.g., campos hiperfinos), o processo teórico habitual tem sido o de se investir um grande esforço a fim de se fornecer explicações plausíveis às diversas sistemáticas hiperfinas observadas. Daí a importância de se procurar correlacionar estes cálculos com descrições teóricas de outras grandezas tais como calor específico eletrônico, resistividade residual, resistividade de desordem de spin (que envolvem basicamente o comportamento eletrônico perto do nível de Fermi), a fim

formalismo matemático utilizado, resultados numéricos, conclusões bem como novas propostas teóricas e sugestões experimentais. Vamos aqui definir as linhas mestras que norteiam o nosso trabalho. Uma vez escolhida a sonda, com a motivação de que a terra rara magnética normal contribui com efeitos simultâneos de espalhamentos de spin e de carga, o espírito deste nosso trabalho constitui-se em estudar sistematicamente estas impurezas nas diversas matrizes metálicas acima nomeadas.

O roteiro geral da Tese é o seguinte: no capítulo 2 focalizamos o problema da terra rara embebida em matrizes de transição e calculamos o campo hiperfino de autopolarização no núcleo da terra rara. O problema do cálculo do campo hiperfino de autopolarização em matrizes $s-p$ é abordado no capítulo 3 enquanto que o estudo do deslocamento isomérico no núcleo de terras raras diluídas nestas matrizes é efetuado no capítulo 4. O estudo de impurezas de terra rara em metais nobres (campo de autopolarização e ocupações no sítio da impureza) é efetuado no capítulo 5. Finalmente no capítulo 6 propomos um mecanismo para o acoplamento de troca $d-f$ entre o momento $4f$ da terra rara e os estados de condução de matrizes metálicas de forte caráter d .

CAPÍTULO 2

CAMPOS HIPERFINOS DE IMPUREZAS DE TERRA RARA EM METAIS DE TRANSIÇÃO

Le Juge: *Accusé, vous tâchez d'être bref.*

L'Accusé: *Je tâcherai d'être clair.*

(G.Courteline)

2.1 - INTRODUÇÃO GERAL

O campo hiperfino em impurezas *s-p* colocadas em metais ferromagnéticos são sistematicamente negativos para os elementos da primeira metade de uma série *s-p* e positivos para os elementos da segunda metade da série (18).

Observa-se a mesma sistemática para o campo hiperfino medido no sítio *s-p* (Y) em ligas de Heusler tipo $X_L Mn Y$ (19,20), ($L = 1,2$) onde X é um átomo nobre ou de transição. Blandin e Campbell (21,22) sugeriram que este comportamento poderia ser explicado em termos de uma generalização do mecanismo de interação indireta de Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida (RKKY) (23) a fim de levar em conta o efeito de um forte potencial localizado de carga atuando no sítio Y sobre o mar de elétrons de condução (tratado na aproximação de elétrons livres). Uma descrição alternativa das ligas de Heusler (24,25) consiste em considerar o magnetismo surgindo devido à presença de uma banda *d* estreita associada aos átomos de Mn misturada a uma banda *s*

originada dos átomos X_L ; desta maneira o átomo Y age no sistema como uma impureza tipo Daniel-Friedel (18,26).

Em vários outros casos ocorrem também mudanças de sinal no campo hiperfino, e.g., impurezas de transição diluídas em matrizes de terra rara como o Gd (27). Este caso é bastante semelhante ao problema clássico de ligas à base de metais de transição pois a banda d da terra rara polarizada pelos seus spins localizados $4f$ é perturbada pela diferença de carga introduzida pela impureza. Desta maneira ocorre uma situação semelhante às ligas de transição ferromagnéticas. Quando átomos de transição da série $n-d$ ($n = 3,4,5$) com número de elétrons crescentes (ou alternativamente, número de *buracos* decrescentes) são dissolvidos nestas matrizes (número de *buracos* grandes), os *buracos* na banda d esvaziam-se progressivamente implicando na troca de sinal do campo hiperfino (27).

Em (21,22), calcula-se a polarização de spin no *sítio não-magnético* da liga ferromagnética, considerando as seguintes hipóteses:

- (i) Os estados de condução são descritos como elétrons livres de vetor de onda k .
- (ii) Uma impureza normal não magnética colocada na origem introduz um potencial esférico independente de spin $V_0(r)$, [com $V_0(r) = 0$ para $r > r_0$] dando origem a defasagens ("phase shifts") δ_k . O problema de espalhamento associado a este potencial é resolvido exatamente, considerando-se explicitamente as defasagens.
- (iii) Uma impureza magnética (e.g., átomo de Mn no caso de li-

gas de Heusler), localizada no sítio \underline{R}_0 do cristal ($\underline{R}_0 \neq 0$), interage com os elétrons de condução via a Hamiltoniana de troca s-d usual: $\mathcal{H}_{ex} = -J\delta(\underline{r}-\underline{R}_0)\underline{\sigma}\cdot\underline{S}$, (hipótese essencial para o caso das ligas de Heusler). O potencial dependente de spin é tratado na aproximação de Born.

Este cálculo fornece a seguinte magnetização na origem ($R_0 > r_0$):

$$m_{R_0}(r=0) = \frac{4\varepsilon}{\pi} \int_0^{K_F} |\phi_K(0)|^2 \sin(2KR_0 + 2\delta_0) K dK \quad (2.1.1)$$

onde $\varepsilon = J\Omega_0 \langle S^z \rangle / \pi^2 R_0^2$ e $|\phi_K(0)|^2$ é a amplitude na origem da função de onda a um elétron. Retendo os termos principais numa expansão em potenciais de R_0^{-1} , obtém-se após uma integração por partes, a forma assintótica

$$m_{R_0}(r=0) = -\frac{K_F}{2\pi^2} J\Omega_0 \langle S^z \rangle |\phi_{K_F}(0)|^2 \frac{\cos(2K_F R_0 + 2\delta_0^F)}{R_0^3} \quad (2.1.2)$$

O resultado da eq. (2.1.2) mostra que para um sítio \underline{R}_0 fixo, a polarização num sítio não-magnético oscila com uma fase extra $2\delta_0^F$, onde a defasagem δ_0^F é determinada pela magnitude do potencial V_0 .

De um ponto de vista puramente formal, o problema Blandin-Campbell (21,22) discute o efeito de um forte potencial localizado de carga atuando sobre elétrons livres de condução que são polarizados por um momento magnético situado a uma distância $\underline{R}_0 \neq 0$ do potencial de carga.

No estudo teórico da polarização de spin dos estados

de condução induzidos por um momento localizado, a parte do problema correspondente à formação do momento localizado quando uma impureza é imersa num metal (13,14) envolve vários aspectos, e.g., a discussão do mecanismo do acoplamento de troca efetivo entre elétrons localizados e itinerantes (2,28,29), os detalhes da estrutura de banda(30,31), a presença de correlações elétron-elétron nos estados de condução (32,33,34) bem como o efeito combinado de potenciais de carga e spin (35).

Geralmente a impureza portadora do momento localizado não é idêntica aos átomos da matriz metálica; daí aparecem fontes extras de espalhamento associadas à diferença de carga, efeitos de período, etc, introduzidas pela impureza.

Ao colocar-se uma impureza magnética de terra rara numa matriz de terra rara (e.g., GdLa ou GdLu) não ocorre uma modificação apreciável do potencial independente do spin do sistema, de modo que os processos de espalhamento dos estados de condução pela impureza magnética ocorrem via um acoplamento de troca entre o spin localizado do nível 4f incompleto e o mar de elétrons de condução.

A situação torna-se bastante diferente ao considerarmos a impureza portadora do momento 4f, colocada por exemplo num metal de transição ou $s-p$. Restringindo-nos neste capítulo às matrizes de transição, a impureza introduz além do momento magnético localizado, dois tipos extra de perturbação:

- (i) Efeitos associados à diferença de carga e (eventualmente) de período.
- (ii) Efeitos devidos à diferença de correlação coulombiana intraatômica entre os átomos que constituem a matriz metá -

lica e a impureza.

Em linhas gerais, este capítulo se divide em três Secções. Na Secção 2.2 nós formulamos e discutimos o problema da polarização de spin dos elétrons de condução induzidos por uma terra rara magnética (e.g., Gd^{3+} , Eu^{2+}) com momento magnético *estável* em um sistema tipo metal de transição. Presumimos que os momentos localizados 4f estão associados a níveis localizados situados bastante abaixo das bandas de condução *s-d*. Estudamos neste sistema a duas bandas o efeito combinado dos potenciais de impureza a um elétron de carga e spin atuando no mesmo sítio da matriz metálica. Nossa formulação inclui o efeito de multicorpos que surge devido à diferença das correlações Coulombianas entre os elétrons *d* da impureza e matriz, gerando um potencial extra no sítio da impureza [problema tipo Wolff-Clogston (36,37)]. Este efeito é discutido na aproximação Hartree-Fock. Obtemos uma expressão geral para a polarização de spin (induzida pela impureza magnética de terra rara) em um sítio arbitrário R_j da liga diluída.

Na Secção 2.3 discutimos detalhadamente o comportamento no sítio da impureza das magnetizações dos estados de condução exibindo caráter *s* e *d* devido às perturbações localizadas discutidas na Secção 2.2. Observamos que este estudo complementa (para metais de transição) o problema Blandin-Campbell, onde os potenciais de carga e spin distam entre si de R_0 . O caso limite aqui estudado, $R_0 = 0$, não pode ser obtido pela formulação desenvolvida em (21,22).

Nosso tratamento permite investigar o comportamento e sinal das contribuições *s* e *d* para o campo hiperfino de autopo

larização total no sítio perturbado, quer (para uma matriz metálica fixa) como função da estrutura de banda quer como função da magnitude do potencial de carga. Obtemos autoconsistentemente, utilizando argumentos de blindagem (que asseguram a neutralidade da liga) expressos pela regra da soma de Friedel (38) o comportamento do campo de autopolarização em função do preenchimento da banda d .

Convém ressaltar que este caso limite $R_0 = 0$, i.e., superposição no mesmo sítio de potenciais independentes de spin e dependentes de spin é realizável fisicamente sempre que uma impureza magnética de terra rara é dissolvida em outro metal de transição $3d$, $4d$ ou $5d$. Deste modo várias situações experimentais podem ser conectadas com este estudo, e.g.: (i) impurezas de terra rara em matrizes de transição vistas através de interações hiperfinas; (ii) a possibilidade de extrair informações sobre o parâmetro de ordem de certos sistemas exibindo comportamento de *vidros de spin* ("spin glasses") através de medidas hiperfinas, já que nosso formalismo permite calcular o campo de autopolarização induzido pelo átomo de terra rara embebido em matrizes metálicas.

Neste sentido, o ponto de vista de que uma impureza de terra rara é um caso limite (para distância zero) de um problema a duas impurezas, uma não-magnética e a outra magnética respectivamente separadas de R_0 é relativamente original, levando-nos a estudar cuidadosamente propriedades como a magnetização local e estabelecer conexões teóricas e experimentais com vários trabalhos que apareceram previamente na literatura (21,22,39-44).

Um roteiro mais detalhado das questões tratadas neste Capítulo será delineado nas Seções 2.2 e 2.3 respectivamente.

2.2 - EFEITO DE PERTURBAÇÕES LOCALIZADAS NA POLARIZAÇÃO DE SPIN: MODELO A DUAS BANDAS.

Na introdução geral (Seção 2.1), situamos nosso problema no contexto de trabalhos correlatos anteriores e definimos os principais objetivos do estudo efetuado neste capítulo. No que se segue explicitaremos o programa desta Seção.

Na subseção 2.2.1 descrevemos a nossa Hamiltoniana no modelo no formalismo de segunda quantização, apresentando os ingredientes básicos que constituem o modelo e discutimos as aproximações envolvidas.

Utilizando a técnica das funções de Green de tempo duplo de Zubarev (45) obtemos os propagadores a um elétron d - d e s - s . As correlações elétron-elétron no sítio da impureza são discutidas no espírito da aproximação de campo médio (Hartree-Fock) e por razões de simplicidade negligenciamos estas correlações na banda d .

Tendo em vista as estimativas usuais para os acoplamentos de troca (29,31) calculamos os propagadores d - d e s - s num esquema perturbativo de primeira ordem, i.e., os campos de troca d - f e s - f são tratados como perturbações fracas. Neste sentido desenvolvemos um cálculo de resposta linear sobre um mar de elétrons de condução fortemente perturbado a fim de obtermos as magnetizações s e d induzidas pelo momento loca-

lizado da terra rara magnética. No entanto, a menos da linearização Hartree-Fock no termo de correlação elétron-elétron no sítio da impureza, a solução do problema de espalhamento tipo Wolff-Clogston (36,37) (que corresponde à obtenção autoconsistente dos propagadores d-d e s-s em ordem zero) é *exata*.

Se bem que na formulação teórica geral do problema consideramos a dependência explícita em \underline{k} e \underline{k}' das integrais de troca d-f e s-f (que lhe conferem um caráter não-local), des prezamos na subsecção 2.2.2, por razões de simplicidade para a resolução do problema de autoconsistência, esta dependência em \underline{k} e \underline{k}' das integrais de troca. Dessa maneira na subsecção 2.2.2 calculamos autoconsistentemente as magnetizações s e d (polarização de spin) devidas a um "campo magnético efetivo" aplicado no sítio da impureza, tratando os acoplamentos de troca como *parâmetros* (constantes) do problema. Estas magnetizações são obtidas em termos das defasagens associadas à impureza de terra rara. Fazemos uma breve comparação *formal* com os resultados de Mills-Lederer (46) (válidos para situações estáticas) nos casos onde as bandas s e d estão desacopladas.

Finalmente queremos enfatizar que ao longo desta Seção não discutiremos os mecanismos físicos envolvidos no cálculo da integral de troca entre os elétrons de terra rara (localizados) e o grau de liberdade associado ao caráter itinerante dos elétrons da banda de condução. No entanto uma discussão dos possíveis mecanismos físicos subjacentes a este acoplamento de troca efetivo, bem como a apresentação de um modelo simples que é consistente com certos dados experimentais será o objetivo do Capítulo 6 .

2.2.1 - Formulação Teórica do Problema de Polarização de Spin

(A) Descrição do Modelo

What to leave out and what to put in? That's the problem.

(H. Lofting, Doctor Dolittle's Zoo).

O sistema metálico do tipo transição, (caracterizado por estados de condução de caráter s e d) é descrito por duas bandas superpostas s e d as quais por simplicidade consideramos não híbridas. A Hamiltoniana a um elétron correspondente a este sistema não perturbado (invariante por translação) se escreve na representação de Wannier como

$$\mathcal{H}_0 = \sum_{ij\sigma} T_{ij}^{(s)} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + \sum_{ij\sigma} T_{ij}^{(d)} d_{i\sigma}^\dagger d_{j\sigma} \quad (2.2.1.1)$$

onde $c_{i\sigma}^\dagger (d_{i\sigma}^\dagger)$ cria um elétron $s(d)$ de spin σ ($\sigma = \uparrow$ ou \downarrow) no sítio i da matriz metálica. $T_{ij}^{(\lambda)}$ ($\lambda = s$ ou d) é o elemento de matriz de tunelamento entre os sítios i e j que se relacionam com a energia da banda $\epsilon_{\underline{k}}^{(\lambda)}$ via

$$T_{ij}^{(\lambda)} = \sum_{\underline{k}} \epsilon_{\underline{k}}^{(\lambda)} e^{-i\underline{k} \cdot (\underline{R}_i - \underline{R}_j)} \quad , \quad \epsilon_{\underline{k}}^{(\lambda)} = \sum_{\delta} T_{0\delta}^{(\lambda)} e^{i\underline{k} \cdot \underline{R}_\delta} \quad (2.2.1.2)$$

Podemos incluir no nosso modelo a degenerescência da banda d (e.g., considerando a densidade parcial de estados $\rho(\omega, \Gamma'_{25})$ e $\rho(\omega, \Gamma_{12})$ para metais cúbicos). Estes efeitos serão tratados na Secção 2.3 de uma maneira simplificada, considerando-se 5 subbandas idênticas.

A impureza magnética de terra rara, colocada na origem, introduz dois tipos de perturbações a um elétron:

(i) *Espalhamento do Potencial de Carga*. A diferença de carga entre o átomo da impureza e da matriz cria um potencial à la Friedel que fornece os termos

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{ch}^{imp} = & \sum_{\sigma} V_{dd} n_{0\sigma}^{(d)} + \sum_{\sigma} (V_{sd} c_{0\sigma}^{\dagger} d_{0\sigma} + \\ & + V_{ds} d_{0\sigma}^{\dagger} c_{0\sigma}) , \quad n_{0\sigma}^{(d)} = d_{0\sigma}^{\dagger} d_{0\sigma} . \end{aligned} \quad (2.2.1.3)$$

A Hamiltoniana (2.2.1.3) envolve as seguintes hipóteses:

(a) Admite-se que o potencial de carga \bar{e} é localizado na origem, a blindagem da diferença de carga sendo exclusivamente efetuada pelos elétrons d . Deste modo o elemento de matriz de espalhamento d-d fica determinado autoconsistentemente através da regra de soma de Friedel (38) (cf. Secção 2.3).

(b) Despreza-se inteiramente o espalhamento intrabanda s-s.

(c) A hibridização s-d, induzida pela impureza no seu sítio é considerada como um parâmetro fenomenológico (cf. Secção 2.3) e seu único papel é o de fornecer um canal de espalhamento para os elétrons s.

Esta visão simplificada foi utilizada para discutir a resistividade de ligas a base de metais de transição (47). Riedinger e Gautier (48) propuseram uma descrição mais detalhada dos efeitos associados ao potencial de carga acima mencionados; no entanto preferimos adotar aqui a versão mais simplificada expres

sa pela eq. (2.2.1.3), dada a sua simplicidade. Esperamos desta maneira descrever de uma forma qualitativamente correta os efeitos que serão objetos de estudo neste capítulo. Ressalte - mos que a Hamiltoniana \mathcal{H}_{ch}^{imp} desempenha um papel importante na descrição de tais sistemas fortemente perturbados, já que uma grande diferença de carga existe entre uma impureza de terra rara (usualmente trivalente) e metais de transição (e. g., 0.5 buraco na banda do Pd).

(ii) *Espalhamento de Spin*. Os elétrons de condução acoplam - se com a impureza de spin, através da Hamiltoniana (15)

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{ex}^{imp} = & -\frac{1}{2} \sum_{ij\sigma} J^{(s)}(R_i, R_j) \left[(c_{i\uparrow}^\dagger c_{j\uparrow} - c_{i\downarrow}^\dagger c_{j\downarrow}) S^z + c_{i\uparrow}^\dagger c_{j\downarrow} S^- + c_{i\downarrow}^\dagger c_{j\uparrow} S^+ \right] - \\ & -\frac{1}{2} \sum_{ij\sigma} J^{(d)}(R_i, R_j) \left[(d_{i\uparrow}^\dagger d_{j\uparrow} - d_{i\downarrow}^\dagger d_{j\downarrow}) S^z + d_{i\uparrow}^\dagger d_{j\downarrow} S^- - d_{i\downarrow}^\dagger d_{j\uparrow} S^+ \right] \end{aligned} \quad (2.2.1.4)$$

onde admitimos um acoplamento de troca entre os estados localizados (f) e itinerantes (s ou d) como sendo dependente de \underline{k} e \underline{k}' , i.e.,

$$J^{(\lambda)}(R_i, R_j) = \sum_{\underline{k}, \underline{k}'} J^{(\lambda)}(\underline{k}, \underline{k}') e^{-i\underline{k} \cdot R_i} e^{i\underline{k}' \cdot R_j}, \quad (\lambda = s \text{ ou } d). \quad (2.2.1.5)$$

Na Hamiltoniana (2.2.1.5) estão presentes termos proporcionais a S^z que nos fornecem a polarização dos elétrons de condução pelo momento localizado, enquanto que os termos proporcionais a S^+ e S^- envolvem espalhamentos dos elétrons de

condução do tipo $\underline{k}\sigma \rightarrow \underline{k}'\sigma'$ ($\sigma' \neq \sigma$), i.e., mudança de projeção do spin do estado de condução após a colisão com o momento localizado \underline{S} . Estes termos são fundamentais no tratamento de problemas onde o grau de *liberdade interna* do spin localizado desempenha um papel fundamental (e.g., contribuição tipo Kondo à resistividade de desordem de spin). No entanto, ao nosso problema específico interessa a polarização de spin dos estados de condução pelo "campo magnético efetivo" associado ao spin localizado. Isto equivale a considerar eventos do tipo $\underline{k}\sigma \rightarrow \underline{k}'\sigma$, onde o spin localizado está "congelado" na direção z, i.e., o spin \underline{S} é orientado previamente por um campo magnético externo, retendo apenas o valor médio $\langle S^z \rangle$.

Desta maneira, o termo de troca (2.2.1.4) reduz-se a

$$\begin{aligned} H_{\text{ex}}^{\text{imp}} = & -\frac{1}{2} \sum_{ij\sigma} J^{(s)}(\underline{R}_i, \underline{R}_j) \sigma \langle S^z \rangle c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} - \\ & -\frac{1}{2} \sum_{ij\sigma} J^{(d)}(\underline{R}_i, \underline{R}_j) \sigma \langle S^z \rangle d_{i\sigma}^\dagger d_{j\sigma} . \end{aligned} \quad (2.2.1.6)$$

Convém ressaltar (vide Introdução Geral a este Capítulo) que nosso tratamento é adequado para discutir as impurezas magnéticas "iônicas", desta maneira estados f ressonantes como seria o caso de impurezas de Ce (49) estão excluídos de nosso estudo. No entanto, essas situações anômalas poderiam ser também incorporadas ao nosso formalismo, utilizando-se convenientemente a transformação canônica de Schieffer-Wolff (50).

Por outro lado, os estados $5d$ associados à impureza de terra rara são bastante diferentes daqueles $n-d$ ($n=3,4,5$)

de metais de transição, nobres e intermetálicos da transição . Espera-se portanto que dois novos tipos de perturbação ocorram tais como efeitos de período (51) e uma importante variação na correlação tipo Coulombiana no sítio da impureza (35).

Os efeitos de período estão parcialmente incluídos na determinação autoconsistente de V_{dd} (considerando-se larguras de banda diferentes para as diversas séries de transição , cf. Secção 2.3). Um tratamento mais completo pode ser efetuado utilizando-se as técnicas desenvolvidas por Démangeat e Gautier (51), (52).

O principal efeito da variação de correlação elétron-elétron no sítio da impureza é modificar a resposta magnética local ao campo magnético efetivo associado à \mathcal{H}_{ex}^{imp} de um fator de renormalização tipo Stoner (cf. Secção 2.3). Definindo o parâmetro de repulsão Coulombiana ΔU , $\Delta U = U_{imp} - U_h$, onde U_{imp} e U_h são respectivamente as correlações Coulombianas associadas respectivamente aos estados d dos átomos da terra rara e da matriz metálica, esta perturbação (para uma banda d não degenerada) contribui com o termo

$$\mathcal{H}_{Coul}^{imp} = \Delta U n_{0\uparrow}^{(d)} n_{0\downarrow}^{(d)} \quad (2.2.1.7)$$

No caso de impurezas de terra rara (5c) em matrizes $3d$ ou $4d$, ΔU é negativo enquanto que $\Delta U = 0$ se a matriz for $5d$. Por razões de simplicidade de cálculo negligenciamos as correlações elétron-elétron na banda de condução de caráter d na matriz metálica pura (33, 34). No caso de considerarmos a degenerescência da banda d , devemos incorporar ao termo (2.2.1.7)

quer as contribuições puramente Coulombianas (intrabandas) como as de troca (interbandas) (cf. Secção 2.3).

Portanto, a Hamiltoniana modelo completa descrevendo o nosso sistema \bar{e} (para uma banda d não degenerada)

$$\mathcal{H}_0 = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_{ch}^{imp} + \mathcal{H}_{ex}^{imp} + \mathcal{H}_{Coul}^{imp} \quad (2.2.1.8)$$

(B) Formalismo Matemático: As Equações de Movimento

A fim de calcularmos as magnetizações e induzidas pelo momento localizado $\langle S^z \rangle$ vamos utilizar o método das funções de Green proposto por Zubarev (45). (Remetemos o leitor às referências (47,53,54) para detalhes de notação, definições e equações de movimento). A técnica das funções de Green nos permite calcular as ocupações médias $\langle n_{i\sigma}^{(\lambda)} \rangle$ ($\lambda = s$ ou d) através dos propagadores $G_{ij\sigma}^{dd}(\omega) = \langle\langle d_{i\sigma}; d_{j\sigma}^\dagger \rangle\rangle_\omega$ e $G_{ij\sigma}^{ss}(\omega) = \langle\langle c_{i\sigma}; c_{j\sigma}^\dagger \rangle\rangle_\omega$. Estes propagadores são calculados via um tratamento perturbativo de primeira ordem nos parâmetros de troca $J(\lambda)$, i.e.,

$$G_{ij\sigma}^{\lambda\lambda}(\omega) = G_{ij\sigma}^{\lambda\lambda}(0)(\omega) + G_{ij\sigma}^{\lambda\lambda}(1)(\omega) \quad , \quad (\lambda = s \text{ ou } d) \quad , \quad (2.2.1.9)$$

os superescritos (0) e (1) indicando respectivamente os propagadores de ordem zero e primeira ordem.

Devido à presença de um termo de multicorpos (\mathcal{H}_{Coul}^{imp}) na nossa Hamiltoniana modelo, adotaremos o esquema Hartree-Fock a fim de desacoplar as equações de movimento. Esta aproximação é suficiente para os propósitos deste capítulo e nos permite comparar alguns de nossos resultados com aqueles obtidos ante-

riormente por Mills e Lederer (46).

As equações de movimento que determinam os propagadores de interesse são:

$$\begin{aligned} \omega G_{ij\sigma}^{d\lambda}(\omega) &= \frac{1}{2\pi} \delta_{ij} \delta_{d\lambda} + \sum_{\ell} T_{i\ell}^{(d)} G_{\ell j\sigma}^{d\lambda}(\omega) + \delta_{i0} V_{dd} G_{0j\sigma}^{d\lambda}(\omega) + \\ &+ \delta_{i0} \Delta U \langle n_{0-\sigma}^{(d)} \rangle G_{0j\sigma}^{d\lambda}(\omega) + \delta_{i0} V_{ds} G_{0j\sigma}^{s\lambda}(\omega) - \\ &- \frac{1}{2} \sum_{\ell} J^{(d)}(\underline{R}_i, \underline{R}_{\ell}) \langle S^Z \rangle_{\sigma} G_{\ell j\sigma}^{d\lambda}(\omega) \end{aligned} \quad (2.2.1.10a)$$

e

$$\begin{aligned} \omega G_{ij\sigma}^{s\lambda}(\omega) &= \frac{1}{2\pi} \delta_{ij} \delta_{s\lambda} + \sum_{\ell} T_{i\ell}^{(s)} G_{\ell j\sigma}^{s\lambda}(\omega) + \delta_{i0} V_{sd} G_{0j\sigma}^{d\lambda}(\omega) - \\ &- \frac{1}{2} \sum_{\ell} J^{(s)}(\underline{R}_i, \underline{R}_{\ell}) \langle S^Z \rangle_{\sigma} G_{\ell j\sigma}^{s\lambda}(\omega), \quad (\lambda=s \text{ ou } d). \end{aligned} \quad (2.2.1.10b)$$

Observemos que as eqs. (2.2.1.10a) e (2.2.1.10b) são *válidas em todas as ordens nas perturbações* $J^{(d)}$ e $J^{(s)}$. Como estamos interessados em obter a polarização de spin na aproximação de Born nos acoplamentos de troca, determinaremos a seguir as soluções em ordem zero e primeira ordem destas equações.

(C) Soluções do Problema à la Wolff-Clogston: Determinação dos Propagadores em Ordem Zero.

Transformando Fourier as eqs. (2.2.10a) e (2.2.10b) na ausência dos acoplamentos de troca obtemos equações de movimento na representação de Bloch para os propagadores $G_{\underline{k}\underline{k}'}^{\lambda\lambda(o)\sigma}(\omega)$ e $G_{\underline{k}\underline{k}'}^{\lambda\beta(o)\sigma}(\omega)$, ($\lambda, \beta = s$ ou d , $\lambda \neq \beta$).

Após um pouco de álgebra obtemos para estes propagadores (onde efetuamos uma mudança de variáveis $\underline{k}' + \underline{k}$ e $\underline{k} + \underline{k} + \underline{q}$):

$$G_{\underline{k}+\underline{q}, \underline{k}; \sigma}^{\lambda\lambda}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \frac{1}{\omega - \epsilon_{\underline{k}}(\lambda)} \delta_{\underline{k}+\underline{q}, \underline{k}} + \frac{1}{\omega - \epsilon_{\underline{k}+\underline{q}}(\lambda)} T_{\sigma}^{\lambda\lambda}(\omega) \frac{1}{\omega - \epsilon_{\underline{k}}(\lambda)}, \quad (2.2.1.11a)$$

$$G_{\underline{k}+\underline{q}, \underline{k}; \sigma}^{\lambda\beta}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \frac{1}{\omega - \epsilon_{\underline{k}+\underline{q}}(\lambda)} T_{\sigma}^{\lambda\beta}(\omega) \frac{1}{\omega - \epsilon_{\underline{k}}(\beta)}, \quad (\lambda \neq \beta). \quad (2.2.1.11b)$$

As matrizes de espalhamento T_{σ} associadas aos propagadores acima determinadas são assim definidas:

$$T_{\sigma}^{dd}(\omega) = \frac{V_{dd}^{\sigma} + |V_{sd}|^2 F_s(\omega)}{1 - V_{dd}^{\sigma} F_d(\omega) - |V_{sd}|^2 F_s(\omega) F_d(\omega)}; \quad (2.2.1.12a)$$

$$T_{\sigma}^{ss}(\omega) = \frac{|V_{sd}|^2 F_d(\omega)}{1 - V_{dd}^{\sigma} F_d(\omega) - |V_{sd}|^2 F_s(\omega) F_d(\omega)}; \quad (2.2.1.12b)$$

$$T_{\sigma}^{\lambda\beta}(\omega) = \frac{V_{\lambda\beta}}{1 - V_{dd}^{\sigma} F_d(\omega) - |V_{sd}|^2 F_s(\omega) F_d(\omega)}; \quad (\lambda, \beta = s, d; \lambda \neq \beta), \quad (2.2.1.12c)$$

onde

$$F_{\lambda}(\omega) = \sum_{\underline{k}} \frac{1}{\omega - \epsilon_{\underline{k}}(\lambda)}, \quad (\lambda = s \text{ ou } d) \quad (2.2.1.13)$$

e

$$V_{dd}^{\sigma} = V_{dd} + \Delta U \langle n_{0-\sigma}^{(d)} \rangle_0 \quad (2.2.1.14)$$

é o potencial localizado Hartree-Fock, introduzido pela variação de correlação Coulombiana ΔU . Neste sentido, temos um problema de impureza tipo Wolff-Clogston (36,37).

O potencial V_{dd}^σ deve ser determinado autoconsistentemente através do propagador $G_{\underline{k}+q, \underline{k}; \sigma}^{dd(0)}(\omega)$. Com efeito, lembrando que em geral temos

$$\langle d_{\underline{k}\sigma}^+ d_{\underline{k}+q, \sigma} \rangle = \sum_{\underline{k}} \mathcal{F}_\omega \left[G_{\underline{k}+q, \underline{k}; \sigma}^{dd}(\omega) \right] \quad (2.2.1.15)$$

onde o funcional \mathcal{F}_ω é definido usualmente como (55)

$$\mathcal{F}_\omega \left[G_{\underline{k}+q, \underline{k}; \sigma}(\omega) \right] = i \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega f(\omega) \left[G_{\underline{k}+q, \underline{k}; \sigma}(\omega+i\epsilon) - G_{\underline{k}+q, \underline{k}; \sigma}(\omega-i\epsilon) \right], \quad \epsilon \rightarrow 0^+ \quad (2.2.1.16)$$

($f(\omega)$ sendo a função de distribuição de Fermi-Dirac), temos:

$$V_{dd}^\sigma = V_{dd} + \Delta U \sum_{\underline{k}, q} \mathcal{F}_\omega \left[G_{\underline{k}+q, \underline{k}; \sigma}^{dd(0)}(\omega) \right]. \quad (2.2.1.17)$$

As eqs. (2.2.1.11) e (2.2.1.12) determinam completamente o propagador d-d em ordem zero. Resta no entanto resolver o problema de autoconsistência definido pela eq.(2.2.1.17). Introduzindo a eq. (2.2.1.11a) com $\lambda = d$ na eq. (2.2.1.17) obtemos a equação de autoconsistência

$$V_{dd}^\sigma = V_{dd} + \Delta U \sum_{\underline{k}} f \left(\epsilon_{\underline{k}}^{(d)} \right) + \Delta U \mathcal{F}_\omega \left[\left(F_d(\omega) \right)^2 T_{-\sigma}^{dd}(\omega; V_{dd}^{-\sigma}) \right]. \quad (2.2.1.18)$$

No que se segue *presumimos* que a eq. (2.2.1.18) fornece apenas soluções paramagnéticas, i.e., $V_{dd}^\dagger = V_{dd}^\dagger = \bar{V}_{dd}$. Consequentemente, os propagadores de ordem zero $G_{k+q,k;\sigma}^{dd(0)}(\omega)$ e $G_{k+q,k;\sigma}^{sd(0)}(\omega)$ (que intervirão na solução perturbativa a ser discutida em seguida) serão supostos independentes de spin com $\bar{V}_{dd} = V_{dd} + \Delta U \langle n_0^{(d)} \rangle_0$ e matrizes $T(\omega)$ [cf. eqs. (2.2.1.12)] também independentes de spin. As expressões (2.2.1.12) mostram que, para uma dada estrutura de banda (i.e., conhecida sua densidade de estados e transformada de Hilbert), a solução em ordem zero do problema fica completamente determinada desde que os elementos de matriz V_{dd} e V_{sd} são dados. Na Secção 2.3, discutiremos a maneira pela qual estes parâmetros são determinados.

Do ponto de vista físico, a solução autoconsistente em ordem zero corresponde a uma impureza de terra rara não magnética e.g., La ($4f^0$) ou Lu ($4f^{14}$) colocada num metal de transição $4d$ ou $5d$. Observemos que o problema clássico de impureza Wolff-Clogston (36,37) corresponde a uma situação onde a matriz metálica possui uma banda $4d$ ou $5d$ não-cheia enquanto a impureza introduz um nível $3d$. Neste caso, $\Delta U = U_{imp} - U_h > 0$ e pode ocorrer a formação de momento localizado (56). No nosso problema no entanto, $\Delta U < 0$, não preenchendo os requisitos habituais de soluções magnéticas; consequentemente a hipótese de (2.2.1.18) exibir apenas soluções paramagnéticas é bastante plausível.

(D) Determinação dos Propagadores na Aproximação de Born nos Acoplamentos de Troca.

Transformando Fourier as eqs. (2.2.10a) e (2.2.10b)

e colecionando termos em primeira ordem nos acoplamentos de troca obtêm-se equações de movimento para os propagadores $G_{\underline{k}+\underline{q},\underline{k};\sigma}^{dd(1)}(\omega)$ e $G_{\underline{k}+\underline{q},\underline{k};\sigma}^{ds(1)}(\omega)$. Denotando $\Delta n_{0-\sigma}^{(d)}$ a variação em primeira ordem da ocupação do sítio da impureza induzida pelas perturbações "externas" $J^{(\lambda)}$ ($\lambda = s, d$) e usando os resultados obtidos anteriormente para os propagadores em ordem zero, obtemos a solução do sistema acoplado de equações para $G_{\underline{k}+\underline{q},\underline{k};\sigma}^{dd(1)}(\omega)$ e $G_{\underline{k}+\underline{q},\underline{k};\sigma}^{ds(1)}(\omega)$ que fornece a correção de primeira ordem para o propagador d-d. Este propagador é dado pelas contribuições associadas aos processos de espalhamento representados de forma pictórica nas figs. 2.2.1.1 e 2.2.1.2 e sua expressão geral é fornecida no apêndice A.2.1. Na figura 2.2.1.1 incluímos o espalhamento combinado associado às matrizes de impureza $T(\omega)$ e as interações de troca (induzidas pela impureza) $J^{(\lambda)}(\underline{k}+\underline{q},\underline{k})$. Na fig. 2.2.1.2 representamos esquematicamente o espalhamento combinado associado à variação na correlação Coulombiana ΔU e a matriz de impureza $T(\omega)$.

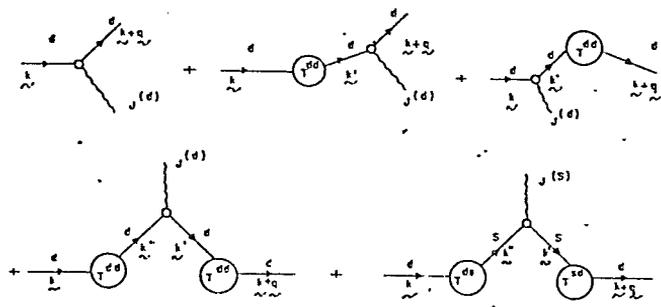


Fig. 2.2.1.1 - Representação pictórica dos processos de espalhamento associados ao propagador d-d devidos à matriz de impureza T e os acoplamentos de troca.

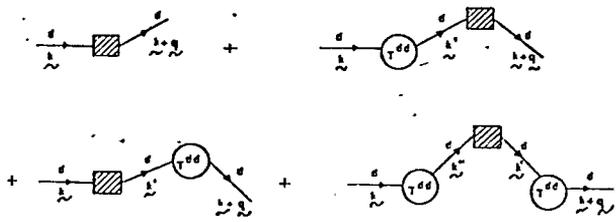


Fig. 2.2.1.2 ~ Processos de espalhamento associados à matriz de impureza T e a fonte de espalhamento devida à variação da correlação Coulombiana no sítio da impureza.

Uma aproximação conveniente é encarar a interação de troca como sendo independente de $\underline{k}, \underline{k}'$, i.e. $J^{(\lambda)}(\underline{k}, \underline{k}') = J^{(\lambda)}$ ($\lambda = s, d$). Esperamos que esta aproximação, muito usada na literatura, não destrua os principais aspectos físicos do problema. Nesta situação simplificada, a contribuição dos termos representados na fig. 2.2.1.1 ao propagador $G_{\underline{k}+\underline{q}, \underline{k}; \sigma}^{dd(1)}(\lambda)$ é

$$\frac{1}{2\pi} \langle S^Z \rangle \sigma \frac{1}{\omega - \epsilon_{\underline{k}+\underline{q}}^{(d)}} \frac{\frac{1}{2} J^{(d)} + \frac{1}{2} J^{(s)} |V_{sd}|^2 [F_s(\omega)]^2}{\left[1 - \bar{V}_{dd} F_d(\omega) - |V_{sd}|^2 F_s(\omega) F_d(\omega) \right]^2} \frac{1}{\omega - \epsilon_{\underline{k}}^{(d)}} \quad (2.2.1.19a)$$

Por sua vez os termos representados na fig. 2.2.1.2 correspondentes a ΔU assumiu uma forma bastante simples quando as somas sobre \underline{k}' e \underline{k}'' são efetuados (cf. o Apêndice A.2.1), obtendo-se

$$\frac{1}{2\pi} \frac{1}{\omega - \epsilon_{\underline{k}+\underline{q}}^{(d)}} \frac{\Delta U \Delta n_{0-\sigma}^{(d)}}{\left[1 - \bar{V}_{dd} F_d(\omega) - |V_{sd}|^2 F_s(\omega) F_d(\omega) \right]^2} \frac{1}{\omega - \epsilon_{\underline{k}}^{(d)}} \quad (2.2.1.19b)$$

Portanto, na situação onde a interação de troca \bar{e} considerada independente de \underline{k} e \underline{k}' o propagador d-d em primeira ordem \bar{e}

$$G_{\underline{k}+\underline{q}, \underline{k}; \sigma}^{dd(1)}(\omega) = -\frac{1}{2\pi} \frac{1}{\omega - \epsilon_{\underline{k}+\underline{q}}^{(d)}} \frac{\frac{1}{2} \langle S^z \rangle_{\sigma} \left\{ J^{(d)} + J^{(s)} |V_{sd}|^2 [F_s(\omega)]^2 \right\} - \Delta U \Delta n_{0\sigma}^{(d)}}{\left[1 - \bar{V}_{dd} F_d(\omega) - |V_{sd}|^2 F_s(\omega) F_d(\omega) \right]^2} \times \frac{1}{\omega - \epsilon_{\underline{k}}^{(d)}} \quad (2.2.1.20)$$

$$G_{\underline{k}+\underline{q}, \underline{k}; \sigma}^{ss(1)}(\omega) = -\frac{1}{2\pi} \frac{1}{\omega - \epsilon_{\underline{k}+\underline{q}}^{(s)}} \times \frac{\frac{1}{2} \langle S^z \rangle_{\sigma} \left\{ J^{(s)} \left[1 - \bar{V}_{dd} F_d(\omega) \right]^2 + J^{(d)} |V_{sd}|^2 [F_d(\omega)]^2 \right\} - \Delta U \Delta n_{0\sigma}^{(d)} |V_{sd}|^2 [F_d(\omega)]^2}{\left[1 - \bar{V}_{dd} F_d(\omega) - |V_{sd}|^2 F_s(\omega) F_d(\omega) \right]^2} \times \frac{1}{\omega - \epsilon_{\underline{k}}^{(s)}} \quad (2.2.1.21)$$

2.2.2 - Polarização de Spin

2.2.2. (A) - Cálculo das Magnetizações s e d .

As eqs. (2.2.1.20) e (2.2.1.21) nos permitem calcular a variação em primeira ordem dos números de ocupação $\Delta n_{\underline{q}}^{\sigma(\lambda)}$,

$$\Delta n_{\underline{q}}^{\sigma(\lambda)} = \sum_{\underline{k}} \omega \left[G_{\underline{k}+\underline{q}, \underline{k}; \sigma}^{\lambda\lambda(1)}(\omega) \right] \quad (\lambda = s, d) \quad (2.2.2.1)$$

resultando daí que

$$\Delta n_{\underline{q}}^{\sigma}(\lambda) = \frac{1}{Z} \sigma \chi^{\lambda d}(\underline{q}) J^{(d)} \langle S^Z \rangle + \frac{1}{Z} \sigma \chi^{\lambda s}(\underline{q}) J^{(s)} \langle S^Z \rangle - \chi^{\lambda d}(\underline{q}) \Delta U \Delta n_{0-\sigma}^{(d)} \quad (2.2.2.2)$$

As equações (2.2.2.2) são dadas em termos de "respostas magnéticas estáticas nuas" $\chi^{\lambda\beta}(\underline{q})$ ($\lambda, \beta = s$ ou d), i.e., não envolvem o fator de correção tipo Stoner proveniente do tratamento Hartree Fock das correlações Coulombianas.

Estas "susceptibilidades parciais estáticas" $\chi^{\lambda\beta}(\underline{q})$ estão definidas explicitamente mais adiante. A magnetização induzida λ é definida, como habitualmente:

$$m_{\underline{q}}(\lambda) = \Delta n_{\underline{q}}^{\sigma}(\lambda) - \Delta n_{\underline{q}}^{-\sigma}(\lambda) \quad (2.2.2.3)$$

Lembrando que

$$\Delta n_{\underline{q}}^{\sigma}(\lambda) = \sum_i \Delta n_{i\sigma}^{\lambda} e^{i\underline{q} \cdot \underline{R}_i} \quad (2.2.2.4)$$

usando as relações

$$\Delta n_{0\sigma}^{\lambda} = \sum_{\underline{q}} \Delta n_{\underline{q}}^{\sigma}(\lambda) \quad (2.2.2.5)$$

e

$$\Delta n_{0\sigma}^{\lambda} = - \Delta n_{0-\sigma}^{\lambda} \quad (2.2.2.6)$$

o problema de autoconsistência associado às eqs. (2.2.2.2) é facilmente resolvido. O resultado encontrado é

$$m_{\underline{q}}(\lambda) = \frac{\chi^{\lambda d}(\underline{q}) J^{(d)} \langle S^Z \rangle + \chi^{\lambda s}(\underline{q}) J^{(s)} \langle S^Z \rangle}{1 - \chi^{\lambda d}(\underline{q}) \Delta U} \quad (\lambda = s \text{ ou } d) \quad (2.2.2.7)$$

As magnetizações determinadas acima envolvem as "respostas mag-

néticas estáticas renormalizadas", i.e., as correções que advêm das correlações elétron-elétron incluídas na formulação do problema. Estas "susceptibilidades estáticas parciais renormalizadas" $\bar{\chi}^{\lambda\beta}(\underline{q})$ definem-se como

$$\bar{\chi}^{\lambda d}(\underline{q}) = \frac{\chi^{\lambda d}(\underline{q})}{1 - \Delta U \frac{d}{d} \chi(0)} \chi_c^{dd}(0), \quad (2.2.2.8a)$$

$$\bar{\chi}^{\lambda s}(\underline{q}) = \chi^{\lambda s}(\underline{q}) + \chi^{\lambda d}(\underline{q}) \frac{\Delta U}{1 - \Delta U \frac{d}{d} \chi(0)} \chi^{ds}(0), \quad (\lambda = s \text{ ou } d), \quad (2.2.2.8b)$$

onde $\chi^{\lambda\beta}(0)$ são as "respostas magnéticas locais nuas" dadas por

$$\chi(0) = \sum_{\underline{q}} \chi^{\lambda\beta}(\underline{q}), \quad (\lambda, \beta = s, d) \quad (2.2.2.9)$$

(B) Forma Explícita das Respostas Magnéticas.

As "susceptibilidades estáticas parciais nuas" são assim definidas

$$\chi^{\lambda\lambda}(\underline{q}) = -\frac{1}{2\pi} \sum_{\underline{k}} \int_{\omega} \left[\frac{1}{\omega - \epsilon_{\underline{k}+\underline{q}}^{(\lambda)}} \frac{\delta_{\lambda d} + \delta_{\lambda s} \left[1 - V_{dd} F_d(\omega) \right]^2}{\left[1 - \bar{V}_{dd} F_d(\omega) - |V_{sd}|^2 F_s(\omega) F_d(\omega) \right]^2} \frac{1}{\omega - \epsilon_{\underline{k}}^{(\lambda)}} \right], \quad (2.2.2.10)$$

$$\chi^{\lambda\beta}(\underline{q}) = -\frac{1}{2\pi} \sum_{\underline{k}} \int_{\omega} \left[\frac{1}{\omega - \epsilon_{\underline{k}+\underline{q}}^{(\lambda)}} \frac{|V_{sd}|^2 \left[F_{\beta}(\omega) \right]^2}{\left[1 - \bar{V}_{dd} F_d(\omega) - |V_{sd}|^2 F_s(\omega) F_d(\omega) \right]^2} \frac{1}{\omega - \epsilon_{\underline{k}}^{(\lambda)}} \right], \quad (2.2.2.11)$$

$$(\lambda, \beta = s, d; \lambda \neq \beta)$$

A fim de obtermos uma forma explícita para estas suscetibilidades, tornando-as comparáveis com resultados bem conhecidos na literatura, introduzimos as defasagens da seguinte maneira (47,57)

$$F_{\lambda}(\omega) = |F_{\lambda}(\omega)| e^{-i\delta_{\lambda}(\omega)}, \quad (\lambda = s, d), \quad (2.2.2.12a)$$

$$X_{dd}(\omega) = 1 - \tilde{V}_{dd} F_d(\omega) = |X_{dd}(\omega)| e^{-i\eta_{dd}(\omega)}, \quad (2.2.2.12b)$$

$$X(\omega) = 1 - \tilde{V}_{dd} F_d(\omega) - |V_{sd}|^2 F_s(\omega) F_d(\omega) = |X(\omega)| e^{-i\eta(\omega)}, \quad (2.2.2.12c)$$

onde as quantidades $|F_{\lambda}(\omega)|$, $|X_{dd}(\omega)|$, $|X(\omega)|$, $\delta_{\lambda}(\omega)$, $\eta_{dd}(\omega)$, $\eta(\omega)$ estas definidas no apêndice A.2.2.

Levando em conta as definições (2.2.2.12), as eqs. (2.2.2.10) e (2.2.2.11) podem ser escritas na forma

$$\begin{aligned} \chi^{\lambda\beta}(q) &= \sum_{\underline{k}} \frac{\left[\tilde{f}_1^{\lambda\beta} \left\{ \varepsilon_{\underline{k}}^{(\lambda)} \right\} + \tilde{f}_2^{\lambda\beta} \left\{ \varepsilon_{\underline{k}}^{(\lambda)} \right\} \right] - \left[\tilde{f}_1^{\lambda\beta} \left\{ \varepsilon_{\underline{k}+q}^{(\lambda)} \right\} + \tilde{f}_2^{\lambda\beta} \left\{ \varepsilon_{\underline{k}+q}^{(\lambda)} \right\} \right]}{\varepsilon_{\underline{k}+q}^{(\lambda)} - \varepsilon_{\underline{k}}^{(\lambda)}} = \\ &= \sum_{\underline{k}} \frac{\tilde{f}^{\lambda\beta} \left\{ \varepsilon_{\underline{k}}^{(\lambda)} \right\} - \tilde{f}^{\lambda\beta} \left\{ \varepsilon_{\underline{k}+q}^{(\lambda)} \right\}}{\varepsilon_{\underline{k}+q}^{(\lambda)} - \varepsilon_{\underline{k}}^{(\lambda)}}, \quad (\lambda, \beta = s, d) \quad (2.2.2.13) \end{aligned}$$

onde as funções $\tilde{f}_1^{\lambda\beta}(\omega)$ e $\tilde{f}_2^{\lambda\beta}(\omega)$ estão definidas no apêndice A.2.3.

Um exame das definições destas funções $f_1^{\lambda\beta}(\omega)$ e $f_2^{\lambda\beta}(\omega)$ (cf. apêndice A.2.3) revela que na ausência da perturbação associada ao potencial de carga, ($V_{dd} = V_{sd} = 0$), tem-se:

$$f_1^{ds}(\omega) = f_1^{sd}(\omega) = f_2^{sd}(\omega) = f_2^{ds}(\omega) = f_2^{ss}(\omega) = f_2^{dd}(\omega) = 0 ;$$

$$f_1^{dd}(\omega) = f_1^{ss}(\omega) = f(\omega) . \quad (2.2.2.14)$$

Consequentemente as respostas magnéticas (2.2.2.13) adquirem a forma:

$$\chi^{\lambda\beta}(\underline{q}) = 0 \quad , \quad (\lambda, \beta = s, d \text{ e } \lambda \neq \beta)$$

$$\chi^{\lambda\beta}(\underline{q}) = \sum_{\underline{k}} \frac{f\left(\varepsilon_{\underline{k}}^{(\lambda)}\right) - f\left(\varepsilon_{\underline{k}+\underline{q}}^{(\lambda)}\right)}{\varepsilon_{\underline{k}+\underline{q}}^{(\lambda)} - \varepsilon_{\underline{k}}^{(\lambda)}} \quad , \quad (2.2.2.15)$$

que é precisamente o resultado clássico da polarização de spin dos elétrons de condução independentes devido à aplicação de um campo magnético externo.

Observemos que as eqs. (2.2.2.13) e (2.2.2.15) são *formalmente* idênticas; neste sentido podemos considerar as funções $\tilde{f}^{\lambda\beta}(\omega)$ introduzidas nas eqs. (2.2.2.13) como sendo funções de distribuição de Fermi-Dirac *generalizadas* que incorporam os efeitos do espalhamento de carga.

(C) Comentários.

(i) As "susceptibilidades estáticas parciais nuas" $\chi^{dd}(\underline{q})$,

$\chi^{ds}(q)$, $\chi^{ss}(q)$, $\chi^{sd}(q)$ incorporam de uma maneira natural a diferença de valência entre os átomos da impureza e da matriz, via as defasagens associadas ao potencial de carga.

(ii) As eqs. (2.2.2.7) mostram que, mesmo em presença de correlações Coulombianas locais, as magnetizações s e d podem ser obtidas em termos de "susceptibilidades magnéticas parciais" [cf. eqs. (2.2.2.8)]. Estas "susceptibilidades parciais normalizadas" exibem claramente o efeito do parâmetro de repulsão Coulombiana ΔU :

- as susceptibilidades associadas à resposta ao acoplamento $J^{(d)}$ do momento localizado f ficam aumentadas (reduzidas) por um fator tipo Stoner $[1 - \Delta U \chi^{dd}(0)]^{-1}$, dependendo se ΔU é positivo (negativo);

- as susceptibilidades associadas à resposta ao acoplamento $J^{(s)}$ do momento localizado ficam corrigidas pela adição (subtração) de um fator de espalhamento ΔU .

(iii) Caso de ausência de hibridização (i.e., $V_{sd} = 0$). Temos automaticamente: $\chi^{ds}(q) = \chi^{sd}(q) = 0$ e as eqs. (2.2.2.7), (2.2.2.8) fornecem

$$m_g^{(d)} = \frac{\chi^{dd}(q)}{1 - \Delta U \chi^{dd}(0)} J^{(d)} \langle S^z \rangle, \quad (2.2.2.16a)$$

$$m_g^{(s)} = \chi^{ss}(q) J^{(s)} \langle S^z \rangle. \quad (2.2.2.16b)$$

A expressão (2.2.2.16a) para a magnetização d pode ser comparada com as susceptibilidades obtidas previamente por Mills e Lederer (46). Na ref. (46), considera-se uma banda d

não-degenerada em presença de um campo externo aplicado, de vetor de onda q' e frequência ω . Além deste campo, estes autores incluem no sítio da impureza um potencial de carga e o efeito de ΔU [cf. eq. 11 da ref. (46)].

Lembremos que no limite estático ($\omega = 0$) da ref. (46), um acoplamento de troca independente de k e k' pode ser interpretado como um campo magnético estático atuando apenas na origem. O fato do campo externo atuar apenas na origem implica em considerá-lo sob a forma $h_0 \sum_{q_1} e^{-iq_1 R_i}$. Daí, somando sobre todos os valores do vetor de onda q' , considerado em (46), obtemos um resultado formalmente idêntico ao nosso [expresso na eq. (2.2.2.16a)] com $h_0 = J^{(d)} \langle S^z \rangle$.

Na realidade esta similaridade formal não é surpreendente, pois ambos os trabalhos são cálculos de resposta linear. No nosso caso, consideramos apenas o limite estático já que nosso "campo externo fraco" são os campos de troca d-f (e s-f) induzidos pela impureza de terra rara. No entanto podemos entender de uma maneira simples nosso problema a fim de incluir os efeitos dinâmicos na *aproximação de fase aleatória* (RPA).

(iv) Quanto às correlações elétron-elétron do tipo $\sum_{j\sigma\sigma'} U_h n_{j\sigma} n_{j\sigma'}$, na matriz metálica, que foram desprezadas nesta tese, excluem, do ponto de vista de uma formulação teórica mais rigorosa matrizes metálicas no limite de instabilidade magnética como é o caso do Pd. Um cálculo para banda d não-degenerada incluindo correlações Coulombianas intraatômicas (tratadas na aproximação Hartree-Fock) só pode ser formalmente obtido em termos de uma série de potências. Além disso, é essencial utilizar a hipótese de que a blindagem é puramente local (34).

2.3 - CAMPO HIPERFINO DE AUTOPOLARIZAÇÃO NO NÚCLEO DA TERRA RARA.

Como já mencionamos anteriormente o momento magnético da impureza de terra rara produz um campo magnético local que polariza os estados de condução. Dessa maneira, ele cria um campo hiperfino sobre o seu próprio núcleo através das polarizações de contacto e de caroço. Nosso tratamento não inclui efeitos orbitais, i.e., presumimos que o momento magnético da terra rara provém inteiramente de seu momento de spin $\langle S^z \rangle$. Desta maneira o nosso tratamento é adequado para descrever impurezas como Gd^{3+} , Eu^{2+} (ions S), se bem que no formalismo desenvolvido na Secção 2.2 pode-se incluir a contribuição orbital (58).

O programa desta Secção é o seguinte. Utilizando os resultados das magnetizações s e d deduzidos na Secção 2.2, obtemos formalmente na subsecção 2.3.1 as expressões das contribuições s (contacto) e d (polarização de caroço) para o campo hiperfino de autopolarização. Na subsecção 2.3.2 analisamos numericamente as respostas magnéticas locais $\chi^{\lambda\beta}(0)$ em alguns exemplos simples. As conclusões gerais aí obtidas são utilizadas na subsecção 2.3.3, onde levando em conta a determinação autoconsistente dos elementos de matriz da impureza e explicitando as aproximações efetuadas, discutimos o campo hiperfino no sítio da terra rara. Finalmente na subsecção 2.3.4 resumimos os principais resultados desta Secção, confrontando-os com alguns resultados experimentais e sugerimos novas experiências.

2.3.1 - Resultados Formais.

A fim de obter as contribuições s e d ao campo de au topolarização, efetuemos a soma no vetor de onda q nas expressões (2.2.2.10), (2.2.2.11).

Após uma álgebra simples obtemos para as contribuições de contacto e polarização de caroço as seguintes expressões:

$$\chi_{hf}^{(s)} = A(Z) J^{(s)} \langle S^Z \rangle \chi_{livre}^{ss}(0) \left\{ 1 + 2 \frac{\delta \bar{\chi}^{ss}(0)}{\chi_{livre}^{ss}(0)} + \frac{J^{(d)}}{J^{(s)}} \frac{\bar{\chi}^{mix}(0)}{\chi_{livre}^{ss}(0)} \right\}, \quad (2.3.1.1)$$

$$\chi_{hf}^{(d)} = - A_{cp} J^{(d)} \langle S^Z \rangle \bar{\chi}^{dd}(0) \left\{ 1 + \frac{J^{(s)}}{J^{(d)}} \frac{\bar{\chi}^{mix}(0)}{\bar{\chi}^{dd}(0)} \right\}, \quad (2.3.1.2)$$

onde $A(Z)$ e $A_{cp} > 0$ são respectivamente as constantes de acoplamento hiperfino de contacto e polarização de caroço que estão estimadas em diversos casos (18).

As suscetibilidades estáticas parciais locais [cf. eq. (2.2.2.9)] que intervêm nas eqs. (2.3.1.1) e (2.3.1.2), (a $T = 0^0K$) são as seguintes:

(i) A resposta magnética local s - s na ausência de potencial de espalhamento $\chi_{livre}^{ss}(0)$, se escreve

$$\begin{aligned} \chi_{livre}^{ss}(0) &= - 2 \int_{E_b}^{E_f} F_S^R(\omega) \rho_S(\omega) d\omega = \frac{1}{\pi} \text{Im} \int_{E_b}^{E_f} [F_S(\omega)]^2 d\omega = \\ &= \int_{E_b}^{E_f} |F_S(\omega)|^2 \text{sen} [2\delta_S(\omega)] d\omega. \end{aligned} \quad (2.3.1.3)$$

Assim $\chi_{\text{livre}}^{\text{SS}}(0)$ fica completamente especificada pela parte s da estrutura de banda do metal.

(ii) A resposta magnética local completa d-d nua $\chi^{\text{dd}}(0)$ é calculada com alguns detalhes, a guisa de ilustração.

Das eqs. (2.2.2.9), (2.2.2.10) e (2.2.2.11), vem:

$$\chi^{\text{dd}}(0) = \sum_{\underline{q}} \chi^{\text{dd}}(\underline{q}) = -\frac{1}{2\pi} \oint_{\omega} \left[\frac{F_d(\omega)^2}{\left[1 - \bar{V}_{\text{dd}} F_d(\omega) - |V_{\text{sd}}|^2 F_s(\omega) F_d(\omega)\right]^2} \right].$$

Utilizando as definições do Apêndice A.2.2 obtemos:

$$\chi^{\text{dd}}(0) = \frac{5}{\pi} \int_{E_b}^{\epsilon_F} \frac{|F_d(\omega)|^2}{|X(\omega)|^2} \text{sen} \left[2\eta(\omega) - 2\delta_d(\omega) \right] f(\omega) d\omega \quad (2.3.1.4)$$

Portanto, a resposta magnética local d-d renormalizada devida às interações tipo Coulombianas é [cf. eq. (2.2.2.8)]

$$\bar{\chi}^{\text{dd}}(0) = \frac{\chi^{\text{dd}}(0)}{1 - \Delta\bar{U} \chi^{\text{dd}}(0)} \quad (2.3.1.5)$$

O fator 5 na expressão (2.3.1.4) leva em conta a degenerescência da banda d na nossa descrição simplificada de considerar subbandas idênticas. Por coerência, o fator ΔU de repulsão Coulombiana é substituído na eq. (2.3.1.5) por $\Delta\bar{U} = \Delta U + 4\Delta J$, onde ΔJ é a variação local na interação de troca d-d interbandas no sítio da impureza. Ademais, a $T = 0^{\circ}\text{K}$, $f(\omega) = 1$.

(iii) A variação na suscetibilidade magnética local, s-s, devida aos efeitos do potencial de impureza (induzida via a hibridização s-d) é

$$\delta\bar{\chi}^{ss}(0) = \delta\chi^{ss}(0) / \left[1 - \Delta\bar{U}\chi^{dd}(0) \right] \quad (2.3.1.6)$$

onde

$$\delta\chi^{ss}(0) = \frac{5}{\pi} |V_{sd}|^2 \int_{E_b}^{E_F} \frac{|F_s(\omega)|^3 |F_d(\omega)|}{|X(\omega)|} \text{sen} \left[\eta(\omega) - 3\delta_s(\omega) - \delta_d(\omega) \right] d\omega \quad (2.3.1.7)$$

(iv) A resposta magnética local *cruzada* é dada por

$$\bar{\chi}^{mix}(0) = \bar{\chi}^{sd}(0) = \bar{\chi}^{ds}(0) = \chi^{mix}(0) / \left[1 - \Delta\bar{U}\chi^{dd}(0) \right] \quad (2.3.1.8)$$

onde

$$\chi^{(mix)}(0) = \chi^{sd}(0) = \chi^{ds}(0) = \frac{5}{\pi} |V_{sd}|^2 \int_{E_b}^{E_F} \frac{|F_s(\omega)|^2 |F_d(\omega)|^2}{|X(\omega)|^2} \times \quad (2.3.1.9)$$

$$\text{sen} \left[2\eta(\omega) - 2\delta_s(\omega) - 2\delta_d(\omega) \right] d\omega .$$

Notemos que se o potencial de impureza é zero, então $\delta\bar{\chi}^{ss}(0)$ e $\bar{\chi}^{mix}(0)$, que são proporcionais a $|V_{sd}|^2$ se anulam, enquanto que a resposta magnética local d-d nua $\chi^{dd}(0)$ se reduz a

$$\chi_{\text{livre}}^{\text{dd}}(0) = -2 \int_{E_b}^{\epsilon_F} F_d^R(\omega) \rho_d(\omega) d\omega = \frac{1}{\pi} \operatorname{Im} \int_{E_b}^{\epsilon_F} [F_d(\omega)]^2 d\omega \quad (2.3.1.10)$$

que é *formalmente* idêntica à eq. (2.3.1.3).

Neste ponto vamos discutir as principais hipóteses nas quais este Capítulo se baseia no que se refere à estimativa dos elementos de matriz do potencial de impureza \tilde{V}_{dd} e V_{sd} . Adotamos o seguinte enfoque:

(i) Como já ressaltamos anteriormente (cf. Sec. 2.2.1) nossa formulação despreza completamente a contribuição do potencial de impureza s-d no que se refere à blindagem do excesso de carga introduzida pela impureza. Desta maneira admitimos que a blindagem é inteiramente efetuada pela banda d , satisfazendo à regra da soma de Friedel (38)

$$\Delta Z = Z_{\text{imp}} - Z_h = -\frac{10}{\pi} \operatorname{arc} \operatorname{tg} \frac{\pi \tilde{V}_{dd} \rho_d(\epsilon_F)}{1 - \tilde{V}_{dd} F_d^R(\epsilon_F)} \quad (2.3.1.11)$$

Na eq. (2.3.1.11), o fator 10 leva em conta a degenerescência orbital e de spin do metal, (que é *não-magnético* mesmo na *presença* dos potenciais de carga e das correlações elétron-elétron $\Delta\bar{U}$, cf. a discussão do problema à La Wollf-Clogston na Sec. 2.3.1) . $\rho_d(\epsilon_F)$ e $F_d^R(\epsilon_F)$ são respectivamente a densidade de estados por subbanda d e sua transformada de Hilbert do metal puro (cf. Apêndice A.2.2) no nível de Fermi ϵ_F .

Por outro lado, a eq. (2.2.1.18), onde coerentemente

desprezamos a contribuição $|V_{sd}|^2$ da mistura s-d. porêm incluímos as degenerescências no espírito de subbandas d idênticas, adquire a seguinte forma a $T = 0^0K$:

$$\bar{V}_{dd} = V_{dd} + \Delta\bar{U} Z_h + 10\Delta\bar{U} \int_{E_b}^{E_f} \rho_d(\omega) d\omega \left\{ \frac{1}{\left[1 - \bar{V}_{dd} F_d^R(\omega)\right]^2 + \left[\pi \bar{V}_{dd} \rho_d(\omega)\right]^2} - 1 \right\}$$

(2.3.1.12)

onde $Z_h = \sum_{\underline{k}} f(\epsilon_{\underline{k}}^{(d)})$ é o número de elétrons d no metal puro.

A solução autoconsistente das eqs. (2.3.1.11) e (2.3.1.12) determina \bar{V}_{dd} que fica especificado em termos da estrutura da banda d [atravês de $\rho_d(\omega)$ e $F_d^R(\omega)$], a diferença de carga ΔZ e o parâmetro de correlação elétron-elétron $\Delta\bar{U}$.

Preferimos no entanto introduzir uma *simplificação adicional* na determinação aproximada do potencial de espalhamento de impureza d-d que consiste em *excluir* o papel de $\Delta\bar{U}$ da condição de blindagem da carga, que esperamos não desempenhar importância crucial nos nossos resultados finais do campo hiperfino. Do ponto de vista físico, esta aproximação consiste em desprezar o espalhamento induzido por $\Delta\bar{U}$ no propagador a um elétron perturbado $G_{\underline{k}+\underline{q}, \underline{k}; \sigma}^{\lambda\beta}(0, \omega)$ [cf. eqs. (2.2.1.11)] utilizado na determinação das suscetibilidades magnéticas parciais nuas $\chi^{\lambda\beta}(0)$, ($\lambda, \beta = s, d$). Portanto o único efeito (que julgamos ser fundamental) desempenhado por $\Delta\bar{U}$ no cálculo do campo hiperfino de autopolarização é contribuir com o fator multiplicativo local $\left[1 - \Delta\bar{U} \chi^{dd}(0)\right]^{-1}$ na renormalização das suscetibilidades $\chi^{dd}(0)$, $\chi^{mix}(0)$ e $\delta\chi^{ss}(0)$.

Desta maneira, daqui por diante \tilde{V}_{dd} , é substituído por V_{dd} que é obtido autoconsistentemente pela regra da soma de Friedel (38)

$$\Delta Z = - \frac{10}{\pi} \text{arc tg} \frac{\pi V_{dd} \rho_d(\epsilon_F)}{1 - V_{dd} F_d^R(\epsilon_F)}. \quad (2.3.1.13)$$

(ii) O elemento de matriz V_{sd} é considerado no nosso modelo como um parâmetro fenomenológico [cf. a expressão (2.2.1.3) e discussões a ela vinculadas na Sec. 2.2.1]. Obviamente, $|V_{sd}|^2$ vai a zero quando o potencial de impureza se anula. Portanto, a fim de conservar a coerência das aproximações efetuadas acima, nós desprezamos doravante os termos de mistura que aparecem nas quantidades $|X(\omega)|$ e $\eta(\omega)$ associadas às eqs. (2.3.1.4), (2.3.1.7) e (2.3.1.9), que tornam-se (cf. Apêndice A.2.2) :

$$|X(\omega)| = |X_{dd}(\omega)| = \left\{ \left[1 - V_{dd} F_d^R(\omega) \right]^2 + \left[\pi V_{dd} \rho_d(\omega) \right]^2 \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (2.3.1.14)$$

e

$$\eta(\omega) = \eta_{dd}(\omega) = - \text{arc tg} \frac{\pi V_{dd} \rho_d(\omega)}{1 - V_{dd} F_d^R(\omega)}. \quad (2.3.1.15)$$

Consequentemente o termo $|V_{sd}|^2$ intervém apenas como um *fator multiplicativo* nas suscetibilidades locais nuas $\delta X^{SS}(0)$ e $X^{mix}(0)$. Posteriormente, na subsecção 2.3.3, discutimos uma maneira de relacionar $|V_{sd}|^2$ através de um *parâmetro multipli-*

cativo com o potencial V_{dd} obtido autoconsistentemente pela eq. (2.3.1.13).

Em (35) discutem-se outras alternativas semi-fenomenológicas de estimar os parâmetros \bar{V}_{dd} e $|V_{sd}|^2$. Em particular, nesta referência evoca-se que a partir do cálculo da parte imaginária da matriz de espalhamento $\Gamma^{SS}(\omega, |V_{sd}|^2)$ [cf. eq. (2.2.1.12b)] a resistividade residual ΔR de terras raras não magnéticas dissolvidas em metais de transição é dada por (47)

$$\Delta R = (\text{constante}) \frac{5 |V_{sd}|^2 \pi \rho_d(\epsilon_F)}{\left[1 - V_{dd} F_d^R(\epsilon_F)\right]^2 + \left[\pi V_{dd} \rho_d(\epsilon_F)\right]^2} \quad (2.3.1.16)$$

Desse modo, usando medidas de resistividade para estas impurezas (e.g. LuM ou LaM , onde M é um metal de transição não magnético) pode-se obter ΔR e daí, juntamente com o valor de V_{dd} obtido através da eq. (2.3.1.12) pode-se determinar o parâmetro $|V_{sd}|^2$.

Como já comentamos na Secção 2.2.1 pode-se levar em conta o espalhamento s-d em *primeiros princípios* seguindo o procedimento devido a Riedinger e Gautier (48). No entanto, nosso modelo *naïve* com todas as simplificações que efetuamos nesta subsecção tem a vantagem de fornecer expressões muito simples para as contribuições s e d ao campo hiperfino de autopolarização e que podem ser calculadas numericamente com certa facilidade. Com efeito, as contribuições $H_{hf}^{(\lambda)}$ ($\lambda=s,d$) são dadas [cf. eqs. (2.3.1.1) e (2.3.1.2)] em termos de respostas

magnéticas locais $\bar{\chi}^{\lambda\beta}(0)$, as quais envolvem *basicamente* as densidades de estado $\rho_{\lambda}(\omega)$ e suas respectivas transformadas de Hilbert $F_{\lambda}^R(\omega)$.

2.3.2 - Exemplos de Resultados Numéricos

(A) Modelos Simplificados para a Descrição da Estrutura de Banda da Matriz Metálica.

A fim de ilustrar os resultados obtidos na subsecção anterior, efetuamos cálculos numéricos em dois casos simplificados. A filosofia adotada é a seguinte: ao invés de tomarmos relações de dispersão $\epsilon_k^{(\lambda)}$ a partir de cálculos de banda realísticos, escolhemos *a priori* a forma de banda para descrever o metal puro. Adotamos os seguintes modelos para as densidades de estado.

(i) *Bandas Parabólicas* do tipo Moriya descritas como (56)

$$\rho_{\lambda}(\omega) = \alpha_{\lambda} \left[\Delta_{\lambda}^2 - (\omega - \omega_{\lambda})^2 \right], \quad (\lambda = s \text{ ou } d), \quad (2.3.2.1)$$

onde α_{λ} são as constantes de normalização, tomadas $\alpha_{\lambda} = 0.75 \Delta_{\lambda}^{-3}$, que asseguram 1 elétron por átomo por subbanda. Δ_{λ} são as semilarguras das bandas de caráter λ e os seus valores são escolhidos tomando como base as estimativas usuais de cálculos de banda, (e.g., Δ_d/Δ_s entre 0.2 e 0.4 para metais de transição).

A fim de *simular-se* os resultados encontrados para metais de transição *reais* no início, meio e fim de uma dada sê

rie $n-d$ ($n=3,4,5$), torna-se necessário especificar as posições relativas dos baixos das bandas s e d . Isto pode ser feito escolhendo-se vários valores para o parâmetro ω_λ , ($\lambda=s,d$). Consideramos dois casos, a saber: ($\omega_s=0$; $\omega_d=0$) e ($\omega_s=3$, $\omega_d=0$). O primeiro caso, que corresponde a bandas parabólicas e simétricas pretende descrever grosseiramente os metais de transição no meio e fim de série enquanto que o segundo caso permite

considerar-se os metais de transição de começo de série. Neste capítulo (principalmente nos resultados autoconsistentes apresentados na subsecção 2.3.3) nos detemos na discussão dos casos ($\omega_s=\omega_d=0$). Com a escolha da eq. (2.3.2.1) para a descrição das densidades de estado $\rho_\lambda(\omega)$, as correspondentes transformadas de Hilbert $F_\lambda^R(\omega)$ adquirem uma forma analítica simples:

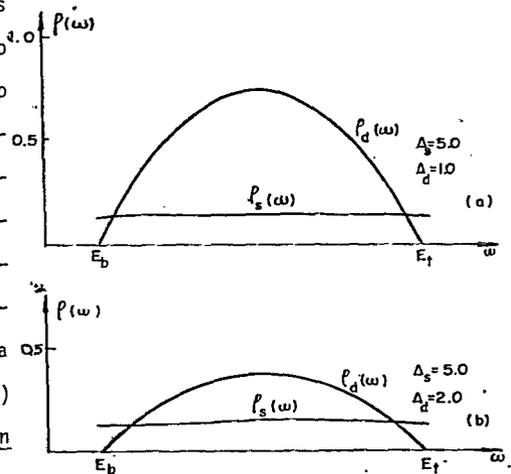


Fig. 2.3.2.1- Densidade de estados para elétrons de condução tipo s e d no modelo de estrutura de bandas parabólicas e simétricas de Moriya [cf. eq. (2.3.2.1)], na região de energias da banda d . Observe-se o caráter quase constante ("flat") da banda s e a plausibilidade da hipótese da blindagem totalmente atribuída aos elétrons d .

$$F_\lambda^R(\omega) = \alpha_\lambda \left\{ 2(\omega - \omega_\lambda) \Delta_\lambda + \left[\Delta_\lambda^2 - (\omega - \omega_\lambda)^2 \log \left| \frac{\Delta_\lambda + (\omega - \omega_\lambda)}{\Delta_\lambda - (\omega - \omega_\lambda)} \right| \right] \right\} \quad (2.3.2.2)$$

(ii) A fim de ressaltar possíveis efeitos conectados aos detalhes da forma da banda d nos metais de transição, construímos um modelo de densidade de estados triangular para a banda d dado por

$$\rho_d(\omega) = \begin{cases} 0.3 \omega + 0.3 & , & -1 \leq \omega \leq 0.4 \\ 5.67\omega - 1.84 & & 0.4 \leq \omega \leq 0.7 \\ -7.09\omega + 7.09 & & 0.7 \leq \omega \leq 1 \end{cases} \quad (2.3.2.3)$$

de modo que a eq. (2.3.2.3) implica em uma subbanda d normalizada a 1 e largura total igual a 2.

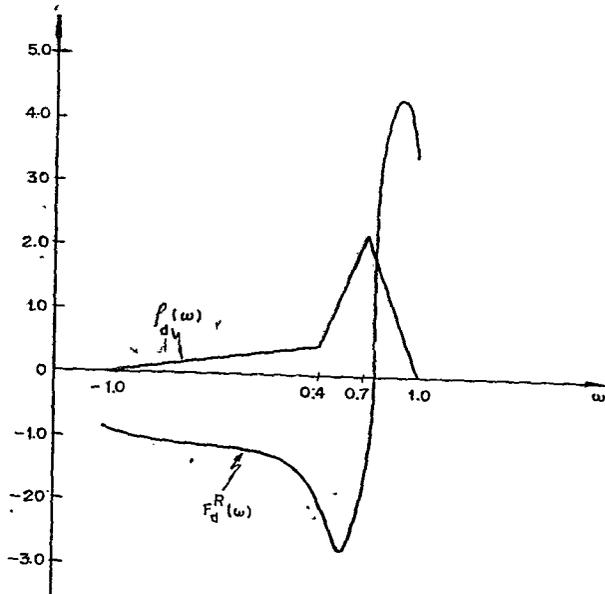


Fig. 2.3.2.2 - Densidade de estado modelo $\rho_d(\omega)$ dada pela eq. (2.3.2.3) e sua correspondente transformada de Hilbert.

Consequentemente a sua transformada de Hilbert $F_d^R(\omega)$ é constituída de somas do tipo:

$$P \int \frac{a\omega' + b}{\omega - \omega'} d\omega' , \quad (2.3.2.4)$$

com a, b dados pela eq. (2.3.2.3), (e.g., $a=0,3$ e $b=0,3$ para $-1 \leq \omega \leq 0,4$), e P denotando a parte principal de Cauchy.

No que concerne à banda s , considerámo-la definida pela eq. (2.3.2.1) com $\omega_s = 0$.

B) Descrição das Respostas Magnéticas Locais.

No que se segue descrevemos as respostas magnéticas estáticas locais calculadas com as formas de banda definidas pelas eqs. (2.3.2.1) e (2.3.2.3). Estas suscetibilidades são obtidas aqui em função do elemento de matriz de espalhamento $d-d$ para vários valores da energia ω .

A fig. 2.3.2.3 exhibe a suscetibilidade magnética local $d-d$, $\chi^{dd}(0; V_{dd})$, em função da energia ω , $E_b \leq \omega \leq E_t$, onde E_b e E_t são respectivamente o baixo e o alto da banda d . Para fins ilustrativos, exibimos nesta figura o gráfico da suscetibilidade magnética estática local $d-d$ livre, $\chi_{\text{livre}}^{dd}(0) = \sum_q \chi^{dd}(q; V_{dd} = 0)$ [cf. eq. (2.3.1.3)], juntamente com a resposta magnética a um campo magnético uniforme e estático $\chi^{dd}(q = 0; V_{dd} = 0) = \chi_{\text{livre}}^{dd}(q = 0)$, a qual é proporcional à densidade de estados d , $\rho_d(\omega)$.

Comparando $\chi_{\text{livre}}^{dd}(0)$ e $\chi_{\text{livre}}^{dd}(q = 0)$, observa-se um arredondamento ("rounding") da suscetibilidade local nos extremos da banda e um aumento na região em torno da metade da banda d . Estes efeitos tornam-se mais transparentes ainda na

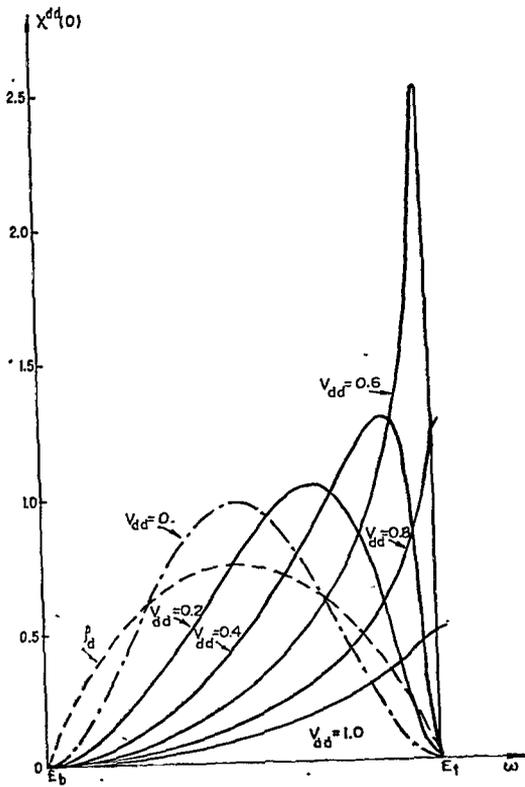


Fig. 2.3.2.3 - Suscetibilidade local cal d-d, $\chi^{dd}(0;V_{dd})$, para o modelo de bandas parabólicas e simétricas em função da energia ω para diversos valores do elemento de matriz de espalhamento da impureza V_{dd} .

figura 2.3.2.4.

Considere mos agora, quer nas situações das figuras 2.3.2.3 e 2.3.2.4 os resultados obtidos para $\chi^{dd}(0;V_{dd} \neq 0)$. Podemos distinguir claramente dois regimes.

(i) Quando os potenciais V_{dd} são tais que $V_{dd} < V_{dd}^{crit}$, onde $V_{dd}^{crit} = [FR_d(E_t)]^{-1}$ é exatamente o potencial necessário a fim de repelir dos estados estendidos de banda um estado ligado ("bound state"), verifica-se uma tendência de empilhamento da suscetibilidade para as

regiões de energia ω perto do alto da banda d . Esta tendência persiste à medida que V_{dd} cresce, independentemente da forma da banda d adotada. Obviamente, o valor crítico específico do potencial V_{dd} que determina a existência de estados ligados de

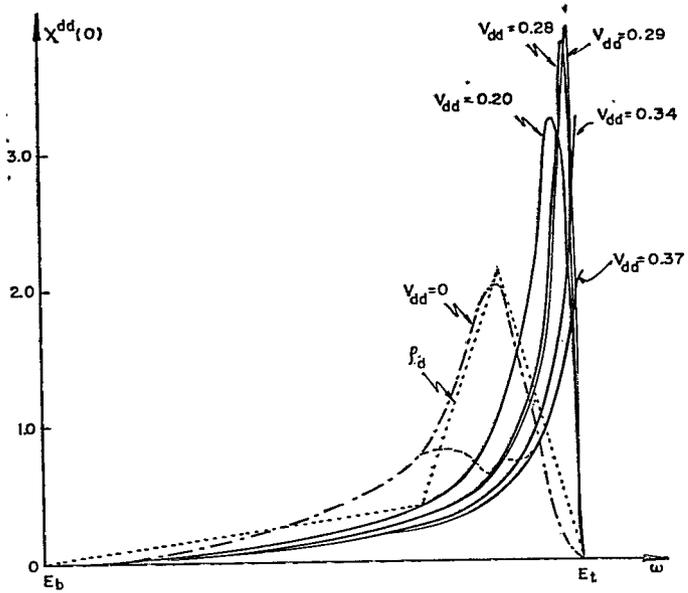


Fig. 2.3.2.4 - Suscetibilidade magnética local $\chi^{dd}(0;V_{dd})$ calculada utilizando o modelo de banda triangular [cf. eq. (2.3.2.3)]. Os valores escolhidos de V_{dd} são autoconsistentemente determinados correspondendo ao preenchimento da banda d de 3 a 9 elétrons. A linha pontilhada indica os valores autoconsistentes de $\chi^{dd}(0;V_{dd})$ no intervalo $3 \leq Z_h \leq 9$.

pende da escolha da forma particular da estrutura de região modelo adotada. Assim tem-se por exemplo $V_{dd}^{crit} = 0.667$ e $V_{dd}^{crit} = 0.295$ dependendo se a estrutura de bandas d adotada é definida via as eqs. (2.3.2.1) ou (2.3.2.3) respectivamente.

Podemos descrever o comportamento geral de $\chi^{dd}(0;V_{dd})$ da seguinte maneira. Considerando valores de energia ω perto da banda E_b , nota-se que $\chi^{dd}(0;V_{dd} \neq 0)$ é menor do que o correspondente $\chi_{livre}^{dd}(0)$. Isto sugere que dispõe-se de um número menor de estados polarizáveis (devido ao processo de empilhamento em direção do alto da banda). Quando se atinge uma

certa energia $E_I(V_{dd})$ obtêm-se $\chi^{dd}(0; V_{dd} \neq 0) = \chi_{livre}^{dd}(0)$, e a partir de $\omega > E_I$, ocorre sempre: $\chi^{dd}(0; V_{dd} \neq 0) > \chi_{livre}^{dd}(0)$. A tendência geral exibida por $\chi^{dd}(0; V_{dd} \neq 0)$ para $\omega > E_I$ é a seguinte: inicialmente a suscetibilidade d-d cresce, até atingir seu valor máximo, após o que verifica-se uma queda até atingir o valor zero no alto da banda. Este comportamento pode ser retrçado numericamente calculando-se a função

$$g(\omega) = \frac{|F_d(\omega)|^2}{|X(\omega)|^2} \text{ sen } [2\eta_{dd}(\omega) - 2\delta_d(\omega)] ,$$

que é simplesmente $\frac{\partial}{\partial \omega} \chi^{dd}(0; V_{dd})$, mantendo-se V_{dd} constante. Através de um tal gráfico, pode-se verificar que no alto da banda, $\chi^{dd}(0; V_{dd})$ cai a zero com inclinação negativa, (i.e., $\frac{\partial}{\partial \omega} \chi^{dd}(0; V_{dd}) < 0$). Com efeito, esta conclusão torna-se clara lembrando que $\eta_{dd}(\omega) \rightarrow 0$ quando $\omega \rightarrow E_t$ e $\delta_d(\omega) \rightarrow -\pi$ quando $\omega \rightarrow E_t$, e conseqüentemente o argumento do seno que aparece na função $g(\omega)$ é próximo de 2π . Deste modo a localização do valor máximo de $\chi^{dd}(0; V_{dd})$ pode ser obtida com bastante precisão através da mudança de sinal de $\frac{\partial}{\partial \omega} \chi^{dd}(0; V_{dd}) \Big|_{V_{dd}=\text{constante}}$, de valores positivos para negativos.

(ii) Depois que um estado ligado é *extraído* da banda (i.e., $V_{dd} > V_{dd}^{crit}$), ocorre uma *saturação* da suscetibilidade $\chi^{dd}(0; V_{dd})$. Novamente esta tendência geral pode ser compreendida analisando-se numericamente a função $g(\omega) = \frac{\partial}{\partial \omega} \chi^{dd}(0; V_{dd}) \Big|_{V_{dd}=\text{constante}}$ neste novo regime. De fato, se $V_{dd} > V_{dd}^{crit}$, pode-se observar, das figs. 2.3.2.5 e 2.3.2.6, onde estão mostradas as defasagens $\eta_{dd}(\omega)$ para as estruturas de bandas d definidas respecti

vamente pelas eqs. (2.3.2.1) e (2.3.2.3), que $[2\eta_{dd}(\omega) - 2\delta_d(\omega)]$ é muito pequeno no alto da banda e por conseguinte temos que nas vizinhanças de E_t : $\text{sen}[2\eta_{dd}(\omega) - 2\delta_d(\omega)] > 0$. Notemos que (cf. Apêndice A.2.2) podemos escrever $\text{sen} 2\delta_d(\omega) = \text{sen} 2\eta_{dd}(\omega; V_{dd} \rightarrow +\infty)$; ademais das figs. 2.3.2.5 e 2.3.2.6 segue-se que neste regime $|\eta_{dd}(\omega; V_{dd} \rightarrow \infty)| > |\eta_{dd}(\omega)|$, fornecendo assim o argumento pelo qual $\text{sen}[2\eta_{dd}(\omega) - 2\delta_d(\omega)]_{\omega=E_t} > 0$.

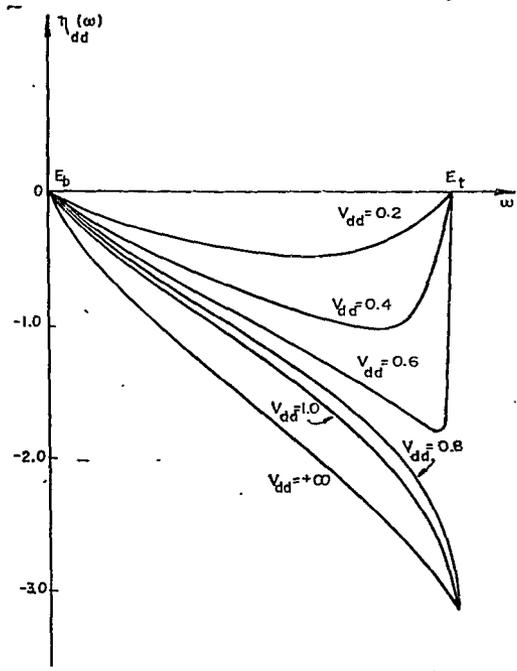


Fig. 2.3.2.5 - Defasagem $\eta_{dd}(\omega)$ relativo ao modelo de bandas parabólicas é simétrica. Os potenciais V_{dd} são os mesmos da fig. 2.3.2.3.

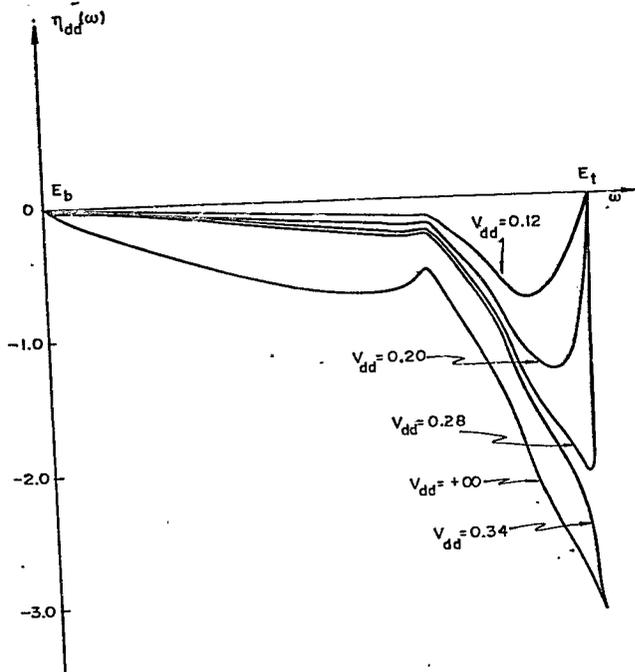
Este comportamento contrasta com aquele observado no regime $V_{dd} < V_{dd}^{crit}$, onde $2\eta_{dd}(E_t) - 2\delta_d(E_t) \approx 2\pi$. Nes

tas condições, a queda brusca de $\chi^{dd}(0; V_{dd})$ nas vizinhanças do alto da banda observada no regime $V_{dd} < V_{dd}^{crit}$ desaparece, dando lugar a uma saturação da suscetibilidade magnética local d-d.

Podemos compreender este comportamento lançando mão de um argumento bem qualitativo. Com efeito, o estado ligado - repellido da banda - é construído a partir de estados da banda ,

Fig. 2.3.2.6

Defasagem
 $\eta_{dd}(\omega)$ usando o modelo de banda tri-
 angular (cf. eq. (2.3.2.3)) para vários valores do potencial V_{dd} calculados autoconsistentemente via a eq. (2.3.2.3).



os quais se estendem por toda a banda d , $E_b \leq \omega \leq E_t$. Comparando por exemplo na fig. 2.3.2.3, as curvas correspondentes a $V_{dd} = 0.6$ (não existe estado ligado) e a $V_{dd} = 0.8$ (o estado ligado já foi repellido da banda), vemos que uma curta parcela de estados disponíveis na origem para serem polarizados foram utilizados na construção da amplitude na origem do estado ligado vazio. Portanto, o valor máximo de $\chi^{dd}(0; V_{dd})$ está associado à região de energia perto do alto da banda na medida em que é nesta região que se pode obter a contribuição máxima de esta

dos estendidos remanescentes, os quais *podem* ser polarizados na origem. Notemos que à medida que V_{dd} cresce, a *amplitude do estado ligado na origem* tende para 1 e por conseguinte esvaziando completamente os estados de banda, o que acarreta a queda para zero da resposta local d-d.

Façamos agora alguns comentários sobre as suscetibilidades locais $\delta\chi^{SS}(0)$, $\chi^{mix}(0)$ e $\chi_{livre}^{SS}(0)$. Verifica-se que a correção $\delta\chi^{SS}(0)$ ou melhor, a razão $\delta\chi^{SS}(0)/\chi_{livre}^{SS}(0)$ é muito pequena comparada à razão $\chi^{mix}(0)/\chi_{livre}^{SS}(0)$ [cf. eq. (2.3.1.1)]: Fisicamente isto *reflete* o fato pelo qual a resposta local $\delta\chi^{SS}(0)$ está associada a espalhamentos envolvendo os elétrons de condução do tipo *d* apenas como estados intermediários, os estados inicial e final sendo de caráter *s*. Portanto, desprezamos doravante nos cálculos numéricos a contribuição do termo $\delta\chi^{SS}(0)/\chi_{livre}^{SS}(0)$ às correções ao campo hiperfino puramente *s*, $H_{hf}^{(s)} = A(Z)\langle S^Z \rangle J^{(s)} \chi_{livre}^{SS}(0)$, [cf. eq. (2.3.1.1)]. Portanto, a contribuição total tipo *s* ao campo hiperfino de autopolarição torna-se

$$H_{hf}^{(s)} \approx A(Z) \langle S^Z \rangle J^{(s)} \chi_{livre}^{SS}(0) \left\{ 1 + \frac{J^{(d)}}{J^{(s)}} \frac{\chi^{mix}(0)}{\chi_{livre}^{SS}(0)} \right\}. \quad (2.3.2.5)$$

Se para valores razoáveis dos parâmetros de troca $J^{(s)}$ e $J^{(d)}$ [$J^{(d)}/J^{(s)} \approx 2(29,31)$] a contribuição *s* ao campo hiperfino poder mudar de sinal, tal comportamento deveria *em princípio* estar vinculado a uma possível troca de sinal na resposta magnética cruzada $\chi^{mix}(0)$, já que $\chi_{livre}^{SS}(0)$ é uma grandeza essencialmente positiva (cf. fig. 2.3.2.7). Notemos, *en passant*,

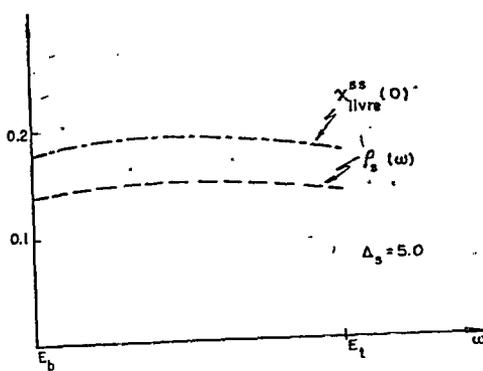


Fig. 2.3.2.7 - Densidade de estados de condução s para banda modelo definida pela eq. (2.3.2.1) e a resposta magnética local $\chi_{livre}^{ss}(0)$ (ausência de espalhamento).

nesta figura, o pequeno arredondamento de $\chi_{livre}^{ss}(0)$ em relação a $\rho_s(\omega)$, na região de energia $E_b \leq \omega \leq E_t$ comum às bandas s e d. Ademais, $\rho_s(\omega)$ é praticamente constante nesta faixa de energia.

Ressaltemos neste ponto que a eq. (2.3.1.9) pode ser comparada com as eqs. (2.3.1.4) e (2.3.1.3). Nestas duas últimas expressões aparecem respectivamente as funções $\text{sen}[2\eta(\omega) - 2\delta_d(\omega)]$ e $\text{sen}[2\delta_s(\omega)]$. Por outro lado, a existência simultânea dos argumentos $2\eta(\omega) - 2\delta_d(\omega)$ e $2\delta_s(\omega)$ na função seno associada à eq. (2.3.1.9) são o reflexo dos processos físicos envolvidos que originam $\chi^{mix}(0)$. Por exemplo, considere a resposta magnética dos estados de condução s ao campo efetivo de troca d. Isto envolve simultaneamente (cf. Sec.2.2) os propagadores s-s e o propagador d-d perturbado pela impureza; a transição entre estados s e d é obtida via a mistura s-d induzida pela impureza (i.e., termo $|V_{sd}|^2$).

Discutimos numericamente a influência dos vários parâmetros relevantes para a troca de sinal de $\chi^{mix}(0)$ em função de ω . No tocante à possibilidade de troca de sinal, dentro da

aproximação de presumir que apenas os elétrons d participam da blindagem, os valores de $|V_{sd}|^2$ afetam apenas a magnitude de $\chi^{\text{mix}}(0)$ (cf. Sec. 2.3.3 para uma estimativa aproximada de $|V_{sd}|^2$).

O estudo numérico efetuado com a estrutura de bandas modelo definida pelas eqs. (2.3.2.1) mostra que os parâmetros relevantes que podem induzir uma troca de sinal em $\chi^{\text{mix}}(0)$ são:

- (a) a magnitude do potencial V_{dd} ,
- (b) a pseudo-defasagem $\delta_s(\omega) = \arctg \frac{\pi \rho_s(\omega)}{F_R^s(\omega)}$ (cf. Apêndice A.2.2) associada à parte s da estrutura de banda do metal puro,
- (c) a posição relativa das bandas s e d .

Nas figs. 2.3.2.8 e 2.3.2.9, mostramos para os mesmos valores de V_{dd} a influência da inclusão da pseudo-defasagem $\delta_s(\omega)$ e o deslocamento relativo das bandas s e d (dado por $\omega_d = 0$ e $\omega_s \neq 0$) numa possível troca de sinal de $\chi^{\text{mix}}(0)$. Dessas duas figuras pode-se concluir que a troca de sinal é inibida se o termo $\delta_s(\omega)$ que está conectado à banda s não perturba da não for levado em conta.

Um comentário final encerrando esta subsecção: os efeitos de renormalização à la Stoner, que não foram aqui discutidos apenas *reduzem* (já que $\Delta\bar{U} < 0$) os valores obtidos para as suscetibilidades nuas $\chi^{\text{dd}}(0)$ e $\chi^{\text{mix}}(0)$. Nos cálculos autoconsistentes apresentados na próxima subsecção estes efeitos são devidamente considerados. No entanto, as considerações aqui efetuadas relativamente ao mecanismo de *empilhamento de estados* e *possíveis trocas de sinal* nas respostas magnéti-

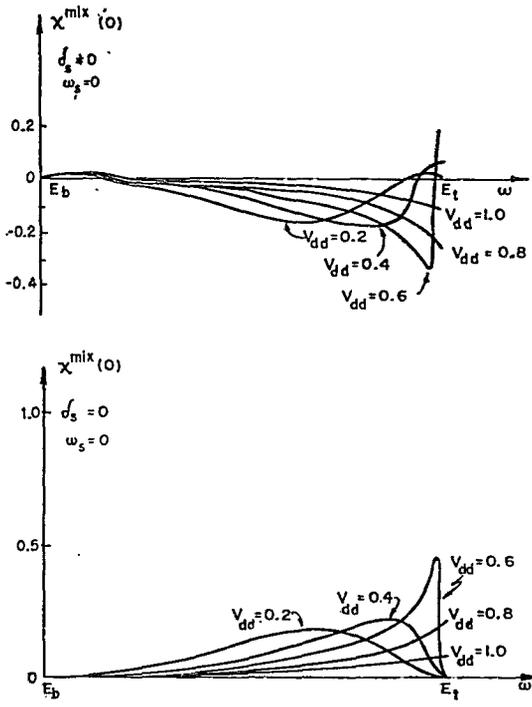


Fig. 2.3.2.8 - Suscetibilidade magnética cruzada $\chi^{mix}(0)$ em função da energia e do potencial de impureza V_{dd} em dois casos: (a) inclusão da pseudo-defasagem $\delta_s(\omega)$ que possibilita a troca de sinal de $\chi^{mix}(0)$; (b) negligenciando-se $\delta_s(\omega)$ o que acarreta $\chi^{mix}(0) \geq 0$. Em ambos os casos adotamos o modelo de bandas parabólicas e simétricas à la Moriya [cf. eq. (2.3.2.1)].

cas locais não ficam afetadas pela inclusão da renormalização $[1 - \Delta \bar{U} \chi^{dd}(0)]^{-1}$ induzida por $\Delta \bar{U}$, apenas mudanças nos valores numéricos dessas respostas ocorrem.

2.3.3 - Resultados Numéricos Autoconsistentes

Na subsecção precedente discutimos numericamente o comportamento das suscetibilidades locais $\chi^{\lambda\beta}(0)$, $(\lambda, \beta = s, d)$ em função da energia ω da banda d , para diversos valores do elemento de matriz de espalhamento V_{dd} . $|V_{sd}|^2$ foi conside-

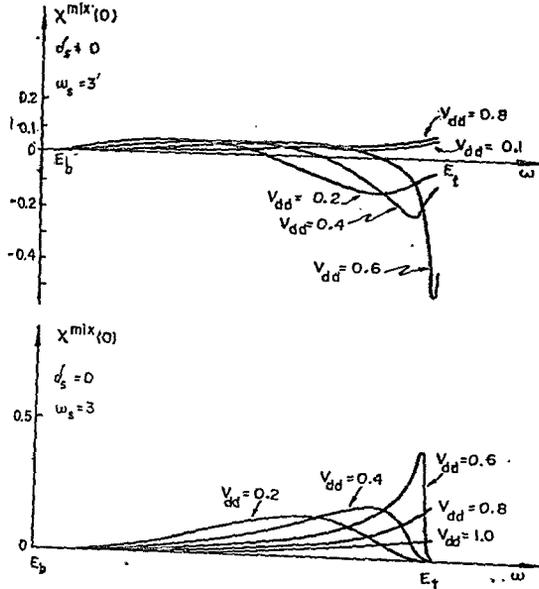


Fig. 2.3.2.9 -Efeito do deslocamento relativo entre as bandas s e d definidas pela eq. (2.3.2.1) na troca de sinal de $\chi^{mix}(0)$.

rado um parâmetro constante e ilustramos a análise numérica da suscetibilidade local cruzada $\chi^{mix}(0)$ considerando $|V_{sd}|^2 = 0.8$. A motivação básica da subsecção 2.3.2 foi de obter uma descrição do comportamento das respostas magnéticas locais em função de ω , V_{dd} e V_{sd} bem como verificar a relevância nos valores numéricos destas respostas locais dos diversos parâmetros envolvidos no modelo.

Nesta subsecção calculamos o campo hiperfino de auto polarização em situações realistas i.e., considerando o preenchimento da banda d correspondente à posição dos diversos me-

tais na Tabela Periódica.

Antes de discutirmos os detalhes dos resultados numéricos, convém recordar alguns conceitos básicos sobre campos hiperfinos de terras raras diluídas em metais de transição. O campo hiperfino total associado à terra rara (pequena concentração de impurezas) é constituído da soma de três termos:

(i) O campo hiperfino associado aos estados de caroço f que presumimos ser conhecido via experimentos em materiais isolantes;

(ii) O campo hiperfino de autopolarização, que é o objetivo de nosso trabalho;

(iii) O campo hiperfino transferido, o qual não é calculado nesta Tese. Uma estimativa experimental desta contribuição pode ser obtida usando pequenas quantidades de impurezas de Lu (configuração $4f^{14}$ i.e., não existe momento de spin) juntamente com terras raras portadoras de momento magnético de spin, e.g., $(Lu_x Gd_{1-x})_y M_{1-y}$, onde M é a matriz metálica de transição e $x, y \ll 1$.

Como já comentamos anteriormente (cf. Sec. 2.1) trabalhos anteriores sobre campos hiperfinos interpretaram a sistemática de trocas de sinal do campo medido nos sítios da impureza $s-p$ em matrizes metálicas ferromagnéticas (18) ou no caso de ligas de Heusler (21, 22, 25) em termos do potencial de espalhamento associado à diferença de carga introduzida pela impureza. Nestes dois casos acima mencionados a descrição dos estados de condução envolve basicamente uma banda de condução

do tipo $s-p$. Por sua vez, campos hiperfinos medidos sobre impurezas de transição em matrizes ferromagnéticas foram interpretados por Campbell em termos do modelo de bandas $s-d$ usual, da seguinte maneira. O campo hiperfino *calculado teoricamente* inclui apenas a contribuição de contacto (i.e., contribuição s ao campo). Usando resultados experimentais (e.g., dados de campo hiperfino e momentos localizados) e subtraindo a contribuição s (calculada teoricamente), estima-se a constante hiperfina de polarização de caroço d , (A_{cp}), para a série de transição $n-d$ ($n = 3, 4, 5$).

Seguindo a filosofia adotada na ref. (18) exprimimos os resultados formais obtidos para as contribuições s e d ao campo hiperfino de autopolarização da terra rara [cf. eqs. (2.3.2.5) e (2.3.1.2)] em unidades de $J^{(s)}A(Z)\langle S^Z \rangle$; dessa maneira as dependências nas constantes hiperfinas A_{cp} e $A(Z)$ aparecem somente através da razão $A_{cp}/A(Z)$.

De fato, das eqs. (2.3.2.5) e (2.3.1.2) obtêm-se:

$$\frac{H_{hf}^{total}}{A(Z)J^{(s)}\langle S^Z \rangle} = \bar{\chi}^{ss}(0) - \frac{J^{(d)}}{J^{(s)}} \frac{A_{cp}}{A(Z)} \bar{\chi}^{dd}(0) \quad (2.3.3.1)$$

onde definimos

$$\frac{H_{hf}^{(s)}}{A(Z)J^{(s)}\langle S^Z \rangle} = \bar{\chi}^{ss}(0) = \chi_{livre}^{ss}(0) \left\{ 1 + \frac{J^{(d)}}{J^{(s)}} \frac{\bar{\chi}^{mix}(0)}{\chi_{livre}^{ss}(0)} \right\} \quad (2.3.3.2)$$

$$\frac{h_{hf}^{(d)}}{A(Z)j^{(s)}\langle s^z \rangle} = - \frac{j^{(d)} A_{cp}}{j^{(s)} A(Z)} \bar{\chi}^{dd}(0) = - \frac{j^{(d)} A_{cp}}{j^{(s)} A(Z)} \bar{\chi}^{dd}(0) \left\{ 1 + \frac{j^{(s)} \bar{\chi}^{mix}(0)}{j^{(d)} \bar{\chi}^{dd}(0)} \right\} \quad (2.3.3.3)$$

Como estamos tratando de impurezas de terra rara (i.e., estados $5d$), usamos as estimativas de Campbell (18) para o termo A_{cp} relativo a elementos $5d$ bem como a constante $A(Z)$ apropriada das terras raras. Como a mistura s-d fica sutilmente incorporada na ref. (18), esperamos que dessa maneira mantemos uma coerência com a filosofia adotada em (18) bem como um parâmetro flexível que pode ser ajustado à medida que existam dados experimentais sistemáticos. Para efeitos dos cálculos numéricos a seguir, adotamos $\frac{A_{cp}}{A(Z)} \approx \frac{1}{4}$, (onde o $A(Z)$ utilizado é o valor interpolado linearmente quando se considera impurezas de Gd^{3+}).

Os acoplamentos de troca d-f e s-f serão discutidos em detalhe no capítulo 6. No momento interessa-nos ressaltar que usualmente, a interação d-f de troca $j^{(d)}$ é considerada uma quantidade positiva. No entanto, dados recentes envolvendo experiências de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) em sistemas metálicos de forte caráter d sugerem a possibilidade do acoplamento $j^{(d)}$ ser negativo, a origem de tal acoplamento sendo atribuída a uma interação direta d-f de troca do tipo Heisenberg entre orbitais f e d próximos vizinhos (40). Neste capítulo consideramos $j^{(d)}$ como um parâmetro que pode admitir valores quer positivos, quer negativos e investigamos a influência do sinal de $j^{(d)}$ no campo hiperfino de autopolarização. Este estudo pode confrontar resultados de medidas de campo hiperfino de autopolarização com medidas de desloca-

mento do fator g ("g shifts") de modo a servir de teste para o modelo proposto por Davidov *et al.* (40,42) quanto ao sinal do acoplamento de troca d - f . Quanto ao acoplamento $j^{(s)}$ ele é sempre considerado positivo, e adotamos neste capítulo $|j^{(d)}/j^{(s)}| \approx 2$, como é usual na literatura (29,31).

Começamos agora a esquematização do programa envolvendo as estimativas numéricas aqui discutidas. Utilizando a condição aproximada de blindagem expressa pela eq. (2.3.1.13), e desde que o nível de Fermi ϵ_F fica determinado pelo preenchimento Z_h da banda d , obtemos autoconsistentemente o elemento de matriz V_{dd} apropriado para blindar a diferença de carga $Z = 3 - Z_h$ (caso de impureza de terra rara trivalente, e.g., Gd^{3+}). Por sua vez, propomos a seguinte maneira de estimar $|V_{sd}|^2$ de modo a ser consistente com o valor de V_{dd} obtido pela regra de soma de Friedel. Seguindo o procedimento adotado em (59), escrevemos

$$|V_{sd}|^2 = v_{sd}^2 |V_{dd}|^2 \quad (2.3.3.4)$$

onde

$$v_{sd} = \left| \frac{\langle s|v|d\rangle}{\langle d|v|d\rangle} \right|, \quad (2.3.3.5)$$

usando o fator de forma do potencial de impureza. Isto advém simplesmente de presumirmos que o potencial de impureza pode ser escrito do seguinte modo:

$$V(r) = V_0 v(r), \quad (2.3.3.6)$$

onde V_0 é a magnitude do potencial com fator de forma $v(r)$. Assim, transfere-se o caráter fenomenológico de $|V_{sd}|^2$ ao fator v_{sd} . Portanto, uma vez dado (ou estimado) o fator v_{sd} , os elementos de matriz de espalhamento ficam completamente especificados. Além disso notemos que $|V_{sd}|^2$ se anula quando o elemento de matriz V_{dd} é zero.

Estamos agora aptos a analisar os resultados numéricos autoconsistentes do cálculo do campo de autopolarização. Discutimos a seguir os efeitos: (i) no campo de autopolarização da estrutura de bandas $s-d$ (e.g., larguras e formas das bandas; (ii) do fator de forma de hibridização [cf. eq. (2.3.3.5)] e (iii) do fator de renormalização à la Stoner devida às correlações elétron-elétron $\Delta\bar{U}$ no sítio da impureza.

Utilizamos o modelo de bandas $s-d$ parabólicas e simétricas [cf. eq. (2.3.2.1)] a fim de: (a) simular o preenchimento de elétrons da banda d no intervalo $5 \leq Z_h \leq 9$, e (b) exibir o efeito de diferentes larguras de banda (ou razões de largura de banda).

Já ressaltamos anteriormente que nosso modelo fornece o campo hiperfino em termo de respostas magnéticas locais $\chi^{AB}(0)$, as quais a parte do parâmetro de correlação elétron-elétron $\Delta\bar{U}$ e da diferença de carga ΔZ , dependem das densidades de estado $\rho_\lambda(\omega)$ e suas transformadas de Hilbert $F_\lambda^R(\omega)$. Assim, cálculos *ab initio* de estruturas de banda podem ser incorporados no modelo; com efeito, podemos utilizar como *dado de entrada* uma interpolação linear de uma densidade de estados obtida de uma estrutura de banda realista disponível. Neste capítulo, de caráter qualitativo, utilizamos a banda d tri-

angular [cf. eq. (2.3.2.3)] a fim de descrever *grosso modo* a influência dos detalhes de uma banda realística nos resultados finais do cálculo do campo hiperfino.

A fig. 2.3.3.1 mostra o campo total de autopolarização dada pela eq. (2.3.3.1), para larguras crescentes da banda d ($\Delta_d = 1$ e $5/3$) a largura da banda s permanecendo constante ($\Delta_s = 5$). Esta situação *simula* a contribuição da banda d aos efeitos de *período* (e.g., impurezas de terra rara em metais $4d$ e $5d$) e pode também descrever grosseiramente efeitos de *pressão*.

Esta figura mostra que o valor absoluto máximo do campo hiperfino se desloca do meio em direção ao fim

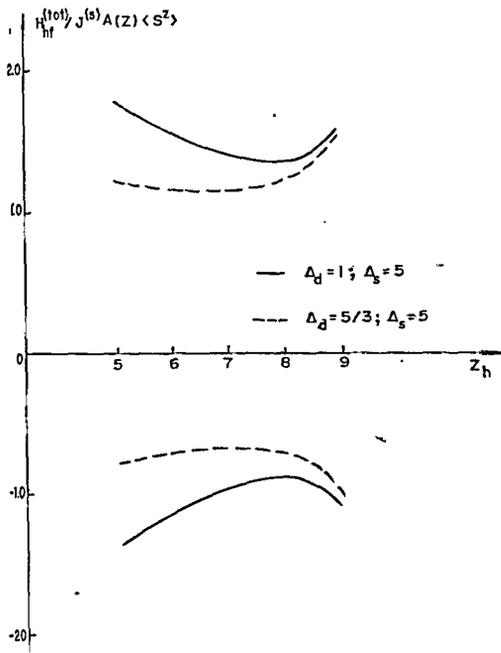
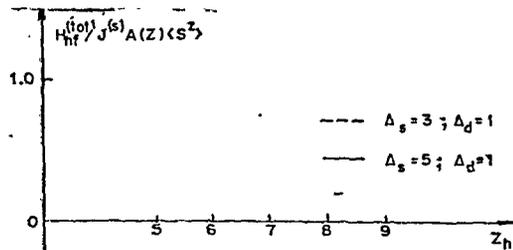


Fig. 2.3.3.1- Campo hiperfino total (em unidades de $J_A^{(s)}(Z) \langle S^z \rangle$) em função do preenchimento da banda d ($5 \leq z_h \leq 9$) para duas semilarguras Δ_d diferentes, Δ_s permanecendo constante.

da série $n-d$ quando a semilargura Δ_d cresce e espera-se obter dife

Fig. 2.3.3.2 - Campo hiperfino total (em unidades de $J^{(s)} A(Z) \langle S^Z \rangle$) em função do preenchimento da banda d , variando-se a semilargura Δ_s , Δ_d permanecendo fixo.



diferenças significativas nos valores do campo hiperfino quando se passa de uma matriz $4d$ para uma $5d$ em torno do meio da série. No tocante ao sinal dos aco-

plamentos de troca, duas situações são exibidas: $J^{(d)} > 0$, $J^{(s)} > 0$ que corresponde a um campo total negativo, e $J^{(d)} < 0$, $J^{(s)} > 0$ que acarreta um campo total positivo. *Mutatis mutandis*, a fig. 2.3.3.2 exhibe, para uma mesma largura de banda d ($\Delta_d = 1$) o papel da largura da banda s ($\Delta_s = 3$ e 5), tomando-se $J^{(d)}/J^{(s)} > 0$. Verificamos, contrariamente à figura anterior que não ocorre deslocamento do valor absoluto máximo do campo quando se passa do meio para o fim da série, ficando apenas afetada a magnitude do campo hiperfino total.

Na fig. 2.3.3.3 ilustramos o efeito da magnitude do fator de forma de mistura s - d , v_{sd}^2 no campo total de autopolarização, com $J^{(d)} > 0$ e $J^{(s)} > 0$. Ocorre uma redução no valor absoluto do campo quando diminui o valor de v_{sd}^2 . Este fato pode ser compreendido através das eqs. (2.3.3.2) e (2.3.3.3).

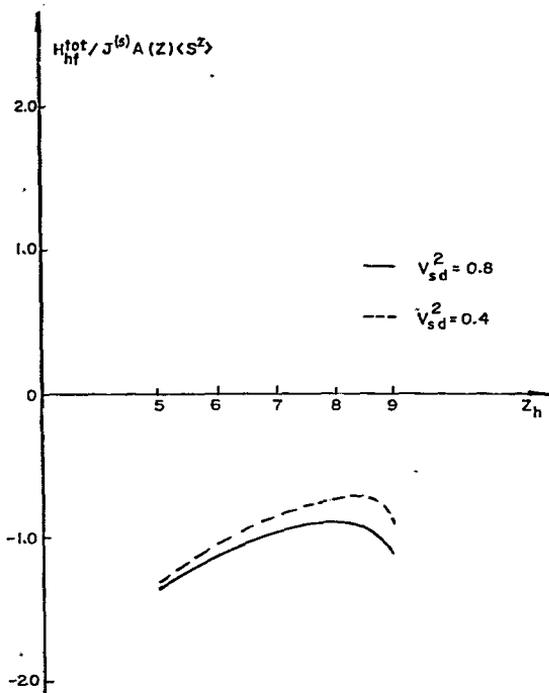


Fig. 2.3.3.3 - Campo hiperfino total (em unidades de $J^{(s)} A(Z) \langle S^z \rangle$) para $5 < Z_h < 9$ em função da magnitude do fator de forma de hibridização v_{sd}^2 , para $J(d) > 0$.

A contribuição da polarização de caroço d permaneceu essencialmente inalterada; no entanto a parte s tende a ficar mais negativa com v_{sd}^2 crescente já que $\chi^{mix}(0)$ é negativo, implicando portanto num aumento do valor absoluto do campo total.

A fig. 2.3.3.4 mostra a resposta magnética local $d-d$ nua, $\chi^{dd}(0; v_{dd})$ em função da energia ω , usando os valores autoconsistentes de v_{dd} [cf. eq. (2.3.1.13)] correspondente ao preenchimento da banda d parabólica e simétrica. Esta figura exhibe de fato, a construção da contribuição d ao campo hiperfi

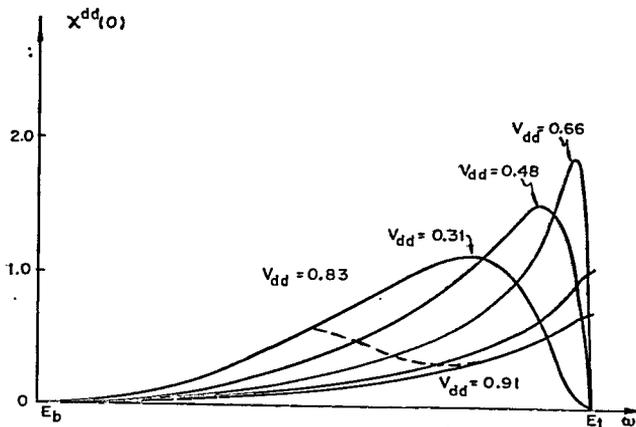


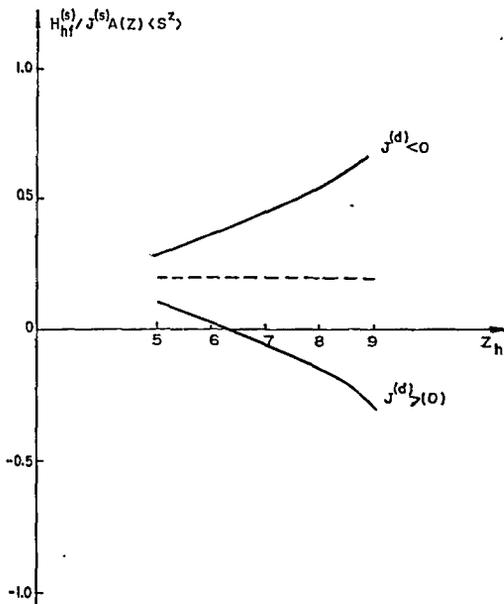
Fig. 2.3.3.4 - Suscetibilidade magnética local d-d em função da energia para os valores autoconsistentes de V_{dd} correspondendo ao preenchimento do modelo de bandas parabólicas e simétricas à la Moriya. A linha pontilhada fornece os valores autoconsistentes de $\chi^{dd}(0)$ correspondentes ao preenchimento da banda d .

no, já que o fator de correção $\frac{J(s)}{J(d)} \frac{\bar{\chi}^{mix}(0)}{\bar{\chi}^{dd}(0)} = \frac{J(s)}{J(d)} \frac{\chi^{mix}(0)}{\chi^{dd}(0)}$ é muito pequeno [cf. eq. (2.3.3.3)].

Portanto, a principal contribuição ao campo hiperfino de polarização do caroço d , advém da resposta magnética local $\chi^{dd}(0; V_{dd})$. A linha pontilhada na fig. 2.3.3.4 exhibe a tendência da contribuição d ao campo.

A fig. 2.3.3.5 mostra as principais características da contribuição s ao campo hiperfino. Consideramos as duas possibilidades quanto ao sinal de $J^{(d)}$, mantendo $J^{(s)} > 0$. Se o acoplamento de troca d - f for positivo, o campo hiperfino s troca de sinal, estabelecendo-se assim uma grande semelhança com o resultado usual de impurezas s - p em ligas ferromagnéticas (18). No caso de acoplamento $J^{(d)} < 0$, não se espera que ocor-

ra troca de sinal. De fato, a troca de sinal de $H_{hf}^{(s)}$ está associada [cf. eq. (2.3.3.2)] à competição entre $\chi^{mix(0)}$ e $\chi_{livre}^{SS}(0)$. Assim, para uma dada razão $J^{(d)}/J^{(s)}$ e como $\chi^{mix(0)}$ é negativo, se tomamos $J^{(d)} < 0$, o campo hiperfino $H_{hf}^{(s)}$ jamais trocará de sinal. A fim de melhor ilustrar este ponto, representamos na fig. 2.3.3.5 a resposta local $\chi_{livre}^{SS}(0)$ em função do preenchimento da banda d (linha pontilhada). Notamos que para uma banda s larga, $\chi_{livre}^{SS}(0)$ é aproximadamente constante na região de interesse (cf. também fig. 2.3.2.7). A eq. (2.3.3.2) exibe uma *simetria* das duas curvas de $H_{hf}^{(s)}$ (sinal de $J^{(d)}$) em relação a $\chi_{livre}^{SS}(0)$, o que na realidade é observado na figura.



Um aspecto essencial

Fig. 2.3.3.5 - Contribuição s ao campo hiperfino total (em unidades de $J^{(s)}A(Z)\langle S^z \rangle$) em função de Z_h para valores positivos e negativos do acoplamento de troca d - f . Como referência representamos em linha pontilhada $\chi_{livre}^{SS}(0)$.

do nosso cálculo, em *contraste* com os resultados experimentais obtidos em impurezas *s-p* diluídas em matrizes paramagnéticas ou ligas de Heusler é a *ausência* de troca de sinal do campo *hi* perfino de autopolarização da terra rara imersa num mar de Fermi *s-d*. Se bem que os *ingredientes físicos* do modelo aqui desenvolvido são semelhantes àqueles do problema Blandin-Campbell (21,22) exceto no tocante ao limite $R_0 \rightarrow 0$ decorrente da natureza da impureza de terra rara (cf. Secs. 2.1 e 2.2), uma diferença *profunda* existe entre estes casos. Esta diferença reside na existência de estados de condução *d* que *respondem* ao campo magnético local de uma *maneira dominante*. Isto deve-se à largura e degenerescência típicas da banda *d*, daí porque os efeitos da polarização de caroço *d* dominam sobre a contribuição *s* (a qual pode inclusive trocar de sinal). Devido a isto é impossível de separação experimental da parte *s*, nenhuma troca de sinal foi observada nestes sistemas.

Até o momento apresentamos resultados omitindo-se o efeito decorrente da correlação $\Delta\tilde{U}$. Consideremos as correlações locais num caso de forte renormalização; para isto, tomemos $|\Delta\tilde{U}| \approx 0.5$. De fato, como estamos levando em conta a degenerescência (cf. Sec. 2.3), temos: $-0.5 = \Delta U + 4\Delta J = \Delta\tilde{U}$. Como mencionado anteriormente, (cf. Sec. 2.2), consideramos em geral $\Delta\tilde{U} < 0$, já que espera-se que os orbitais *5d* das terras raras sejam mais estendidos (delocalizados) relativamente àqueles *3d* e *4d* associados a metais de transição. No caso de um metal *5d*, esperamos $\Delta\tilde{U} \approx 0$ e por conseguinte, a inclusão do efeito associado a $\Delta\tilde{U}$ torna-se pertinente quando a matriz metálica for, e.g., *4d*.

Na fig. 2.3.3.6 ilustramos este efeito: tentamos *simular* as situações correspondentes a uma impureza de terra rara diluída em matrizes de transição $5d$ (linha cheia) e $4d$ (linha tracejada) respectivamente. Espera-se: (a) uma largura de banda $5d$ maior do que a correspondente $4d$; (b) um fator de forma de hibridização maior nas matrizes $4d$ do que o correspondente as $5d$. Além do mais, (c) tomamos $\Delta\tilde{U} = 0$ para as matrizes $5d$ e $\Delta\tilde{U} = -0.5$ para as correspondentes $4d$; (d) conservamos a mesma largura de banda s para ambas as situações; (e) consideramos $J^{(d)} > 0$, (o que obviamente implica em $H_{hf}^{(tot)} < 0$).

Os resultados numéricos exibidos nesta figura mostram que:

(a) no caso das matrizes $4d$ obtêm-se um campo hiperfino (negativo) praticamente constante exceto uma pequena queda no

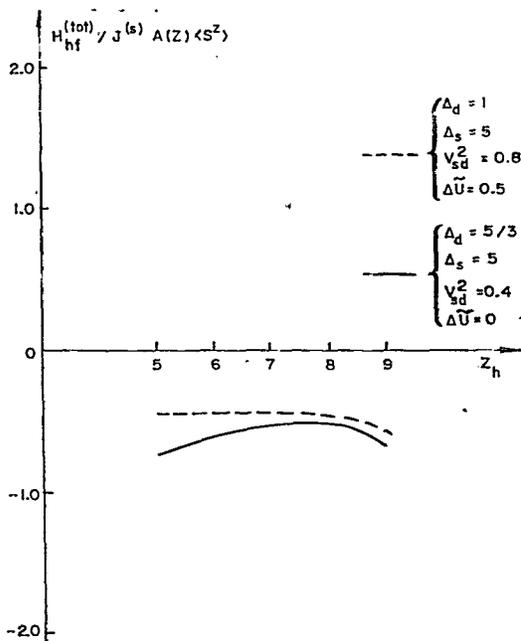


Fig. 2.3.3.6-Efeito do fator de correção tipo Stoner local $[1 - \Delta\tilde{U}\chi_{dd}(0)]^{-1}$ (cf. texto), no campo hiperfino total de autopolarização.

fim da série, i.e., os detalhes ao longo do preenchimento da banda são apagados devido ao fator tipo Stoner local $\left[1 - \Delta\bar{U} \chi^{dd}(0)\right]^{-1}$.

(b) no caso das matrizes $5d$, aparece um pequeno máximo quando se passa do meio para o fim da série. No entanto, devido ao pequeno valor do fator de forma de mistura e banda d relativamente larga, os campos hiperfinos no meio e fim da série são praticamente os mesmos.

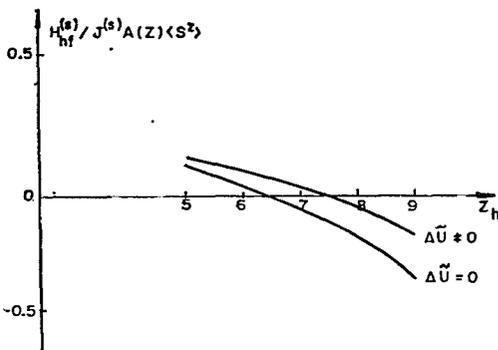
Os cálculos numéricos efetuados nas mesmas condições, considerando $J^{(d)}$ negativo, fornecem H_{hf}^{tot} positivo, com as mesmas características (i.e., uma reflexão em relação ao eixo Z_k) das acima mencionadas.

Detalhemos o comportamento peculiar associado às correlações $\Delta\bar{U}$ no sítio da impureza, i.e., qual a sua influência nas contribuições s e d ao campo total de autopolarização.

Como já discutimos anteriormente, esses efeitos locais de correlação elétron-elétron aparecem nas contribuições s e d renormalizando as suscetibilidades locais nuas $\chi^{dd}(0)$ e $\chi^{mix}(0)$ por um fator $\left[1 - \Delta\bar{U} \chi^{dd}(0)\right]^{-1}$. No que diz respeito à contribuição s já mostramos anteriormente (cf. fig. 2.3.3.5) que a parte s pode trocar de sinal (se $J^{(d)} > 0$) devido ao termo proporcional a $\chi^{mix}(0)$. Como $\Delta\bar{U} < 0$, tem-se: $|\chi^{mix}(0)| < |\chi^{mix}(0)|$, o que implica numa variação mais lenta da contribuição s a qual no entanto ainda pode trocar de sinal, como está ilustrado na fig. 2.3.3.7.

Por sua vez a influência do fator $\left[1 - \Delta\bar{U} \chi^{dd}(0)\right]^{-1}$ é muito mais relevante na contribuição d . De fato, este fator re

Fig. 2.3.3.7 - Efeito do fator de correção local tipo Stoner de \tilde{U} na contribuição \tilde{A} à correlação local \tilde{A} na contribuição \tilde{A} ao campo hiperfino total. Este efeito se incorpora na contribuição \tilde{A} via a suscetibilidade local cruzada $\tilde{\chi}^{\text{mix}}(0)$. Observe-se persistir a tendência de existir uma troca de sinal no campo \tilde{A} .



reduz drasticamente o valor de $\chi^{dd}(0)$ e acarreta que a contribuição \tilde{d} ao campo hiperfino reduz-se *grossa modo* à metade com respeito ao cálculo da contribuição \tilde{d} , quando se leva em conta apenas os efeitos a um elétron (i.e. $\tilde{U} = 0$). Além do mais, este fator de renormalização tende a tornar o valor do campo \tilde{d} praticamente independente do preenchimento da banda \tilde{d} . Estes efeitos estão ilustrados na fig. 2.3.3.8.

A fim de confrontar a dependência das tendências qualitativas discutidas até agora com particular modelo de densidade de estado [i.e. bandas s e d à la Moriya definidas pela eq. (2.3.2.4)], efetuamos os cálculos autoconsistentes do campo hiperfino usando a banda \tilde{d} triangular definida pela eq. (2.3.2.3). Os resultados obtidos estão apresentados nas figs. 2.3.3.9, 2.3.3.10 e 2.3.2.4.

A fig. 2.3.3.9 mostra o comportamento geral dos campos hiperfinos s e \tilde{d} em função do preenchimento da banda \tilde{d} , desprezando o efeito do fator de correlação local $[1 - \tilde{U} \chi^{dd}(0)]$.

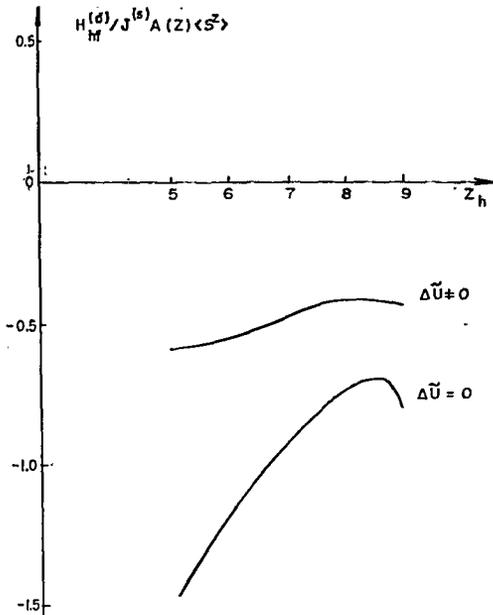


Fig. 2.3.3.8 - Efeito do fator tipo Stoner local na contribuição \tilde{d} ao campo hiperfino, utilizando-se o modelo de bandas parabólicas e simétricas \tilde{a} \tilde{a} \tilde{a} Moriya, para $J^{(d)} > 0$.

Consideramos dois valores para a magnitude do fator de forma de hibridização v_{sd}^2 . As linhas pontilhadas correspondem ao valor $v_{sd}^2 = 0.4$ enquanto as cheias

se referem ao valor $v_{sd}^2 = 0.8$. Considerando que o acoplamento $j^{(d)}$ é positivo, verifica-se que para $v_{sd}^2 = 0.8$ a contribuição \tilde{d} ao campo pode trocar de sinal. Para a banda \tilde{d} quase cheia o valor da contribuição \tilde{d} é muito pequena. No entanto, quando se considera $v_{sd}^2 = 0.4$ nenhuma troca de sinal ocorre. Este comportamento peculiar pode ser assim compreendido: a alta densidade de estados da banda \tilde{d} triangular em relação à banda parabólica tipo Moriya implica que a blindagem da diferença de carga $\Delta Z = 3 - Z_h$ é efetuada com potenciais de espalhamento V_{dd} menores (cf. fig. 2.3.2.4 e a discussão envolvendo $\chi^{dd}(0; V_{dd})$ na Sec. 2.3.2). Consequentemente $|V_{sd}|^2$ dado pela eq.(2.3.3.4) é pequeno e dessa forma o termo que possibilitaria a troca

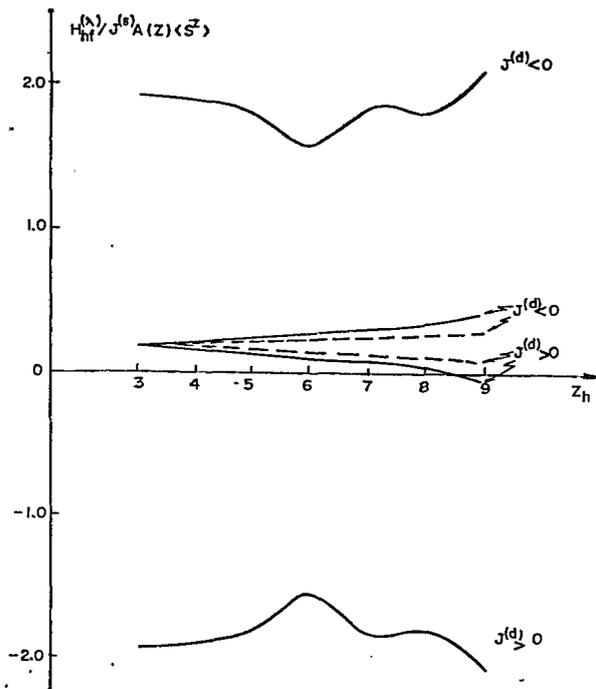


Fig. 2.3.3.9 - Contribuições s e d para o campo total de autopolarização em função do preenchimento de banda ($3 < Z_h < 9$) considerando-se o modelo de banda triangular para os estados de condução de caráter d .

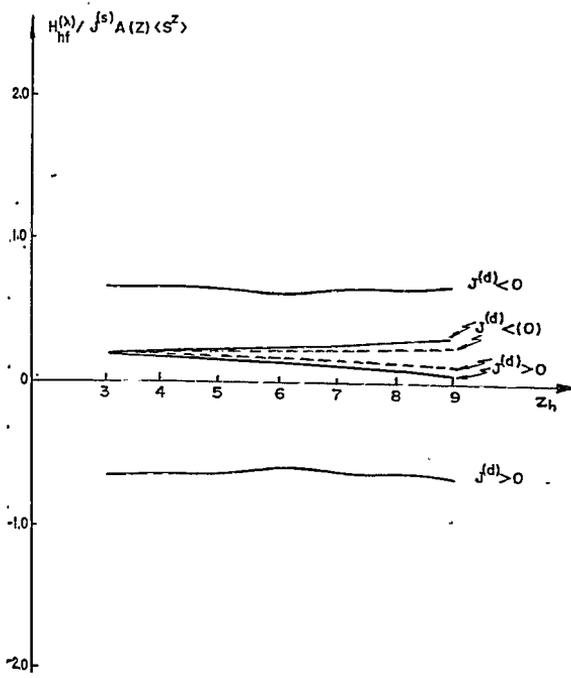
de sinal $\chi^{\text{mix}}(0)$ sō pode se tornar dominante no fim da sērie $n-d$. No entanto, se tomamos $v_{sd}^2 = 0.4$, mesmo em fim de sērie o termo $\chi_{\text{livre}}^{\text{ss}}(0)$ domina o correspondente $\chi^{\text{mix}}(0)$, [cf. eq. (2.3.3.2)] como se observa nas curvas pontilhadas da fig. 2.3.3.9. Por outro lado, considerando que o acopiamento $J^{(d)}$ ē negativo, nō se espera que ocorra troca de sinal na contribuiçāo s . Novamente, [cf. eq. (2.3.3.3)], dependendo do sinal de $J^{(d)}$, $\chi^{\text{ss}}(0)$ apresenta a mesma *simetria* relativamente a $\chi_{\text{livre}}^{\text{ss}}(0)$ (que ē aproximadamente constan

te e igual a $\chi_{livre}^{ss}(0; z_h = 3)$ como observamos anteriormente na discussão da fig. 2.3.3.5.

Quanto à contribuição do campo não se espera nenhuma modificação essencial em relação aos resultados obtidos anteriormente no decorrer desta subsecção; novamente vê-se que se $j^{(d)}$ é positivo (negativo) a contribuição \bar{d} , que é a dominante, será sempre negativa (positiva).

Da fig. 2.3.2.4 podemos seguir pela curva pontilhada, o comportamento *ondulante* do campo hiperfino d em função do preenchimento da banda \bar{d} , exibido na fig. 2.3.3.9.

No entanto, como se conclui da fig. 2.3.3.10, se in-



cluimos o parâmetro de correção local $\Delta\bar{U}$ no cálculo das suscetibilidades $\chi^{\lambda\beta}(0)$ ($\lambda, \beta = s, d$), o caráter *ondulante* exibido pela contribuição hiperfina d se

Fig. 2.3.3.10 -Efeito do fator tipo Stoner local $[1 - \Delta\bar{U}\chi^{dd}(0)]^{-1}$ no campo hiperfino total, considerando-se o modelo de banda \bar{d} triangular.

se apaga quase completamente obtendo-se um comportamento tipo *plateau* para a parte *d* do campo hiperfino. Quanto à contribuição *s*, a inclusão de $\Delta\bar{U}$ tende a *inibir* uma possível troca de sinal mesmo em uma situação favorável para isso ($v_{sd}^2 = 0.8$).

2.4 - COMENTÁRIOS FINAIS E CONEXÃO COM RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Desenvolvemos no decorrer deste capítulo um estudo teórico para descrever uma impureza magnética de terra rara em bebida em matrizes metálicas (não-magnéticas) de transição.

Ressaltamos aqui novamente a filosofia deste capítulo: partimos de um modelo bem simples, contendo um número pequeno de parâmetros que *refletem* os ingredientes físicos *relevantes* ao problema e investigamos *sistematicamente* a influência de cada parâmetro no campo hiperfino de autopolarização da terra rara. Assim nos inserimos na tradição associada aos estudos de problemas de ligas metálicas diluídas, i.e., utilizar esquemas teóricos simples a fim de compreender em linhas gerais os mecanismos físicos responsáveis pela sistemática experimental observada.

Comentemos novamente os principais efeitos introduzidos pela impureza de terra rara (cf. Sec. 2.2.2.1):

(i) O efeito mais simples reside em que o nível 4f (suposto *isolado* e energeticamente bem abaixo das bandas de condução *s-d*) fornece apenas a fonte de espalhamento a um elétron dependente de spin, através das interações de troca d-f e s-f. O efeito *isolado* do momento de spin da terra rara tem sido estu-

dado extensivamente na literatura, (29,31,32) bem como generalizações que incluem a mistura s-d da matriz (33,60), etc.

(ii) O estado de valência usual das terras raras (trivalentes em geral), fornece uma nova característica à impureza, já que o potencial independente de spin associado à diferença de carga, introduz uma nova fonte de espalhamento. Neste capítulo, uma ênfase especial foi dada à natureza do mar de elétrons de condução, i.e., existência de bandas s e d , as quais no entanto constituem um sistema metálico *não-magnético*.

En passant, o efeito do potencial de carga associado a impurezas de terra rara em metais de transição *ferromagnéticos* foi invocado em trabalhos anteriores (61,62). Particularmente, argumenta-se na ref. (62) que este potencial de carga pode modificar dramaticamente o comportamento do momento d no sítio da impureza, resultando daí que o momento f da terra rara se acopla antiferromagneticamente com a magnetização da matriz.

Citemos também que esta *peculiar* combinação de potenciais de carga e de spin atuando no *mesmo sítio* da matriz foi discutida num modelo a uma banda a fim de calcular a resistividade de desordem de spin (57) e a energia de interação RKKY (63), bem como foi estendido a um modelo a duas bandas s e d a fim de incluir os efeitos de mistura s-d e o do espalhamento d-d na resistividade De Gennes-Friedel (64) de desordem de spin (47). Em todos os trabalhos (47, 57, 63) o potencial de carga aparece no formalismo via as defasagens tais como as introduzimos neste capítulo (cf. Apêndice A.2.2), se bem que naqueles casos a dependência quer da resistividade,

quer da interação RKKY nas defasagens aparece de uma maneira bem mais simples (apenas com o seu valor no nível de Fermi) do que o cálculo de campo hiperfino aqui estudado.

(iii) O efeito associado à correlação local elétron-elétron $\Delta\bar{U}$, que mostramos exercer um papel fundamental no nosso problema, é, quando tratado *isoladamente*, um problema *clássico* na literatura das ligas diluídas [impurezas Friedel-Wolff, discutidas no formalismo de Wolff-Clogston (37)].

O exaustivo estudo numérico efetuado na Sec.2.3.3, pode ser assim resumido:

(i) O comportamento do campo hiperfino de autopolarização, em nosso caso contrasta totalmente com a característica troca de sinal observada na sistemática de impurezas *s-p* em matrizes ferromagnéticas ou ligas de Heusler. Se bem que o mecanismo físico subjacente (potenciais independentes de spin associados à potencial de spin) seja comum a todos esses casos, a principal diferença que emerge deste nosso trabalho reside na *existência e importância* de uma banda *d* não-cheia em torno do nível de Fermi. Concluímos que esta característica *mascara* a sistemática usual de troca de sinal no campo hiperfino, restando traços deste efeito na pequena curvatura do campo em função do preenchimento da banda *d*.

(ii) O papel de larguras de banda *d* crescentes *simulando* efeitos de período ou *pressão externa aplicada* se manifesta deslocando o máximo valor absoluto do meio para o fim da série *n-d* ($n = 4,5$). Efeitos de pressão considerando e.g., metais

5d, (que estão sendo simuladas via o aumento da largura da banda d) se devidamente comparados com resultados experimentais, poderiam fornecer um bom teste para o tratamento que fornecemos a este problema.

(iii) A parte s do campo hiperfino, se bem que não seja a dominante neste caso, ainda pode exibir uma troca de sinal em função do preenchimento da banda d . Portanto, na realização física do limite $R_0 \rightarrow 0$ do problema Blandin-Campbell (21,22) a contribuição s pode trocar de sinal; a origem física deste comportamento deve ser atribuída ao espalhamento cruzado s - d - s .

(iv) *Conexão com dados experimentais de RPE.*

O cálculo desenvolvido neste capítulo pode fornecer de uma maneira natural uma conexão entre experiências de RPE e interações de campo hiperfino. De fato, como mencionado na Sec. 2.3.3 resultados experimentais obtidos por Davidov *et al.* (40,41,42), Rettori *et al.* (43,44) em sistemas metálicos de forte caráter d e em sistemas exibindo efeitos de engarrafamento respectivamente, *sugerem* um valor negativo para o acoplamento de troca efetivo $J^{(d)}$. Nossos resultados mostram claramente que em tal situação ($J^{(d)} < 0$) o campo hiperfino de autopolarização deve *ipso facto* ser positivo. Portanto, um estudo sistemático combinando experiências de RPE com medidas de campo hiperfino poderiam fornecer um bom teste para o nosso modelo.

Na realidade, o modelo aqui discutido é consistente com os dados experimentais disponíveis na literatura. Estudos de RPE foram efetuados com impurezas de Er diluídas em metais 4d e 5d como Rh, Pd, Pt, Ir (39,40,41). Definindo a constan

te hiperfina A_{met} do Er nesses metais via $H_{\text{hf}} = A_{\text{met}} \langle S^z \rangle / g_I \mu_I$, os valores experimentais obtidos para o Er nessas matrizes de transição estão entre $A_{\text{met}} = 75$ e 77 Gauss, enquanto que o valor da constante hiperfina para o Er em isolantes A_{is} é de aproximadamente 72 Gauss. Estas experiências nos revelam que o valor da constante hiperfina é aproximadamente a mesma *quer se trate de matrizes $4d$ ou $5d$* . Além do mais, o efeito do mar de elétrons metálico é o de fornecer uma *contribuição positiva* à constante hiperfina, pois $\Delta A = A_{\text{met}} - A_{\text{is}} > 0$. (Admitimos que as contribuições orbitais não são afetadas pela presença do mar de Fermi de condução). Simultaneamente as medidas do deslocamento do fator g , fornecem valores negativos, ($\Delta g = g - g_{\text{is}} < 0$); o que está coerente com o modelo de Davidov *et al.* (40,42) onde se *sugere* que o acoplamento de troca $J^{(d)}$ deve ser *negativo*. Com efeito, como $\Delta g < 0$, o acoplamento $J^{(d)}$ é suposto negativo, e prevê-se um campo hiperfino total positivo, de acordo portanto com nossos cálculos efetuados na hipótese de $J^{(d)} < 0$.

Podemos explicar também à luz de nosso modelo, o valor praticamente constante das constantes hiperfinas obtidas em (40,41,42) ($A_{\text{met}} \approx 75$ — 77 Gauss). Como discutido na Sec. 2.3.3 espera-se uma largura de banda d menor para as matrizes $4d$ e conseqüentemente uma resposta magnética nua $d-d$ maior quando comparada com a correspondente $5d$. Por outro lado, o fator de renormalização local $[1 - \Delta \bar{U}_X^{dd}(0)]^{-1}$ se encarrega de reduzir a resposta magnética nua $d-d$ nas matrizes $4d$, e conseqüentemente a induzir o valor do campo hiperfino (cf. figs. 2.3.3.8, 2.3.3.9 e 2.3.3.10) enquanto que para as matri-

rizes $5d$, temos $\Delta\bar{U} \approx 0$. Estes mecanismos antagônicos tendem a se compensar e fornecem como resultado final campos hiperfinos praticamente idênticos. Sugerimos portanto, que seja efetuado um estudo experimental sistemático envolvendo metais puros $4d$ e $5d$ perturbados por impurezas de terra rara magnéticas a fim de analisar estes efeitos de período em metais de forte caráter d .

No que se segue as matrizes constituídas por compostos intermetálicos, existem alguns resultados experimentais reportados na literatura (cf. capítulo 6 desta Tese). Por exemplo, compostos do tipo TRh_2 e TIr_2 ($T = La, Y, Ce, Lu$) dopados com Gd ou Nd exibem no caso do Nd, valores *negativos* para $\Delta A = A_{met} - A_{is}$. Estes compostos são considerados como sistemas que exibem um *fraco* caráter d i.e. (banda d quase cheia) (*). Como os valores do deslocamento do fator g nos sistemas Nd : TRh_2 ou Nd : TIr_2 fornecem $\Delta g > 0$ (*), novamente estes resultados (que implicam em $J^{(d)} > 0$) são consistentes com o nosso modelo teórico que prevê um campo hiperfino negativo para estes casos.

No capítulo 6 desta Tese faremos uma discussão mais completa do problema da natureza do acoplamento efetivo de troca $d-f$ e os possíveis mecanismos físicos associados ao seu comportamento. No momento adiantamos que no que concerne à *sugestão* de Davidov *et al.* (40) de um acoplamento $J^{(d)}$ negativo, nós esperamos uma competição entre a interação de troca direta $d-f$ intra sítio (que é sempre positiva) e uma interação de troca

(*) D. Davidov, comunicação privada (1977).

d-f intersítios i.e., orbitais d sendo pr6ximos vizinhos (que é negativa). Sugerimos (cf. capítulo 6) que num metal de forte caráter d , o mecanismo de blindagem à la Friedel provoca uma redução na contribuição intrasítio d-f através do número de ocupação no sítio da terra rara. Enquanto isso presumimos que a ocupação nos vizinhos não muda apreciavelmente, e dessa forma a contribuição intersítios na integral de troca poderia ser a dominante. Por outro lado, nos intermetálicos do tipo RRh_2 , RIr_2 , se o número de estados de condução de caráter d disponíveis é supostamente pequeno, mesmo que estados d estejam presentes sobre o sítio da terra rara, o acoplamento efetivo de troca $J^{(d)}$ tende para um valor positivo, de acordo com os dados experimentais.

(v) *Comentários sobre vidros de spin.*

Até o presente, a generalização da interação RKKY para considerar um mar de elétrons de condução fortemente perturbado foi aplicada na literatura apenas no estudo das ligas de Heusler (21,22).

Nos parece que a formulação apresentada no decorrer deste capítulo pode se conectar com uma variedade de situações experimentais mais amplas do que aquelas mencionadas previamente (18,19,20,22,26,27). Em particular, o caso de *desordem de spin congelada* ou *vidros de spin* (17,65) como uma *nova forma* de ordem magnética pode ser discutido aplicando-se as idéias desenvolvidas neste capítulo.

Dessa maneira seria interessante obter-se medidas de campo hiperfino em sistemas tipo metal de transição contendo

terras raras magnéticas que apresentem as características de vidros de spin. Como já mencionamos na Sec. 2.3.3, o campo hiperfino no núcleo da terra rara (devido ao mar de elétrons de condução) é a soma dos campos de autopolarização e hiperfino transferido. Esta última contribuição *inclui toda a estatística usualmente aplicada na descrição dos vidros de spin, com todos os seus problemas teóricos em aberto*. Daí, sugerimos o seguinte tipo de experiência. Admitamos um vidro de spin tipo $R_x M_{1-x}$ (onde R é a terra rara magnética e M a matriz de transição) e outro vidro de spin tipo $(R_{1-y} Lu_y)_x M_{1-x}$, onde substituímos uma pequena quantidade da terra rara magnética (e.g., Gd) por uma não magnética como o Lu. Como ambos, o Gd e o Lu, são trivalentes, esperamos que o comportamento de vidro de spin do sistema não se modifique apreciavelmente. Dessa maneira, medindo separadamente o campo hiperfino no sítio de Lu no vidro de spin $(R_{1-y} Lu_y)_x M_{1-x}$ e comparando com a medida do campo hiperfino no sítio R do primeiro vidro de spin $R_x M_{1-x}$, esperamos que analogamente ao caso do Gd metálico (66,67) possamos *separar* as duas contribuições, i.e., os campos transferido e de autopolarização.

Tendo em vista a natureza peculiar da ordem magnética dos vidros de spin, podem aparecer dificuldades de ordem experimental no que diz respeito à orientação dos momentos magnéticos localizados; assim as experiências que sugerimos acima dependem da possibilidade de se analisar os dados espectroscópicos obtidos. Trabalhos experimentais recentes mostram que sistemas como $Gd_x Th_{1-x} Ru_2$ e $Gd_x Ce_{1-x} Ru_2$ exibem um comportamento típico de vidros de spin (68). Tais sistemas são candi

dados naturais para o estudo experimental que sugerimos e o modelo aqui desenvolvido fornece as ferramentas teóricas necessárias para extrair-se informações acima do *parâmetro de ordem* do vidro de spin *através* do conhecimento do campo hiperfino no sítio magnético. É claro que o estudo da dependência na temperatura do parâmetro de ordem da fase de vidro de spin (65) requer que estendamos os cálculos numéricos efetuados na Sec. 2.2.3 a fim de incluir a temperatura explicitamente, de acordo com os resultados gerais obtidos na Sec. 2.2.2.

(vi) *Possíveis extensões do presente capítulo.*

Uma extensão natural seria, como já mencionado, utilizar cálculos de banda disponíveis de metais de transição como dados de entrada do nosso problema a fim de levar em conta de uma maneira mais rigorosa, a variação do campo hiperfino ao longo das séries *n-d* ao invés de considerar nosso tratamento *naïve* de preenchimento de uma banda modelo *d*.

Uma outra linha de desenvolvimento seria considerar ligas ternárias desordenadas do tipo $R_y(M_{1-x}M_2)_y$, ($y \ll 1$), onde *R* é a terra rara magnética e *M*₁ e *M*₂ são os elementos de transição que constituem a matriz metálica. Nesse caso, uma descrição usando a formulação da aproximação do potencial coerente (CPA) (69), incluindo possivelmente efeitos de vizinhança à *la* Bethe (B.P.A.), forneceria a ferramenta natural para descrever esses sistemas (70). O interesse de tais ligas é a possibilidade de mudar a densidade de estados da matriz através de um controle externo, i.e., variando-se a concentração *x*.

Finalmente, um breve comentário sobre impurezas de

Eu^{2+} em metais $n-d$. Se bem que a literatura seja muito pobre neste caso, julgamos ser interessante, à luz dos resultados de nosso estudo, sugerir experiências sistemáticas de campo hiperfino dessas impurezas nas matrizes de transição. Deve-se notar que o fenômeno de flutuação de valência observado em intermetálicos contendo Eu (71) não deve, em princípio, ocorrer no caso de Eu *diluído* em matrizes de transição. Daí, espera-se uma configuração $4f^7$, i.e., Eu divalente, nestes sistemas. Assim, do ponto de vista magnético, a situação é idêntica a do Gd^{3+} . Por outro lado, do ponto de vista do potencial de espalhamento independente de spin, a diferença de carga é agora $\Delta Z = 2 - Z_h$, e portanto, tem-se um potencial mais repulsivo. No entanto, conforme discutimos amplamente neste capítulo, prevemos que neste caso o campo hiperfino também não deve mudar de sinal, sendo positivo e aproximadamente independente do preenchimento da banda d .

CAPÍTULO 3

CAMPOS HIPERFINOS DE IMPUREZAS DE TERRA RARA EM METAIS $s-p$: UM ESTUDO TEÓRICO

3.1 INTRODUÇÃO: *RAISON D'ETRE* DESTE CAPÍTULO.

The scientific content of a theory is the greater the more the theory conveys, the more it risks, the more it is exposed to refutation by future experience. If it takes no such risks, its scientific contents is zero - it has no scientific content, it is meta-physical.

(Karl R. Popper, in *The Growth of Scientific Knowledge*).

Como já mencionamos no Capítulo 2 desta Tese, impurezas de terra rara magnéticas tem sido utilizadas nos últimos quinze anos com bastante sucesso como *sondas* em matrizes metálicas em um grande número de trabalhos experimentais. Em particular, a literatura no tocante a medidas de campo hiperfinodessas impurezas em metais de transição simples (1, 2, 62, 72) ou intermetálicos (2, 4) já é considerável, permitindo confrontações entre esses dados experimentais e as diversas teorias propostas a fim de interpretá-los, com todos os *novos* problemas que essas teorias de *per se* introduzem.

No capítulo anterior, afirmamos do ponto de vista teórico, que terras raras magnéticas diluídas em tais sistemas de transição constituem a realização física da presença simultânea no mesmo sítio do cristal de potenciais de espalhamento

de carga e de polarização de spin [cf. refs. (33), (35), (73)].

Neste capítulo queremos discutir teoricamente, o problema de uma impureza de terra rara magnética imersa numa matriz metálica s - p . Contrariamente ao problema abordado do Capítulo 2, onde existe uma razoável coleção de dados experimentais, [cf. e.g., refs. (2) e (4)], não temos conhecimento da existência na literatura de medidas de campo hiperfino em núcleos de terra rara colocadas em matrizes s - p .

Uma terra rara magnética colocada numa matriz do tipo s - p contrasta com o problema discutido no capítulo anterior, devido a que neste caso não existe uma banda d com buracos em torno do nível de Fermi da matriz. No entanto, a existência de bandas d cheias perto do baixo da banda de condução s - p da matriz pura fornece a possibilidade de se extrair dela um *estado ligado virtual* como e.g., no caso de impurezas de transição em Cu ou Al (74).

Daí, a existência de estados d , i.e., um "hump" d na densidade de estados de condução s - p do metal puro é um efeito *originado pela impureza*.

Existem certas evidências experimentais que confirmam a existência de um estado virtual ligado quando impurezas de terra rara são diluídas em alguns metais nobres (Ag ou Au). Com efeito, medidas de transporte, exibindo o *espalhamento esquerdo* ("skew scattering", "diffusion gauche") verificado em experiências tipo efeito Hall de impurezas de terra rara magnéticas nesses metais nobres (75) mostram que o valor máximo do efeito Hall extraordinário ocorre com impurezas de Gd. Ora, como o Gd é um íon esfericamente simétrico S, a troca ani

sotrópica de Kondo (76) que seria, em princípio, responsável por este efeito se anularia, já que o Gd não possui momento angular orbital. Esta contradição aparente pode ser resolvida através de um estado ligado virtual $5d$ associado à impureza de Gd e incluindo-se o acoplamento spin-órbita desses elétrons. Outras evidências experimentais são proporcionadas pelo estudo dos coeficientes do campo cristalino (77).

A valência da terra rara desempenha um papel fundamental no problema que discutimos neste capítulo. De fato, para íons de terra rara trivalentes o número de elétrons d por impureza no "hump" d mais o número de elétrons de condução é igual a 3, enquanto que no caso de terras raras divalentes este número é 2. Como estamos considerando essas impurezas ao longo de uma série $s-p$, variamos então o número de elétrons da matriz de por exemplo 2 a 7. Desse modo, surge um potencial repulsivo à la Friedel que assegura o rearranjo correto de estados $s-p$ por impureza. Por conseguinte, o estado ligado ressonante d é fortemente modificado devido ao potencial extra da carga. Em outras palavras: nos deparamos com um problema onde um estado ressonante atômico d à la Anderson (78) se mistura com estados estendidos de condução $s-p$ os quais estão fortemente perturbados por um potencial tipo Slater-Koster (SK) (79). Dessa maneira temos um "hump" d fortemente deformado, sendo afetado quer na sua largura efetiva quer na sua altura. Assim, sugerimos que um problema de impureza tipo Friedel-Anderson com estados de condução fortemente perturbado ocorre fisicamente quando se dilui uma impureza trivalente de terra rara em matrizes $s-p$.

Como estamos interessados em calcular o campo hiperfino para esta situação, nós argumentamos que o momento magnético $4f$ da terra rara polariza quer a *ressonância d* deformada à la Moriya (80) quer os estados de condução *s-p* perturbados pelo potencial tipo SK. Vamos nos concentrar nesse capítulo a terras raras tipo estado S, de outro modo deveríamos obviamente incluir a contribuição orbital ao campo hiperfino que é geralmente muito grande; então, nossos resultados devem se aplicar de maneira apropriada a impurezas de Gd^{3+} (e/ou Eu^{2+}).

Novamente, para efeitos de comparação, o problema *teórico* abordado neste capítulo difere daquele discutido no capítulo anterior, na medida que naquele caso o spin $4f$ da terra rara polariza a banda *d* de condução perturbada (responsável inteiramente pela blindagem do excesso de carga) e a banda *s* a qual é afetada pela impureza apenas via o espalhamento de mistura *s-d*. Recordemos que no caso do Capítulo 2, mostra-se que:

- (i) não ocorre mudança de sinal do campo hiperfino em função da diferença de carga ΔZ ;
- (ii) o sinal do campo hiperfino fica determinado pelo sinal do acoplamento de troca efetivo $J^{(d)}$ entre os estados de condução de caráter *d* e os estados localizados *f*, em acordo com os resultados de experiências de RPE (41,42,43).

No caso de matrizes *s-p*, *presumimos* que o número de estados eletrônicos de caráter *d* é pequeno. Portanto, espera-se que em situações favoráveis (forte potencial de espalhamento SK, cf. Sec. 3.4) possa ocorrer uma troca de sinal do campo hiperfino de autopolarização, já que mecanismos diferentes e

competitivos como as contribuições de contacto e de polarização de caroço podem tornar-se comparáveis e alternarem em importância.

Este capítulo compõe-se de cinco Secções. As Secções 3.2 e 3.3 são dedicadas a aspectos formais do problema. Na Secção 3.2 apresentamos o modelo equanto que a Secção 3.3 contém o tratamento matemático do problema bem como as deduções básicas que conduzem às expressões das contribuições ao campo hiperfino. Na Secção 3.4 descrevemos e discutimos os resultados numéricos obtidos, enquanto a Secção 3.5 é devotada a alguns comentários finais.

3.2 O MODELO

Nesta Secção descrevemos os principais ingredientes do modelo, e.g., a matriz metálica $s-p$ não perturbada e o potencial de impureza introduzido pela terra rara magnética.

Começamos pela matriz pura $s-p$. Adotamos um modelo de banda simplificado baseado no tratamento de Campbell (18) para descrever impurezas $s-p$ em metais ferromagnéticos. Este modelo consiste de oito subbandas idênticas, cada qual normalizada a um, de modo a levar em conta o preenchimento da banda ao longo da série $s-p$. Segundo este modelo simples, as peculiaridades de caráter s ou p obtidas a partir da decomposição espectral da densidade total de estados é substituída por uma distribuição uniforme com pesos $2/8$ e $6/8$ respectivamente para as partes s e p da densidade de estados. Assim, na representação de Wannier a Hamiltoniana a um elétron que descreve uma sub

banda de condução é

$$\mathcal{H}_0 = \sum_{ij\sigma} T_{ij} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} , \quad (3.2.1)$$

onde $c_{i\sigma}^\dagger$ e $c_{i\sigma}$ são respectivamente os operadores de criação e destruição de elétrons de condução de spin σ no i -ésimo sítio de Wannier desta subbanda; T_{ij} é a integral de tunelamento entre os sítios i e j definida por

$$T_{ij} = \sum_{\underline{k}} \epsilon_{\underline{k}} e^{i\underline{k} \cdot (\underline{R}_i - \underline{R}_j)} \quad (3.2.2)$$

onde $\epsilon_{\underline{k}}$ é a relação de dispersão da subbanda.

Agora descrevemos os efeitos de impureza. Estes podem ser separados em dois tipos, a saber: o espalhamento dos estados $s-p$ e os efeitos de *ressonância* associados ao estado atômico d . Quanto ao primeiro efeito, presumimos que a impureza de terra rara trivalente é caracterizada por ocupações $Z_{imp}^{(c)}$ e $Z_{imp}^{(d)}$, i.e., configurações $s-p$ e d respectivamente com $Z_{imp}^{(c)} + Z_{imp}^{(d)} = 3$. Os valores de $Z_{imp}^{(c)}$ e $Z_{imp}^{(d)}$ são discutidos mais detalhadamente na Secção 3. No entanto, podemos adiantar a filosofia adotada para os cálculos deste capítulo: tomamos como *ponto de partida* os valores das configurações atômicas; assim, temos e.g., para átomos de Gd, $Z_{imp}^{(c)} = 2$ e $Z_{imp}^{(d)} = 1$. Daí, se a impureza de terra rara está embebida num metal contendo k elétrons de condução $s-p$, faz-se necessário introduzir um potencial de impureza de maneira a repelir $Z_h - Z_{imp}^{(c)}$ elétrons. Estas observações definem:

(i) um problema SK, especificado pelo potencial V_{cc} o qual admite-se ser localizado no sítio da impureza, de modo que

$$\mathcal{H}_c^{(imp)} = \sum_{\sigma} V_{cc} c_{0\sigma}^{\dagger} c_{0\sigma} . \quad (3.2.3)$$

A magnitude do elemento de matriz de espalhamento V_{cc} é determinada autoconsistentemente em função da diferença de carga $\Delta Z_c = Z_h - Z_{imp}^{(c)}$ através da regra de soma de Friedel (38) escrita na sua forma usual

$$\Delta Z_c = \frac{8}{\pi} \arctg \frac{\pi V_{cc} \rho_c(\epsilon_F)}{1 - V_{cc} F_c^R(\epsilon_F)} . \quad (3.2.4)$$

Na eq. (3.2.4) o fator 8 incorpora a degenerescência dos estados de condução s - p no espírito do modelo à la Campbell (18) que adotamos aqui; $\rho_c(\epsilon_F)$ e $F_c^R(\epsilon_F)$ são a densidade de estados e sua correspondente transformada de Hilbert de uma subbanda de condução (normalizada a 1) no nível de Fermi. É claro que à medida que forem surgindo na literatura densidades de estado s e p obtidas de cálculos de banda em *primeiros princípios*, a eq. (3.2.4) poderá ser revisitada de modo a *descrever melhor as contribuições s e p à blindagem*.

(ii) A segunda contribuição oriunda do problema da diferença de carga, advém da existência de bandas cheias (10 elétrons) em metais s - p situadas bastante abaixo do nível de Fermi s - p . Presumimos que o nível atômico $5d$ da terra rara fornece um potencial repulsivo bastante forte, capaz de extrair um estado ligado desta banda d cheia. Por sua vez, este estado ligado

ressoa com os estados estendidos de condução produzindo um estado ligado virtual em torno do nível de Fermi. A Hamiltoniana associada ao nível atômico ressonante d é

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_d^{(imp)} = & \sum_{\sigma} \epsilon_d d_{0\sigma}^{\dagger} d_{0\sigma} + \sum_{\sigma} (V_{cd} c_{0\sigma}^{\dagger} d_{0\sigma} + V_{dc} d_{0\sigma}^{\dagger} c_{0\sigma}) + \\ & + U_{dd} n_{0\uparrow}^{(d)} n_{0\downarrow}^{(d)} ; n_{0\sigma}^{(d)} = d_{0\sigma}^{\dagger} d_{0\sigma} , \end{aligned} \quad (3.2.5)$$

onde $d_{0\sigma}^{\dagger}$ ($d_{0\sigma}$) são os operadores de criação (destruição) para os estados localizados d (no espírito do modelo Anderson(78)) situados na origem com energia ϵ_d . V_{cd} e V_{dc} são os elementos de matriz responsáveis pelo alargamento do nível localizado, i. e., pelo aparecimento da ressonância d nos estados de condução s - p ; $|V_{cd}|^2$ é um dos parâmetros de nosso problema. Finalmente U_{dd} é a repulsão Coulombiana local envolvendo os elétrons [note-se que a eq. (3.2.5) descreve o nível atômico d na versão não degenerada do modelo Anderson]. Portanto, os efeitos de carga introduzidos pela impureza de terra rara estão englobados na Hamiltoniana

$$\mathcal{H}_{Ch}^{(imp)} = \mathcal{H}_c^{(imp)} + \mathcal{H}_d^{(imp)} \quad (3.2.6)$$

No que se segue neste capítulo, admitimos que a solução Hartree-Fock obtida para o problema Anderson-Moriya (AM) definido pelas eqs. (3.2.1), (3.2.3) e (3.2.5) exhibe apenas soluções não-magnéticas, i. e., não se espera a formação de momento magnético localizado em sistemas tipo La ou Lu diluído em

metais $s-p$. Desse modo, no que diz respeito ao campo hiperfino de autopolarização, a contribuição proveniente da correlação coulombiana local U_{dd} entre os elétrons $5d$ corresponderia a modificar fracamente a $1a$ Hartree-Fock a resposta magnética local da ressonância d à interação de troca $d-f$ com o momento $4f$ da terra rara (cf. Sec. 3.4). Neste capítulo, por razões de simplicidade, desprezamos este efeito, que tenderia a diminuir um pouco a contribuição de caroço d ao campo hiperfino.

Portanto, para um dado elemento de matriz de mistura $|V_{cd}|^2$ (o qual é aqui considerado um parâmetro fenomenológico - como nos tratamentos *naïves* do modelo Anderson) e um modelo de estrutura de bandas [especificado pela densidade de estados $\rho_c(\omega)$ e sua correspondente transformada de Hilbert $F_c^R(\omega)$] o problema de uma impureza de terra rara não-portadora de momento magnético, fica completamente especificado pela determinação autoconsistente da posição do estado atômico ϵ_d com relação ao nível de Fermi do metal $s-p$.

Do ponto de vista formal, isto corresponde a resolver um problema AM sobre uma densidade de estados $s-p$ espalhados à $1a$ SK, o qual é discutido detalhadamente na próxima Seção. No momento limitamo-nos a escrever o resultado da equação de autoconsistência. O número de estados associados ao estado ressonante AM (contribuição da ressonância d e dos estados de condução) é dado por:

$$\Delta Z_d = \frac{10}{\pi} \arctg \frac{\pi |V_{cd}|^2 \bar{\rho}_{c,0}(\epsilon_F)}{\epsilon_F - \epsilon_d - |V_{cd}|^2 \bar{F}_{c,0}^R(\epsilon_F)} \quad (3.2.7)$$

O fator 10 leva em conta a degenerescência do nível

atômico d , enquanto que $\bar{\rho}_{c,0}(\epsilon_F)$ e $\bar{F}_{c,0}^R(\epsilon_F)$ denotam respectivamente a densidade de estado local perturbada pelo potencial SX e sua correspondente transformada de Hilbert no nível de Fermi. A determinação autoconsistente de ϵ_d é assim obtida. Usando o valor da energia de Fermi ϵ_F que define o metal $s-p$ puro contendo Z_h elétrons de condução e impondo que $\Delta Z_d = 1$, determina-se através da eq. (3.2.7) o valor de ϵ_d .

Consideramos agora impurezas de terra rara magnéticas e estáveis e.g., Gd^{3+} . Neste caso, o momento f localizado polariza quer os estados de condução da banda $s-p$ quer a ressonância d . O termo de acoplamento, escrito na sua versão mais simples, é descrito pela Hamiltoniana

$$\mathcal{H}_{ex}^{(imp)} = - \frac{1}{2} \sum_{\sigma} \sigma \langle S^z \rangle \left[J^{(c)} c_{0\sigma}^{\dagger} c_{0\sigma} + J^{(d)} d_{0\sigma}^{\dagger} d_{0\sigma} \right], \quad (3.2.8)$$

onde $J^{(\lambda)}$, ($\lambda = c$ ou d) denotam as integrais de troca entre o estado $4f$ localizado e os estados de condução $s-p$ ou estados da ressonância d respectivamente. A dependência em k, k' dessas integrais é completamente desprezada e como discutimos adiantena Secção 3.4, as integrais de troca aparecem nos resultados do campo hiperfino como uma razão de parâmetros $J^{(d)}/J^{(c)}$ (cf. também as discussões a esse respeito no capítulo anterior).

Portanto, nossa Hamiltoniana modelo que descreve uma impureza magnética de terra rara imersa em uma matriz metálica $s-p$ é:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_{ch}^{(imp)} + \mathcal{H}_{ex}^{(imp)}. \quad (3.2.9)$$

3.3 FORMALISMO

.A. Tratamento Matemático Geral

Calculus

(G.F. Leibniz)

A fim de obter-se as contribuições de contacto e de polarização induzida de caroço ao campo hiperfino de autopolarização no núcleo da impureza de terra rara calculamos os magnetizações s - p e d no sítio da terra rara (origem) induzidas pelo seu momento localizado $4f$, $\langle S^Z \rangle$.

Este cálculo, analogamente ao do Capítulo 2, é efetuado na aproximação de Born nos campos de troca locais $V_{ex}^{(\lambda)}$ = $-\frac{1}{2} \sigma J^{(\lambda)} \langle S^Z \rangle$, ($\lambda = c$ ou d). Para isto, determinamos os elementos de matriz das funções de Green $\Gamma_{00\sigma}^{cc}(\omega)$ e $\Gamma_{00\sigma}^{dd}(\omega)$ associados à Hamiltoniana dada pela eq. (3.2.9).

Nosso ponto de partida é o sistema não-perturbado (i.e. $\mathcal{H} = \mathcal{H}_0$). A uma dada subbanda s - p do metal puro descrita pela eq. (3.2.1) corresponde uma função de Green $\tilde{g}(\omega)$, cujos elementos de matriz são dados por

$$g_{ij}^{cc}(\omega) = \sum_{\underline{k}} \frac{e^{i\underline{k} \cdot (\underline{R}_i - \underline{R}_j)}}{\omega - \epsilon_{\underline{k}}}$$

Devido à invariância por translação do metal puro, os elementos de matriz diagonais $g_{ii}^{cc}(\omega)$ são independentes do sítio particular i e se conectam com a densidade de estados não-perturbada s - p e sua transformada de Hilbert via

$$g_{ii}^{CC}(\omega) = g_{00}^{CC}(\omega) = F_C(\omega) = \sum_{\underline{k}} \frac{1}{\omega - \varepsilon_{\underline{k}}} = \int_{E_b}^{E_t} \frac{\rho_C(\omega')}{\omega - \omega'} d\omega', \quad (3.3.2)$$

onde E_b e E_t denotam o baixo e o alto da subbanda s - p respectivamente.

A eq. (3.3.2) contém partes real e imaginária. Daí

$$F_C(\omega + i\zeta) = F_C^R(\omega) - i\pi\rho_C(\omega), \quad (\zeta \rightarrow 0^{\pm}) \quad (3.3.3a)$$

onde

$$F_C^R(\omega) = \mathcal{P} \sum_{\underline{k}} \frac{1}{\omega - \varepsilon_{\underline{k}}} = \mathcal{P} \int_{E_b}^{E_t} \frac{\rho_C(\omega')}{\omega - \omega'} d\omega', \quad (3.3.3b)$$

\mathcal{P} denotando a parte principal de Cauchy.

Quando a impureza de terra rara \bar{e} é introduzida na origem, tem-se um sistema perturbado caracterizado por uma função de Green $\bar{\Gamma}_{\sigma}(\omega)$, cujos elementos de matriz $\bar{\Gamma}_{ij\sigma}^{\lambda\beta}(\omega)$, ($\lambda, \beta = c$ ou d), podem ser obtidos através de uma equação de Dyson

$$\bar{\Gamma}_{\sigma} = \bar{g} + \bar{g} \bar{V}_{\sigma} \bar{\Gamma}_{\sigma}. \quad (3.3.4)$$

O problema definido pela eq. (3.3.4) pode ser resolvido da seguinte maneira. Introduzimos uma função de Green *intermediária* caracterizando a banda de condução s - p perturbada [cf. eq. (3.2.3)], que é solução do problema SK,

$$\bar{g} = \bar{g} + \bar{g} \bar{V}(\text{SK}) \bar{g} \quad (3.3.5)$$

Em seguida nos deparamos com um problema tipo AM [cf. eq. (3.2.5)], i.e., um nível d fino extraído da banda d cheia do metal puro $s-p$, colapsa numa banda de condução $s-p$ fortemente perturbada por um potencial de carga. O nível *atômico* d é descrito pela função de Green $\tilde{g}(\omega)$ cujos elementos de matriz (na ausência de interações coulombianas) são dados por

$$g_{ij}^{dd}(\omega) = \frac{\delta_{ij} \delta_{i0}}{\omega - \epsilon_d} \quad (3.3.6)$$

Este problema pode ser resolvido, calculando-se a função de Green $\tilde{G}(\omega)$ a partir de $\tilde{g}(\omega)$ através da equação

$$\tilde{G} = \tilde{g} + \tilde{g} \tilde{V}^{(AM)} \tilde{G} \quad (3.3.7)$$

Assim, a solução da eq. (3.3.7) leva em conta os efeitos puramente devidos ao potencial de carga associados à impureza de terra rara. Uma formulação semelhante a que desenvolve nos nesta Secção foi introduzida recentemente por Iglesias-Sicardi *et al.* (81) no estudo da formação do momento localizado de uma impureza da série dos actinídeos em uma matriz metálica desordenada.

Uma vez calculada a função de Green $\tilde{G}(\omega)$, considera-se o efeito do momento 4f da terra rara via a eq. (3.2.7) e obtemos finalmente:

$$\tilde{\Gamma}_\sigma = \tilde{G} + \tilde{G} \tilde{V}_{ex} \tilde{\Gamma}_\sigma = \tilde{G} + \tilde{G} \tilde{V}_{ex} \tilde{G} \quad (3.3.8)$$

onde a última aproximação efetuada nesta equação tipo Dyson cor

responde ao tratamento perturbativo de Born que adotamos para o potencial de spin..

Detalhemos a seguir os diversos estágios do cálculo acima esboçado [eqs. (3.3.1)-(3.3.8)].

B. Efeitos da Impureza de Carga: Solução *Exata* das Equações (3.3.5) e (3.3.7).

O elemento de matriz d-d da função de Green $\bar{G}(\omega)$, $G_{ij}^{dd}(\omega) = \delta_{ij} G_{00}^{dd}(\omega)$ é calculado a partir da eq. (3.3.7). Tem-se:

$$G_{00}^{dd}(\omega) = g_{00}^{dd}(\omega) + g_{00}^{dd}(\omega) V_{dc} G_{00}^{cd}(\omega) \quad (3.3.9a)$$

e

$$G_{00}^{cd}(\omega) = \bar{g}_{00}^{cc}(\omega) V_{cd} G_{00}^{dd}(\omega) \quad (3.3.9b)$$

Eliminando-se $G_{00}^{cd}(\omega)$, obtemos:

$$G_{00}^{dd}(\omega) = \frac{g_{00}^{dd}(\omega)}{1 - |V_{cd}|^2 \frac{g_{00}^{dd}(\omega)}{\bar{g}_{00}^{cc}(\omega) g_{00}^{dd}(\omega)}} = \frac{1}{\omega - \epsilon_d - |V_{cd}|^2 \frac{1}{\bar{g}_{00}^{cc}(\omega)}} \quad (3.3.10)$$

com

$$\bar{g}_{00}^{cc}(\omega) = \frac{g_{00}^{cc}(\omega)}{1 - V_{cc} \frac{g_{00}^{cc}(\omega)}{g_{00}^{cc}(\omega)}} = \bar{F}_{c,0}(\omega) \quad (3.3.11)$$

A expressão (3.3.11) é deduzida a partir da eq. (3.3.5), i.e.,

$\tilde{g}_{00}^{CC}(\omega)$ descreve o elemento de matriz da função de Green no sítio da impureza de terra rara que é a solução *exata* do problema SK. Observemos que a expressão (3.3.10) é precisamente o resultado clássico obtido por Moriya (80) para um nível d hibridizado com uma banda de condução, exceto que no caso presente, os estados de condução estão perturbados pelo potencial de impureza V_{CC} .

Calculamos agora o elemento de matriz diagonal c-c da função de Green $\tilde{G}(\omega)$, $G_{ii}^{CC}(\omega)$.

Novamente, a eq. (3.3.7) fornece:

$$G_{ii}^{CC}(\omega) = \tilde{g}_{ii}^{CC}(\omega) + \tilde{g}_{i0}^{CC}(\omega) V_{cd} G_{oi}^{dc}(\omega) \quad , \quad (3.3.12a)$$

$$G_{oi}^{dc}(\omega) = g_{00}^{dd}(\omega) V_{dc} G_{oi}^{CC}(\omega) \quad . \quad (3.3.12b)$$

A eliminação de $G_{oi}^{dc}(\omega)$ conduz a

$$\tilde{g}_{ii}^{CC}(\omega) = \tilde{g}_{ii}^{CC}(\omega) + \tilde{g}_{i0}^{CC}(\omega) \frac{|V_{cd}|^2}{\omega - \epsilon_d - |V_{cd}|^2 \tilde{g}_{00}^{CC}(\omega)} \tilde{g}_{oi}^{CC}(\omega) \quad , \quad (3.3.13)$$

onde

$$\tilde{g}_{ii}^{CC}(\omega) = g_{ii}^{CC}(\omega) + g_{i0}^{CC}(\omega) \frac{V_{CC}}{1 - V_{CC} g_{00}^{CC}(\omega)} g_{oi}^{CC}(\omega) \quad , \quad (3.3.14)$$

é precisamente o elemento de matriz diagonal c-c deduzido a partir da eq. (3.3.5).

Portanto, o elemento de matriz da função de Green no sítio da impureza, $G_{00}^{CC}(\omega)$, é dado por

$$G_{00}^{CC}(\omega) = \frac{(\omega - \epsilon_d) \tilde{g}_{00}^{CC}(\omega)}{\omega - \epsilon_d - |V_{cd}|^2 \tilde{g}_{00}^{CC}(\omega)} \quad . \quad (3.3.15)$$

Os elementos de matriz da função de Green $\bar{G}(\omega)$, definidos pelas eqs. (3.3.10), (3.3.13) e (3.3.14) e que são obtidos em termos de quantidades conectadas à estrutura de bandas do metal puro *s-p* [tais como $\rho_c(\omega)$ e $F_c^R(\omega)$] e quantidades associadas à impurezas [tais como V_{cc} , ϵ_d e $|V_{cd}|^2$] resolvem completamente o problema do espalhamento ressonante *d*, i.e., o problema AM em termos de estados de condução *s-p fortemente* perturbados (problema SK).

C. Densidade de Estados Local do Sistema Perturbado e Regra de Soma de Friedel Generalizada.

Consideramos inicialmente as várias contribuições à densidade de estados *local* no sítio da impureza de terra rara.

Da eq. (3.3.11) obtemos, analogamente à eq. (3.3.3),

$$\bar{g}_{00}^{cc}(\omega) = \bar{F}_{c,0}^R(\omega) - i\pi\bar{\rho}_{c,0}(\omega) \quad (3.3.16)$$

onde

$$\bar{\rho}_{c,0}(\omega) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \bar{g}_{00}^{cc}(\omega) = \frac{\rho_c(\omega)}{[1 - V_{cc} F_c^R(\omega)]^2 + [\pi V_{cc} \rho_c(\omega)]^2}, \quad (3.3.17a)$$

é a densidade de estados local de uma subbanda *s-p* associada ao problema SK. $\bar{F}_{c,0}^R(\omega)$ é obtido em termos de $\rho_c(\omega)$ e $\bar{F}_c^R(\omega)$ resultando daí que:

$$\bar{F}_{c,o}^R(\omega) = \frac{F_c^R(\omega) \left[1 - v_{cc} F_c^R(\omega) \right] - \pi^2 v_{cc} \rho_c^2(\omega)}{\left[1 - v_{cc} F_c^R(\omega) \right]^2 + \left[\pi v_{cc} \rho_c(\omega) \right]^2} \quad (3.3.17b)$$

A densidade de estados total no sítio da terra rara advém da soma de duas contribuições, que são obtidas a partir de $G_{oo}^{dd}(\omega)$ e $G_{oo}^{cc}(\omega)$.

Temos:

$$\rho_{1qc}(\omega) = \rho_{d,o}(\omega) + \bar{\rho}_{c,o}(\omega) \quad (3.3.18)$$

onde

$$\rho_{d,o}(\omega) = -\frac{1}{\pi} \text{Im } G_{oo}^{dd}(\omega) = |v_{cd}|^2 \frac{\bar{\rho}_{c,o}(\omega)}{\left[\omega - \epsilon_d - |v_{cd}|^2 \bar{F}_{c,o}^R(\omega) \right]^2 + \left[\pi |v_{cd}|^2 \bar{\rho}_{c,o}(\omega) \right]^2} \quad (3.3.19)$$

é a densidade de estados local devida ao "hump" d , e

$$\bar{\rho}_{c,o}(\omega) = -\frac{1}{\pi} \text{Im } G_{oo}^{cc}(\omega) = \frac{(\omega - \epsilon_d)^2 \tilde{\rho}_{c,o}(\omega)}{\left[\omega - \epsilon_d - |v_{cd}|^2 \bar{F}_{c,o}^R(\omega) \right]^2 + \left[\pi |v_{cd}|^2 \tilde{\rho}_{c,o}(\omega) \right]^2} \quad (3.3.20)$$

é a densidade de estados local para uma dada subbanda $s-p$.

Deduzimos agora uma extensão do teorema clássico de Friedel (14) conectando a *variação total na densidade de estados* devido à ressonância d tipo AM com a variação no número total de estados de condução introduzidos por esta ressonância. Ressaltemos que a *variação total* de estados de condução reflete o fato que, apesar do caráter *local* da ressonância, d ocorre uma reestruturação global dos estados de condução da matriz. Além do mais, a regra da soma de Friedel, utilizada para obter-se autoconsistentemente a posição do nível atômico d com respeito à energia de Fermi do metal s - p puro [cf.eq. (3.2.7)] é uma consequência trivial deste teorema, como ficará evidente a seguir.

Das eqs. (3.3.13) e (3.3.14), vê-se que a *variação total* (em toda a matriz) no número de estados de condução s - p até a energia ω , introduzida pela ressonância AM é:

$$\begin{aligned} \delta n^c(\omega) &= \frac{1}{\pi} \operatorname{Im} \int_{E_b}^{\omega} \sum_i \left[G_{ii}^{cc}(\omega') - \tilde{g}_{ii}^{cc}(\omega') \right] d\omega' = \\ &= -\frac{1}{\pi} \operatorname{Im} \int_{E_b}^{\omega} \frac{-|V_{cd}|^2 \frac{\partial \tilde{F}_{c,o}(\omega')}{\partial \omega'}}{\omega' - \epsilon_d - |V_{cd}|^2 \tilde{F}_{c,o}(\omega')} d\omega'. \end{aligned} \quad (3.3.21a)$$

Esta expressão pode ser reescrita assim:

$$\delta n^c(\omega) = -\frac{1}{\pi} \operatorname{Im} \left\{ \int_{E_b}^{\omega} \frac{1 - |V_{cd}|^2 \frac{\partial \tilde{F}_{c,o}(\omega')}{\partial \omega'}}{\omega' - \epsilon_d - |V_{cd}|^2 \tilde{F}_{c,o}(\omega')} d\omega' - \int_{E_b}^{\omega} \frac{d\omega'}{\omega' - \epsilon_d - |V_{cd}|^2 \tilde{F}_{c,o}(\omega')} \right\} =$$

$$= -\frac{1}{\pi} \int_{E_b}^{\omega} \frac{\partial}{\partial \omega'} \operatorname{Im} \log \left[\omega' - \epsilon_d - |V_{cd}|^2 \bar{F}_{c,o}(\omega') \right] d\omega' - \delta n^d(\omega) \quad (3.3.21b)$$

onde $\delta n^d(\omega)$ é o número de estados de condução de caráter d até a energia ω acomodados na ressonância AM, como se verifica da eq. (3.3.10).

Daí, o número total de estados introduzidos pela ressonância AM, $\Delta Z_d(\omega) = \delta n^c(\omega) + \delta n^d(\omega)$, se conecta com a variação total na densidade de estados $\Delta \rho_{tot}(\omega)$ da seguinte maneira:

$$\Delta Z_d(\omega) = \int_{E_b}^{\omega} \Delta \rho_{tot}(\omega') d\omega' = -\frac{10}{\pi} \int_{E_b}^{\omega} \frac{\partial}{\partial \omega'} \operatorname{Im} \log \left[\omega' - \epsilon_d - |V_{cd}|^2 \bar{F}_{c,o}(\omega') \right] d\omega' = \frac{10}{\pi} \int_{E_b}^{\omega} \frac{\partial}{\partial \omega'} \eta(\omega') d\omega' \quad (3.3.22)$$

onde a defasagem tipo AM $\eta(\omega)$ é assim definida

$$\eta(\omega) = \arctg \frac{\pi |V_{cd}|^2 \bar{\rho}_{c,o}(\omega)}{\omega - \epsilon_d - |V_{cd}|^2 \bar{F}_{c,o}^R(\omega)} \quad (3.3.23)$$

O fator 10 na eq. (3.3.22) leva em conta a degenerescência do nível d dentro do mesmo espírito adotado anteriormente na eq. (3.2.4) para incluir através do fator 8 a degenerescência da banda de condução $s-p$.

Finalmente, a regra da soma de Friedel expressa pela

eq. (3.2.7) é uma consequência imediata da eq. (3.3.22) onde se considera $\omega = \epsilon_F$ e $\Delta Z_d(\epsilon_F) = \Delta Z_d$.

D. Polarização de Spin no Sítio da Impureza: Campo Hiperfino de Autopolarização.

Consideramos agora a eq. de Dyson (3.3.8) a fim de obter os elementos de matriz da função de Green $\Gamma_{00\sigma}^{\lambda\lambda}(\omega)$, ($\lambda = c$ ou d). Estes elementos de matriz são cálculos através de um tratamento perturbativo de primeira ordem nos campos de troca locais $V_{ex}^{(\lambda)} = -\frac{1}{2}\sigma J^{(\lambda)}\langle S^Z \rangle$. Colecionamos os termos dependentes de spin, obtendo-se em seguida as magnetizações locais $m^{(\lambda)}(0)$, ($\lambda = c$ ou d), de maneira bem semelhante ao cálculo efetuado no capítulo anterior (cf. Sec. 2.2.2).

O cálculo dos elementos de matriz diagonais da função de Green, $\Gamma_{ii\sigma}^{\lambda\lambda}(\omega)$, na aproximação de Born forma [cf. eq. (3.3.8)]:

$$\begin{aligned} \Gamma_{ii\sigma}^{\lambda\lambda}(\omega) &= G_{ii}^{\lambda\lambda}(\omega) - \frac{1}{2}\sigma G_{i0}^{\lambda\lambda}(\omega) J^{(\lambda)} \langle S^Z \rangle G_{0i}^{\lambda\lambda}(\omega) - \frac{1}{2}\sigma G_{i0}^{\lambda\lambda}(\omega) J^{(\beta)} \langle S^Z \rangle G_{0i}^{\beta\lambda}(\omega) = \\ &= G_{ii}^{\lambda\lambda}(\omega) + \delta \Gamma_{ii\sigma}^{\lambda\lambda}(\omega), \quad (\lambda, \beta = c \text{ ou } d; \beta \neq \lambda). \end{aligned} \quad (3.3.42)$$

Usando os resultados obtidos anteriormente [cf. eqs. (3.3.10), (3.3.13)] para os elementos de matriz das funções de Green independentes de spin $G^{\lambda\beta}(\omega)$, ($\lambda, \beta = c$ ou d), encontra-se (depois de um pouco de álgebra) que:

$$\begin{aligned} \delta\Gamma_{00}^{cc}(\omega) = & -\frac{\sigma}{2} J(c) \langle S^z \rangle \frac{(\omega - \epsilon_d)^2 [\bar{F}_{c,o}(\omega)]^2}{\left[\omega - \epsilon_d - |V_{cd}|^2 \bar{F}_{c,o}(\omega) \right]^2} - \\ & -\frac{\sigma}{2} J(d) \langle S^z \rangle \frac{|V_{cd}|^2 [\bar{F}_{c,o}(\omega)]^2}{\left[\omega - \epsilon_d - |V_{cd}|^2 \bar{F}_{c,o}(\omega) \right]^2} \end{aligned} \quad (3.3.25)$$

e

$$\begin{aligned} \delta\Gamma_{00}^{dd}(\omega) = & -\frac{\sigma}{2} J(d) \langle S^z \rangle \frac{1}{\left[\omega - \epsilon_d - |V_{cd}|^2 \bar{F}_{c,o}(\omega) \right]^2} - \\ & -\frac{\sigma}{2} J(c) \langle S^z \rangle \frac{|V_{cd}|^2 [\bar{F}_{c,o}(\omega)]^2}{\left[\omega - \epsilon_d - |V_{cd}|^2 \bar{F}_{c,o}(\omega) \right]^2} \end{aligned} \quad (3.3.26)$$

A partir daí, determina-se as magnetizações locais $n^{(\lambda)}(0)$, notando que, (cf. Sec. 2.2.2),

$$n^{(\lambda)}(0) = -\frac{1}{\pi} \operatorname{Im} \left[\sum_{\sigma}^{\epsilon_F} \left[\sigma \delta\Gamma_{00\sigma}^{\lambda\lambda}(\omega) \right] d\omega, \quad (\lambda = c \text{ ou } d) \quad (3.3.27)$$

Definamos, de maneira análoga ao capítulo anterior, as suscetibilidades magnéticas locais $\chi^{\lambda\beta}(0)$, ($\lambda, \beta = c$ ou d), que são as respostas magnéticas locais dos elétrons de condução de caráter λ a um *campo magnético efetivo* agindo sobre os elétrons de condução β . [No nosso problema os campos magnéticos efetivos advêm dos campos de troca locais $V_{ex}^{(\lambda)}$, ($\lambda = c$ ou d)]. Tem-se:

(i) A suscetibilidade local c-c , $\chi^{cc}(0)$,

$$\begin{aligned} \chi^{cc}(0) &= -\frac{1}{\pi} \operatorname{Im} \int_{E_b}^{\epsilon_F} d\omega \frac{(\omega - \epsilon_d)^2 |\bar{F}_{c,o}(\omega)|^2}{[\omega - \epsilon_d - |V_{cd}|^2 \bar{F}_{c,o}(\omega)]^2} = \\ &= \frac{1}{\pi} \int_{E_b}^{\epsilon_F} d\omega \frac{(\omega - \epsilon_d)^2 |\bar{F}_{c,o}(\omega)|^2}{[\omega - \epsilon_d - |V_{cd}|^2 \bar{F}_{c,o}(\omega)]^2} \operatorname{sen} [2\eta(\omega) - 2\delta_c(\omega)] \quad ; \end{aligned} \quad (3.3.28a)$$

(ii) A suscetibilidade local cruzada, $\chi^{\text{mix}}(0)$,

$$\begin{aligned} \chi^{\text{mix}}(0) = \chi^{cd}(0) = \chi^{dc}(0) &= -\frac{1}{\pi} \operatorname{Im} \int_{E_b}^{\epsilon_F} d\omega \frac{|V_{cd}|^2 [\bar{F}_{c,o}(\omega)]^2}{[\omega - \epsilon_d - |V_{cd}|^2 \bar{F}_{c,o}(\omega)]^2} = \\ &= \frac{1}{\pi} \int_{E_b}^{\epsilon_F} d\omega \frac{|V_{cd}|^2 |\bar{F}_{c,o}(\omega)|^2}{|\chi(\omega)|^2} \operatorname{sen} [2\eta(\omega) - 2\delta_c(\omega)] \quad ; \end{aligned} \quad (3.3.28b)$$

(iii) A suscetibilidade local d-d, $\chi^{dd}(0)$,

$$\chi^{dd}(0) = -\frac{1}{\pi} \operatorname{Im} \int_{E_b}^{\epsilon_F} \frac{d\omega}{[\omega - \epsilon_d - |V_{cd}|^2 \bar{F}_{c,o}(\omega)]^2} =$$

$$= \frac{1}{\pi} \int_{E_b}^{E_f} d\omega \frac{\text{sen} [2\eta(\omega)]}{|X(\omega)|^2} \quad (3.3.28c)$$

Nas expressões (3.3.28) a defasagem AM, $\eta(\omega)$ é determinada pela eq. (3.3.23) enquanto que as quantidades $|X(\omega)|$, $|\bar{F}_{c,o}(\omega)|$ e $\delta_c(\omega)$ são assim definidas

$$X(\omega) = \omega - \epsilon_d - |V_{cd}|^2 \bar{F}_{c,o}(\omega) = |X(\omega)| e^{-i\eta(\omega)} \quad (3.3.29a)$$

onde

$$|X(\omega)| = \left\{ \left[\omega - \epsilon_d - |V_{cd}|^2 \bar{F}_{c,o}^R(\omega) \right]^2 + \left[\pi |V_{cd}|^2 \bar{\rho}_{c,o}(\omega) \right]^2 \right\}^{1/2} \quad (3.3.29b)$$

Analogamente:

$$\bar{F}_{c,o}(\omega) = |\bar{F}_{c,o}(\omega)| e^{-i\delta_c(\omega)} \quad (3.3.30a)$$

onde

$$|\bar{F}_{c,o}(\omega)| = \left\{ \left[\bar{F}_{c,o}^R(\omega) \right]^2 + \left[\pi \bar{\rho}_{c,o}(\omega) \right]^2 \right\}^{1/2} \quad (3.3.30b)$$

$$\delta_c(\omega) = \text{arctg} \frac{\pi \bar{\rho}_{c,o}(\omega)}{\bar{F}_{c,o}^R(\omega)} \quad (3.3.30c)$$

A contribuição de uma subbanda $s-p$ à magnetização local (i.e., no sítio da impureza) é:

$$m^{(c)}(0) = J^{(c)} \langle S^z \rangle \chi^{cc}(0) + 5J^{(d)} \langle S^z \rangle \chi^{\text{mix}}(0) =$$

$$= J^{(c)} \langle S^z \rangle \left\{ 1 + 5 \frac{J^{(d)}}{J^{(c)}} \frac{\chi^{mix}(0)}{\chi^{cc}(0)} \right\} \chi^{cc}(0) = J^{(c)} \langle S^z \rangle \tilde{\chi}^{cc}(0) . \quad (3.3.31)$$

A inclusão do fator 5 na eq. (3.3.31) deve-se ao fato de que existem cinco canais de espalhamento pelos quais um elêtron de condução numa dada subbanda *s-p* pode ser admitido na ressonância \bar{d} a \bar{d} 1a AM e retornar \bar{a} subbanda *s-p*.

A magnetização local devida a um "hump" \bar{d} é dada por:

$$m^{(d)}(0) = J^{(d)} \langle S^z \rangle \chi^{dd}(0) + J^{(c)} \langle S^z \rangle \chi^{mix}(0) = J^{(d)} \langle S^z \rangle \chi^{dd}(0) \left\{ 1 + \frac{J^{(c)}}{J^{(d)}} \frac{\chi^{mix}(0)}{\chi^{dd}(0)} \right\} = J^{(d)} \langle S^z \rangle \tilde{\chi}^{dd}(0) . \quad (3.3.32)$$

Portanto, a magnetização *total* no sítio da impureza é:

$$m(0) = 4m^{(c)}(0) + 5m^{(d)}(0) . \quad (3.3.33)$$

Até o presente, os estados de condução *s e p* têm desempenhado o mesmo papel nos cálculos efetuados no decorrer desta Secção. De fato, o nosso modelo (cf. Secção 3.2) torna-os *indistinguíveis* nos vários estágios do cálculo, mais especificamente, no que diz respeito às perturbações de carga que afetam a banda de condução na determinação autoconsistente da posição do nível virtual \bar{d} , $\epsilon_{\bar{d}}$, na banda de condução e no parâmetro fenômeno lógico $|V_{cd}|^2$ (típico dos problemas de impureza Friedel-Anderson) que é responsável pelo alargamento do estado ligado virtual.

No entanto, a fim de calcular o campo hiperfino de autopolarização, deve-se levar em conta que os elêtrons *s e p* contribuem, em princípio, diferentemente ao campo hiperfino. Temos as seguintes contribuições ao campo de autopolarização:

$$H_{hf}^{(tot)} = H_{hf}^{(s)} + H_{hf}^{(p)} + H_{hf}^{(d)} , \quad (3.3.34)$$

onde

$$H_{hf}^{(d)} = -5 A_{cp}^{(d)} m^{(d)}(0) \quad (3.3.35)$$

com $A_{cp}^{(d)}$ denotando o parâmetro hiperfino de polarização induzida pelo caroço d e o fator 5 descrevendo a degenerescência das ressonâncias d .

Por sua vez, as contribuições s e p ao campo hiperfino, dadas respectivamente por $H_{hf}^{(s)}$ e $H_{hf}^{(p)}$ devem ser obtidas através de

$$H_{hf}^{(s)} = A(Z)m^{(s)}(0) \quad (3.3.36a)$$

e

$$H_{hf}^{(p)} = A_{cp}^{(p)}m^{(p)}(0) \quad (3.3.36b)$$

onde $A(Z)$ é a interação de contato de Fermi *nua* e $A_{cp}^{(p)}$ é a polarização induzida pelo caroço p .

A fim de manter a coerência com a hipótese de distribuição uniforme de estados s - p contida no nosso modelo (cf. Seção 3.2), as magnetizações $m^{(s)}(0)$ e $m^{(p)}(0)$ são calculadas assim:

$$m^{(s)}(0) = m^{(c)}(0) \quad (3.3.37a)$$

$$m^{(p)}(0) = 3m^{(c)}(0) \quad (3.3.37b)$$

Temos então

$$H_{hf}^{(s)} + H_{hf}^{(p)} = H_{hf}^{(c)} = A_{ef}(Z)m^{(c)}(0) \quad (3.3.38a)$$

onde

$$A_{ef}(Z) = A(Z) - 3A_{cp}^{(p)} \quad (3.3.38b)$$

Portanto, o campo hiperfino total, dentro do espírito do nosso modelo, é obtido através de:

$$H_{hf}^{(tot)} = A_{ef}(Z) m^{(c)}(0) - 5 A_{cp}^{(p)} m^{(d)}(0) . \quad (3.3.39)$$

O modelo simplificado adotado na Sec. 3.2 para descrever os estados de condução acarreta uma interação de contato de Fermi *efetiva*, a qual inclui correções provenientes da polarização induzida de caroço p cf. [eq. (3.3.38b)]. Talvez isto explique a causa da concordância quase que perfeita com os dados experimentais obtida por Campbell (18) no estudo de impurezas $s-p$ em matrizes ferromagnéticas usando a fórmula simples de Fermi-Segrè para calcular a interação hiperfina de contato. Nós argumentamos que isto se deve a uma sutil compensação entre as contribuições puramente s e puramente p à constante hiperfina. Por isso, adotamos nos cálculos numéricos a seguir (cf. Sec. 3.4.2) as estimativas de Campbell (18) para $A_{ef}(Z)$.

3.4 CÁLCULOS NUMÉRICOS

Esta Secção compõe-se de duas partes. Na primeira subsecção ilustramos algumas consequências do modelo teórico desenvolvido nas Secções 3.2 e 3.3. Tendo em vista que certos resultados não-familiares estão associados ao forte espalhamento devido ao potencial SK, discutimos em detalhe alguns aspectos que refletem os desvios dos resultados clássicos do problema AM. Na segunda subsecção discutimos o comportamento do campo

hiperfino de autopolarização no âmbito do modelo teórico proposto nas Seções precedentes.

Os cálculos numéricos são efetuados considerando-se uma estrutura de bandas bem simples. Cada subbanda de condução *s-p* da matriz metálica é descrita por uma densidade de estados parabólica tipo Moriya (80)

$$\rho_c(\omega) = \begin{cases} \frac{3}{4\Delta_c} \left[1 - \left(\frac{\omega}{\Delta_c} \right)^2 \right] & , \quad E_b \leq \omega \leq E_t \quad , \\ 0 & , \quad \omega > E_t \quad \text{e} \quad \omega < E_b \quad , \end{cases} \quad (3.4.1)$$

onde Δ_c representa a semilargura da subbanda *s-p* de modo que:

$$\int_{E_b}^{E_t} \rho_c(\omega) d\omega = 1 \quad ,$$

(E_b e E_t denotando respectivamente o baixo e o alto da subbanda *s-p*).

Esperamos que a partir deste exemplo se possa obter uma visão geral do problema de uma maneira *extremamente* qualitativa, pois dada a quase total inexistência de cálculo de banda *ab initio* de metais *s-p* (82), possíveis efeitos conectados a detalhes de estruturas de banda realistas, larguras etc, não podem ser levados em conta na eq. (3.4.1) de maneira apropriada. Vale o mesmo comentário efetuado no capítulo 2: já que $\rho_c(\omega)$ é um *dato de entrada* do nosso modelo, os cálculos poderão ser *revisitados* à medida que se disponham de densidades de estado obtidas a partir de cálculos de banda realisti -

cos, junto com as consequentes modificações no nosso modelo de subbandas $s-p$ idênticas.

3.4.1 Algumas Consequências do Modelo Teórico

Na fig. 3.4.1.1 exibimos as defasagens $\eta(\omega)$ [cf. eq. (3.3.23)] em função da energia ω . A energia varia do baixo ao

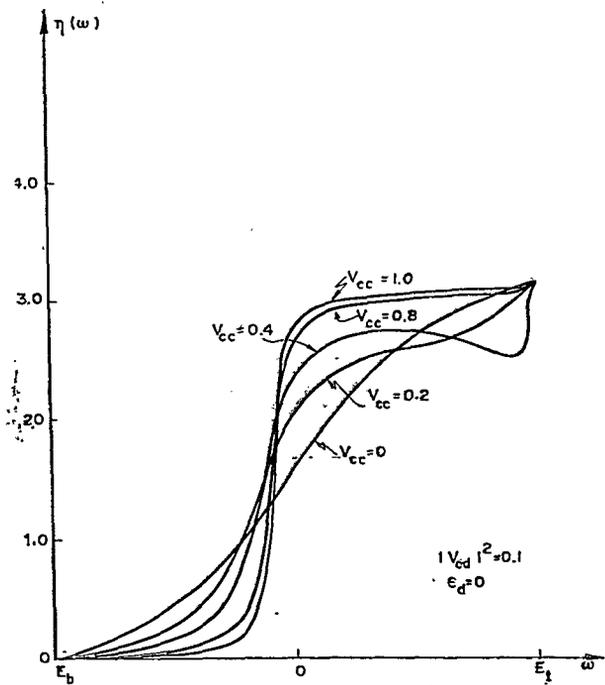


Fig. 3.4.1.1 - Défasagem $\eta(\omega)$ em função da energia ω para o modelo de bandas definido pela eq. (3.4.1.) e para diversos valores do potencial SK, V_{cc} , mantendo-se $\epsilon_d = 0$ e $|V_{cd}|^2 = 0.1$. Utiliza-se valores V_{cc} maiores e menores do que V_{cc}^{crit} .

alto da subbanda de condução. Estas defasagens são representadas graficamente para a seguinte escolha de parâmetros:

(i) O valor do termo de mistura $|V_{cd}|^2$ (considerando um parâmetro fenomenológico) utilizado na fig. 3.4.1.1 é $|V_{cd}|^2 = 0.1$;

(ii) A posição do estado ligado d , que pode variar entre os valores E_b e E_t ; $\bar{\epsilon}$ é fixado na origem (i.e., $\epsilon_d = 0$);

(iii) O potencial perturbativo de carga V_{cc} ; este é um potencial repulsivo, e analogamente a exaustiva discussão efetuada no capítulo 2 desta Tese, dois tipos de regimes podem ocorrer.

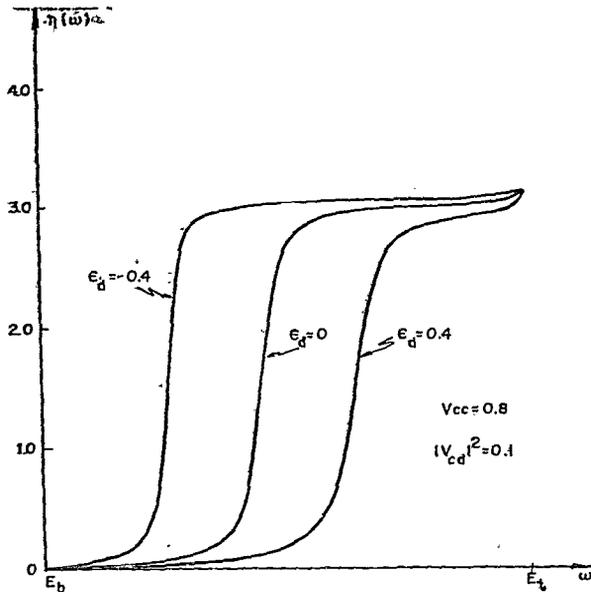
(a) Quando $V_{cc} < V_{cc}^{crit}$, $\left\{ V_{cc}^{crit} = \left[F_c^R(E_t) \right]^{-1} \right.$ sendo o potencial necessário para extrair um estado ligado acima do alto da subbanda $\left. \right\}$, observa-se um empilhamento de estados perto de E_t . Como já é sabido, para a forma de banda dada pela eq. (3.4.1), tem-se: $V_{cc}^{crit} = 0.667$.

(b) Depois que ocorre a saída de um estado ligado, o número de estados estendidos decresce e conseqüentemente a banda tipo Moriya que estava antes fortemente perturbada pelo potencial SK torna-se cada vez mais *constante* ("flat" band).

Na fig. 3.4.1.1 mostramos as defasagens para $\epsilon_d = 0$ e V_{cc} percorrendo os dois acima mencionados regimes. Quando $V_{cc} = 0$ obtêm-se, como seria de se esperar, o comportamento *simétrico* típico do clássico problema AM. Por sua vez, no caso de potenciais extremamente repulsivos ($V_{cc} = 0.8$ e $V_{cc} = 1.0$), observa-se o comportamento característico associado ao problema de uma impureza Friedel-Anderson, i.e., um rápido crescimento da defasagem $\eta(\omega)$ em torno da energia ϵ_d . Isto é facilmen

Fig. 3.4.1.2

Defasagem $\eta(\omega)$ em função da energia ω da banda s-p tipo Moriya para diversos valores da energia do nível atômico ϵ_d . O potencial de espalhamento SK é mantido fixo no valor $V_{cc} = 0.8 > V_{cc}^{crit}$.



te explicável,

já que a densidade de estados perturbada é agora pequena e quase constante.

A fim de ressaltar as consequências do regime de forte perturbação ($V_{cc} > V_{cc}^{crit}$), exibe-se na fig. 3.4.1.2 a defasagem $\eta(\omega)$ para vários valores possíveis de ϵ_d , mantendo-se $V_{cc} = 0.8$. O mesmo tipo de comportamento observado para $\epsilon_d = 0$ registra-se aqui para $\epsilon_d = -0.4$ e $\epsilon_d = 0.4$, se bem que observa-se uma tendência de diminuir a variação da inclinação de $\eta(\omega)$ quando ϵ_d dirige-se de E_b para E_t . Isto reflete os pequenos desvios de uma densidade de estado constante ("flat band") à la Anderson (78), daí acarretando uma variação de $\eta(\omega)$ crescentemente mais lenta com a energia.

Retornamos agora à fig. 3.4.1.1, a fim de discutir o regime de empilhamento de estados ($0 < V_{cc} < V_{cc}^{crit}$). Para

energias perto de E_t a defasagem $\eta(\omega)$, que nos casos anteriores (i.e., $V_{cc} = 0$ e $V_{cc} > v_{cc}^{crit}$) exibe um crescimento monotônico tendendo a π , *decrece* agora formando um pequeno poço para depois crescer rapidamente atingindo o valor π .

A origem deste comportamento *atípico* (e sua conexão com o problema SK) é discutido no que se segue. Na fig.3.4.1.3 mostramos gráficos de $\eta(\omega)$, para $V_{cc} = 0.4$ e para vários valores possíveis de ϵ_d .

Na fig. 3.4.1.3 representamos também a expressão $|V_{cd}|^2 F_{C,D}^R(\omega)$ em função da energia ω . Comparando este gráfico

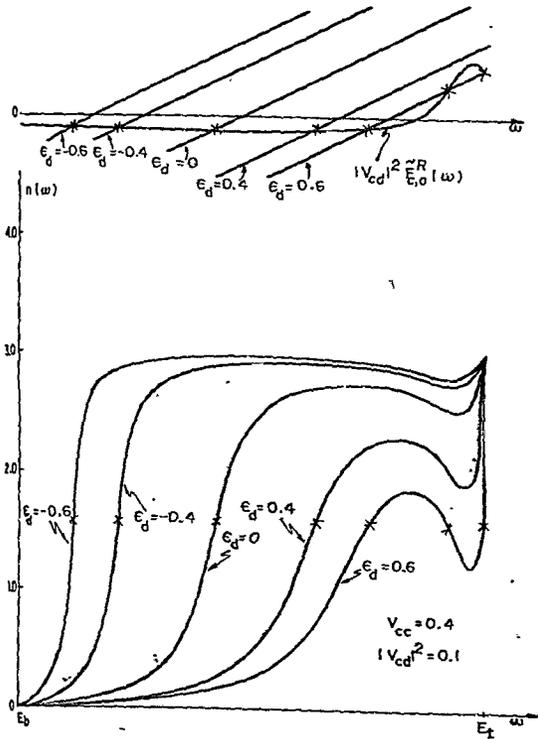


Fig. 3.4.1.3 - De
fasagem $\eta(\omega)$ em
função da energia
 ω da banda de con
dução s-p tipo Mo
riya (cf. equação
(3.4.1)) para di-
versos valores de
 ϵ_d mantendo-se
o potencial SK
com o valor fixo
 $V_{cc} = 0.4 < v_{cc}^{crit}$.

com o resultado do caso não-perturbativo ($V_{cc} = 0$) onde a transformada de Hilbert $F_C^R(\omega)$ de $\rho_C(\omega)$ [definida

via a eq. (3.4.1)] é perfeitamente simétrica e pequena, no caso em questão (grande empilhamento de estados perto de E_t) ela torna-se *altamente assimétrica* com grande valor positivo em torno do alto da banda).

Este efeito é típico para potenciais V_{CC} próximos da condição necessária para expelir um estado ligado de banda.

Diametralmente diferente é o regime de forte perturbação SK (cf. fig. 3.4.1.2): neste caso a transformada de Hilbert $\bar{F}_{C,O}^R(\omega)$, [cf. eq. (3.3.17b)] admite apenas pequenos valores (negativos e positivos) quando varia no intervalo $[E_b, E_t]$.

A fim de melhor compreender as causas do comportamento não-familiar de $\eta(\omega)$ neste regime analisamos o termo $X(\omega) = \omega - \epsilon_d - |V_{cd}|^2 \bar{F}_{C,O}^R(\omega)$ que aparece em denominador na definição de $\eta(\omega)$ [cf. eq. (3.3.23)]. Os zeros da função $X(\omega)$ fornecem as energias onde a defasagem passa pelo valor $\pi/2$. No alto da fig. 3.4.1.3 as retas $y(\omega) = \omega - \epsilon_d$ determinam as energias para as quais $\eta(\omega) = \pi/2$. Como ambos os gráficos desta figura estão representados na mesma escala, marcamos uma cruz nas curvas de defasagem $\eta(\omega)$ que correspondem às energias que a fazem passar por $\pi/2$. Dependendo dos valores de ϵ_d observa-se que a linha reta cruza com $|V_{cd}|^2 \bar{F}_{C,O}^R(\omega)$ uma ou três vezes e este último comportamento é que dá origem à anomalia observada em $\eta(\omega)$.

Ressaltemos que estes fortes desvios dos resultados habituais obtidos por AM são uma consequência direta das deformações da densidade de estados $\rho_C(\omega)$. No nosso exemplo, estas deformações são induzidas pelo espalhamento SK; no entanto, um

comportamento bastante semelhante ao acima discutido, seria observado num modelo de bandas exibindo um pico na região de energia em torno de E_t . Ademais, estes efeitos dependem fortemente do valor do parâmetro $|V_{cd}|^2$. De fato, se se reduz o valor de $|V_{cd}|^2$ a curva $|V_{cd}|^2 F_{C,0}^R(\omega)$ (cf. fig. 3.4.1.3) se reescala (ficando seu valor reduzido) na região de altas energias e estes efeitos não-familiares são *apagados*.

As figs. 3.4.1.4 e 3.4.1.5 descrevem a densidade de estados de condução local associada à ressonância d , $\rho_{d,0}(\omega)$, [cf. eq. (3.3.19.)], em função da energia para diferentes preenchimentos da banda de condução $s-p$, i.e., Z_h variando de 2 a 7. Tomamos para $|V_{cd}|^2$ os valores 0.05 (cf. fig. 3.4.1.4) e 0.1 (cf. fig. 3.4.1.5) respectivamente. Presumimos que a impureza de terra rara trivalente contribui com um elétron ao *espalhamento ressonante d*, à 1a AM, ($Z_{imp}^{(d)} = 1$), enquanto que os elétrons remanescentes da impureza são associados ao *espalhamento de carga* à 1a SK dos estados de condução $s-p$.

Em ambas figuras as cruzes correspondem aos valores da energia de Fermi associada a cada valor de Z_h . Estes resultados autoconsistentes (as cruzes indicadas nas curvas) são obtidos impondo na regra da soma de Friedel estendida [cf. eq. (3.2.7)] um número de ocupação de um elétron para o estado ressonante d .

Na fig. 3.4.1.4 a densidade de estados local $\rho_{d,0}(\omega)$ exibe apenas pequenas distorções. Por outro lado, na figura 3.4.1.5 observa-se fortes distorções na densidade de estados local $\rho_{d,0}(\omega)$ na região intermediária de preenchimento da banda de condução. Estas deformações estão estreitamente ligadas

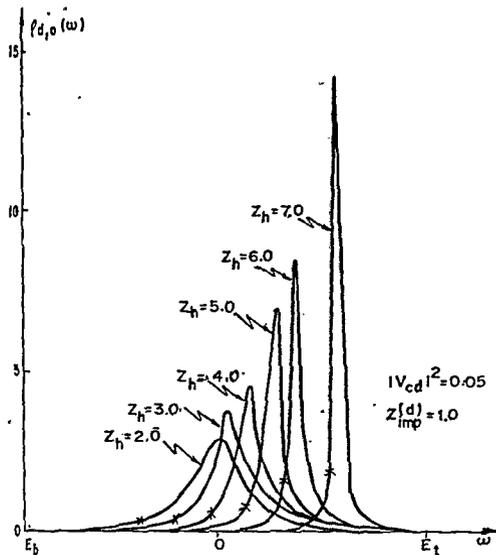
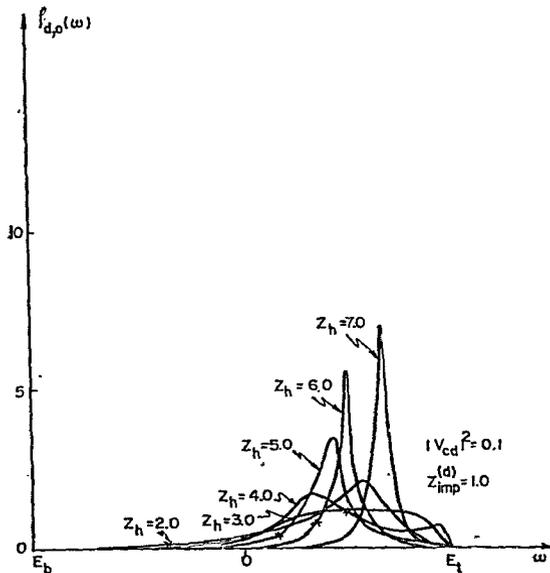


Fig. 3.4.1.4 - Densidade de estados da ressonância d no sítio da impureza em função da energia ω da banda $s-p$. Considera-se $|V_{cd}|^2 = 0.05$ e a densidade de estados local é obtida autoconsistentemente para preenchimentos de banda entre 2 e 7.

Fig. 3.4.1.5 - Densidade de estados local da ressonância d em função da energia ω da banda de condução, calculada autoconsistentemente para os diversos preenchimentos da banda $s-p$, (i.e., Z_h variando de 2 a 7). Considera-se $|V_{cd}|^2 = 0.1$.



à discussão do comportamento não-familiar verificado nas defasagens $\eta(\omega)$. Note-se que em $\eta(\omega)$ estão incluídas ambas as contribuições da ressonância d (d -"hump") e dos estados estendidos [cf. eq. (3.3.22)]. Das figs. 3.4.1.4 e 3.4.1.5 observa-se uma contribuição oriunda dos estados d (que é positiva) na região de alta energia da banda de condução. Portanto, a diferença $\frac{\partial \eta(\omega)}{\partial \omega} - \rho_{d,0}(\omega)$ fornece uma medida dos grandes desvios verificados com relação ao resultado do teorema de compensação de Anderson-Clogston (83) devido ao fato da densidade de estados de condução, fortemente deformada pelo potencial SK, estar longe de ser constante ("flat band") à λ Anderson.

A fig. 3.4.1.6 ilustra para $V_{CC} = 0.2$, as expressões (3.3.17a), (3.3.19) e (3.3.20) obtidas na Sec. 3.3, para as densidades de estado locais, a saber: a densidade de estados local SK (curva traço-ponto), a ressonância d (curva pontilhada) e a densidade local de estados de condução espalhadas à λ AM via o termo de hibridização $|V_{cd}|^2$. Observa-se claramente uma *depressão* na densidade de estados perturbada pelo potencial SK, reduzida pela hibridização AM: em particular, quando $\omega = \epsilon_d$ a densidade de estados local, $\tilde{\rho}_{c,0}(\omega)$, [cf. eq. (3.3.20)] se anula. A variação negativa associada a esta depressão pode em certas circunstâncias superar a variação positiva associada à densidade local da ressonância d e daí $\frac{\partial \eta(\omega)}{\partial \omega}$ torna-se negativo como se verifica nos gráficos da defasagem (cf. figuras 3.4.1.1 e 3.4.1.3).

As figs. 3.4.1.7 e 3.4.1.8 exibem os resultados obtidos para a resposta magnética local d - d , $\chi^{dd}(0)$, [cf. eq. (3.3.28c)] para os valores $|V_{cd}|^2 = 0.05$ e 0.1 , respectivamente. As li -

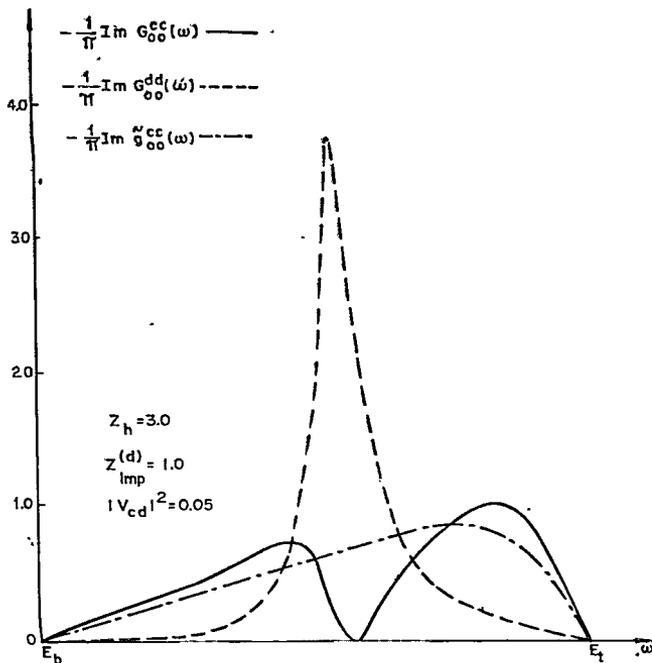


Fig. 3.4.1.6 - A curva traço-ponto mostra a densidade de estados local de uma subbanda de condução s - p perturbada pelo potencial SK. A curva pontilhada exibe a densidade de estados local da ressonância d enquanto que a curva em linha cheia representa a densidade de estados local da subbanda s - p em presença das perturbações simultâneas SK e AM. Estes resultados são obtidos para $Z_h = 3$ e $|V_{cd}|^2 = 0.05$.

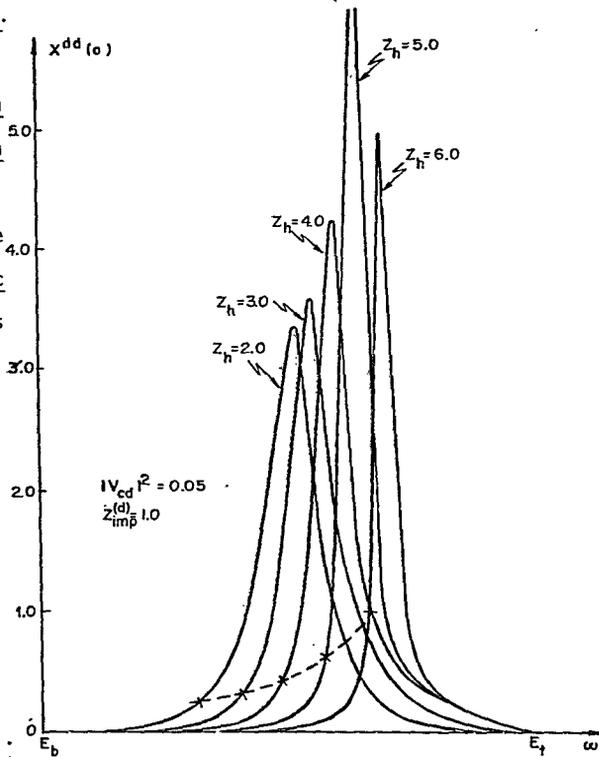
As pontilhadas unindo as cruzes indicam os valores autoconsistentes de $\chi^{dd}(0)$ para diversas matrizes s - p . Estas figuras mostram que $\chi^{dd}(0)$ possui essencialmente as mesmas características da densidade de estados locais da ressonância d tipo AM, i.e., uma assimetria na forma da resposta magnética local coerentemente com a deformação da ressonância d .

Um aspecto interessante revelado na fig. 3.4.1.8 diz

respeito a forte deformação na resposta magnética local, associada ao forte potencial de espalhamento SK. Na fig. 3.4.1.8, isto corresponde a $Z_h = 4.5$ e 6. Novamente este comportamento reflete uma característica do regime de empilhamento de estados no alto da banda de condução. De maneira análoga a discussão de $\rho_{d,0}(\omega)$ (cf. figs. 3.4.1.4 e 3.4.1.5) a redução do parâmetro $|V_{cd}|^2$ apaga estes efeitos, como pode ser observado na fig. 3.4.1.7.

As respostas magnéticas locais c-c e cruzada, $\chi^{cc}(0)$ e $\chi^{mix}(0)$ em função da energia ω estão representadas graficamente nas figs. 3.4.1.9 e 3.4.1.10, respectivamente. As

Fig. 3.4.1.7 - Suscetibilidade estática local d-d, $\chi_{dd}^{dd}(0)$, para $|V_{cd}|^2 = 0.05$, nas mesmas condições da fig. 3.4.1.



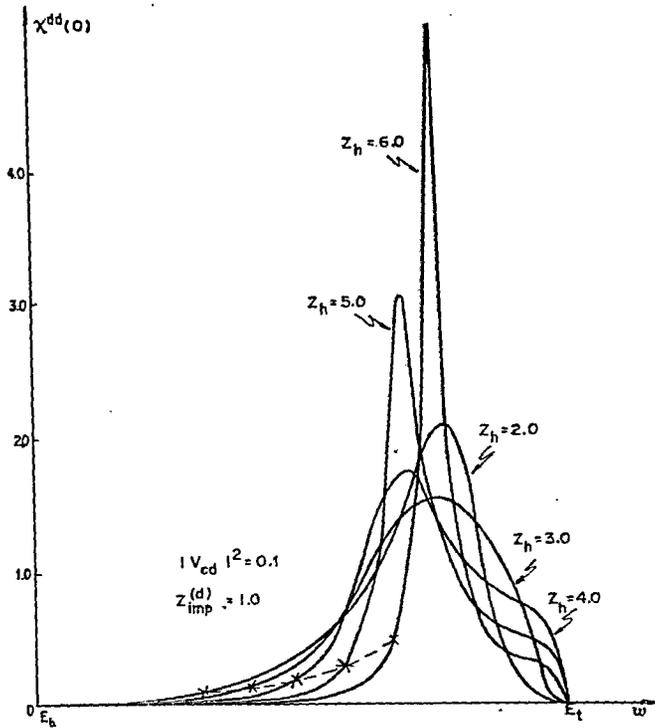


Fig.3.4.1.8 - Suscetibilidade magnética local d-d, $\chi^{dd}(0)$ para o modelo de bandas definido pela eq. (3.4.1) em função da energia ω . A curva pontilhada unindo as cruces das curvas cheias representa os valores autoconsistentes de $\chi^{dd}(0)$ para diversas matrizes s-p (Z_h entre 2 e 6). Considera-se $|V_{cd}|^2 = 0.1$.

Nestas pontilhadas unindo as cruces indicam os valores autoconsistentes destas respostas magnéticas locais para diversas matrizes (i.e., vários valores de Z_h). Em ambas as figuras toma-se $|V_{cd}|^2 = 0.05$.

Uma característica geral das curvas representando $\chi^{dd}(0)$ [cf. eq. (3.3.28a)], como se nota na fig. 3.4.1.9, é

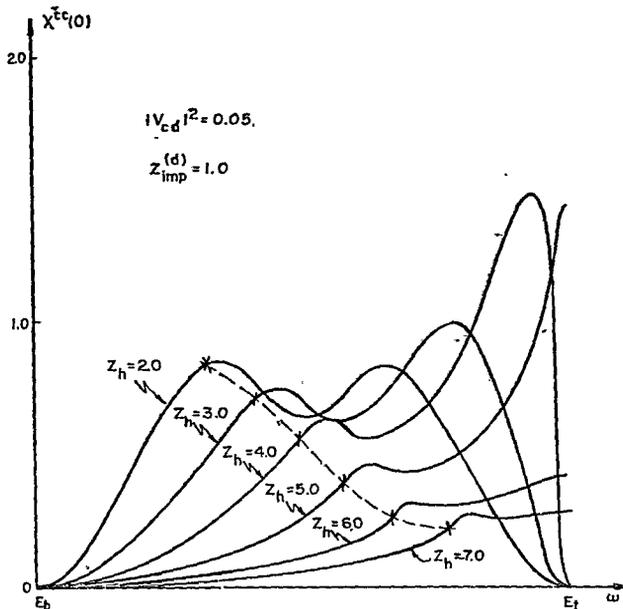


Fig.3.4.1.9 - Suscetibilidade magnética local $\chi^{cc}(0)$ em função da energia, para o modelo de bandas definido pela eq. (3.4.1). Toma-se $|V_{cd}|^2 = 0.05$ e os potenciais SK correspondentes aos diversos valores de Z_h são obtidos autoconsistentemente através da eq. (3.2.4). A curva pontilhada, obtida unindo-se as cruzes das curvas cheias, fornece os valores autoconsistentes de $\chi^{cc}(0)$ ao longo de uma série s-p.

a existência de uma *depressão* na resposta local c-c justamente em torno da região que corresponde ao *pico* da resposta local $\chi^{dd}(0)$ (cf. fig. 3.4.1.7) e um *empilhamento* fora desta região. Note-se que para $Z_h = 2$ o potencial SK se anula e obtém-se uma curva *simétrica* para $\chi^{cc}(0)$. (Neste caso nos defrontamos com o clássico problema AM). À medida que Z_h aumenta se acentua a *assimetria* de $\chi^{cc}(0)$, i.e., a *saliência* no alto da banda aumen

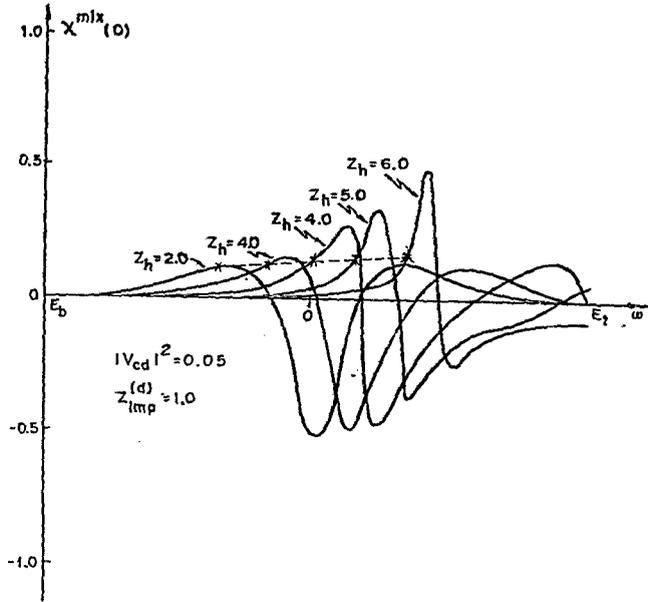


Fig. 3.4.1.10 ~ Suscetibilidade magnética cruzada $\chi^{mix}(0)$ em função da energia ω , usando o modelo de bandas Moriya [cf. eq. (3.4.1)] para os valores autoconsistentes de V_{cc} correspondentes a uma variação de Z_h de 2 a 6. Toma-se $|V_{cd}|^2 = 0.05$ e os valores autoconsistentes de $\chi^{mix}(0)$ são dados pela curva pontilhada.

ta em relação a correspondente região do baixo da banda, até atingir-se um regime de saturação da resposta magnética correspondendo às fortes perturbações SK que expõem um estado ligado da banda $s-p$.

Quando a suscetibilidade local cruzada $\chi^{mix}(0)$ [cf. eq. (3.3.28b)], observa-se uma troca de sinal correspondendo grosso modo à região da depressão de $\chi^{cc}(0)$ (ou ao pico de $\chi^{dd}(0)$). Ressaltamos porém que para o número de elétrons que pre

sumimos acomodar-se no estado ressonante d , os valores auto-consistentes obtidos para a resposta cruzada $\chi^{mix}(0)$ (curva em linha pontilhada) são sempre positivos ao longo da série $s-p$.

3.4.2 Campo Hiperfino de Autopolarização

Os resultados teóricos das contribuições de contacto e de caroço d [cf. eqs. (3.3.35) e (3.3.37)] ao campo hiperfino, envolvem os parâmetros de troca $J^{(\lambda)}$, os acoplamentos hiperfinos $A_{ef}(Z)$ e $A_{cp}^{(d)}$ e as respostas magnéticas locais $\chi^{\lambda\beta}(0)$.

Os mesmos comentários efetuados no cap. 2 desta Tese quanto às contribuições ao campo hiperfino no sítio da terra rara são pertinentes ao problema aqui discutido, i.e., o campo hiperfino total é dado pela soma de três termos: o campo de polarização de caroço f , o campo de autopolarização (objeto de nosso estudo) e o campo transferido.

Uma maneira de extrair de dados experimentais as contribuições relevantes que seriam comparáveis com as predições do modelo teórico aqui proposto é a seguinte. A contribuição do primeiro termo pode ser obtida através de experiências em matrizes isolantes. Por outro lado, considera-se pequenas quantidades de terras raras não-magnéticas (e.g., Lu) em ligas do tipo $(Lu_x R_{1-x})_y M_{1-y}$, onde R é a terra rara magnética (nível $4f$ incompleto) e M é a matriz $s-p$. Uma medida efetuada no sítio do Lu, fornece o campo hiperfino transferido, e consequentemente pode-se obter o campo hiperfino de autopolarização.

Presumimos neste capítulo o parâmetro $J^{(\lambda)}$ indepen -

dente de \underline{k} e \underline{q} , analogamente aos cálculos de campo hiperfino efetuados no capítulo anterior deste trabalho. Esta aproximação permite obter o campo de autopolarização em função de respostas magnéticas locais $\chi^{\lambda\beta}(0)$, as quais incorporam os efeitos de carga introduzidos pela impureza. De outro modo, se considerássemos os acoplamentos de troca de forma mais rigorosa, i.e., $J^{(\lambda)}(\underline{k}+\underline{q}, \underline{k})$ (cf. Sec. 2.2.1), nos defrontaríamos com respostas magnéticas do tipo $\chi^{\lambda\beta}(\underline{k}+\underline{q}, \underline{k})$ (cf. Sec. 2.2.2) as quais envolvem somas complicadas na zona de Brillouin. Note-se que mesmo no âmbito da aproximação de tornar $J^{(\lambda)}$ independente de \underline{k} e \underline{q} , o cálculo teórico do campo transferido seria extremamente complicado na medida que mesmo nesse caso ele envolve suscetibilidades magnéticas dependentes de \underline{k} e \underline{q} . Neste sentido, a sugestão experimental fornecida acima de estimar o campo transferido contornaria esta dificuldade computacional (já que tal tipo de cálculo não se enquadra no caráter qualitativo do trabalho que nos propomos aqui).

Quanto aos valores adotados para o parâmetro de troca $J^{(d)}$ e $J^{(c)}$, eles são extraídos de cálculos atômicos (29;31), e o valor absoluto da razão $J^{(d)}/J^{(c)}$ situa-se entre 1 e 2. Neste capítulo, contrariamente ao problema abordado no capítulo 2 desta Tese, considera-se o sinal de $J^{(d)}$ sendo sempre positivo. Isto deve-se a que não se espera que as matrizes metálicas *s-p* (ou *nôbres*, cf. cap. 5) dopadas com impurezas de terra rara possuam estados de caráter *d* nos sítios próximos vizinhos da impureza. Assim, fica inibida a possibilidade de haver uma interação de troca direta à la Heisenberg entre orbitais *d* e *f* próximos vizinhos (cf. a teoria apresentada no capít

tulo 6 desta Tese). No âmbito do modelo de oito subbandas idênticas $s-p$, o acoplamento de troca efetivo $J^{(c)}$ [analogamente à constante de contacto hiperfina efetiva $A_{ef}(Z)$ definida na eq. (3.3.38b)] é dada por: $J^{(c)} = J^{(s)} + 3J^{(p)}$. Pode-se, no entanto, especular da possibilidade de se obter, eventualmente, um valor negativo para $J^{(p)}$ via um mecanismo de troca direto tipo Heisenberg entre orbitais p e f próximos vizinhos. Assim, esta contribuição poderia superar a correspondente contribuição positiva da integral de troca, resultando assim um acoplamento de troca efetivo $J^{(c)} < 0$. Por isso, exibimos mais adiante, alguns resultados para o campo hiperfino, considerando a possibilidade de valores negativos para o acoplamento de troca $J^{(c)}$ (cf. fig. 3.4.2.2).

Por outro lado, os acoplamentos hiperfinos $A_{ef}(Z)$ e $A_{cp}^{(d)}$ podem ser estimados de uma maneira bastante *naïve* (18). Seguindo então a mesma filosofia do capítulo anterior, escrevemos as eqs. (3.3.35) e (3.3.37) de uma maneira um pouco diferente, com a finalidade de obter as contribuições de contacto e de polarização reduzida pelo caroço d ao campo de autopolarização em unidades de $J^{(c)} A_{ef}(Z) \langle S^z \rangle$. Deste modo, apenas razões do tipo $A_{cp}^{(d)} / A_{ef}(Z)$ e $J^{(d)} / J^{(c)}$ intervêm nas fórmulas finais que determinam o campo de autopolarização. Tem-se:

$$\frac{H_{hf}^{(c)}}{J^{(c)} A_{ef}(Z) \langle S^z \rangle} = \tilde{\chi}^{cc}(0) = \chi^{cc}(0) \left\{ 1 + 5 \frac{J^{(d)}}{J^{(c)}} \frac{\chi^{mix}(0)}{\chi^{cc}(0)} \right\} \quad (3.4.2.1)$$

$$\begin{aligned} \frac{H_{hf}^{(d)}}{J^{(c)} A_{ef}(Z) \langle S^Z \rangle} &= -5 \frac{A_{cp}^{(d)}}{A_{ef}(Z)} \frac{J^{(d)}}{J^{(c)}} \bar{\chi}^{dd}(0) = \\ &= -5 \frac{A_{cp}^{(d)}}{A_{ef}(Z)} \frac{J^{(d)}}{J^{(c)}} \chi^{dd}(0) \left\{ 1 + \frac{J^{(c)}}{J^{(d)}} \frac{\chi^{mix}(0)}{\chi^{dd}(0)} \right\}. \end{aligned} \quad (3.4.2.2)$$

Novamente, usamos as estimativas de Campbell (18) para núcleos de terra rara, procedendo de maneira absolutamente idêntica ao capítulo anterior, i.e., o valor de $A_{cp}^{(d)}$ utilizado é aquele apropriado a elementos $5d$ enquanto que toma-se para $A_{ef}(Z)$ o valor apropriado à terra rara específica da fórmula simples de Fermi-Segré. Como estamos principalmente voltados para as impurezas de Gd^{3+} (ou Eu^{2+}), da ref.(18) concluiu-se que $A_{cp}^{(d)}/A_{ef}(Z)$ deve admitir um valor em torno de 1/4. As dificuldades envolvendo estimativas das razões $J^{(d)}/J^{(c)}$ são de naturezas diferentes. Com efeito, como já mencionamos anteriormente, existem na literatura estimativas atômicas de $J^{(d)}$ e $J^{(c)}$ [e.g., cálculos tipo ondas planas ortogonalizadas (OPW), funções atômicas d , etc.] (29,30,31); por outro lado, cálculos em princípios das constantes hiperfinas envolvem métodos computacionais atômicos extremamente delicados. Daí, utilizamos o esquema de Campbell (18) e consideramos o produto $J^{(d)}/J^{(c)} A_{cp}^{(d)}/A_{ef}(Z)$ um parâmetro de nossa teoria, que é flexível e que pode variar para os casos em questão em torno das estimativas $A_{cp}^{(d)}/A_{ef}(Z) = 1/4$ (18) e $J^{(d)}/J^{(c)}=2$ (29,31). Quanto ao procedimento adotado nos cálculos autoconsistentes, relembramos novamente, que ele se baseia nas seguin

tes hipóteses: o problema de impureza SK fica definido pela diferença de carga $\Delta Z_C = Z_h - Z_{imp}^{(c)}$. Por sua vez o número $Z_{imp}^{(d)}$ para e.g., terras raras trivalentes especifica o número de elétrons que devem ser acomodados na ressonância d criada pelo espalhamento AM, $Z_{imp}^{(d)} = 3 - Z_{imp}^{(c)}$. Desde que a magnitude da perturbação SK nos estados de condução $s-p$ depende do valor que se toma para $Z_{imp}^{(c)}$, a deformação da ressonância tipo AM é uma função desta perturbação SK. Por outro lado, para um dado valor fixo de $Z_{imp}^{(c)}$, o qual determina a perturbação SK, a quantidade de estados d ocupados na ressonância d da AM depende fortemente do valor do parâmetro fenomenológico de mistura $|V_{cd}|^2$. Nos cálculos numéricos desenvolvidos neste capítulo consideramos $Z_{imp}^{(c)} = 2$, o que corresponde a adotar uma ocupação d igual a um elétron para uma terra rara trivalente (dado de entrada do problema). Esta escolha determina a perturbação SK para qual quer matriz $s-p$, e o papel da variação da ocupação do estado d ressonante em relação ao valor iônico (dado de entrada) é atribuído ao elemento de matriz $|V_{cd}|^2$. Assim, tendo em conta que as perturbações na banda $s-p$, induzidas pelo espalhamento SK, implicam num grande desvio dos resultados do teorema de compensação de Anderson-Clogston (83); para um dado $|V_{cd}|^2$, a ocupação de elétrons d na ressonância pode ser bastante diferente do dado de entrada, $Z_{imp}^{(d)} = 1$ (limite iônico). Em outras palavras, variando-se o valor de $|V_{cd}|^2$, induz-se para uma perturbação SK fixa, uma ocupação variável da ressonância d . Na fig. 3.4.2.1 representamos as contribuições parciais (de contacto e induzidas pelo carço d) ao campo hiperfino bem como o campo hiperfino total em função do preenchimento da banda

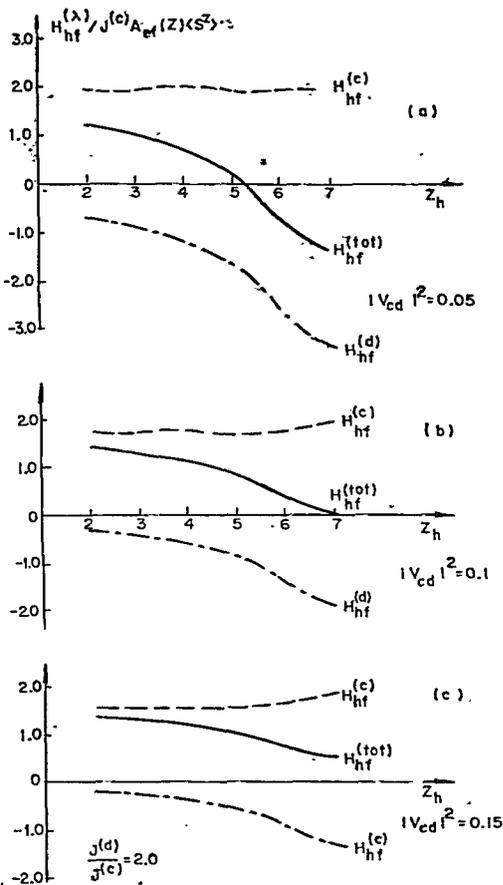


Fig. 3.4.2.1 - Campo hiperfino total, contribuição de contacto (curva pontilhada) e contribuição induzida pelo caroço d (curva traço-ponto) em unidades de $J^{(c)} A_{ef}(Z) \langle S^z \rangle$ em função do preenchimento da banda $s-p$ (Z_h varia de 2 a 7) toma-se $J^{(d)}/J^{(c)} = 2$ e $A_{cp}^{(d)}/A_{ef}(Z) = 1/4$. Os campos são obtidos em função de diversos valores de $|V_{cd}|^2$.

$s-p$ de condução. Estes campos são obtidos em função de diversos valores do parâmetro de mistura $|V_{cd}|^2$ enquanto que $A_{cp}^{(d)}/A_{ef}(Z)$ e $J^{(d)}/J^{(c)}$, ($J^{(c)} > 0$) são tomados respectivamente 1/4 e 2. Esta figura exhibe as principais tendências previstas pelo modelo. Para valores apropriados de $|V_{cd}|^2$, (que exerce o *controle* sobre o número de elétrons d acomodados na ressonância tipo AM), vê-se que o campo hiperfino total *pode*

trocar de sinal no fim da s\u00e9rie s-p. A raz\u00e3o disto \u00e9 que o n\u00famero de el\u00e9trons d crescente coloca o n\u00edvel de energia de Fermi numa regi\u00e3o da resson\u00e2ncia d de mais alta densidade de estados. Assim, a resposta magn\u00e9tica local *nua* $d-d$ tende a *aumentar* e, conseq\u00fcentemente, a contribui\u00e7\u00e3o de indu\u00e7\u00e3o pelo car\u00e3o d que \u00e9 negativa (para $J^{(c)} > 0$) torna-se dominante.

Na fig. 3.4.2.1 podemos acompanhar a tend\u00eancia da contribui\u00e7\u00e3o d tornar-se *mais negativa* com o aumento de $|V_{cd}|^2$. Para entender este fato relembramos que em todas as situa\u00e7\u00f5es a) - b) - c), o valor da impureza de carga $Z_{imp}^{(c)}$ criadora do espalhamento SK \u00e9 mantido constante, $Z_{imp}^{(c)} = 2$. Portanto, esta mudan\u00e7a deve ser atribuida ao par\u00e2metro $|V_{cd}|^2$. O mecanismo f\u00edsico por tr\u00e1s do acr\u00e9scimo da suscetibilidade local renormalizada $d-d$, $\bar{\chi}^{dd}(0)$ pode ser inferido via a determina\u00e7\u00e3o auto-consistente de $\chi^{dd}(0)$ nas curvas pontilhadas das figuras 3.4.1.7 e 3.4.1.8, para dois valores diferentes de $|V_{cd}|^2$. No entanto, como se pode perceber da eq. (3.4.2.3), a resposta local *nua* $\chi^{dd}(0)$ est\u00e1 multiplicada pelo fator $1 + J^{(c)}/J^{(d)}$ $\times \chi^{mix}(0)/\chi^{dd}(0)$.

Na fig. 3.4.1.10 v\u00ea-se que o valor autoconsistente calculado de $\chi^{mix}(0)$ \u00e9 sempre positivo. Verificamos numericamente que o valor autoconsistente de $\chi^{mix}(0)$ \u00e9 praticamente independente da escolha de $|V_{cd}|^2$. Portanto, dada uma raz\u00e3o positiva $J^{(d)}/J^{(c)}$, o fator $1 + J^{(c)}/J^{(d)} \times \chi^{mix}(0)/\chi^{dd}(0)$ de - cresce com $|V_{cd}|^2$ crescente. Constata-se numericamente, que a contribui\u00e7\u00e3o ao campo hiperfino [que \u00e9 proporcional a $\chi^{dd}(0)$], \u00e9 dominada pela resposta local *nua* $\chi^{dd}(0)$.

No que diz respeito \u00e0 contribui\u00e7\u00e3o de contacto ao

campo hiperfino: neste caso o sinal da razão $J^{(d)}/J^{(c)}$ é extremamente importante na discussão da variação da resposta magnética local. De fato, a fig. 3.4.1.9 mostra que o valor autoconsistente de $\chi^{cc}(0)$ decresce quando se passa do início ao fim da série *s-p*. Então, a razão $\chi^{mix}(0)/\chi^{cc}(0)$ cresce ao longo da série, compensando assim para $J^{(d)}/J^{(c)} > 0$ o decréscimo de $\chi^{cc}(0)$; desta maneira, o resultado final de $\bar{\chi}^{cc}(0)$ [cf. eq. (3.4.2.1)] torna-se aproximadamente constante, como se observa na fig. 3.4.2.1.

Portanto, o *caráter de troca de sinal* no campo total de autopolarização ao longo da série deve ser atribuído aos mecanismos competitivos que determinam o comportamento das contribuições de contacto e de caroço: o sinal negativo no fim da série reflete a dominância da contribuição *d* sobre a de contacto (condução). Neste aspecto, impurezas magnéticas de terra rara trivalentes diluídas em metais *s-p* de fim de série, podem exibir um comportamento semelhante àquele das mesmas impurezas em metais de transição, na medida que a contribuição proveniente da polarização induzida de caroço *d* pode dominar sobre a correspondente de contacto.

Verificamos numericamente a relevância da escolha do valor $J^{(d)}/J^{(c)}$ nos resultados finais expressos pelas eqs. (3.4.2.1) e (3.4.2.2): observa-se que devido a compensações relacionadas com as diversas respostas locais, a variação da razão $J^{(d)}/J^{(c)}$ entre 1 e 2, altera apenas ligeiramente os valores finais do campo hiperfino total, sem modificar essencialmente as *tendências* gerais previstas pelo modelo.

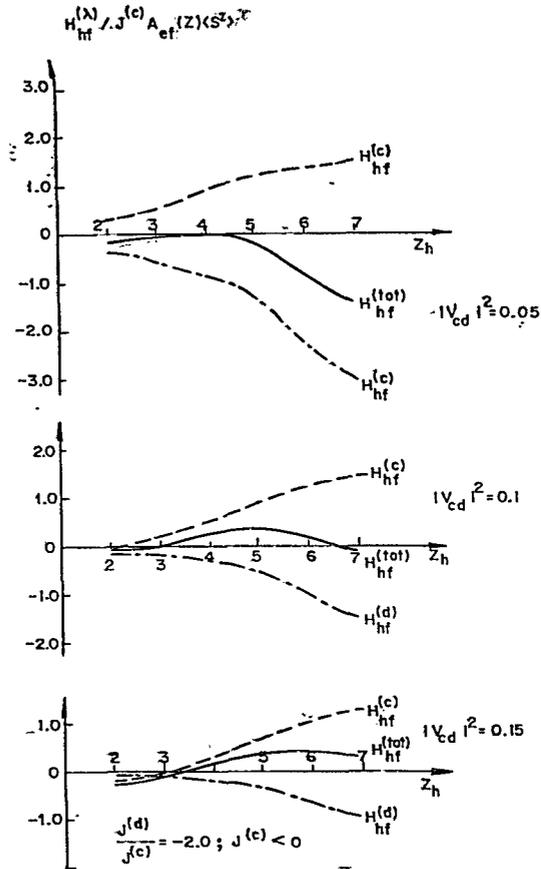
A fig. 3.4.2.2 mostra os resultados numéricos para

Fig. 3.4.2.2 - Cam
po hiperfino total,
contribuições de
contacto (linha
pontilhada) e de
caroço d (linha
traço-ponto) em
unidades de
 $J^{(c)} A_{ef}(Z) \langle S^z \rangle$
ao longo da sé -
rie $s-p$, para
 $J^{(c)} = 0$. Toma-se
 $|J^{(d)}/J^{(c)}| = 2$ e
 $A_{cp}^{(d)}/A_{ef}(Z) = 1/4$.
Os campos são obti-
dos para diversos
valores de $|V_{cd}|^2$.

o campo hiperfi-
no de autopola-
rização no caso
onde $J^{(d)}/J^{(c)} <$
 < 0 , o acopla-
mento $J^{(d)}$ sen-

do considerado positivo. Adota-se $|J^{(d)}/J^{(c)}| = 2$ e considera-
-se os mesmos três valores para o parâmetro $|V_{cd}|^2$ como no ca-
so exibido na fig. 3.4.2.1.

Comparando as figs. 3.4.2.1 e 3.4.2.2, nota-se que a
contribuição d ao campo não se altera sensivelmente. Isto deve-
-se a que a mudança de sinal associada ao fato da razão entre
os acoplamentos de troca $J^{(c)}/J^{(d)}$ ser agora negativa, é peque-



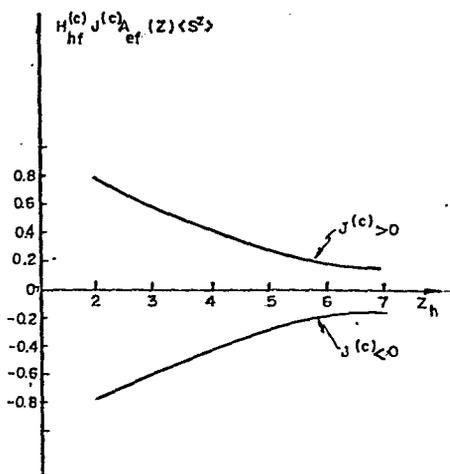


Fig. 3.4.2.3 - Campo hiperfino total de autopolarização em unidades de $J^{(c)}_{ef} \langle S^z \rangle$ ao longo da série *s-p* usando-se o modelo de bandas definido pela eq. (3.4.1), perturbado pelo potencial SK. Não aparece a ressonância \tilde{d} (caso de impureza Eu^{2+}). Considera-se valores positivos e negativos para o acoplamento de troca efetivo $J^{(c)}$.

são acima discutida que aparece na resposta local $\chi^{CC}(0)$ (cf. fig. 3.4.1.9) devida à hibridização tipo AM é irrelevante. De fato, a curva de $\chi^{CC}(0)$ em função da energia ω , exibe apenas o habitual decréscimo com o potencial repulsivo SK oriundo da diferença de carga $\Delta Z_c = Z_h - Z_{imp}^{(c)}$; o efeito de compensação induzido pela mistura $|V_{cd}|^2$ que ocorre no caso de terras raras trivalentes através do termo $5 J^{(d)}/J^{(c)} \chi^{mix}(0)/\chi^{CC}(0)$ [cf. eq. (3.4.2.2)] está neste caso ausente. Por conseguinte, o campo hiperfino total neste caso decresce (cresce) lentamente ao longo da série dependendo se $J^{(c)}$ é positivo (negativo). Este comportamento geral é exibido na fig. 3.4.2.3.

A análise desta figura nos leva a sugerir um teste experimental a respeito do sinal do acoplamento de troca $J^{(c)}$ em função do preenchimento da banda *s-p*, colocando-se impurezas de Eu^{2+} nestas matrizes. Com efeito, se $J^{(c)}$ trocasse de sinal ao longo da série *s-p*, a inclinação do campo hiperfino em função de Z_h deveria trocar de sinal.

Finalmente, o modelo aqui desenvolvido com relação às impurezas de Eu^{2+} poderia ser testado via medidas de transporte exibindo *espalhamento esquerdo*. Devido ao fato que Eu^{2+} é um íon tipo S e como o modelo prevê para o caso a ressonância d vazia, espera-se que ocorra um pequeno efeito de *espalhamento esquerdo* contrastando com o caso de impurezas de Gd^{3+} nas mesmas matrizes onde se prevê um apreciável efeito deste tipo.

3.5 COMENTÁRIOS FINAIS

Resumimos agora as principais idéias e resultados contidos neste capítulo.

(i) Sugerimos que uma impureza de terra rara em uma matriz metálica de caráter $s-p$ é a realização física de uma ressonância d ao tipo AM *sobre* um mar de elétrons de condução $s-p$ fortemente espalhados à $1a$ SK. Este problema deve ser confrontado com aquele abordado no capítulo 2 desta Tese onde estados de condução de caráter d estão presentes *ab initio* formando uma banda incompleta, independentemente da presença da impureza de terra rara. Dessa maneira, mantendo a mesma sonda de terra rara e passando de uma série de transição para uma correspondente $s-p$, se bem que se conserva a característica de forte perturbação de carga (potencial *repulsivo*) associada à impureza, efetua-se um *crossover* de um esquema de banda d perturbada para uma ressonância d à $1a$ AM. Convém adiantar que (cf. capítulo 5 desta Tese) que o caso da impureza de terra rara numa matriz nobre o potencial de carga é *atractivo*, se bem que os in

redientes físicos do problema são semelhantes aos tratados neste capítulo. É óbvio que em *todas* essas situações nos defrontamos com a realização física de potenciais de carga e de spin colapsando no mesmo sítio da matriz, i.e.; o caso limite do problema Blandin-Campbell (21,22) quando a separação entre a impureza portadora de spin e a impureza criadora do potencial de carga tende a zero.

(ii) Os efeitos peculiares associados ao forte espalhamento SK que modificam as defasagens ressonantes usuais $\eta(\omega)$ no problema AM são discutidos de uma maneira bastante detalhada na Seção 3.4.1. No entanto, aqueles efeitos seriam observados apenas para grandes preenchimentos da ressonância d . Daí, devido ao caráter geralmente trivalente das impurezas magnéticas de terra rara (e conseqüentemente a ocupação eletrônica do "hump" d na densidade de estados é muito pequena) espera-se que os resultados não-familiares discutidos na Seção 3.4.1 não sejam relevantes ao problema.

Um possível candidato para observar-se simultaneamente forte espalhamento nos elétrons de condução (que é de grande importância para fornecer um mecanismo de relaxação em experiências de RPE) e a formação da ressonância d sobre estes estados poderia ser o sistema de impurezas de Mn nas matrizes $s-p$ de Sn ou Sb. De fato, prevemos um forte potencial repulsivo agindo nos estados de condução $s-p$ nos sistemas diluídos MnSn ou MnSb. Por exemplo, $\Delta Z_C = 3$ para o caso da matriz ser o Sb; ademais, neste caso, a ressonância d seria ocupada por 5 elétrons d . Notemos também que, desde que estas matrizes (Sn,

Sb) situam-se no fim de uma s̄erie *s-p* (i.e., o n̄ivel de Fermi est̄a perto do alto da banda de conduç̄ao), espera-se que os efei-
tos dos resultados n̄o-familiares discutidos na Secç̄ao 3.4.1
seria, em princ̄ipio, detect̄aveis.

(iii) Quanto aos resultados mais estreitamente ligados ao cam-
po hiperfino de autopolarizaç̄ao, (cf. Sec. 3.4.2), ressalta -
mos novamente dois pontos, a saber:

- (a) Impurezas de Eu^{2+} em matrizes *s-p* poderiam constituir
uma ferramenta experimental a fim de investigar o sinal
e magnitude do acoplamento de troca $J^{(c)}$. Al̄em disso ,
estas impurezas poderiam tamb̄em fornecer um teste expe-
rimental das hip̄oteses formuladas neste cap̄itulo na cons-
truç̄ao do potencial SK.
- (b) Sugerimos que impurezas de Gd^{3+} em matrizes *s-p* produzi-
riam uma sistem̄atica troca de sinal no campo hiperfino
quando colocadas ao longo de uma tal s̄erie. Se esta pre-
vis̄ao for realmente verificada experimentalmente, a mag-
nitude do par̄ametro AM de mistura $|V_{cd}|^2$ seria o exem-
plo de um outro mecanismo f̄isico, juntamente com aque-
les devidos a Blandin-Campbell (21,22) e a Daniel-
-Friedel (26) respectivamente, que seriam fontes de sis-
tem̄atica troca de sinal em campos hiperfinos, envolven-
do no entanto, diferentes simetrias \bar{d} e *s-p*.

(iv) *Conex̄ao com poss̄iveis experīencias.*

Nas express̄oes gerais obtidas nas eqs. (3.4.2) e
(3.4.3), o campo hiperfino \bar{e} calculado em unidades de

$J^{(c)}_{ef}(Z) < S^2 >$, tal como no caso de matrizes de matrizes de transição (cf. capítulo 2). A fim de circunventar a estimativa numérica da quantidade $J^{(c)}_{ef}(Z)$ sugerimos a seguinte maneira de representar graficamente os resultados experimentais e confrontá-los subseqüentemente com nossas previsões teóricas, testando assim o modelo aqui proposto. Suponhamos obtido os resultados de $H_{hf}^{(tot)}$ ao longo de uma série de metais *s-p* com números Z_h . Escolhe-se uma matriz particular de número atômico Z_{ho} e representa-se graficamente a quantidade $H_{hf}^{(tot)}(Z_h) / H_{hf}^{(tot)}(Z_{ho})$ em função de Z_h . Obviamente esta curva passa pelo valor 1 quando $Z_h = Z_{ho}$. Os resultados teóricos representados das figs. 3.4.2. , 3.4.2. e 3.4.2. podem ser então correspondentemente normalizados e a comparação com os resultados experimentais depende apenas dos parâmetros $A_{cp}^{(d)} / A_{ef}(Z)$, $J^{(d)} / J^{(c)}$ (cf. discussão na Secção 3.4.2) e do elemento de matriz $|V_{cd}|^2$, para uma dada forma de banda *s-p*.

(v) Finalmente, as medidas de campo hiperfino sugeridas acima poderiam ser complementadas por outras técnicas experimentais, e.g., medidas de deslocamento isomérico obtidas via experiências de efeito Mössbauer ou medidas envolvendo a densidade de estados no nível de Fermi, por exemplo, calor específico eletrônico, resistividades residual (via impurezas não-magnéticas tais como La ou Lu) e de desordem de spin. Tais experiências, forneceriam novos testes e guias para a escolha dos parâmetros relevantes do modelo simples desenvolvido neste capítulo.

Em particular, desenvolvemos no próximo capítulo, um estudo teórico do comportamento do deslocamento isomérico no

âmbito do modelo aqui proposto.

Quanto ao estudo teôrico das grandezas acima mencionadas que dependem fundamentalmente da densidade de estados no nível de Fermi, tal estudo pode ser feito inspirado no formalismo apresentado na ref. (47), sendo objeto de um futuro projeto a ser por nós desenvolvido.

CAPÍTULO 4

SOBRE O DESLOCAMENTO ISOMÉRICO NO NÚCLEO DE IMPUREZAS DE TERRA RARA DILUIDAS EM METAIS *s-p*

Si les plats que je vous offre sont mal préparés, c'est moins la faute de mon cuisinier que celle de la chimie, qui est encore dans l'enfance.

(Anatole France, in La Rôtisserie de la Reine Pédauque).

4.1 INTRODUÇÃO

A interpretação teórica dos resultados experimentais de deslocamentos isoméricos (DI) em metais, é um problema muito complexo. Nos últimos anos vários estudos experimentais bem como algumas formulações teóricas, tem aparecido na literatura associada à espectroscopia Mössbauer.

O primeiro estudo sistemático foi efetuado por Qaim (84) e se refere ao DI do Fe em quase todas às matrizes de transição e nobres. Estes resultados foram complementados por Kálvius e colaboradores (85) os quais estenderam as observações de Qaim para outras sondas Mössbauer, e.g., Pt, Ir, Au. O objetivo destes trabalhos foi o de investigar sistematicamente, por exemplo, o efeito de período, estudando o *cross-over* de uma série 3d para uma correspondente 5d.

Contrastando com as investigações experimentais, a situação teórica do problema está numa fase muito mais preliminar. Alguns modelos teóricos (86,87) foram invocados a fim de explicar as tendências gerais observadas experimentalmente. No entanto, um cálculo teórico de *primeiros princípios* até o momento não foi efetuado. Uma das dificuldades subjacentes, mesmo dispondo de cálculos de banda *ab initio*, está ligada à contribuição das camadas internas ("inner shells") à amplitude total no núcleo da sonda. De fato, mesmo se limitando a metais puros, as funções de onda das camadas internas exibem desvios com respeito àquelas correspondentes ao *átomo livre* (constituente do metal), como pode ser detectado, e.g., via experiências de conversão interna. No entanto, cálculos autoconsistentes para sólidos, envolvendo os estados do caroço são extremamente complicados, em particular devido à dificuldade da *escolha* do potencial cristalino.

No caso de ligas metálicas, diluídas ou concentradas, estas dificuldades se ampliam devido a que tem-se agora um problema suplementar, i.e., a descrição apropriada do problema de espalhamento associado às impurezas.

Tendo em vista as dificuldades acima mencionadas que se apresentam num cálculo teórico em *primeiros princípios* do DI, adotamos aqui um ponto de vista mais simples para discutir este problema. A filosofia do tratamento exibido neste capítulo consiste em separar o cálculo da densidade eletrônica total no núcleo Mössbauer em *duas etapas*, da seguinte maneira:

(i) Supomos que estamos tratando com uma impureza diluída numa matriz metálica; resolve-se, inicialmente, o problema de es

palhamento associado à impureza com base no que se presume ser uma boa descrição da estrutura de bandas da matriz e dos parâmetros que descrevem os efeitos da impureza. Como já mencionamos nos capítulos anteriores, tratamentos cada vez mais sofisticados deste problema tem aparecido na literatura (48,74). A solução do problema da impureza fornece uma estimativa dos *números de ocupação* (orbitais de valência) *do átomo de impureza* onde o DI é medido.

(ii) Na sua segunda etapa, que pode ser descrita como um problema de física atômica, utiliza-se os números de ocupação no sítio da impureza obtidos da solução do problema de espalhamento a fim de definir a *configuração eletrônica* do átomo de impureza. Efetua-se um cálculo de campo autoconsistente (SCF) (88) para o átomo Mössbauer com esta configuração eletrônica obtendo-se assim a densidade eletrônica total no núcleo da impureza. Sob este aspecto, o átomo de impureza (sonda Mössbauer) se comporta como um *átomo isolado* com número de ocupação dos elétrons das camadas externas determinado através da solução do problema de espalhamento (que constitui a primeira etapa da formulação do problema).

Ressaltamos que esta separação do cálculo do DI em duas etapas distintas é, de partida, uma *aproximação*, já que a função de onda do *átomo livre* obtida para a impureza não coincide necessariamente com a correspondente a do mesmo átomo embebido na liga. No entanto, alguns resultados anteriores obtidos para metais puros, utilizando cálculos baseados no método das ondas planas aumentadas (APW) (89), mostram que as de -

formações das funções de onda do metal em relação às correspondentes funções de onda atômicas ocorrem principalmente na cauda das funções de onda. Pode-se então, esperar que a aproximação de partida que efetuamos na abordagem do problema do DI não seria tão drástica para as quantidades calculadas sobre o núcleo do átomo.

Este capítulo tem por objetivo aplicar as idéias acima delineadas na discussão do caso de impurezas de terra rara em metais *s-p*, restringindo-nos basicamente a impurezas de Gd^{3+} . A motivação de tal estudo é o de complementar o capítulo anterior desta Tese. Com efeito, naquele capítulo mostra-se que é possível descrever qualitativamente o comportamento esperado do campo hiperfino de autopolarização ao longo da série *s-p* em função de poucos parâmetros, essencialmente: o termo de mistura tipo Anderson $|V_{cd}|^2$ e o nível de Fermi da matriz metálica (i.e., o preenchimento da banda de condução *s-p*). Desse modo, um procedimento que permite estimar simultaneamente as tendências do campo hiperfino e do deslocamento isomérico em função dos parâmetros do mesmo modelo, possibilita testar:

- (i) as hipóteses sobre as quais o modelo se baseia;
- (ii) as estimativas dos valores adotados para os parâmetros nas aplicações numéricas.

Deve-se notar que contrariamente ao problema do campo hiperfino, os elétrons *f* da terra rara não participam da primeira etapa do cálculo do DI. De fato, no cálculo do campo de autopolarização os elétrons *4f* da terra rara criam um campo magnético efetivo local de troca, o qual age sobre os estados

de banda $s-p$ e sobre a ressonância d introduzida pela impureza, polarizando-os. Neste capítulo, os estados (orbitais) f são levados em conta apenas no cálculo atômico que corresponde à segunda etapa do problema. Como os campos de troca f atuam, na aproximação de Born, com sinais opostos para spins opostos, o número de elétrons no cálculo atômico é independente dos campos de troca, logo o problema do DI é independente de spin.

O roteiro deste capítulo é o seguinte: na Secção 4.2 faz-se uma descrição sumária do modelo, já discutido detalhadamente no capítulo anterior, ressaltando os pontos básicos para o cálculo do DI. A Secção 4.3 contém um breve delineamento do cálculo atômico SCF (88). Os resultados numéricos são exibidos na Secção 4.4, enquanto que a Secção 4.5 é consagrada a comentários finais.

4.2 DESCRIÇÃO SUMÁRIA DO MODELO

A fim de delinear a *primeira etapa* do cálculo, cuja filosofia geral é discutida na Secção 4.1, recordamos aqui os principais aspectos do modelo que interessam ao problema do DI.

O objetivo desta Secção é de tornar este capítulo razoavelmente autoconsistente; os detalhes do modelo, tratamento matemático, etc., são amplamente discutidos nas Secções 3.2 e 3.3 deste trabalho.

O metal $s-p$, é descrito via oito subbandas de condução idênticas. O elemento de matriz da função de Green $g_{ij}^{CC}(\omega)$

que descreve uma subbanda \bar{e} é dado por:

$$g_{ij}^{cc}(\omega) = \sum_{\underline{k}} \frac{e^{i\underline{k} \cdot (\underline{R}_i - \underline{R}_j)}}{\omega - \epsilon_{\underline{k}}} \quad (4.2.1a)$$

A impureza de terra rara (Gd^{3+}), no que diz respeito ao potencial independente de spin a ela associado, atua de duas maneiras diferentes:

(i) como fonte de espalhamento dos estados de condução via um potencial localizado de carga tipo SK;

(ii) extraíndo um estado *atômico d* (da banda *d* cheia do metal *s-p*), ao qual corresponde o elemento de matriz da função de Green

$$g_{ij}^{dd}(\omega) = \frac{\delta_{ij} \delta_{i0}}{\omega - \epsilon_d} \quad (4.2.1b)$$

onde coerentemente com as Secções 3.2 e 3.3 despreza-se a contribuição do termo Coulombiano $U_{dd} n_{\uparrow}^{(d)} n_{\downarrow}^{(d)}$ associado ao estado *do atômico d*. Este estado ligado virtual colapsa com os estados estendidos de banda criando uma ressonância *d* tipo AM.

Do ponto de vista formal, estes efeitos são descritos pelo par de equações de Dyson (em notação matricial)

$$\bar{\bar{g}} = \bar{g} + \bar{g} \bar{V}^{(SK)} \bar{g} \quad (4.2.2a)$$

$$\hat{\bar{G}} = \bar{\bar{g}} + \bar{\hat{g}} \bar{V}^{(AM)} \hat{\bar{G}} \quad (4.2.2b)$$

onde $\widehat{V}^{(SK)}$ denota o potencial localizado de espalhamento associado ao problema SK ($\langle oc | \widehat{V}^{(SK)} | oc \rangle = V_{cc}$) enquanto que $\widehat{V}^{(AM)}$ representa a matriz de hibridização misturando os estados $s-p$ e os estados tipo AM no "hump" d ($\langle oc | \widehat{V}^{(AM)} | od \rangle = V_{cd}$). Lembremos que V_{cc} é obtido via a clássica Regra de Soma de Friedel

$$\Delta Z_c = \frac{8}{\pi} \arctg \frac{\pi V_{cc} \rho_c(\epsilon_F)}{1 - V_{cc} F_c^R(\epsilon_F)}, \quad (4.2.3a)$$

onde

$$\Delta Z_c = Z_h - Z_{imp}^{(c)}, \quad (4.2.3b)$$

com $Z_{imp}^{(c)}$ e Z_h representando respectivamente o número de elétrons $s-p$ da terra rara e o número de elétrons $s-p$ da matriz. (No caso de terras raras trivalentes tais como Gd, $Z_{imp}^{(c)} = 2$). Na eq. (4.2.3a), $\rho_c(\epsilon_F)$ e $F_c^R(\epsilon_F)$ são, respectivamente a densidade de estados de condução da matriz metálica pura e sua correspondente transformada de Hilbert no nível de Fermi dos estados de condução. Por sua vez, a eq. (4.2.2b) definindo o espalhamento tipo AM sobre estados $s-p$ fortemente perturbados à la SK, envolve a determinação da posição de ϵ_d em relação ao nível de Fermi da matriz. Isto é obtido [cf. eq. (3.2.7)] via a Regra de Soma de Friedel estendida

$$\Delta Z_d = Z_{imp}^{(d)} = 1 = \frac{10}{\pi} \arctg \frac{\pi |V_{cd}|^2 \bar{\rho}_{c,o}(\epsilon_F)}{\epsilon_F - \epsilon_d - |V_{cd}|^2 F_{c,o}^R(\epsilon_F)}, \quad (4.2.4)$$

onde $\bar{\rho}_{c,0}(\epsilon_F)$ e $\bar{F}_{c,0}^R(\epsilon_F)$ são, respectivamente, a densidade de estados local SK e sua correspondente transformada de Hilbert no nível de Fermi: [cf. eqs. (3.3.17a) e (3.3.17b)]

$$\bar{\rho}_{c,0}(\epsilon_F) = \frac{\rho_c(\epsilon_F)}{\left[1 - v_{cc} F_c^R(\epsilon_F)\right]^2 + \left[\pi v_{cc} \rho_c(\epsilon_F)\right]^2} \quad (4.2.5a)$$

e

$$\bar{F}_{c,0}^R(\epsilon_F) = \frac{F_c^R(\epsilon_F) \left[1 - v_{cc} F_c^R(\epsilon_F)\right] - \pi^2 v_{cc} \rho_c^2(\epsilon_F)}{\left[1 - v_{cc} F_c^R(\epsilon_F)\right]^2 + \left[\pi v_{cc} \rho_c(\epsilon_F)\right]^2}, \quad (4.2.5b)$$

e $|v_{cd}|^2$ é o parâmetro fenomenológico de mistura à 2a AM.

A solução completa do par de equações de Dyson (4.2.2) nos fornece os elementos de matriz da função de Green $G_{00}^{dd}(\omega)$ e $G_{00}^{cc}(\omega)$. Uma vez calculados esses elementos de matriz, seguem-se as densidades locais totais via $-\frac{1}{\pi} \text{Im } G_{00}^{dd}(\omega)$ e $-\frac{1}{\pi} \text{Im } G_{00}^{cc}(\omega)$ (cf. fig. 3.4.1.6).

Logo, os números de ocupação do sítio da impureza são obtidos integrando-se as densidades de estado locais até o nível de Fermi. Tem-se:

(i) A contribuição total devida à ressonância d

$$n_d = 10 \int_{E_b}^{\epsilon_F} \frac{|v_{cd}|^2 \bar{\rho}_{c,0}(\omega) d\omega}{\left[\omega - \epsilon_d - |v_{cd}|^2 \bar{F}_{c,0}^R(\omega)\right]^2 + \left[\pi |v_{cd}|^2 \bar{\rho}_{c,0}(\omega)\right]^2} \quad (4.2.6a)$$

(onde E_b é o baixo da banda de indução $s-p$ e o fator 10 leva em conta a degenerescência da ressonância d);

(ii) A contribuição puramente SK aos estados de condução $s-p$

$$n_c^{(SK)} = 8 \int_{E_b}^{E_F} \bar{\rho}_{c,o}(\omega) d\omega \quad (4.2.6b)$$

(onde o fator 8 incorpora a degenerescência dos estados de condução $s-p$, na aproximação de subbandas idênticas);

(iii) A contribuição tipo AM aos estados de condução $s-p$ (já perturbados pelo potencial SK):

$$n_c^{(AM)} = 10 \int_{E_b}^{E_F} \frac{(\omega - \epsilon_d)^2 \bar{\rho}_{c,o}(\omega) d\omega}{\left[(\omega - \epsilon_d)^2 |V_{cd}|^2 F_{c,o}^R(\omega) \right]^2 + \left[\pi |V_{cd}|^2 \bar{\rho}_{c,o}(\omega) \right]^2} \quad (4.2.6c)$$

A contribuição *total* dos elétrons de condução $s-p$ no sítio da impureza é dada por:

$$n_c = n_c^{(SK)} + n_c^{(AM)} \quad (4.2.7a)$$

Usando a hipótese de oito subbandas idênticas no âmbito do modelo de Campbell (18), obtêm-se para os números de ocupação s e p no sítio da impureza de terra rara

$$n_s = \frac{1}{4} n_c \quad (4.2.7b)$$

e

$$n_p = \frac{3}{4} n_c \quad (4.2.7c)$$

Consequentemente, a configuração dos orbitais externos do *átomo livre* da terra rara, onde se efetua o cálculo atômico SCF, é definida pelos números de ocupação n_s , n_p , n_d , dados pelas eqs. (4.2.6) e (4.2.7). Convém ressaltar que a formulação aqui apresentada, que corresponde à primeira etapa do cálculo do DI, baseia-se *exatamente* nas mesmas hipóteses efetuadas no cálculo do campo hiperfino de autopolarização. Na realidade, ambos os problemas envolvem duas etapas de cálculo, no entanto, no caso do campo hiperfino, ao invés de calcular as constantes hiperfinas de contacto e induzidas pelo caroço via um cálculo tipo *átomo livre*, preferimos usar as estimativas *à la* Campbell (18) desses acoplamentos hiperfinos. Neste caso, embora várias aproximações são efetuadas (cf. Sec. 4.3), utilizamos um tratamento mais *ab initio* na segunda etapa do cálculo do DI.

De qualquer maneira, em ambos os problemas utilizamos os mesmos ingredientes físicos, o que possibilita testar as hipóteses básicas subjacentes do modelo.

4.3 O CÁLCULO ATÔMICO

Uma vez obtidas, a partir da solução autoconsistente do problema de espalhamento, as ocupações eletrônicas n_s , n_p e n_d delinhamos nesta subsecção o procedimento para o cálculo

atômico da densidade eletrônica total no núcleo da impureza de terra rara. Utiliza-se o método autoconsistente Hartree-Fock não relativístico. Este método é aplicado usando-se a aproximação do potencial $X\alpha$ de Slater como discutido por exemplo na ref. (88). Na aproximação não-relativística apenas elétrons de caráter s possuem funções de onda não nulas na origem (núcleo da terra rara). Adota-se o valor 2/3 para o parâmetro α do potencial de Slater (90). Ademais, o processo computacional não utiliza nenhum corte ("cut off") do tipo Latter (91) para o potencial, i.e., o potencial se estende para grandes distâncias radiais.

No âmbito da aproximação não-relativística para o cálculo atômico, a amplitude total s , $|\psi_s(0)|_{\text{total}}^2$ no núcleo do átomo de Gd é dada por

$$|\psi_s(0)|_{\text{total}}^2 = \sum_{n_s} N_{n_s} |\phi_{n_s}(0)|^2 \quad (4.3.1)$$

onde $|\phi_{n_s}(0)|^2$ é a amplitude no núcleo da sonda de Gd das funções de onda atômicas n_s . Os números de ocupação N_{n_s} são tomados da seguinte maneira. Para $n = 1, 2, \dots, 5$, tem-se $N_{n_s} = 2$, refletindo desta maneira a dupla ocupação dos estados internos. Para $n = 6$, i.e., estados de condução externos tipo s , N_{6s} é obtido através da eq. (4.2.7b).

Além da eq. (4.3.1) onde se usa o valor de n_s os dados de entrada extraídos da solução do problema de espalhamento (cf. Sec. 4.2) são assim utilizados. Separa-se as camadas internas ("inner shell states") que aparecem com números de ocupação $2(2\ell+1)$. No nosso caso, as camadas externas ("outer

shell states") são 6s, 6p e 5d, cujas ocupações são precisamente aquelas fornecidas pelo cálculo do problema de impureza [cf. eqs. (4.2.7a) , (4.2.7b) e (4.2.7c)].

Na construção do potencial χ_α ,

$$V_{\chi_\alpha}(r) = - 6\alpha \left[\frac{3\rho(r)}{8\pi} \right]^{1/3} , \quad (4.3.2)$$

a densidade eletrônica é obtida via

$$\rho(r) = \sum_{\substack{\text{camadas} \\ \text{internas} \\ n, \ell}} 2(2\ell+1) |\phi_{n\ell}(r)|^2 + n_d |\phi_{5d}(r)|^2 + n_s |\phi_{6s}(r)|^2 + n_p |\phi_{6p}(r)|^2 \quad (4.3.3)$$

onde n_d , n_s e n_p são mantidos fixos na determinação autoconsistente das funções de onda. Uma vez atingido o valor autoconsistente, determina-se as funções de onda $\phi_{ns}(0)$ através de uma extrapolação das funções de onda radiais $\phi_{ns}(r)$ para $r=0$.

Notemos que a utilização de funções de onda atômicas não-relativísticas, é passível de crítica, na medida em que os átomos de interesse (e.g., Gd) são pesados. No entanto, resultados anteriores mostram que o uso de funções de onda atômicas não-relativísticas no cálculo de diferenças $|\psi_s(0)|_{\text{total}}^2$ para outro átomo pesado, como o Ir, desde que renormalizados pelo fator de correção de Shirley(92), difere apenas em torno de 15% do cálculo das mesmas diferenças usando-se um cálculo Hartree-Fock relativístico(93). Acreditamos que um erro desta or-

dem é irrelevante quando confrontadas com todas as simplificações associadas à formulação do problema de impureza (discutidas *pari passu* nas Secs. 3.2 - 3.3 e resumidas na Sec. 4.2).

4.4 RESULTADOS NUMÉRICOS

Apresentamos nesta Secção, os resultados numéricos obtidos no cálculo do DI no âmbito do tratamento adotado neste capítulo, i.e., um problema de espalhamento devido a uma impureza de carga seguido de um problema de física atômica.

A fim de ressaltar este caráter de duas etapas do cálculo, dividimos esta Secção em duas partes distintas: resultados da solução autoconsistente e resultados do aspecto atômico do problema.

4.4.1 Números de Ocupação no Sítio da Impureza

O procedimento do cálculo numérico autoconsistente que determina: (i) a posição ϵ_d da ressonância d à $1a$ AM em relação à energia de Fermi que caracteriza a matriz pura $s-p$; (ii) o potencial autoconsistente tipo SK, V_{cc} , bem como (iii) o comportamento das densidades de estado locais, são exhaustivamente discutidos na Secção 3.4 desta Tese.

Relembramos mais uma vez que o modelo de densidade de estados de condução $s-p$ aqui adotado para os cálculos numéricos [cf. eq. (3.4.1)] bem como a ocupação do estado ligado virtual, $Z_{imp}^{(d)} = 1$, (cf. Sec. 3.2) são os mesmos daqueles

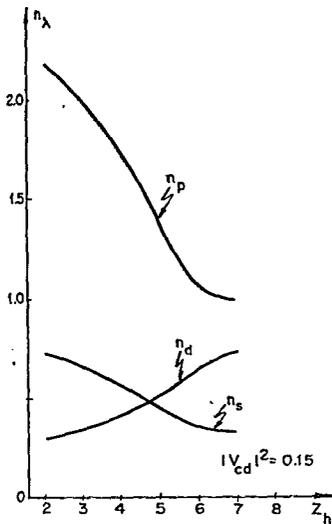
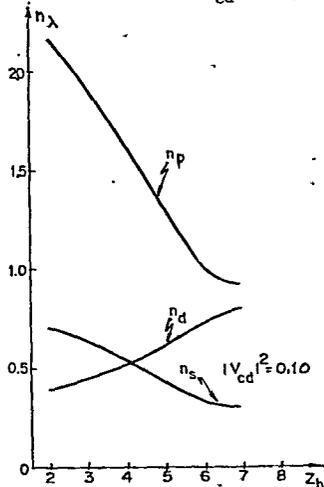


Fig. 4.4.1.1 - Números de ocupação totais n_s, n_p, n_d no sítio da impureza em função do preenchimento da banda $s-p$ da matriz, $|V_{cd}|^2 = 0.15$.



usados no capítulo 3 desta Tese.

As figs. 4.4.1.1 , 4.4.1.2 e 4.4.1.3 mostram os números de ocupação n_d, n_s e n_p [cf. eqs. (4.2.6) e (4.2.7)] na origem (sítio do Gd), em função do preenchimento da banda $s-p$, para diferentes valores de $|V_{cd}|^2$. Concomitantemente, a Tabela 4.4.1 complementa estas figuras na medida que ela exhibe os números de ocupação associados ao espalhamento SK [cf. eq. (4.2.6b)] que contribuem aos números de ocupação s e p , bem como mostra os números de ocupação originados da ressonância tipo AM.

Se bem que apenas interessam ao cálculo do DI os números de ocupação totais n_s, n_p, n_d , esta Tabela é útil a fim de ressaltar as contribuições *isoladas* provenientes dos espalhamentos SK e

Fig. 4.4.1.2 - Números de ocupação totais n_s, n_p, n_d no sítio da impureza em função de Z_h ; $|V_{cd}|^2 = 0.10$.

Z_h	$ V_{cd} ^2=0.05$		$ V_{cd} ^2=0.1$		$ V_{cd} ^2=0.15$		
	n_c (SK)	n_d	n_c (AM)	n_d	n_c (AM)	n_d	n_c (AM)
2	2.0	0.530	0.656	0.376	0.821	0.293	0.905
3	1.795	0.582	0.594	0.434	0.764	0.349	0.856
4	1.487	0.644	0.517	0.505	0.687	0.419	0.786
5	1.155	0.726	0.419	0.602	0.582	0.519	0.683
6	0.871	0.818	0.314	0.718	0.461	0.646	0.560
7	0.798	0.881	0.276	0.800	0.418	0.739	0.521

Tabela 4.4.1 - Números de ocupação no sítio da impureza devido ao espalhamento SK e à ressonância \tilde{d} tipo AM para diversos valores de $|V_{cd}|^2$ ao longo da série s-p.

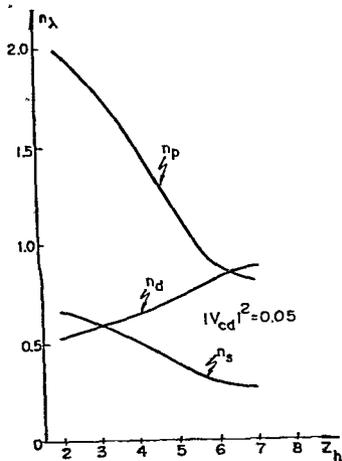


Fig. 4.4.1.3 - Números de ocupação totais n_s, n_p e n_d no sítio da impureza em função de Z_h ; $|V_{cd}|^2 = 0.05$.

AM respectivamente. A contribuição SK exibe, como seria natural, um decréscimo monotônico para valores crescentes de Z_h já que a diferença de carga ΔZ_C cresce ao longo da série s-p.

As ocupações associadas à ressonância tipo AM dependem fortemente do valor do parâmetro fenomenológico de hibridização $|V_{cd}|^2$. Adotamos no presente cálculo valores idênticos àqueles utilizados no capítulo 3 deste trabalho, a fim de tornar os resultados comparáveis entre si. O interesse de exibir separadamente o resultado das ocupações AM advém do fato que elas *refletem a transferência de carga* dos estados de condução *s-p* para o "hump" *d* via a hibridização $|V_{cd}|^2$. Os desvios do teorema de compensação de Anderson-Clogston (83) são uma característica importante do presente cálculo do DI. De fato, um aumento na ocupação *5d* às custas da ocupação dos estados de condução tende a modificar, via a blindagem das camadas internas *d* ("*d*-inner shell screening"), a amplitude do núcleo da terra rara. É claro que, a ocupação *6s* também se reduz neste processo. Assim podemos exibir nesta etapa um argumento *naive* segundo o qual um simultâneo aumento na ocupação *d* e uma diminuição na ocupação *s+p*, implica numa diminuição da amplitude total no núcleo Mössbauer. É claro que esta conclusão *prima facie* deve ser testada através do cálculo atômico (cf. Sec. 4.4.2).

Das figs. 4.4.1.1, 4.4.1.2. e 4.4.1.3 observa-se que para todos os valores de $|V_{cd}|^2$, o número de ocupação n_p exibe a mais brusca queda ao longo da série. Isto é uma consequência natural do forte potencial SK além do fator 3/4 do modelo de Campbell [cf. eq. (4.2.7)]. Pelas mesmas razões, a diminuição da ocupação *s* é mais moderada. No que diz respeito a *tendências*, são os elétrons *d* que exibem a variação mais significativa. O número de ocupação n_d , crescente ao longo da série *s-p*, tende a exibir valores menores à medida que o valor

do parâmetro $|V_{cd}|^2$ aumenta. Isto está associado às deformações na ressonância d , conforme amplamente discutido no capítulo anterior (cf. Sec. 3.4), juntamente com as variações auto-consistentes da posição de ϵ_d .

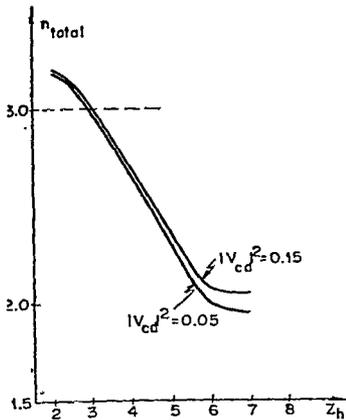


Fig. 4.4.1.4 - Número de ocupação total n_{total} ($n_{total} = n_s + n_p + n_d$) em função do preenchimento da banda $s-p$ para $|V_{cd}|^2 = 0.05$ e $|V_{cd}|^2 = 0.15$. A linha pontilhada corresponde à impureza neutra, ($n_{total} = 3$).

e (4.2.4) que são regras de soma envolvendo todos os sítios do sistema inclusive a origem. A diferença com relação ao número de ocupação inicial ($Z_{imp}^{(c)} + Z_{imp}^{(d)} = 3$) reflete precisamente este fato. As tendências exibidas na fig. 4.4.1.4 são as mesmas daquelas obtidas evocando-se argumentos qualitativos de eletro-negatividade. Com efeito, passando-se ao longo da série $s-p$, a eletronegatividade dos átomos da matriz tende a aumentar; logo, espera-se que a impureza transfira seus elétrons de condu-

A fig. 4.4.1.4 mostra o número de ocupação total (i. e., a ocupação total dos orbitais externos) no átomo de impureza de Gd em função do preenchimento Z_h da banda de condução $s-p$. Considera-se dois valores do parâmetro de mistura AM: $|V_{cd}|^2 = 0.05$ e $|V_{cd}|^2 = 0.15$. A linha pontilhada representa a impureza neutra ($n_{total} = 3$) e os desvios do valor 3 refletem o fluxo de carga para os próximos vizinhos. O caráter trivalente do Gd é imposto através das eqs.(4.2.3)

ção para os átomos vizinhos da matriz. Esta é precisamente a tendência verificada nos nossos cálculos autoconsistentes.

4.4.2 Resultados do Cálculo Atômico

Os cálculos atômicos, cuja filosofia está delineada na Sec. 4.3, são efetuados usando-se os números de ocupação n_λ exibidos nas figs. 4.4.1.1, 4.4.1.2 e 4.4.1.3. A fig. 4.4.2.1 mostra os resultados encontrados para a amplitude total s no núcleo da impureza, para diversos valores do parâmetro de hibridização AM. O argumento qualitativo dado na subsecção 4.4.1 é assim justificado via o cálculo atômico SCF, i.e., a amplitude total s no núcleo da impureza tende a decrescer à medida que a banda s - p é preenchida, o decréscimo mais brusco ocorrendo quando $|V_{cd}|^2 = 0.05$. Lembra-mos que neste caso (cf. Tabela 4.2.1) a ocupação da ressonância d no fim da série s - p exibe o seu maior valor, logo, aumentando a blindagem d aos

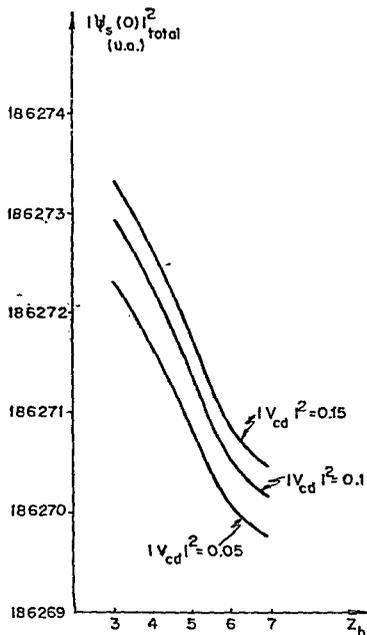


Fig. 4.4.2.1 - Amplitude total s no núcleo da Sonda Mössbauer em função do preenchimento da banda de condução s - p . Considera-se os valores 0.05, 0.1 e 0.15 para $|V_{cd}|^2$.

elétrons s . Este aumento juntamente com esvaziamento dos orbitais $6s$ favorecem o decréscimo da amplitude s no núcleo.

Se bem que a fig. 4.4.2.1 possua um interesse *intrínseco* já que podemos testar via um cálculo atômico SCF as idéias qualitativas expostas na Sec. 4.4.1, ela dificilmente pode ser comparada com dados experimentais. Daí, nós definimos, no que se segue, um parâmetro conveniente, obtido dos resultados acima discutidos e suplementado por dois outros cálculos atômicos SCF que pode ser comparado diretamente com dados experimentais.

O DI de uma amostra, medido relativamente a uma fonte é proporcional ao produto $\Delta R^2 \times \Delta(|\psi(0)|^2)$, onde ΔR^2 é a diferença entre o quadrado dos raios nucleares excitado e no estado fundamental envolvidos na transição Mössbauer. A impossibilidade de se determinar este parâmetro nuclear independentemente, cria um sério problema no que concerne à calibração do DI. Esta questão não está até hoje resolvida de uma maneira satisfatória mesmo para o Fe^{57} , que é o isótopo Mössbauer mais estudado. Devido a esta ambiguidade, os valores do DI não podem ser diretamente relacionados com as diferenças de densidades eletrônicas calculadas.

Sugerimos pois um parâmetro relativo, definido de maneira tal a cancelar o termo nuclear, permitindo assim, a comparação entre as densidades eletrônicas aqui obtidas com resultados experimentais de DI.

Definimos o parâmetro

$$I(Z_h) = \frac{DI(\text{Gd em metal } s-p) - DI(\text{GdF}_3)}{DI(\text{GdF}_3) - DI(\text{metal Gd})}, \quad (4.4.2.1)$$

$$I(Z_h) = \frac{|\psi_s(0)|_{\text{total}}^2(\text{Gd em metal } s-p) - |\psi_s(0)|_{\text{total}}^2(\text{GdF}_3)}{|\psi_s(0)|_{\text{total}}^2(\text{GdF}_3) - |\psi_s(0)|_{\text{total}}^2(\text{metal Gd})}$$

(4.4.2.2)

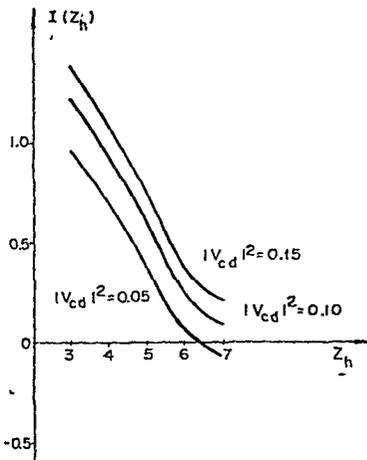


Fig. 4.4.2.2 - Dependência do parâmetro $I(Z_h)$ com o preenchimento da banda de condução $s-p$, para diversos valores de $|V_{cd}|^2$.

$I(Z_h)$ pode ser obtido experimentalmente usando a eq. (4.4.2.1) para o Gd em diferentes matrizes $s-p$, se se dispões do DI do Gd metálico e por exemplo do GdF_3 relativos à mesma fonte. Por outro lado, calculamos teoricamente os valores de $I(Z_h)$ para uma série de matrizes $s-p$ da seguinte forma: (i) consideramos o Gd no composto iônico GdF_3 como sendo o ion livre Gd^{3+} , para o qual obtêm-se:

$$|\psi_s(0)|_{\text{total}}^2 \text{ Encontra-se: } |\psi_s(0)|_{\text{total}}^2(\text{GdF}_3) = 186269.94$$

em unidades atômicas. (ii) No

caso do Gd metálico estimamos as ocupações $5d$, $6s$ e $6p$ necessários para o cálculo atômico SCF de $|\psi(0)|^2$ utilizando o cálculo de bandas da ref. (30) da seguinte maneira. Usando o histograma da densidade de estados, o nível de Fermi é fixado pelos estados ocupados na banda de condução. Através de uma parâbola aproxima-se grosso modo a banda $s-p$ e encontra-se daí os

seguintes números de ocupação: $n_d = 2.2$ e $n_c = n_s + n_p = 0.8$. Em seguida, o modelo de Campbell de oito subbandas idênticas *s-p* [i.e., fatores 1/4 e 3/4 para n_s e n_p , cf. eq. (4.2.7)] fornece os três números de ocupação coerentemente com as aproximações gerais do modelo. Do cálculo atômico segue-se que : $|\psi_s(0)|_{\text{total}}^2(\text{Gd metal}) = 186267.47$ em unidades atômicas.

Ressaltamos que $I(Z_h)$ representa apenas uma quantidade conveniente que fornece possíveis comparações entre estimativas teóricas e dados experimentais. Se bem que esperamos que nos cálculos atômicos Hartree-Fock de $I(Z_h)$ as aproximações teóricas se conceiem aproximadamente, o problema da calibração do DI continua presente, já que: (i) a incerteza na determinação de $|\psi_s(0)|_{\text{total}}^2$ para o Gd metálico, e (ii) o fato de negligenciar-se os efeitos de covalência no composto GdF_3 são fontes de erro. No entanto, acreditamos obter as *ten* *dências corretas* com o tratamento aqui sugerido.

Os resultados do cálculo de $I(Z_h)$ em função do preenchimento da banda *s-p* são exibidos na fig. 4.4.2.2 para três valores do parâmetro de hibridização $|V_{cd}|^2$. Estas curvas podem ser usadas a fim de compará-las com as correspondentes curvas experimentais a fim de verificar se o nosso modelo simples pode prever a tendência correta do DI e em caso afirmativo, obter-se uma estimativa dos valores de $|V_{cd}|^2$ que estão consistentes com os dados experimentais de DI. Como mencionamos anteriormente, desde que todos os parâmetros usados nos cálculos deste capítulo (modelo de estrutura de bandas, efeitos de carga da impureza, etc.) são os mesmos daqueles utilizados no cálculo do campo hiperfino de autopolarização no capítulo 3 deste

trabalho, pode-se testar as previsões dos campos hiperfinos que são consistentes com os dados de DI para as faixas de valores adotadas para $|V_{cd}|^2$ e vice-versa.

4.5 COMENTÁRIOS FINAIS

(i) Os cálculos exibidos ao longo deste capítulo sugerem uma linha de esforço experimental a fim de testar para sondas de Gd as previsões do modelo, já que a possibilidade de se definir a quantidade experimental $I(Z_H)$ cf. eq. (4.4.2.1) permite uma comparação direta com os nossos cálculos teóricos.

(ii) Se bem que os cálculos atômicos não estão ainda concluídos, nós sugerimos uma outra possibilidade de investigação experimental, que é utilizar o Eu como sonda Mössbauer. Do ponto de vista teórico, presumimos que o Eu, no limite diluído, apresenta a configuração $4f^7$ (i.e., Eu divalente) bem como o número de ocupação de estados na ressonância d e a transferência de carga tipo AM tendem a zero.

Logo, os dados de entrada para o cálculo atômico são aqueles originados pelo problema SK ($Z_{imp}^{(c)} = 2$), e consequentemente, a primeira coluna da Tabela 4.4.1 exibindo $n_c^{(SK)}$ juntamente com os fatores $1/4$ e $3/4$ [cf. eqs. (4.2.7)] fornecem todos os dados necessários ($n_s, n_p, n_d = 0$) a fim de se calcular a amplitude no núcleo do Eu.

Devido à ausência de estados d ocupados e transferência de carga tipo AM desprezível, espera-se que apenas o com-

portamento das ocupações s e p são relevantes. Da tab. 4.4.1 vê-se que o número $n_c^{(SK)}$ decresce monotonicamente ao longo da série de metais $s-p$. Este efeito do esvaziamento progressivo dos estados de condução é devido ao potencial repulsivo SK que se torna mais forte quando Z_h aumenta [cf. eq. (4.2.3)]. Se bem que a ocupação s diminua o mesmo ocorre com os estados p , e estes comportamentos produzem efeitos opostos no DI. Portanto poderíamos encontrar neste caso um comportamento da função $I(Z_h)$ bastante diferente da correspondente ao caso do Gd.

(iii) Finalmente, alguns comentários finais sobre as principais aproximações que intervêm neste capítulo. Analogamente ao capítulo anterior, o modelo de bandas $s-p$ aqui adotado baseia-se na aproximação simples introduzida por Campbell (18). Adicionalmente, o problema de espalhamento AM é descrito na sua versão mais simples, qual seja, introduzindo-se um parâmetro fenomenológico de hibridização. Não obstante, à medida que surgirem cálculos de bandas realísticos dos metais puros $s-p$, os métodos mais sofisticados para a descrição da ressonância tipo AM (18, 14) poderiam ser aplicados.

O espírito do cálculo efetuado neste capítulo é o de extrair o máximo de informações possível através da aproximação mais simples, confrontando-a com os dados experimentais. Os cálculos de $|\psi_s(0)|_{total}^2$ (metal Gd) pode ser melhorado quando dispusermos de densidades de estado parciais s , p e d do Gd metálico.

CAPÍTULO. 5

CAMPO HIPERFINO DE AUTOPOLARIZAÇÃO DE IMPUREZAS DE TERRA RARA EM METAIS NOBRES

5.1 SITUAÇÃO EXPERIMENTAL E APRESENTAÇÃO DO MODELO TEÓRICO

O objetivo deste pequeno capítulo é o de constituir -se num *Adendum* aos anteriores, de modo que esta Tese apresente uma visão bastante ampla e razoavelmente *coerente* dos problemas físicos envolvendo impurezas de terra rara nela discutidos.

Um *vol d'oiseau* nos capítulos anteriores deste trabalho revela que:

(i) no caso do campo hiperfino de autopolarização de impurezas de terra rara em matrizes de transição (35,73) (cf. capítulo 2 da Tese) o principal efeito devido à diferença de carga entre os átomos da matriz e da impureza (e.g. terras raras trivalentes) é o de produzir uma forte perturbação a um elétron nas respostas magnéticas locais nuas $\chi^{\lambda\beta}(0)$ ($\lambda, \beta = s$ ou d), enquanto que o efeito de multicorpos associado à diferença de correlação elétron-elétron local $\Delta\bar{U}$ — que é negativa para impurezas de terra rara em metais de transição $n-d$ — é responsável pelo valor quase constante do campo hiperfino total [cf. equação (2.3.3.1) e figuras 2.3.3.8 e 2.3.3.9]. Consequentemente espera-se que a constante hiperfina $\Delta A = A_{\text{met}} - A_{\text{is}}$ dessas impure-

zas em metais $n-d$ seja praticamente constante, o que \bar{e} de fato verificado para impurezas de Er (ou Dy) em diversas matrizes de transiçãõ onde, por exemplo, $\Delta A \approx 75 - 77G$ para o Er (cf. Sec. 2.4).

(ii) No caso de matrizes $s-p$, *sugerimos* que o potencial de carga a um elãtron associado \bar{a} terra rara trivalente, age de duas maneiras distintas (94);

- (a) introduzindo um potencial repulsivo que deforma a banda de conduçãõ $s-p$, e
- (b) extraindo um estado ligado virtual d o qual se mistura fortemente com a banda $s-p$ deformada criando-se uma ressonância d . Em outras palavras, tem-se a realizaçãõ fãisica de um problema AM sobre uma banda fortemente espalhada \bar{a} $7a$ SK (cf. Sec. 3.2).

Mostramos que, diferentemente do caso de metais de transiçãõ, existe uma possibilidade de ocorrer a troca de sinal do campo hiperfino ao percorrer-se horizontalmente (efeito de carga) uma dada sãrie $s-p$. Dado o carãter razoavelmente especulativo deste estudo teõrico, na medida que nãõ existem dados experimentais na literatura envolvendo tais sistemas, este problema \bar{e} abordado com a finalidade de prever tendãncias, quer do campo hiperfino de autopolarizaçãõ (capãtulo 3), quer do deslocamento isomãrico (capãtulo 4). \bar{E} õbvio que no caso de matrizes de transiçãõ pode-se efetuar um estudo teõrico do deslocamento isomãrico, no mesmo espãrito do capãtulo 4. Com efeito, tal anãlise serã objeto de um futuro estudo nosso, utilizando-se as bandas modelo descritas no capãtulo 2 [cf. eqs.(2.3.2.1)

e (2.3.2.3)] ou adotando como dados de entrada (via interpolação linear) as densidades de estado obtidas através de cálculos de banda realísticos (95,96) e seguindo as prescrições do tratamento ali desenvolvido.

É pois, uma extensão natural considerar o problema envolvendo estas impurezas de terra rara (e.g., Gd, Er, Dy), diluídas nos metais nobres Cu, Ag e Au. Se bem que estes metais sob certos aspectos são semelhantes aos metais *s-p*, contrariamente ao caso dos problemas exibidos nos caps. 3 e 4, dispõem-se de diversos tipos de informações experimentais sobre estes sistemas na literatura, bem como cálculos de banda do tipo ondas planas aumentadas (APW) envolvendo os metais nobres. De fato,

- (i) impurezas de Er (e Dy) diluídas em Ag e Au exibem quase o mesmo valor para a constante hiperfina $\Delta A = A_{\text{met}} - A_{\text{is}}$, a qual é *positiva* (39,42), não importando se a matriz é Ag ou Au. Ademais, existe uma relação entre $\Delta A(\text{Er})/\Delta A(\text{Dy})$, estreitamente relacionado com os respectivos fatores g_j (que incorporam os momentos angulares do Er e do Dy). Um resultado intrigante é que o valor da constante de acoplamento hiperfino $\Delta A(\text{Er})$ [ou do $\Delta A(\text{Dy})$] é praticamente o mesmo quer se trate de matrizes de transição ou nobres (39,42).
- (ii) No que se refere a densidades de estado que podem ser extraídas a partir de cálculos de banda *ab initio* tipo APW, esses cálculos permitem obter-se dados relevantes, e.g., semilarguras Δ_c e as formas das bandas de condução *s-p* do Cu (97,98), Ag (99), Au (100), que podem ser devidamente confrontadas com experiências de, por exemplo, fotoemis-

são (101). Os cálculos de banda (98,99,100) sugerem que os estados de condução exibem uma forma de densidade de estados $\rho_c(\omega)$ que pode ser razoavelmente descrita por uma banda tipo Moriya [cf. eq. (3.4.1)] onde as semilarguras são respectivamente $\Delta_c \approx 2,3$ e 4 para o Cu, Ag e Au. Por coerência com os capítulos 3 e 4, adotamos nos cálculos numéricos da Sec. 5.2 o modelo de oito subbandas idênticas de Campbell (18).

Por sua vez, estes cálculos de banda (98,99) mostram que a mistura s-d do metal nobre puro *aumenta* quando se passa do Cu para a Ag e esperamos que esta tendência persista no caso do Au. Esta característica desempenha um papel *fundamental* nas conclusões que se seguem (cf. Sec. 5.2), já que em alguns tratamentos teóricos sofisticados do modelo Anderson, argumenta-se que o valor numérico atribuído ao elemento da matriz de mistura $|V_{cd}|^2$ quando apresentado na sua versão mais simples (i.e., um parâmetro fenomenológico) pode ser associado à mistura s-d na *matriz pura* entre a banda *d* cheia e a banda s-p de condução (48,74). Assim, os cálculos de banda mostram que a faixa de variação do parâmetro $|V_{cd}|^2$ nas diversas ligas diluídas, e.g., RCu , RAg e RAu (R denotando a impureza da terra rara) deve ser tal que $|V_{cd}|^2(RCu) < |V_{cd}|^2(RAg) < |V_{cd}|^2(RAu)$. Isto de fato é consistente com os resultados numéricos obtidos na Sec. 5.2 a fim de explicar o valor constante do acoplamento hiperfino quando se analisa, por exemplo, $ErAg$ ($A_{met} = 76$ G) e $ErAu$ ($A_{met} = 75.56$ G) (42).

(iii) Como já mencionamos na Sec. 3.1, existem evidências experimentais de existência de espalhamento *esquerdo* (observado via experiências de efeito Hall) de impurezas de terras raras em Ag e Au. O fato de que este espalhamento *anômalo* é máximo nos sistemas GdAg e GdAu, implica em que podemos associar às ligas diluídas RAg e RAu um estado virtual ligado *d* tipo Friedel-Anderson induzido pelos elétrons *sd* não-magnéticos da terra rara. Esta ressonância *d*, localizada sobre o sítio da terra rara fornece um canal extra de espalhamento spin-órbita, o qual sendo o dominante, explica as medidas sistemáticas desse efeito Hall extraordinário.

Convém enfatizar que baseados nestes dados experimentais, bem como na existência de tais ressonâncias *d* também no sistema GdAl (75), formulamos o modelo de impurezas de terra rara em metais *s-p*, apresentado nos capítulos 3 e 4.

No caso aqui tratado, adotamos em linhas gerais o mesmo modelo teórico e formalismo amplamente discutidos naqueles capítulos, i.e., a impureza de terra rara imersa no metal nobre (ou *s-p*) cria um espalhamento *d* tipo AM sobre um mar de elétrons de condução fortemente perturbado por um potencial tipo SK. Do ponto de vista físico, existe no entanto, uma diferença essencial. Além de que no caso de matrizes nobres, apenas efeitos de *períodos* são relevantes já que Cu, Ag e Au pertencem à mesma coluna da Tabela Periódica, sendo todos monovalentes, (i.e. $Z_h = 1$) esta diferença diz respeito à natureza do potencial SK. De fato, presumindo que a impureza de terra rara trivalente con

tribui com 2 elétrons tipo *s-p* ($Z_{imp}^{(c)} = 2$), a diferença de carga $\Delta Z = Z_h - Z_{imp}^{(c)} = -1$ cria um potencial SK *atractivo*, diferentemente do caso de matrizes *s-p*, por exemplo, o Sn, onde $Z_h = 5$, implica na criação de um potencial repulsivo a fim de repelir 3 elétrons.

Logo, a perturbação atrativa SK atua sobre os estados de condução *s-p* no caso de matrizes nobres de modo a deformar a densidade de estados local empilhando-as na região de energia perto do baixo da banda de condução e consequentemente, as deformações nas respostas magnéticas local nuas $\chi^{\lambda B}(0)$ são também mais acentuadas nesta faixa de energia.

Determina-se autoconsistentemente este potencial atrativo através da regra de soma de Friedel [cf. eq. (3.2.4)]

$$\Delta Z_c = -1 = \frac{8}{\pi} \arctg \frac{\pi V_{cc} \rho_c(\epsilon_F)}{1 - V_{cc} F_c^R(\epsilon_F)} \quad (5.1.1)$$

e ressaltamos que neste problema específico o potencial autoconsistente atrativo V_{cc} é sempre menor que V_{cc}^{crit} (cf. Sec. 3.4.1) de modo que o regime SK é sempre o de empilhamento de estados perto de E_b .

Finalmente, uma vez criada a ressonância *d* tipo AM, relembramos que a posição do nível *atômico* ϵ_d em relação ao nível de Fermi da matriz pura obtém-se através de [cf. eq. (3.2.7)]

$$Z_d = 1 = \frac{10}{\pi} \arctg \frac{\pi |V_{cd}|^2 \tilde{\rho}_{c,o}(\epsilon_F)}{\epsilon_F - \epsilon_d - |V_{cd}|^2 \tilde{F}_{c,o}^R(\epsilon_F)} \quad (5.1.2)$$

5.2 RESULTADOS FORMAIS E DISCUSSÃO NUMÉRICA

Uma vez delineado o modelo na Secção anterior, começamos esta Secção escrevendo os resultados finais das contribuições de contacto e polarização de caroço d ao campo hiperfino da autopolarização, que são exatamente os mesmos exibidos no capítulo 3 [cf. eqs. (3.4.2.1) e (3.4.2.2)], a menos da natureza do potencial SK, V_{cc} . Tem-se

$$\frac{H_{hf}^{(c)}}{J^{(c)} A_{ef}(Z) \langle S^z \rangle} = \bar{\chi}^{cc}(0) = \chi^{cc}(0) \left\{ 1 + 5 \frac{J^{(d)}}{J^{(c)}} \frac{\chi^{mix}(0)}{\chi^{cc}(0)} \right\} \quad (5.2.1)$$

e

$$\begin{aligned} \frac{H_{hf}^{(d)}}{J^{(c)} A_{ef}(Z) \langle S^z \rangle} &= -5 \frac{A_{cp}^{(d)}}{A_{ef}(Z)} \frac{J^{(d)}}{J^{(c)}} \bar{\chi}^{dd}(0) = \\ &= -5 \frac{A_{cp}^{(d)}}{A_{ef}(Z)} \frac{J^{(d)}}{J^{(c)}} \left\{ 1 + 5 \frac{J^{(c)}}{J^{(d)}} \frac{\chi^{mix}(0)}{\chi^{dd}(0)} \right\} \quad (5.2.2) \end{aligned}$$

onde as respostas magnéticas locais $\chi^{\lambda\beta}(0)$ estão definidas pelas eqs. (3.3.28).

Por outro lado, as ocupações no sítio da impureza de terra rara, são constituídas das contribuições [cf. Sec.4.2 e eqs. (4.2.6)–(4.2.7)] para definições, notações, etc.]

$$(i) \quad n_c^{(SK)} = 8 \int_{E_b}^{E_F} \tilde{\rho}_{c,0}(\omega) d\omega \quad (5.2.3)$$

$$(ii) \quad n_d = n_d^{(AM)} = 10 \int_{E_b}^{E_F} \frac{|V_{cd}|^2 \tilde{\rho}_{c,o}(\omega) d\omega}{\left[\omega - \epsilon_d - |V_{cd}|^2 \tilde{F}_{c,o}^R(\omega) \right]^2 + \left[\pi |V_{cd}|^2 \tilde{\rho}_{c,o}(\omega) \right]^2} \quad (5.2.4)$$

$$(iii) \quad n_c^{(AM)} = 10 \int_{E_b}^{E_F} \frac{(\omega - \epsilon_d)^2 \tilde{\rho}_{c,o}(\omega) d\omega}{\left[\omega - \epsilon_d - |V_{cd}|^2 \tilde{F}_{c,o}^R(\omega) \right]^2 + \left[\pi |V_{cd}|^2 \tilde{\rho}_{c,o}(\omega) \right]^2} \quad (5.2.5)$$

É claro que:

$$n_c = n_c^{(SK)} + n_c^{(AM)} \quad (5.2.6)$$

e o modelo Campbell fornece

$$n_s = \frac{1}{4} n_c \quad (5.2.7a)$$

$$n_p = \frac{1}{4} n_c \quad (5.2.7b)$$

A fig. 5.2.1 mostra o campo hiperfino total (em unidades de $J^{(c)} A_{ef}(Z) \langle S^z \rangle$) em função do parâmetro de hibridização $|V_{cd}|^2$, para cada metal nobre. Note-se que $|V_{cd}|^2$ é o *único* parâmetro livre do modelo, já que as larguras e formas das respectivas bandas de condução s - p são estimadas através dos cálculos de banda realísticos mencionados na Sec. 5.1. Seguindo a mesma filosofia dos capítulos anteriores, adotamos a estimativa de Campbell (18), $A_{ef}^{cp}(Z) = \frac{1}{4}$ que é razoável para as terras raras

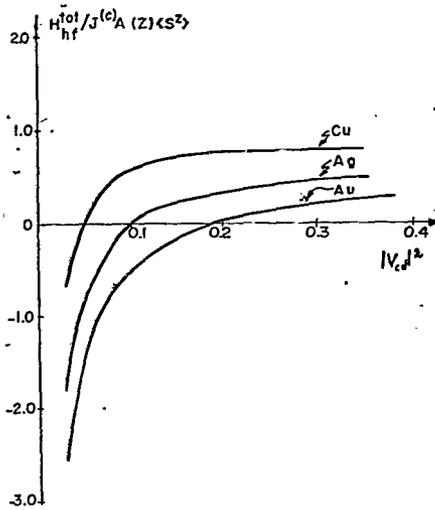


Figura 5.2.1 - Campo hiperfino de autopolarização total (em unidades de $J^{(c)}_A(Z)\langle S^z \rangle$) em função do elemento de mistura $|V_{cd}|^2$ no caso de impurezas de terra rara trivalentes diluídas em metais nobres. Adota-se $\Delta_c(\text{Cu}) = 2$, $\Delta_c(\text{Ag}) = 3$, $\Delta_c(\text{Au}) = 4$ e a densidade de estados $\rho_c(\omega)$ é do tipo Moriya (cf. Sec. 5.1).

(sendo este valor o resultado da interpolação para o caso do Gd). Se bem que dedicamos o próximo capítulo para uma discussão dos possíveis

mecanismos físicos que determinam o sinal e magnitude dos acoplamentos de troca efetivos d-f e s-f, adiantamos aqui que no caso de terras raras em metais nobres (e s-p), o acoplamento de troca efetivo $J^{(d)}$ é considerado como sendo positivo. Na fig. 5.2.1, utilizamos os resultados de cálculos atômicos: $\frac{J^{(d)}}{J^{(c)}} = 2(29,31)$. Dessa forma, o parâmetro $\frac{J^{(d)}}{J^{(c)}} \frac{A_{cp}}{A_{ef}(Z)}$ [cf. eq. (5.2.2)] é tomado igual a 1/2 nos resultados exibidos nesta figura. Efetuamos, no entanto, cálculos numéricos variando a razão $\frac{J^{(d)}}{J^{(c)}}$ no intervalo $[1, 2]$ mantendo $\frac{A_{cp}}{A_{ef}(Z)} = \frac{1}{4}$; os resultados finais mostram que se $\frac{J^{(d)}}{J^{(c)}} = 1$, o valor dos campos hiperfínicos totais são afetados de apenas 10% em relação àqueles exibidos na fig. 5.2.1, mantendo-se no entanto, exatamente a mesma tendência em função de $|V_{cd}|^2$.

Dos resultados mostrados nesta figura, vê-se que a re

gião do diagrama $H_{hf}^{tot} \times |V_{cd}|^2$ onde: (a) os campos de autopolarização são *positivos* e; (b) satisfazem a constância de $\Delta A = A_{met} - A_{is}$ (observada, e.g., no caso de $ErAg$ e $ErAu$), então os elementos de matriz $|V_{cd}|^2$ são *crescentes* quando se passa do Cu ao Au (efeito de período). Um simples cálculo (102) fornece: $|V_{cd}|^2 (ErAg) \approx 0.12$ e $|V_{cd}|^2 (ErAu) \approx 0.22$ e assim obtêm-se um acordo com as teorias que atribuem a mistura s-d na *matriz pura* o efeito do alargamento do estado ressonante \bar{d} (48), o qual aumenta a medida que se passa do Cu ao Au, como sugerem os cálculos de banda disponíveis. Nosso modelo simples prevê este comportamento geral para as ligas diluídas RN , onde R é uma impureza de terra rara trivalente e N a matriz nobre.

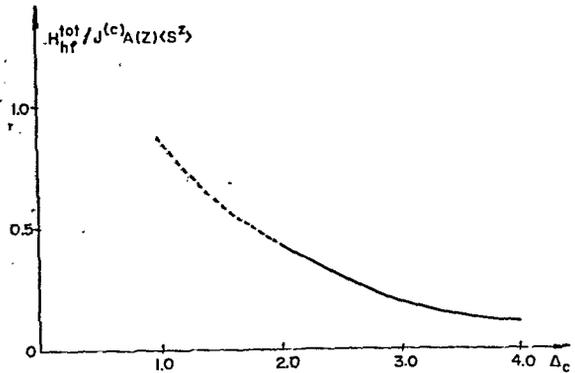
No que diz respeito ao resultado experimental intrínseco mencionado nas refs. (39,42) onde o valor de $\Delta A = A_{met} - A_{is}$ é *positivo* e praticamente o mesmo, quer se trate de uma impureza de terra rara trivalente imersa numa matriz de transição de forte caráter \bar{d} (e.g., Rh, Pd, Pt), quer num metal nobre (Ag, Au), sugerimos a seguinte interpretação qualitativa (parcial). Como já mencionamos no capítulo 2 deste trabalho (e é objeto de exaustiva discussão no próximo capítulo), um acoplamento de troca efetivo $J^{(d)}$ negativo permite compreender-se simultaneamente os deslocamentos do fator g negativos e campos hiperfinos positivos dessas impurezas em metais de forte caráter \bar{d} (73) (cf. Secs. 6.2 e 6.3).

No caso de matrizes nobres, de acordo com os dados experimentais de fator de deslocamento g, espera-se um acoplamento de troca efetivo $J^{(d)}$ positivo (cf. Secs. 6.1 e 6.3), portanto a contribuição \bar{d} ao campo hiperfino total [cf. eq.(5.2.2)]

é negativa. No entanto, esta contribuição pode ser compensada pela correspondente s de contacto que é proporcional à resposta magnética local $\chi^{cc}(0)$ [cf. eq. (5.2.1)]. Enfatizamos que neste caso, o potencial SK é atrativo, empilhando assim estes de condução e ampliando a magnitude da suscetibilidade local $\chi^{cc}(0)$ nas regiões de energia perto do baixo da banda. Ademais, o nível de Fermi ϵ_F das matrizes nobres está justamente na região do começo da banda de condução. É pois razoável admitir que ambos estes fatores tornem a contribuição s ao campo hiperfino dominante, implicando num campo hiperfino de autopolarização total *positivo*. Quanto à quase constância do valor numérico de A_{met} (variando entre 75 G a 77 G) seria necessária uma análise mais cuidadosa, usando-se dados de densidade de estado obtidos de cálculos de banda realísticos a fim de que se possa efetuar uma comparação coerente dos resultados teóricos.

No caso de impurezas de Eu (supostamente divalentes, i. e., estáveis na configuração $4f^7$) embebidas nas matrizes nobres, o modelo prevê o comportamento exibido na fig. 5.2.2. Com efeito, o caso de Eu^{2+} implica na ausência de ocupação de estados d na ressonância tipo AM. Conseqüentemente, apenas a perturbação atrativa SK atua e o campo hiperfino permanece sempre positivo. Note-se que a fig. 5.2.2 representa graficamente o campo hiperfino total em função da largura de banda Δ_c , já que o parâmetro de mistura $|V_{cd}|^2$ é irrelevante para o caso. Pode-se facilmente compreender a tendência exibida nesta figura: à medida que Δ_c cresce, a resposta magnética local c-c, perturbada pelo potencial SK diminui, o mesmo ocorrendo com o campo total

Figura 5.2.2 - Campo hiperfino de autopolarização (em unidades de $J^{(c)}_A(Z)\langle S^z \rangle$) para o caso de impurezas de Eu^{2+} diluídas em metais nobres em função das semilarguras de banda Δ_c . A linha pontilhada representa a região correspondente a semilarguras de banda menores que aquelas obtidas via os cálculos realísticos mencionados no texto.



de autopolarização [cf. eq. (5.2.1)]. As estimativas do modelo prevêm *grosso modo*:

$$\frac{H_{hf}^{tot}(\text{EuAg})}{H_{hf}^{tot}(\text{EuCu})} = \frac{H_{hf}^{tot}(\text{EuAu})}{H_{hf}^{tot}(\text{EuCu})} \approx \frac{1}{2},$$

contrariamente aos resultados existentes para terras raras tri-valentes (R) onde se tem

$$\frac{H_{hf}^{tot}(\text{RAu})}{H_{hf}^{tot}(\text{RAg})} \approx 1$$

Desta forma, a obtenção de resultados experimentais sistemáticos envolvendo impurezas de Eu^{2+} em tais matrizes, seriam essenciais (analogamente ao caso *s-p*), a fim de testar a coerência das hipóteses subjacentes ao modelo.

A figura 5.2.3 mostra os números de ocupação n_s , n_p , n_d e n_{total} ($n_{total} = n_s + n_p + n_d$) para impurezas de terra rara

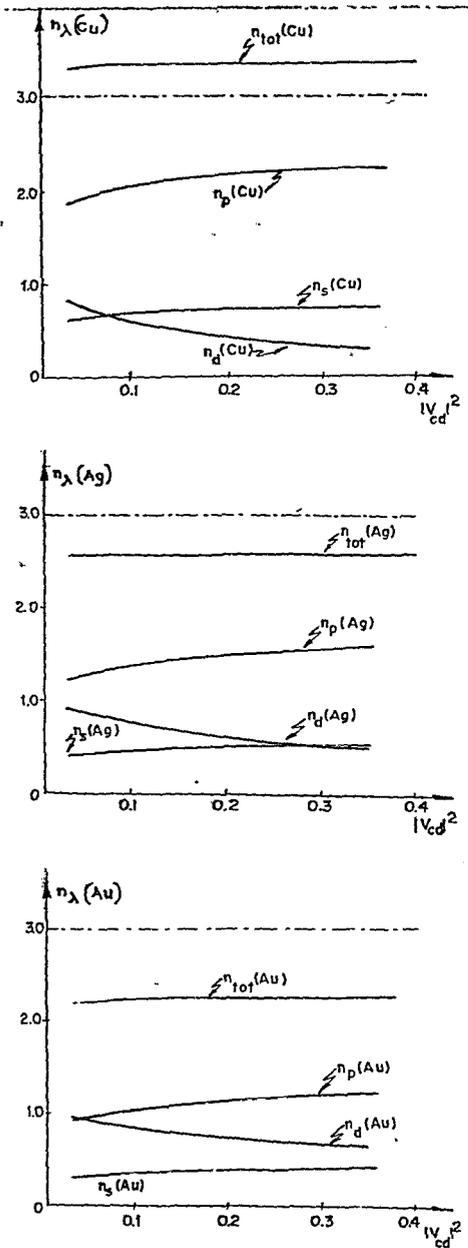


Figura 5.2.3 - Números de ocupação no sítio da terra rara trivalente em função de $|V_{cd}|^2$ para as três matrizes metálicas nobres Cu, Ag e Au. A linha traço-ponto corresponde à impureza neutra.

trivalentes nas matrizes nobres, em função de $|V_{cd}|^2$. É interessante observar que n_{tot} é praticamente independente do valor de $|V_{cd}|^2$ quer se considere uma matriz de Cu, Ag ou Au. Isto reflete a dominância do espalhamento SK sobre a contribuição tipo AM. Além do mais, o efeito de período torna-se flagrante, i.e., $n_{tot}(RCu) > n_{tot}(RAg) > n_{tot}(RAu)$ no sítio R da terra rara trivalente. Note-se inclusive, que no caso da impureza trivalente embebida no Cu, ocorre uma transferência de carga dos elétrons próximos vizinhos da matriz para o sítio

central da terra rara, já que neste caso, ocorre uma maior deformação da densidade de estados local no sítio da impureza induzida pelo potencial de espalhamento tipo SK.

O caso de impurezas de Eu^{2+} (onde $n_d = 0$) está exibido na fig. 5.2.4, onde apenas a contribuição SK [cf.eq.(5.2.1)] se faz presente.

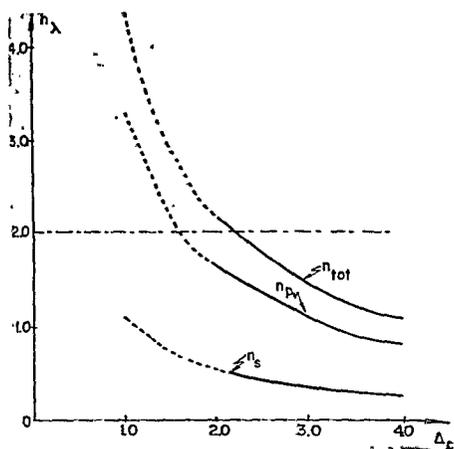


Figura 5.2.4 - Números de ocupação no sítio do Eu (terra rara divalente) em função das semilarguras de banda de condução. A linha pontilhada mostra a região de semilarguras de banda abaixo do menor valor calculado para matrizes nobres puras, enquanto a linha traço-ponto corresponde à impureza neutra.

De maneira inteiramente análoga ao capítulo 4 pode-se, partindo das ocupações n_s , n_p e n_d calcular a amplitude total $|\psi(0)|^2$ no núcleo da terra rara (e.g., Gd ou Eu) bem como o parâmetro $I(Z_h)$ (cf. Sec. 4.4), completando assim o estudo teórico do DI de impurezas de terra rara em metais nobres. Entretanto, dada a sensibilidade destes cálculos atômicos aos orbitais 6s, 6p e 5d, obtidos a partir de n_s , n_p e n_d , a conclusão que nos conduziriam à primeira vista a afirmar que o valor do deslocamento isomérico seria quase constante no caso de e.g., GdAg e GdAu deve ser cuidadosamente *verificado* através de cálculos atômicos semelhantes àqueles efetuados no caso s-p (cf. Secs. 4.3 e 4.4.2). As mesmas observações valem para o

caso da sonda de Eu onde esperãvamos um decrêscimo monotônico do deslocamento isomérico quando se passa do Cu ao Au, ou seja, um apreciãvel efeito de período.

CAPÍTULO 6

SOBRE A INTERAÇÃO EFETIVA DE TROCA DE TERRAS RARAS EM METAIS

6.1 INTRODUÇÃO: SITUAÇÃO TEÓRICA DO PROBLEMA

Uma grande quantidade de dados experimentais têm aparecido na literatura nos últimos 15 anos envolvendo um estudo sistemático de sistemas metálicos constituídos de momentos magnéticos estáveis embebidos num mar de elétrons de condução (1, 2, 4).

Neste capítulo focalizamos nossa atenção nas medidas de deslocamento do fator g ("g-shifts") obtidos através de experiências de RPE (1, 2). Nosso interesse nestas experiências de RPE se refere ao *signal* e *magnitude* do acoplamento de troca entre spins localizados e spins de elétrons itinerantes, que podem ser daí inferidos.

De fato, *um* dos problemas de interesse *teórico* que advêm de tais experiências diz respeito à conexão entre os deslocamentos do fator g medidos e o acoplamento de troca efetivo que *descreve* a interação entre os momentos localizados e os elétrons itinerantes. O sistema físico constituído de spins localizados e elétrons itinerantes que se acoplam entre si bem como com a rede que desempenha o papel de banho térmico (via

as diversas taxas de relaxação) tornam a descrição das experiências de RPE em metais um problema muito complicado.

A descrição do sistema acoplado constituído de spins localizados, elétrons itinerantes e rede, foi discutida, pelo menos do ponto de vista fenomenológico, nas refs. (103,104) no caso de íons magnéticos diluídos (e.g., momentos magnéticos estatísticos de terras raras normais). No entanto, a situação onde é grande a concentração de momentos localizados ainda necessita de uma formulação teórica convincente. Vários artigos de revisão têm aparecido ultimamente abordando o problema teórico despertado pelas experiências de RPE em metais em toda a sua amplitude, e conceitos como o *engarrafamento* ("bottlenecked effects"), efeito Kondo, relação entre RPE e supercondutividade de tratada à la Abrikosov-Gorkov, etc, são aí discutidos com destaque (1,2).

Neste capítulo restringimo-nos a comentar criticamente as teorias microscópicas que pretendem descrever as magnitudes e sinais dos acoplamentos de troca $J^{(\lambda)}$, partindo da Hamiltoniana de Zener-Vonsovski:

$$\mathcal{H}_{ex} = - \sum_{\lambda} J^{(\lambda)} \underline{S}_0 \cdot \underline{\sigma}_{\lambda} \quad , \quad (6.1.1)$$

onde λ denota o caráter dos estados de condução ($\lambda = s, p$ ou d), \underline{S}_0 é o spin localizado (na origem) e $\underline{\sigma}_{\lambda}$ é o spin dos elétrons de condução λ .

Relembramos que na situação mais simples para os sistemas acoplados acima mencionados (spin localizado + elétrons itinerantes + rede) i.e., a ausência dos fenômenos do engarrafamento, a conexão entre o deslocamento do fator g medido e as

de transição ou nobres foram sistematicamente efetuadas (cf. Sec. 6.3). Observa-se a ocorrência de deslocamento Δg , quer positivos quer negativos, e à *origem* dos deslocamentos negativos tem sido fonte de muita controvérsia.

No que se segue, recordamos brevemente os principais modelos que apareceram na literatura nos últimos anos, fazendo alguns comentários sobre eles.

Antes de tudo, do ponto de vista atômico, mostra-se que a interação de troca *intrasítio* entre elétrons localizados f e funções atômicas d é sempre positiva (30). Por sua vez, um acoplamento direto de troca interatômico tipo Heisenberg que envolve funções atômicas d centradas em sítios próximos vizinhos do estado localizado f , pode ser negativo. No entanto, seu valor é algumas ordens de grandeza menor que a contribuição intraatômica (107). Daí ser usual desprezar-se a contribuição intersítios à integral de troca, na ausência de um mecanismo que tenda a fazer decrescer a contribuição principal que advém do acoplamento de troca intrasítio.

No que diz respeito aos elétrons s , a interação de troca direta calculada usando-se ondas planas ortogonalizadas (OPW) para descrever os estados s é sempre positiva (29,31). Logo, usando-se a eq. (6.1.2), as contribuições $\lambda = s$ e d acarretariam sempre um deslocamento do fator g positivo.

Os dados experimentais mostram que na sua grande maioria, os valores de Δg negativos são observados em impurezas de terra rara diluídas em metais de transição com forte densidade de estados de caráter d perto do nível de Fermi como Pd, Rh, etc.. Consequentemente, a eq. (6.1.2) coloca uma outra li-

mitação, qual seja: mesmo que $J^{(s)}$ adquira através de algum mecanismo físico um valor efetivo negativo, emerge a questão: de que forma é possível descartar a grande contribuição que advém do termo $J^{(d)}\chi^{dd}(q=0)$, presumido que $J^{(d)}$ é um acoplamento positivo, como sugerido por cálculos atômicos. Esta observação põe em situação difícil as teorias que argumentam tomando como base acoplamentos efetivos $J^{(s)} < 0$ e $J^{(d)} > 0$ (108, 109, 60), a não ser que efeitos de temperatura façam acidentalmente decrescer extraordinariamente a resposta magnética uniforme $\chi^{dd}(q=0)$ de maneira que na temperatura onde são efetuadas as experiências de RPE, se tenha $|J^{(d)}\chi^{dd}(q=0)| < |J^{(s)}\chi^{ss}(q=0)|$. (cf. Sec. 6.3.2).

Tendo em vista esta constatação, e o que é ainda mais importante, como as terras raras que nos interessam são estáveis, não discutimos aqui o mecanismo de De Gennes (110) e Schrieffer-Wolff (50) que implica num acoplamento efetivo $J^{(s)}$ negativo. No entanto, no caso de terras raras anômalas, é lícito invocar este mecanismo, inclusive para compreender-se as resistividades tipo Kondo e fenômenos correlatos (49, 16).

Além do mais, medidas de RPE efetuadas em sistemas fortemente engarrafados, põe em evidência que a grande contribuição para o Δg medido advém do termo $J^{(d)}\chi^{dd}(q=0)$ da eq. (6.1.2). Na maioria destes casos observa-se um deslocamento do fator g negativo, o que implica *ipso facto* que o acoplamento efetivo $J^{(d)}$ deve ser *negativo*.

A fim de contornar a dificuldade da não relevância do mecanismo devido a De Gennes-Schrieffer-Wolff o qual, como já mencionamos, só é pertinente para terras raras tipo Kondo,

Coles *et al.* (108) sugeriram um mecanismo físico plausível para as terras raras normais como Gd, Er, Dy, o qual produz uma fonte de Δg negativo, mesmo considerando-se que o acoplamento efetivo $J^{(d)}$ é positivo. Gomes *et al.* (109,60) formularam matematicamente a sugestão da ref. (108), a qual produz um acoplamento efetivo $J^{(s)}$ negativo. Este mecanismo invoca a hibridização s-d do metal puro e utiliza-se do fato de que as magnetizações s e d se alinham antiparalelas. Mostra-se (109,60) que para altas densidades de estado d e importantes fatores de aumento à la Stoner, o acoplamento $J^{(s)}$ pode se tornar negativo. No entanto, esta teoria prediz que o acoplamento efetivo $J^{(d)}$ é sempre positivo, e novamente fica-se em dificuldade nos sistemas metálicos que exibem forte suscetibilidade uniforme d-d.

Dois pontos de vista diferentes que implicam em acoplamentos efetivos $J^{(d)}$ negativos apareceram na literatura. Uma teoria para impurezas de terra rara em metais de transição é devida a Davidov *et al.* (40,42). Esta teoria invoca a falta de ortogonalidade entre os orbitais 4f da impureza de terra rara e os orbitais d associados à presença de estados de condução d nos sítios vizinhos e prediz um acoplamento efetivo $J^{(d)}$ negativo. No entanto, estes autores não esclarecem qual o mecanismo físico que permite a este acoplamento direto interatômico tipo Heisenberg superar a contribuição essencialmente positiva que advém do termo intrasítio, no fim da série n-d (n = 4,5), o mesmo não ocorrendo no começo da série correspondente (onde se observa valores positivos para o deslocamento do fator g, cf. Sec. 6.3).

Um ponto de vista diferente, conectando a posição da matriz metálica na tabela periódica com o sinal do acoplamento

mento de troca foi exposto por Campbell (111). Esta teoria fundamenta-se nas regras de Moriya (56,80) formuladas para as polarizações relativas entre a impureza e a matriz em ligas diluídas à base de metais de transição, descritas via o modelo Wolff-Clogston (36).

A idéia básica é a seguinte: o momento f da terra rara cria uma magnetização local d na banda d através de um acoplamento $J^{(d)}$ positivo. Uma vez surgida, esta magnetização se comporta como um momento d localizado no sentido que lhe atribuí o tratamento Wolff-Clogston para o estudo do clássico problema de uma impureza tipo Friedel-Wolff (37). De acordo com as regras de Moriya (56) pode-se inferir se os sítios da matriz, vizinhos à impureza se magnetizam paralela ou antiparalelamente à magnetização do sítio central. A combinação da formação do momento localizado d , induzido pelo momento f da terra rara acrescido dos cálculos da polarização devidos à impureza, no âmbito do problema Wolff-Clogston, conduzem a um acoplamento de troca efetivo *direto* d - d que pode ser ferromagnético (antiferromagnético) dependendo se a impureza e a matriz pertencem à mesma (oposta) metade da série de transição n - d ($n=3,4,5$). Algumas observações acerca do modelo de Campbell são pertinentes.

(i) Os resultados de Moriya, baseados no modelo Wolff-Clogston pressupõem que a variação na correlação Coulombiana local $\Delta U = U_{imp} - U_h$ é positiva (e.g., ligas do tipo $NiPd$). No entanto, para impurezas de terra rara em metais $3d$ ou $4d$, tem-se $\Delta U < 0$. (cf. Sec. 2.2).

(ii) Ademais, precisa-se separar o processo de criação do aco-

plamento efetivo d-d em duas etapas, a saber:

- (a) formação do momento localizado d por um acoplamento *externo* $J(d)$; e
- (b) em seguida tratar este problema como se se abordasse a questão da formação de um momento magnético localizado no sentido que lhe é atribuído pela solução autoconsistente à La Wolff-Clogston de um problema de espalhamento devido a uma impureza.

(iii) No caso de sistemas concentrados, como intermetálicos contendo terras raras, a aplicabilidade das regras de Moriya oriundas de uma solução de um problema de impureza a um centro, põem uma séria limitação à validade geral da teoria de Campbell (111). Em particular, esta teoria prevê um acoplamento *ferromagnético* para o Eu metálico, (contrariamente ao observado acoplamento antiferromagnético) o que talvez seja um indicador desta falha.

Este capítulo tem por objetivo sugerir um *mecanismo* físico alternativo bem simples que pode explicar qualitativamente um grande número de dados experimentais quer se trate de terras raras diluídas em sistemas metálicos, quer se considere intermetálicos contendo terras raras.

Notemos que nos caps. 2, 3 e 5 desta Tese, os acoplamentos $J(\lambda)$ são considerados como *parâmetros* dos modelos ali desenvolvidos, sem se entrar no mérito dos mecanismos subjacentes a estes acoplamentos; neste sentido este capítulo *complementa* os anteriores.

O roteiro deste capítulo é o seguinte. Na Secção 6.2 apresentamos o modelo teórico bem como as aproximações que

o simplificam enormemente. A Secção 6.3 se divide em duas partes. A primeira descreve os resultados numéricos obtidos da formulação desenvolvida na Secção 6.2 para modelos de densidade de estados d bem simples. Na segunda parte, nós discutimos alguns dados experimentais disponíveis de modo a testar as previsões qualitativas fornecidas pelo nosso modelo. Finalmente na Secção 6.4 são feitos os comentários finais.

6.2 A INTEGRAL DE TROCA EM SISTEMAS METÁLICOS COM BANDA d ESTREITA

Focalizamos nosso estudo para sistemas metálicos que possuem banda de condução com forte caráter d . A principal contribuição é integral de troca em metais de terra rara, intermetálicos e ligas diluídas contendo impurezas de terra rara, advém da interação entre o nível localizado $4f$ da terra rara e os estados de condução de caráter $n-d$ ($n = 3,4,5$) da matriz metálica.

Descrevemos a banda d destes sistemas na aproximação de ligações fortes e, analogamente ao capítulo 2, admitimos por simplicidade que a banda d é constituída por cinco subbandas idênticas. No que se segue, referimo-nos sempre a uma dessas subbandas e a inclusão da degenerescência é trivial (cf. cap. 2). De qualquer modo, a degenerescência dos estados de condução d não desempenha um papel fundamental nos principais argumentos desenvolvidos nesta Secção.

As funções de onda d , no âmbito da aproximação das

ligações fortes, se escrevem, de uma maneira geral:

$$\Psi_{kd}(\underline{r}) = \sum_{\lambda} A_{\lambda}(\underline{k}) \phi_d(\underline{r}-\underline{R}_{\lambda}), \quad (6.2.1)$$

onde $\phi_d(\underline{r}-\underline{R}_{\lambda})$ são orbitais atômicos centrados em \underline{R}_{λ} , $A_{\lambda}(\underline{k})$ são os coeficientes das combinações lineares das funções atômicas, e são especificados à medida que se analisa cada caso em particular ao longo desta Secção.

Para funções de onda descrevendo elétrons de condução representadas pela eq. (6.2.1) e para potenciais do tipo Coulombiano $V(|\underline{r}_1-\underline{r}_2|)$, nós *presumimos* que as contribuições mais importantes à integral de troca provenientes dos estados 4f e dos estados de condução d advêm de dois termos (53).

(i) A contribuição intrasítio dada por

$$J_0^{(d)} = A_0^*(\underline{k}) A_0(\underline{k}') J_{10c}^{(d)}, \quad (6.2.2)$$

onde a contribuição de troca intrasítio $J_{10c}^{(d)}$ é sempre positiva. Usando-se funções de onda atômicas f e d seu valor é da ordem de 0.1 eV (30).

(ii) A contribuição intersítios, onde os estados 4f estão no sítio central e os estados de condução d nos sítios próximos vizinhos (denotados por δ), é dada por

$$J_{\delta}^{(d)} = \sum_{\delta} A_{\delta}^*(\underline{k}) A_{\delta}(\underline{k}') J_{nn}^{(d)}. \quad (6.2.3)$$

Note-se que $J_{nn}^{(d)}$ independe do sítio particular R_δ ; de fato, todos os átomos próximos vizinhos contribuem igualmente para a integral dada pela eq. (6.2.3) já que eles são equidistantes do sítio central. Ademais, a falta de ortogonalidade entre os orbitais vizinhos f e d tende a fornecer um valor negativo para a contribuição $J_{nn}^{(d)}$, i.e., favorece um acoplamento antiferromagnético entre eles, de maneira análoga à descrição Heitler-London do acoplamento de troca interatômico (40, 42, 107).

Portanto, tendo em vista as hipóteses expressas pelas eqs. (6.2.2) e (6.2.3), a integral de troca total envolvendo estados localizados $4f$ e estados de condução d torna-se:

$$J^{(d)}(\underline{k}, \underline{k}') = J_{loc}^{(d)} \left\{ A_0^*(\underline{k}) A_0(\underline{k}') + \left(\sum_{\delta} A_{\delta}^*(\underline{k}) A_{\delta}(\underline{k}') J_{nn}^{(d)} \right) / J_{loc}^{(d)} \right\}. \quad (6.2.4)$$

Como estamos interessados em medidas do deslocamento do fator g , faz-se $\underline{k} = \underline{k}' = \underline{k}_F$ (\underline{k}_F sendo o vetor de onda de Fermi) nas eqs. (6.2.2)–(6.2.4) (cf. subsecções abaixo).

As expressões (6.2.4) cobre todas as situações discutidas nesta Secção, a saber:

- (a) metais puros (teorema de Bloch);
- (b) compostos intermetálicos (vários átomos diferentes por célula unitária e teorema de Bloch);
- (c) terras raras diluídas em metais exibindo caráter d .

6.2.1 Metais Puros

Neste caso, tem-se na eq. (6.2.1).

$$A_{\lambda}(k) = e^{ik \cdot R_{\lambda}} \tag{6.2.1.1}$$

de maneira que [cf. eq. (6.2.2)],

$$A_0^*(k) A_0(k) J_{10c}^{(d)} = J_{10c}^{(d)} \tag{6.2.1.2}$$

e [cf. eq. (6.2.3)]

$$\sum_{\delta} A_{\delta}^*(k) A_{\delta}(k) J_{nn}^{(d)} = Z J_{nn}^{(d)} \quad , \tag{6.2.1.3}$$

onde Z é o número de coordenação do metal.

Logo, a eq. (6.2.4), com $k' = k = k_F$, assume o aspecto:

$$J^{(d)}(k_F, k_F) = J_{10c}^{(d)} (1 + \alpha Z) \quad , \tag{6.2.1.4}$$

onde a quantidade α significa

$$\alpha = \frac{J_{nn}^{(d)}}{J_{10c}^{(d)}} \quad . \tag{6.2.1.5}$$

Como já mencionamos, a contribuição $J_{10c}^{(d)}$ é sempre positiva (30); por outro lado, a falta de ortogonalidade entre orbitais vizinhos f e d pode produzir um valor negativo para $J_{nn}^{(d)}$ (42,107). Espera-se, no entanto, que a ordem de grandeza de $J_{nn}^{(d)}$ em relação a $J_{10c}^{(d)}$ seja pequena (107). Logo, mesmo

levando em conta o número de coordenação Z , a quantidade $1+\alpha Z$ permanece positiva, implicando num acoplamento de troca efetivo $d-f$ [cf. eq. (6.2.1.4)] com valor positivo.

6.2.2 Compostos Intermetálicos Contendo Terra Rara

Neste caso, devido à invariância de translação do sistema, o teorema de Bloch permanece válido. No entanto, as funções de onda d , descrevendo os diferentes elementos constituintes na célula unitária adquire uma versão um pouco diferente em relação à eq. (6.2.1).

Seja um intermetálico de terra rara genérico RM , onde M é o elemento de transição. A terra rara R localiza-se no centro da célula e é rodeada por Z elementos de transição $n-d$ a uma distância R_δ da posição da terra rara. Tem-se então:

$$\psi_{\underline{k}d}(\underline{r}) = \sum_{\lambda, \delta} e^{i\underline{k} \cdot \underline{R}_\lambda} e^{i\underline{k} \cdot \underline{R}_\delta} A(\underline{k}; \lambda, \delta) \phi(\underline{r} - \underline{R}_\lambda - \underline{R}_\delta) \quad , \quad (6.2.2.1)$$

onde $|A(\underline{k}; \lambda, \delta)|^2$ é a amplitude no átomo R ou M na célula unitária. (O sítio R fica especificado tomando-se $\lambda, \delta = 0$). Por exemplo, se M é um átomo de transição $3d$ ou $4d$, espera-se que (112, 113, 114)

$$|A(\underline{k}; \lambda, 0)|^2 < |A(\underline{k}; \lambda, \delta)|^2 \quad (6.2.2.2)$$

A eq. (6.2.2.1) pode ser escrita de uma forma mais conveniente:

$$\psi_{\underline{k}d}(\underline{r}) = \sum_{\lambda} e^{i\underline{k} \cdot \underline{R}_{\lambda}} \bar{\phi}(\underline{r} - \underline{R}_{\lambda}) \quad , \quad (6.2.2.3)$$

onde

$$\bar{\phi}(\underline{r} - \underline{R}_{\lambda}) = \sum_{\delta} A(\underline{k}; \lambda, \delta) \phi(\underline{r} - \underline{R}_{\lambda} - \underline{R}_{\delta}) \quad . \quad (6.2.2.4)$$

A fim de simplificar a notação fazemos

$$A(\underline{k}; \lambda, 0) = A_R(\underline{k}) \quad , \quad (6.2.2.5a)$$

$$A(\underline{k}; \lambda, \delta) = A_M(\underline{k}) \quad , \quad (6.2.2.5b)$$

onde admitimos propriedades de simetria dentro da célula unitária. As prescrições de normalização implicam, obtivamente, que

$$|A_R(\underline{k})|^2 + Z|A_M(\underline{k})|^2 = 1 \quad (6.2.2.5)$$

Portanto, a expressão geral (6.2.4) com $\underline{k}' = \underline{k}' = \underline{k}_F$, adquire a seguinte forma neste caso:

$$J^{(d)}(\underline{k}_F, \underline{k}_F) = |A_R(\underline{k}_F)|^2 J_{10c}^{(d)} + Z|A_M(\underline{k}_F)|^2 J_{nn}^{(d)} \quad . \quad (6.2.2.6)$$

Tendo em vista que: $|A_R(\underline{k}_F)|^2 < |A_M(\underline{k}_F)|^2$ [cf. eqs. (6.2.2.2) e (6.2.2.5)] a parcela negativa $Z|A_M(\underline{k}_F)|^2 J_{nn}^{(d)}$ pode superar a contribuição positiva proveniente de $|A_R(\underline{k}_F)|^2 J_{10c}^{(d)}$. Deste modo, o acoplamento de troca efetivo d-f, $J^{(d)}(\underline{k}_F, \underline{k}_F)$, dado pela eq. (6.2.2.6) pode ser negativo.

6.2.3 Impurezas de Terra Rara Diluídas em Metais de Caráter d

Por inúmeras vezes já ressaltamos neste trabalho que: (i) ao colocar-se uma impureza de terra rara magnética num metal tipo transição, introduz-se uma diferença de carga ΔZ ; (ii) devido ao caráter dos estados de condução d , a blindagem da diferença de carga ΔZ é praticamente efetuada pela banda d (modelo Campbell-Gomês (61)). Isto produz um forte potencial de carga, o qual é determinado autoconsistentemente através da regra de soma de Friedel (cf. Sec. 2.3) garantindo a neutralidade global da liga.

Este potencial intrabanda d - d espalha os estados d de condução não-perturbados, descritos pelas funções da onda habituais no âmbito da aproximação das ligações fortes [cf. eqs. (6.2.1) e (6.2.2.1)]:

$$\psi_{kd}(\underline{r}) = \sum_{\lambda} A_{\lambda}(k) \phi_d(\underline{r}-\underline{R}_{\lambda}) = \sum_{\lambda} e^{i \underline{k} \cdot \underline{R}_{\lambda}} \phi_d(\underline{r}-\underline{R}_{\lambda}) \quad (6.2.3.1)$$

Devido à blindagem este potencial d - d tem, em princípio, um alcance finito e ademais, por causa da alta densidade dos estados d este potencial localiza-se praticamente na célula da impureza (cf. Sec. 2.2). Presumimos nesta subsecção, coerentemente com as idéias desenvolvidas nesta Tese, que este potencial *só atua no sítio da impureza* (origem). Logo, defrontamo-nos com um típico problema Slater-Koster (79) , i.e. , a determinação dos estados de condução d fortemente espalhados por um potencial localizado a um corpo.

Toma-se como ponto de partida a função de onda não perturbada $\psi_{\underline{k}d}(\underline{r})$ [cf. eq. (6.2.3.1)] descrevendo um estado a um elétron com energia ω , i.e.,

$$\mathcal{H}_0 \psi_{\underline{k}d}(\underline{r}) = \omega \psi_{\underline{k}d}(\underline{r}), \quad (6.2.3.2)$$

onde \mathcal{H}_0 é a Hamiltoniana a um elétron não perturbado descrevendo a banda d pura.

A função de onda espalhada $\psi_{\underline{k}d}^{(+)}(\underline{r})$, definida por,

$$\psi_{\underline{k}d}^{(+)}(\underline{r}) = \sum_{\lambda} A_{\lambda}^{(+)}(\underline{k}) \phi_d(\underline{r} - \underline{R}_{\lambda}), \quad (6.2.3.3)$$

é a correspondente à Hamiltoniana a um elétron perturbada : $\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + V$.

A solução *exata* da função de onda $\psi_{\underline{k}d}^{(+)}(\underline{r})$ correspondente aos estados d estendidos é dada pela equação de Lippman-Schwinger (115)

$$\psi_{\underline{k}d}^{(+)}(\underline{r}) = \psi_{\underline{k}d}(\underline{r}) + (\omega - \mathcal{H}_0 + i\eta)^{-1} V \psi_{\underline{k}d}^{(+)}(\underline{r}), \quad \eta \rightarrow 0^+, \quad (6.2.3.4a)$$

ou numa forma mais conveniente:

$$\begin{aligned} \sum_{\lambda} A_{\lambda}^{(+)}(\underline{k}) |\lambda'd\rangle &= \sum_{\lambda} A_{\lambda}(\underline{k}) |\lambda'd\rangle + \\ &+ \sum_{\lambda} (\omega - \mathcal{H}_0 + i\eta)^{-1} V |\lambda'd\rangle A_{\lambda}^{(+)}(\underline{k}), \quad \eta \rightarrow 0^+, \end{aligned} \quad (6.2.3.4b)$$

$$\begin{aligned}
 & + \frac{V_{dd}}{1 - V_{dd}F_d(\omega+i\eta)} \sum_{\delta} e^{-i\underline{k} \cdot \underline{R}_{\delta}} G_d(\omega+i\eta; \delta) + \\
 & + \left(\frac{V_{dd}}{1 - V_{dd}F_d(\omega+i\eta)} \right)^* \sum_{\delta} e^{i\underline{k}' \cdot \underline{R}_{\delta}} G_d^*(\omega+i\eta; \delta) + \\
 & + \left| \frac{V_{dd}}{1 - V_{dd}F_d(\omega+i\eta)} \right|^2 \sum_{\delta} e^{-i(\underline{k}-\underline{k}') \cdot \underline{R}_{\delta}} G_d^*(\omega+i\eta; \delta) G_d(\omega+i\eta; \delta) \quad , \\
 & \qquad \qquad \qquad \eta \rightarrow 0^+ . \quad (6.2.3.12)
 \end{aligned}$$

Fazendo $\underline{k} = \underline{k}'$, a eq. (6.2.3.12) fica:

$$\begin{aligned}
 \sum_{\delta} A_{\delta}^{(+)*}(\underline{k}) A_{\delta}^{(+)}(\underline{k}) & = Z - 2\text{Im} \frac{V_{dd}}{1 - V_{dd}F_d(\omega+i\eta)} \sum_{\delta} e^{-i\underline{k} \cdot \underline{R}_{\delta}} G_d(\omega+i\eta; \delta) + \\
 & + \left| \frac{V_{dd}}{1 - V_{dd}F_d(\omega+i\eta)} \right|^2 \sum_{\delta} G_d(\omega+i\eta; \delta) G_d^*(\omega+i\eta; \delta) \quad , \quad \eta \rightarrow 0^+ \quad (6.2.3.13)
 \end{aligned}$$

Adotamos a aproximação mais grosseira (aproximação de ordem zero) que *despreza* as mudanças induzidas pelo potencial nos sítios próximos vizinhos à impureza. Esperamos que estas modificações sejam bastante pequenas para uma blindagem fortemente localizada; de maneira que aproximamos a eq. (6.2.3.13) para

$$\sum_{\delta} A_{\delta}^{(+)*}(\underline{k}) A_{\delta}^{(+)}(\underline{k}) = Z \quad . \quad (6.2.3.14)$$

Introduzindo as eqs. (6.2.3.10) e (6.2.3.14) na expres

$$\begin{aligned}
 & + \frac{V_{dd}}{1 - V_{dd}F_d(\omega+i\eta)} \sum_{\delta} e^{-i\underline{k} \cdot \underline{R}_{\delta}} G_d(\omega+i\eta; \delta) + \\
 & + \left(\frac{V_{dd}}{1 - V_{dd}F_d(\omega+i\eta)} \right)^* \sum_{\delta} e^{i\underline{k}' \cdot \underline{R}_{\delta}} G_d^*(\omega+i\eta; \delta) + \\
 & + \left| \frac{V_{dd}}{1 - V_{dd}F_d(\omega+i\eta)} \right|^2 \sum_{\delta} e^{-i(\underline{k}-\underline{k}') \cdot \underline{R}_{\delta}} G_d^*(\omega+i\eta; \delta) G_d(\omega+i\eta; \delta) \quad , \\
 & \qquad \qquad \qquad \eta \rightarrow 0^+ . \quad (6.2.3.12)
 \end{aligned}$$

Fazendo $\underline{k} = \underline{k}'$, a eq. (6.2.3.12) fica:

$$\begin{aligned}
 \sum_{\delta} A_{\delta}^{(+)*}(\underline{k}) A_{\delta}^{(+)}(\underline{k}) & = Z - 2\text{Im} \frac{V_{dd}}{1 - V_{dd}F_d(\omega+i\eta)} \sum_{\delta} e^{-i\underline{k} \cdot \underline{R}_{\delta}} G_d(\omega+i\eta; \delta) + \\
 & + \left| \frac{V_{dd}}{1 - V_{dd}F_d(\omega+i\eta)} \right|^2 \sum_{\delta} G_d(\omega+i\eta; \delta) G_d^*(\omega+i\eta; \delta) \quad , \quad \eta \rightarrow 0^+ \quad (6.2.3.13)
 \end{aligned}$$

Adotamos a aproximação mais grosseira (aproximação de ordem zero) que *despreza* as mudanças induzidas pelo potencial nos sítios próximos vizinhos à impureza. Esperamos que estas modificações sejam bastante pequenas para uma blindagem fortemente localizada; de maneira que aproximamos a eq. (6.2.3.13) para

$$\sum_{\delta} A_{\delta}^{(+)*}(\underline{k}) A_{\delta}^{(+)}(\underline{k}) = Z \quad . \quad (6.2.3.14)$$

Introduzindo as eqs. (6.2.3.10) e (6.2.3.14) na expres

são geral (6.2.4) encontra-se

$$J^{(d)}(\underline{k}, \underline{k}) = J_{loc}^{(d)} \left[\frac{1}{\left[1 - V_{dd} F_d^R(\omega)\right]^2 + \left[\pi V_{dd} \rho_d(\omega)\right]^2} + \alpha Z \right] \quad (6.2.3.15)$$

Finalmente tomando $\underline{k} = \underline{k}_F$ (como é usual para deslocamentos do fator g) obtêm-se

$$J^{(d)}(\underline{k}_F, \underline{k}_F) \approx J_{loc}^{(d)} \left[\frac{1}{\left[1 - V_{dd} F_d^R(\epsilon_F)\right]^2 + \left[\pi V_{dd} \rho_d(\epsilon_F)\right]^2} + \alpha Z \right] \quad (6.2.3.16)$$

ϵ_F sendo a energia de Fermi da matriz metálica pura.

6.3 RESULTADOS NUMÉRICOS E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS.

Dividimos esta Secção em duas partes. Na primeira delas, apresenta-se os cálculos numéricos envolvendo a equação (6.2.3.16) enquanto que na segunda parte passamos em revista dados experimentais disponíveis comparando os diversos casos com as previsões do modelo desenvolvido na Sec. 6.2.

6.3.1 Resultados Numéricos

A eq. (6.2.3.16) para o acoplamento efetivo de troca

d-f envolve, além da razão $\alpha = J_{nn}^{(d)} / J_{loc}^{(d)}$ [cf. eq. (6.2.1.5)], o número de coordenação Z e o parâmetro de banda $\rho_d(\epsilon_F)$. O elemento de matriz V_{dd} , associado à diferença de carga $\Delta Z = Z_{imp} - Z_h$ é obtido via a regra de soma de Friedel [cf. eq. (2.3.1.13)]. No caso de impurezas normais como Gd, Er, Dy, tem-se $Z_{imp} = 3$, e obviamente Z_h depende do preenchimento da banda d .

Analogamente ao capítulo 2 desta Tese (cf. Sec.2.3.2) adotamos dois modelos de banda bem simples, a saber:

- (i) banda d "parabólica e simétrica" do tipo Moriya [cf. eq. (2.3.1) e fig. 2.3.2.1];
- (ii) banda d "triangular" [cf. eq. (2.3.2.3) e fig. 2.3.2.2].

O cálculo numérico autoconsistente é muito simples. A partir das bandas modelo acima mencionadas, obtêm-se as respectivas transformadas de Hilbert $F_d^R(\omega)$. Daí, para uma matriz fixa Z_h , i.e., uma posição fixa do nível de Fermi ϵ_F , determina-se autoconsistentemente o valor de V_{dd} . Este valor de V_{dd} é então utilizado na eq. (6.2.3.16) a fim de calcular o valor da razão $J_{(k_F, k_F)}^{(d)} / J_{loc}^{(d)}$ para um dado valor do parâmetro αZ .

Os resultados de tal procedimento estão exibidos nas figs. 6.3.1.1 e 6.3.1.2. Nestas figuras pode-se notar que $J_{(k_F, k_F)}^{(d)} / J_{loc}^{(d)}$ troca de sinal em torno da segunda metade da série $n-d$ ($n = 4, 5$), passando de valores positivos para negativos. Isto é facilmente compreensível, desde que para grandes perturbações na banda d ($Z_h \gg Z_{imp}$), o potencial localizado repulsivo tende a *esvaziar* o sítio da impureza. Desta maneira pode-se obter uma *dominância* da contribuição dos próximos vizinhos à integral de troca efetiva; esta contribuição é negativa e pro-

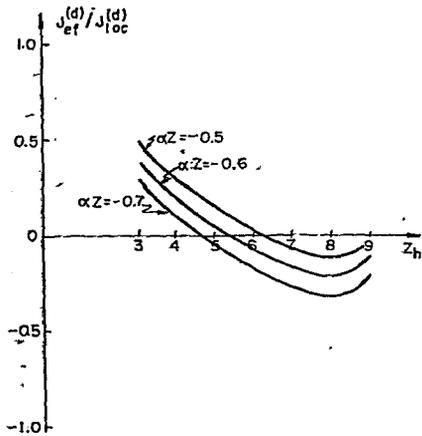


Fig. 6.3.1.1 - Gráfico de $J_{ef}^{(d)}/J_{loc}^{(d)}$ em função do preenchimento da banda d ($3 \leq Z_h \leq 9$) para o modelo de banda \tilde{a} La Moriya [cf. eq. (2.3.2.0)] para diversos valores do parâmetro αZ . $J_{ef}^{(d)}$ corresponde a $J_{(k_F, k_F)}^{(d)}$ de finido na eq. (6.2.3.16).

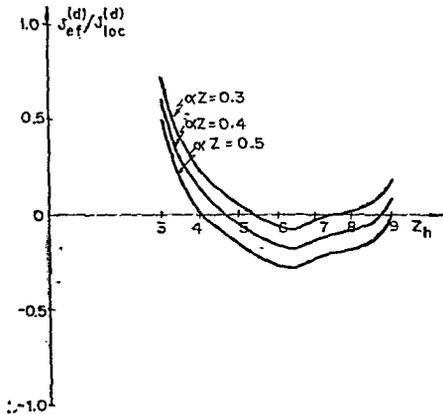


Fig. 6.3.1.2 - Gráfico de $J_{ef}^{(d)}/J_{loc}^{(d)}$ em função do preenchimento da banda d ($3 \leq Z_h \leq 9$) para o modelo de banda "triangular", definido pela eq. (2.3.2.3) para diversos valores do parâmetro αZ .

proporcional ao número de coordenação Z .

Efetuamos, para o caso da banda d tipo Moriya, cálculos numéricos com larguras de banda crescentes, com a finalidade de simular efeitos de período (matrizes $4d$ e $5d$). Observa-se apenas pequenos efeitos no que diz respeito ao valor do preenchimento da banda para o qual a quantidade $J_{(k_F, k_F)}^{(d)}/J_{(d)}^{(loc)}$ se anula. No entanto, o comportamento qualitativo desta quantidade é essencialmente o mesmo.

6.3.2 Comparação com os Dados Experimentais.

- *Vim de branco prá falar claro...*
(Dias Gomes in "Odorico o Bem Amado").

Apresentamos nas tabelas 6.3.2.1, 6.3.2.2 e 6.3.2.3 alguns resultados experimentais relativamente a deslocamentos do fator g . A tab. 6.3.2.1 se refere a impurezas de Gd em matrizes metálicas simples (metais de transição, nobres e normais). A tabela 6.3.2.2 se refere a impurezas de Er em matrizes metálicas simples enquanto que a tab. 6.3.2.3 apresenta dados de compostos intermetálicos contendo Gd como constituinte.

Na tab. 6.3.2.1 separa-se com uma linha vertical dupla os metais de transição de início da série $n-d$ dos correspondentes em fim de série. A coluna correspondente aos metais nobres também é exibida com os correspondentes resultados experimentais.

Observa-se desta tabela um deslocamento do fator g positivo para Y, La, Lu e Th, que pertencem ao início das séries de transição. Os materiais Y, La e Lu se caracterizam por possuírem 3 elétrons por átomo, enquanto que o Th é um material tetravalente. De acordo com as figs. 6.3.1.1 e 6.3.1.2, e tendo em vista a discussão efetuada na Sec. 6.2.3, prevê-se teoricamente um acoplamento de troca efetivo $d-f$ positivo já que o potencial repulsivo se anula (caso do Y, La, Lu) ou é muito pequeno (caso do Th). E é justamente isto que ocorre.

Por outro lado, considerando-se metais de transição em fim de série, e.g., Rh, Pd, Pt, neste caso a diferença de carga ΔZ é grande e espera-se que a contribuição proveniente dos próxi

mos vizinhos pode superar a contribuição que advém de $J_{loc}^{(d)}$. De fato, isto realmente ocorre e observa-se o valor mais negativo do Δg no caso em que a matriz metálica é o Pd, devido, talvez à sua alta suscetibilidade magnética $\chi^{dd}(q=0)$.

Portanto, desde que a banda d não está completamente cheia (vazia) o comportamento do deslocamento do fator g e consequentemente a possibilidade de valores negativos para os acoplamentos efetivos $J^{(d)}$ podem ser compreendidos através do modo naïve exposto na Sec. 6.2.3.

Quanto às impurezas de Gd em metais nobres, já mencionamos previamente (cf. Sec. 3.1 e capítulo 5) que alguns resultados de medidas de espalhamento *esquerdo* de impurezas de Gd em Ag e Au via experiências tipo efeito Hall, são podem ser interpretadas evocando-se um estado ligado virtual d associado às impurezas de Gd. Como a ressonância d está localizada sobre o sítio da impureza, não se espera que exista uma amplitude de ocupação d nos sítios próximos vizinhos à impureza. Deste modo, apenas $J_{loc}^{(d)}$ age nestes sistemas implicando em Δg positivos e pequenos, como se observa experimentalmente. Este mesmo tipo de argumento pode ser utilizado quando se considera as matrizes de Al e Mg, onde se observa um valor positivo de Δg .

Os resultados do deslocamento do fator g para impurezas de Er em quase os mesmos metais exibidos no caso de impurezas de Gd estão apresentados na tab. 6.3.2.2. A principal diferença desta tabela em relação a anterior diz respeito à natureza de ion não-S da impureza de Er (o mesmo sendo válido no caso do Dy). O estado fundamental do Er embebido em vários destes metais tem sido fonte de intensa controvérsia (2) e depende for-

temente de efeitos de campo cristalino que são geralmente difíceis de serem tratados. No entanto, o comportamento do deslocamento do fator g acompanha exatamente as mesmas tendências observadas no caso de impurezas de Gd; logo, os mesmos argumentos invocados anteriormente podem ser repetidos na análise desta tabela, confirmando mais uma vez as previsões da teoria simples apresentada na Sec. 6.2.3.

Como já mencionamos *en passant* no capítulo 2 deste trabalho, ressaltamos aqui que dados experimentais envolvendo constantes hiperfinas de terras raras diluídas (e.g., Er) em metais de transição de forte caráter d , exibem a seguinte sistemática: para valores de Δg negativos, correspondem a campos hiperfinos medidos positivos (42). No capítulo 2 desta Tese mostra-se teoricamente que campos hiperfinos de autopolarização positivos implicam em acoplamentos de troca efetivos $J^{(d)}$ negativos. Desta maneira, obtêm-se uma conexão entre dados de deslocamento do fator de deslocamento g e dados de campo hiperfino, justificando-se a necessidade de se considerar acoplamentos de troca efetivos negativos a fim de manter a coerência entre estas duas fontes de informações experimentais (73). O argumento teórico subjacente pode ser formulado qualitativamente assim: (cf. cap. 2 da Tese): para metais de alta suscetibilidade magnética $d-d$, $\chi^{dd}(q=0)$, a resposta magnética local $\tilde{\chi}^{dd}(0)$, $\left[\tilde{\chi}^{dd}(0) = \sum_q \tilde{\chi}^{dd}(q) \right]$, ao campo local efetivo de troca \bar{e} positiva e \bar{e} a dominante. Consequentemente a parte d do campo hiperfino (devida à polarização induzida dos estados de caroço d) domina sobre a contribuição s . Como esta contribuição dominante d é *grossa modo* proporcional a $J^{(d)}_{A_{cp}} \tilde{\chi}^{dd}(0)$ [cf. eq. (2.3.3.3)],

entende-se facilmente que os campos hiperfinos são positivos, já que ambos acoplamentos A_{cp} e $J^{(d)}$ são simultaneamente negativos.

No que diz respeito a compostos intermetálicos de Gd, a tabela 6.3.2.3 exhibe algumas informações disponíveis na literatura. Neste caso a descrição teórica do acoplamento de troca efetivo d-f torna-se mais complicado do que nos casos acima discutidos, devido, principalmente, a quase total ausência de cálculos de banda desses compostos.

Assim, a fim de aplicar as idéias teóricas expostas na Sec. 6.2.2, necessitamos informações no tocante à densidade de estados de tais compostos no nível de Fermi. Este tipo de informação nos permitiria separar na tab. 6.3.2.3 os intermetálicos de caráter s com a banda d quase totalmente cheia, dos compostos exibindo forte caráter d. Além disso, precisamos para os compostos tipo metal de transição de uma estimativa das amplitudes dos estados d nos sítios das terras raras e nos sítios dos elementos de transição. Obviamente, cálculos de banda realísticos poderiam suprir esta informação.

Tendo em vista este panorama, pode-se apenas sugerir tendências de uma maneira muito *naïve*, e com bastante cautela. Talvez a melhor atitude seria reverter a maneira de analisar os dados, i.e., partindo dos resultados medidos para o deslocamento do fator g, sugerir uma descrição simples para a estrutura eletrônica destes compostos intermetálicos.

Um exemplo de tal análise é fornecido pelos compostos do tipo $GdCu_n$, ($n = 1, 2, 4, 5, 6$). Cálculos de banda recentes do composto intermetálico $DyCu$ (118) (que exhibe estrutura do tipo CsCl) mostram que se trata de um intermetálico exibindo carã

$\frac{g_{\text{Gd}}}{g_{\text{Co}_2}}$ -0.073

			GdB_4 0.11 ± 0.03 GdB_6 0.017 ± 0.01 GdAl_2 -0.05 ± 0.003
GdCo_2 -0.073	GdNi -0.006 ± 0.004 GdNi_2 -0.013 ± 0.004 GdNi_5 -0.049 ± 0.006	GdCu -0.011 ± 0.004 GdCu_2 0.02 ± 0.005 GdCu_4 0.017 ± 0.01 GdCu_5 0.016 ± 0.007 GdCu_6 0.032 ± 0.01	GdZn_2 0.036 ± 0.05 $\text{Gd}_2\text{Zn}_{17}$ 0.002 ± 0.005 GdZn_{12} -0.013 ± 0.005
GdRh_2 0.012 ± 0.010 -0.0326	GdPd_3 0.047 ± 0.01	GdAg -0.07 ± 0.005 GdAg_3 0.07 ± 0.02	GdIn -0.017 ± 0.003
GdIr_2 -0.008	GdPt_2 0.039 -0.1195 $\text{GdPt}_{2.6}$ 0.030 ± 0.005	GdAu -0.009	

Tabela 6.3.2.3 - Deslocamentos do fator g do Gd em compostos intermetálicos contendo Gd, extraídos da ref. (2).

ter d , e admitimos que o mesmo ocorre com o composto intermetálico GdCu. Como se espera que o nível $5d$ do Gd tenha energia mais alta que o correspondente nível $3d$ associado aos átomos do Cu, então deve-se esperar também que a amplitude de estados d no sítio do Gd (em relação à amplitude d correspondente no sítio do Cu) é pequena. Consequentemente, de acordo com a discussão efetuada na Sec. 6.2.2 [cf. eqs. (6.2.2.2), (6.2.2.5) e (6.2.2.6)], isto induz um acoplamento efetivo $J^{(d)}$ negativo.

Suponhamos que se aumente a quantidade de átomos de Cu no composto intermetálico. Qualitativamente, espera-se que a quantidade de estados d no composto tende a decrescer, de maneira a que *assintoticamente* se atinja o limite diluído GdCu onde apenas aparecem estados ligados virtuais d no sítio do Gd. O nosso modelo prevê então que o fator de deslocamento g aumenta de valores negativos (composto GdCu_n, $n = 1$) para valores positivos à medida que n cresce. Este comportamento é de fato observado experimentalmente e reflete justamente a competição entre a contribuição de troca intraatômica ($J_{loc}^{(d)} > 0$) e da contribuição negativa decrescente oriunda da contribuição dos próximos vizinhos.

Esta mesma tendência é observada para intermetálicos GdAg_n, se bem que apenas valores de Δg para dois compostos são exibidos na tab. 6.2.2.3. Note-se que o composto GdAu exibe, coerentemente, um deslocamento do fator g negativo e pequeno.

A situação dos compostos isoeletrônicos de Ni, Pd, Pt é mais complicada, inclusive apresentando algumas inconsistências no que diz respeito ao sinal de Δg , em particular para compostos de Pt. Mesmo assim, pode-se fazer alguns comentários

que podem ser aplicados também em outros casos. Mostra-se que quando se passa do Ni para o Pt ou do Co para o Ir, a diferença de energia entre os estados $n-d$ do elemento de transição e dos estados $5d$ do Gd tende a diminuir, e por conseguinte, as amplitudes de estados d nos sítios da terra rara e do elemento de transição tendem a se equalizar, i.e., $|A_R(k_F)|^2 \approx |A_M(k_F)|^2$ [cf. eqs. (6.2.2.2) e (6.2.2.5)]. Daí, de acordo com a Sec. 6.2.3, pode-se concluir que a competição entre as contribuições local e próximos vizinhos à integral de troca dada pela eq. (6.2.2.2), tende a diminuir fortemente o valor do acoplamento efetivo $j^{(d)}(k_F, k_F)$.

Um bom exemplo ilustrando este fato é a tendência observada em compostos de fase de Laves, e.g., $GdCo_2$, $GdRh_2$ (que apresenta ambigüidade no sinal de Δg) e $GdIr_2$. Da tabela 6.2.2.3 vê-se que o fator de deslocamento g tende a cair de um fator 10 em valor absoluto. Cálculos de banda (113) revelam que a densidade de estados d aumenta quando se passa do Co ao Ir, dessa maneira aumentando a resposta magnética uniforme $\chi^{dd}(q=0)$. No entanto, a diferença de energia entre o nível $5d$ do Gd e o nível nd ($n = 3, 4, 5$) do átomo de transição, tende a diminuir e dessa maneira há uma tendência a equalizar as ocupações d nos sítios do Gd e dos átomos de transição próximos vizinhos. Portanto, de acordo com a Sec. 6.2.2, o acoplamento de troca efetivo tende a diminuir fortemente e este efeito supera o aumento na densidade de estados d [$\chi^{dd}(q=0)$ é grosso modo proporcional a $\rho_d(\epsilon_F)$, cf. capítulo 2] quando se passa do Co para o Ir. Esta interpretação vai na mesma direção da interpretação dada aos deslocamentos isoméricos na sonda Dy em compostos intermetálicos.

licos do tipo DyM_2 ($M = Co, Rh$ e Ir) (119).

Uma outra observação sugerida pela tab. 6.2.2.3 ocorre no tocante aos compostos $GdAl_2$, onde estudos experimentais (43) sugerem a existência de estados d perto do nível de Fermi. Os deslocamentos do fator g observados foram consistentemente negativos e neste caso espera-se uma diferença acentuada em amplitudes de estados d no sítio da terra rara e nos sítios de Al que lhe são próximos vizinhos, o que mais uma vez está consistente com a nossa formulação teórica [cf. eq. (6.2.2.6)].

No que se refere a compostos intermetálicos considerados como matrizes metálicas, existe na literatura (2) uma coleção razoável de dados experimentais obtidos via experiências de RPE em impurezas de Gd em tais matrizes. Em princípio, esta discussão se inseriria no mesmo contexto da análise efetuada para o caso de impurezas de terra rara em metais de transição, nobres ou normais (cf. tabs. 6.2.2.1 e 6.2.2.2). A dificuldade de se fazer um paralelo com aquelas matrizes metálicas simples reside justamente na dificuldade de não se ter um conhecimento da estrutura eletrônica destes intermetálicos, em particular da posição do nível de Fermi em relação à banda d quando o composto intermetálico exibir características de um metal tipo de transição. Sendo assim, nossos comentários revestem-se de um caráter *extremamente* qualitativo. Utilizamos a seguir alguns dados extraídos da ref. (2) (para maiores detalhes e outras informações remetemos o leitor ao exaustivo artigo de revisão de dados experimentais de Taylor (2)). Alguns casos aqui apresentados podem ser interpretados de uma maneira simples. Considerando, por exemplo, impurezas de Gd em compostos como $LaNi_5$ e $ThNi_5$; como

o átomo de Th é tetravalente é razoável esperar-se que o nível de Fermi do composto ThNi_5 se encontre em regiões de energias mais altas que aquelas correspondentes ao composto LaNi_5 . As figuras 6.2.1.1 e 6.2.1.2 sugerem que se se está em torno do mínimo do acoplamento efetivo $J^{(d)}(k_F, k_F)$ pode-se entender por que $\Delta g(\text{Gd:LaNi}_5) = -0.106$, enquanto se verifica que $\Delta g(\text{Gd:ThNi}_5) = -0.02$. O mesmo tipo de argumento pode ser utilizado nos casos de Gd:LaRu_2 ($\Delta g = -0.173$) e de Gd:LaRh_2 ($\Delta g = -0.02$). Com efeito, o átomo de Rh difere do átomo de Ru de um elétron, e novamente espera-se que o nível de Fermi do composto LaRh_2 esteja numa região de energia mais alta em relação ao correspondente do composto LaRu_2 . Exemplos análogos são fornecidos pelos sistemas Gd:YRu_2 ($\Delta g = -0.06$) e Gd:YRh_2 ($\Delta g = -0.01$), ou ainda por Gd:LaRu ($\Delta g = -0.173$) e Gd:ThRu_2 ($\Delta g = -0.035$). Além do mais, as medidas do deslocamento do fator g feitas com impurezas de Gd em sistemas tais como $\text{La}_{1-x}\text{Th}_x\text{Ru}_2$, ($0 \leq x \leq 1$), mostram que Δg passa por um mínimo em $x = 0.5$, após o que, cresce monotonicamente com a concentração.

Um outro exemplo interessante é dado pelos sistemas Gd:YNi_5 ($\Delta g = -0.093$) e Gd:YCu_5 ($\Delta g = 0.007$). Podemos argumentar neste caso que os buracos d são preenchidos à medida que se passa do Ni ao Cu e assim se compreende o *crossover* de Δg de valores negativos para valores positivos.

A fim de encerrar esta subsecção fazemos agora alguns comentários acerca do Gd metálico. Este metal exhibe características bastante peculiares no que concerne ao seu comportamento a baixas temperaturas e a altas temperaturas. A baixas temperaturas, a magnetização de saturação apresenta um excesso de mag-

netização com relação ao valor iônico do $7\mu_B$, devido aos estados de condução que é da ordem de $0.5 \mu_B$. Medidas de calor específico (30) e estimativas de cálculos de banda mostram que a densidade parcial de estados tipo d desempenha um papel fundamental na densidade de estados total. Daí infere-se uma alta suscetibilidade magnética $\chi^{dd}(q=0)$ a baixas temperaturas e o excesso de magnetização pode ser compreendido se se considera um acoplamento de troca efetivo d-f, $J^{(d)}(k_F, k_F)$, positivo usando-se os argumentos da Seção 6.2.1, [cf. eq. (6.2.1.4)]. Logo, dados obtidos à baixa temperatura (e.g., valor da magnetização da saturação) são consistentes com o modelo por nós desenvolvido.

Surpreendentemente, medidas de RPE em Gd metálico (120) que são efetuadas a temperaturas razoavelmente elevadas e depois extrapoladas para temperaturas muito altas (a fim de eliminar os campos de desmagnetização) mostram um valor de Δg negativo. Esta contradição pode ser contornada se se presume que o nível de Fermi do Gd metálico situa-se num pico de densidade de estados (109). Se isto é verdade, uma drástica queda da suscetibilidade $\chi^{dd}(q=0; T)$ como função da temperatura, pode invalidar os argumentos desenvolvidos ao longo deste capítulo a respeito da dominância do termo $J^{(d)} \chi^{dd}(q=0)$ sobre o correspondente $J^{(s)} \chi^{ss}(q=0)$ na obtenção do deslocamento do fator g [cf. eq. (6.1.2)].

Neste caso *anômalo* parece-nos que as condições da aplicabilidade do modelo sugerido por Coles *et al.* (108), i.e., a hibridização s-d da matriz pode ser o mecanismo operativo dominante, já que neste caso, como mostraram Gomes *et al.* (60, 109) o acoplamento de troca efetivo $J^{(s)}$ pode se tornar negativo. Portan-

to, sugerimos que uma interpretação do comportamento peculiar do Gd metálico a baixas e altas temperaturas em termos de um pico estreito na densidade de estado do Gd metálico no nível de Fermi poderia reconciliar este seu comportamento anômalo com o modelo aqui desenvolvido para o acoplamento de troca efetivo d-f.

6.4 COMENTÁRIOS FINAIS

Apresentamos neste capítulo um modelo simples para o cálculo do acoplamento de troca d-f que se mostra qualitativa - mente consistente com um número de dados experimentais. Na Sec. 6.1, os principais modelos aparecidos na literatura são expostos e comentados criticamente. Nosso modelo alternativo, desenvolvido na Sec. 6.2 é discutido numericamente (Sec. 6.3.1) para o caso do limite diluído de impurezas de terra rara e confrontado com dados experimentais de RPE (Sec. 6.3.2). Comentamos aĩ, também compostos concentrados contendo terras raras, se bem que devido à ausência de uma teoria geral da RPE para sistemas concentrados e dada a quase total ausência de cálculos de banda destes compostos, a discussão situa-se num plano extremamente qualitativo.

Gostaríamos de mencionar que impurezas de Eu em metais de transição poderiam ser um bom teste para as previsões da nossa teoria, admitindo-se que o estado de valência dessas impurezas é Eu^{2+} (i.e., configuração $4f^7$), como habitualmente ocorre em ligas diluídas. Com efeito, desde que neste caso, $\Delta Z = Z_{\text{imp}} - Z_{\text{h}}$ aumenta de uma unidade em relação ao caso de impu

rezas de Gd^{3+} , espera-se que o valor do preenchimento da banda \bar{d} de condução, onde o valor do acoplamento efetivo de troca $J^{(d)}$ troca de sinal se move em direção ao seu alto. Por outro lado, (cf. capítulo 2), espera-se que a constante hiperfina associada ao Eu^{2+} não varie apreciavelmente em relação a do Gd^{3+} .

Finalmente, enfatizamos que o modelo simples discutido neste capítulo, sofre -- de partida -- das limitações comuns a todas as teorias envolvendo o desdobramento do fator g , e.g.,

- (a) toma-se a definição mais simples para Δg [cf.eq.(6.1.2)];
- (b) as dependências em \underline{k} e \underline{k}' da integral de troca são consideradas como sendo $J^{(d)}(\underline{k}_F, \underline{k}_F)$, que é estritamente verdadeira no caso de superfícies de Fermi esféricas, etc.

APÊNDICE A.2.1

EXPRESSION GERAL PARA O PROPAGADOR $G_{\underline{k}+\underline{q}, \underline{k}; \sigma}^{dd(1)}(\omega)$

Neste apêndice apresentamos o resultado final da correção de primeira ordem nos acoplamentos de troca $J^{(\lambda)}$, ($\lambda = s, d$) [cf. eq. (2.2.1.9)] no propagador a um elétron d-d, quando se considera a dependência desses acoplamentos nos vetores de onda \underline{k} e \underline{k}' [cf. eq. (2.2.1.5)]. Tem-se:

$$\begin{aligned}
 G_{\underline{k}+\underline{q}, \underline{k}; \sigma}^{dd(1)}(\omega) = & -\frac{1}{2\pi} \frac{1}{\omega - \epsilon_{\underline{k}+\underline{q}}^{(d)}} \left\{ \frac{1}{2} J^{(d)}(\underline{k}+\underline{q}, \underline{k}) \langle S^Z \rangle \sigma + \right. \\
 & + \sum_{\underline{k}'} \frac{1}{2} J^{(d)}(\underline{k}+\underline{q}, \underline{k}') \langle S^Z \rangle \sigma \frac{1}{\omega - \epsilon_{\underline{k}'}^{(d)}} T^{dd}(\omega) + \\
 & + T^{dd}(\omega) \sum_{\underline{k}'} \frac{1}{\omega - \epsilon_{\underline{k}'}^{(d)}} \frac{1}{2} J^{(d)}(\underline{k}', \underline{k}) \langle S^Z \rangle \sigma + \\
 & + T^{dd}(\omega) \sum_{\underline{k}', \underline{k}''} \frac{1}{\omega - \epsilon_{\underline{k}'}^{(d)}} \frac{1}{2} J^{(d)}(\underline{k}', \underline{k}'') \langle S^Z \rangle \sigma \frac{1}{\omega - \epsilon_{\underline{k}''}^{(d)}} T^{dd}(\omega) + \\
 & \left. + T^{ds}(\omega) \sum_{\underline{k}', \underline{k}''} \frac{1}{\omega - \epsilon_{\underline{k}'}^{(s)}} \frac{1}{2} J^{(s)}(\underline{k}', \underline{k}'') \langle S^Z \rangle \sigma \frac{1}{\omega - \epsilon_{\underline{k}''}^{(s)}} T^{sd}(\omega) \right\} \frac{1}{\omega - \epsilon_{\underline{k}}^{(d)}} +
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & + \frac{1}{2\pi} \frac{1}{\omega - \varepsilon_{\underline{k}+\underline{q}}(d)} \left\{ \Delta U \Delta n_{0-\sigma}^{(d)} + \Delta U \Delta n_{0-\sigma}^{(d)} \sum_{\underline{k}'} \frac{1}{\omega - \varepsilon_{\underline{k}'}(d)} \Upsilon^{dd}(\omega) + \Upsilon^{dd}(\omega) \sum_{\underline{k}'} \frac{1}{\omega - \varepsilon_{\underline{k}'}(d)} \Delta U \Delta n_{0-\sigma}^{(d)} + \right. \\
 & \left. + \Upsilon^{dd}(\omega) \sum_{\underline{k}', \underline{k}''} \frac{1}{\omega - \varepsilon_{\underline{k}'}(d)} \Delta U \Delta n_{0-\sigma}^{(d)} \frac{1}{\omega - \varepsilon_{\underline{k}''}(d)} \Upsilon^{dd}(\omega) \right\} \frac{1}{\omega - \varepsilon_{\underline{k}}(d)} \quad .
 \end{aligned}
 \tag{A.2.1.1}$$

Comparando esta expressão extenuantemente complicada com os resultados simples obtidos no Capítulo 2 [cf. eq. (2.2.1.20)], pode-se aquilatar as complexidades que são introduzidas na solução do problema de autoconsistência (cf. Sec. 2.2.2) se se pretende levar em conta a dependência em \underline{k} e \underline{k}' dos acoplamentos de troca.

APÊNDICE A.2.2

DEFINIÇÃO DOS PARÂMETROS DE DEFASAGEM (cf. Secs.2.2.1 e 2.2.2) .

Levando em conta a definição expressa pela eq. (2.2.1.13) para $\omega \pm i\epsilon$, no limite $\epsilon \rightarrow 0^+$, tem-se partes reais e imaginárias. Daí

$$F_{\lambda}(\omega \pm i\epsilon) = F_{\lambda}^R(\omega) \mp i F_{\lambda}^I(\omega) \quad , \quad (\lambda = s, d) \quad (A.2.2.1)$$

onde

$$F_{\lambda}^R(\omega) = P \sum_k \frac{1}{\omega - \epsilon_k(\lambda)} \quad ; \quad F_{\lambda}^I(\omega) = \pi \rho_{\lambda}(\omega) \quad , \quad (A.2.2.2)$$

e $\rho_{\lambda}(\omega)$ é a densidade de estados dos elétrons de condução de caráter λ , P denotando a parte principal de Cauchy. Introduzindo as defasagens podemos escrever

$$F_{\lambda}(\omega \pm i\epsilon) = |F_{\lambda}(\omega)| e^{\mp i\delta_{\lambda}(\omega)} \quad (A.2.2.3)$$

onde

$$|F_{\lambda}(\omega)| = \left\{ \left[F_{\lambda}^R(\omega) \right]^2 + \left[F_{\lambda}^I(\omega) \right]^2 \right\}^{1/2} \quad , \quad (A.2.2.4)$$

$$\cos \delta_{\lambda}(\omega) = \frac{F_{\lambda}^R(\omega)}{|F_{\lambda}(\omega)|} \quad ; \quad \sin \delta_{\lambda}(\omega) = \frac{F_{\lambda}^I(\omega)}{|F_{\lambda}(\omega)|} \quad (A.2.2.5)$$

É claro que

$$F_s(\omega \pm i\epsilon) F_d(\omega \pm i\epsilon) = |F_s(\omega)| |F_d(\omega)| e^{\mp i \left[\delta_s(\omega) + \delta_d(\omega) \right]} \quad (\text{A.2.2.6})$$

Notemos que as defasagens $\delta_\lambda(\omega)$ são parâmetros inteiramente associados à estrutura de banda do metal puro; neste sentido é que eles são denominados *pseudo*-defasagens.

Por outro lado, os termos $|X_{dd}(\omega)|$, $\eta_{dd}(\omega)$, $|X(\omega)|$ e $\eta(\omega)$ que definimos a seguir são *verdadeiras* defasagens na medida que estão estreitamente vinculados aos efeitos do potencial de espalhamento da impureza independente de spin e se anulam quando este potencial se anula. De maneira análoga, temos

$$1 - \tilde{V}_{dd} F_d(\omega \pm i\epsilon) = |1 - \tilde{V}_{dd} F_d(\omega)| e^{\mp i \eta_{dd}(\omega)} = |X_{dd}(\omega)| e^{-i \eta_{dd}(\omega)} \quad (\text{A.2.2.7})$$

onde

$$|X_{dd}(\omega)| = \left\{ \left[1 - \tilde{V}_{dd} F_d^R(\omega) \right]^2 + \left[\tilde{V}_{dd} F_d^I(\omega) \right]^2 \right\}^{1/2} \quad (\text{A.2.2.8})$$

$$\cos \eta_{dd}(\omega) = \frac{1 - \tilde{V}_{dd} F_d^R(\omega)}{|1 - \tilde{V}_{dd} F_d(\omega)|} \quad ; \quad \text{sen } \eta_{dd}(\omega) = - \frac{\tilde{V}_{dd} F_d^I(\omega)}{|1 - \tilde{V}_{dd} F_d(\omega)|} \quad (\text{A.2.2.9})$$

Finalmente

$$1 - \tilde{V}_{dd} F_d(\omega \pm i\epsilon) - |V_{sd}|^2 F_s(\omega \pm i\epsilon) F_d(\omega \pm i\epsilon) = |X(\omega)| e^{\mp i \eta(\omega)} \quad (\text{A.2.2.10})$$

onde

$$|X(\omega)| = \left\{ \left[1 - \tilde{V}_{dd} F_d^R(\omega) - |v_{sd}|^2 \left(F_d^R(\omega) F_s^R(\omega) - F_d^I(\omega) F_s^I(\omega) \right) \right]^2 + \right. \\ \left. + \left[\tilde{V}_{dd} F_d^I(\omega) - |v_{sd}|^2 \left(F_d^R(\omega) F_s^I(\omega) + F_d^I(\omega) F_s^R(\omega) \right) \right]^2 \right\}^{1/2}, \quad (\text{A.2.2.11})$$

$$\cos \eta(\omega) = \frac{1 - \tilde{V}_{dd} F_d^R(\omega) - |v_{sd}|^2 \left[F_d^R(\omega) F_s^R(\omega) - F_d^I(\omega) F_s^I(\omega) \right]}{|X(\omega)|}, \quad (\text{A.2.2.12})$$

$$\sin \eta(\omega) = \frac{\tilde{V}_{dd} F_d^I(\omega) - |v_{sd}|^2 \left[F_d^R(\omega) F_s^I(\omega) + F_d^I(\omega) F_s^R(\omega) \right]}{|X(\omega)|} \quad (\text{A.2.2.13})$$

APÊNDICE A.2.3

DEFINIÇÃO DAS FUNÇÕES DE FERMI GENERALIZADAS $f_1^{\lambda\beta}(\omega)$ E $f_2^{\lambda\beta}(\omega)$,
 $(\lambda, \beta = s, d)$ [cf. eq. (2.2.2.13)].

$$f_1^{dd}(\omega) = \frac{1}{|X(\omega)|^2} \cos [2\eta(\omega)] f(\omega) \quad , \quad (A.2.3.1)$$

$$f_1^{ds}(\omega) = |V_{sd}|^2 \left| \frac{F_s(\omega)}{X(\omega)} \right|^2 \cos [2\eta(\omega) - 2\delta_s(\omega)] f(\omega) \quad , \quad (A.2.3.2)$$

$$f_2^{dd}(\omega) = \frac{1}{\pi} P \left\{ \frac{d\omega' f(\omega') \frac{1}{|X(\omega')|^2} \operatorname{sen} [2\eta(\omega')]}{\omega' - \omega} \right\} \quad , \quad (A.2.3.3)$$

$$f_2^{ds}(\omega) = \frac{1}{\pi} P \left\{ \frac{d\omega' f(\omega') |V_{sd}|^2 \left| \frac{F_s(\omega')}{X(\omega')} \right|^2 \operatorname{sen} [2\eta(\omega') - 2\delta_s(\omega')]}{\omega' - \omega} \right\} \quad (A.2.3.4)$$

$$f_1^{ss}(\omega) = \left| \frac{X_{dd}(\omega)}{X(\omega)} \right|^2 \cos [2\eta(\omega) - 2\eta_{dd}(\omega)] f(\omega) \quad (A.2.3.5)$$

$$f_1^{sd}(\omega) = |V_{sd}|^2 \left| \frac{F_d(\omega)}{X(\omega)} \right|^2 \cos [2\eta(\omega) - 2\delta_d(\omega)] f(\omega) \quad (A.2.3.6)$$

$$f_2^{ss}(\omega) = \frac{1}{\pi} P \left\{ \frac{d\omega' f(\omega') \left| \frac{X_{dd}(\omega')}{X(\omega')} \right|^2 \operatorname{sen} [2\eta(\omega') - 2\eta_{dd}(\omega')]}{\omega' - \omega} \right\} \quad (A.2.3.7)$$

$$f_2^{sd}(\omega) = \frac{1}{\pi} P \int \frac{d\omega' f(\omega') |V_{sd}|^2 \left| \frac{F_d(\omega')}{X(\omega')} \right|^2 \text{sen} [2\eta(\omega') - 2\delta_d(\omega')]}{\omega' - \omega}, \quad (\text{A.2.3.8})$$

P denotando a parte principal de Cauchy.

BIBLIOGRAFIA

*Como todo poseedor de una biblioteca,
Aureliano se sabía culpable de no conocer
la hasta el fin.*

(J.L. Borges in *El Aleph*).

- 1 - R. Orbach, M. Peter and D. Shaltiel, The Magnetic Resonance of Dilute Magnetic Alloys, Archives des Sciences 27 (1974) [Proc. of the Conf. of Haute-Nendaz on EPR of Magnetic Ions in Metals, edited by G. Cohen and B. Giovannini] 141.
- 2 - R.H. Taylor, Electron Spin Resonance of Magnetic Ions in Metals. An experimental review, Adv.Phys. 24 (1975) 681.
- 3 - A.J. Heeger, Magnetic Impurity Problem in Magnetism (Selected Topics) Ed. Simon Foner, Gordon and Breach Science Publishers (1976) p. 345.
- 4 - K.H.J. Buschow, Intermetallics Between Rare Earth and 3d Elements, Rep. Prog. Phys. 40 (1977) 1179.
- 5 - B.W. Dale, Mössbauer Spectroscopy, Contemp. Phys. 16 (1975) 127.
- 6 - G.K. Shenoy and F.E. Wagner (editors), Mössbauer Isomer Shifts, North-Holland Publishing Company (1977).
- 7 - J. Flouquet and W.D. Brewer, Hyperfine Interaction Studies of Local Moments in Metals, Phys. Scripta 11 (1975) 199.
- 8 - G.G. Low, Application of Neutron Scattering to Magnetism in Magnetism (Selected Topics) Ed. Simon Foner, Gordon and Breach Science Publishers (1976) p. 475.
- 9 - I.A. Campbell, Alloys and Hyperfine Fields, Winter School on Nuclear Physics and Hyperfine Interactions, Zakopane (1973).
- 10 - H. Alloul et P. Bernier, Le Magnetisme des Alliages Dilués,

Cours de Troisième Cycle de Physique des Solides, Université de Paris - Orsay (1973).

- 11 - P.S. Allen, Internal Hyperfine Fields in Magnetic Solids , Contemp. Phys. 17 (1976) 387; T.P. Das, Calculation of Magnetic and Electric Hyperfine Fields in Metals, Phys.Scripta 11 (1975) 121.
- 12 - C. Larica, Ressonância Paramagnética Eletrônica dos Compostos Intermetálicos $GdAg_{1-x}In_x$, Tese de Mestrado, Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (1976); C. Larica and A.P. Guimarães, EPR of $GdAg_{1-x}In_x$ Intermetallic Compounds, Phys. Stat. Sol. (b) 77 (1976) K11.
- 13 - A.J. Heeger, Localized Moments and Non Moments in Metals *in* Solid State Physics, vol. 23, Ed. F. Seitz, D. Turnbull and H. Ehrenreich, Academic Press (1969) p. 284.
- 14 - A. Blandin, Formation of Local Magnetic Moments: Hartree Fock Theory *in* Magnetism, vol. 5, Magnetic Properties of Metallic Alloys, Ed. Harry Suhl, Academic Press (1973)p.58.
- 15 - J. Kondo, Theory of Dilute Magnetic Alloys *in* Solid State Physics, vol. 23, Ed. F. Seitz, D. Turnbull and H. Ehrenreich, Academic Press (1969) p. 183.
- 16 - B. Cornut, Effet Kondo dans Quelques Alliages Contenant du Cerium ou de l'Yterbium: Influence du Champ Cristallin, Thèse, Université Scientifique et Médicale et Institute National Polytechnique de Grenoble (1976); B. Cornut and B. Coqblin, Influence of the Crystalline Field on the Kondo Effect of Alloys and Compounds, Phys. Rev. B5(1972) 4541.
- 17 - K. Binder, Effective Field Distribution and Time Dependent Order Parameters of Ising and Heisenberg Spin Glasses, Z. Physik B26 (1977) 339; J.A. Mydosh, The Spin Glass: Order out of Randomness ? IFF Bull. Jülich 7 (1975) 5.
- 18 - I.A. Campbell, Hyperfine Fields on Impurities in Ferromagnetic Metals, J.Phys. C (Solid St. Phys.) 2 (1969) 1338.

- 19 - C.C.M. Campbell, Hyperfine Field Systematics in Heusler Alloys, *J. Phys. F (Metal Phys.)* 5 (1975) 1931.
- 20 - W. Leiper, J.D. Rush, M.F. Thomas, C.E. Johnson, F.W.D. Woodhams, C. Blaauw and G.R. Mac Kay, Magnetic Hyperfine Fields at Au and Sb Sites in the Heusler Alloy AuMnSb, *J. Phys. F (Metal Phys.)* 7 (1977) 533.
- 21 - A. Blandin and I.A. Campbell, Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida Spin Polarization in a Strongly Perturbed Medium and Applications to Hyperfine Fields, *Phys. Rev. Lett.* 31 (1973) 51.
- 22 - I.A. Campbell and A. Blandin, Hyperfine Fields at Non Magnetic Sites in Metals, *Journ. Magn. and Magn. Mat.* 1(1975)1.
- 23 - C. Kittel, Indirect Exchange Interactions in Metals, *in Solid State Physics*, Ed. F. Seitz, D. Turnbull and H. Ehrenreich, vol. 22, Academic Press (1968) p.1.
- 24 - P. Jena and D.J.W. Geldart, Electron Distribution Around a Magnetic Impurity in a Nonmagnetic Host, *Phys. Rev. B* 7 (1973) 439.
- 25 - P. Jena and D.J.W. Geldart, Interpretation of Hyperfine Fields in Concentrated Ferromagnetic Alloys, *Solid St. Comm.* 15 (1974) 139.
- 26 - E. Daniel and J. Friedel, Sur la Polarisation de Spin des Électrons de Conductibilité dans les Métaux Ferromagnétiques, *J. Phys. Chem. Solids* 24 (1963) 1601; E. Daniel, Electronic Structure and Hyperfine Fields in Metallic Alloys *in Hyperfine Interactions*, Ed. A.J. Freeman and R.B. Frankel, Academic Press (1967) p. 712.
- 27 - I.A. Campbell, W.D. Brewer, J. Flouquet, A. Benoit, B. W. Marsden and N.J. Stone, Hyperfine Fields and Magnetic Coupling in Gd Metal, *Solid St. Comm.* 15 (1974) 711.
- 28 - R.E. Watson, S. Koide, M. Peter and A.J. Freeman, Effecti-

ve Conduction-Electron-Local-Moment Exchange Interaction in Metals: Rare-Earth Interband Mixing, Phys. Rev. 139 (1965) A167.

- 29 - R.E. Watson and A.J. Freeman, Exchange Coupling and Conduction Electron Polarization in Metals, Phys. Rev. 152 (1966) 566; Frederick Milstein and Lawrence Baylor Robinson, Exchange Integral in Rare-Earth Metals, Phys. Rev. Lett. 18 (1967) 308; R.E. Watson, A.J. Freeman and S. Koide, Role of Interband Mixing in Exchange Coupling and conduction Electron Polarization, Phys. Rev. 186 (1969) 625.
- 30 - J.O. Dimmock and A.J. Freeman, Band Structure and Magnetism of Gadolinium Metal, Phys. Rev. Lett. 13 (1964) 750.
- 31 - R.E. Watson and A.J. Freeman, Exchange Coupling and Conduction-Electron Polarization in Metals, Phys. Rev. 178 (1969) 725; A.J. Freeman, Exchange Interaction and Conduction Electron Polarization in Rare Earth Metals, *in* Magnetic Properties of Rare Earth Metals, Ed. R.J. Elliott, Plenum Press (1972) p. 245.
- 32 - B. Giovannini, M. Peter and J.R. Schrieffer, Long-Range Polarization in High Susceptibility Metals, Phys. Rev. Lett. 12 (1964) 736.
- 33 - A. Troper and A.A. Gomes, Effect of s-d Hybridization on the Spin Polarization: Doubly Degenerate d Band in Hartree-Fock, Nuovo Cimento 28B (1975) 171.
- 34 - P.M. Bisch and A.A. Gomes, Formal Results on the Susceptibility of Dilute Alloys I. Green's Function Approach, Phys. Stat. Sol. (b) 75 (1976) 705; P.M. Bisch and A.A. Gomes, Formal Results on the Susceptibility of Dilute Alloys II. Mean-Field Approach and Applications, Phys. Stat. Sol. (b) 76 (1976) 395.
- 35 - P.M. Bisch, A. Troper and A.A. Gomes, Effect of Localized Perturbations on the Spin Polarization. Two-Band Model, Phys. Rev. B 13 (1976) 3902.

- 36 - P.A. Wolff, Localized Moments in Metals, Phys. Rev. 124 (1961) 1030; A.M. Clogston, Impurity States in Metals, Phys. Rev. 125 (1962) 439.
- 37 - P. Lederer, Local Spin Fluctuations in Magnetism (Selected Topics), Ed. Simon Foner, Gordon and Breach Science Publishers (1976), p. 241.
- 38 - J. Friedel, F. Gautier, A.A. Gomes and P. Lenglard, On the Use of Phase Shifts for Studying Impurity Effects in Narrow Bands, with Application to the Electronic Structure of Substitutional Alloys of Transition Metals in Quantum Theory of Atoms, Molecules and the Solid State, Academic Press, New York (1966) p. 455, (a tribute to John C. Slater).
- 39 - D. Davidov, R. Orbach, C. Rettori, L.J. Tao and B. Ricks, Electron Spin Resonance of Er in Cubic Metals: Th:Er, Rh:Er, Pt:Er and Cu:Er, Phys. Lett. 35A (1971) 339.
- 40 - D. Davidov, R. Orbach, C. Rettori, D. Shaltiel, L.J. Tao and B. Ricks, Hyperfine Splitting in the Electron Spin Resonance of Dy and Er in the Transition Metal Rh, Phys. Lett. 37A (1971) 361.
- 41 - D. Davidov, R. Orbach, C. Rettori, L.J. Tao, B. Ricks, Electron Spin Resonance of Dy and Er in Ir, Phys. Lett. 40A (1972) 269.
- 42 - D. Davidov, R. Orbach, C. Rettori, D. Shaltiel, L. J. Tao and B. Ricks, Electron Spin Resonance of Er in High Susceptibility Metals, Solid St. Comm. 10 (1972) 451.
- 43 - C. Rettori, D. Davidov, R. Orbach, E.P. Chock and B. Ricks, Electron Spin Resonance of Rare Earths in Aluminum, Phys. Rev. B7 (1973) 1.
- 44 - D. Davidov, A. Chelkowski, C. Rettori, R. Orbach and M.B. Mapple, Electron Spin Resonance and Superconductivity in $Gd_x La_{1-x} Al_2$ Intermetallic Compounds, Phys. Rev. B7 (1973) 1029.

- 45 - D.N. Zubarev, Double-Time Green Functions in Statistical Physics, Usp. Fiz. Nauk 71 (1960) 71 [Engl. transl. Soviet Phys. Usp. 3 (1960) 320] .
- 46 - D.L. Mills and P. Lederer, Dynamical Properties of Magnetic Impurities in Transition Metals, Phys. Rev. 160 (1967) 590.
- 47 - A. Troper and A.A. Gomes, Effect of Potential Scattering on the Spin Disorder Resistivity, Phys. Stat. Sol. (b) 68 (1975) 99.
- 48 - R. Riedinger et F. Gautier, Etude de L'Hybridation Entre Bandes s et d Due au Potentiel D'Impureté dans les Alliages Dilués à Base de Métaux Nobles ou de Transition, J. Phys. Chem. Solids 31 (1970) 2099; R. Riedinger, Structure Électronique des Alliages à Base de Métaux de Transition et de Métaux Nobles - II Calcul de la Structure Électronique de L'Alliage CuNi, J. Phys. Chem. Solids 31 (1970) 2087.
- 49 - B. Coqblin and J.R. Schrieffer, Exchange Interaction in Alloys with Ce Impurities, Phys. Rev. 185 (1969) 847.
- 50 - J.R. Schrieffer and P.A. Wolff, Relation Between the Anderson and Kondo Hamiltonians, Phys. Rev. 149 (1966) 491.
- 51 - C. Démangeat et F. Gautier, Structure Electroniques des Alliages à Base de Nickel-Effet de Période, J. Phys. C (Metal Suppl.) 3 (1970) 291.
- 52 - C. Démangeat et F. Gautier, Effet de Période dans les Alliages à Base de Métaux de Transition, J. Physique (Paris) 10 (1970) 903.
- 53 - J. Hubbard, Electron Correlations in Narrow Energy Bands, Proc. Roy. Soc. (London) A276 (1963) 238.
- 54 - J.G. Ramos and A.A. Gomes, Remarks on the Retarded, Advanced and Thermodynamic Green's Function, Nuovo Cimento 3 (1971). 441.

- 55 - D.R. Hamann, New Solution for Exchange Scattering in Dilute Alloys, Phys. Rev. 158 (1967) 570.
- 56 - T. Moriya, Localized Magnetic Moments in Transition Metals and Alloys in Theory of Magnetism in Transition Metals. Rendiconti della Scuola Internazionale de Fisica "Enrico Fermi" Corso XXXVII, edited by W. Marshall, Academic Press (1967) p. 206.
- 57 - J.A. Blackman and R.J. Elliott, Resistance due to Potential Scattering in Dilute Magnetic Alloys, J. Phys. C (Solid St. Phys.) 2 (1969) 2099.
- 58 - B. Coqblin, Métaux et Alliages de Terres Rares, Cours de Troisième Cycle de Physique des Solides, Université de Paris-Orsay (1971).
- 59 - A.A. Gomès and I.A. Campbell, Remarks on the Electronic Structure of Transition Metal Alloys, Proc. Phys. Soc. 253 (1968) 1312.
- 60 - A. Troper, X.A. da Silva, A.P. Guimarães and A.A. Gomes, Magnetic Response of s-d Hybridized Systems, Microscopic and Phenomenological Approaches, J. Phys. F (Metal Phys.) 5 (1975) 160.
- 61 - I. A. Campbell and A.A. Gomès, Magnetic Moments of Impurities in Ferromagnetic Transitional Alloys, Proc. Phys.Soc. 91 (1967) 319.
- 62 - A.A. Gomès and H. Bernas, Sign of Hyperfine Fields for Rare-Earth Impurities in Iron, Phys.Lett. 39A (1972) 202.
- 63 - J.A. Blackman and R.J. Elliott, Modified Exchange Interactions in Dilute Alloys, J. Phys. C (Solid St. Phys.) 2 (1969) 1670.
- 64 - P.G. De Gennes et J. Friedel, Anomalies de Resistivité dans Certains Métaux Magnétiques, J. Phys. Chem. Solids 4 (1958) 71.

- 65 - A.P. Young and R.B. Stinchcombe, Real-space Renormalization Group Calculations for Spin Glasses and Dilute Magnets, J. Phys. C (Solid St. Phys.) 9 (1976) 4419.
- 66 - S. Hüfner and J.H. Wernick, Müssbauer Effect in Europium Alloys, Phys. Rev. 173 (1968) 448.
- 67 - H. Zmora, M. Blau and S. Ofer, The Magnetic Hyperfine Field in Gadolinium Metal, Phys. Lett. 28A (1969) 668.
- 68 - D. Davidov, K. Baberschke, J.A. Mydosh and G.J. Nieuwenhuys, Coexistence of Superconductivity and Spin Glass Magnetic Freezing, J. Phys. F (Metal Phys.) 7 (1977) L47.
- 69 - Funiko Yonezawa and Kazuo Morigaki, Coherent Potential Approximation: Basic Concepts and Applications, Progr. Theor. Phys. 53 (Suppl) (1973), 1.
- 70 - J. Van Der Rest, Contribution a L'Etude des Proprietés ELéctroniques des Alliages Concentrés de Métaux de Transition, Thèse, Université de Liège (1975).
- 71 - O.L.T. de Menezes, A. Troper, P. Lederer and A.A. Gomes, Valence Fluctuation in Eu Compounds: Role of Charge Screening, Phys. Rev. B 17 (1978) 1997; O.L.T. de Menezes, A. Troper and A.A. Gomes, Temperature Effects in the Valence Fluctuation of Europium Intermetallic Compounds. Phys. Rev. B (1978), em impressão.
- 72 - L. Niesen, Hyperfine Interaction of Rare-Earth Impurities in Ferromagnetic Metals, Hyp. Int. 2 (1976) 15.
- 73 - A. Troper, P. Lederer, A.A. Gomes and P.M. Bisch, A Theoretical Study of Hyperfine Fields of Rare-Earth Impurities in Transition Hosts, Phys. Rev. B (1978), em impressão ; A. Troper, P. Lederer, A.A. Gomes and P.M. Bisch, Hyperfine Fields of Rare-Earth Impurities in Transition Hosts, International Conference - Physics of Transition Metals (1977), em impressão.
- 74 - R. Riedinger, Electronic Structure of Noble and Transition

Metal Based Alloys, J. Phys. F (Metal Phys.) 1 (1971)392;
 R. Riedinger, Electron Life Time and Dingle Robinson Temperatures in CuNi and CuCo Alloys, J. Phys. F (Metal Phys.) 3 (1973) 967; C.L. Cook and P.V. Smith, On the Electronic Structure of Noble Based Alloys, J. Phys. F (Metal Phys.) 4 (1974) 1344; P. Steiner, H. Höchst and S.Hüfner, Electronic States of Mn, Fe, Co and Cu Impurities in Aluminium, J. Phys. F (Metal Phys.) 7 (1977) L 105; P. Steiner, H. Höchst and S. Hüfner, XPS Valence Bands of La, Ce and Gd and Their Aluminium Alloys, J. Phys. F (Metal Phys.) 7 (1977) L145.

75 - A. Fert and A. Friederich, Skew Scattering by Rare-Earth Impurities in Silver, Gold and Aluminium, Phys. Rev. B 13 (1976) 397; A. Friederich, Etudes des Diverses Asymétries de la Diffusion des Électrons de Conduction d'un Métal Noble par des Impuretés de Terres Rares et de Métaux de Transition, Thèse, Université de Paris, Orsay (1976).

76 - J. Kondo, Anomalous Hall Effect and Magnetoresistance of Ferromagnetic Metals, Progr. Theor. Phys. 27 (1962) 772 ; J. Kondo, g-Shift and Anomalous Hall Effect in Gadolinium Metals, Progr. Theor. Phys. 28 (1962) 846..

77 - H.C. Chow, Exchange Corrections to the Crystalline Field Parameter C_4 for Rare-Earths in Noble Metals, Phys. Rev. B7 (1973) 3404.

78 - P.W. Anderson, Localized Magnetic States in Metals, Phys. Rev. 124 (1961) 41.

79 - G.F. Koster and J.C. Slater, Wave Function of Impurity Levels, Phys. Rev. 95 (1954) 1167; G.F. Koster, Theory of Scattering in Solids, Phys. Rev. 95 (1954) 1436; G.F. Koster and J.C. Slater, Simplified Impurity Calculation, Phys. Rev. 96 (1954) 1208.

80 - Tôru Moriya, Spin Polarization in Dilute Magnetic Alloys , Progr. Theor. Phys. 34 (1965) 329.

- 81 - J.R. Iglesias-Sicardi, A.A. Gomes, R. Jullien and B. Coqblin, A Simple Model for Studying the Magnetism of an Actinide Impurity in a Disordered Transition Host, *J. Low Temp. Phys.* 27 (1977) 59.
- 82 - P.M. Holtham, J.P. Jan and H.L. Skriver, Bandstructure of Thallium by LMTO Method, *J. Phys. F* 7 (1977) 635.
- 83 - P.W. Anderson and A.M. Clogston, Compensation of Ferromagnetic and Antiferromagnetic Contributions of Covalent Admixture in the Polarization of Free Electrons by Inner Shell Spins, *Bull. Am. Phys. Soc.* 6 (1961) 124.
- 84 - S.M. Qaim, Mössbauer Effect of ⁵⁷Fe in Various Hosts: Isomer Shifts of the 14.4 KeV Gamma Line in Different Metallic Lattices, *Proc. Phys. Soc.* 90 (1967) 1065.
- 85 - F.E. Wagner, G. Wortmann and G.M. Kalvius, Systematics of Mössbauer Isomer Shifts in Transition Metals, *Phys. Lett.* 42A (1973) 483.
- 86 - R. Ingalls, Volume and Charging Effects in Alloy Isomer Shifts, *Solid St. Comm.* 14 (1974) 11.
- 87 - X.A. da Silva, A.A. Gomes and J. Danon, Pseudopotential Approach for Dilute Alloys I. Non Transition and Non-Noble Hosts, *Phys. Rev.* 4B (1971) 1161; X.A. da Silva, A.A. Gomes and J. Danon, Pseudopotential Approach for Dilute Alloys II. Noble and Transition Hosts, *Phys. Rev.* 4B (1971) 1168 ; X.A. da Silva, Efeito da Estrutura de Banda no Problema de Impureza em Metais, Tese, Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (1973).
- 88 - J.C. Slater, The Self Consistent Field for Molecules and Solids, vol. 4, McGraw Hill Book Company (1974) p. 21.
- 89 - S. Wakoh and J. Yamashita, Band Structure of Ferromagnetic Iron: Self-Consistent Procedure, *Journ. Phys. Soc. Jap.* 21 (1966) 1712.
- 90 - W. Kohn and J.L. Sham, Self-Consistent Equations Including

- Exchange and Correlation Effects, Phys. Rev. 140(1965)A1133;
 R. Gáspár, Über Eine Approximation des Hartree-Fockshen Potentials Durch Eine Universelle Potentialfunktion, Acta Phys. Hung. 3 (1954) 263.
- 91 - Richard Latter, Atomic Energy Levels for the Thomas-Fermi and Thomas-Fermi-Dirac Potentials, Phys. Rev. 99(1955)510.
- 92 - D.A. Shirley, Application and Interpretation of Isomer Shifts, Rev. Mod. Phys. 36 (1964) 339.
- 93 - J.V. Mallow, A.J. Freeman and J.P. Desclaux, Relativistic Electron Densities and Isomer Shifts in Transition Metal Ions, Phys. Rev. B13 (1976) 1884.
- 94 - A. Troper, O.L.T. de Menezes, P. Lederer and A.A. Gomes, Self-Polarization Fields of Rare-Earth Impurities in *s-p* Hosts: A Theoretical Study, Phys. Rev. B (1978), em im -
 pressão; A. Troper, O.L.T. de Menezes, E.O. Fantine, D. Guenzburger and A.A. Gomes, On the Isomer Shifts at Rare Earth Impurities in *s-p* Hosts (submetido).
- 95 - F.M. Mueller, A.J. Freeman, J.O. Dimmock and A.M. Furdyna, Electronic Structure of Palladium, Phys. Rev. B1(1970)4617.
- 96 - L.L. Boyer, D.A. Papaconstantonopoulos and B.M. Klein , Effect of Self-Consistency and Exchange on the Electronic Structure of the Transition Metals V, Nb and Ta, Phys. Rev. B15 (1977) 3685.
- 97 - G.A. Burdick, Band Calculation of Metallic Copper, Phys. Rev. 129 (1963) 138.
- 98 - E.C. Snow, Self-Consistent Energy Bands of Metallic Copper by the Augmented-Plane-Wave Method, Phys. Rev. 171(1968)785.
- 99 - E.C. Snow, Self-Consistent Energy Bands of Silver by an APW Method, Phys. Rev. 172 (1968) 708.
- 100 - S. Kupratakuln and G.S. Flechter, Electron Band Structure of Gold, J. Phys. C (Solid St. Phys.) 2 (1969) 1886.

- 101 - C.N. Berglund and W.E. Spicer, Photoemission Studies of Copper and Silver: Theory, Phys. Rev. 136A(1964) 1030 ; C.N. Berglund and W.E. Spicer, Photoemission Studies of Copper and Silver: Experiment, Phys. Rev. 136A(1964)1044.
- 102 - George E. Pake, Paramagnetic Resonance, W.A.Benjamin Inc. Publishers (1962), p. 75.
- 103 - H. Hasegawa, Dynamical Properties of s-d Interaction , Progr. Theor. Phys. 21 (1959) 483.
- 104 - M. Peter, J. Dupraz and H. Cottet, Electron Paramagnetic Resonance Studies of Ions in Metals, Helv. Phys. Acta 40 (1967) 301.
- 105 - D. Shaltiel, Relation Between g Shift and Knight Shift of the Host Nuclei in Metals in Hyperfine Interactions , edited by A.J. Freeman and R.B. Frankel, Academic Press (1967) p. 737.
- 106 - K. Baberschke, Electron Spin Resonance in Superconducting Materials, Z. Physik B 24 (1976) 53.
- 107 - D.H. Martin, Magnetism in Solids, Iliffe Books (1967) , Chaps. 5 and 6.
- 108 - B.R. Coles, D. Griffiths, R.J. Lowin and R.H. Taylor, g Shifts of Gd in Dilute Alloys, J. Phys. C (Solid St.Phys.) 3 (1970) L 121.
- 109 - A.A. Gomes, A.P. Guimarães and L. Iannarella, Remarks on Gd g Shifts, J. Phys. C (Solid St. Phys.) 5 (1972) L 99 ; A.A. Gomes, A.P. Guimarães and L. Iannarella, Gd g Shifts and Band Structure, Notas de Física 18 (1972) 191.
- 110 - P.G. De Gennes, Interactions Indirectes Entre Couches 4f dans les Métaux de Terres Rares, J. Physique Rad. (Paris) (1962) 510.
- 111 - I.A. Campbell, Indirect Exchange for Rare-Earths in Metals, J. Phys. F (Metal Phys.) 2 (1972) L 47.

112 - A.A. Gomes and A.P. Guimarães, Magnetic Properties and Electronic Structure of Rare-Earth-Transition Metal Intermetallic Compounds, J. Phys. F (Metal Phys.) 4 (1974) 1454.

113 - J.A.B. de Carvalho, Estrutura de Banda do $GdCo_2$, $GdRh_2$ e $GdIr_2$ Pelo Método AFW, Tese de Mestrado, PUC, Rio de Janeiro (1974).

114 - B. Szpunar and B. Kozazewski, The Application of CPA Calculation of the Mean Magnetic Moment. in the $Gd_{1-x}Ni_x$, $Gd_{1-x}Fe_x$, $Gd_{1-x}Co_x$ and $Y_{1-x}Co_x$ Intermetallics, Phys.Stat.Sol. (b) 82 (1977) 205.

115 - A.Messiah, Mécanique Quantique, vol. 2, Dunod Paris(1974), Chap. 19.

116 - C.R. Burn and R. Orbach, Paramagnetic Resonance of Erbium in a Single Crystal of Magnesium, Phys. Rev. Lett: 19 (1967) 1133.

117 - G. Keller, H. Luft and B. Elschner, Magnetization and ESR Measurements on Erbium in Scandium Single Crystals, Phys. Lett. 49A (1974) 273.

118 - M. Belakhowsky, J. Pierre and D.K. Ray, Theoretical Study of the Electronic Structure of Some Cubic Intermetallic Compounds of Dysprosium Using the Augmented Plane Wave Method, J. Phys. F (Metal Phys.) 5 (1975) 2274; D. Seipier, B. Bremicker, V. Goebel, H. Happel, H.E. Hoening and B. Perrin, Electronic Structure of Intermetallic Compounds with CsCl Structure, J. Phys. F (Metal Phys.) 7 (1977) 599.

119 - A.A. Gomes, A.P. Guimarães and J. Danon, On the Isomer Shifts in Dy-Transition Metal Intermetallic Compounds, in Communications to the International Conference on Mössbauer Spectroscopy (Israel, August, 1972).

120 - A.P. Guimarães, C. Larica and W. Vanoni, The EPR of Europium Metal, J. Magn. Res. 25 (1977) 507.

Fazer o que seja é inútil
Não fazer nada é inútil
Mas entre fazer e não fazer
Mais vale o inútil do fazer

(*João Cabral de Mello Neto*, in Museu de Tudo).

(*) [O dia é curto e a tarefa é demasiada. Não te cabe terminar a tarefa mas também não tens o direito de te alienares dela.

Rabi Tarfon in A Ética dos Pais 2, 20-22]..

Arrasado el jardín, profanados los cálices y las aras, entraron a caballo los hunos en la biblioteca monástica y rompieron los libros incomprensibles y los vituperaron y los quemaron, acaso temerosos de que las letras encubrieran blasfemias contra su dios, que era una cimitarra de hierro.

J.L. Borges, *in* Obras Completas (Emece Editores, Buenos Aires, 1974) p. 550.

In the meantime, if scientists and educators cannot change the world, they can at least -- chiefly those of the Third World -- contribute to an analysis of the situation in their own countries and try to understand the social significance of their work.

.... Let us call upon all scientists and science teachers to dedicate their work to a better and meaningful life for all men everywhere -- and therefore to a change of the conditions which make present day science in many respects a tool of domination in the hand of oppressive forces throughout the world.

J. Leite Lopes, *in* Fundamenta Scientiae, vol. 23, Universitē Louis Pasteur, Strasbourg, (1975).

Tese de DOUTORADO defendida por AMÓS TROPER perante a BANCA
EXAMINADORA, constituída pelos Professores:

Amos A. Gomes
Amos Augusto Guidão Gomes - CBPF
-Orientador-

Jacques A. Danon
Jacques Abulafia Danon - CBPF

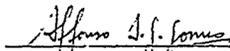
José Israel Vargas
José Israel Vargas - UFMG

Carlos Rettoni
Carlos Rettoni - UNICAMP

Carlos Maurício G. Chaves
Carlos Maurício G. Chaves - PUC/RJ

CENTRO BRASILEIRO DE PESQUISAS FÍSICAS
Rio de Janeiro, 15 de junho de 1978

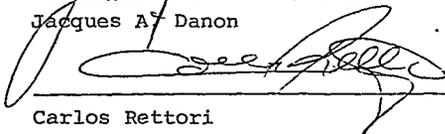
Tese apresentada ao Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas
do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Têc-
nológico, fazendo parte da Banca Examinadora os seguintes
professores:



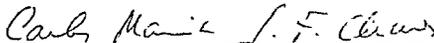
Affonso Augusto G. Gomes - Presidente



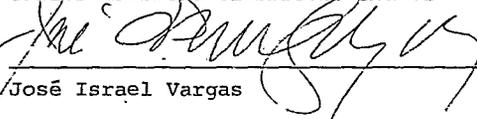
Jacques A. Danon



Carlos Rettori



Carlos Mauricio Giésbrecht-Chaves



José Israel Vargas

Rio de Janeiro, 15 de junho de 1978