

Tese apresentada no Instituto de Física
Gleb Wataghin da Universidade Estadual de Campinas
para a obtenção do título de
Mestre em Ciências

"ESTUDO DOS SISTEMAS FÉRMIONS-PESADOS UPt_3 , UBe_{13} E DA SÉRIE
 $UCPt_{1-y}Pd_y$ DOPADOS COM TERRAS-RARAS, PELA TÉCNICA DE RESSONÂNCIA
PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA"

MARIA JOSÉ PONTES

ORIENTADOR: FLÁVIO CÉSAR GUIMARÃES GANDRA

Este exemplar corresponde à redação
final da tese defendida pela aluna e
aprovada pela Comissão Julgadora.

Cps, 23/2/89

Flávio Gandra

JANEIRO DE 1989

INDICE

| | |
|---------------------|-----|
| Agradecimentos..... | 1 |
| Dedicatória..... | ii |
| Resumo..... | iii |
| Abstract..... | iv |
| Introdução..... | v |

CAPÍTULO I - ASPECTOS TEÓRICOS

| | |
|---|----|
| I.1- A Técnica de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE)..... | 1 |
| I.2- Os Ions 4f..... | 10 |
| I.3- O Acoplamento Spin-Órbita..... | 13 |
| I.4- O Campo Elétrico Cristalino..... | 16 |
| I.4.1- Campo Cristalino para Simetria Cúbica..... | 19 |
| I.4.2- Campo Cristalino para Simetria Hexagonal..... | 22 |
| I.5- O Efeito Zeeman..... | 32 |
| I.5.1- Cálculo de g..... | 32 |
| I.5.2- O Espectro de Pó..... | 37 |
| I.6- Ion de Estado S = Gd ³⁺ | 44 |
| I.7- O Ion 4f Diluído em um Metal..... | 47 |
| I.7.1- Deslocamento de g..... | 47 |
| I.7.2- Alargamento Térmico da Linha de RPE-Razão de Korringa..... | 50 |
| I.8- Flutuação de Valência - O Ion Yb ³⁺ | 53 |

CAPÍTULO II - RESULTADOS EXPERIMENTAIS

| | |
|--|----|
| II.1- Apresentação..... | 57 |
| Er..... | 63 |
| Dy..... | 65 |
| Gd..... | 68 |
| Yb..... | 71 |
| II.2- Discussão..... | 82 |
| II.2.1- Campo Cristalino..... | 82 |
| II.2.2- Compostos Férmions-Pesados..... | 84 |
| UBe ₁₉ (LaBe ₁₉)..... | 84 |
| UPt ₉ (UPd ₉)..... | 85 |
| UCPt _{1-y} Pd _y :TR..... | 89 |
| II.3- Conclusão..... | 96 |

Apêndices:

| | |
|--|-----|
| A1- Equipamento de Medida..... | 105 |
| A2- Reator de Hidrogênio Automatizado..... | 108 |
| A3- Preparação de Amostras..... | 111 |
| B- Análise do Espectro de Pó..... | 114 |
| C- Valores de g..... | 118 |
| Referências Bibliográficas..... | 125 |

ÍNDICE DE TABELAS

| | |
|--|----|
| <u>Tabela I:</u> Sinais relativos dos parâmetros de Campo Cristalino W e x para cada íon, em campos de simetria cúbica..... | 31 |
| <u>Tabela II:</u> Sinais relativos dos parâmetros de CC (W , x e y) em campos de simetria hexagonal..... | 31 |
| <u>Tabela III:</u> Dados sobre distância Urânio-Urânio, valores de γ e μ_{eff} para alguns compostos Férmions-Pesados conhecidos..... | 58 |
| <u>Tabela IV:</u> Valores dos parâmetros de RPE para o UBe_{12} , UPt_3 e seus respectivos compostos de referência..... | 80 |
| <u>Tabela V:</u> Valores dos parâmetros de RPE para a série de compostos $U_{1-x}(Pt_{1-y}Pd)_y(CTR)_x$ | 81 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | |
|--|---|
| <u>Figura 1:</u> Momento magnético do elétron precessionando em torno do campo H_0 estático..... | 2 |
| <u>Figura 2:</u> Transições entre os estados de energia $\pm 1/2$ para $S=1/2$ | 4 |
| <u>Figura 3:</u> Abertura do nível $S=1/2$ sob a ação de um campo magnético \vec{H} | 4 |

| | |
|--|----|
| <u>Figura 4:</u> Contração das TR, em que ao aumento do número atômico (La-Lu) corresponde uma diminuição do raio metálico (Taylor) ⁽¹⁾ | 12 |
| <u>Figura 5:</u> Abertura do multipletto J para o íon Er ³⁺ devido às interações spin-órbita, campo cristalino e Zeeman..... | 15 |
| <u>Figura 6:</u> Esquema de níveis de energia para os íons Er ³⁺ (Dy ³⁺), Nd ³⁺ e Yb ³⁺ dados em função do parâmetro x de CC, obtidos por LLW ⁽³⁾ para simetria cúbica..... | 21 |
| <u>Figura 7:</u> Arranjo representando a estrutura de nossos compostos de simetria hexagonal..... | 23 |
| <u>Figura 8:</u> Esquema de níveis de energia para os íons Er ³⁺ e Yb ³⁺ em redes de simetria hexagonal obtido por Segal e Wallace ⁽⁵⁾ , considerando B ₂ =0..... | 27 |
| <u>Figura 9:</u> Configuração dos níveis para o íon Er ³⁺ , considerando o termo B ₂ =0 (y=1) e B ₂ ≠0 (y=0.8 e y=0.2)..... | 29 |
| <u>Figura 10:</u> Amostra de pó colocada no centro de uma esfera de raio r..... | 39 |
| <u>Figura 11:</u> Curva indicando a probabilidade do sistema estar entre os campos de ressonância H _r e H _r +dH _r | 39 |
| <u>Figura 12:</u> Espectro teórico gerado para estudo da relação de intensidade dos picos correspondentes a H _⊥ e a H _{//} , onde foram utilizados os parâmetros α=1, H _⊥ =700G, H _{//} =2000G e ΔH=70G..... | 42 |
| <u>Figura 13:</u> Gráfico mostrando a razão de intensidade dos picos correspondendo a H _⊥ /H _{//} , obtido a partir de espectros de pó gerados para H _{//} variando de 2000 a 8000 G..... | 42 |
| <u>Figura 14:</u> Espectro de pó esperado para os compostos UC(PtPd) ₃ dopados com Gd, se a estrutura fina fosse resolvida, onde | |

d=distância em gauss entre dois picos e ΔH dá a largura de linha de "cada" linha individual.....40

Figura 15: Evento de espalhamento o qual em parte, é responsável pelo valor de relaxação de Korringa.....51

Figura 16: Valores de c/T versus concentração de Pd a $T=1.4K$ para a série $UCPt_{1-y}Pd_y$ com $x \leq 0.30$ tirada do trabalho de De Visser e outros (40)62

Figura 17: Espectro de RPE para $UPt_3:Er$, onde (a) corresponde ao espectro para o monocristal e (b) corresponde ao espectro de pó a $T=1.7K$62

Figura 18: Variação do fator g em função da variação de temperatura para a amostra $UPt_3:Er$64

Figura 19: Variação da largura de linha em função da variação de temperatura para o composto UPt_3 dopado com Er, Yb e Gd.....64

Figura 20: Evolução dos espectros experimentais para a série $UCPt_{1-y}Pd_y:Er$ com variação da concentração de Pd66

Figura 21: Espectro experimental para $UPd_3:Er$ com o ajuste referente ao sítio cúbico à direita e o correspondente ao sítio hexagonal no quadro à esquerda.....67

Figura 22: Gráfico da largura de linha versus temperatura para $UPd_3:Er$67

Figura 23: Espectro experimental do composto $UPt_3:Dy$ para $T=1.7K$ 69

Figura 24: Espectro experimental para $UPd_3:Dy$, exibindo uma linha referente ao sítio cúbico somente.....69

Figura 25: Variação da largura de linha com a temperatura para o sítio cúbico de $UPd_3:Dy$, apresentando um comportamento

| | |
|--|----|
| linear..... | 70 |
| <u>Figura 26:</u> Espectro experimental para o composto $UPt_3:Gd$ | 72 |
| <u>Figura 27:</u> Espectro experimental para a amostra $UCPt_{1-y}Pd_y_2:Gd$ contendo 80% de Pd..... | 72 |
| <u>Figura 28:</u> Espectro experimental para $UPd_3:Gd$ | 72 |
| <u>Figura 29:</u> Gráfico de gxT para os compostos UPt_3 e UPd_3 dopados com Yb..... | 73 |
| <u>Figura 30:</u> Espectros experimentais de RPE para o composto $UCPt_{1-y}Pd_y_2:Yb$ com $y=0$, em função da temperatura..... | 74 |
| <u>Figura 31:</u> Espectros de RPE para o composto $UCPt_{1-y}Pd_y_2:Yb$ com $y=0.5\%$ | 75 |
| <u>Figura 32:</u> Evolução dos espectros de RPE para $UCPt_{1-y}Pd_y_2:Yb$ com a concentração de Pd..... | 76 |
| <u>Figura 33:</u> Espectros experimentais de RPE em função da temperatura para $UCPt_{1-y}Pd_y_2:Yb$, com $y=80\%$ | 77 |
| <u>Figura 34:</u> Gráfico de gxT para os compostos $UCPt_{1-y}Pd_y_2:Yb$ com concentração de 0.5 e 97% de Pd, além de $UPd_3:Yb$ | 78 |
| <u>Figura 35:</u> Espectros de RPE em função da variação de temperatura para $UPd_3:Yb$ | 79 |
| <u>Figura 36:</u> Variação da largura de linha de RPE versus temperatura para UBe_{13} dopado com Er, Gd e Dy..... | 87 |
| <u>Figura 37:</u> Variação da largura de linha em função da temperatura para o sítio hexagonal do composto UPd_3 dopado com Er, Yb e Gd..... | 87 |
| <u>Figura 38:</u> Variação da largura de linha residual (G) e do valor de | |

| | |
|---|-----|
| Korringa (G/K) em função da concentração de Pd para a série de amostras UCPt _{1-y} Pd _y :Er..... | 91 |
| <u>Figura 39</u> : Variação da largura de linha residual (G) e do valor de Korringa (G/K) em função da concentração de Pd para a série de amostras UCPt _{1-y} Pd _y :Yb..... | 91 |
| <u>Figura 40</u> : Gráfico de γ^2 e b para o íon Er, normalizado em função da concentração de Pd..... | 93 |
| <u>Figura 41</u> : Esquema do criostato de ⁴ He..... | 110 |
| <u>Figura 42</u> : Esquema do reator de hidrogenação automatizado..... | 112 |
| <u>Figura 43</u> : Ajuste realizado para as amostras (a) UPd ₃ :Dy e (b) UCPt _{0.99} Pd _{0.01} :Er, estruturas cúbica e hexagonal, respectivamente..... | 119 |
| <u>Figura 44</u> : Resultado do teste de consistência realizado para o programa de ajuste de espectros experimentais para compostos de simetria hexagonal..... | 120 |

AGRADECIMENTOS

Gostaria de deixar meus sinceros agradecimentos a todas as pessoas que com boa vontade e amizade contribuíram de inúmeras maneiras para a realização deste trabalho. Em especial a meus pais, irmãs e amigos que compartilharam comigo os bons e os momentos difíceis ocorridos.

Em particular agradeço ao professor Flávio Gandra pelo interesse, amizade e competência com que me orientou, sem o que esta tese não poderia ser realizada.

Ao professor Suassuna, ao Laerson, ao Canté e ao Edson agradeço pela amizade e pela nossa boa convivência, o que sem dúvida, facilitou o desenvolvimento do trabalho.

Finalmente, gostaria de agradecer à FAPESP e ao CNPq pelo suporte financeiro prestado.

Valeu a pena ? Tudo vale a pena
se a alma não é pequena .
Quem quer passar além do Bojador
tem que passar além da dor .
Deus, ao mar o perigo e o abismo deu
mas nele é que espelhou o céu .

Fernando Pessoa

Dedico este trabalho a meus pais, que de
tudo fizeram e continuam fazendo para que
meus sonhos se tornem realidade .

RESUMO

Este trabalho consiste no estudo, pela técnica de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) de íons de Terras-Raras (TR), dopados nos sistemas Férmions-Pesados (FP) UBe_{13} e UPt_3 . O principal objetivo é conhecer o comportamento do Urânio, considerado até aqui como o responsável pelo efeito FP observado nestes compostos.

Foram também realizados cálculos de Campo Cristalino em simetria hexagonal a fim de interpretar os resultados em UPd_3 .

Os nossos resultados de RPE não reproduzem o mesmo efeito de alta densidade de estados f , observado por outras técnicas de medida nos FP. No entanto, foi medido um pequeno aumento nos parâmetros de RPE para os FP com relação aos valores obtidos para os compostos de referência que se comportam como metais normais. Esse aumento é cerca de 4 vezes, o que consideramos importante em termos de interação de troca entre elétrons de condução e momento localizado. Isso pressupõe um acoplamento entre o Urânio e os íons de TR embora muito pequeno, cujo mecanismo é discutido.

Na série $U_{1-x}(Pt_{1-y}Pd_y)_x$ (TR)_x, nossos resultados para o Er são qualitativamente coerentes com a variação do calor específico eletrônico γ (obtidos da literatura) em função da concentração de Pd, enquanto que para o Yb os valores de Korringa foram de 28 G/K a $y=0$ para 120 G/K a 1% de Pd, muito maiores que o esperado. Isto nos permite concluir que existe um acoplamento com a rede muito mais forte no caso do Yb do que o que efetivamente ocorre para os outros íons de TR. Aliado ao forte aumento no valor de Korringa, ocorre a contração no parâmetro de rede à medida que aumentamos a concentração de Pd, o que é indicação da flutuação de valência do íon Yb.

Concluimos que para um momento local de TR bem definido diluído em um composto FP, o acoplamento entre o elétron $5f$ do Urânio e o elétron $4f$ da TR através dos elétrons de condução é na verdade muito pequeno. No entanto, para o Yb, acreditamos que os cálculos precisam de algumas correções para explicar seu próprio efeito de flutuação de valência.

ABSTRACT

In this work we study the Heavy-Fermion (HF) compounds UPt_3 and UBe_{13} doped with Rare Earth (RE) ions using the Electron Spin Resonance (ESR) technique, where the objective is to better understand the Uranium ion behavior. We have also made the Crystal Field calculations for hexagonal symmetry in order to explain the ESR results obtained for UPd_3 .

Our results do not support the high density of states obtained by other techniques however we did observe an increase by a factor 4 on the HF Korringa rates compared to the reference compounds values. We believe that this increase is important and is indicative of a coupling between the Uranium ion and the RE moment, although small.

The results for Er in the series $UCPt_{1-y}Pd_y_3$ agree qualitatively with the dependence of γ with the Pd concentration. For Yb the Korringa rate is 28 G/K for $y=0$ and increases to 120 G/K at 1% of Pd. We conclude that for Yb the coupling with the lattice is much more effective than for Er. The increase of the Yb Korringa rates, together with the lattice parameter c contraction are indicative of the Yb valence fluctuation.

In summary, we conclude that for a local moment diluted a HF compound the coupling between the 4f electrons with the Uranium 5f electrons via conduction electrons is really very small. However, for Yb, we believe that the theoretical calculations need some corrections in order to include the valence fluctuation.

INTRODUÇÃO

A recente descoberta de uma nova classe de compostos, os chamados férmions-pesados (FP), tem despertado o interesse de pesquisadores do mundo todo. Esses compostos têm a particularidade de apresentar um calor específico eletrônico muito alto, da ordem de 10^2-10^3 vezes os valores encontrados para metais normais a baixas temperaturas. Estes valores de γ altíssimos são explicados normalmente pela existência de uma alta densidade de estados ao nível de Fermi, atribuído aos elétrons f do Urânio ou Cério nos compostos FP conhecidos. Acredita-se ser o efeito de muitos-corpos o responsável pelas anomalias nas propriedades térmicas, de transporte e magnéticas. Além do valor de γ anormal, alguns compostos FP apresentam o fenômeno de supercondutividade a baixas temperaturas, como é o caso de UBe_{13} e UPt_3 , com temperaturas críticas iguais a, respectivamente, 0.97 e 0.54K. Não discutiremos neste trabalho as características supercondutoras desses compostos.

Os primeiros compostos FP descobertos foram o $CeAl_3$ em 1975 por Andres e outros⁽³¹⁾, seguido por $CeCu_2Si_2$ (Steglich e outros)⁽³²⁾ em 1979, UBe_{13} (1983) por Ott e outros⁽²⁹⁾, UPt_3 (1984) por Stewart e outros⁽²⁸⁾. Há, atualmente, uma série de outros compostos como U_2Zn_{17} , UCd_{11} , $NpSn_3$, $CeCu_8$, obtidos a partir dos primeiros FP conhecidos.

O objetivo principal de nosso trabalho é o estudo do comportamento do íon Urânio nos compostos UPt_3 e UBe_{13} , cujos estudos até aqui realizados apontam o íon Urânio como responsável pelo efeito férmion-pesado observado nesses compostos. Utilizamos

para nossos estudos a técnica de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE), conhecida como uma ferramenta eficiente nos estudos de estrutura eletrônica de metais.

A utilização da técnica de RPE implica na introdução de íons paramagnéticos na rede cristalina dos compostos o que torna necessário estudos de Campo Cristalino (CC) e dos efeitos ocorridos nos parâmetros de RPE como deslocamento de g e alargamento térmico da linha de RPE, provocados pela diluição desses íons paramagnéticos.

Os experimentos de RPE realizados nos FP como os de Gandra e outros⁽³⁰⁾ e Hijmans e outros⁽⁴²⁾ em UBe_{13} e Schlott e outros⁽¹⁰⁾ em $CeCu_2Si_2$ e $CeAl_3$, mostram que o efeito de alta densidade de estados f , observada usualmente em Férmions-Pesados por outras técnicas de medidas, não é refletida totalmente nos resultados obtidos pela RPE. Trabalhos teóricos como os de C. Varma⁽³⁸⁾, D. Cox⁽⁴⁴⁾ e Šimanek e Sasahara⁽⁴³⁾ explicam esse fato experimental prevendo a observação reduzida do fenômeno FP pela técnica de RPE.

Os nossos resultados de RPE, a não ser para as amostras dopadas com Yb, apresentam comportamento similar aos resultados obtidos para os compostos UBe_{13} , $CeAl_3$, $CeCu_2Si_2$ citados acima, estando também em acordo (em ordem de grandeza) com as previsões teóricas elaboradas. Entretanto, no caso do Yb, os resultados refletem mais significativamente o aumento da densidade de estados f observado em medidas de calor específico levando a uma interpretação em termos de interação de troca entre os íons de Urânio e de TR.

Como a maioria dos experimentos realizados em RPE ocorrem em compostos de simetria cúbica, onde o esquema de níveis de energia

resultante da ação do CC são bem conhecidos, realizamos cálculos de CC para simetria hexagonal, determinando os parâmetros x, y, W a partir do espectro de pó, quando possível.

Esta tese está dividida em duas partes: a primeira contendo considerações teóricas, necessárias ao entendimento do trabalho desenvolvido e a segunda parte, trazendo os resultados experimentais bem como a discussão e conclusões a que pudemos chegar.

No capítulo I apresentamos os aspectos teóricos básicos necessários para o entendimento de nosso trabalho, que vão desde o resumo da técnica de medida utilizada, cálculos de CC, valor de g , até os efeitos sofridos pelos parâmetros de RPE como deslocamento de g e alargamento térmico da linha de RPE. São também apresentadas as justificativas de se observar linhas de ressonância para amostras policristalinas, além de um histórico sobre os íons de estado-S (Gd^{3+}) e do fenômeno de Flutuação de Valência observado com o íon Yb. No capítulo II, finalmente, apresentamos os nossos resultados experimentais, acompanhado da discussão e conclusões a que chegamos em nossos estudos.

I- ASPECTOS TEÓRICOS

I.1 - A TÉCNICA DE RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA (RPE)

O objetivo deste capítulo é apresentar resumidamente a fenomenologia da Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) que é a técnica de medida utilizada neste trabalho.

O fenômeno de RPE aparece devido ao fato dos elétrons possuírem momento magnético $\vec{\mu}_e$ (com o momento de spin intrínseco), justamente o caso dos íons paramagnéticos utilizados em nossos estudos, que interagem com um campo magnético aplicado e com sua vizinhança no cristal.

O elétron deve ser descrito como um giroscópio cujo momento magnético está orientado ao longo do eixo do momento angular, conforme figura 1. O que nos permite descrever o elétron como realizando um movimento semelhante ao do giroscópio é a aplicação de um campo estático \vec{H}_0 na direção z que provoca um torque:

$$\vec{\tau} = \vec{\mu}_e H_0 \text{ sen}\theta \quad (1)$$

que faz com que o elétron precessione com uma frequência proporcional a \vec{H}_0 e ao momento magnético eletrônico em torno do campo estático. Essa frequência pode ser obtida considerando que em um intervalo de tempo Δt , o momento angular (e magnético) sofre uma variação $\Delta\vec{L}$ (ou $\Delta\vec{\mu}$) da forma: $\Delta\vec{L} = \vec{L} \text{ sen}\theta \omega_p \Delta t$ que pode ser reescrita como:

$$\frac{d\vec{L}}{dt} = \omega_p \vec{L} \text{ sen}\theta \quad (2)$$

A expressão (2) corresponde ao torque provocado pela aplicação do

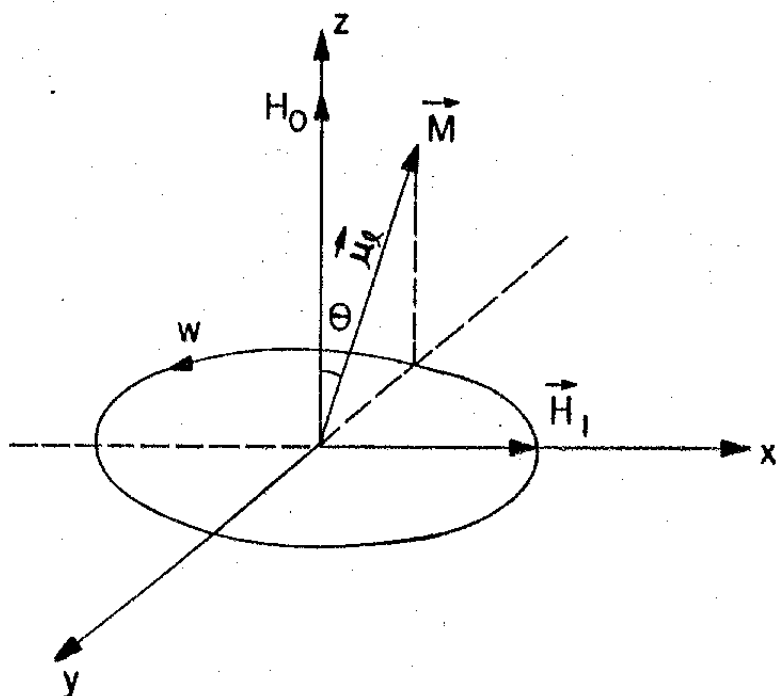


Figura 1: Momento magnético do elétron precessionando em torno do campo H_0 estático.

campo magnético sobre o elétron e comparada à equação (1) fornece a frequência de precessão do momento magnético (ou angular) em torno do campo estático:

$$\omega_p = \gamma H_0 \quad (3)$$

onde $\gamma = \mu_e / \hbar$ é o valor giromagnético e ω_p é a frequência de precessão de Larmor.

Quando consideramos uma amostra em que cada elétron precessiona com sua frequência característica mas com uma fase completamente aleatória com respeito a seus vizinhos, temos que as propriedades do sistema não são fisicamente mensuráveis porque mudam com a frequência de precessão de Larmor. Entretanto, se aplicamos um campo magnético \vec{H}_1 girante com a frequência de Larmor ω_p sobre o sistema de spins temos que os momentos magnéticos $\vec{\mu}_e$ eletrônicos serão fixos com relação a \vec{H}_1 . Portanto, $\vec{\mu}_e$ gira com frequência $\omega_p = \omega_1$ que é a condição de ressonância. Estando o sistema de spins em constante movimento de precessão tendendo a alinhar seus momentos na direção do campo temos energia envolvida no processo. Essa energia é consumida e posteriormente liberada em transições de um estado $+\vec{\mu}_e$ para o estado $-\vec{\mu}_e$. Ou seja, grosseiramente falando teríamos para spin 1/2 transições de +1/2 para -1/2, conforme ilustra a figura 2.

Como tratamos de um sistema de spins devemos ser mais cuidadosos e trabalhar com populações correspondentes aos níveis de maior ou menor energia Zeeman, respectivamente N_+ e N_- . Então sob a aplicação do campo \vec{H}_0 estático somente, as populações para N_+ e N_- estão em equilíbrio. O campo \vec{H}_1 oscilante é aplicado a fim de provocar transições entre os 2 níveis, com absorção máxima para \vec{H}_1 perpendicular a \vec{H}_0 . \vec{H}_1 fornece energia para que parte da população do nível N_- pule para o nível N_+ o que provoca o

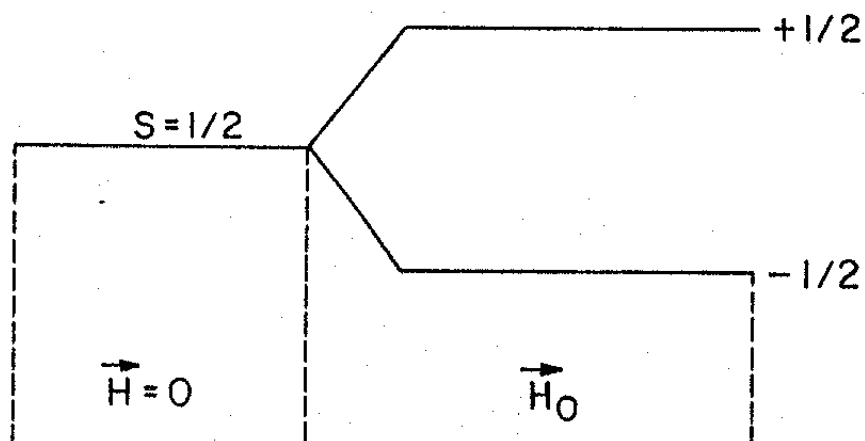


Figura 2: Transições entre os estados de energia $\pm 1/2$ para $S=1/2$.

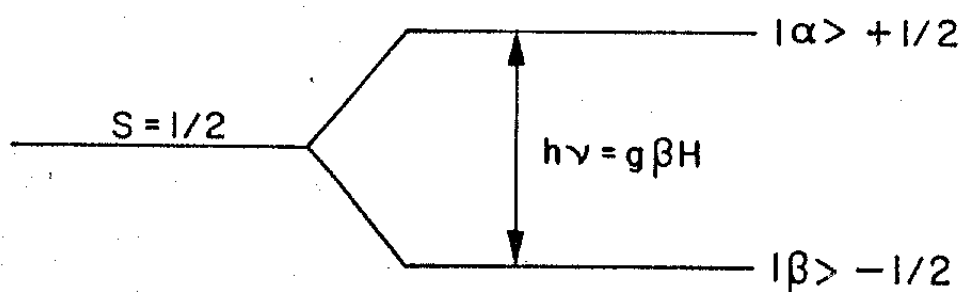


Figura 3: Abertura do nível $S=1/2$ sob a ação de um campo magnético \vec{H} .

desequilíbrio entre os 2 níveis, possibilitando a observação do sinal.

No formalismo quântico, começamos definindo o momento magnético $\vec{\mu}_e$ do elétron, o qual é dado pela expressão:

$$\vec{\mu}_e = -g \beta \hat{S} \quad (4)$$

com $\hbar \hat{S}$ sendo o vetor momento angular de spin eletrônico, g é uma constante adimensional chamado o fator-g do elétron e $\beta = e\hbar/2mc$ é o magneton de Bohr eletrônico sendo m e e a massa e a carga do elétron, respectivamente. A interação entre o momento magnético eletrônico e um campo \hat{H} aplicado é dado pela hamiltoniana:

$$H = -\vec{\mu}_e \cdot \hat{H} \quad (5)$$

que com o auxílio de (4) pode ser reescrita como:

$$H = g \beta H S_z \quad (6)$$

se o campo aplicado está na direção z .

Com $S=1/2$ para o elétron há 2 orientações permitidas, spin paralelo ou antiparalelo a H_z , conforme figura 3.

A aplicação de um campo H_1 oscilante perpendicular a H induz transições entre os níveis $|\alpha\rangle$ e $|\beta\rangle$ desde que a frequência ν satisfaça a condição de ressonância

$$h \nu = g \beta H \quad (7)$$

O processo para obtenção dos níveis de energia resultante da aplicação do campo magnético sobre o sistema de spins com $S > 1/2$, consiste em escrever a equação de autovalores:

$$\hat{S}_z \Psi_1 = m_s \Psi_1 \quad (8)$$

com \hat{S}_z = operador momento angular e m_s = número quântico de spin.

Para $S=1/2$, $m_s = \pm 1/2$, (8) torna-se:

$$\hat{S}_z \Psi(m_s = +1/2) = + \frac{1}{2} \Psi(m_s = +1/2)$$

(9)

$$\hat{S}_z \Psi_{m_s = -1/2} = -\frac{1}{2} \Psi_{m_s = -1/2}$$

que reescritas na notação de Dirac tornam-se:

$$\begin{aligned} \hat{S}_z |\alpha\rangle &= +\frac{1}{2} |\alpha\rangle \\ \hat{S}_z |\beta\rangle &= -\frac{1}{2} |\beta\rangle \end{aligned} \quad (10)$$

As energias E_1 do sistema são obtidas por:

$$\hat{H} \Psi_1 = E_1 \Psi_1 \quad (11)$$

A relação entre o momento magnético e o momento angular de spin vai ser dado por:

$$\hat{\mu}_z = -\gamma S_z \hbar = -g \beta \hat{S}_z \quad (12)$$

Combinando as expressões de energia (5) e operador momento magnético (12), obtemos:

$$\hat{H} = g \beta H \hat{S}_z \quad (13)$$

Portanto, (11) torna-se:

$$\begin{aligned} \hat{H} |\alpha\rangle &= g \beta H \hat{S}_z |\alpha\rangle = +\frac{1}{2} g \beta H |\alpha\rangle \\ \hat{H} |\beta\rangle &= g \beta H \hat{S}_z |\beta\rangle = -\frac{1}{2} g \beta H |\beta\rangle \end{aligned} \quad (14)$$

de onde tiramos que

$$E_\alpha = g \beta H/2 \quad \bullet \quad E_\beta = -g \beta H/2 \quad (15)$$

que corresponde às expressões obtidas com considerações de mecânica clássica e quântica, correspondentes à figura 3.

Portanto para uma transição entre estados $|\alpha\rangle$ e $|\beta\rangle$

$$\Delta E = E_\alpha - E_\beta = g \beta H_r = h\nu \quad (16)$$

onde H_r = campo na condição de ressonância.

No entanto, para uma amostra macroscópica na qual observamos ressonância, as transições entre os níveis de maior e menor energia não são infinitas, elas têm um valor de saturação.

Admitamos que a variação temporal da energia envolvida no processo de transição (o qual é provocado pela aplicação do campo oscilante) é dada por:

$$\frac{dE}{dt} = N_+ W h\nu - N_- W h\nu \quad (17)$$

com W sendo a probabilidade por segundo de ocorrer transições $+1/2 \leftrightarrow -1/2$. Reescrevendo $(N_+ - N_-) = n$ (onde no estado estacionário teremos $n = n_0 / (1 + 2WT_1)$, com $n_0 =$ diferença de população entre $+1/2$ e $-1/2$ no equilíbrio térmico e $T_1 =$ tempo de relaxação spin-rede) e substituindo em (17), obtemos a seguinte expressão para a energia:

$$\frac{dE}{dt} = n_0 h\nu \frac{W}{1 + 2WT_1} \quad (18)$$

em que o valor de saturação ocorre para $W \approx 1/2T_1$, que resulta em dE/dt finito. Em metais, T_1 é muito pequeno (\approx ms) pois a energia é jogada para a rede logo após ocorrer a transição.

A partir da condição de ressonância (18) observamos que é possível detetar absorção ressonante de duas maneiras: variando a frequência e mantendo o campo fixo ou variando o campo e mantendo a frequência fixa. Nos espectrômetros de RPE convencionais mantém-se a frequência fixa com o campo magnético variando em torno do valor do campo de ressonância típico para cada íon específico por determinações técnicas do equipamento.

Apresentando resumidamente, o equipamento de medida é constituído pelo sistema de baixas temperaturas, a ponte de microondas e a cavidade ressonante. O sistema de baixas temperaturas é indispensável para que possamos aumentar o tempo de relaxação nos metais. A ponte de microondas, a qual contém uma

válvula (=klystron) que gera microondas e permite a variação de frequência, fornece o campo oscilante que vai provocar as transições entre níveis eletrônicos e a posterior variação de energia (ΔE) durante o processo de relaxação da amostra. No equipamento experimental a microonda é transmitida da ponte até a amostra (inserida na cavidade ressonante) via guias de onda. A detecção de sinal é feita através da comparação de um sinal de referência com o sinal que retorna da cavidade na frequência de ressonância e modulado a 100 KHz. Ao passar pela condição de ressonância, $h\nu = g\beta H$, a amostra absorve energia alterando a microonda refletida pela cavidade, desbalanceando assim o nível de comparação anterior. Este sinal é registrado graficamente com o campo variando em torno de H_r , onde devido ao efeito de modulação registramos a derivada do sinal de absorção de microonda. Maiores detalhes técnicos sobre o equipamento utilizado podem ser encontrados no apêndice A1. Outro ponto importante que veremos em detalhes neste mesmo capítulo na parte I.5.1 é o fator-g. Este parâmetro é muito importante na interpretação dos espectros de RPE por ser suficientemente característico de modo a fornecer a indicação exata da espécie paramagnética, entre outras informações.

A observação da RPE está restrita a materiais que possuem momento magnético, como por exemplo: radicais livres, defeitos ou sistemas com elétrons desemparelhados, etc. No caso de metais, a RPE pode em geral ser observada para elementos de transição e para as terras-raras (TR) que apresentam as camadas 3d e 4f, respectivamente, parcialmente preenchidas. Para os nossos estudos, escolhemos as TR como ions de prova por serem mais parecidos com o

Urânio, ion a que substituirão, em termos do raio iônico e dos elétrons de valência. Como na RPE esses ions deveriam atuar como ions de prova ocupando substitucionalmente na rede a posição do ion Urânio, escolhemos os ions de TR ($4f^n$) que da mesma forma que o ion Urânio ($5f^n$) apresentam uma camada f incompleta.

1.2 - OS IONS 4f

As Terras-Raras (TR) têm sido extensivamente estudadas durante as duas últimas décadas devido às suas propriedades eletrônicas e magnéticas inerente à uma camada 4f parcialmente preenchida. A estrutura eletrônica das TR é formada por um núcleo de Xenônio ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6$), de elétrons 4f e da camada externa 6s, além da camada 5d para Ce e Lu.

A série de TR é usualmente dividida em dois grupos: os elementos chamados leves (La-Eu) que se referem a uma camada 4f menos que metade preenchida e os pesados (Gd-Lu) que incluem os elementos com camada 4f mais que metade preenchida.

Na fase gasosa, a maioria dos átomos de TR têm uma configuração divalente exceto para La, Gd e Lu trivalentes. Na fase sólida, entretanto, um elétron 4f, que pertence a camadas eletrônicas internas, é usualmente jogado para a banda de condução resultando em uma configuração trivalente. Isto indica que o ganho de energia para somar um elétron de condução à rede do sólido é maior que a energia perdida para "jogar" um elétron f para a banda de condução. No estado metálico a maioria das TR são portanto trivalentes. Os elétrons de valência (5d e 6s) tornam-se elétrons de condução nos metais.

O comportamento magnético do grupo dos Lantanídeos (TR) deve-se em geral aos elétrons 4f desemparelhados. O momento magnético está baseado no momento angular J da rede, o qual aparece a partir do momento angular de spin S dos elétrons 4f não-pareados e seus momentos angulares L. Devido ao momento da rede estar localizado aproximadamente no núcleo do átomo, estes

materiais são muito úteis para estudos científicos no que se refere ao entendimento de fenômenos magnéticos e efeitos de campo cristalino.

As camadas 4f semi ou completamente preenchidas são estáveis, como por exemplo em Eu ($4f^7 5d^0 6s^2$) e Yb ($4f^{14} 5d^0 6s^2$) que mantêm o elétron f na fase sólida e apresentam uma configuração divalente e um comportamento anômalo em várias de suas propriedades físicas. Esses dois íons são particularmente interessantes por apresentarem transição de valência, ou seja, esses íons podem ser encontrados com valência 2+ ou 3+, ou ainda com valência intermediária entre 2+ e 3+. Discutimos mais adiante em I.8 o fenômeno de Valência Intermediária.

Para o íon Ce, há uma tendência de perder um elétron 4f e assim exibir comportamento tetravalente em metais e não-metais. O aumento na carga nuclear com crescimento do número atômico dá lugar à contração das TR que se refere ao decréscimo no tamanho atômico ou iônico com o aumento do número atômico. Essa contração deve-se à maior atração dos elétrons de camadas mais externas pelo núcleo que sofreu um aumento em sua carga nuclear. Na figura 4 observamos a contração das TR.

Outra característica notável das TR é que a maioria dos compostos de que esses íons são parte exibem linhas nítidas em seus espectros óticos, particularmente a baixas temperaturas, possibilitando a obtenção de informações bastante detalhadas sobre os estados fundamental e excitado por espectroscopia de alta resolução tal como Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE), que é a técnica por nós utilizada.

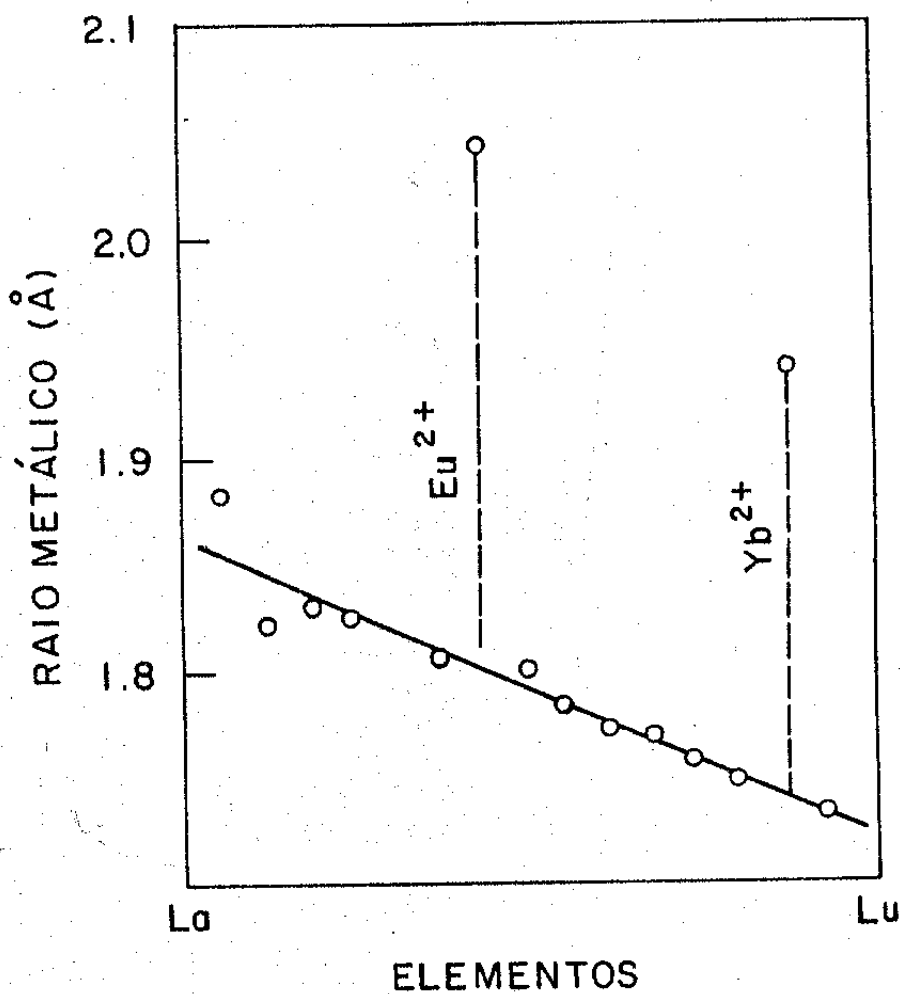


Figura 4: Contração das TR, em que ao aumento do número atômico (La-Lu) corresponde uma diminuição do raio metálico (Taylor)⁽¹⁾.

Vamos tratar os ions paramagnéticos e sua interação com a vizinhança no cristal. As interações sofridas pelo ion paramagnético ao ser colocado na rede cristalina são basicamente: interação spin-órbita, efeitos de Campo Cristalino (CC) e interação com o campo magnético externo (efeito Zeeman).

Pela configuração eletrônica dos ions de Terras-Raras (TR) observamos que os elétrons não-pareados estão nas camadas 4f que são internas às camadas $5s^2 5p^6$. Devido a este efeito de blindagem do CC, a interação spin-órbita passa a ser predominante nesses ions (acoplamento Russel-Saunders) e o campo cristalino é então tratado como perturbação no nível fundamental resultante do acoplamento spin-órbita. Esse tratamento será descrito para ions não-S, ou seja, ions que possuem momento angular orbital não-nulo. O Gd^{3+} que é um ion que apresenta estado S ($L=0$), por ser um caso especial será discutido mais adiante em I.8.

I.3 - O ACOPLAMENTO SPIN - ÓRBITA

O acoplamento spin-órbita é o efeito de maior intensidade sofrido pelos ions 4f e acopla o momento angular orbital \vec{L} ao momento angular de spin \vec{S} . Assim, o sistema é descrito pelo momento angular total \vec{J} onde

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \quad (19)$$

e fazendo $\vec{J} \cdot \vec{J}$, tem-se

$$J^2 = L^2 + S^2 + 2\vec{L} \cdot \vec{S} \quad (20)$$

onde \vec{L} e \vec{S} comutam ($\vec{L} \cdot \vec{S} = \vec{S} \cdot \vec{L}$).

A hamiltoniana spin-órbita é dada pela expressão:

$$H_{SO} = \lambda \vec{L} \cdot \vec{S} \quad (21)$$

com λ =constante de acoplamento spin-órbita sendo que $\lambda < 0$ se refere a camadas mais que metade preenchidas e $\lambda > 0$ corresponde a camadas menos que metade preenchidas.

Substituindo (20) em (21) obtemos:

$$H_{SO} = \lambda (J^2 - L^2 - S^2) / 2 \quad (22)$$

com autovalores dados por

$$E_n = \lambda [j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)] / 2 \quad (23)$$

e os autoestados correspondentes dados por $\Psi_n = m_j |J\rangle$ com $J = |L+S|, \dots, |L-S|$. Para os íons com menos da metade da camada 4f preenchida, $\lambda > 0$. Assim, para Er^{3+} por exemplo, temos $L=8$, $S=3/2$ e $J=L+S=15/2$ que resulta no esquema de níveis mostrado na figura 8.

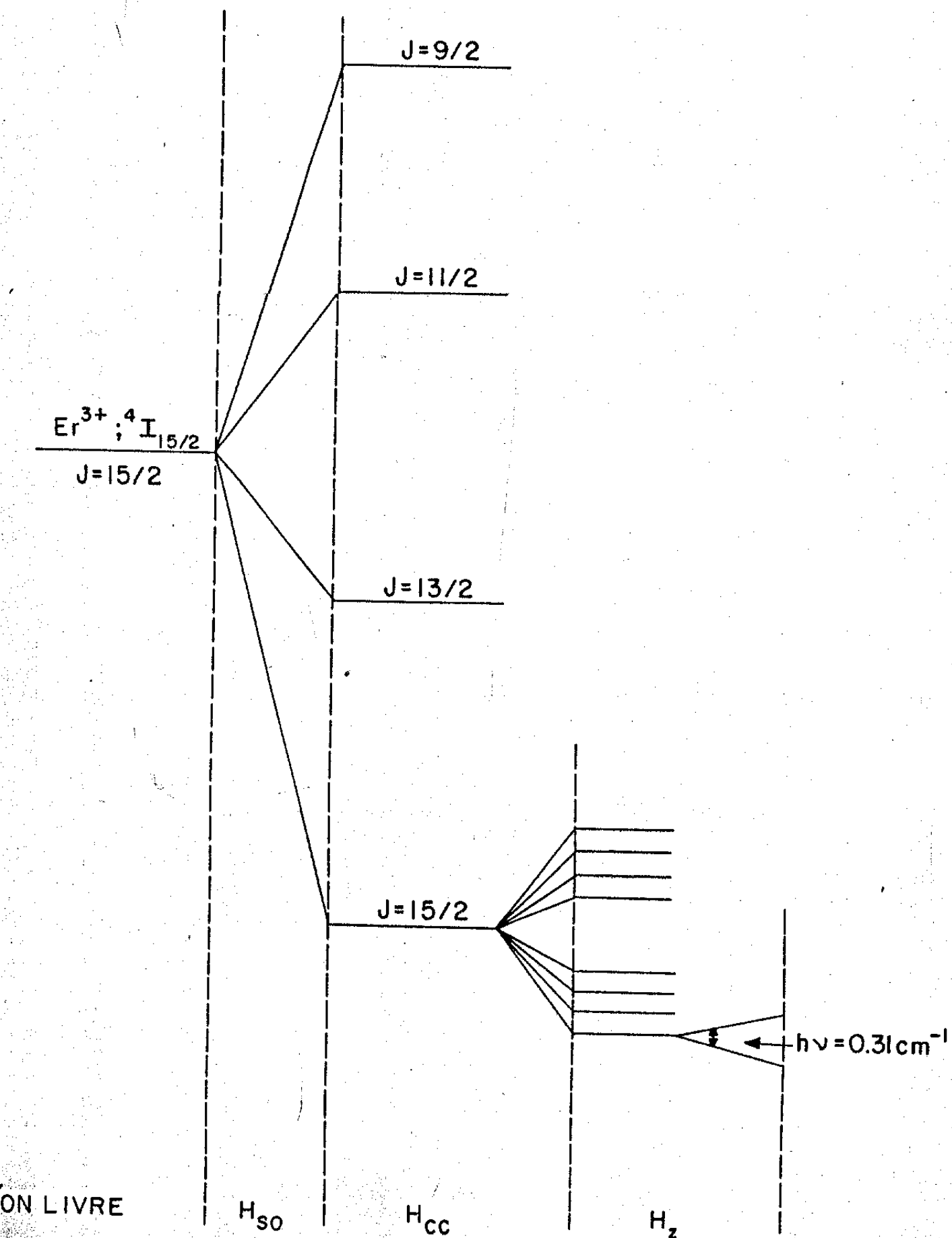


Figura 5: Abertura do multiplete J para o ion Er^{3+} devido às interações spin-órbita, campo cristalino e Zeeman.

I.4 - O CAMPO ELETRICO CRISTALINO

O estado fundamental resultante do acoplamento spin-órbita no íon de TR colocado em uma rede cristalina se abre em diferentes níveis sob a ação de um potencial cristalino $V(\vec{r})$ que tem a simetria do cristal. O novo esquema de níveis é determinado pelos coeficientes dos termos que compõem a hamiltoniana. Assim torna-se possível estudar características especiais do potencial cristalino de dado material usando medidas espectroscópicas.

O desenvolvimento dos cálculos para a obtenção da hamiltoniana de Campo Cristalino (H_{CC}) está feito em detalhes no trabalho de Hutchings⁽²⁾, que utilizou o modelo de cargas pontuais, para simetria cúbica. A partir deste modelo, obtém-se a expressão para o potencial em (r, θ, ϕ) devido às cargas vizinhas:

$$V(r, \theta, \phi) = \sum_j \left[q_j / |(\vec{R}_j - \vec{r})| \right] \quad (24)$$

com q_j = carga do j -ésimo vizinho localizado a distância R_j a partir da origem, onde as cargas foram colocadas nos vértices de um cubo (ou octaedro ou tetraedro que têm simetria cúbica).

É interessante nos determos um pouco nos cálculos realizados em coordenadas esféricas que se baseia no teorema de adição de harmônicos esféricos.

O termo $(|\vec{R} - \vec{r}|)^{-1}$ na expressão (24) é expandido e escrito em termos dos polinômios de Legendre:

$$1 / |\vec{R} - \vec{r}| = \sum_{n=0}^{\infty} \left(r^n / R^{n+1} \right) P_n^0(\cos \omega) \quad , R > r \quad (25)$$

$$P_n^0(\cos \omega) = \frac{4\pi}{2n+1} \sum_{\alpha} Z_{n\alpha}(\vec{r}) Z_{n\alpha}(\vec{R}) \quad (26)$$

$$\left. \begin{aligned}
 Z_{n0} &= Y_n^0 \\
 Z_{nm}^c &= \left[\frac{2n+1}{2} \frac{(n-m)!}{(n+m)!} \right]^{1/2} P_n^m(\cos \theta) \frac{\cos m\phi}{\sqrt{\pi}} \\
 Z_{nm}^s &= \left[\frac{2n+1}{2} \frac{(n-m)!}{(n+m)!} \right]^{1/2} P_n^m(\cos \theta) \frac{\sin m\phi}{\sqrt{\pi}}
 \end{aligned} \right\} \quad (27)$$

Pelo teorema de adição dos harmônicos esféricos (26) e definição dos harmônicos tesserais Z_{nm} (27), que tem a finalidade de evitar o uso de quantidades imaginárias, a expressão para $V(r, \theta, \phi)$ passa a ser escrita como:

$$V(r, \theta, \phi) = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{\alpha} r^n \gamma_{n\alpha} Z_{n\alpha}(\theta, \phi) \quad (28)$$

onde

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

Se os operadores $Z_{n\alpha}$ são expressos em coordenadas cartesianas, podemos relacioná-los através da função f_{nm}^c , com os operadores equivalentes de Stevens O_n^m , cujos elementos de matriz são tabelados (2), (4). A hamiltoniana de CC passa a ser escrita como:

$$\begin{aligned}
 H_{CC} &= -|e| \sum_i V(x_i, y_i, z_i) = \sum_i \sum_{nm} A_n^m f_{nm}^c(x, y, z) = \\
 &= \sum_{nm} \left[A_n^m \langle r^n \rangle \theta_n \right] O_n^m \quad (29)
 \end{aligned}$$

que também pode ser escrita como:

$$H_{CC} = \sum_{nm} B_n^m O_n^m \quad (30)$$

onde $B_n^m = A_n^m \langle r^n \rangle \theta_n$, com as grandezas $A_n^m \langle r^n \rangle$ sendo determinadas a partir de dados experimentais e o fator

multiplicativo θ_n sendo : $\theta_2 = \alpha_J$, $\theta_4 = \beta_J$ e $\theta_6 = \gamma_J$,
 respectivamente para termos de segunda, quarta e sexta ordem.

I.4.1 - Campo Cristalino para Simetria Cúbica

Para simetria cúbica a expressão para a hamiltoniana é dada, finalmente, por:

$$H_{CC} = B_4^0 \left[O_4^0 + 5O_4^4 \right] + B_6^0 \left[O_6^0 - 21O_6^4 \right] \quad (31)$$

onde

$$B_4^0 = \frac{-7}{18} \frac{|e|}{d^5} q \beta_J \langle r^4 \rangle \quad \text{e} \quad B_6^0 = \frac{+1}{9} \frac{|e|}{d^7} q \gamma_J \langle r^6 \rangle$$

com d =distância até a carga q .

Devido a dificuldade de se determinar teoricamente os valores de $\langle r^4 \rangle$ e $\langle r^6 \rangle$, na maioria dos casos os valores obtidos para B_4 e B_6 não concordam com os valores teóricos. Por este motivo, estes são deixados como parâmetros a serem determinados experimentalmente.

Dos diversos trabalhos que foram publicados nesta mesma época com respeito a esses cálculos de CC, destaca-se o trabalho de Lea, Leask e Wolf (LLW)⁽³⁾ em que resumem em tabelas, de forma bastante prática e direta, valores numéricos de autovetores e autovalores normalizados para qualquer tipo de CC de simetria cúbica, atuando sobre cada um dos multipletos de $J=2$ a $J=8$ incluindo valores inteiros e semi-inteiros de J . Esse trabalho é muito importante por fornecer informações detalhadas sobre esquema de níveis e valor de g para problemas físicos particulares.

O procedimento para o cálculo da hamiltoniana de CC com os respectivos elementos de matriz é completamente direto. Para cada valor de J a matriz $(2J+1) \times (2J+1)$ é escrita utilizando os

operadores equivalentes de Stevens^{(2),(4)}, todos tabelados. A hamiltoniana de CC para uma rede de simetria cúbica é reescrita na forma:

$$H_{CC} = B_4 F(4) \frac{O_4}{F(4)} + B_6 F(6) \frac{O_6}{F(6)} \quad (32)$$

onde $O_4 = O_4^0 + 5O_4^4$, $O_6 = O_6^0 - 21O_6^4$ e F_4 e F_6 são fatores comuns aos elementos de matriz segundo notação utilizada por LLW⁽³⁾.

Para cobrir todos os valores possíveis entre termos de quarta e sexta ordem foram escritas as relações:

$$\begin{aligned} B_4 F(4) &= W x \\ B_6 F(6) &= W (1 - |x|) \end{aligned} \quad (33)$$

com $-1 \leq x \leq 1$. Temos que:

$$\frac{B_4}{B_6} = \frac{x}{1 - |x|} \frac{F(6)}{F(4)} \quad (34)$$

tal que $B_4 = 0$ para $x=0$ e $B_6 = \pm \infty$ para $x=\pm 1$. Os coeficientes B_4 e B_6 não precisam mais ser determinados experimentalmente nesses cálculos, o que os torna mais simples. A variação de x no intervalo de -1 a $+1$ cobre todos os valores possíveis de B_4 e B_6 .

A equação da hamiltoniana de CC fica então:

$$H_{CC} = W \left[x \frac{O_4}{F(4)} + (1 - |x|) \frac{O_6}{F(6)} \right] \quad (35)$$

O termo entre colchetes representa uma matriz cujos autovetores correspondem à combinação mais geral do CC de quarta e sexta ordem, e cujos autovalores estão relacionados aos níveis de energia de CC por um fator de escala W definido em (33). A

diagonalização dessa matriz pode ser feita numericamente, com o auxílio de um microcomputador, por exemplo.

A nomenclatura convencional para indicar cada autoestado de energia, e definida a partir de teoria de grupo, é dada por Γ_i para valores de i entre 1 e 8, conforme a degenerescência de cada autoestado. No caso de ions Kramer (J semi-inteiro) os autoestados possíveis são Γ_6 , Γ_7 ou Γ_8 correspondendo respectivamente a níveis com degenerescência 2 (dubleto) ou 4 (quadrupletto) para Γ_8 .

Na figura 8 mostramos os esquemas de níveis para os ions Er^{3+} , Dy^{3+} , Yb^{3+} e Nd^{3+} obtidos pelo processo descrito acima.

Há uma ligação entre os parâmetros x e W de CC cujos sinais são determinados a partir dos sinais de B_4 e B_6 dado pelo modelo de cargas puntuais proposto no início. O esquema de níveis de energia será determinado conforme x e W assumam valores positivos ou negativos. Na tabela I estão resumidos os valores desses parâmetros, além dos valores de J , g_J , β_J e γ_J em um cubo para os ions de TR utilizados em nossos estudos.

Esses sinais de x e W , juntamente com o diagrama de J apropriado, vão ser úteis na determinação dos estados fundamentais (ou excitados) para os ions em um campo cúbico.

Tomando o ponto $x=-0.2$, na figura (8a) para o caso do Er^{3+} por exemplo, temos um estado Γ_7 correspondendo ao nível fundamental e na seqüência um Γ_8 , um Γ_6 e mais dois Γ_8 , isso considerando $W>0$. Para $W<0$ o esquema de níveis será invertido tendo um Γ_8 como estado fundamental e o Γ_7 como o estado de maior energia. Para o Dy^{3+} consideramos o mesmo esquema de níveis que para o Er^{3+} , pois ambos possuem $J=15/2$, mas conforme tabela I o sinal de x para o Er e Dy são opostos e o de W é o mesmo. Assim o estado fundamental para o Dy será determinado por $x=+0.2$, $W>0$, que

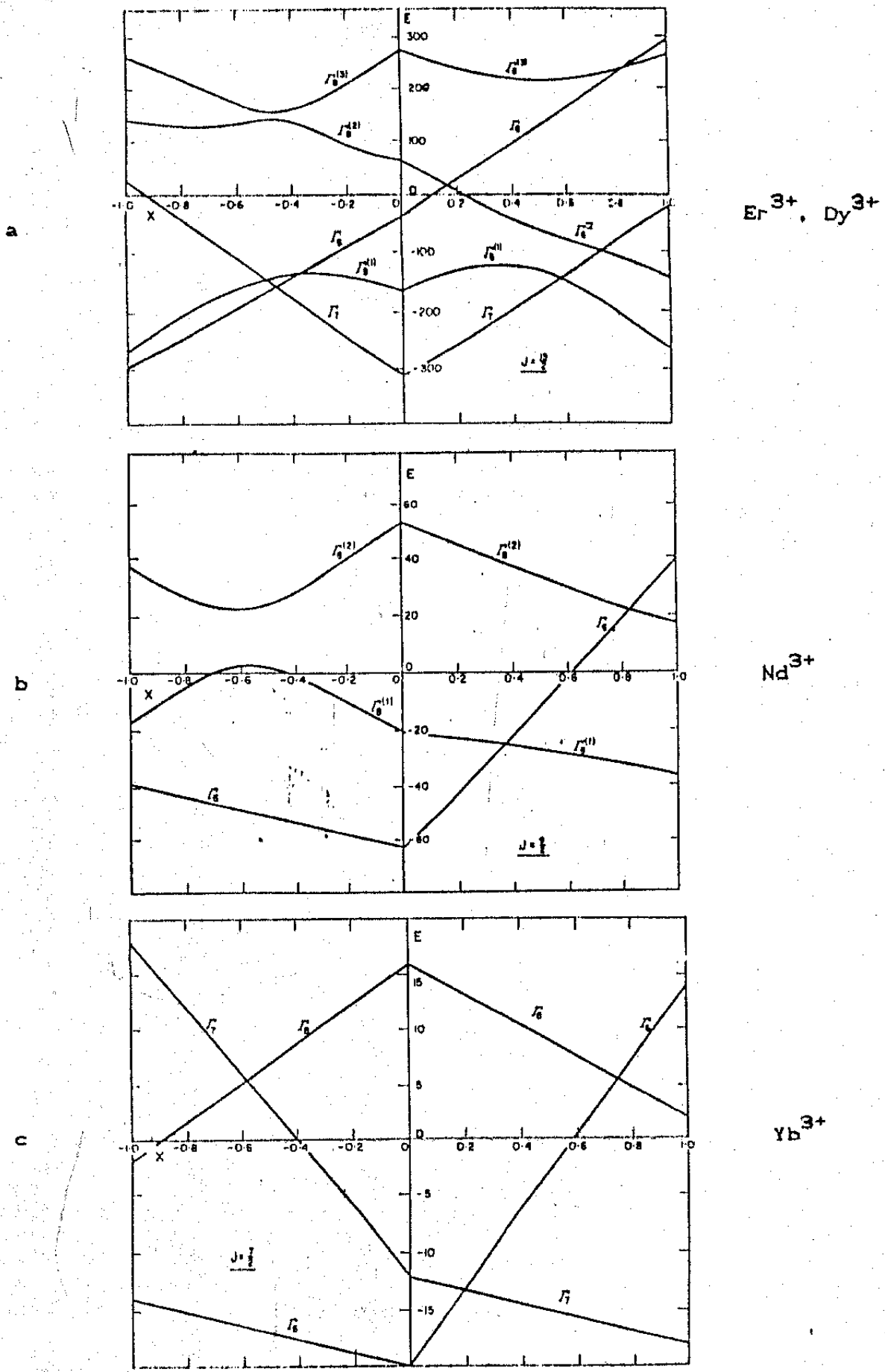


Figura 6: Esquema de níveis de energia para os íons Er^{3+} (Dy^{3+}), Nd^{3+} e Yb^{3+} dados em função do parâmetro x de CC, obtidos por $\text{LLW}^{(3)}$ para simetria cúbica. O nível de mais baixa energia corresponde ao nível fundamental no caso de $W > 0$, já que a energia é dada em unidades de W . No caso de $W < 0$ devemos considerar o esquema de níveis invertido.

resulta em um nível Γ_7 . No caso do Nd^{3+} ($J=9/2$) o sinal de x se mantém e o de W é invertido com relação ao Er^{3+} , conforme observamos na tabela I. Assim é previsto um estado fundamental Γ_8 que por ser representação repetida apresenta anisotropia e portanto não é observada nas amostras policristalinas (pó). É importante notar que a determinação do estado fundamental a partir dos sinais de x e W para os diferentes ions está relacionada aos sinais de x e W para o ion Er^{3+} .

Para o Yb^{3+} temos o sinal de x oposto e o de W mantido em comparação com Er^{3+} , resultando em um estado fundamental Γ_7 com um Γ_6 excitado muito próximo para $x=0.2$.

Em resumo, em simetria cúbica, a observação da ressonância para Er^{3+} (e Dy^{3+}) é excludente com a de Nd^{3+} , enquanto que a de Yb^{3+} pode ser sempre observada, pois seu esquema de níveis é constituído por três representações isotrópicas.

I.4.2 - Campo Cristalino para Simetria Hexagonal

Do mesmo modo que em compostos de simetria cúbica, desenvolvemos os cálculos para um ion de TR colocado em uma estrutura hexagonal a partir de um modelo de cargas pontuais. Seguindo o mesmo procedimento desenvolvido por Hutchings⁽²⁾ para simetria cúbica e já descrito anteriormente, colocamos as cargas em uma rede de estrutura hexagonal com o eixo z do nosso sistema de coordenadas coincidindo com o eixo c do cristal, como podemos observar na figura 7. Conhecendo as distâncias entre cada carga e o ion de TR, determinamos em coordenadas esféricas as posições (r, θ, ϕ) dos 12 vizinhos mais próximos. Tomando o potencial $V(r, \theta, \phi)$ já escrito em termos de harmônicos esféricos e dado por (36):

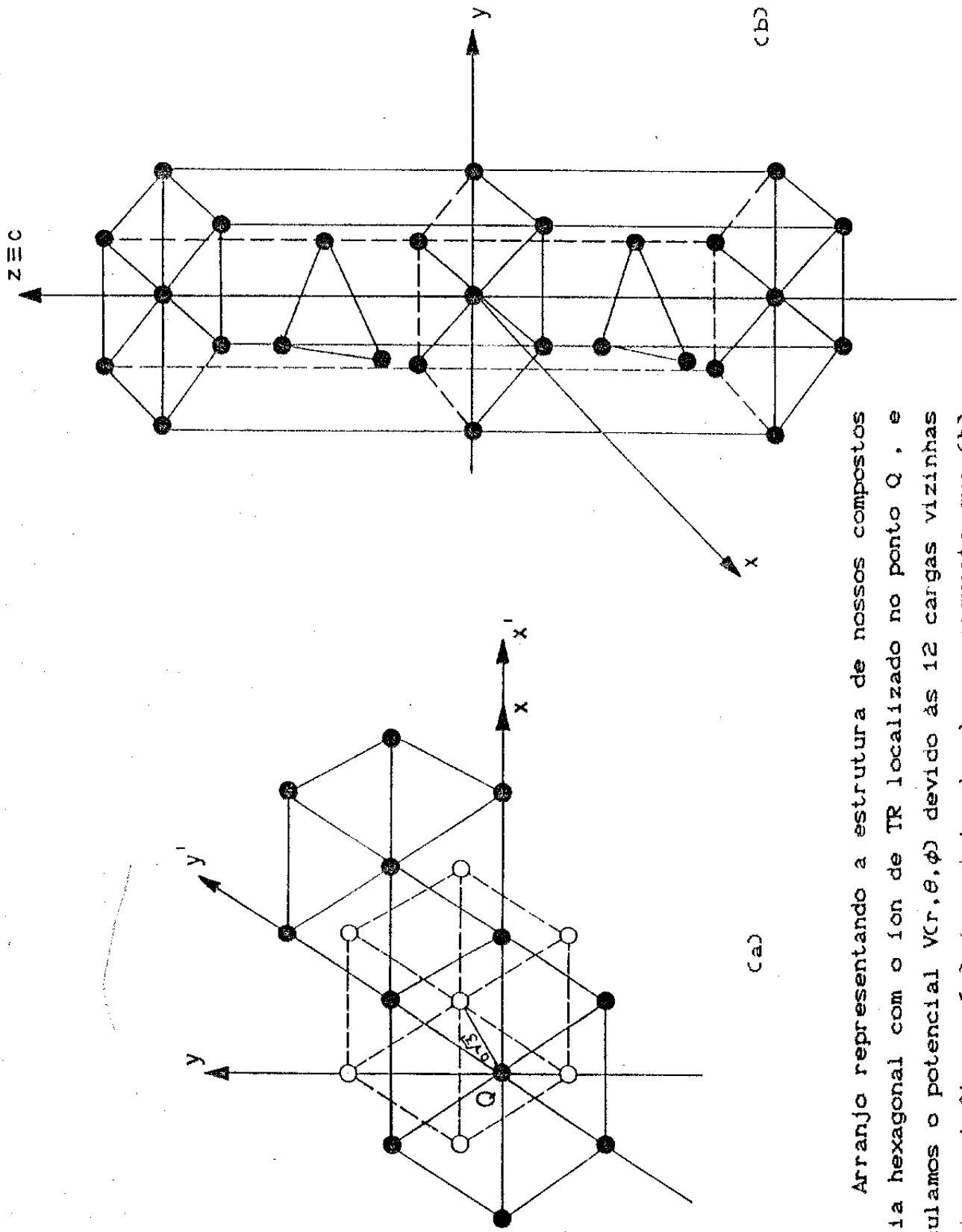


Figura 7: Arranjo representando a estrutura de nossos compostos de simetria hexagonal com o íon de TR localizado no ponto Q, e onde calculamos o potencial $V(r, \theta, \phi)$ devido às 12 cargas vizinhas mais próximas. A figura (a) é a vista do plano, enquanto que (b) dá o perfil da estrutura cristalina hexagonal de nossos compostos.

$$V(r, \theta, \phi) = \sum_n \sum_{m=-n}^n r^n \gamma_{nm}' \gamma_n^m(\theta, \phi) \quad (36)$$

com

$$\gamma_{nm}' = \sum_j \frac{4\pi}{2n+1} \frac{q_j}{R_j^{(n+1)}} (-1)^m Y_n^{-m}(\theta_j, \phi_j)$$

calculamos os $\gamma_{n\alpha}$ reescrito para $Y_n^m(\theta_j, \phi_j)$ escrito em termos das funções de Legendre normalizadas θ_n^m :

$$Y_n^m(\theta_j, \phi_j) = \frac{e^{im\phi}}{\sqrt{2n}} \theta_n^m \quad (37)$$

que fica:

$$\gamma_{n\alpha} = \frac{4\pi}{2n+1} \frac{q_j}{R_j^{(n+1)}} (-1)^\alpha Y_n^{-\alpha} \quad (38)$$

onde j é o índice genérico representando cada íon vizinho.

Os termos não nulos e que compõem o potencial de CC para simetria hexagonal vão ser os seguintes: γ_{00} , γ_{20} , γ_{40} , γ_{60} e γ_{66} . Desprezando o termo γ_{00} , o qual não apresenta variação angular e somente afetará o zero de energia, o potencial $V(r, \theta, \phi)$ vai ser escrito como:

$$V(r, \theta, \phi) = A_2^0 Y_2^0 + A_4^0 Y_4^0 + A_6^0 Y_6^0 + A_6^6 (Y_6^6 + Y_6^{-6}) \quad (39)$$

onde $A_2^0 = (4\pi\sqrt{5}/20/n) 25.13 \frac{q}{a^3} r^2$

$$\Lambda_4^0 = (12\pi/144\sqrt{2\pi}) 1328.95 \frac{q}{a^6} r^4 \quad (40)$$

$$A_6^0 = -(4\pi/13/416\sqrt{11}) 69.54 \frac{q}{a^7} r^6$$

$$A_6^6 = (4\pi/6.006/832\sqrt{2\pi}) 12.17 \frac{q}{a^7} r^6$$

A hamiltoniana, conforme equação (29), expressa em harmônicos tesserais Z_{nm} vai ter a forma:

$$H_{CC} = \sum_i \{ [A_2^0 Z_{20} + A_4^0 Z_{40}] + A_6^0 [Z_{60} - (A_6^6/A_6^0) Z_{66}] \} \quad (41)$$

que pode ainda ser escrita como:

$$H_{CC} = \sum_i \{ [A_2 r^2 Z_{20} + A_4 r^4 Z_{40}] + A_6 [r^6 Z_{60} - (A_6^6/A_6^0) r^6 Z_{66}] \} \quad (42)$$

com $A_2 = A_2^0/r^2$, $A_4 = A_4^0/r^4$ e $A_6 = A_6^0/r^6$.

Reescrevendo os harmônicos tesserais Z_{nm} em coordenadas cartesianas, utilizando para isso as tabelas IV e VIII do trabalho de Hutchings⁽²⁾, obtemos as expressões que os relacionam aos operadores de Stevens O_n^m .

$$\begin{aligned} r^2 Z_{20} &= (\sqrt{5}/4\sqrt{\pi})(3z^2 - r^2) = (\sqrt{5}/4\sqrt{\pi}) \alpha_J \langle r^2 \rangle O_2^0 \\ r^4 Z_{40} &= (3/16\sqrt{\pi})(35z^4 - 30z^2 r^2 + 3r^4) = (3/16\sqrt{\pi}) \beta_J \langle r^4 \rangle O_4^0 \\ r^6 Z_{60} &= (\sqrt{13}/32\sqrt{\pi})(231z^6 - 315z^4 r^2 + 105z^2 r^4 - 5r^6) = \\ &= (\sqrt{13}/32\sqrt{\pi}) \gamma_J \langle r^6 \rangle O_6^0 \\ r^6 Z_{66}^c &= (231\sqrt{26}/64\sqrt{231\pi})(x^6 - 15x^4 y^2 + 15x^2 y^4 - y^6) = \\ &= (231\sqrt{26}/64\sqrt{231\pi}) \gamma_J \langle r^6 \rangle O_6^6 \end{aligned} \quad (43)$$

Substituindo (43) em (42) ficamos com a seguinte expressão para a hamiltoniana:

$$H_{CC} = B_2^0 O_2^0 + B_4^0 O_4^0 + B_6^0 \left[O_6^0 - (B_6^6 / B_6^0) O_6^6 \right] \quad (44)$$

onde

$$\begin{aligned} B_2^0 &= 6.28 \alpha_J \langle r^2 \rangle q / a^3 \\ B_4^0 &= 14.83 \beta_J \langle r^4 \rangle q / a^5 \\ B_6^0 &= -0.27 \gamma_J \langle r^6 \rangle q / a^7 \\ B_6^6 &= -0.11 \gamma_J \langle r^6 \rangle q / a^7 \end{aligned} \quad (45)$$

que é a expressão mais geral para simetria hexagonal.

Considerando inicialmente o valor axial c/a para os cristais hexagonais como sendo o ideal ($c/a=1.63$), Segal e Wallace⁽⁵⁾ desenvolveram todo o cálculo de campo cristalino para construir o esquema de níveis desprezando o termo de segunda ordem. Segundo esses autores⁽⁶⁾, a partir de argumentos de teoria de grupo chega-se à conclusão de que o coeficiente B_2^0 deve se anular para um cristal hexagonal com valor axial ideal, restando somente termos de quarta e sexta ordem na hamiltoniana de CC.

Analogamente ao caso de simetria cúbica, os parâmetros B_n^m serão determinados experimentalmente e portanto torna-se conveniente reescrever a hamiltoniana dada por (44) na forma:

$$H_{CC} = W \left[x O_4 / F(4) + (1 - |x|) O_6 / F(6) \right] \quad (46)$$

com $O_4 = O_4^0$, $O_6 = O_6^0 + (77/8) O_6^6$,

o parâmetro x dando a importância relativa dos termos de quarta e sexta ordem e o parâmetro W determinando a escala de energia.

Segal e Wallace⁽⁵⁾ obtêm então os esquemas de níveis para todos os ions de TR. Na figura 8 reproduzimos os esquemas

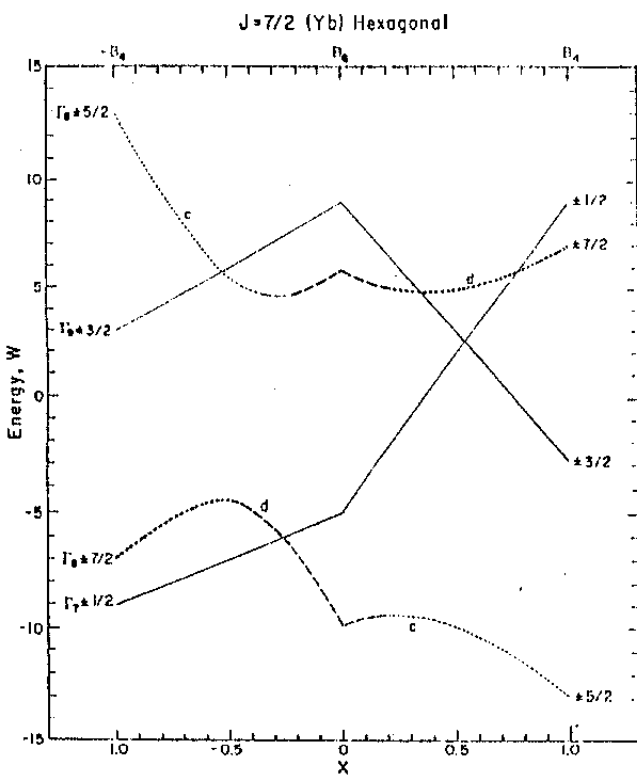
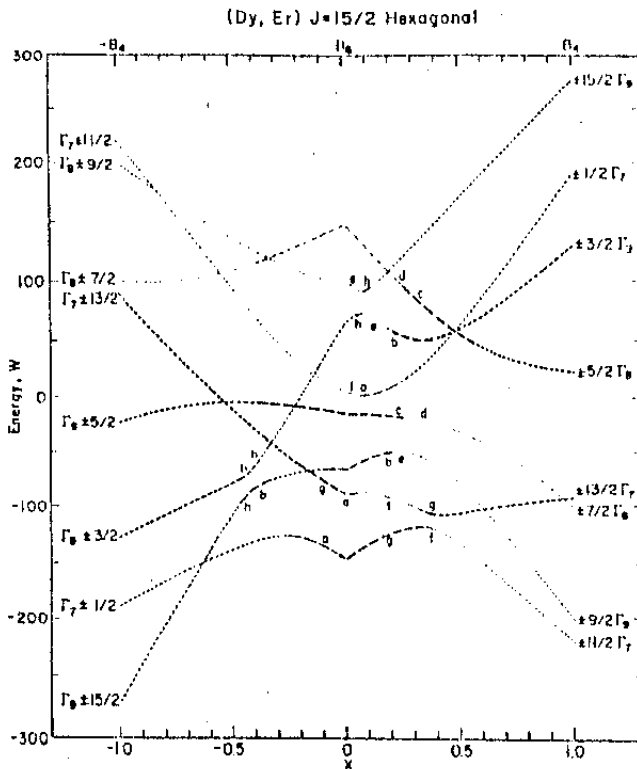


Figura 8: Esquema de níveis de energia para os íons Er^{3+} e Yb^{3+} em redes de simetria hexagonal obtido por Segal e Wallace⁽⁶⁾, considerando $B_2=0$.

relativos a Er^{3+} e a Yb^{3+} . O esquema de níveis para Dy^{3+} pode ser observado no mesmo esquema para Er^{3+} , mas considerando $W < 0$.

Os cálculos de CC e os respectivos esquemas de níveis obtidos para Er^{3+} , Dy^{3+} e Yb^{3+} deverão agora ser utilizados na interpretação de nossos resultados experimentais, já que conseguimos reproduzir com o modelo de cargas puntuais (MCP), de modo satisfatório, a influência da rede cristalina sobre o íon de TR. No entanto, com a hamiltoniana obtida por Segal e Wallace⁽⁵⁾ onde o termo de segunda ordem é desprezado, não conseguimos interpretar os nossos resultados experimentais. A configuração para o esquema de níveis obtida a partir da equação (46), onde desprezamos o termo de segunda ordem, apresenta a inversão na ordem de alguns níveis de energia, com relação ao esquema de níveis considerando o termo de segunda ordem.

Na figura 9 mostramos a configuração dos níveis de energia para Er^{3+} com $x=+0.2$ e $y=1$ ($B_2=0$) ou $y=0.8$ e 0.2 ($B_2 \neq 0$) onde ocorre a inversão de alguns níveis de energia mais internos. A nomenclatura Γ_1 utilizada aqui em simetria hexagonal difere da utilizada em simetria cúbica, com Γ_7 , Γ_8 e Γ_9 correspondendo todos a dupletos com funções de onda diferentes.

A fim de chegarmos a uma definição sobre a inclusão ou não do termo de segunda ordem e podermos finalmente interpretar nossos dados experimentais, desenvolvemos todo o cálculo de CC incluindo o termo de segunda ordem para todos os íons de TR, já que Segal e Wallace⁽⁶⁾ desenvolveram os cálculos incluindo o termo de segunda ordem somente para $J=8$ e $15/2$. Levando então em conta o termo de segunda ordem, reescrevemos a equação (43) que passa a ser da seguinte forma:

$$H_{CC} = W \left\{ (1-|y|) O_2 \sqrt{F_2} + y \left[x O_4 \sqrt{F_4} + (1-|x|) O_6 \sqrt{F_6} \right] \right\} \quad (47)$$

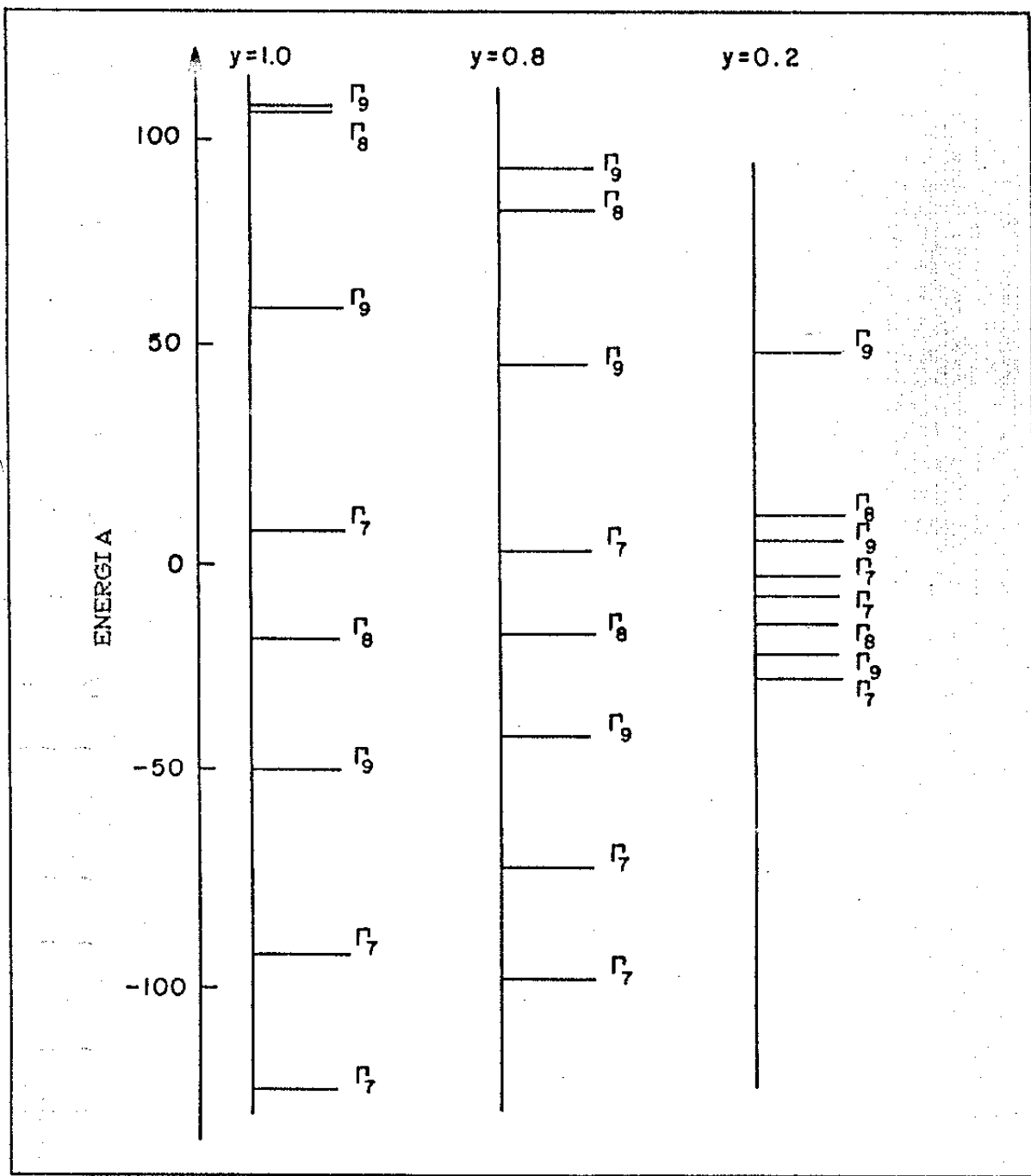


Figura 9: Configuração dos níveis para o íon Er^{3+} , considerando o termo $B_2=0$ ($y=1$) e $B_2 \neq 0$ ($y=0.8$ e $y=0.2$).

com x e y descrevendo a importância relativa dos termos de sexta, segunda e quarta ordem, respectivamente e com:

$$\begin{aligned} B_2 &= W (1 - |y|) \\ B_4 &= W y x \\ B_6 &= W y (1 - |x|) \end{aligned} \tag{48}$$

Todo o procedimento descrito para os cálculos da hamiltoniana de CC, incluindo o termo de segunda ordem, foram repetidos para cada valor de x e y entre ± 1 e obtivemos através da diagonalização da matriz dada por (47) os estados fundamentais, tanto para $W > 0$ como para $W < 0$, para x e y variando entre ± 1 , e os respectivos valores de g , com o auxílio de um programa de computador elaborado exclusivamente para isso. Esses cálculos são descritos em detalhes em I.5 e os valores de g obtidos são listados no Apêndice C.

Outro ponto também importante nos cálculos de CC é a relação de sinais entre os parâmetros x, y e W que nos permite prever onde poderemos ou não observar linha de ressonância. Na tabela II são apresentados os sinais destes parâmetros relativos aos sinais para o Er^{3+} em simetria hexagonal, a partir do que é possível discutir o esquema de níveis de energia para cada ion conforme variação dos sinais desses parâmetros que são derivados de B_2, B_4 e B_6 .

Por exemplo, para o ion Er^{3+} observaríamos para $x = +0.2$ e $y = +0.2$ um estado Γ_7 como fundamental seguido de um Γ_9 se $W > 0$, conforme figura 9. Para o Dy^{3+} temos a inversão do sinal de W e consideramos então o esquema do Er^{3+} invertido, tendo assim um estado Γ_9 como fundamental seguido de um estado Γ_8 para $x = -0.2$ e $y = -0.2$, pois os sinais de x e y também são invertidos com relação aos sinais de x e y do Er^{3+} .

| ION | J | g_J | $\beta_J \times 10^4$ | $\gamma_J \times 10^6$ | W | x |
|------------------|------|-------|-----------------------|------------------------|---|---|
| Er ³⁺ | 15/2 | 6/5 | .444 | 2.0699 | + | - |
| Dy ³⁺ | 15/2 | 4/3 | -.592 | 1.0350 | + | + |
| Nd ³⁺ | 9/2 | 8/11 | -2.911 | -37.9880 | - | - |
| Yb ³⁺ | 7/2 | 8/7 | -17.316 | 148.0000 | + | + |

Tabela I: Sinais relativos dos parâmetros de CC W e x, para cada ion, juntamente com seu momento angular total J, os fatores multiplicativos de Stevens e o fator g de Landê, em campos de simetria cúbica.

| ion | J | g_J | $\alpha_J \times 10^2$ | $\beta_J \times 10^4$ | $\gamma_J \times 10^6$ | x | y | W |
|------------------|------|-------|------------------------|-----------------------|------------------------|---|---|---|
| Er ³⁺ | 15/2 | 6/5 | .254 | .444 | 2.070 | + | + | + |
| Dy ³⁺ | 15/2 | 4/3 | -.635 | -.592 | 1.035 | - | - | - |
| Nd ³⁺ | 9/2 | 8/11 | -.643 | -2.911 | -37.988 | + | + | - |
| Yb ³⁺ | 7/2 | 8/7 | 3.175 | -17.316 | 148.000 | - | + | + |

Tabela II: Sinais relativos dos parâmetros de CC x, y e W para cada ion, juntamente com seus momentos angulares total, constantes multiplicativas de Stevens em campos de simetria hexagonal.

1.5 - O EFEITO ZEEMAN

Vamos considerar agora o efeito Zeeman que descreve a interação entre o campo magnético externo e o momento magnético do íon.

A hamiltoniana de interação Zeeman para o íon de TR na presença de um campo \vec{H} é dada pela expressão:

$$H_Z = g_J \beta \vec{J} \cdot \vec{H} \quad (49)$$

onde g_J = fator-g de Landé e β = magneton de Bohr.

Utilizando as autofunções

$$|\Gamma_1\rangle = \sum_{M=-J}^{+J} a_{1M} |M\rangle \quad (50)$$

resultantes da aplicação do campo cristalino sobre o íon de TR, obtemos os elementos de matriz para a hamiltoniana Zeeman

$$\langle \Gamma_1 | H_Z | \Gamma_1 \rangle \quad (51)$$

Consideraremos inicialmente somente as direções paralela e perpendicular ao eixo c ($\equiv z$) para simetria axial, com os valores do fator-g paralelo e perpendicular ao eixo hexagonal sendo denotados por $g_{//}$ e g_{\perp} , respectivamente.

1.5.1- Cálculo de g

$$\text{Se } \vec{H} // \vec{z} : \quad H_Z = g_J \beta H J_z \quad (52)$$

e calculando (51), obtemos a matriz:

$$H_Z = \begin{bmatrix} g_J \beta H \langle \Gamma_1 | J_z | \Gamma_1 \rangle & 0 \\ 0 & -g_J \beta H \langle \Gamma_1 | J_z | \Gamma_1 \rangle \end{bmatrix} \quad (53)$$

que nos dá as energias:

$$E_a - E_b = 2 g_J \beta H \langle \Gamma_1 | J_z | \Gamma_1 \rangle \quad (54)$$

Obtivemos somente dubletos pela aplicação do CC sobre o multiplete J do íon de TR, e então podemos considerar um espaço de

spin efetivo com $\tilde{S}=1/2$, onde pelo efeito Zeeman obtemos os níveis de energia $ig_{\text{eff}}\beta H/2$, conseqüentemente $\Delta E = g_{\text{eff}}\beta H$, com o valor de g efetivo correspondendo ao valor de g medido experimentalmente.

Então, para $\vec{H} // \vec{z}$ temos:

$$g_{//}\beta H = 2g_J\beta H \langle \Gamma_i | J_z | \Gamma_i \rangle \quad \text{ou}$$

$$g_{//} = 2g_J \langle \Gamma_i | J_z | \Gamma_i \rangle \quad (55)$$

Se $\vec{H} \perp \vec{z}$:

$$H_z = g_J\beta H J_x \quad (56)$$

e calculando (51), ficamos com a matriz:

$$H_z = \begin{bmatrix} 0 & g_J\beta H \langle \Gamma_i | J_x | \Gamma_j \rangle \\ g_J\beta H \langle \Gamma_j | J_x | \Gamma_i \rangle & 0 \end{bmatrix} \quad (57)$$

que nos dá as energias:

$$E_b - E_a = 2 g_J\beta H \langle \Gamma_i | J_x | \Gamma_j \rangle \quad (58)$$

com

$$J_+ |M_i\rangle = [J(J+1) - M_i(M_i + 1)]^{1/2} |M_i + 1\rangle$$

$$J_- |M_i\rangle = [J(J+1) - M_i(M_i - 1)]^{1/2} |M_i - 1\rangle \quad (59)$$

Portanto, para $\vec{H} \perp \vec{z}$, obtemos:

$$g_{\perp}\beta H = 2 g_J\beta H \langle \Gamma_i | J_x | \Gamma_j \rangle \quad \text{ou}$$

$$g_{\perp} = 2 g_J \langle \Gamma_i | J_x | \Gamma_j \rangle \quad (60)$$

No caso do íon Er^{3+} , $J=15/2$, as expressões para $g_{//}$ e g_{\perp} referentes às autofunções $|\Gamma_7\rangle = a|\pm 1/2\rangle + b|\pm 11/2\rangle + c|\pm 13/2\rangle$ são:

$$\langle \Gamma_7 | J_z | \Gamma_7 \rangle = a^2/2 - 11b^2/2 + 13c^2/2 \text{ e } g_{//} = g_J(a^2 - 11b^2 + 13c^2) \quad (61)$$

com a, b, c coeficientes normalizados das autofunções, todos conhecidos.

$$\langle \Gamma_7 | J_x | \Gamma_7 \rangle = \left[a^2 \langle 1/2 | J_x | -1/2 \rangle + bc \langle 13/2 | J_x | 11/2 \rangle + bc \langle -11/2 | J_x | -13/2 \rangle \right]$$

e com o auxílio de (59) torna-se:

$$\langle \Gamma_7 | J_x | \Gamma_7 \rangle = (8a^2 + 10.58bc) \text{ e } g_{\perp} = g_J (8a^2 + 10.58bc) \quad (82)$$

Para $x=-0.5$ e $y=0.8$ os valores dos coeficientes a, b e c são respectivamente $0.995, -0.114$ e -0.132 , resultando em $g_{\perp}=9.50$ e $g_{//}=1.26$. Esses valores de g são característicos para Er diluído nos compostos de simetria hexagonal que estudamos, sendo que o pico de maior intensidade corresponde a g_{\perp} no espectro experimental e $g_{//}$ ao segundo pico que aparece invertido com relação ao primeiro e de intensidade muito menor, o qual geralmente não pode ser observado devido a limitações do espectrômetro de RPE. O valor de g para simetria cúbica é isotrópico e apresenta o valor 8.80 (Γ_7) para Er^{3+} , o qual é menor que o valor 9.50 obtido para g_{\perp} em simetria hexagonal.

Utilizando as expressões (55) e (60) realizamos os cálculos para os valores de $g_{//}$ e g_{\perp} correspondentes aos estados fundamentais, isto é, para $W>0$ e $W<0$, dos íons $\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ e Nd^{3+} . Esses valores de g bem como as energias correspondentes aos níveis fundamentais são apresentados nas tabelas do apêndice C para valores de x e y entre ± 1 e os mesmos dados plotados nos gráficos do mesmo apêndice. Os valores de energia, bem como valores de $g_{//}$ e g_{\perp} para o Dy^{3+} são obtidos das mesmas tabelas e gráficos contendo resultados referentes ao Er^{3+} , porém, levando em conta os sinais relativos de x, y e W dados na tabela II e multiplicando por $g_J(\text{Dy})/g_J(\text{Er})=10/9$.

O valor de g é de grande importância nos estudos de RPE por apresentar valores característicos para cada íon de TR, o que permite avaliação e caracterização imediata da linha espectral observada experimentalmente, mesmo para amostras policristalinas.

Considerando agora campos aplicados em todas as direções com relação ao eixo c do cristal, não somente paralela e

perpendicularmente, passamos a tratar da anisotropia do fator-g, que é justamente a variação do valor de g conforme a direção de aplicação do campo magnético externo.

Para sistemas anisotrópicos o valor do campo ressonante é uma função da orientação do campo aplicado relativa aos eixos do cristal e a dependência angular é atribuída à variação do fator-g. Sendo XYZ os eixos do cristal com origem no íon, então g_{xx} é o fator g para o campo \vec{H} ao longo do eixo x do cristal, g_{yy} é o fator g para o campo \vec{H} ao longo do eixo y do cristal e g_{zz} é o fator g para o campo \vec{H} ao longo do eixo z do cristal. Para g_{yx} temos a contribuição para g ao longo do eixo y quando o campo magnético é aplicado ao longo de x e assim sucessivamente para as outras componentes do tensor g.

Para um sistema simples com spin 1/2 ($S=1/2$), a expressão (49) passa a ser escrita como:

$$H = \beta \vec{S} \cdot \vec{g} \cdot \vec{H} \quad (63)$$

onde \vec{g} agora é um tensor.

Se os valores de g são medidos com respeito a um conjunto arbitrário de eixos ortogonais x,y,z fixos no cristal, escreveremos a hamiltoniana de spin na forma matricial:

$$H = \beta \begin{bmatrix} S_x & S_y & S_z \end{bmatrix} \begin{bmatrix} g_{xx} & g_{xy} & g_{xz} \\ g_{yx} & g_{yy} & g_{yz} \\ g_{zx} & g_{zy} & g_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} H_x \\ H_y \\ H_z \end{bmatrix} \quad (64)$$

A fim de resolver o produto $\vec{g} \cdot \vec{H}$, que envolve as componentes do tensor \vec{g} e do campo \vec{H} aplicado nas direções x, y ou z, fazemos a transformação do campo \vec{H} para um campo \vec{H} efetivo orientado em uma direção arbitrária:

$$\vec{H}_{\text{eff}} = \vec{g} \cdot \vec{H} = g_{\text{eff}} \vec{H} \quad (65)$$

tal que o momento angular de spin será quantizado ao longo de \vec{H}_{eff} e terá os dois estados de spin $|\alpha\rangle$ e $|\beta\rangle$ com energias

$$\pm g_{\text{eff}} \beta H / 2.$$

Relacionando a expressão (65) com a variação de energia entre os níveis $|\alpha\rangle$ e $|\beta\rangle$ podemos escrever:

$$(\Delta E)^2 = g_{\text{eff}}^2 \beta^2 H^2 = \beta^2 (\vec{H} \cdot \vec{g}) \cdot (\vec{g} \cdot \vec{H}) = \beta^2 \vec{H} \cdot \vec{g}^2 \cdot \vec{H} \quad (66)$$

onde \vec{g}^2 é a matriz produto de \vec{g} com sua transposta.

Considerando então um experimento no qual medimos o valor de g_{eff} , com os cossenos diretores l_x, l_y, l_z correspondentes a campos H nas direções x, y e z, respectivamente, relativos aos eixos do cristal, encontramos para g^2 os valores:

$$(g_{\text{eff}})^2 = [l_x \ l_y \ l_z] \begin{bmatrix} (\vec{g}^2)_{xx} & (\vec{g}^2)_{xy} & (\vec{g}^2)_{xz} \\ (\vec{g}^2)_{yx} & (\vec{g}^2)_{yy} & (\vec{g}^2)_{yz} \\ (\vec{g}^2)_{zx} & (\vec{g}^2)_{zy} & (\vec{g}^2)_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} l_x \\ l_y \\ l_z \end{bmatrix} \quad (67)$$

Para rotação do campo H com relação aos eixos do cristal no plano xy, os cossenos diretores são $(\cos\theta, \sin\theta, 0)$ e a expressão para g_{eff}^2 é:

$$g_{\text{eff}}^2 = (\vec{g}^2)_{xx} \cos^2\theta + 2(\vec{g}^2)_{xy} \sin\theta \cos\theta + (\vec{g}^2)_{yy} \sin^2\theta \quad (68)$$

Para rotações nos planos yz e xz, obtemos respectivamente:

$$g_{\text{eff}}^2 = (\vec{g}^2)_{yy} \sin^2\theta + 2(\vec{g}^2)_{yz} \sin\theta \cos\theta + (\vec{g}^2)_{zz} \cos^2\theta \quad (69)$$

$$g_{\text{eff}}^2 = (\vec{g}^2)_{xx} \sin^2\theta + 2(\vec{g}^2)_{xz} \sin\theta \cos\theta + (\vec{g}^2)_{zz} \cos^2\theta \quad (70)$$

Obtemos então um sistema de equações onde o valor g_{eff}^2 é conhecido experimentalmente assim como os valores dos ângulos θ e as componentes do tensor g podem ser determinadas.

Para simetria axial, como já vimos, $g_{xx} = g_{yy} = g_{\perp}$ e $g_{zz} = g_{\parallel}$ e

a expressão para g_{eff}^2 passa a ser escrita como:

$$g_{\text{eff}}^2 = g_{\parallel}^2 \cos^2 \theta + g_{\perp}^2 \sin^2 \theta \quad (71)$$

onde θ é o ângulo entre \vec{H} e o eixo z.

1.5.2 - O Espectro de Pó

As expressões até aqui calculadas para g incluindo a sua anisotropia, nos auxiliam na interpretação dos espectros experimentais. Uma complicação adicional aparece devido ao fato de nossas amostras não serem monocristalinas em cujo caso, a aplicação do campo magnético externo nos planos paralelo e perpendicular ao eixo z de simetria do cristal resulta em duas linhas respectivamente nos campos H_{\parallel} e H_{\perp} , com a intensidade da linha referente a H_{\perp} muito maior que a correspondente a H_{\parallel} , que será mostrado mais adiante. Ou seja, nos monocristais com simetria axial há uma predominância na orientação dos spins dos íons paramagnéticos na direção perpendicular ao eixo z de simetria do cristal, resultando em um sinal bastante intenso no campo de ressonância H_{\perp} . Porém, os monocristais metálicos são extremamente difíceis de se obter e somente alguns grupos em todo o mundo produzem tais materiais com estrutura hexagonal que utilizamos em nossos estudos. Por gentileza do professor Z. Fisk conseguimos um monocristal do composto $UPt_3:Er$ o qual acrescentou importantes informações em nossos resultados. Com exceção deste monocristal, trabalhamos com amostras policristalinas.

Nós observamos o sinal de RPE nas amostras de pó pelo fato de existir simetria axial nestes sistemas. O pó é constituído de microcristais orientados em todas as direções, aleatoriamente, e portanto há cristalites em ressonância em todos os campos H_r entre H_{\perp} (com o campo correspondendo a g_{\perp}) e H_{\parallel} (com o campo

correspondendo a $g_{//}$).

Para uma amostra de pó no centro de uma esfera fixa em um campo magnético, onde assumimos o sistema de eixos fixo na amostra com todas as orientações sendo igualmente prováveis, a orientação desses eixos será medida por um ângulo θ relativo ao campo de ressonância H_r . Tomando um elemento circular de área $2\pi(r\text{sen}\theta)r d\theta$ na esfera de raio r , conforme figura 10, o ângulo sólido correspondente é dado por:

$$d\Omega = \frac{A}{4\pi r^2} = \frac{2\pi r^2 \text{sen}\theta d\theta}{4\pi r^2} = \frac{1}{2} \text{sen}\theta d\theta \quad (72)$$

A probabilidade desse sistema estar em um campo de ressonância entre H_r e $H_r + dH_r$ pode ser avaliada pelo ângulo sólido compreendido pelos cristalites com orientação entre θ e $d\theta$. Então:

$$PCH)dH \propto \text{sen}\theta d\theta \quad \text{ou} \quad PCH) \propto \frac{\text{sen}\theta}{dH/d\theta} \quad (73)$$

Analisando a expressão (73) observamos que PCH) é grande se $dH/d\theta$ é pequeno o que depende dos valores de campos extremos, ou seja, $H_{//}$ e H_{\perp} .

Sendo H_r dado por (74),

$$H_r = \frac{h\nu}{g_{\text{eff}}\beta} = \frac{h\nu}{\beta} \left[g_{//}^2 \cos^2\theta + g_{\perp}^2 \text{sen}^2\theta \right]^{-1/2} \quad (74)$$

então a equação (73) pode ser reescrita como:

$$PCH) \propto \left(\frac{h\nu}{\beta} \right)^2 \frac{1}{H_r^3 (g_{//}^2 - g_{\perp}^2) \cos\theta} \quad (75)$$

Para $\theta=0$, PCH) é finito e $PCH) \propto 1/H_{//}$; para $\theta=\pi/2$, $|PCH)|$

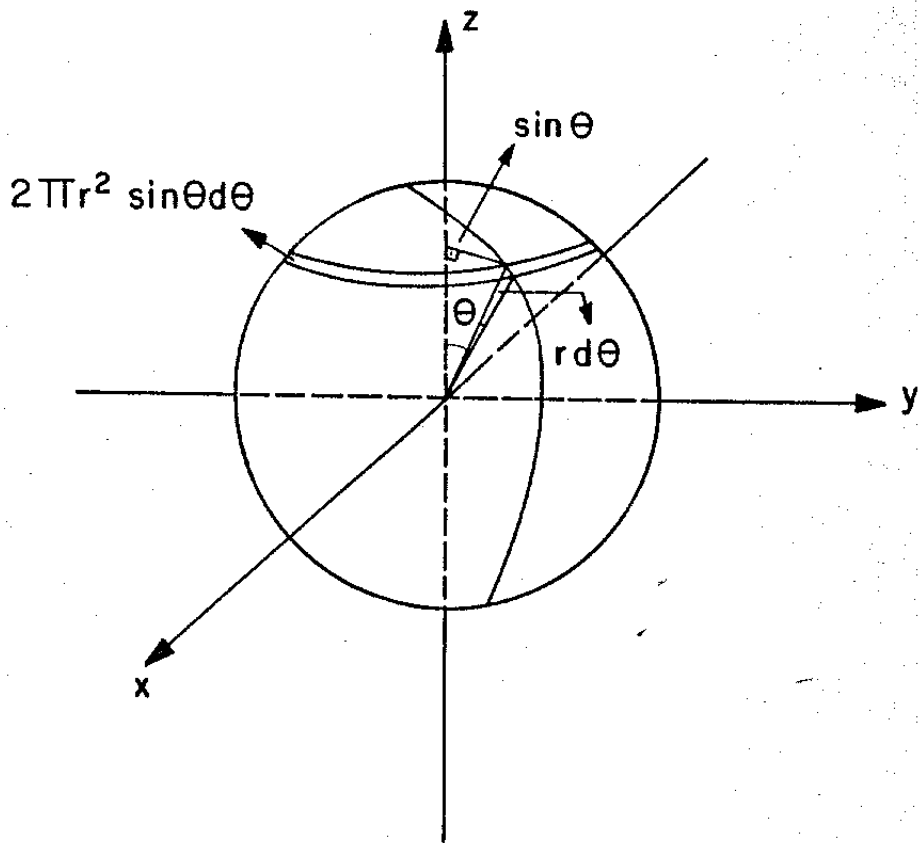


Figura 10: Amostra de pó colocada no centro de uma esfera de raio r .

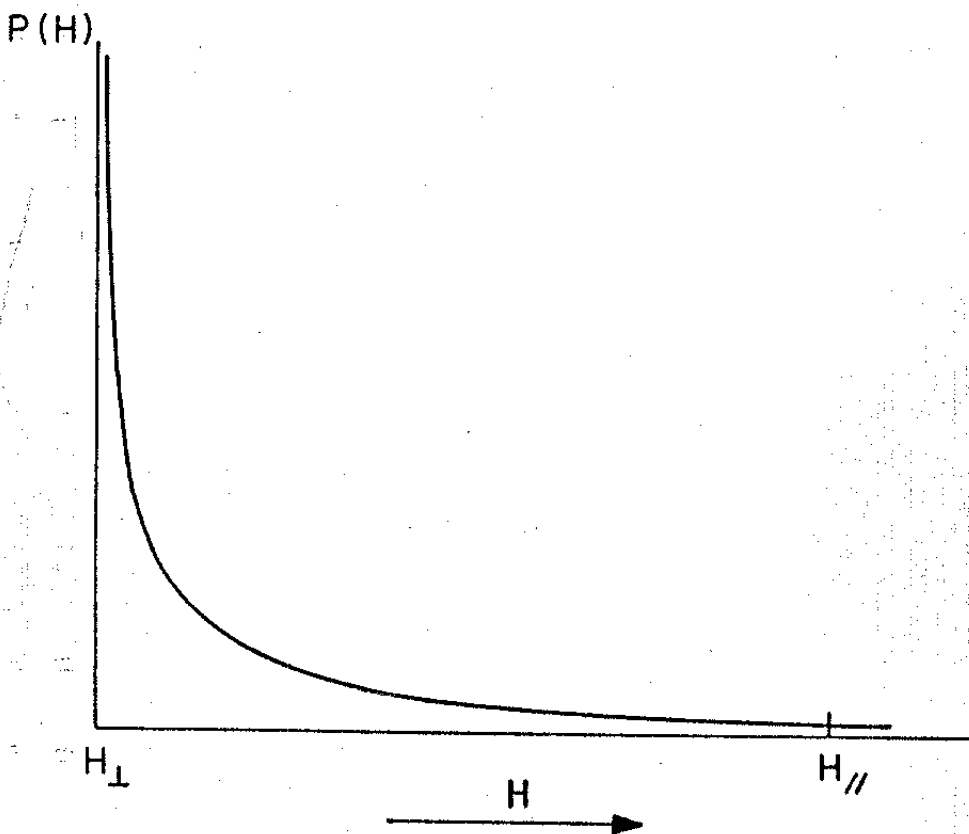


Figura 11: Curva indicando a probabilidade do sistema estar entre os campos de ressonância H_{\perp} e $H_{\perp} + dH_{\perp}$.

vai para infinito conforme mostramos na figura 11.

Assumimos que a forma de linha de absorção para um cristalite é uma Lorentziana onde sua derivada é dada por:

$$f'(CH) = \frac{\alpha(1-x^2) - 2x}{(1+x^2)^2} \quad (76)$$

onde $x=(H-H')/DH$, com H' sendo o campo de ressonância, DH a largura de linha e α um parâmetro que indica o caráter metálico da linha.

O coeficiente de absorção K para uma amostra policristalina com $S=1/2$ e simetria axial, conforme trabalho realizado por Bleaney⁽⁷⁾, é:

$$K \propto g_{\perp}^2 [(g_{//} / g_{\perp})^2 + 1] \quad (77)$$

Portanto, a intensidade da linha de ressonância pode ser escrita como:

$$I(CH) \propto \int_0^{\pi/2} f'(CH) K \sin\theta \, d\theta \quad (78)$$

com $\sin\theta d\theta$ proporcional a $P(CH)dH$, isto é, à probabilidade do sistema estar em um campo de ressonância entre H_r e $H_r + dH_r$.

Reescrevendo a expressão (71) como:

$$\cos\theta = \left[\frac{H_{\perp}^{-2} - H'^{-2}}{H_{\perp}^{-2} - H_{//}^{-2}} \right]^{1/2}$$

com sua derivada sendo:

$$\sin\theta d\theta = - H'^{-3} \frac{(H_{\perp}^{-2} - H'^{-2})^{-1/2}}{(H_{\perp}^{-2} - H_{//}^{-2})^{1/2}} dH' \quad (79)$$

Substituindo (79) em (78) e mudando as variáveis de

integração, obtemos para I(H):

$$I(H) \propto \int f'(CH) H_{\perp}^{-2} (H_{\parallel}^{-2} / H'^{-2} + 1) H'^{-3} \left[\frac{(H_{\perp}^{-2} - H'^{-2})^{-1/2}}{(H_{\perp}^{-2} - H_{\parallel}^{-2})^{1/2}} \right] dH' \quad (80)$$

Rearranjando essa expressão ficamos com:

$$I(H) \propto \int f'(CH) \frac{(H'^2 + H_{\parallel}^2)}{H_{\parallel}} \frac{H'^{-2}}{(H'^2 - H_{\perp}^2)} \frac{1}{(H_{\parallel}^2 - H_{\perp}^2)^{1/2}} dH' \quad (81)$$

Como $H_{\perp} \ll H_{\parallel}$, o termo $1/(H_{\parallel}^2 - H_{\perp}^2)^{1/2}$ pode ser expandido na série binomial e passa a ser escrito como:

$$\frac{1}{H_{\parallel} (1 - H_{\perp}^2 / H_{\parallel}^2)^{1/2}} \approx \left(1 + \frac{H_{\perp}^2}{2H_{\parallel}^2} \right) \frac{H'}{H_{\parallel}}$$

onde $H_{\perp}^2 / 2H_{\parallel}^2 \rightarrow 0$.

Finalmente, I(H) passa a ser escrita como:

$$I(H) \propto \int_{H_{\perp}}^{H_{\parallel}} f'(CH) \frac{(1 + H'^2 / H_{\parallel}^2)}{H' (H'^2 - H_{\perp}^2)^{1/2}} dH' \quad (82)$$

Assim, o espectro experimental de RPE para uma amostra policristalina (simetria hexagonal) pode ser ajustado a uma expressão do tipo da equação (82). Expressão análoga pode ser encontrada no trabalho de Drulis e Suleimanov⁽⁸⁾, onde a intensidade da linha de RPE é escrita na sua forma diferencial.

Para valores de $H_{\parallel} / H_{\perp} \sim 3$, geramos o espectro teórico com $\alpha=1$, $H_{\perp}=700G$, $H_{\parallel}=2000G$, $\Delta H=70G$ obtendo o espectro da figura 12, onde se observa o pico correspondente a H_{\parallel} . Como nunca observamos este pico experimentalmente realizamos um estudo onde geramos as curvas de ressonância a partir dos mesmos parâmetros

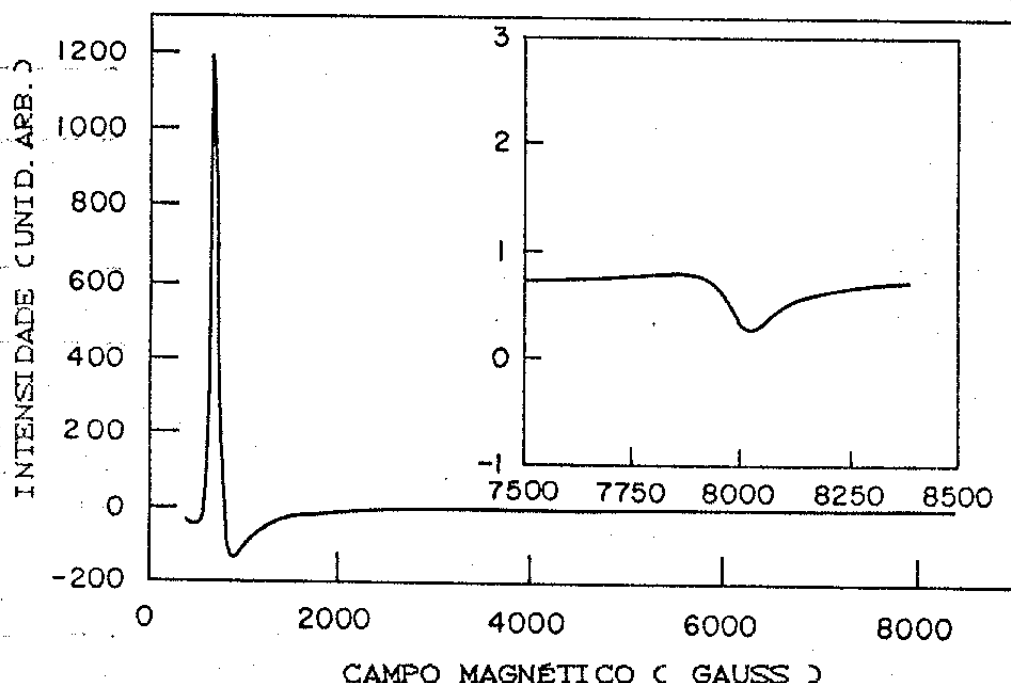


Figura 12: Espectro teórico gerado para estudo da relação de intensidade dos picos correspondentes a H_{\perp} e a H_{\parallel} onde foram utilizados os parâmetros $\alpha=1$, $H_{\perp}=700\text{G}$, $H_{\parallel}=8000\text{G}$ e $\Delta H=70\text{G}$.

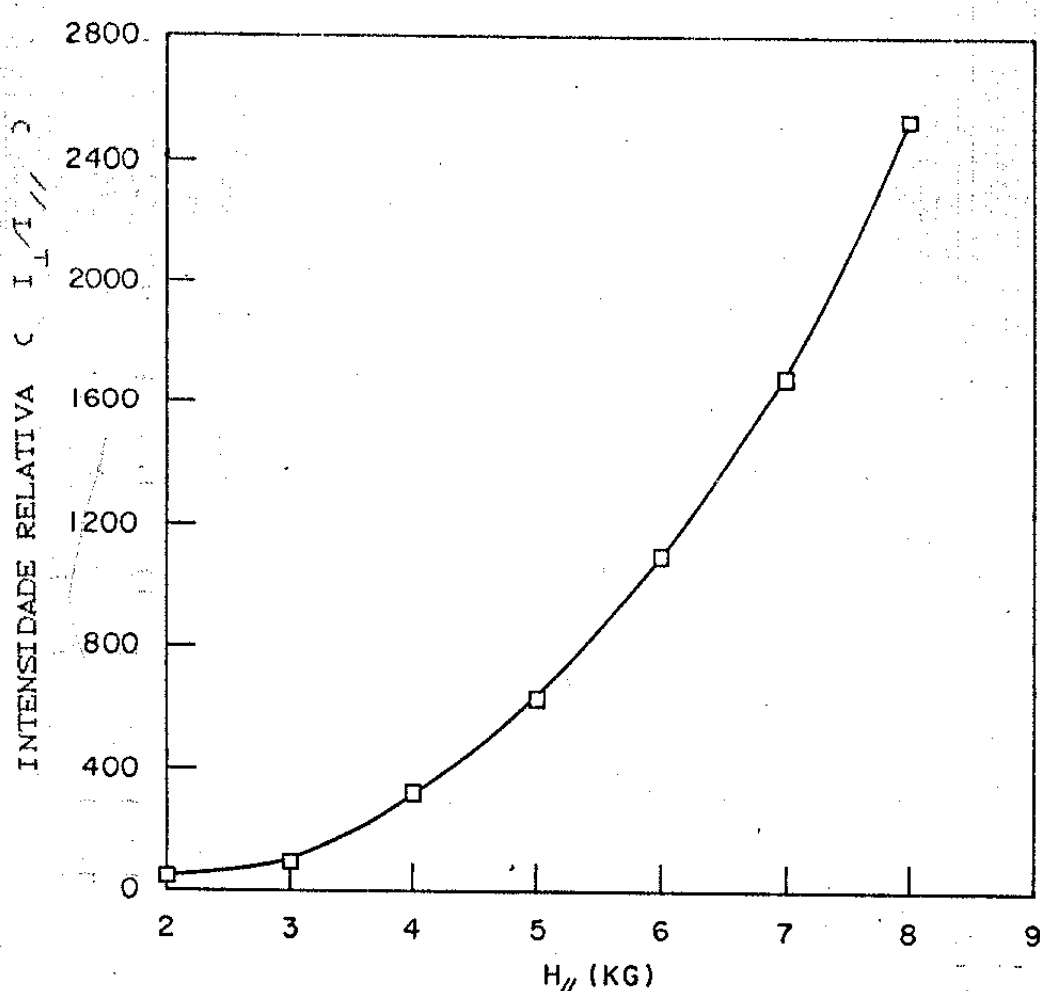


Figura 13: Gráfico mostrando a razão de intensidade dos picos correspondendo a H_{\perp}/H_{\parallel} obtido a partir de espectros de pó gerados para H_{\parallel} variando de 2000 a 8000 G.

mas com $H_{//}$ variando de 2000 a 8000 G. Observamos um decréscimo acentuado na intensidade do pico correspondente a $H_{//}$, tal que a razão de intensidade dos dois picos $H_{\perp}/H_{//}$ tem a forma aproximada de uma função exponencial, conforme ilustra figura 13.

Esses gráficos são bastante esclarecedores e mostram de forma clara porque não observamos experimentalmente os picos correspondentes a $H_{//}$ em alto campo. Enquanto no monocristal de $U\text{Pt}_3$ observamos um pico correspondente a $H_{//}$ em torno de 8000 Gauss, não chegamos a observar esse pico no pó. A intensidade do sinal referente a $H_{//}$ no pó é praticamente da ordem do ruído. Como trabalhamos com ganho mínimo de 10^2 o qual já apresenta ruído, não conseguimos observar o sinal mesmo que aumentemos o ganho, pois ao aumento do ganho corresponde o aumento do ruído. Portanto não conseguimos observar o sinal mesmo com o ganho máximo do espectrômetro de RPE.

I.6 - ION DE ESTADO S = Gd³⁺

O íon Gd³⁺ apresenta uma configuração eletrônica 4f⁷ correspondente à banda 4f semi-preenchida, com S=7/2 e momento angular orbital L=0, o que impossibilita o acoplamento spin-órbita (L-S) e dá lugar a efeitos de spin somente. Entretanto podem ser observados nos espectros de RPE para o íon Gd³⁺ efeitos de CC que dão origem a uma estrutura fina que quando resolvida permite a observação das várias linhas correspondentes às transições possíveis. Mais exatamente, o CC provoca a degenerescência parcial dos 2J+1 níveis correspondentes ao estado fundamental ⁸S_{7/2}. Temos ainda a estrutura hiperfina que normalmente não é observada devido à largura de linha dos espectros obscurecê-la.

Os espectros experimentais de RPE para o Gd em um metal podem ser descritos por uma hamiltoniana contendo os termos referentes ao CC mais o termo Zeeman, conforme a expressão abaixo:

$$H = \sum_{m,n} B_n^m O_n^m + \mu_B \vec{H} \cdot \vec{g} \cdot \vec{S}$$

No caso de possuírmos amostras monocristalinas, e conhecermos portanto a dependência angular das linhas de ressonância, a diagonalização dessa hamiltoniana nos permite conhecer os parâmetros B_n^m a partir da variação da orientação do campo magnético H aplicado com relação a cada um dos eixos a, b e c do cristal.

Tomando como exemplo um sistema apresentando simetria hexagonal, em que o campo magnético é aplicado paralelamente ao eixo z, as transições possíveis resultantes da influência do CC e que deveriam ser observadas experimentalmente no caso de termos a estrutura fina resolvida, conforme cálculos realizados por

Buckmaster e Shing⁽⁹⁾ são dadas por:

$$|\pm 7/2\rangle \leftrightarrow |\pm 5/2\rangle \rightarrow \Delta E_1 = g_{//} \beta H \mp 20B_4 + 6B_6$$

$$|\pm 5/2\rangle \leftrightarrow |\pm 3/2\rangle \rightarrow \Delta E_2 = g_{//} \beta H \mp 10B_4 - 14B_6$$

$$|\pm 3/2\rangle \leftrightarrow |\pm 1/2\rangle \rightarrow \Delta E_3 = g_{//} \beta H \mp 12B_4 + 14B_6$$

$$|+1/2\rangle \leftrightarrow |-1/2\rangle \rightarrow \Delta E_4 = g_{//} \beta H$$

onde os termos de segunda ordem na hamiltoniana (44) diagonal foram todos desprezados por serem muito menores que os termos de quarta e sexta ordem, sendo os parâmetros B_4 e B_6 normalmente determinados em experimentos com monocristais.

Em trabalhos recentes, Schlott e outros⁽¹⁰⁾ observaram a estrutura fina do Gd resolvida em amostras monocristalinas de $CeCu_2Si_2$ e $CeAl_3$, determinando inclusive os parâmetros B_n^m , $g_{//}$ e g_{\perp} . Aliado ao trabalho experimental há todo um trabalho teórico desenvolvido por Barnes⁽¹¹⁾ e Plefka⁽¹²⁾ que investigam os efeitos de estrutura fina resolvida e não-resolvida nos espectros de RPE.

Em nossas amostras de $UCPtPd_3:Gd$ observamos experimentalmente uma única linha de ressonância correspondente à envoltória das 7 linhas referentes às 7 transições possíveis, muito próximas, em torno da transição $+1/2 \leftrightarrow -1/2$. Essa linha central, por ser isotrópica, é observada tanto no monocristal quanto no pó.

Quanto ao espectro de estrutura fina poderíamos talvez observá-lo no pó sob condições muito particulares em que tivéssemos uma largura de linha ΔH do sinal correspondendo a cada pico, menor que a distância d entre os picos referentes às transições possíveis, conforme indicado na figura 14.

No espectro experimental da figura 28 podemos observar uma deformação na linha Dysoniana obtida para $UPd_3:Gd$, indicando a

superposição de linhas. Infelizmente não conseguimos obter a resolução desse sinal separando as linhas, como no caso de $UPd_3:Er$, com a origem da deformação do sinal ficando desse modo indeterminada.

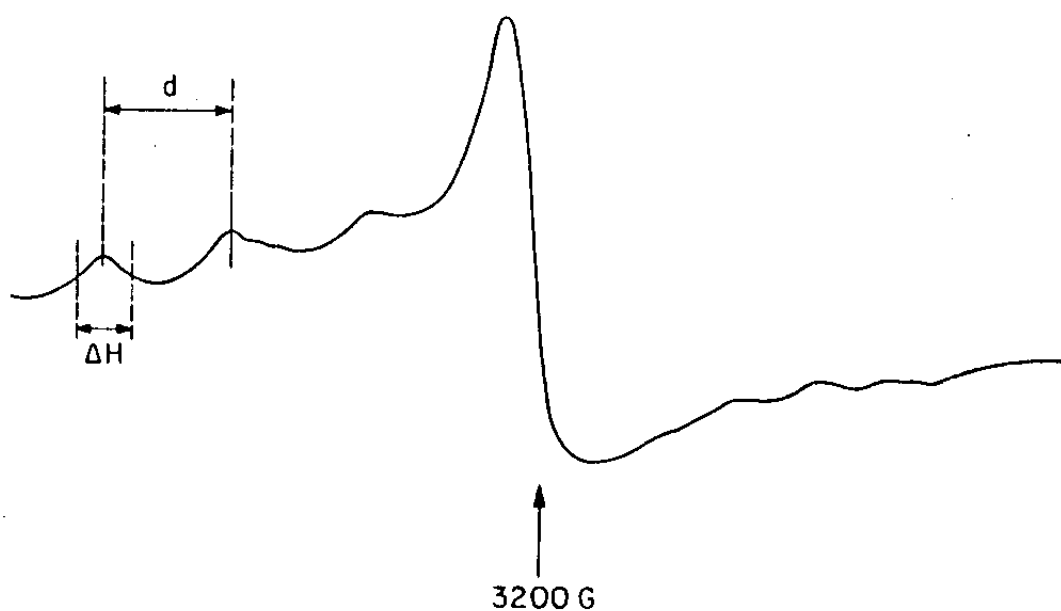


Figura 14: Espectro de pó esperado para os compostos $UCPtPd_3$ dopados com Gd, se a estrutura fina fosse resolvida, onde d =distância em gauss entre dois picos e ΔH dá a largura de linha de "cada" linha individual.

I.7 - O ION 4f DILUIDO EM UM METAL

Estudamos até aqui o íon paramagnético em redes isolantes. Passamos agora a tratar de redes metálicas onde consideramos os elétrons de condução como agentes dos processos de interação. Um tratamento físico mais realístico para o comportamento dos íons de TR em redes metálicas é dado através do estudo dos processos de relaxação via elétrons de condução.

I.7.1 - Deslocamento de g

A presença do elétron de condução leva a um deslocamento Δg , a partir do valor de g observado pela RPE para o íon paramagnético em isolantes. Esse efeito foi primeiramente observado por W.D. Knight⁽¹³⁾ para a Ressonância Magnética Nuclear (RMN) onde obteve para o ^{63}Cu uma frequência da ordem de 0.23% maior em Cu metálico que no sal CuCl. O deslocamento na frequência de ressonância, conhecido como Knight-shift, foi atribuído⁽¹⁴⁾ A presença dos elétrons de condução que participam dos processos de relaxação e tem a forma:

$$\omega_m = \omega_d + \Delta\omega \quad (83)$$

onde

ω_m = frequência de ressonância no metal

ω_d = frequência de ressonância na referência isolante

$\Delta\omega$ = acréscimo em frequência correspondente à contribuição dos elétrons de condução.

A fim de chegar à expressão do deslocamento de g, supomos que um elétron proveniente de uma camada d ou f é jogado em um mar

de elétrons de condução onde tratamos os efeitos de troca por uma aproximação de campo molecular, isto é, considerando somente os campos internos da amostra.

A equação de magnetização envolvendo os momentos locais e os elétrons de condução é dada por:

$$M_s = \chi_s (H + \lambda M_d + \dots) \quad (84)$$

onde

M_s = magnetização dos elétrons de condução

χ_s = susceptibilidade de Pauli dos elétrons de condução

M_d = magnetização dos momentos locais (d ou f)

λ = coeficiente de campo molecular para a interação entre campos locais e elétrons de condução.

As expressões para χ_s e λ são:

$$\chi_s = (1/2) (g_s \mu_B)^2 \eta(E_F) \quad (85)$$

$$\lambda = \frac{2J}{g_s g_d \mu_B^2} \quad (86)$$

com

g_s = fator g correspondente ao elétron de condução

μ_B = magneton de Bohr

$\eta(E_F)$ = densidade de estados ao nível de Fermi

J = integral de troca s-d (elétrons de condução-íons d)

g_d = fator g correspondente ao íon de impureza.

O campo atuando sobre a camada d (ou f) é:

$$H_d = H + \lambda M_s + \dots \quad (87)$$

que com o auxílio de (84) passa a ser escrita como:

$$H_d = H (1 + \lambda \chi_s + \lambda^2 \chi_s \chi_d + \dots) \quad (88)$$

Considerando os termos até primeira ordem (aproximação

adiabática) e substituindo (85) e (86) em (88) obtemos para H_d :

$$H_d = H \left(1 + J \eta(E_F) g_s / g_d \right) \quad (89)$$

Para íons S, $S=1/2$, temos:

$$\Delta E = g_J \beta H \rightarrow g \beta H = g_d \beta H_d$$

$$g_{\text{eff}} \beta H = g_d \beta H \left(1 + J \eta(E_F) g_s / g_d \right)$$

$$g_{\text{eff}} - g_d = J \eta(E_F) g_s$$

$$\Delta g = J(0) \eta(E_F) g_s \quad (90)$$

com

$J(0)$ = integral de troca do elétron de condução onde $\vec{q} = \vec{k} - \vec{k}' = 0$.

Considerando ainda a interação de troca entre os elétrons de condução da matriz (para os íons não-s) onde passamos a trabalhar em um espaço de spin efetivo (dublete isolado), a constante de acoplamento passa a ser escrita como:

$$J_{\text{eff}} = \frac{g}{g_s} \frac{g_J^{-1}}{g_J} J_{\text{sf}} \quad (91)$$

e Δg torna-se:

$$\Delta g = g_{\text{eff}} \frac{g_J^{-1}}{g_J} J_{\text{sf}}(0) \eta(E_F) \quad (92)$$

O termo de integral de troca é aqui independente do vetor de onda \vec{k} , o que causa discrepância nos valores da largura de linha ΔH . Davidov e outros⁽¹⁵⁾ expandiram J_{sf} em termos de harmônicos esféricos e chegaram à dependência de J_{sf} com relação a \vec{k} onde a largura de linha é dada em termos do valor médio de $J^2(\vec{k} - \vec{k}')$ sobre a superfície de Fermi, o que portanto corrige a dependência da integral de troca sobre a transferência do momento dos elétrons de condução.

I.7.2 - Alargamento térmico da linha de RPE - Razão de Korringa

Além do deslocamento de g , discutido acima, atribui-se à presença dos elétrons de condução o aumento linear que ocorre na largura de linha de ressonância com a temperatura. Esse fenômeno é explicado considerando-se uma interação entre o momento magnético da impureza de TR e o elétron de condução que estão ligados diretamente aos processos de relaxação em metais, dados por $T_1 =$ tempo de relaxação spin-rede e $T_2 =$ tempo de relaxação spin-spin sendo $T_1 \cong T_2$ em metais, para a RPE. A interação pode ser pensada como um problema de espalhamento onde o elétron de condução com vetor de onda \vec{k}_\downarrow bate contra o núcleo para terminar no estado $\vec{k}+\vec{q}\uparrow$, conforme figura 15.

Korringa⁽¹⁶⁾ mostrou através de dados de RMN em metais que a relaxação podia ser interpretada em termos dessa interação e demonstrou a existência de uma relação entre o deslocamento de Knight ($\Delta H/H$) e o tempo de relaxação T_1 , conhecida em RMN como relação de Korringa e dada por:

$$T_1 \left(\frac{\Delta H}{H} \right)^2 = \frac{\hbar}{\pi k_B T} \frac{1}{g^2} \quad (93)$$

Posteriormente Orbach-Spencer⁽¹⁷⁾ e Burr-Orbach⁽¹⁸⁾ desenvolveram um estudo de processos de relaxação, especificamente em metais dopados com impurezas de TR, e em analogia com RMN derivaram a razão de relaxação do momento localizado para os elétrons de condução:

$$\frac{1}{T_2} = \frac{\pi}{\hbar} \left| J_{sf} \eta(E_F) \right|^2 k_B T \quad (94)$$

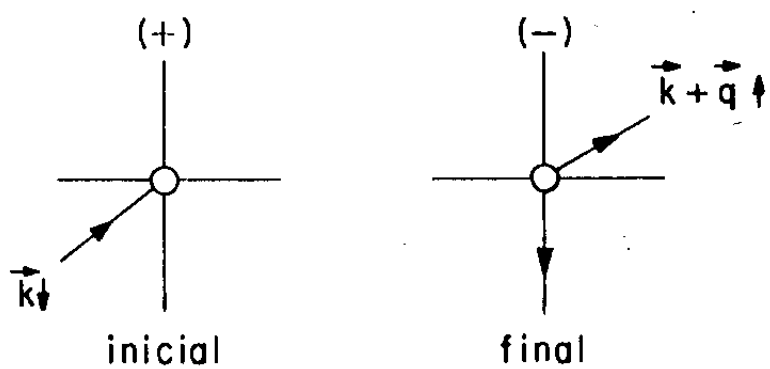


Figura 15: Evento de espalhamento o qual em parte, é responsável pelo valor de relaxação de Kórringa.

que é a largura de linha em unidades de energia. A expressão (94) escrita em unidades de Gauss torna-se:

$$\Delta H = \frac{\pi}{2\mu_B} \left| J_{sf} \eta(E_F) \right|^2 k_B T \quad (95)$$

análoga à equação (93) e conhecida como razão de Korringa. A expressão (95) é frequentemente escrita na forma:

$$\Delta H = a + b T \quad (96)$$

onde

$$a = \frac{-4\pi}{h} \left[\eta(E_F) J \right]^2 \theta = \text{largura de linha residual em } T=0 \text{ com}$$

θ vindo da fórmula de Curie-Weiss $\chi \sim C/(T-\theta)$;

$$b = \frac{d(\Delta H)}{dT} = \frac{\pi}{2\mu_B} \left| J_{sf} \eta(E_F) \right|^2 k_B \quad (97)$$

O valor b , razão de Korringa, depende somente de $J_{sf} \eta(E_F)$ onde $\eta(E_F)$ é a densidade de estados de spin dos elétrons de condução na superfície de Fermi.

Da mesma forma que para o deslocamento de g , se considerarmos a existência de interação de troca entre os spins dos elétrons de condução, para íons não-S, a expressão para a largura de linha pode ser escrita na forma:

$$\Delta H = \frac{\pi g_{eff}}{2\mu_B} \left| \frac{g_J^{-1}}{g_J} J_{sf} \eta(E_F) \right|^2 k_B T \quad (98)$$

I. 8 - FLUTUAÇÃO DE VALÊNCIA - O ION Yb^{3+}

O fenômeno de flutuação de valência reside basicamente no fato de alguns ions paramagnéticos apresentarem um estado de valência não-inteira em determinados compostos, como é o caso dos ions de TR Ce e Yb, respectivamente, no composto CePd_3 ⁽¹⁹⁾ e nas ligas Au:Yb, Ag:Yb⁽²⁰⁾ ou em compostos intermetálicos contendo Ni e Cu⁽²¹⁾.

Esses compostos, classificados como sistemas de Valência Intermediária (VI), são caracterizados através de medidas de parâmetros de rede, susceptibilidade magnética, calor específico e fotoemissão, entre outros. Pela interpretação desses resultados chegou-se à conclusão que o fenômeno de flutuação de valência ocorre devido à camada de valência desses ions (correspondendo a uma camada 4f) estar muito próxima do nível de Fermi. Ou seja, a energia requerida para excitar um elétron a partir da camada f para a banda de condução é muito pequena e desse modo a flutuação dos elétrons entre a camada f localizada e os estados de banda itinerante é intensa, favorecendo o estado de valência não-inteira e ocasionando portanto o fenômeno de VI. No caso do ion Yb a banda 4f está localizada 0.3 eV abaixo do nível de Fermi (para o ion paramagnético estável Lu, por exemplo, esse valor é 4.0 eV) o que propicia o efeito de VI nos compostos de Yb⁽²²⁾.

Estudos de RPE nos compostos $\text{Ce}(\text{IrOs})_2$ e $\text{Ce}(\text{PtIr})_2$ (Barberis e outros)⁽²³⁾ utilizando os ions Nd^{3+} e Gd^{3+} , juntamente com medidas de constantes de rede, revelam parâmetros de RPE anômalos que podem ser relacionados com os parâmetros de rede. Isto é tomado como evidência para o estado de Valência Intermediária,

pois associado com mudança de valência há usualmente grandes mudanças no parâmetro de rede e propriedades magnéticas dos compostos. A possível existência de valência intermediária em certos compostos fornece algum mecanismo realístico para explicar as características de RPE. Há ainda o fato de temperatura e pressão aplicada influírem na flutuação de valência dos íons nos compostos (21),(23).

Os modelos teóricos que explicam o fenômeno de flutuação de valência se baseiam em diversos mecanismos de interação entre elétrons da camada 4f, da banda de condução e da rede. No caso de RPE o modelo frequentemente utilizado para descrever o estado de Valência Intermediária, caracterizado pelo aumento da densidade de estados dos níveis 4f, é o modelo de Estado Ligado Virtual (VBS). Este modelo considera que o nível 4f é alargado pela mistura covalente com elétrons de condução e forma estados ligados 4f virtuais, com densidade de estados 4f dada por:

$$n_{4f}(E_F) = \frac{\Delta}{\pi} \frac{1}{(E_{4f} - E_F)^2 + \Delta^2} \quad (99)$$

com Δ = largura de VBS, E_F = energia de Fermi e E_{4f} = energia do nível 4f.

Como as propriedades de RPE ($\Delta H/\Delta T$ e Δg) dependem da densidade de elétrons 4f do Ce (ou U ou Yb) ao nível de Fermi, assim como das densidades de elétrons s e d de acordo com o mecanismo de Korringa modificado, espera-se Δg e $\Delta H/\Delta T$ maiores em compostos VI.

No caso limite que normalmente ocorre com a contração dos parâmetros, a qual desloca o nível de Fermi e é acompanhada por um decréscimo de $E_{4f} - E_F$, $\Delta \gg E_{4f} - E_F$, e $n_{4f}(E_F) = 1/\pi\Delta$. Espera-se

neste caso observar, além da flutuação de valência, um aumento no valor de Korríngia b e em Δg proporcionais respectivamente a J/Δ e $(J/\Delta)^2$, onde J = constante de acoplamento entre o íon de TR e os elétrons s , d e f da banda de condução. Essa contribuição é normalmente maior que o mecanismo de Korríngia usual devido aos elétrons s ou d .

O íon Yb, utilizado em nossos estudos, conforme exemplo citado no início, também pode apresentar flutuação de valência de $3+$ a $2+$, correspondendo respectivamente às configurações $^8F_{7/2}$ e $^8F_{5/2}$. O espectro nítido de Yb^{3+} em sólidos resulta justamente da transição $^8F_{7/2} \rightarrow ^8F_{5/2}$. A diferença de energia envolvida na transição de valência de $3+$ para $2+$ foi avaliada em cálculos de banda realizada por B. Min e outros⁽²²⁾, como sendo 1.1 eV. O mesmo estudo mostra que o fenômeno de flutuação de valência provoca mudanças estruturais na transição de valência de Yb^{2+} para Yb^{3+} além de alterações nas propriedades eletrônicas desses íons.

Além dos íons de TR Ce e Yb, há ainda evidência experimental para comportamento de valência intermediária em materiais actinídeos^{(21),(23),(24)}, terceiro maior grupo de elementos magnéticos e caracterizados por uma camada $5f$ parcialmente preenchida, grupo de que faz parte o Urânio. Em contraste com os elementos $4f$, suas funções de onda se estendem pelo cristal e em muitos casos se misturam com os orbitais $6d$, $7s$ e $6f$ de átomos actinídeos vizinhos⁽²⁵⁾. Schoenes e Vogt⁽²⁴⁾ interpretaram seus resultados de medidas de refletividade ótica em monocristais de USb como indicando uma valência fracional para o íon U e um esquema de níveis de energia similar àqueles de TR apresentando VI. Trabalhos anteriores realizados por Wedgwood⁽²⁶⁾ e Freeman e

outros⁽²⁷⁾ atribuíram valência 3+ e 4+ para o Urânio, respectivamente em USb e US.

Finalmente, as evidências experimentais mostram que no estudo do fenômeno de flutuação de valência, as principais alterações ocorridas nos parâmetros de RPE são o aumento do valor de Korringa e de g , resultante do aumento da densidade de estados ao nível de Fermi $n(E_F)$ e ao termo de interação entre os elétrons 4f e elétrons de condução J_{sf} , além da contração do parâmetro de rede que se observa experimentalmente.

Essas informações são de grande importância na interpretação de nossos resultados experimentais para os compostos $UKPtPd_3$ dopados com Yb, apresentados em II.1 e II.2.

II - RESULTADOS EXPERIMENTAIS

II.1- APRESENTAÇÃO

Devido ao grande interesse nas propriedades magnéticas dos compostos férmions-pesados (FP) como UPt_3 (Stewart e outros, 1984)⁽²⁸⁾, UBe_{13} (Ott e outros, 1983)⁽²⁹⁾ a baixas temperaturas e motivados por recentes trabalhos realizados por Gandra e outros⁽³⁰⁾ em UBe_{13} realizamos experimentos de RPE nesses compostos e em compostos de referência, como é o caso de UPd_3 , com o objetivo de estudar o comportamento do átomo de Urânio nas matrizes metálicas.

A descoberta dos compostos FP é resultado de trabalhos recentes como é o caso de $CeAl_3$ (Andres e outros, 1978)⁽³¹⁾ e $CeCu_2Si_2$ (Steglich e outros, 1979)⁽³²⁾, cuja principal característica é apresentar um calor específico eletrônico muito alto ($\gamma=1100$ mJ/mol.K² para $CeCu_2Si_2$) que corresponde a aproximadamente 100 vezes o valor de γ para metais normais (≈ 10 mJ/mol.K²) e onde as propriedades físicas são determinadas pelas interações de muitos corpos (many-body). Acredita-se que esse efeito (many-body) que causa as anomalias nas propriedades térmicas é responsável pelas anomalias nas propriedades de transporte e magnéticas. Esses compostos em geral apresentam calor específico muito alto a baixas temperaturas ($T < 10$ K) com a contribuição devida aos elétrons de condução sendo até duas ordens de grandeza maior que para metais normais e são dependentes da temperatura na faixa de 0.5 a 10 K⁽³³⁾. O aumento de γ é determinado por um aumento na densidade de estados, conforme

equação (100) onde $\gamma \propto n(E_F)$, atribuído aos elétrons do Urânio ou

$$\gamma = \frac{k_B^2 \pi^2}{3} n(E_F) \quad (100)$$

Ce, nos compostos FP conhecidos. Alguns materiais FP em geral apresentam uma temperatura crítica T_c abaixo da qual tornam-se supercondutores. Para UBe_{13} segundo Bucher e outros⁽³⁴⁾, $T_c=0.07$ K e para UPt_3 , $T_c=0.50$ K, conforme resultados obtidos por Stewart e outros⁽²⁸⁾ com as distâncias Urânio-Urânio sendo em geral maiores que 4 Å (d_{U-U} para $UPt_3=4.10$ Å e para $UBe_{13}=5.13$ Å segundo W.B.Pearson⁽³⁵⁾). Apresentamos na tabela III os resultados obtidos para d_{U-U} e calor específico eletrônico para alguns compostos FP conhecidos.

TABELA III: Dados sobre d_{U-U} e valores de γ para compostos FP conhecidos, resumidos no trabalho de G.R.Stewart⁽²⁸⁾.

| Composto | d_{U-U} (Å) | γ (mJ/mol.K ²) | μ_{eff} |
|-----------------------------------|---------------|-----------------------------------|-------------|
| CeCu ₂ Si ₂ | 4.10 | 1100 | 2.62 |
| UBe ₁₃ | 5.13 | 110 | 3.40 |
| UPt ₃ | 4.10 | 450 | 2.61 |
| NpBe ₁₃ | 5.13 | 900 | 2.76 |
| U ₂ Zn ₁₇ | 4.99 | 595 | 4.50 |
| UCd ₁₁ | 6.56 | 840 | 3.45 |
| CeAl ₃ | 4.43 | 1600 | 2.63 |
| CeCu ₆ | 4.83 | ~1600 | 2.69 |

Estudamos o comportamento do átomo de Urânio no composto FP UPt_3 , pela técnica de RPE, obtendo medidas indiretas da densidade de estados ao nível de Fermi $n(E_F)$. Conforme vimos em 1.7.2 a variação da largura da linha de RPE em função da temperatura é

dada pela expressão:

$$\Delta H = \frac{4\pi g}{\beta} \left[\frac{g_J^{-1}}{g_J} \right]^2 \left[J \cdot n(E_F) \right]^2 k_B T \quad (101)$$

escrita usualmente como $\Delta H = a + bT$ onde a =largura de linha residual e b =valor de Korringa de RPE.

Conforme obtido por Gandra e outros⁽³⁰⁾ e mais recentemente em nossos trabalhos para $T < 1.5K$ ⁽³⁷⁾ os resultados de RPE de Er, Dy e Gd para o UBe_{13} não refletem o efeito total do aumento de γ (que segundo dados de calor específico é igual a 1100 mJ/mol.K^2 para UBe_{13}) ou sua dependência de temperatura. Ou seja, como em RPE a largura de linha ΔH é proporcional ao quadrado da densidade de estados ao nível de Fermi $n(E_F)$, conforme expressão (101), e o calor específico eletrônico γ nesses compostos é da ordem de 100 vezes o valor de γ para metais normais, ΔH deveria ser tão largo a ponto de não observarmos o sinal de RPE. No entanto ele é observado indicando, portanto, que as medidas de RPE não refletem o efeito total observado em medidas de calor específico. Entretanto os valores de Korringa b foram aproximadamente 4 vezes os valores obtidos para compostos de referência muito similares, isto é, compostos que possuem estruturas semelhantes mas com propriedades de metais normais a baixas temperaturas (não férmions-pesados), tal como $LaBe_{13}$, indicando que parte do aumento da densidade de estados está sendo sentida localmente pelo momento magnético do íon de TR.

Os três principais argumentos para explicar a observação reduzida do aumento da densidade de estados ao nível de Fermi para UBe_{13} , observada integralmente nos dados de calor específico, e

que devemos verificar se o mesmo ocorre para UPt_3 são:

- 1- A inclusão da TR altera a rede de forma tal a criar uma densidade local no sítio da TR, diferente da densidade de estados obtida por calor específico em função do efeito de flutuação de valência do Urânio;
- 2- Efeito de blindagem dos vizinhos, de modo que a TR não se acopla ao átomo de Urânio e, em consequência, não reflete o efeito de flutuação de valência;
- 3- O modelo teórico elaborado por C.Varma⁽³⁸⁾ que prevê o cancelamento do aumento da densidade de estados nos parâmetros de RPE.

Considerando então os resultados obtidos para o UBe_{13} e que este possui um número de primeiros vizinhos muito grande (24), escolhemos o UPt_3 para testar se os resultados obtidos por RPE até então representam um comportamento particular do UBe_{13} ou se também é característico de outros compostos FP.

Como referência no estudo de UPt_3 foi escolhido o composto UPd_3 , composto não-FP, cuja estrutura é hexagonal e o calor específico a baixas temperaturas é característico de metais normais ($\gamma = 10 \text{ mJ/mol.K}^2$). Conforme trabalho recente de De Visser e outros⁽³⁹⁾, os compostos UPt_3 e UPd_3 têm estruturas praticamente idênticas (hcp 4.13 Å e dhcp 4.12 Å, respectivamente), mas suas propriedades são completamente diferentes a baixas temperaturas. Foi interessante substituir Pt por Pd isoeletrônico, formando uma série de compostos. O trabalho de A.De Visser⁽³⁹⁾ nos forneceu dados de calor específico γ , susceptibilidade e magnetização a alto campo e foi ponto de comparação importante para nossos resultados. Os dados de calor específico apresentam um aumento nos

valores de γ para as concentrações de 0.5% a 10% de Pd o que mostra aumento dos valores de γ com relação a UPt_3 , indicando um aumento do efeito de muitos corpos a baixas temperaturas.

Na figura 16 temos um gráfico de c/T vs concentração de Pd, onde podemos observar um aumento de γ no intervalo de 0 a $\approx 10\%$ de Pd correspondendo a valores entre 500 e 650 $mJ/mol.K^2$. Para concentrações de Pd entre 10 e 30% esse valor cai para ≈ 40 $mJ/mol.K^2$.

Outro resultado importante é o de não ter sido observado supercondutividade na série $U(Pt_{1-y}Pd)_3$, que se atribui à forte influência de misturar Pd em UPt_3 sobre as propriedades eletrônicas de transporte. Esses dados principalmente os de calor específico são extremamente importantes na análise de nossos resultados, pois nos permitem um ponto de comparação.

Realizamos experimentos de RPE nos compostos UPt_3 , UPd_3 e na série $U_{1-x}(Pt_{1-y}Pd)_3:(TR)_x$, amostras cuja preparação está descrita em detalhes no Apêndice A3 - Preparação de Amostras. Utilizamos os íons de TR Er^{3+} , Dy^{3+} , Yb^{3+} , Nd^{3+} e Gd^{3+} como íons de prova, cujas interações com a rede cristalina foram estudadas no capítulo I. Pela análise dos espectros experimentais cujo processo está descrito no Apêndice B - Análise do Espectro de Pó, obtivemos a largura de linha em função da variação de temperatura, que vai nos dar como sabemos, o valor de Korringa "b", que contém a essência de nossas análises.

Para UPt_3 realizamos medidas em policristais e em um monocristal de $UPt_3:Er$. O monocristal cedido por gentileza do professor Z. Fisk, exibe uma linha Dysoniana como vemos na figura 17a, com as linhas adicionais devendo-se à estrutura hiperfina

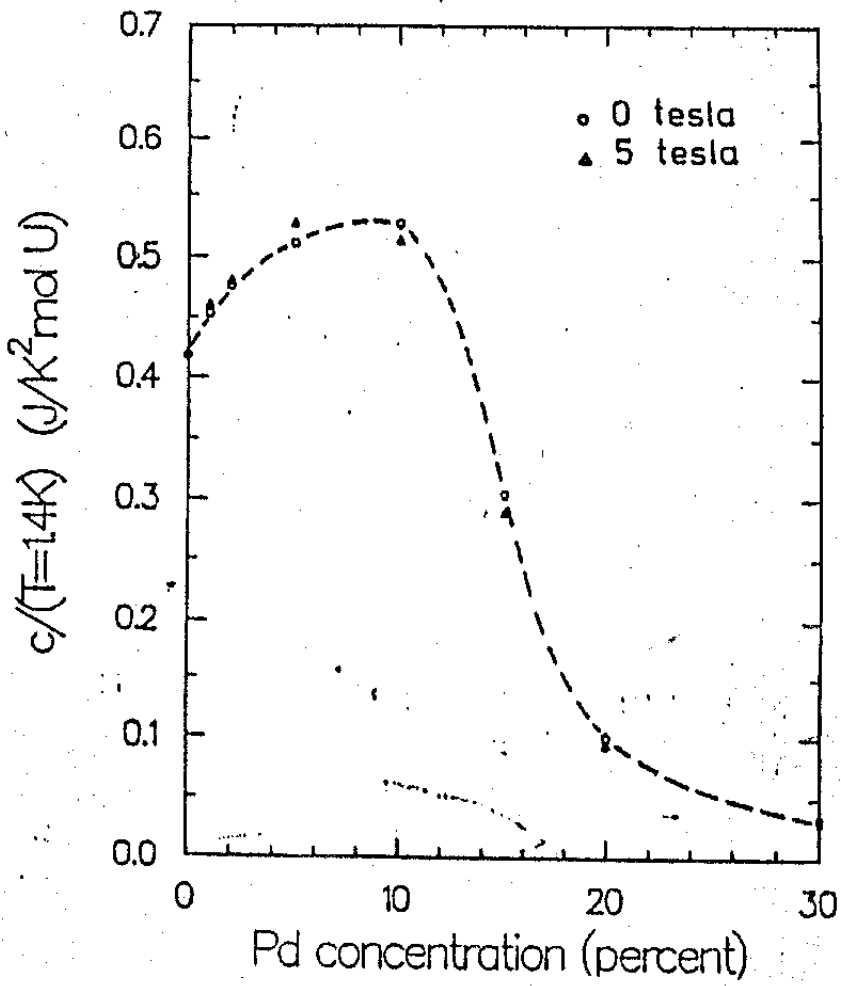


Figura 16: Valores de c/T versus concentração de Pd a $T=1.4K$ para a série $UCPt_{1-y}Pd_y$, com $x \leq 0.30$ tirada do trabalho de De Visser e outros (40).

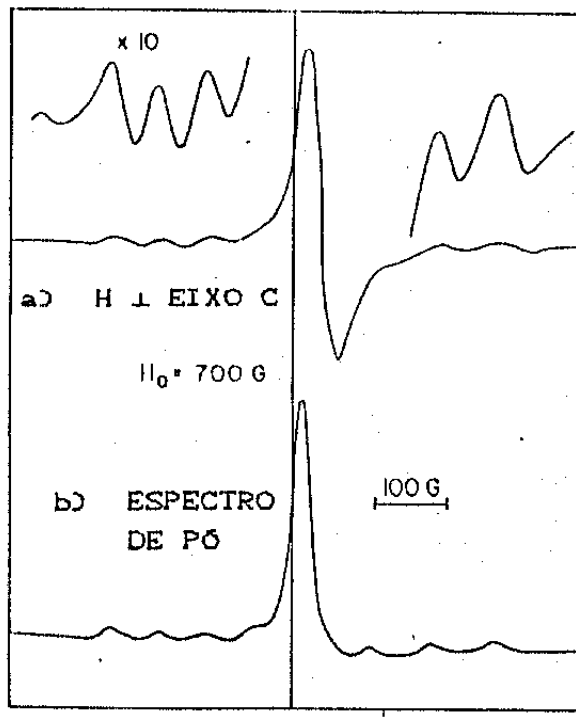
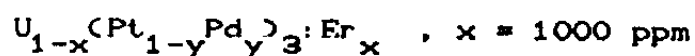


Figura 17: Espectro de RPE para $UPt_3:Er$, onde (a) corresponde ao espectro para o monocristal e (b) corresponde ao espectro de pó a $T=1.7K$.

associada ao isótopo ^{167}Er , $I=7/2$. Na figura 17b observamos o espectro experimental para a amostra policristalina de UPt_3Er cuja forma é típica para amostras policristalinas com simetria hexagonal.

Devido aos espectros experimentais apresentarem grandes variações na forma de linha e particularidades importantes na análise dos resultados, trataremos em detalhes as características de cada amostra organizando a exposição por ion de TR.



Primeiramente comentaremos os resultados para a série UCPtPd_3Er para y variando entre 0 e 100%, ou seja, desde UPt_3 até UPd_3 .

Para $y = 0\% = \text{UPt}_3$, a forma da linha é típica para espectro de pó com estrutura hexagonal com largura de linha da ordem de 50 Gauss. O valor g não apresentou variação significativa com a temperatura, conforme figura 18. Na figura 19, mostramos a variação de $\Delta H \times T$ que obedece a relação $\Delta H = a + bT$ com $a = 25 \text{ G}$ e $b = 8.1 \text{ G/K}$.

Para $y = 0.5, 1$ e 2% as linhas são bastante intensas (ganho 1×10^2 - máx. 10^3) e semelhantes às linhas observadas para UPt_3 , com o fator- g não apresentando variação significativa com a temperatura. A única alteração observada nestes espectros com acréscimo de Pd é o aumento na largura de linha, conforme figura 20. A variação de ΔH é linear com a temperatura para as 3 amostras e seus valores de a e b são dados na tabela IV.

Para $y = 5$ e 10% começamos a observar a deformação das linhas

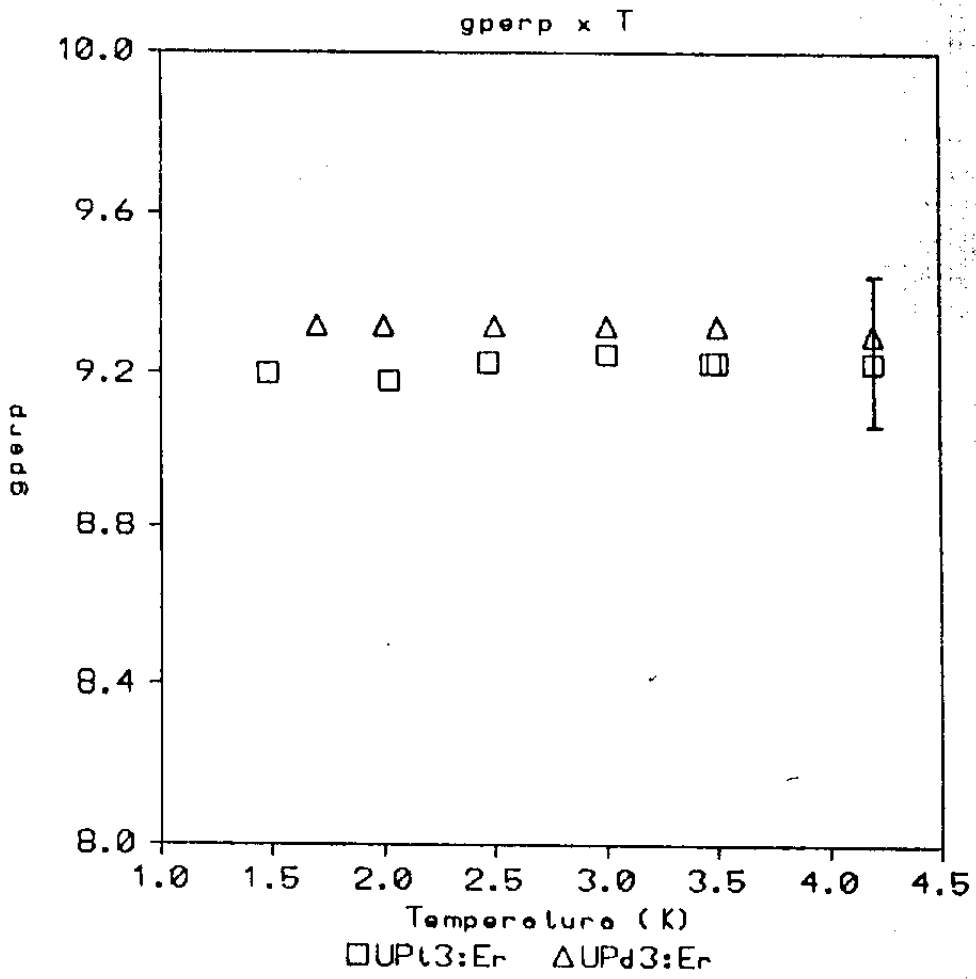


Figura 18: Variação do fator g em função da variação de temperatura para a amostra UPt₃:Er.

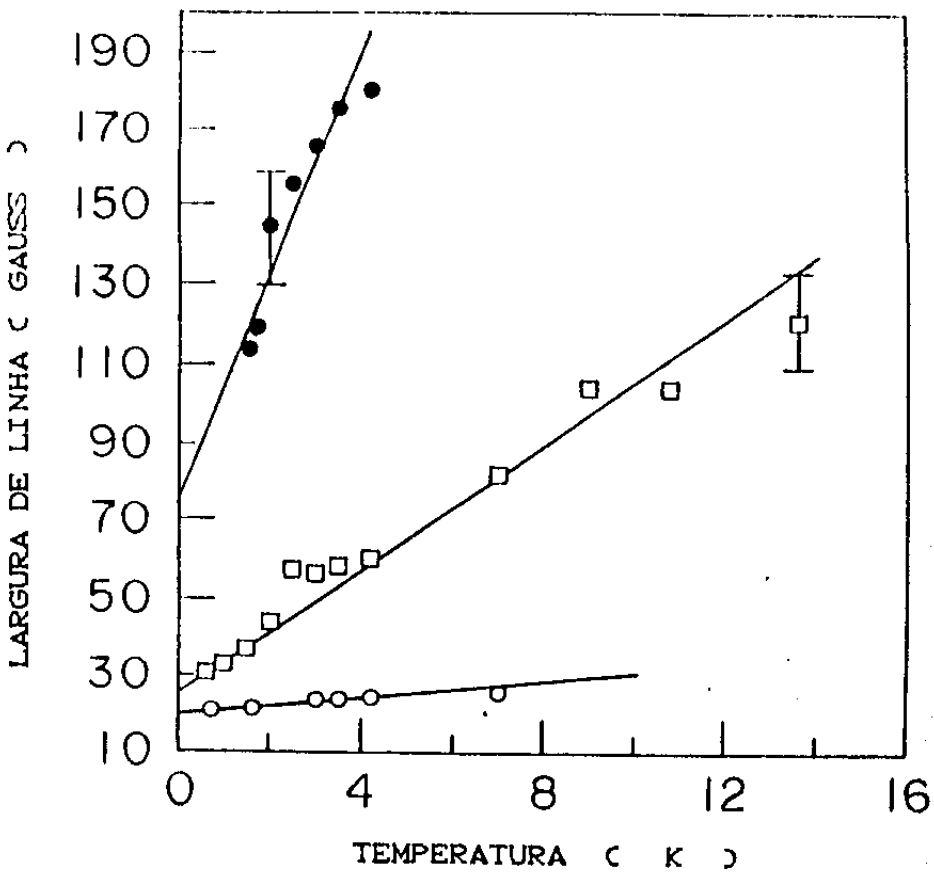
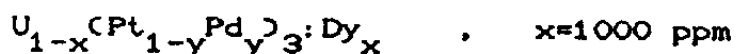


Figura 19: Variação da largura de linha em função da variação de temperatura para o composto UPt₃ dopado com Er (●), Yb (□) e Gd (○).

com a largura de linha sendo da ordem de 400 G, conforme figura 20. O comportamento de ΔH é ainda linear com T com b sendo, respectivamente, 12 e 29 G/K para as duas amostras.

A partir de 20% de Pd as linhas começam a se abrir e o que era apenas uma deformação passa a se definir como a superposição de duas linhas. Na figura 20 temos a evolução da forma de linha com o aumento da concentração de Pd nas amostras. A determinação do valor de Korringa só foi possível para os espectros com concentrações até 20% de Pd devido à distorção das linhas.

Para $y = 100\% = \text{UPd}_3$ observamos finalmente as duas linhas separadamente (figura 21), uma correspondendo ao sítio cúbico e a outra correspondendo ao sítio hexagonal, os quais são analisados separadamente. A linha referente ao sítio hexagonal é típica de espectro de pó para simetria hexagonal e é menos intensa que a linha correspondente ao sítio cúbico, dado por uma dysoniana. O sítio cúbico apresenta ainda linhas adicionais referentes à estrutura hiperfina e à superposição de outra linha. O comportamento obtido para $\Delta H \times T$ é não-linear para o sítio cúbico, como podemos ver na figura 22, sendo utilizado para o ajuste a expressão $\Delta H = a + bT + c/T$. Este ajuste é discutido em detalhes na seção seguinte.



Para $\text{UCPtPd}_3:\text{Dy}$ observamos sinais de RPE para $y=0$ e 100% somente.

No caso de $y = 0\% = \text{UPt}_3:\text{Dy}$, as linhas observadas são pouco intensas e com bastante ruído, sendo a forma típica do espectro de

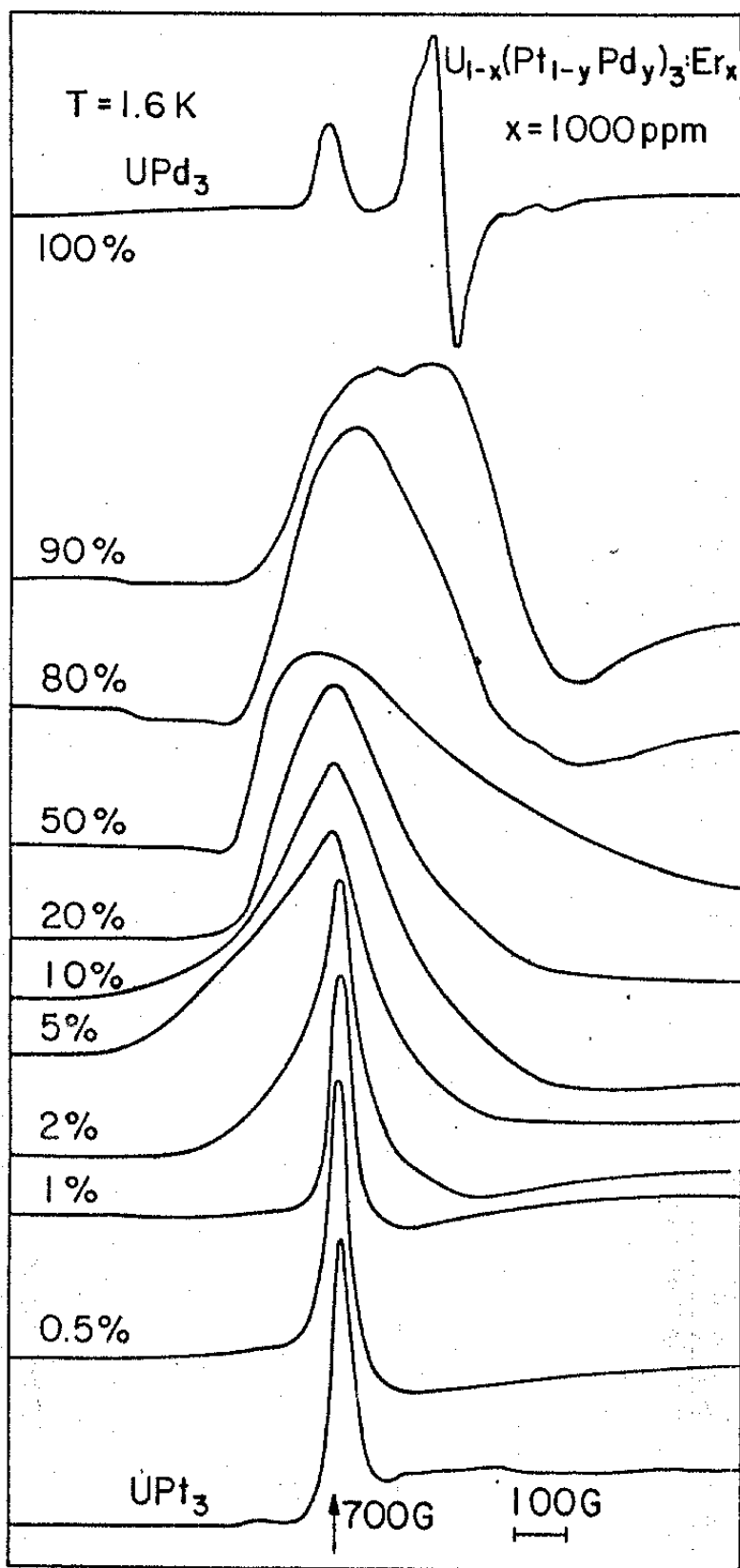


Figura 20: Evolução dos espectros experimentais para a série $\text{UCPt}_{1-y}\text{Pd}_y\text{Er}_x$ com variação da concentração de Pd ($=y$).

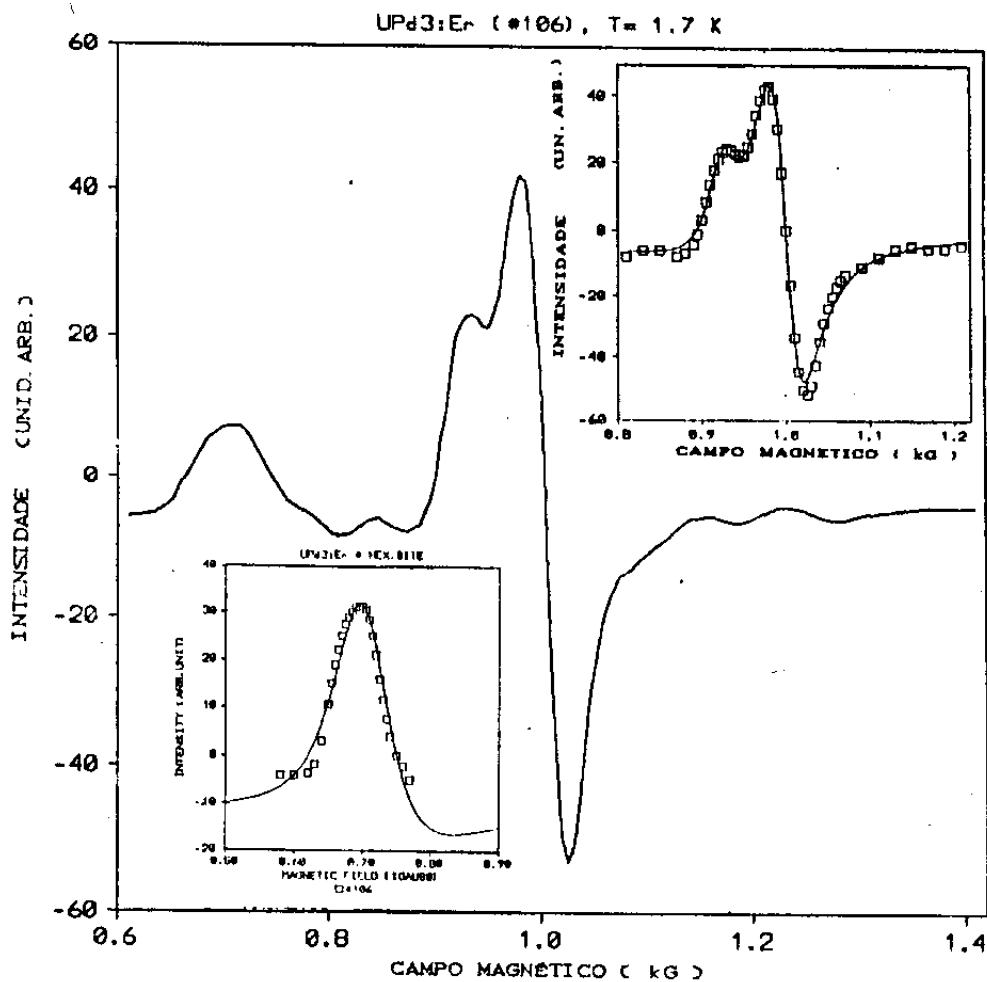


Figura 21: Espectro experimental para UPd₃:Er com o ajuste referente ao sítio cúbico à direita e o correspondente ao sítio hexagonal no quadro à esquerda. A linha cheia representa o ajuste teórico com os pontos experimentais dados pelos símbolos.

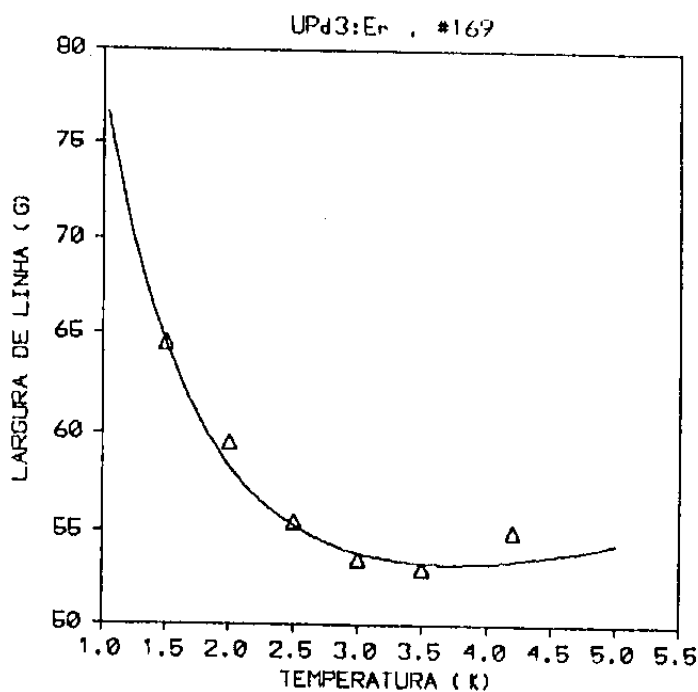
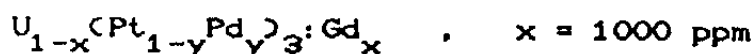


Figura 22: Gráfico da largura de linha versus temperatura para UPd₃:Er, o qual não apresenta um comportamento linear conforme o esperado. O ajuste foi realizado utilizando a expressão $\Delta H = a + bT + c/T$ com $a=286$ G, $b=3.4$ G/K e $c=47$ GK.

pó para simetria hexagonal, conforme figura 23. Não foi possível determinar o valor de Korringa devido à ressonância ser extremamente ruim.

Para $UPd_3:Dy$, $y = 100\%$, figura 24, temos linhas típicas de sítio cúbico, dysonianas com caráter fortemente metálico ($A/B > 1$). Não observamos desdobramentos referentes à interação hiperfina sendo a largura da linha da ordem de 300 G. O comportamento $\Delta H \times T$ é linear, como se observa na figura 25, com $a=193$ G e $b=19.8$ G/K.



No caso de $UKPtPd_3:Gd$ observamos sinal para $y=0, 90$ e 100% somente.

As linhas referentes a $UPt_3:Gd$, $y=0\%$, são Dysonianas típicas de estrutura metálica ($A/B > 1$), bastante intensas (ganho 1×10^2) e com largura de linha da ordem de 35 G (figura 26). O fator g permanece constante em $g=1.99$ à medida que variamos a temperatura. A largura de linha varia linearmente com a variação de temperatura com $b=1.1$ G/K e $a=20$ G.

Para $y=90$ e 100% , $U_{1-x}(Pt_{0.10}Pd_{0.90})_3:Gd_x$ e UPd_3 , respectivamente, a forma de linha dos espectros experimentais é uma Dysoniana típica de estruturas metálicas e com largura de linha da ordem de 300 G. O comportamento de $\Delta H \times T$ é não-linear em ambas, não sendo possível portanto determinar a e b . Nas figuras 27 e 28 temos os espectros experimentais para $y=90$ e 100% , respectivamente. Para $UPd_3:Gd$ observamos deformações a $T=1.7K$ sugerindo a superposição de linhas. Não realizamos experimentos a temperaturas menores que $1.7K$ e portanto não temos a resolução da

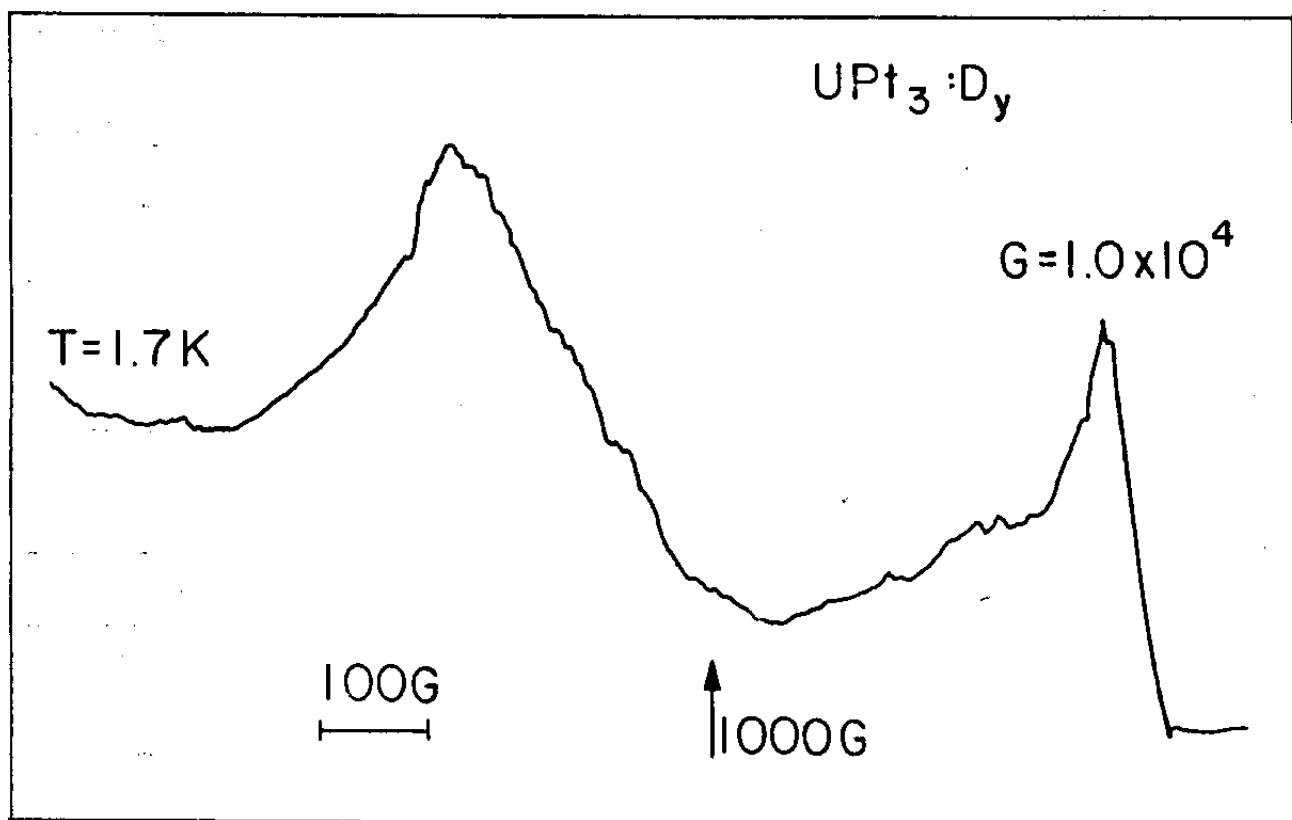


Figura 23: Espectro experimental do composto UPt₃:Dy para T=1.7K, onde o sinal correspondente ao campo de 1500G foi mantido para comparação com o sinal referente ao Dy (H ≈ 700 G).

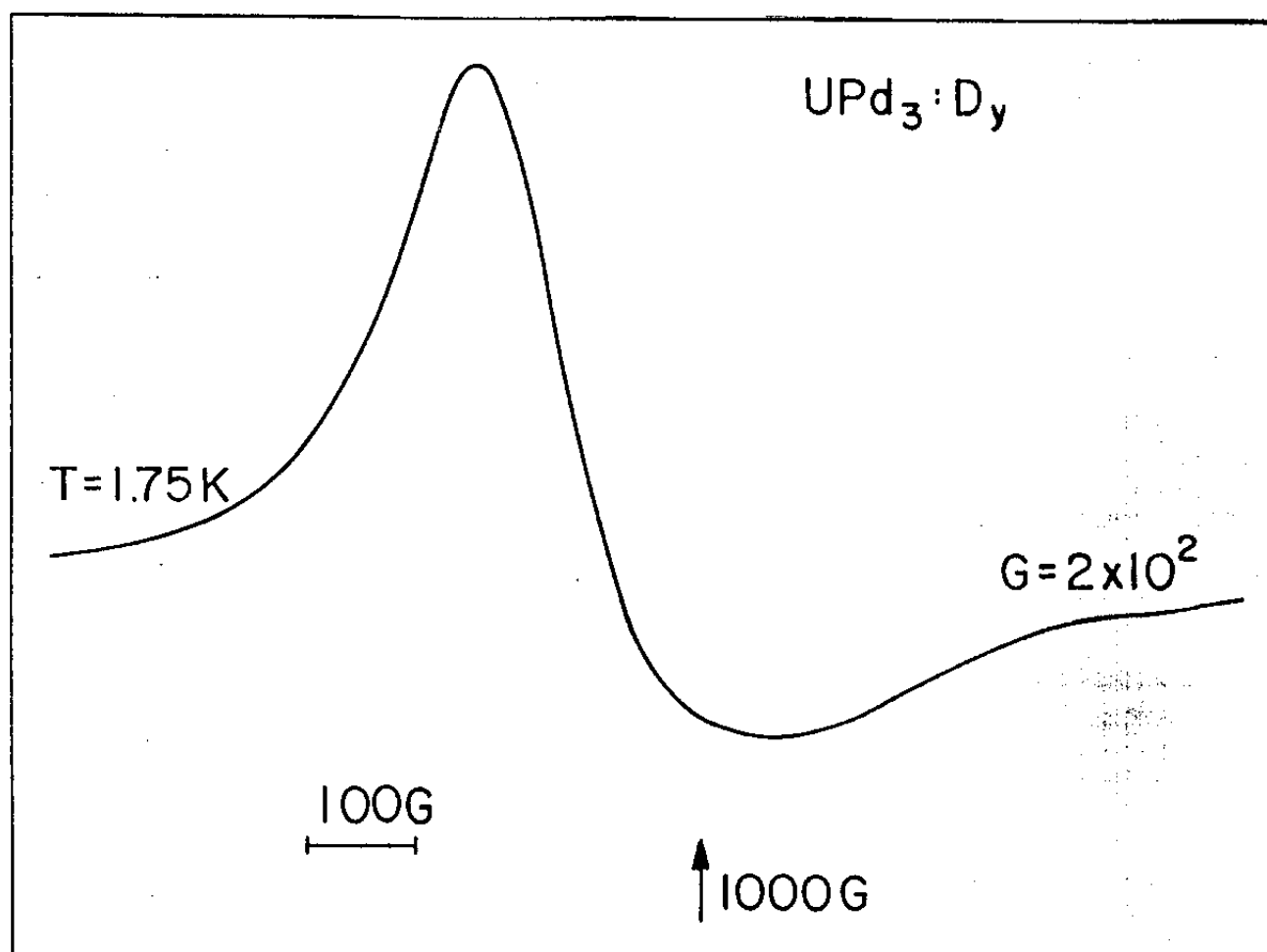


Figura 24: Espectro experimental para UPd₃:Dy, exibindo uma linha referente ao sítio cúbico somente.

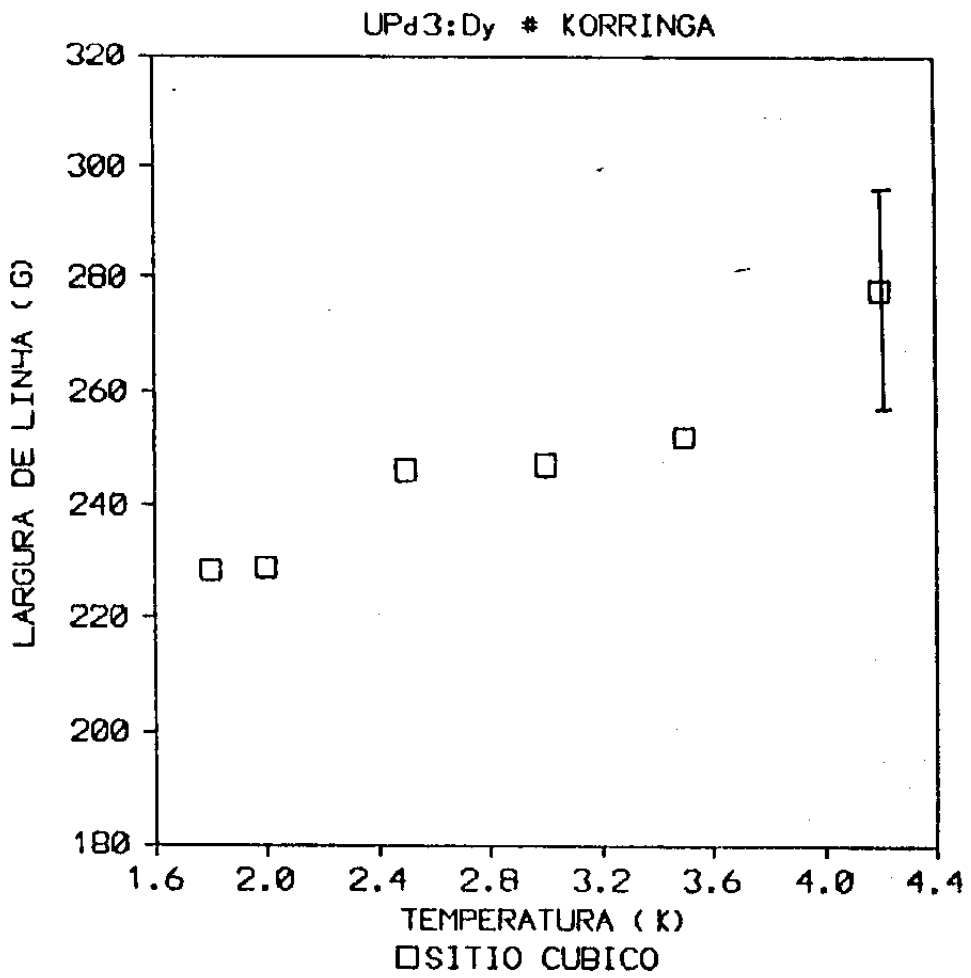


Figura 25: Variação da largura de linha com a temperatura para o sítio cúbico de UPd₃:Dy, apresentando um comportamento linear.

superposição das linhas.



As linhas correspondentes a $UPt_3:Yb$, $y=0\%$, têm a forma típica de espectro de pó para simetria hexagonal com a largura de linha sendo da ordem de 150 G e o fator g permanecendo constante com a variação de temperatura (figura 29). Na figura 30 temos a evolução dos espectros experimentais para $UPt_3:Yb$ com a variação de temperatura de 4.2 a 1.7 K onde observamos que o estreitamento da linha com a diminuição da temperatura é muito forte, resultando em valores de Korrिंगa altos. Os valores obtidos para a e b são, respectivamente, 70 G e 28 G/K. À medida que diminuímos a temperatura, a estrutura hiperfina começa a ser resolvida.

Para $y=0.5$ e 1% obtemos linhas semelhantes às obtidas para UPt_3 , mas com os valores de Korrिंगa aumentando para aproximadamente 4 vezes os valores obtidos para $UPt_3:Yb$. Na figura 31 observamos as linhas de ressonância obtidas com a variação da temperatura.

Para concentrações de Pd acima de 1% não conseguimos mais observar o sinal de ressonância.

Voltamos a observar a linha de ressonância para concentrações de Pd acima de 80%. Para concentrações de 80, 90, 93, 95 e 97% de Pd observamos linhas deformadas, conforme ilustra figura 32, indicando a superposição de linhas. Não foi possível determinar o valor de Korrिंगa para esses espectros devido à dificuldade de análise e obtenção dos valores de ΔH com a variação de temperatura. Temos ainda na figura 33 a evolução do espectro

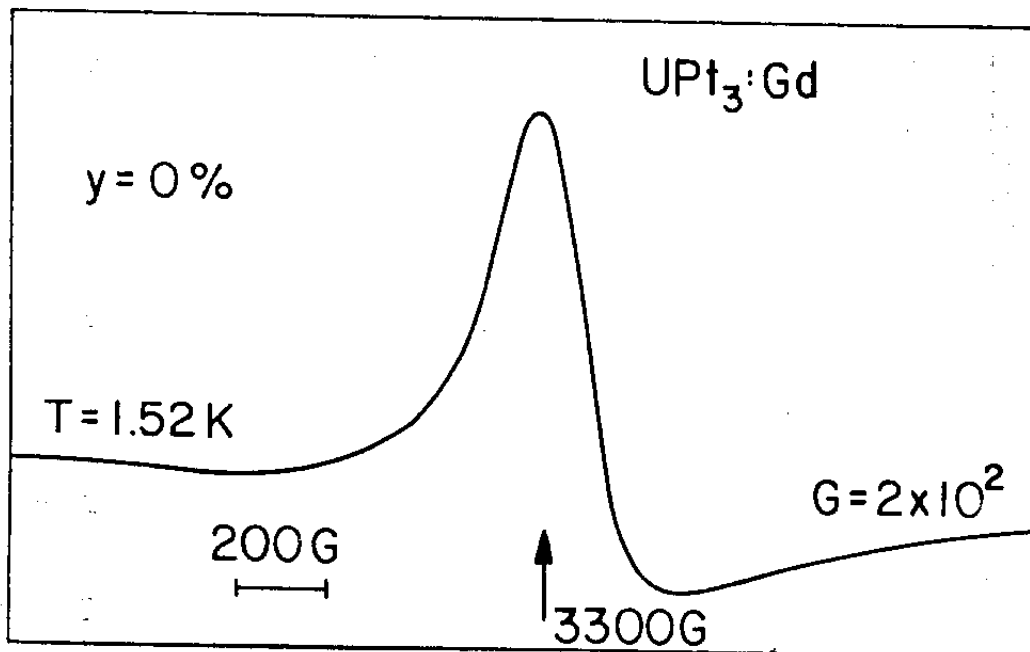


Figura 26: Espectro experimental para o composto UPt₃:Gd.

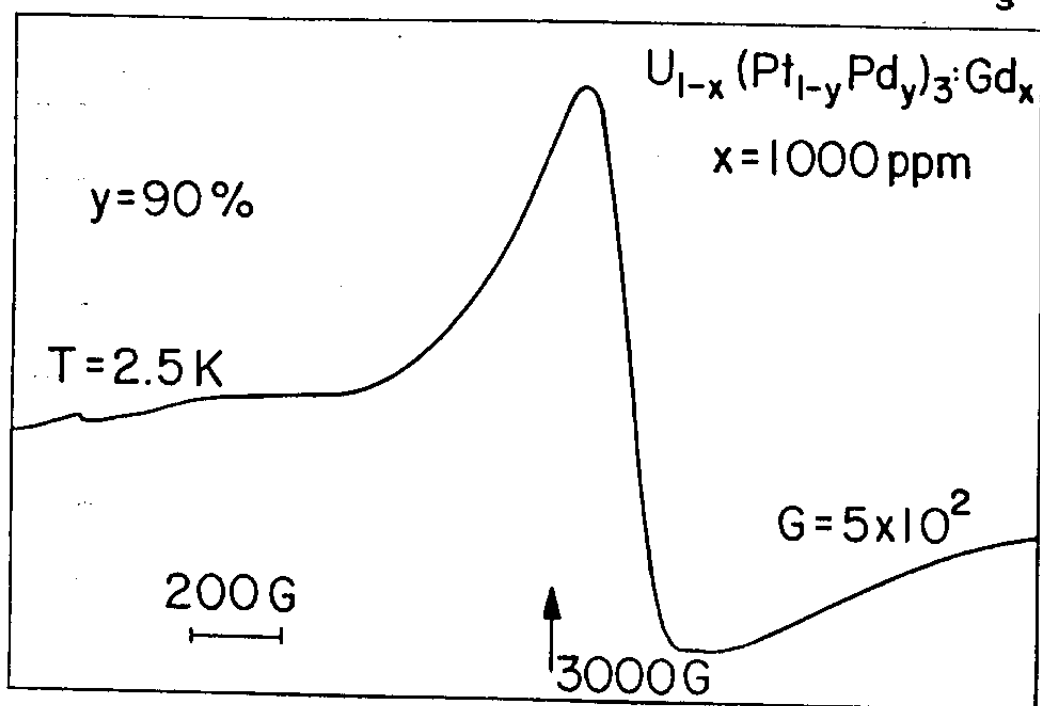


Figura 27: Espectro experimental para a amostra $U_{1-x}(Pt_{1-y}Pd_y)_3:Gd_x$ contendo 90% de Pd.

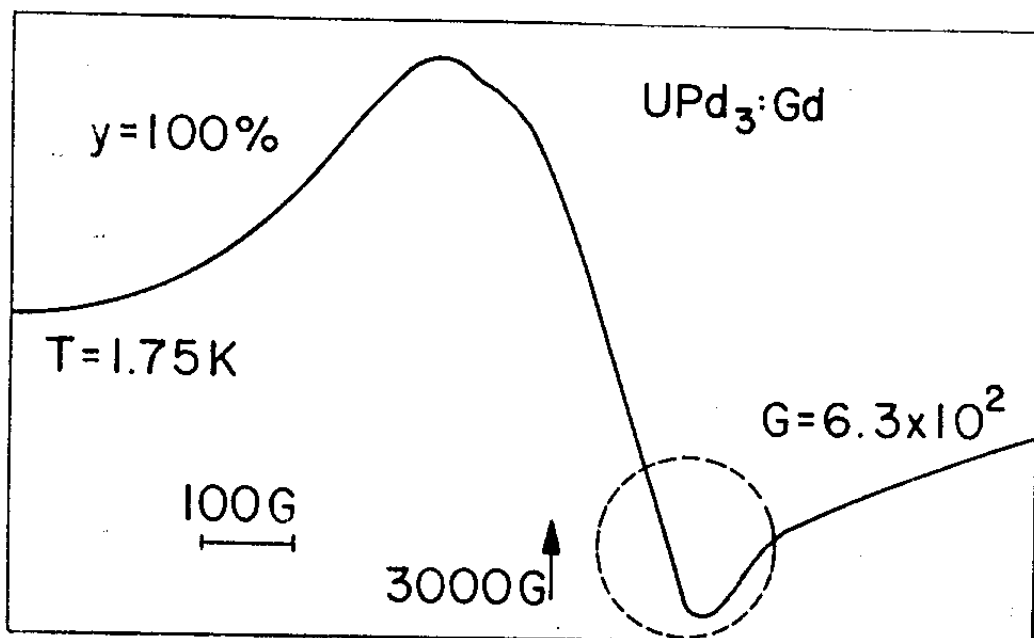


Figura 28: Espectro experimental para UPd₃:Gd, onde o círculo pontilhado indica uma deformação no sinal de RPE provocado pela sujeira existente no aparato de medida para baixas temperaturas.

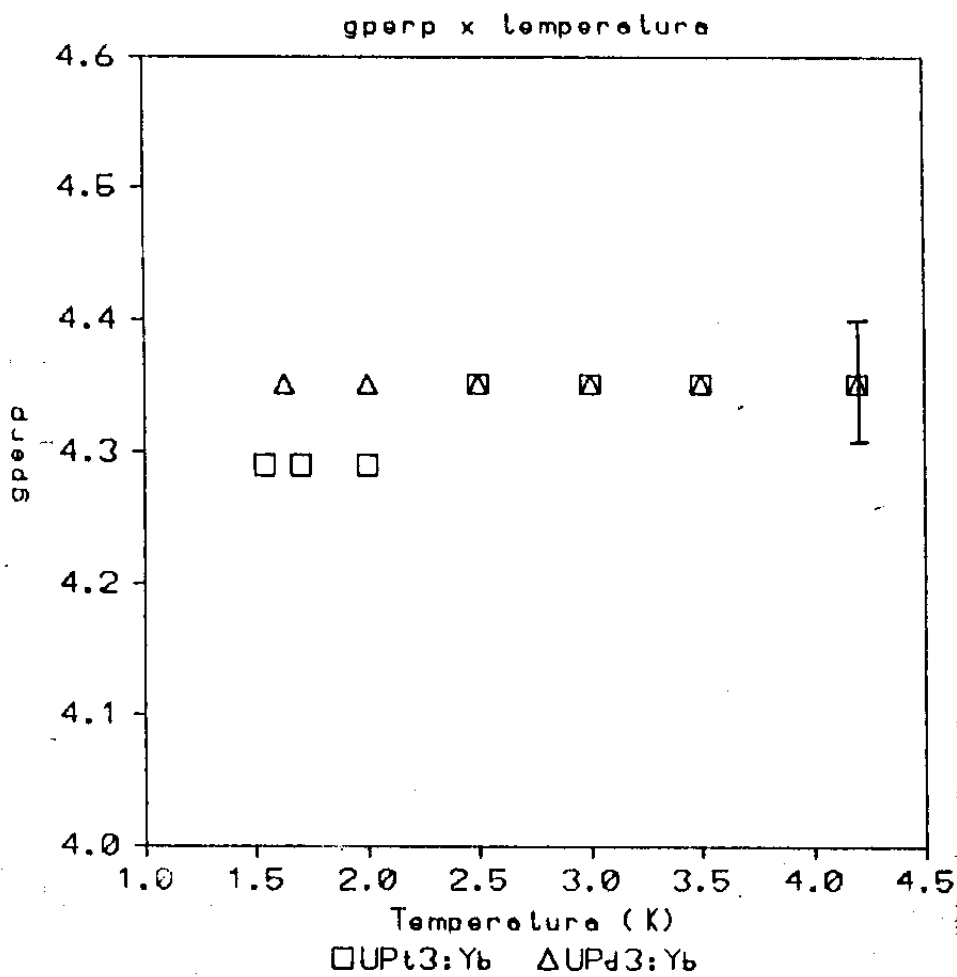


Figura 29: Gráfico de $g_{\perp T}$ para os compostos UPt_3 e UPd_3 dopados com Yb, onde a variação de g pode ser considerada insignificante.

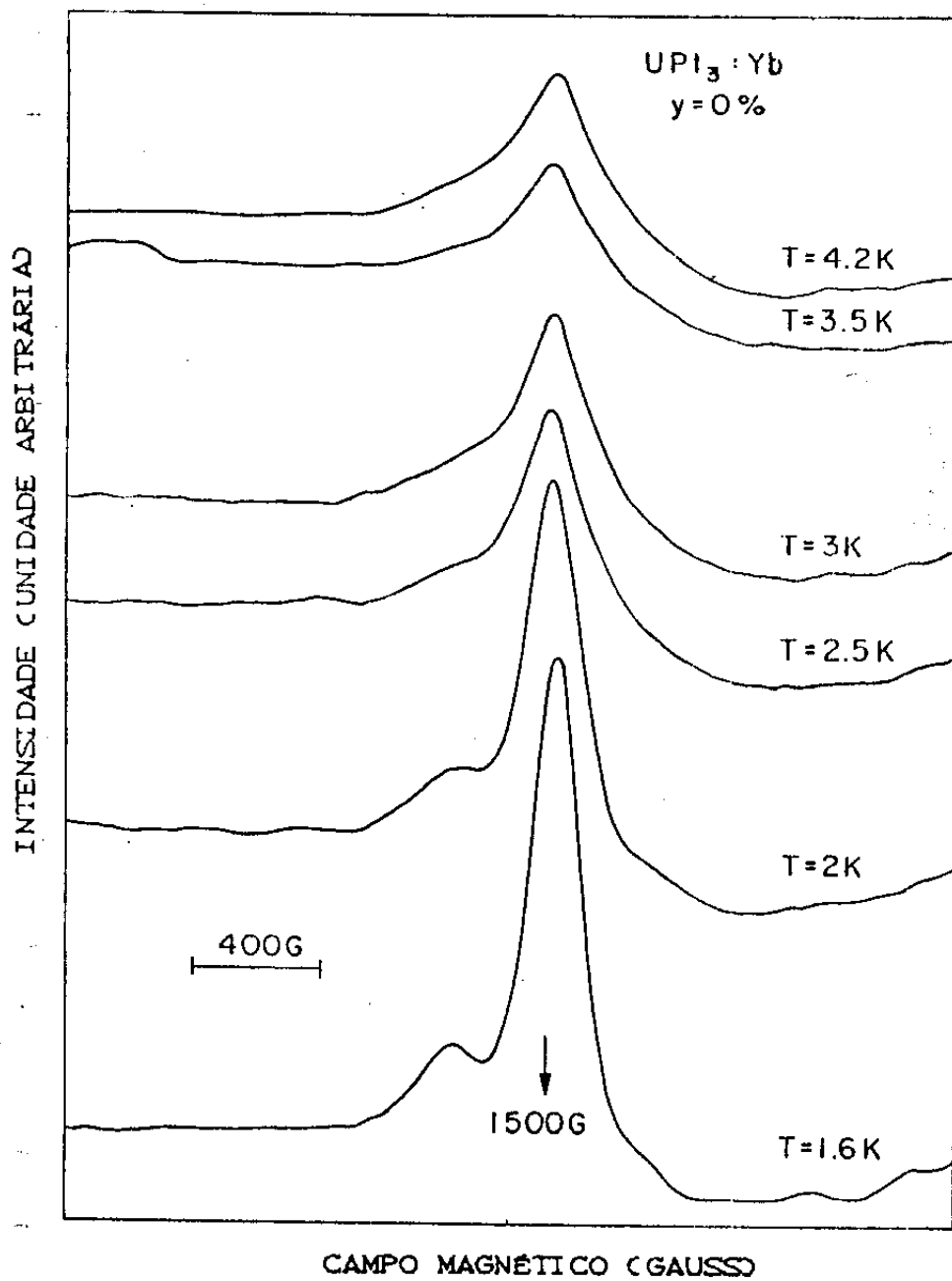


Figura 30: Espectros experimentais de RPE para o composto $UPt_{1-y}Pd_y$:Yb com $y=0$, em função da temperatura. Esses espectros foram copiados conservando o mesmo ganho do espectrômetro de medida.

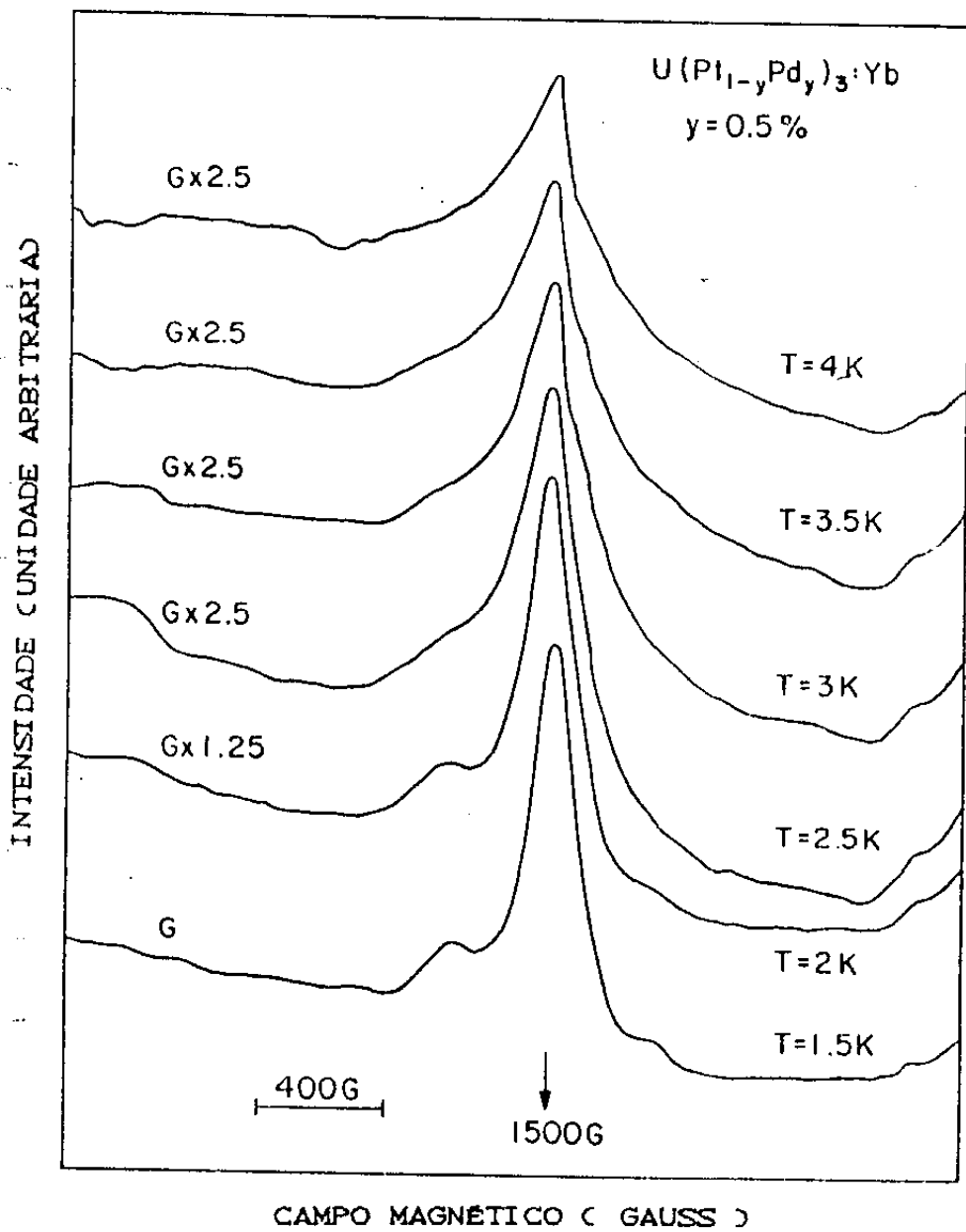


Figura 31: Espectros de RPE para o composto $U(Pt_{1-y}Pd_y)_3Yb$ com $y=0.5\%$, onde os números à esquerda representam a relação de ganhos entre os sinais e as linhas crescentes à direita se devem ao sinal da sujeira existente em campos com valores superiores aos encontrados nesta figura.

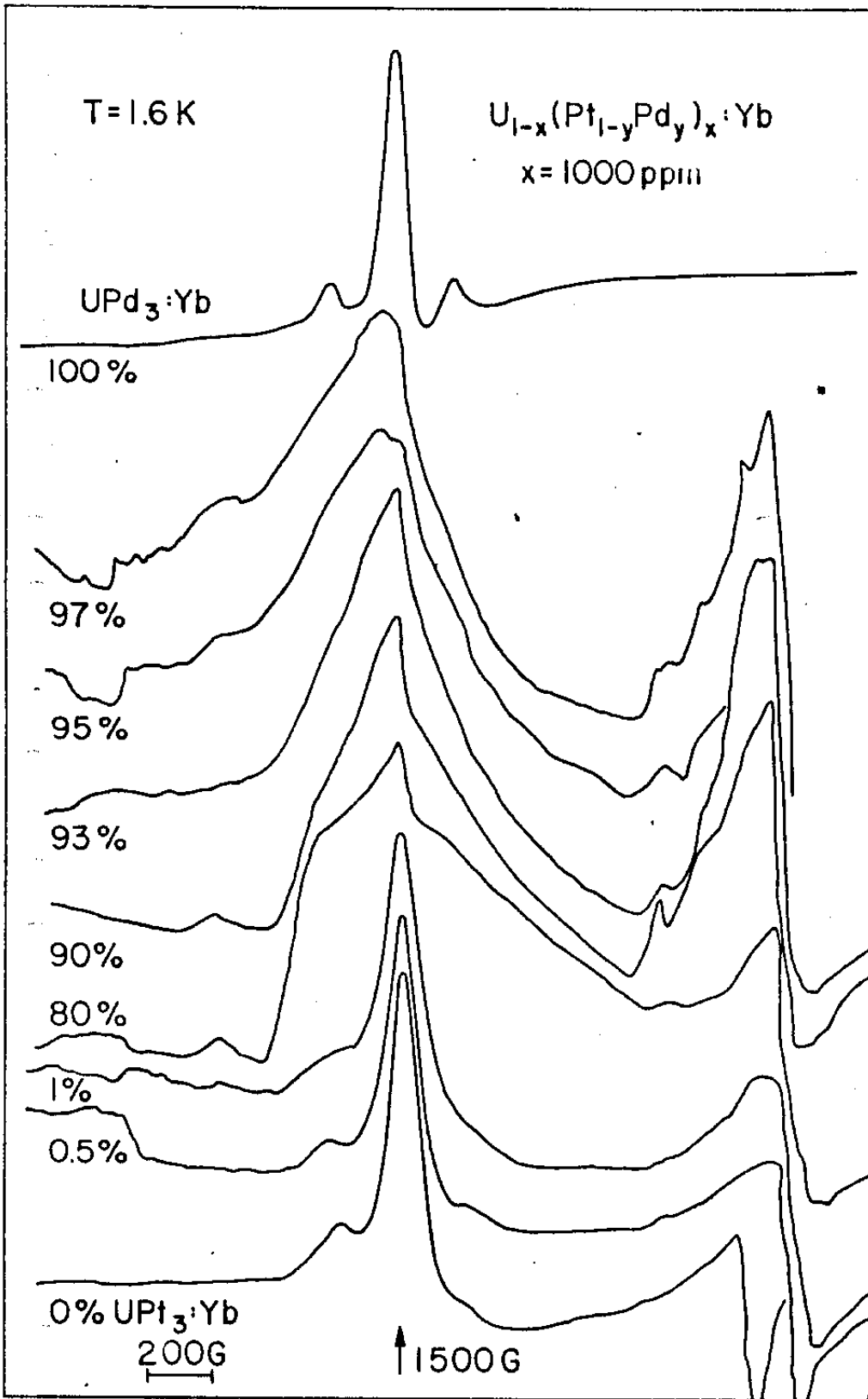


Figura 32: Evolução dos espectros de RPE para $U(Pt_{1-y}Pd_y)_x:Yb$ com a concentração de Pd. As linhas à direita correspondem à sujeira existente no dewar de ^4He , problema experimental encontrado após realização de medidas sucessivas. Podemos ainda observar a linha de 1500 G referente ao quartzo, predominando sobre a linha do Yb, para algumas concentrações de Pd.

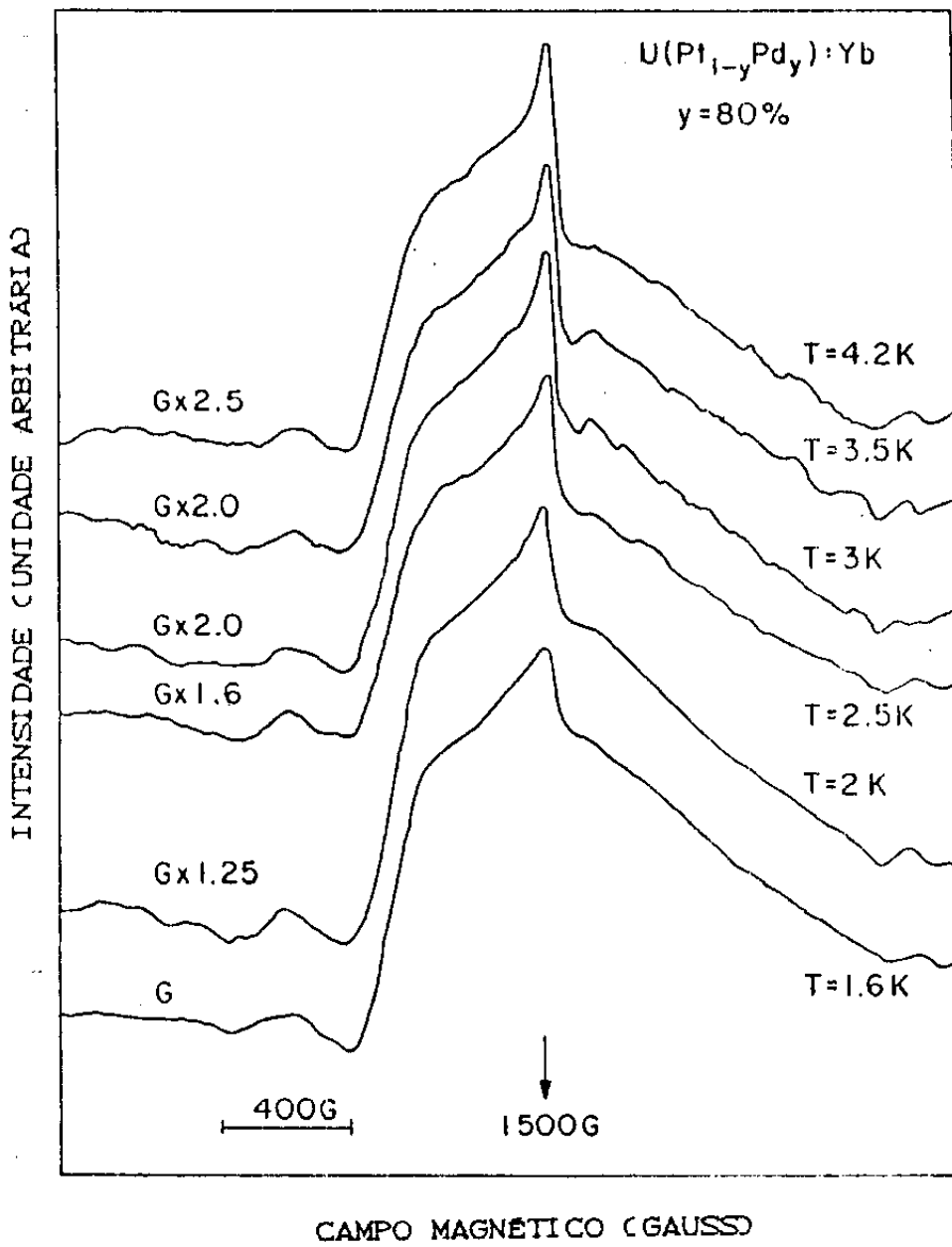


Figura 33: Espectros de RPE experimentais em função da temperatura para $UCPt_{1-y}Pd_y:Yb$, com $y=80\%$.

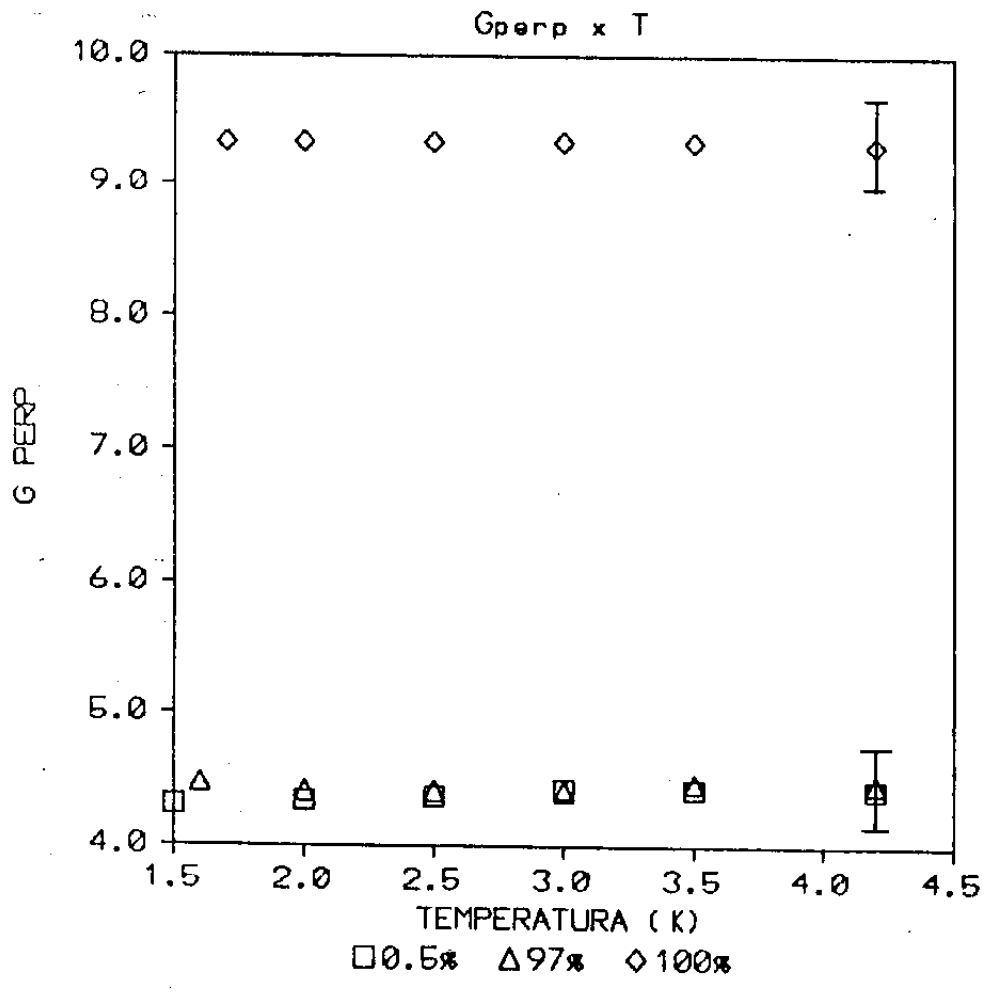


Figura 34: Gráfico de $g_{\perp}T$ para os compostos $UCPt_{1-y}Pd_y:Yb$ com concentração de 0.5 e 97% de Pd, além de $UPd_3:Yb$.

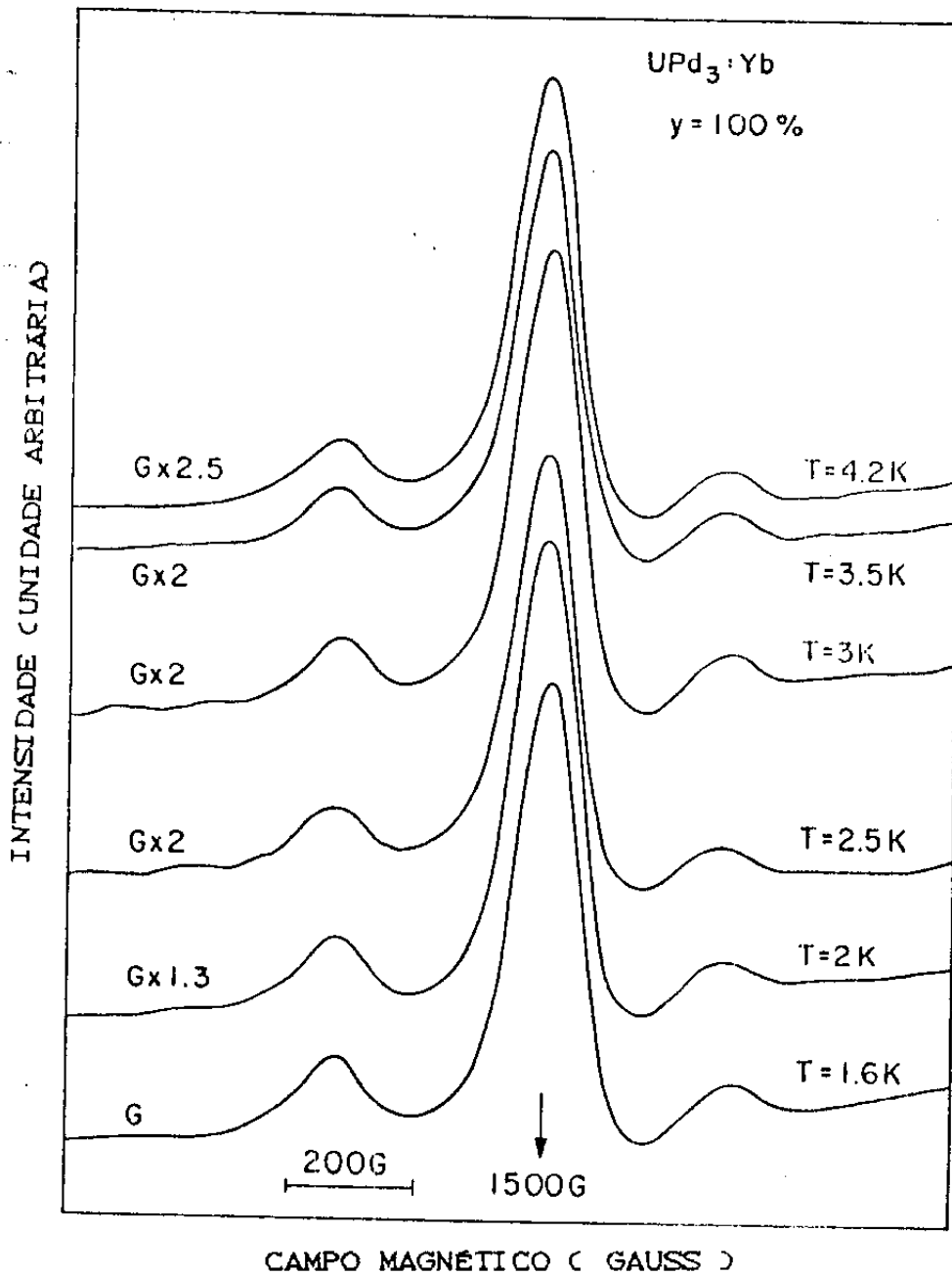


Figura 35: Espectros de RPE em função da variação de temperatura para UPd₃:Yb.

com a variação de temperatura para $y=80\%$.

Para $UPd_3:Yb$ voltamos a ter uma linha típica para espectro de pó com simetria hexagonal com largura de linha da ordem de 100 Gauss. O comportamento de g é independente da temperatura (figura 34) e $\Delta H \times T$ é linear com $a=71$ G e $b=1.7$ G/K. Observamos ainda desdobramentos referentes à estrutura hiperfina, conforme figura 35.

Nas tabelas IV e V resumimos os valores de Korringa e da largura de linha residual obtidos considerando válida a relação $\Delta H=a+bT$.

TABELA IV: Valores dos parâmetros de RPE, a , b e g para UBe_{19} e para o sítio hexagonal de UPT_9 e seus respectivos compostos de referência.

| COMPOSTO | VALOR DE g | a (G) | b (G/K) |
|---------------|---|--------------|-------------|
| UBe_{19} | | | |
| Er | 6.81 ± 0.06 | 60 ± 6 | 29 ± 3 |
| Dy | 7.60 ± 0.10 | 10 ± 10 | 60 ± 6 |
| Gd | 2.08 ± 0.01 | 60 ± 6 | 21 ± 2 |
| $LaBe_{19}^*$ | | | |
| Er | 6.74 ± 0.05 | | 6.5 ± 1 |
| Dy | 7.42 ± 0.10 | | 16 ± 4 |
| Gd | 2.04 ± 0.01 | | 18 ± 5 |
| UPT_9 | | | |
| Er | 9.22 ± 0.10^b 0.856 ± 0.09^a | 25 ± 9 | 8 ± 2 |
| Gd | 1.98 ± 0.02^b | 20 ± 2 | 1.1 ± 1 |
| Yb | 4.02 ± 0.04^b | 75 ± 7 | 28 ± 2 |
| UPd_9 | | | |
| Er | 9.44 ± 0.10^b | 50 ± 5 | < 2 |
| Gd | 2.16 ± 0.02^c | 300 ± 30 | < 5 |
| Yb | 4.85 ± 0.04^b | 72 ± 7 | < 2 |

* - Bloch e outros (46).

a - Valor de g_{\parallel} ($H \parallel$ ao eixo c).

b - Valor de g_{\perp} para o sítio hexagonal.

c - Sítio cúbico mais sítio hexagonal.

TABELA V: Valores dos parâmetros de RPE a, b e g_{\perp} para a série de compostos $U_{1-x}(Pt_{1-y}Pd)_y$: (TR)_x, com TR = Er e Yb.

$U(Pt_{1-y}Pd)_y$: Er

| y(%) | VALOR DE G | a(G) | b(G/K) |
|-------|------------|--------|---------|
| 0 | 0.22±0.10 | 25±9 | 0.1±0.8 |
| 0.5 | 0.01±0.10 | 28±9 | 0.0±0.9 |
| 1.0 | 0.11±0.10 | 90±9 | 0.5±1 |
| 5.0 | 0.60±0.50 | 70±7 | 12±1 |
| 10.0 | 0.10±0.50 | 80±15 | 29±9 |
| 20.0 | 0.20±0.50 | 200±5 | 4.5±1 |
| 50.0 | 0.90±1.00 | 180±50 | ----- |
| 90.0 | | 110±90 | ----- |
| 100.0 | 0.44±0.10 | 28±9 | 9±0.5 |

$U(Pt_{1-y}Pd)_y$: Yb

| y(%) | VALOR DE G | a(G) | b(G/K) |
|-------|------------|---------|--------|
| 0 | 4.02±0.04 | 70±7 | 28±9 |
| 0.5 | 4.90±0.06 | -50±10 | 100±10 |
| 1.0 | 4.90±0.06 | -70±15 | 120±12 |
| 80.0 | 4.70±0.40 | 700±100 | ----- |
| 90.0 | 4.60±0.40 | 600±100 | ----- |
| 98.0 | 4.60±0.40 | 500±50 | ----- |
| 95.0 | 4.40±0.40 | 500±50 | ----- |
| 97.0 | 4.40±0.40 | 900±50 | ----- |
| 100.0 | 4.95±0.04 | 72±7 | 1.7±1 |

II.2 - DISCUSSÃO

1- CAMPO CRISTALINO

Com relação aos cálculos de CC realizados em IV.1 e IV.2, obtivemos mais que a simples solução de um problema de diagonalização de matrizes se levarmos em conta que a aplicação desses resultados nos permitem interpretar os efeitos observados pela técnica de RPE em nossas amostras metálicas.

Enquanto o trabalho de Lea, Leask e Wolf⁽³⁾ fornece informações sobre o comportamento dos íons de TR em redes de simetria cúbica, Segal e Wallace^{(5),(6)} tratam do problema para redes de simetria hexagonal.

Os nossos cálculos de CC seguiram basicamente os cálculos realizados por Segal e Wallace⁽⁵⁾, mas considerando o termo de segunda ordem relevante na determinação do esquema de níveis de energia para os diversos íons Er^{3+} , Dy^{3+} , Yb^{3+} e Nd^{3+} . Da mesma forma que W.E. Wallace⁽⁶⁾, pudemos constatar que a eliminação desse termo provoca a inversão dos níveis mais internos de energia, conforme figura 9 que apresenta três esquemas de energia em ordem crescente (da esquerda para a direita) de influência do termo de segunda ordem.

Conhecendo o esquema de níveis de energia e suas respectivas funções de onda (assim como autovalores e autovetores) para cada íon de TR foi possível calcular os valores de g ($g_{//}$ e g_{\perp}) listados no Apêndice C, parâmetros de RPE importantes que caracterizam a linha correspondente a cada íon e auxiliam na interpretação de nossos resultados indicando se determinadas interpretações são possíveis ou não.

Outro ponto também importante é a relação de sinais entre os parâmetros de CC x , y , W (tabelas I, II), complementados pelos

esquemas de níveis das figuras 6 e 8. No caso de simetria cúbica, para Er e Nd por exemplo, temos W opostos para um mesmo valor de x. Conforme figura 6, para $x=+0.2$ teríamos estados fundamentais diferentes, Γ_7 e Γ_8 respectivamente para Er^{3+} e Nd^{3+} . O estado fundamental Γ_7 (dubleto) pode ser observado experimentalmente para amostras policristalinas enquanto que um Γ_8 (quadrupletto) é anisotrópico e normalmente não observável no pó. Esta análise feita para $x=+0.2$ é válida para todo o intervalo de variação de x de -1 a +1. Portanto para Nd^{3+} , $W < 0$, temos estados fundamentais correspondendo sempre a estados quadrupletos, anisotrópicos e geralmente não observáveis em amostras policristalinas. Enquanto que para o Er, $W > 0$ corresponde a estados fundamentais isotrópicos, observáveis em todo o intervalo de variação de x. No caso do Yb, $W > 0$, e como observamos na figura 6 teremos estados fundamentais Γ_6 ou Γ_7 todos isotrópicos e portanto observáveis experimentalmente em amostras policristalinas.

No caso de redes com simetria hexagonal temos a indicação experimental de que esse fato se repete, pois observamos ressonância para Er^{3+} e Dy^{3+} e não conseguimos observar o sinal correspondente a Nd^{3+} . No caso de Yb^{3+} a linha de RPE pode ser sempre observada.

Fomos capazes também de determinar os parâmetros de CC x, y para o $\text{Upt}_3:\text{Er}$ usando os valores de g_{\perp} e g_{\parallel} obtidos do espectro experimental para o monocristal. No caso de amostras policristalinas não foi possível determinar g_{\parallel} por corresponder a um pico pouco intenso, não podendo desse modo ser observado experimentalmente mesmo com ganho máximo do equipamento. O esquema de níveis de energia resultou em um estado fundamental Γ_7 (dubleto), mais sete estados excitados dubletos com o valor de g calculado a partir da função de onda correspondente ao estado

fundamental, o qual concordou com o valor experimental para $x = -0.38$, $y = -0.8$. Os Γ_1 's em simetria hexagonal, conforme ressalva feita em I.4.2, referem-se a estados todos dubletos com funções de onda diferentes.

2- COMPOSTOS FÉRMIONS-PESADOS

2.1- UBe_{13} ($LaBe_{13}$)

Os resultados obtidos para o FP UBe_{13} e seu composto de referência $LaBe_{13}$ dopados com os íons Er, Dy e Gd que se encontram na tabela IV, mostram que o valor de Korringa medido para $T < 1.5K$, assim como o fator g concordam com o comportamento linear obtido anteriormente por Gandra e outros⁽³⁰⁾ a $T > 1.5K$, tanto para mono quanto para policristais.

Apesar desses valores de Korringa estarem sempre dentro da mesma ordem de grandeza de um metal normal e não haver desvios significantes a partir do comportamento linear observado, como vemos na figura 36, esses valores para Er e Dy são cerca de 4 vezes maior nos FP UBe_{13} que nos compostos de referência $LaBe_{13}$.

A partir da análise de nossos resultados experimentais algumas conclusões são imediatas.

Os resultados da tabela IV nos permitem fazer diferentes análises. Por exemplo, tomando o valor de Korringa do Er [$b(Er)$] como um valor de referência e considerando que o produto [$J.n(E_F)$] não varia de um íon para outro, podemos comparar os valores de b para os compostos UBe_{13} e $LaBe_{13}$ para cada íon de TR. Para o UBe_{13} , obtivemos valores $b(Dy)/b(Er)=2.61$ e $b(Gd)/b(Er)=0.01$, enquanto que os valores obtidos para o composto de referência $LaBe_{13}$ foram 2.5 e 2.8. Os valores calculados para o UBe_{13} correspondem a 2.5 e 2.7, respectivamente para Dy e Gd, e se

aproximam dos valores obtidos para os compostos de referência, embora no caso do Dy a diferença seja inferior a 5%. Já para o Gd, a redução observada no valor de Korringa experimental com relação ao $b(\text{Er})$ tem sido verificada em muitos compostos de flutuação de valência tais como CeBe_{13} e CePd_3 que mereceram estudos teóricos adicionais^{(40),(41)}. Vale salientar que os nossos resultados estão em acordo com os dados obtidos por Hijmans e outros⁽⁴²⁾ para Gd em UBe_{13} a baixas temperaturas.

Esses resultados obtidos para UBe_{13} , tanto para Er, Dy como para o Gd, não estão refletindo o efeito total observado em γ , que segundo dados de calor específico é cerca de 100 vezes maior que os valores de γ obtidos para metais normais. Se o efeito total fosse sentido nos parâmetros de RPE a linha seria tão larga a ponto de não poder ser observada ($\sim 10^4$ G). Entretanto os valores de Korringa obtidos para o FP UBe_{13} foram cerca de 4 vezes maior que os valores obtidos para o composto de referência LaBe_{13} , o qual se comporta como metal normal a baixas temperaturas, indicando que parte do aumento da densidade de estados está sendo sentida localmente pelo momento magnético do íon de TR.

Portanto, esses resultados para UBe_{13} levam à conclusão que o acoplamento entre o íon Urânio e os íons de TR através da interação de elétrons de condução e elétrons f é pequena.

A partir da análise dos resultados do composto UPt_3 , esperamos verificar se o que observamos é um comportamento particular do UBe_{13} ou se esse comportamento se estende a outros sistemas FP.

2.2 - UPt_3 (UPd_3)

Do mesmo modo que para o UBe_{13} , os resultados da tabela IV e figura 19 para UPt_3 mostram um comportamento linear de $\Delta H \times T$ para

todos os íons sem que ocorram desvios significantes dentro do erro experimental. O valor de Korríngia medido para o íon Er esteve sempre dentro da mesma ordem de grandeza de metais normais sendo que para o Gd observamos a mesma redução de b para o FP UPt_3 com relação ao composto de referência UPd_3 , análogo ao que ocorreu com UBe_{13} e $LaBe_{13}$. Para o Dy não foi possível estabelecer uma expressão para a variação de ΔH_{XT} e, devido à baixa relação sinal/ruído, não pudemos determinar b . Finalmente para o Yb, o valor de Korríngia obtido para $UPt_3:Yb$ é cerca de 14 vezes o valor de b correspondente ao composto de referência $UPd_3:Yb$. Toda essa análise se refere ao sítio hexagonal somente.

Para o composto de referência UPd_3 o comportamento de ΔH_{XT} foi linear somente para o íon Yb, conforme figuras 22 e 37, e para o sítio cúbico de $UPd_3:Dy$ (figura 25). Tanto para o Er como para o Gd, o comportamento de ΔH_{XT} para o sítio hexagonal é não-linear a baixa temperatura (figuras 22 e 37) onde conseguimos um bom ajuste com a expressão $\Delta H = a + bT + c/T$. O termo c/T deve-se provavelmente a efeitos de interação do íon de TR com o Urânio. À medida que a temperatura aumenta o termo c/T diminui até que se torne desprezível, onde passamos a ter um comportamento linear de ΔH_{XT} . Devemos ressaltar também que os coeficientes de alargamento térmico para o UPd_3 são muito pequenos (< 5 G/K) e de difícil determinação para o sítio hexagonal devido provavelmente às interações magnéticas entre as TR e os momentos do Urânio.

Em UPd_3 há 2 sítios de Urânio não-equivalentes na célula unitária devido aos diferentes planos de empilhamento tal que um sítio é hexagonal com simetria axial e o outro é cúbico. Devido aos dois sítios para o Gd estarem superpostos e que observamos para o Dy somente o sítio cúbico, restringiremos as comparações aos dados do sítio hexagonal somente para Er e Yb já que estas

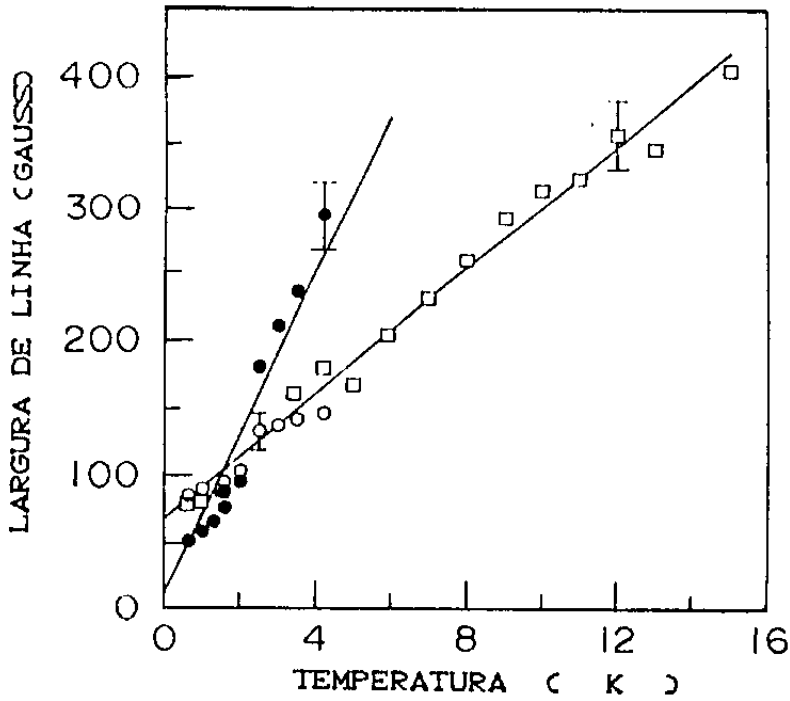


Figura 36: Variação da largura de linha de RPE versus temperatura para UBe_{13} dopado com Er (quadrados), Gd (círculos) e Dy (círculos cheios). As linhas cheias representam o melhor ajuste obtido a partir dos dados experimentais para a relação de Korringa.

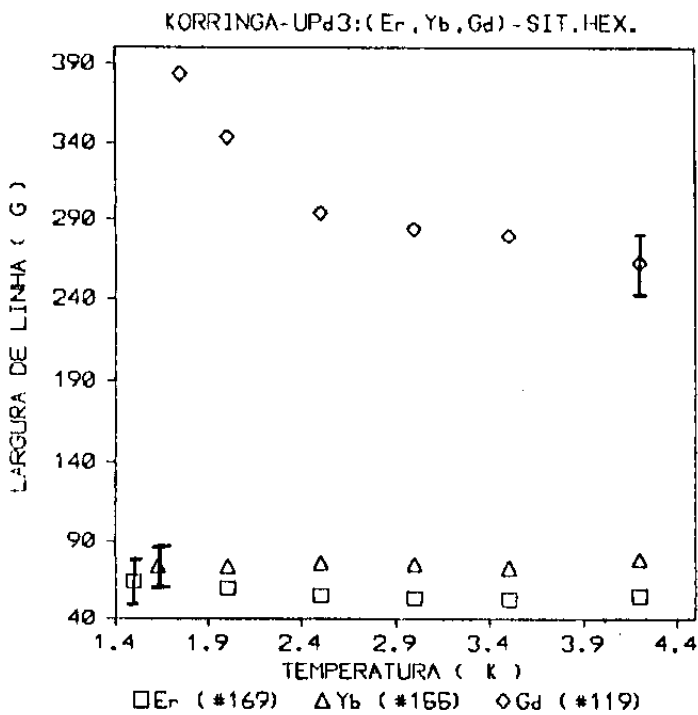


Figura 37: Variação da largura de linha em função da temperatura para o sítio hexagonal do composto UPd_3 dopado com Er, Yb e Gd.

ressonâncias são identificadas.

Apesar dos valores de Korrिंगa para Er e Yb serem muito pequenos em UPd_3 , da ordem do erro experimental, estes parâmetros são pelo menos 4 vezes maiores em UPt_3 . No entanto, a comparação dos valores de Korrिंगa do íon Yb com relação ao $b(Er)$, analogamente ao realizado para UBe_{13} , resulta no valor experimental $b(Yb)/b(Er)=3.5$ sendo que o valor esperado para a mesma relação é 0.3. Esse aumento violento no parâmetro de RPE para o Yb indica claramente um aumento na densidade de estados ao nível de Fermi $n(E_F)$ assim como da integral de troca J_{ec-f} ($ec-f$ = elétron de condução-elétron f), contidos na equação (101) e considerados nos cálculos como constantes. Essa contribuição para $n(E_F)$ ao sítio de Yb deve ter se originado a partir da própria instabilidade de valência desse íon que possibilita ainda um melhor acoplamento com o íon Urânio.

Em resumo, os dados de RPE para o UBe_{13} e UPt_3 dopados com impurezas de TR apresentam um aumento em seus respectivos valores de Korrिंगa quando comparados com os de metais normais (compostos de referência) e isto deve refletir, exceto para o Yb, uma pequena parte do aumento de γ mas não a grandeza total deste efeito nem sua dependência com a temperatura. O valor de Korrिंगa, excetuando-se o caso do Yb, não espelha na verdade o aumento total que deveria ser observado para a densidade de estados, já que $n(E_F)$ para um composto FP é cerca de 40 vezes $n(E_F)$ para um metal normal (caso de UPt_3).

O efeito de blindagem pode ser descartado uma vez que não se observou mudanças significativas no comportamento da razão de Korrिंगa para os dois compostos FP estudados (exceto para Yb em UPt_3).

Esses resultados, tanto para UBe_{13} quanto para UPt_3 estão em

acordo com as considerações feitas por C. Varma⁽³⁸⁾ onde o aumento de γ é cancelado para o mecanismo de relaxação tipo Korringa. Nossos resultados também concordam com os recentes cálculos da razão de relaxação de um momento local de TR dopado em um composto FP feito por Simanek e Sasahara⁽⁴³⁾ e também com os estudos da relaxação de momentos magnéticos eletrônicos e nucleares em compostos FP realizados por D. Cox⁽⁴⁴⁾. Em seus cálculos eles concluem por uma relação de Korringa linear com a mesma grandeza de um metal normal para o intervalo de temperatura em que trabalhamos.

Finalmente, baseado em nossos resultados experimentais e nos cálculos teóricos^{(38),(43),(44)}, concluímos que para um momento localizado de TR bem definido (que é o caso do íon Er) diluído em um composto FP, o acoplamento dos elétrons 5f do Urânio e os elétrons 4f da TR através dos elétrons de condução é na verdade muito pequeno. Para o Yb, onde o momento local da TR não é bem definido devido esse íon apresentar flutuação de valência, nós acreditamos que os cálculos precisam de algumas correções para justificar o efeito de flutuação de valência do próprio íon de TR.

Nossos resultados para a série $U(PtPd)_3:TR$ podem reforçar essas nossas hipóteses e afirmações levantadas para a interpretação dos resultados experimentais para UBe_{13} e UPt_3 .

2.3 - $U_{1-x}(Pt_{1-y}Pd_y)_3:(TR)_x$

Com relação aos resultados para $U_{1-x}(Pt_{1-y}Pd_y)_3:(TR)_x$ obtivemos somente as séries de compostos dopados com os íons Er e Yb, conforme apresentamos na tabela V. Felizmente nossos resultados de RPE podem ser comparados com os dados de calor específico⁽³⁹⁾ para a série $U(PtPd)_3$ que na verdade vêm confirmar as hipóteses levantadas em nossos resultados para UBe_{13} e UPt_3 .

No caso do Er, para concentrações de $y = 0, 0.5, 1$ e 2% onde ocorre a predominância do composto UPt_3 os valores de g foram todos característicos de estrutura hexagonal e a largura de linha foi sempre uma função linear da temperatura. À medida que a concentração de Pd foi aumentada acima de 20% os espectros para Er^{3+} tornaram-se altamente distorcidos e não foi possível obter os parâmetros de RPE para esses casos. A distorção, como se observa na figura 20, deve-se à superposição dos espectros dos sítios hexagonal e cúbico (este último presente somente em UPd_3 , um composto de estrutura dhcp) e também é principalmente devido à existência de fases mistas nestes compostos.

Para o Yb, conseguimos observar o espectro para concentrações até 1% de Pd sendo que acima desta concentração a linha torna-se extremamente larga tal que somente para $y > 80\%$ esta é outra vez observável (figura 32) com uma largura residual de 700 G. Para concentrações de 80 a 100% de Pd, com predominância de UPd_3 portanto, o comportamento de $\Delta H \times T$ é linear (figura 37).

É importante notar que o valor máximo obtido para b no caso do Er (29 ± 3 G/K) se dá à concentração de 10% de Pd, enquanto que para o Yb o máximo valor observado (120 ± 12 G/K) é atingido para a concentração de 1% de Pd, acima da qual não conseguimos mais observar o sinal de RPE até que cheguemos a 80% de Pd.

Nas figuras 38 e 39 plotamos os valores de Korrington b e as larguras de linha residual a como função da concentração de Pd para os íons Er e Yb, respectivamente. Podemos observar o aumento violento ocorrido tanto no valor de Korrington como na largura de linha residual do Yb com relação ao Er, que no caso do Yb explodem para valores altíssimos no intervalo de $1\% < y < 80\%$ a ponto das linhas de ressonância não serem observadas experimentalmente.

Comparando nossos resultados de b plotados em função da

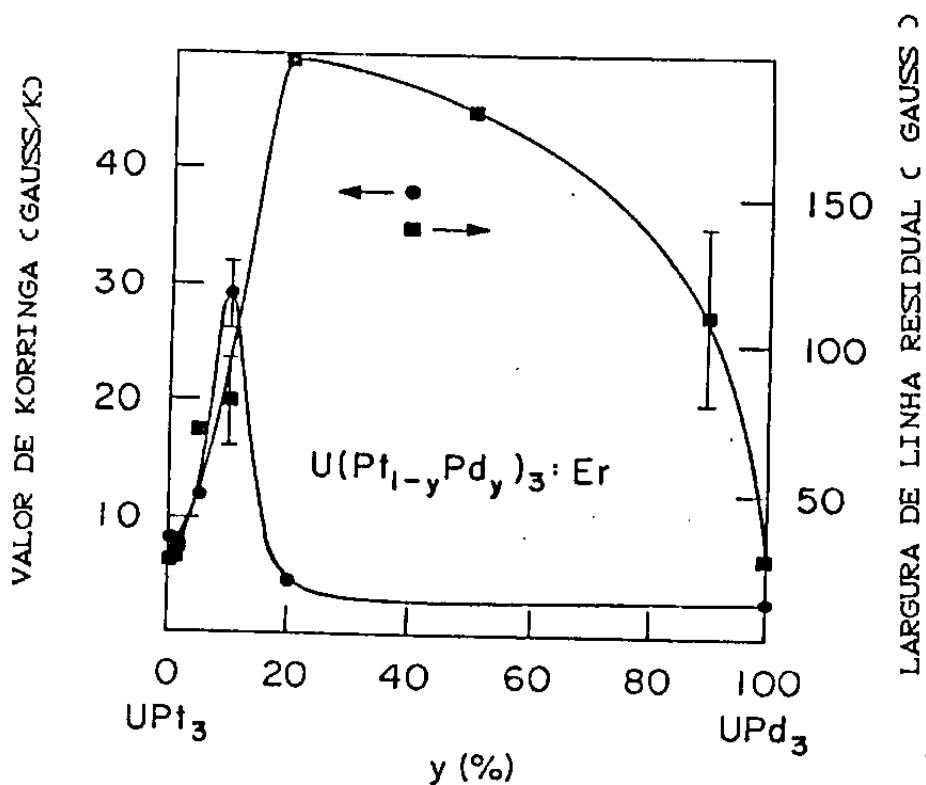


Figura 38: Variação da largura de linha residual (G) e do valor de Korringa (G/K) em função da concentração de Pd para a série de amostras $U(Pt_{1-y}Pd_y)_3:Er$, onde podemos observar um comportamento qualitativo similar ao apresentado pelo calor específico eletrônico γ da figura 18.

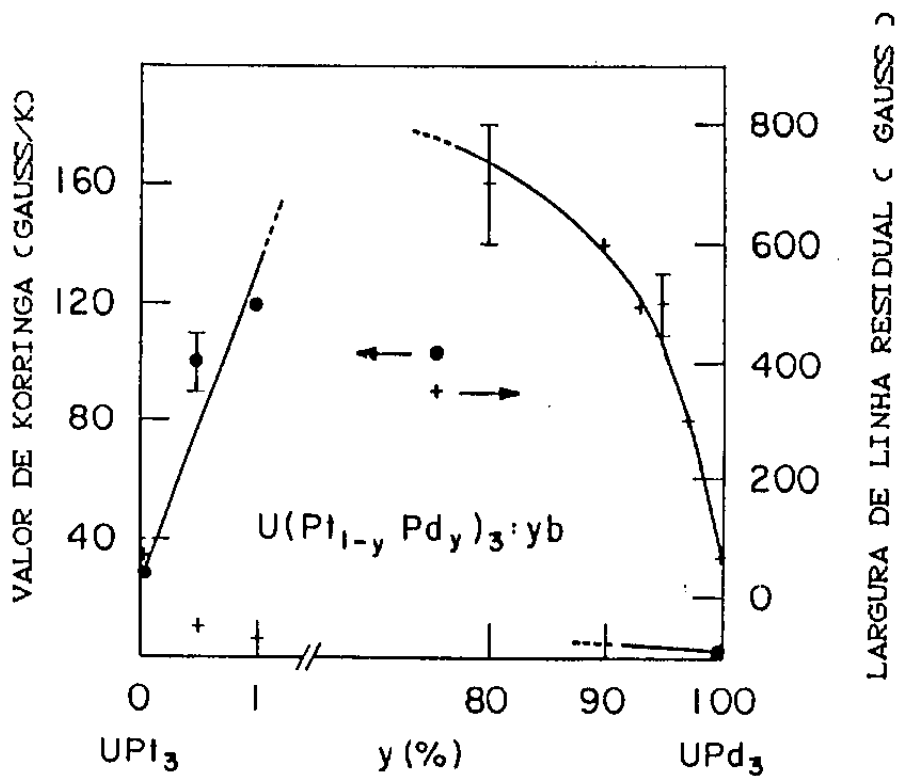


Figura 39: Variação da largura de linha residual (G) e do valor de Korringa (G/K) em função da concentração de Pd para a série de amostras $U(Pt_{1-y}Pd_y)_3:Yb$.

porcentagem de Pd nas figuras 38 e 39 com os resultados de γ plotados na figura 16, verificamos que o comportamento de b versus %Pd para o íon Er (figura 38) é análogo ao comportamento de γ versus %Pd. Na figura 40 temos um gráfico de $\gamma^2 \times T$ e $b \times T$ normalizado em função da concentração de Pd, onde podemos observar um mesmo comportamento (qualitativo) dessas duas grandezas (γ^2 e b) para o íon Er.

No caso do Yb (figura 39), o aumento de b acentua-se muito com relação ao aumento observado para o íon Er, de modo que para a concentração de 1% de Pd atinge o maior valor observado, $b=120$ G/K, cerca de 15 vezes o valor obtido para o Er na mesma concentração de Pd. Acima de 1% , não observamos mais o espectro e acreditamos que isto se deve a valores ainda maiores para a razão de Korrington. Para $0.5 < y < 0.8$, existem evidências da existência de fases mistas que podem ser responsáveis pela não observação da RPE nesta região. De fato, nesta região de concentração, tanto a existência de fases mistas quanto um forte acoplamento com os elétrons de condução concorrem para a não observação do espectro.

Analisando os resultados a partir da expressão (101) tanto para o Er como para o Yb, devemos atribuir o aumento nos valores de Korrington ao produto $[J \cdot n(E_f)]^2$. Se considerarmos a integral de troca J constante, o aumento de b se deveria somente a $n(E_f)$ e nesse caso esperaríamos um aumento proporcional tanto para o Er quanto para o Yb até $y=10\%$. A grosso modo, os resultados para o Er refletem esta proporcionalidade com relação ao aumento de γ (figura 40) enquanto que para o Yb, esta proporcionalidade não ocorre nem mesmo até 1%. Esse comportamento do Yb com relação ao Er, que é um íon estável, indica que J também está aumentando significativamente devido à flutuação de valência do Yb. Assumindo que $J=2V/(E_{4f} - E_f)$ e normalizando em função dos dados para UPT_3

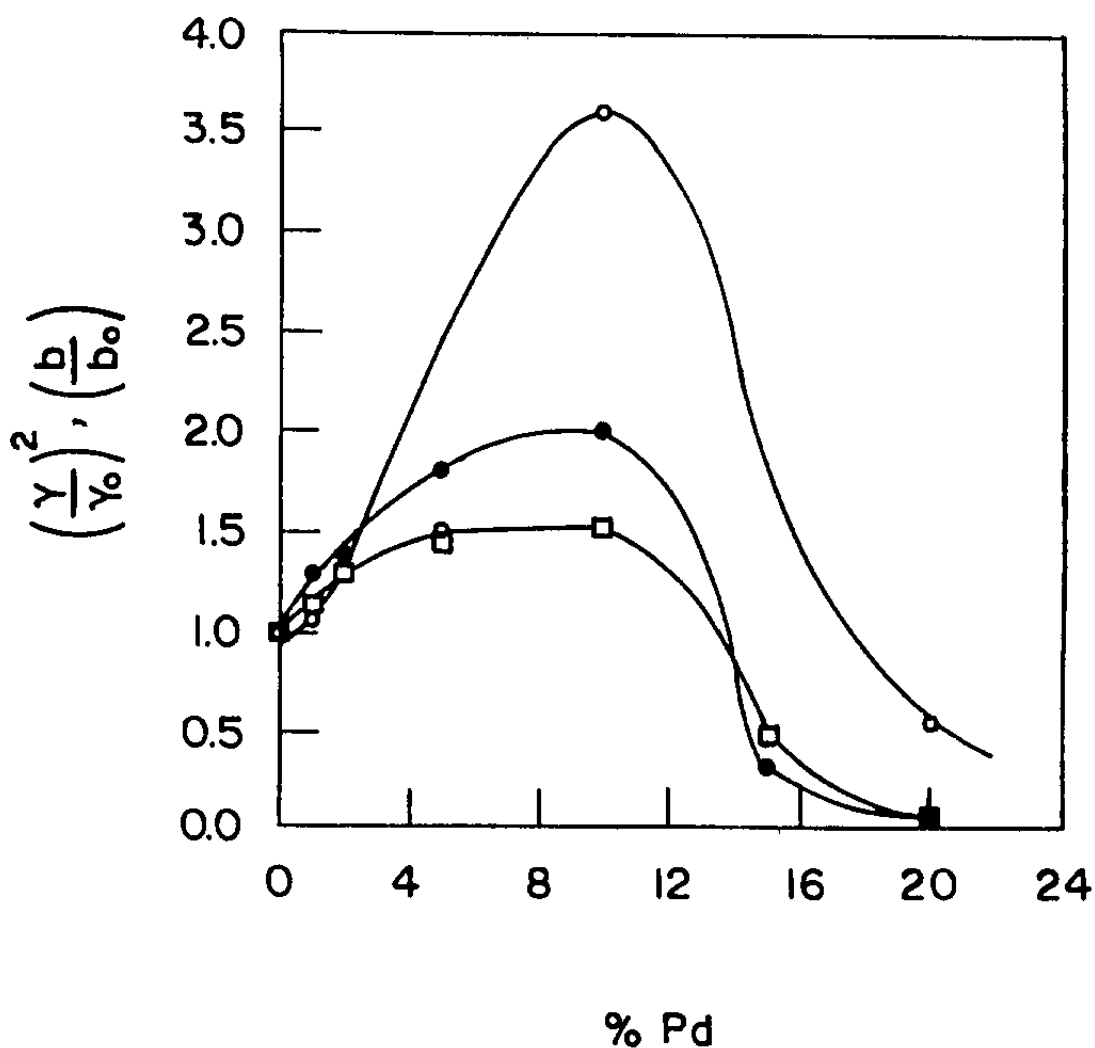


Figura 40: Gráfico de γ^2 e b para o íon Er, normalizado em função da concentração de Pd e onde queremos salientar a proporcionalidade existente entre os dados de γ (figura 16) e b (figura 38) para o Er. Os valores de $(\gamma/\gamma_0)^2$ (De Visser e outros)⁽⁴⁰⁾ para as temperaturas $T=0K$ e $T=1.4K$ são dados, respectivamente, por "•" e "□". Os círculos vazios (o) referem-se a b/b_0 (tabela V) para o Er. As linhas cheias servem somente como guia para os olhos.

$$(y=0), \text{ temos } \frac{b(y)}{b(y=0)} = \frac{(J \cdot \eta)^2}{(J_0 \cdot \eta_0)^2} = \left(\frac{\Delta E_0}{\Delta E} \right)^2 \left(\frac{\gamma}{\gamma_0} \right)^2 e$$

$$\text{portanto, } \left(\frac{\Delta E_0}{\Delta E} \right)^2 = \left(\frac{\gamma_0}{\gamma} \right)^2 \frac{b(y)}{b(y=0)}. \text{ Assim para Er, } \Delta E_0/\Delta E$$

é praticamente constante ao longo da série enquanto que para o Yb, ΔE é perto de 4 vezes menor para $y=0.01$ com relação a ΔE_0 em $y=0$, sugerindo a delocalização do momento magnético do Yb.

Além da indicação de que J está variando, há outras evidências como o decréscimo linear do parâmetro de rede c com o aumento da concentração de Pd⁽³⁹⁾ que reforçam a interpretação de estarmos observando a flutuação de valência do íon Yb já nos resultados para UPt₃. Este comportamento é favorável à flutuação de valência tanto do íon U como do íon Yb, o que permite um melhor acoplamento entre esses íons e justifica portanto o comportamento diferenciado para os íons Er e Yb.

Todos os efeitos observados no início da série, o aumento da densidade de estados, do valor de Korrington, do parâmetro de troca J como também a contração do parâmetro de rede, contribuem para a delocalização do momento do Yb indicando que ocorre uma hibridização efetiva dos elétrons 4f do Yb com os elétrons 5f do Urânio, de modo que o íon Yb está muito mais acoplado ao íon U e a densidade de estados local sentida pela TR se aproxima do valor medido por calor específico à medida que a concentração de Pd aumenta. Estes resultados estão contidos no trabalho "ESR Study on the Series U_{1-x}(Pt_{1-y}Pd_y)₃(RE)_x" (47).

Em geral, a hibridização 4f-5f é desprezada em função da grande distância U-U (ou U-TR). Contudo, a hibridização parece ser o único caminho viável para o aumento significativo observado na

razão de Korringa, do ponto de vista da RPE e não descartamos a hibridização com outros elétrons (tipo d).

Finalmente, acreditamos estar obtendo de nossos resultados experimentais a mais clara evidência do efeito de flutuação de valência do ion Yb utilizando a técnica de RPE. Os nossos resultados experimentais exigem estudos teóricos complementares.

II.3 - CONCLUSÃO

Acompanhando os estudos realizados nas três últimas décadas no sentido de entender os mecanismos responsáveis pelas propriedades eletrônicas e magnéticas em metais, vemos que a técnica de RPE é uma ferramenta útil para a investigação do estado magnético fundamental de impurezas tanto em metais quanto em isolantes, através dos parâmetros das linhas de ressonância como valor de g , largura de linha, forma de linha e intensidade. Nos estudos sobre metais o tempo de relaxação via elétrons de condução é muito rápido, o que provoca o alargamento da linha, nem sempre sendo possível em altas temperaturas a observação do sinal de ressonância correspondente ao estado fundamental. No entanto, os sistemas FP com que trabalhamos apresentam tempos de relaxação que dão condições para a realização de experimentos de RPE em baixas temperaturas.

Os compostos FP como UPt_3 e UBe_{13} têm sido extensivamente estudados por inúmeras técnicas de medidas como calor específico, magnetização, magnetoresistividade, resistividade, dentre outras. A técnica de RPE vem portanto complementar esse estudo, dando informações a respeito da estrutura eletrônica desses materiais e também investigando o comportamento do átomo de Urânio a partir de medidas indiretas de outros íons paramagnéticos.

Com relação às amostras, a maioria delas é policristalina o que nos limitou a observar a linha de RPE correspondente a H_{\perp} somente, mas isso não prejudicou a qualidade de nossos resultados pois os dados para o pó coincidem com os dados para o monocristal de $UPt_3:Er$ listados na tabela IV, em termos de valores de

Korringa. Quanto ao pico correspondente a $H_{//}$, não poderíamos mesmo observá-lo para o pó, já que sua intensidade é da ordem do ruído, como comprovam nossos estudos apresentados em I.5.2.

Dos cálculos de CC para simetria hexagonal obtivemos alguns resultados interessantes como por exemplo a condição de prever se podemos ou não observar ressonância para um determinado íon de TR, uma vez conhecidos os parâmetros de CC x , y , W obtidos a partir dos dados de um outro íon de TR e da análise dos sinais das respectivas constantes multiplicativas α_j , β_j , γ_j , resumidos na tabela II. Utilizando portanto esses artifícios chegamos à conclusão que a observação da linha de ressonância para o Nd é excludente com relação a Er e Dy, o que é experimentalmente comprovado para nossos compostos de simetria hexagonal. Por outro lado a ressonância do Yb como também a do Ce podem em princípio serem sempre observadas, com a particularidade do íon Ce apresentar uma linha isotrópica em simetria hexagonal.

A hamiltoniana utilizada para descrever os efeitos de CC tem a forma $H = W \{ [1 - |y|] O_2 + y [x O_4 + (1 - |x|) O_6] \}$, com os parâmetros x e y variando entre +1 e -1. A inclusão do termo de segunda ordem O_2 , foi imprescindível para a determinação correta dos esquemas de níveis de energia de CC para os compostos UPt_3 e UPd_3 , conforme ilustrado na figura 9, e única forma de explicar os dados experimentais. A importância do termo de segunda ordem deve-se possivelmente a distorções cristalinas de baixa simetria e também é função das diferenças entre as duas estruturas cristalinas.

Utilizando os coeficientes das funções de onda correspondentes aos diferentes estados fundamentais, calculamos g_{\perp} e $g_{//}$ como função dos parâmetros x, y de CC utilizando as equações

(55) e (60). Desse modo, determinamos os parâmetros de CC x , y e o sinal de W para os dois compostos hexagonais pelo valor das medidas de g_{\perp} .

Os estudos de CC possibilitaram enfim um melhor conhecimento das propriedades dos compostos hexagonais com relação à utilização da técnica de RPE.

Sobre os resultados obtidos para UBe_{13} e UPt_3 comparados respectivamente aos seus compostos de referência $LaBe_{13}$ e UPd_3 , podemos concluir que os valores de Korringa não refletem o efeito total observado em γ pois se este fosse sentido integralmente, a largura de linha do sinal de ressonância seria grande a ponto de não ser observado. Entretanto foi medido um pequeno aumento nos valores de b para os FP com relação aos compostos de referência. Este aumento é cerca de 4 vezes maior, o que consideramos ser importante em termos de interação de troca entre elétrons de condução e momento localizado. Isso pressupõe um acoplamento entre o Urânio e os íons de TR (interação via elétron de condução) embora muito pequeno.

Nos estudos de calor específico na série de compostos indo de UPt_3 até UPd_3 , de Visser e outros⁽³⁹⁾ observaram um aumento no valor de γ , apresentando um máximo no início da série. Estudamos a RPE de Er e Yb nesta série em função deste aumento de γ . Os resultados para Er são surpreendentemente coerentes com os resultados de calor específico, tendo o valor da razão de Korringa aumentado até um máximo ao redor de 10% de concentração de Pd após o que retorna para valores normais (figuras 16 e 38). No entanto observamos que o Yb, para a concentração de 1% de Pd somente, possui uma razão de Korringa já aproximadamente 4 vezes o valor

máximo alcançado pelo Er a 10% de Pd. A partir desta concentração o sinal não é mais observado até atingirmos concentrações superiores a 80% de Pd (figura 39). O aumento obtido para o valor de Korrington indica que além da densidade de estados $n(E_F)$ a integral J também está aumentando. No caso do Yb, associamos este aumento à flutuação de valência do íon de TR, desde que $J=2V/(E_{4f}-E_F)$ e, nesta situação, $\Delta E=E_{4f}-E_F$ decresce devido à delocalização do momento magnético do Yb.

Além desse aumento violento em b há o fato do parâmetro de rede c decrescer linearmente com o aumento da concentração de Pd (de Visser e outros)⁽³⁹⁾. Este comportamento é favorável à flutuação de valência do Urânio e Yb e a um melhor acoplamento entre os íons U e a TR explicando porque o valor de Korrington agora segue o aumento de γ encontrado nas ligas $UCPt_{1-y}Pd_y$, particularmente no caso do Er.

Todos os efeitos observados na série com Yb para concentrações de até 1% de Pd, o aumento da densidade de estados, do valor de Korrington e do parâmetro de troca como também a contração do parâmetro de rede contribuem para a delocalização do momento do Yb e favorecem o efeito de flutuação de valência. Pode então ocorrer uma interação mais efetiva dos elétrons 4f do Yb com os elétrons 5f do Urânio de modo que os íons Yb ficam muito mais acoplados ao íon Urânio e a densidade de estados local sentida pela TR se aproxima do valor medido por calor específico.

Acreditamos por todas as evidências aqui presentes, de caráter estrutural inclusive, estar observando a flutuação de valência do Yb. Em resumo, no estudo da série $UCPt_{1-y}Pd_y$, o íon

Er apresenta valência 3+ bem definida com o ion Yb apresentando valência intermediária entre 2+ e 3+ .

Infelizmente não foi possível realizar a hidrogenação desses compostos o que traria informações adicionais sobre a valência do Yb e U, já que a introdução de átomos de hidrogênio na rede provoca efeitos de pressões, forçando a perda de um elétron de valência. A análise das grandezas Δg , b , J , $n(E_F)$ obtidas da RPE desses materiais agora hidrogenados, auxiliaria portanto na interpretação dos mecanismos de troca ocorridos nesses compostos FP.

Um outro tipo de estudo interessante é a RPE de filmes finos desses materiais, o que aliás foi iniciado e conseguimos inclusive obter um filme de $UPt_3:Er$ cuja RPE apresentou a mesma anisotropia que o monocristal. O estudo de filmes finos é interessante neste caso devido termos diferentes coeficientes de dilatação entre filme e substrato e as pressões planares serem desse modo muito altas, o que nos permite um estudo de pressões sobre a rede do material. Além da hidrogenação e filmes finos poderíamos exercer pressão mecânica diretamente sobre a rede, realizando posteriormente estudos de RPE para detetar as alterações ocorridas na rede cristalina desses materiais. Infelizmente não dispomos de equipamento experimental para realizar tais estudos.

Dos três principais argumentos para explicar a observação reduzida do aumento de $n(E_F)$ nas medidas por RPE apresentado em II.1, o efeito de blindagem que talvez ocorresse em UBe_{13} e seria causado pelos vizinhos mais próximos que impediriam o acoplamento do ion de TR ao ion U pode ser descartado. Ao realizarmos experimentos com o UPt_3 que apresenta um número bem menor de

vizinhos mais próximos (12 contra os 24 do UBe_{13}), os resultados para b foram praticamente análogos aos do UBe_{13} . O segundo argumento, o de que a inclusão da TR altera a rede de modo a criar uma densidade de estados local fazendo com que a densidade $n(E_F)$ medida não tenha a contribuição dos elétrons pesados no sítio da TR parece mais razoável, não sendo portanto descartável. Esse caráter local originado pela inclusão da TR é observado em medidas de RPE realizadas por Schlott e outros⁽¹⁰⁾ nos compostos FP $CeCu_2Si_2$ e $CeAl_3$ dopados com Gd em que a alta densidade de estados característica desses compostos não é refletida nos valores de Korringa. Segundo esses autores o fato de se observar ressonância do Gd em monocristais de $CeCu_2Si_2$ e policristais de $CeAl_3$ demonstra claramente o caráter local da densidade de "quasipartículas" que estamos observando. O alargamento não-usual e fortemente não-linear observado é atribuído à relaxação de spins do Gd onde seus íons 4f interagem com os íons 4f do Ce via elétrons de condução.

Como terceiro e último argumento temos os trabalhos teóricos elaborados por C. Varma⁽³⁸⁾, Simanek e Sasahara⁽⁴³⁾ e o de D. Cox⁽⁴⁴⁾ que procuram reproduzir a fenomenologia observada nos FP e a observação parcial por RPE das grandezas termodinâmicas observadas integralmente por outras técnicas de medidas. Os resultados dessas teorias são conclusivos sobre a utilização da técnica de RPE e concordam em que deve ocorrer um cancelamento dos efeitos responsáveis pelo comportamento FP nas medidas de RPE o que explica em termos de ordem de grandeza os valores de Korringa por nós obtidos, exceto para o Yb.

Os nossos resultados de RPE tanto para o UBe_{13} quanto para o

UPt_3 estão de acordo como os modelos teóricos formulados quando tratamos dos íons Er e Dy em ordem de magnitude. O cancelamento dos efeitos responsáveis pelo comportamento FP nesses compostos previsto nos modelos teóricos é verificado experimentalmente com relação à ordem de magnitude mas com os seus valores de Korrिंगa sendo 4 vezes maior do que aqueles para metais normais. Essa relação $b(FP)/b(\text{referência}) \approx 4$ se considerada não desprezível, indica que estamos observando no mínimo parcialmente o efeito FP medido integralmente por outras técnicas de medidas, como calor específico por exemplo. Nossa interpretação para esse aumento é em termos do tipo de interação que ocorre entre os íons de U e o de TR no material.

Os resultados para o íon Gd^{3+} tanto para o UBe_{13} como UPt_3 , contrariamente ao observado para os outros íons de TR, mostram uma redução do valor de Korrिंगa. Na verdade a tendência do Gd apresentar valores de Korrिंगa menores que os valores esperados tem sido verificado em muitos FP e em compostos de flutuação de valência tais como $CeBe_{13}$ e $CePd_3$ (10),(40),(41).

Finalmente, uma conclusão a que chegamos através da análise e discussão detalhadas dos nossos resultados é, primeiramente, que existe uma pequena interação entre o íon U e o íon de TR via elétron de condução (RKKY) ou em consequência de uma hibridização das funções de onda 5f do U e 4f da TR. A primeira possibilidade, a interação RKKY, é descartada como uma explicação para o pequeno efeito FP observado em nossas medidas por ter sido considerada nos cálculos teóricos e resultando muito fraca. A hipótese de estar ocorrendo uma hibridização entre as funções de onda dos elétrons 4f da TR e as funções de onda dos elétrons 5f do Urânio é refutada

por teóricos já que essa hibridização é considerada ser não-nula somente para distâncias U-TR até $3\overset{\circ}{\text{Å}}$ e os nossos sistemas apresentam $d_{\text{U-TR}} \approx 5\overset{\circ}{\text{Å}}$. (Vale lembrar que este limite é discutível).

No entanto, para a série $\text{UCPt}_{1-y}\text{Pd}_y\text{D}_3$, onde ocorre a contração do parâmetro de rede c à medida que acrescentamos Pd, os resultados para o íon Er acompanharam qualitativamente os resultados para o calor específico eletrônico, como podemos observar pelo gráfico de γ e b , normalizado, em função da concentração de Pd nos compostos UCPtPd_3 (figura 40), enquanto que no caso do Yb obtivemos valores de Korringa muito altos. Aqui, ou o acoplamento U-TR via elétron de condução (RKKY) aumenta significativamente ou ocorre uma hibridização mais efetiva entre as funções de onda dos elétrons 5f do U e as funções de onda dos elétrons 4f da TR.

Concluimos portanto que nos modelos teóricos^{(38),(43),(44)}, a interação entre os íons U e de TR, via elétron de condução (RKKY), resultou desprezível e a hibridização que foi descartada, devem ser responsáveis pela ordem de grandeza dos resultados de RPE para UBe_{13} e UPt_3 dopados com Er e Dy somente. Mas para a série UCPtPd_3 acreditamos serem necessárias algumas correções nesses modelos a fim de explicar os dados do Yb principalmente.

Entre as perspectivas desses estudos estão os experimentos com os compostos da série UCPtPd_3 mas dopados com o íon Ce, que a exemplo do Yb, também apresenta flutuação de valência. Este estudo propiciaria informações extremamente interessantes sobre o comportamento do Urânio nestes compostos, que é comprovadamente o responsável pelos efeitos FP, uma vez que o íon Ce além de

apresentar flutuação de valência exibe uma linha de ressonância isotrópica mesmo em compostos de simetria hexagonal.

Apêndice A1: Equipamento de medida

O equipamento utilizado neste trabalho foi um espectrômetro convencional da Varian modelo E-15 que opera com uma frequência fixa e varrendo o campo magnético. O espectrômetro compreende essencialmente a ponte de microonda, o sistema de detecção, o eletroímã (responsável pelo campo magnético estático) e a cavidade ressonante.

A energia de microonda é gerada na ponte por um "klystron"-Varian, válvula capaz de produzir microonda em um range pequeno de frequência, e opera no intervalo de frequência de 8.8 a 9.6 GHz com potência de até 200 mW.

O sistema de detecção compreende um preamplificador, um detetor síncrono e um registrador xy. A detecção da microonda se dá com o auxílio de um diodo detetor pertencente à ponte de microonda provido de um padrão de frequência adaptado à banda-X que corresponde à banda de frequência em que o espectrômetro é operado.

O campo magnético é gerado por um eletroímã "Varian-Associates-V7300" cujas peças polares são tronco-cônicas. O campo magnético produzido é estabilizado a 10^{-4} graças ao dispositivo de efeito Hall "Mark II Fieldial" adaptado às peças polares, que permite também uma variação no campo magnético de até 10000 Gauss. O campo magnético máximo que se obtém é de 15 KG com orientação horizontal com relação ao plano do laboratório. Sua homogeneidade é da ordem de 10^{-3} em um volume de 1 cm^3 .

Foi utilizada uma cavidade ressonante retangular que se adaptava melhor ao espaço disponível entre as peças polares que é de aproximadamente 3 polegadas.

Como acessório importante do espectrômetro de RPE e que nos possibilita realizar medidas em ligas metálicas temos o sistema de baixa temperatura que compreende essencialmente um criostato de aço inox com variação de temperatura entre 1.5K e 4.2K para hélio líquido ilustrado na figura 41.

O criostato é composto de 2 dewars de aço inox cilíndricos e concêntricos, construído para se ajustar ao espaço entre as peças polares do eletroímã. O reservatório externo recebe N_2 -líquido (77 K) que é usado para o resfriamento prévio do sistema e o reservatório interno recebe o hélio líquido. Entre as paredes destes 2 reservatórios há um espaço em que foi feito vácuo ($\approx 10^{-6}$ Torr). A parte terminal do criostato é feita de quartzo de modo a se ajustar à cavidade ressonante e ser transparente à microonda.

A variação da temperatura é feita através do bombeamento do gás hélio e controlada através da pressão de vapor, ou seja, diminuindo ou aumentando a temperatura conforme se aumente ou diminua a pressão de vapor, sendo que a amostra permanece imersa no líquido.

Mais detalhes quanto ao funcionamento do equipamento e sistema de baixas temperaturas podem ser encontrados nos manuais técnicos como também nas teses de mestrado e doutorado de J. F. Suassuna e F. C. G. Gandra.

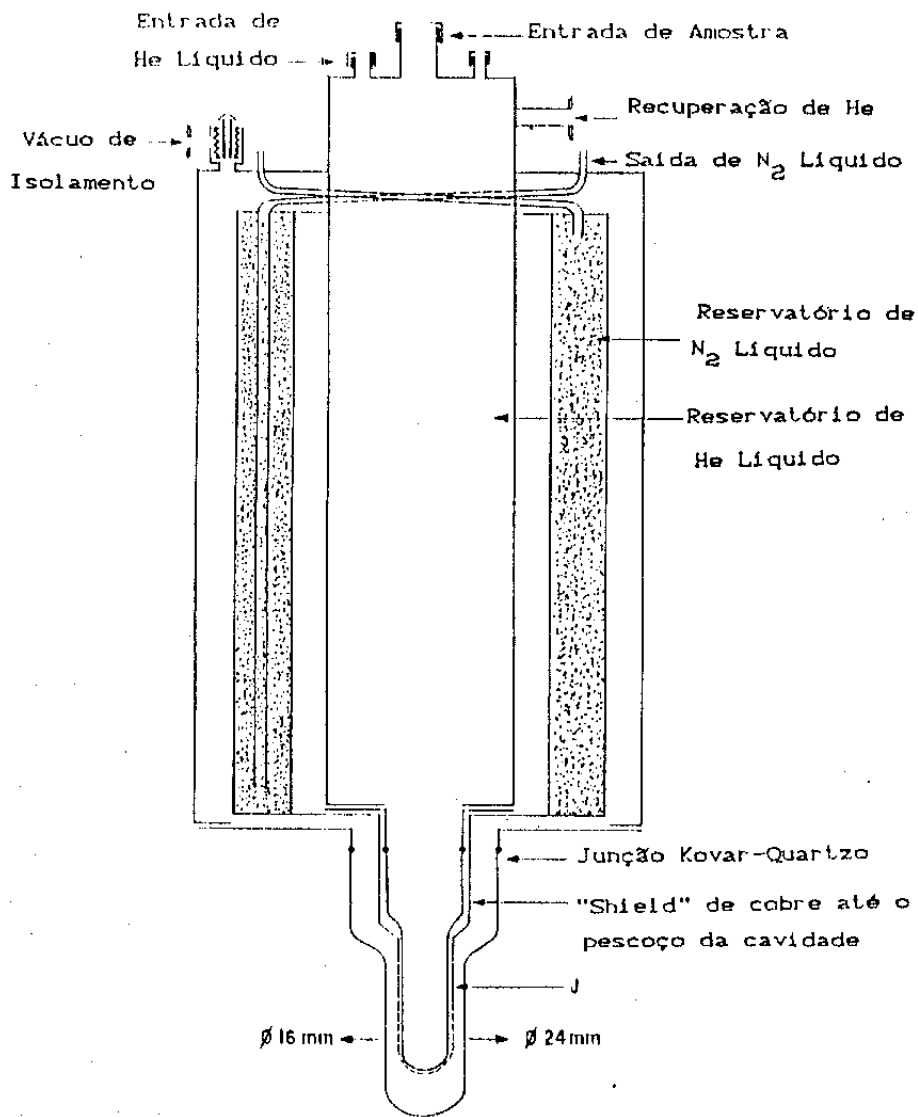


Figura 41: Esquema do criostato de ⁴He.

A2. Reator de Hidrogênio Automatizado

O objetivo principal de montarmos o reator de hidrogênio é o estudo de efeitos de pressão induzida por absorção de hidrogênio nas ligas metálicas previamente analisadas. A introdução dos átomos de hidrogênio nestas ligas provoca um aumento na densidade de estados pois presume-se que o átomo de hidrogênio provoca diminuição do raio atômico dos átomos de Urânio (ou Cério) devido à pressão que os átomos de hidrogênio exercem para se acomodar na rede, já que vão ocupar um espaço adicional na mesma (sítios intersticiais), fazendo com que os átomos de Urânio cedam um elétron para a banda de condução.

O reator já existente no Laboratório apresentava um volume (≈ 100 ml) de aproximadamente 100 vezes o volume da amostra. Projetamos um novo reator para ter o volume máximo 10 ml, onde a amostra ocuparia um volume total de 2%, possibilitando, devido à maior precisão na determinação da concentração de hidrogênio, obtermos curvas realmente isotermas da pressão de equilíbrio em função da concentração de hidrogênio.

Na figura 42 temos o esquema do reator de hidrogênio. A entrada de hidrogênio se dá pela válvula solenóide 1 que se encontra entre uma válvula agulha e o manômetro para medida de alta pressão ligado ao cilindro de hidrogênio armazenado a alta pressão. Os tubos de condução de hidrogênio são de aço inox (tubos de 1/4 de polegada) por seguramente não absorverem hidrogênio e por suportarem as altas pressões a que devem ser submetidos. Para a medida de pressão escolhemos um transdutor que faz a leitura eletronicamente, eliminando desse modo problemas mecânicos do ponteiro que ocorriam no antigo reator. Devido ao problema da

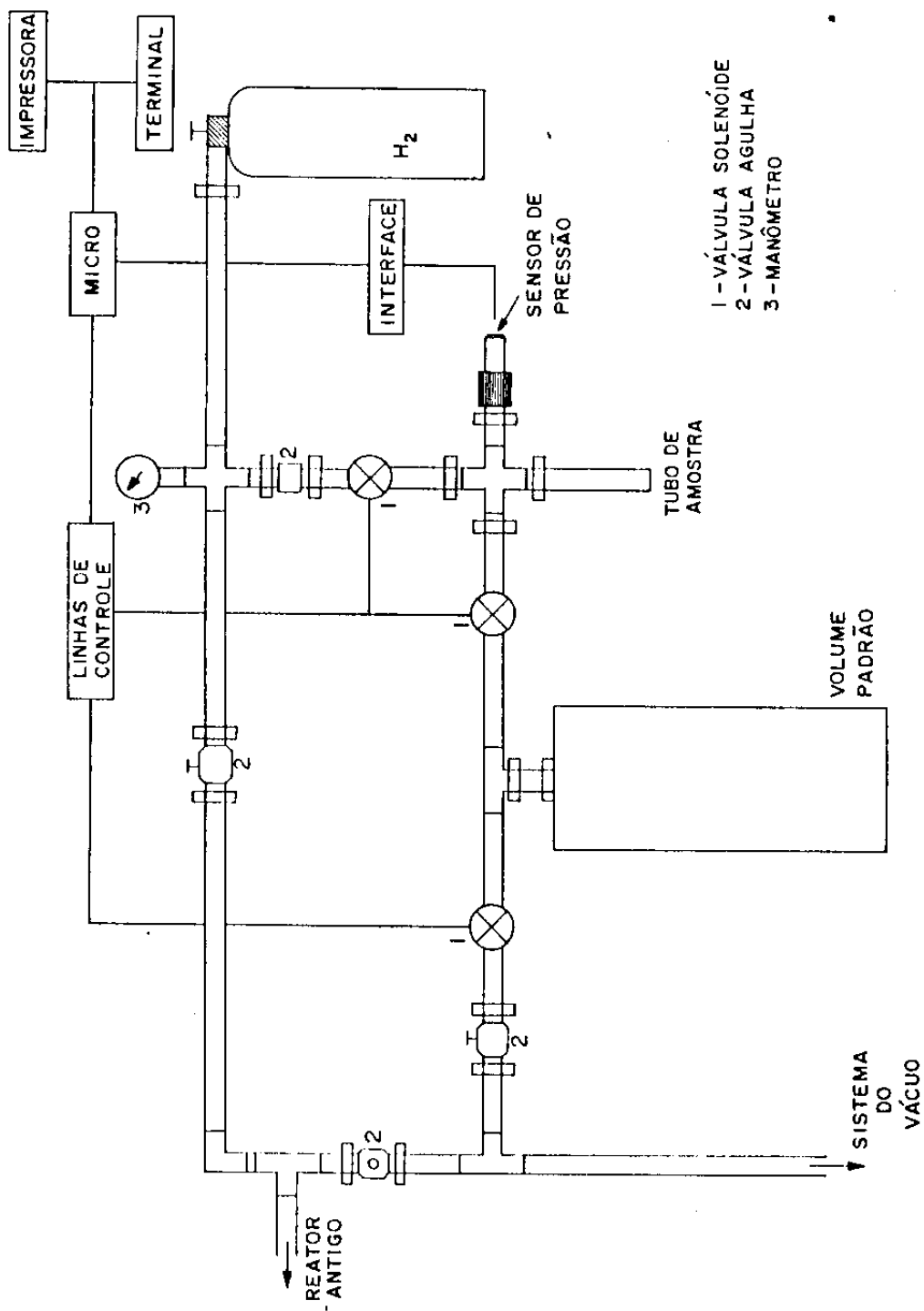


Figura 42: Esquema do reator de hidrogenação automatizado.

pressão de hidrogênio ser colocada toda de uma vez no reator, impossibilitando o controle da entrada de gás e causando danos ao sensor de pressão que é um aparelho de sensibilidade, foi acrescentado um volume padrão (cilindro de aço inox com 16 mm de raio por 100 mm de comprimento) que visa controlar a velocidade de entrada de gás no reator. Com esse volume de aproximadamente 10 vezes o volume do reator, a entrada de gás não vai se dar instantaneamente com a abertura da válvula solenóide.

Quanto à automação do reator, também esquematizado na figura 42, foi montada uma interface A/D que funciona como um voltímetro preciso com o auxílio de um microcomputador a ela ligada. Essa interface foi ligada a um microcomputador Commodore 1541 com 64K de memória inicialmente. A interface ligada ao sistema de hidrogenação foi testada e funciona conforme o esperado.

O reator de hidrogenação se encontra em condições de ser utilizado automaticamente, assim como o sistema de vácuo com a bomba difusora ligada. Infelizmente os estudos de hidrogenação nas ligas UPt_3 , UPd_3 e $U_{1-x}(Pt_{1-y}Pd_y)_3(TR)_x$ proposto no início não puderam ser efetuados devido a problemas entre os professores que compartilhavam o Laboratório em que esse trabalho vinha se desenvolvendo.

O sistema de hidrogenação automatizado embora "paralisado" se encontra no estágio aqui apresentado em condições de iniciar os testes para hidrogenação de ligas metálicas.

Apêndice A3: Preparação de Amostras

Preparamos a série de amostras $U_{1-x}(Pt_{1-y}Pd_y)_3:(TR)_x$ com concentração de x de 1000 ou 2000 ppm e y variando entre 0 e 100%, em fono de arco sob atmosfera de argônio sendo que para obter maior homogeneidade realizamos de 3 a 4 fusões em cada amostra.

A fim de evitar a formação de óxidos que apresentam um sinal de RPE semelhante ao de um isolante, tomamos o cuidado de limpar quimicamente todos os elementos (com pureza da ordem de 99.99% e 99.7% para o urânio) antes de colocá-los no forno de arco para a fusão.

Devido à presença do elemento Urânio em nossos compostos tivemos cuidado especial, tanto no manuseio do material a ser fundido, com utilização de luvas e máscaras devido à radioatividade do Urânio, quanto à fusão das amostras que em geral apresentavam má condutividade térmica.

O metal Urânio, disponível inicialmente em forma de pó, foi limpo com ácido nítrico diluído e fundido em pequenas esferas de aproximadamente 200 mg cada. Pelo fato do Urânio ser um metal extremamente duro, difícil de ser cortado e manuseado, preparávamos ligas $Pt_{1-x}:(TR)_x$ ou $Pd_{1-x}:(TR)_x$ e acrescentávamos juntamente com Pt ou Pd às esferas de Urânio fundidas anteriormente, obedecendo as proporções de cada elemento determinadas pelo cálculo estequiométrico para cada composto. Durante as pesagens em balança analítica, o Urânio foi mantido imerso em acetona para não ficar exposto ao ar devido ter grande facilidade de oxidação. Os cálculos estequiométricos foram realizados com o auxílio de um programa em basic compilado que

além de facilitar o trabalho de cálculos, garantiu a minimização dos erros.

Outro ponto importante é o cuidado que devemos ter durante a fusão das amostras cujos elementos apresentam má condutividade térmica ($\rho_U = 0.276$, $\rho_{Pt} = 0.716$ e $\rho_{Pd} = 0.718$ todos em unidades de $W.cm^{-1}.K^{-1}$). Além de utilizarmos a corrente mínima para a fusão (≈ 45 ampères), o arco deve ser aproximado lentamente do elemento de maior ponto de fusão e ebulição (no caso a Pt) a fim de promover um aquecimento inicial de todo o material. O arco deve ser mantido a certa distância da amostra até que esta se funda em uma só massa, para que não exploda. Estando a amostra incandescente, já não há problemas de explosão e o arco pode então ser incidido sobre a amostra. Após a fusão, o composto é muito estável, quebradiço, de cor prateada.

Tentamos ainda obter empiricamente monocristais das nossas amostras metálicas conseguindo em algumas amostras uma superfície facetada mostrando nitidamente uma tendência de se orientar com planos em diferentes direções - e também "agulhas" monocristalinas na intersecção desses planos. Infelizmente não chegamos a obter monocristais de tamanho grande o suficiente para nossos experimentos.

Após preparadas e para garantir uma maior homogeneidade, as amostras foram submetidas a um tratamento térmico, onde foram seladas em tubo de quartzo sob atmosfera de argônio e mantidas em um forno resistivo a uma temperatura de $900^\circ C$, por aproximadamente 3 dias.

Depois do tratamento térmico as amostras estavam prontas para serem analisadas, sendo reduzidas a pó em um cadinho com

acetona para evitar a contaminação do ambiente e posteriormente sendo colocadas em tubinhos de aproximadamente 0.3 mm de diâmetro presos com "teflon" na vareta a qual seria introduzida no dewar de He⁴ durante o experimento.

As amostras foram analisadas por R-X e, embora tenham sido observadas linhas em posições pouco diferentes das constantes na literatura, os espectros eram limpos e com linhas estreitas e bem definidas, o que nos permite concluir pela boa qualidade das amostras. As dificuldades de interpretação estão associadas à presença de super-redes.

APÊNDICE B: Análise do Espectro de Pó

A fim de analisar os espectros de pó obtidos experimentalmente foram desenvolvidos ou adaptados uma série de programas em Fortran 77 e executados em um microcomputador Microtec PC-XT Master com um coprocessador aritmético 8087 (o coprocessador diminui o tempo de execução dos programas de um fator 20).

Foram utilizados 3 programas com estruturas similares, contendo basicamente 3 blocos: "Main", "Form" e "Curfit".

O primeiro bloco, "Main", é responsável pela leitura das filas de dados contendo informações sobre número de parâmetros ajustáveis e fixos, número de pontos e pares de pontos (x,y) tomados manualmente do espectro experimental ou com o auxílio de um registrador x,y. E ainda, contendo parâmetros como porcentagem do método gradiente, critério de convergência em porcentagem de χ^2 e peso estatístico, enfim, é o programa que gerencia a minimização das curvas.

O segundo bloco, "Form", contém a expressão para o ajuste. Para a análise das amostras policristalinas de simetria hexagonal (distorção axial) utilizamos a expressão (82) deduzida em 1.5.2. São consideradas as seguintes aproximações para o ajuste:

a) A integração é feita de H_{\perp} até um campo da ordem de 10 vezes a largura de linha, porque acima deste valor a contribuição para a integral é muito pequena. Também desprezamos os termos $(H_{\perp}/H_{//})$ em (82) pois para estes compostos, $H_{//} \approx 8 \text{ kG}$ e portanto $(H_{\perp}/H_{//})^2 \approx 1\%$.

b) O processo de integração é muito simples calculando somente $\sum \Delta x. y(x)$.

Estas aproximações foram necessárias para minimizar o tempo

de ajuste para cada espectro. Em geral utilizamos 100 pontos para cada integral e por volta de 50 pontos experimentais para cada espectro, com o tempo de ajuste nestas condições ficando em torno de 5 minutos de execução do programa.

No caso de simetria cúbica a expressão utilizada é uma dysoniana, típica para sistemas metálicos.

Finalmente o terceiro bloco, "Curfit", é um programa conhecido e adaptado do trabalho de Philip R. Bevington⁽⁴⁵⁾, que realiza os cálculos com a expressão dada em "Form" e tomando os pontos e as instruções dadas em "Main".

Os resultados são gravados em uma fila de dados contendo os valores digitalizados de campo magnético H, com respectivos valores resultantes do ajuste.

Para o caso particular das amostras apresentando ambos os sítios, hexagonal e cúbico, foi elaborado um programa contendo ambas expressões: a integral dada por (82) mais uma expressão da forma Dysoniana (76).

A qualidade dos ajustes pode ser observada na figura 43.

Realizamos teste de consistência, através de uma simulação de dados experimentais gerando espectros de pó para temperaturas variando entre 0.6 e 4 K e assumindo válida a relação de Korringa, $\Delta H = a + bT$. Estes espectros "gerados" foram analisados pelo programa de ajuste descrito acima e na figura 44 plotamos $\Delta H \times T$, onde observamos o bom acordo entre a reta que representa os dados da simulação e os pontos referentes ao resultado do ajuste.

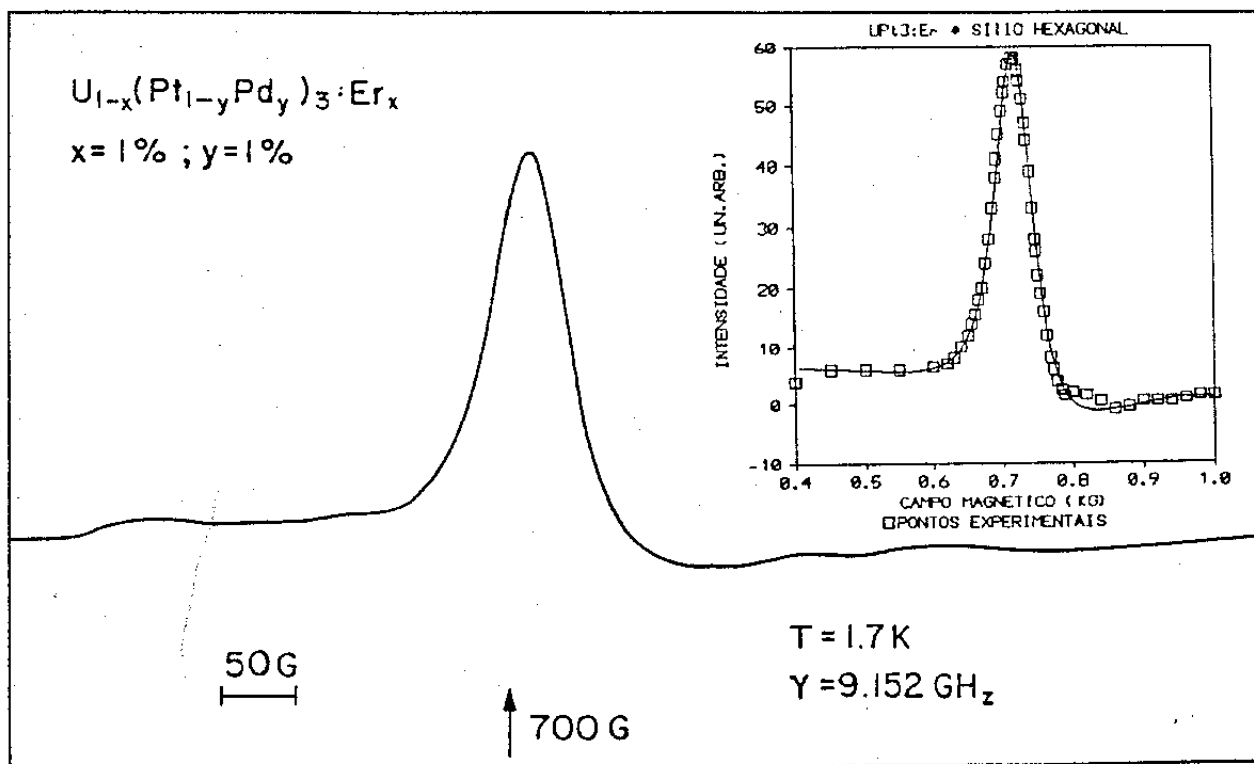
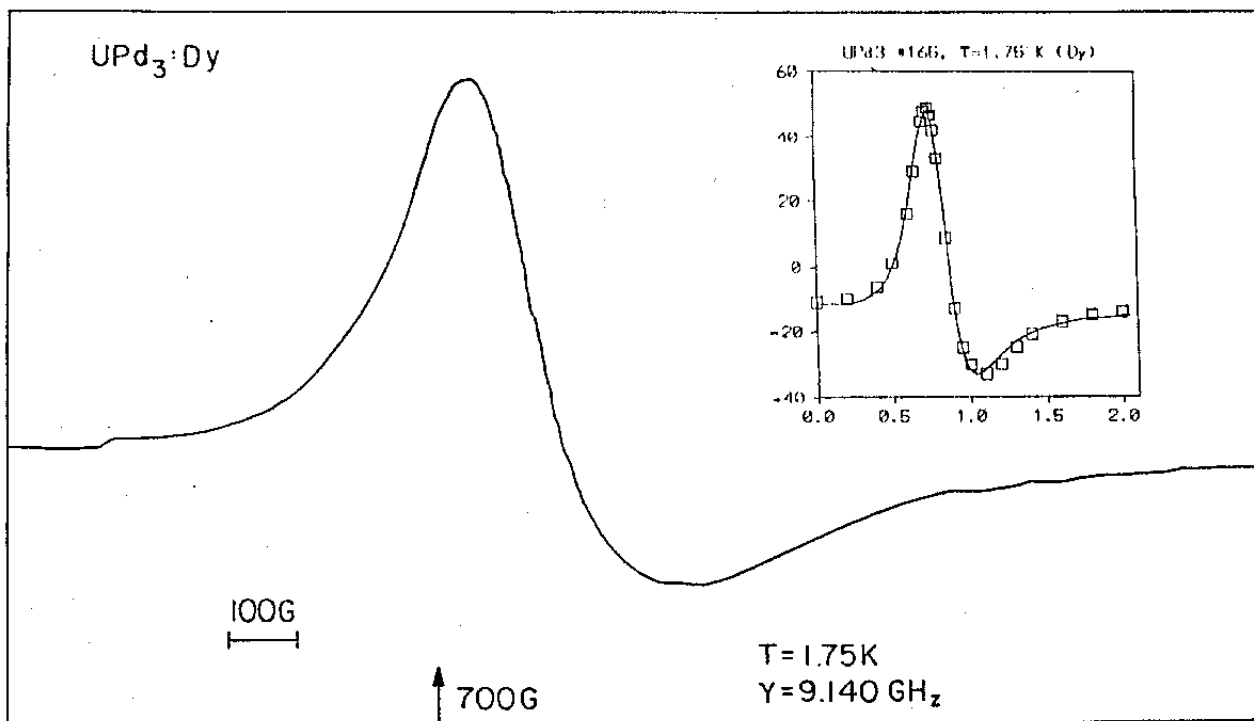


Figura 43: Ajuste realizado para as amostras (a) UPd₃:Dy e (b) U(Pt_{0.99}Pd_{0.01})₃:Er_x, estruturas cúbica e hexagonal, respectivamente. As linhas cheias dão as curvas resultantes do ajuste e os símbolos indicam os pontos experimentais.

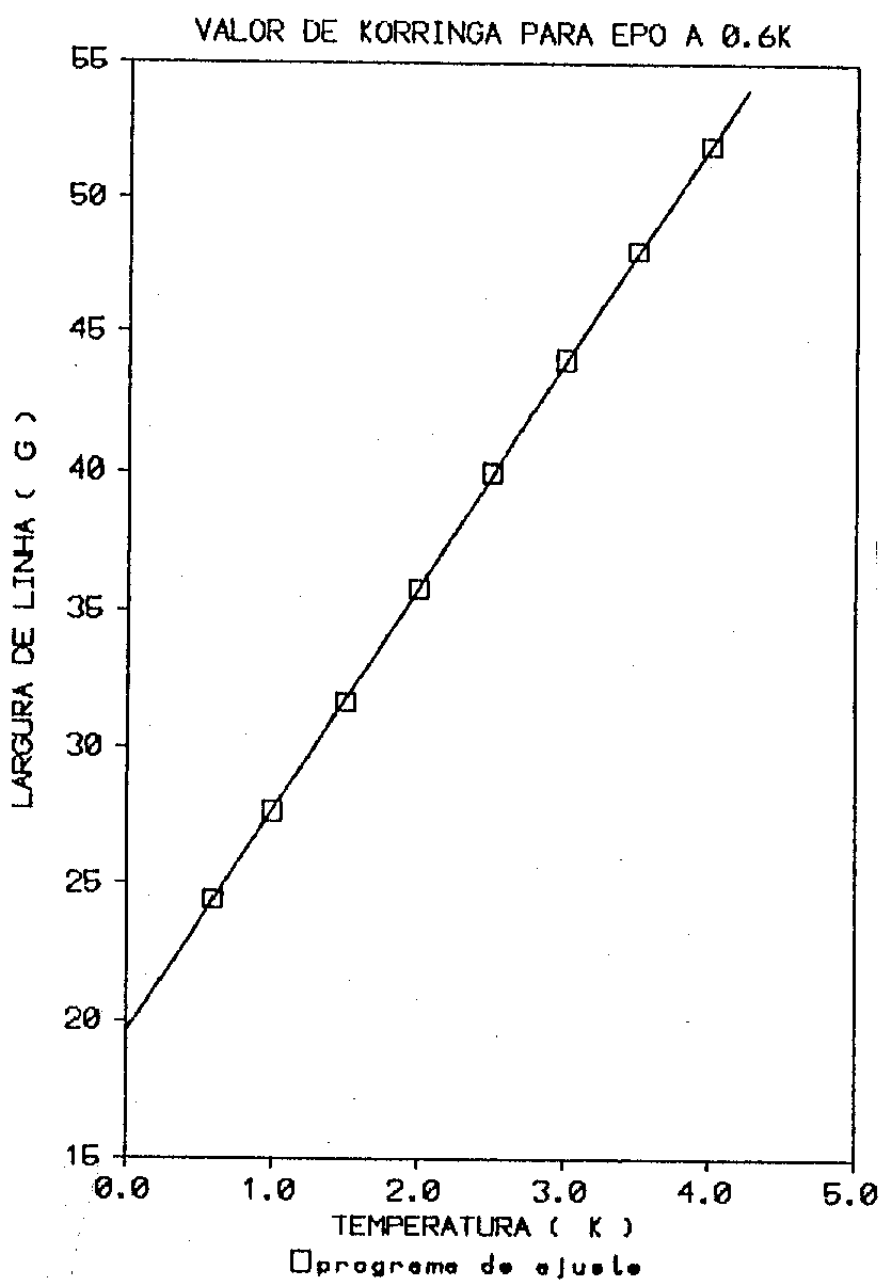


Figura 44: Resultado do teste de consistência realizado para o programa de ajuste de espectros experimentais para compostos de simetria hexagonal onde os símbolos simulam os pontos experimentais e a reta, o ajuste.

As tabelas deste apêndice contêm os valores de g calculados ($g_{//}$ e g_{\perp}) para os níveis de energia mais altos ($E > 0$) e mais baixos ($E < 0$). A diagonalização da hamiltoniana foi feita para x e y assumindo valores no intervalo de -1 a $+1$ com um incremento de 0.1 . Entretanto, as tabelas completas eram muito longas e na verdade para diminuir o espaço de impressão, as tabelas são construídas em uma forma que para todos os valores de x e y compreendidos entre linhas adjacentes, os valores de g não diferem mais que 0.3 . Este critério foi aplicado simultaneamente para $g_{//}$ e g_{\perp} tal que valores de g "repetidos" para x e y consecutivos, para $E < 0$ e $E > 0$, foram removidos da tabela.

Er³⁺

| x | y | E | $g_{//}$ | g_{\perp} | x | y | E | $g_{//}$ | g_{\perp} |
|------|------|-------|----------|-------------|------|------|--------|----------|-------------|
| -1.0 | -1.0 | 273.0 | 18.0 | 0.0 | -0.9 | 0.0 | -21.0 | 1.2 | 9.6 |
| -1.0 | 0.1 | 30.2 | 13.2 | 0.0 | -0.9 | 0.5 | -102.1 | 18.0 | 0.0 |
| -0.9 | -1.0 | 239.2 | 18.0 | 0.0 | -0.8 | -1.0 | -173.3 | 10.8 | 0.0 |
| -0.9 | 0.1 | 27.6 | 13.2 | 0.0 | -0.8 | -0.1 | -18.3 | 7.4 | 4.5 |
| -0.8 | -1.0 | 205.5 | 18.0 | 0.0 | -0.8 | 0.0 | -21.0 | 1.2 | 9.6 |
| -0.8 | 0.1 | 25.0 | 13.2 | 0.2 | -0.8 | 0.6 | -109.4 | 18.0 | 0.0 |
| -0.7 | -1.0 | 138.4 | 10.8 | 0.0 | -0.7 | -1.0 | -60.1 | 10.7 | 0.0 |
| -0.7 | 0.1 | 22.5 | 13.1 | 0.6 | -0.7 | 0.0 | -18.8 | 6.2 | 6.4 |
| -0.7 | 0.2 | 35.9 | 13.2 | 0.1 | -0.7 | 0.8 | -21.0 | 1.2 | 9.6 |
| -0.7 | 0.4 | 63.4 | 10.7 | 0.0 | -0.6 | -1.0 | -147.5 | 10.6 | 0.0 |
| -0.6 | -1.0 | 146.6 | 1.2 | 9.6 | -0.6 | -0.1 | -19.4 | 4.9 | 7.6 |
| -0.6 | -0.8 | 117.9 | 17.8 | 0.0 | -0.6 | 0.0 | -21.0 | 1.2 | 9.6 |
| -0.6 | 0.1 | 19.9 | 10.6 | 3.7 | -0.5 | -1.0 | -135.7 | 10.4 | 0.0 |
| -0.6 | 0.2 | 30.9 | 13.2 | 0.2 | -0.5 | -0.2 | -29.9 | 5.6 | 7.1 |
| -0.5 | -1.0 | 137.9 | 1.3 | 9.5 | -0.5 | 0.0 | -21.0 | 1.2 | 9.6 |
| -0.5 | -0.6 | 77.2 | 17.7 | 0.0 | -0.4 | -1.0 | -125.0 | 10.1 | 0.0 |
| -0.5 | -0.2 | 48.9 | 18.0 | 0.0 | -0.4 | -0.4 | -52.2 | 5.3 | 7.3 |
| -0.5 | 0.2 | 26.1 | 10.6 | 0.0 | -0.4 | -0.2 | -31.3 | 4.6 | 7.8 |
| -0.4 | -1.0 | 131.0 | 1.5 | 9.4 | -0.4 | -0.1 | -21.1 | 2.8 | 8.7 |
| -0.4 | -0.6 | 71.6 | 2.0 | 9.1 | -0.4 | 0.0 | -21.0 | 1.2 | 9.6 |
| -0.4 | -0.5 | 57.0 | 2.4 | 9.0 | -0.3 | -1.0 | -121.8 | 5.0 | 7.6 |
| -0.4 | -0.4 | 49.7 | 17.7 | 0.0 | -0.3 | -0.4 | -55.0 | 4.6 | 7.9 |
| -0.4 | 0.2 | 23.7 | 10.4 | 0.0 | -0.3 | -0.2 | -32.9 | 3.8 | 8.3 |
| -0.3 | -1.0 | 127.0 | 2.1 | 9.0 | -0.3 | -0.1 | -22.1 | 2.0 | 8.8 |
| -0.3 | -0.8 | 98.7 | 2.4 | 8.9 | -0.3 | 0.0 | -21.0 | 1.2 | 9.6 |
| -0.3 | -0.7 | 84.6 | 2.8 | 8.7 | -0.3 | 0.6 | -82.7 | 1.5 | 9.3 |
| -0.3 | -0.6 | 70.6 | 3.1 | 8.5 | -0.3 | 0.9 | -115.8 | 1.9 | 9.1 |
| -0.3 | -0.5 | 57.4 | 4.6 | 7.9 | -0.2 | -1.0 | -129.5 | 4.3 | 8.1 |
| -0.3 | -0.4 | 45.1 | 7.3 | 6.5 | -0.2 | -0.4 | -58.3 | 3.9 | 8.3 |
| -0.3 | -0.3 | 35.9 | 17.8 | 0.0 | -0.2 | -0.2 | -34.7 | 3.1 | 8.6 |
| -0.3 | 0.2 | 21.8 | 3.9 | 0.0 | -0.2 | -0.1 | -23.1 | 1.5 | 8.9 |
| -0.3 | 0.3 | 33.2 | 10.0 | 0.0 | -0.2 | 0.0 | -21.0 | 1.2 | 9.6 |
| -0.3 | 0.6 | 68.9 | 5.1 | 7.5 | -0.2 | 0.4 | -59.4 | 1.4 | 9.2 |
| -0.2 | -1.0 | 127.6 | 3.1 | 8.4 | -0.2 | 0.5 | -70.2 | 1.7 | 9.1 |

| | | | | | | | | | | | | | | |
|------|------|------|------|------|-----|-----|-----|-----|-----|------|------|------|-----|-----|
| -0.5 | 0.0 | 0.4 | 0.0 | 8.0 | 0.0 | 9.0 | 0.0 | 9.0 | 0.0 | 0.7 | -1.0 | -8.0 | 5.3 | 1.0 |
| -0.5 | 0.1 | 0.4 | 0.1 | 6.7 | 7.9 | 0.4 | 0.4 | 7.9 | 0.4 | -0.7 | -0.5 | -8.0 | 5.3 | 1.0 |
| -0.5 | 0.2 | 0.4 | 0.2 | 5.2 | 7.4 | 1.2 | 0.4 | 7.8 | 0.7 | -0.7 | -0.1 | -3.7 | 3.4 | 4.6 |
| -0.5 | 0.3 | 0.4 | 0.4 | 4.5 | 5.9 | 7.1 | 1.5 | 8.0 | 0.0 | -0.6 | -1.0 | -6.6 | 4.7 | 1.6 |
| -0.5 | 0.4 | 0.4 | 0.6 | 5.5 | 7.1 | 1.5 | 1.5 | 7.0 | 0.6 | -0.6 | -0.7 | -4.7 | 3.4 | 0.0 |
| -0.5 | 0.5 | 0.4 | 0.9 | 5.0 | 6.7 | 1.8 | 1.8 | 5.7 | 1.3 | -0.6 | -0.1 | -3.8 | 1.1 | 4.6 |
| -0.5 | 0.6 | 0.5 | -1.0 | 10.0 | 4.9 | 1.5 | 1.7 | 5.3 | 1.9 | -0.5 | -1.0 | -6.0 | 3.4 | 0.0 |
| -0.5 | 0.7 | 0.5 | -0.7 | 7.4 | 4.5 | 1.7 | 1.7 | 5.1 | 2.3 | -0.5 | -0.1 | -3.8 | 1.1 | 4.6 |
| -0.5 | 0.8 | 0.5 | -0.5 | 5.8 | 3.6 | 2.2 | 2.2 | 5.1 | 2.6 | -0.4 | -1.0 | -6.6 | 3.4 | 0.0 |
| -0.5 | 0.9 | 0.5 | -0.4 | 5.1 | 2.2 | 2.6 | 2.6 | 4.8 | 2.8 | -0.4 | -0.1 | -3.8 | 1.1 | 4.6 |
| -0.4 | -1.0 | 0.5 | -0.3 | 4.7 | 2.1 | 3.0 | 3.0 | 4.8 | 2.9 | -0.3 | -1.0 | -7.2 | 3.4 | 0.0 |
| -0.4 | -0.9 | 0.5 | -0.2 | 5.0 | 6.8 | 1.7 | 1.7 | 4.8 | 3.4 | -0.3 | -0.1 | -3.9 | 1.1 | 4.6 |
| -0.4 | -0.7 | 0.5 | -0.1 | 5.9 | 7.9 | 0.5 | 0.5 | 8.3 | 2.9 | -0.2 | -1.0 | -7.8 | 3.4 | 0.0 |
| -0.4 | -0.6 | 0.5 | 0.0 | 7.0 | 8.0 | 0.0 | 0.0 | 7.8 | 3.0 | -0.2 | -0.1 | -3.9 | 1.1 | 4.6 |
| -0.4 | -0.5 | 0.5 | 0.1 | 6.7 | 7.9 | 0.3 | 0.3 | 6.9 | 3.0 | -0.2 | 0.9 | -5.8 | 0.3 | 3.0 |
| -0.4 | -0.4 | 0.5 | 0.3 | 6.2 | 7.4 | 0.8 | 0.8 | 6.4 | 3.0 | -0.1 | -1.0 | -8.4 | 3.4 | 0.0 |
| -0.4 | -0.3 | 0.5 | 0.6 | 5.7 | 7.4 | 1.2 | 1.2 | 6.1 | 2.5 | -0.1 | -0.5 | -4.0 | 1.1 | 4.6 |
| -0.4 | -0.2 | 0.6 | -1.0 | 10.4 | 5.2 | 1.1 | 1.1 | 5.9 | 2.8 | -0.1 | 0.8 | -6.0 | 1.3 | 2.6 |
| -0.4 | -0.1 | 0.6 | -0.6 | 6.7 | 4.8 | 1.5 | 1.5 | 5.8 | 2.4 | -0.1 | 0.9 | -7.1 | 0.9 | 2.9 |
| -0.4 | 0.0 | 0.6 | -0.5 | 5.9 | 4.5 | 1.7 | 1.7 | 5.9 | 1.6 | 0.0 | -1.0 | -9.0 | 3.4 | 0.0 |
| -0.4 | 0.1 | 0.6 | -0.4 | 5.0 | 3.5 | 2.2 | 2.2 | 6.4 | 1.5 | 0.0 | 0.7 | -6.1 | 2.3 | 2.6 |
| -0.4 | 0.2 | 0.6 | -0.3 | 4.5 | 0.7 | 3.0 | 3.0 | 7.0 | 0.0 | 0.0 | 0.7 | -6.1 | 2.3 | 2.6 |
| -0.4 | 0.3 | 0.6 | -0.2 | 4.8 | 7.0 | 1.6 | 1.6 | 6.4 | 0.7 | 0.0 | 0.8 | -7.4 | 2.0 | 2.7 |
| -0.4 | 0.4 | 0.6 | -0.1 | 5.9 | 7.9 | 0.4 | 0.4 | 5.9 | 1.3 | 0.1 | -1.0 | -7.8 | 3.4 | 0.0 |
| -0.4 | 0.5 | 0.6 | 0.0 | 7.0 | 8.0 | 0.0 | 0.0 | 5.6 | 1.8 | 0.1 | -0.1 | -4.1 | 3.4 | 2.3 |
| -0.4 | 0.6 | 0.6 | 0.2 | 6.6 | 7.9 | 0.5 | 0.5 | 5.4 | 2.2 | 0.1 | 0.6 | -4.9 | 3.4 | 2.3 |
| -0.4 | 0.7 | 0.6 | 0.5 | 6.0 | 7.7 | 0.8 | 0.8 | 5.3 | 2.5 | 0.1 | 0.7 | -6.0 | 3.0 | 2.4 |
| -0.4 | 0.8 | 0.7 | -1.0 | 10.9 | 5.5 | 1.0 | 1.0 | 5.2 | 2.6 | 0.1 | 0.9 | -8.4 | 2.4 | 2.6 |
| -0.3 | -1.0 | 0.7 | -0.5 | 6.0 | 5.1 | 1.2 | 1.2 | 5.2 | 2.8 | 0.2 | -1.0 | -6.6 | 3.4 | 0.0 |
| -0.3 | -0.9 | 0.7 | -0.4 | 5.1 | 4.6 | 1.6 | 1.6 | 6.1 | 2.0 | 0.2 | 0.1 | -4.3 | 1.1 | 4.6 |
| -0.3 | -0.8 | 0.7 | -0.3 | 4.3 | 1.5 | 2.8 | 2.8 | 9.9 | 2.8 | 0.2 | 0.5 | -3.8 | 4.2 | 1.9 |
| -0.3 | -0.7 | 0.7 | -0.2 | 4.7 | 7.2 | 1.4 | 1.4 | 8.5 | 2.9 | 0.2 | 0.6 | -4.9 | 3.9 | 2.0 |
| -0.3 | -0.6 | 0.7 | -0.1 | 5.8 | 7.9 | 0.3 | 0.3 | 7.8 | 2.9 | 0.2 | 0.6 | -4.9 | 3.9 | 2.0 |
| -0.3 | -0.5 | 0.7 | 0.0 | 7.0 | 8.0 | 0.0 | 0.0 | 7.6 | 3.0 | 0.3 | -1.0 | -5.4 | 3.4 | 0.0 |
| -0.3 | -0.4 | 0.7 | 0.2 | 6.7 | 7.9 | 0.3 | 0.3 | 6.2 | 2.5 | 0.3 | -0.2 | -3.8 | 1.1 | 4.6 |
| -0.3 | -0.3 | 0.7 | 0.6 | 6.1 | 7.8 | 0.7 | 0.7 | 5.9 | 2.6 | 0.3 | 0.5 | -3.9 | 4.7 | 1.6 |
| -0.3 | -0.2 | 0.8 | -1.0 | 11.5 | 5.6 | 1.0 | 1.0 | 5.9 | 4.4 | 0.3 | 0.7 | -6.1 | 4.2 | 1.9 |
| -0.3 | -0.1 | 0.8 | -0.4 | 5.3 | 3.3 | 1.5 | 1.5 | 6.3 | 1.9 | 0.3 | 0.9 | -8.4 | 3.9 | 2.1 |
| -0.3 | 0.0 | 0.8 | -0.3 | 4.3 | 3.9 | 2.0 | 2.0 | 7.0 | 0.0 | 0.4 | -1.0 | -4.9 | 6.6 | 1.8 |
| -0.3 | 0.1 | 0.8 | -0.2 | 4.5 | 7.4 | 1.2 | 1.2 | 6.5 | 0.7 | 0.4 | -0.9 | -4.1 | 3.4 | 0.0 |
| -0.3 | 0.2 | 0.8 | -0.1 | 5.7 | 8.0 | 0.2 | 0.2 | 6.1 | 1.3 | 0.4 | -0.3 | -3.7 | 1.1 | 4.6 |
| -0.3 | 0.3 | 0.9 | -1.0 | 12.2 | 5.7 | 0.2 | 0.2 | 5.9 | 1.8 | 0.4 | 0.4 | -3.0 | 5.2 | 1.2 |
| -0.3 | 0.4 | 0.9 | -0.3 | 4.4 | 5.4 | 0.9 | 0.9 | 5.8 | 6.1 | 0.4 | 0.6 | -5.2 | 4.8 | 1.5 |
| -0.3 | 0.5 | 0.9 | -0.2 | 4.3 | 7.7 | 0.8 | 0.8 | 5.7 | 5.5 | 0.4 | 0.9 | -8.5 | 4.4 | 1.8 |
| -0.3 | 0.6 | 0.9 | -0.1 | 5.7 | 8.0 | 0.1 | 0.1 | 5.7 | 2.3 | 0.5 | -1.0 | -5.0 | 7.1 | 1.5 |
| -0.3 | 0.7 | 1.0 | -1.0 | 13.0 | 5.7 | 0.0 | 0.0 | 5.7 | 2.5 | 0.5 | -0.8 | -3.0 | 3.4 | 0.0 |
| -0.3 | 0.8 | 1.0 | -0.2 | 3.0 | 3.4 | 0.0 | 0.0 | 6.6 | 3.4 | 0.5 | -0.6 | -3.2 | 1.1 | 4.6 |
| -0.2 | -1.0 | -1.0 | -0.1 | 3.6 | 1.1 | 4.6 | 4.6 | 9.6 | 2.2 | 0.5 | 0.4 | -3.2 | 5.4 | 1.0 |
| -0.2 | -0.9 | -0.9 | -1.0 | 11.2 | 5.7 | 0.3 | 0.3 | 8.2 | 1.7 | 0.5 | 0.7 | -6.6 | 5.1 | 1.3 |
| -0.2 | -0.8 | -0.9 | -0.3 | 3.2 | 3.4 | 0.0 | 0.0 | 7.6 | 1.2 | 0.6 | -1.0 | -5.2 | 7.5 | 1.1 |
| -0.2 | -0.7 | -0.9 | -0.1 | 3.6 | 1.1 | 4.6 | 4.6 | 6.9 | 0.6 | 0.6 | -0.8 | -3.7 | 1.1 | 4.6 |
| -0.2 | -0.6 | -0.8 | -1.0 | 9.5 | 5.6 | 0.6 | 0.6 | 5.9 | 2.0 | 0.6 | 0.4 | -3.5 | 5.5 | 0.7 |
| -0.2 | -0.5 | -0.8 | -0.4 | 3.5 | 3.4 | 0.0 | 0.0 | 5.6 | 4.2 | 0.6 | 0.8 | -8.1 | 5.3 | 1.0 |
| -0.2 | -0.4 | -0.8 | -0.1 | 3.7 | 3.9 | 2.8 | 2.8 | 5.7 | 6.5 | 0.7 | -1.0 | -5.5 | 7.7 | 0.8 |

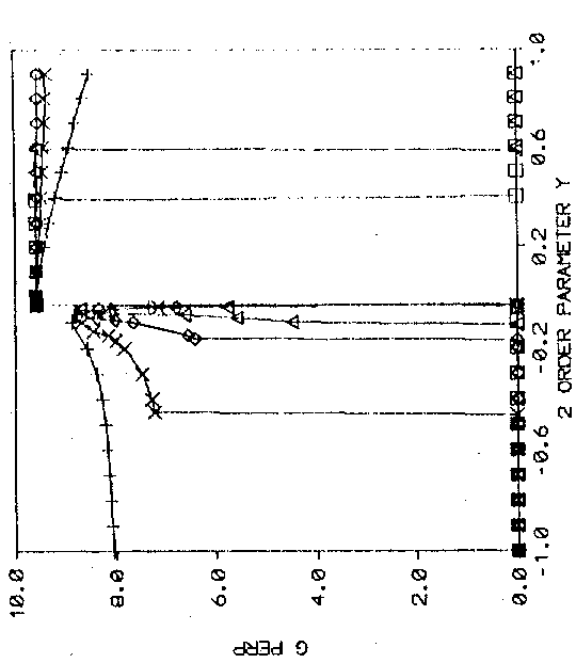
| | | | | | | | | | |
|-----|------|-----|------------------|-----------------------------|-----|------|------|------------------|-----------------------------|
| x | y | E | g ₁ ' | g ₁ ⁺ | x | y | E | g ₁ ' | g ₁ ⁺ |
| 0.1 | -0.1 | 6.2 | 7.7 | 0.8 | 0.7 | -0.9 | -1.8 | 1.1 | 1.6 |
| 0.1 | 0.0 | 7.0 | 8.0 | 0.0 | 0.7 | 0.3 | -2.5 | 5.6 | 0.7 |
| 0.1 | 0.1 | 6.5 | 7.8 | 0.6 | 0.7 | 0.8 | -8.5 | 5.5 | 0.4 |
| 0.1 | 0.2 | 6.2 | 7.5 | 1.2 | 0.8 | -1.0 | -6.2 | 1.1 | 4.6 |
| 0.1 | 0.3 | 5.9 | 7.0 | 1.6 | 0.8 | 0.3 | -2.7 | 5.7 | 0.3 |
| 0.1 | 0.4 | 5.8 | 6.5 | 1.9 | 0.9 | -1.0 | -7.6 | 1.1 | 4.6 |
| 0.1 | 0.5 | 5.6 | 6.0 | 2.1 | 0.9 | 0.2 | -2.8 | 3.4 | 0.0 |
| 0.1 | 0.6 | 5.6 | 5.6 | 2.3 | 0.9 | 0.3 | -3.0 | 5.7 | 0.1 |

Nd³⁺

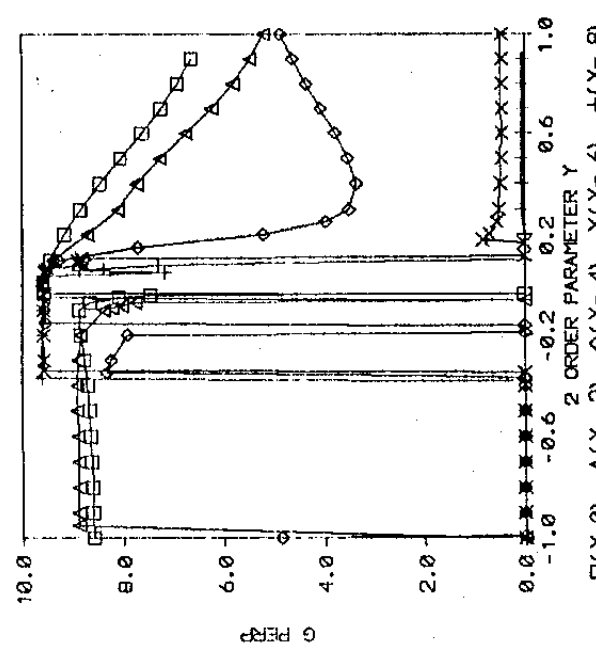
| | | | | | | | | | |
|------|------|------|------------------|-----------------------------|------|------|-------|------------------|-----------------------------|
| x | y | E | g ₁ ' | g ₁ ⁺ | x | y | E | g ₁ ' | g ₁ ⁺ |
| -1.0 | -1.0 | 18.0 | 6.6 | 0.0 | -0.9 | -0.3 | -5.7 | 3.3 | 1.1 |
| -1.0 | 0.1 | 4.0 | 5.1 | 3.7 | -0.9 | 0.2 | -1.1 | 3.6 | 0.6 |
| -0.9 | -1.0 | 17.0 | 0.7 | 3.7 | -0.9 | -0.1 | -2.5 | 3.6 | 0.2 |
| -0.9 | -0.9 | 14.9 | 6.6 | 0.0 | -0.9 | 0.0 | -1.0 | 0.7 | 3.7 |
| -0.9 | 0.2 | 5.4 | 5.1 | 0.4 | -0.8 | -0.9 | -17.4 | 0.1 | 2.9 |
| -0.9 | 0.4 | 8.7 | 5.0 | 0.8 | -0.8 | 0.7 | -15.7 | 0.1 | 2.9 |
| -0.9 | 0.6 | 12.1 | 4.7 | 1.2 | -0.8 | -0.7 | -12.1 | 0.9 | 2.7 |
| -0.9 | 0.8 | 15.6 | 4.5 | 1.5 | -0.8 | -0.6 | -10.4 | 1.4 | 2.5 |
| -0.8 | -1.0 | 16.0 | 0.7 | 3.7 | -0.8 | 0.5 | -7.8 | 2.7 | 1.9 |
| -0.8 | -0.8 | 12.3 | 6.5 | 0.0 | -0.8 | -0.3 | -5.5 | 3.1 | 1.4 |
| -0.8 | 0.2 | 4.7 | 4.9 | 0.9 | -0.8 | -0.2 | -4.0 | 3.5 | 0.9 |
| -0.8 | 0.3 | 6.2 | 4.5 | 1.4 | -0.8 | -0.2 | -4.0 | 3.5 | 0.9 |
| -0.8 | 0.4 | 7.7 | 4.0 | 2.0 | -0.8 | -0.1 | -2.6 | 2.2 | 0.7 |
| -0.8 | 0.5 | 9.2 | 3.3 | 2.4 | -0.8 | 0.0 | -4.0 | 0.7 | 3.7 |
| -0.8 | 0.6 | 10.8 | 2.6 | 2.7 | -0.7 | -1.0 | -16.7 | 1.2 | 2.6 |
| -0.8 | 0.7 | 12.4 | 1.9 | 2.8 | -0.7 | -0.8 | -13.4 | 1.6 | 2.5 |
| -0.8 | 0.8 | 14.1 | 1.4 | 2.9 | -0.7 | -0.6 | -10.1 | 2.1 | 2.3 |
| -0.8 | 0.9 | 15.7 | 0.9 | 2.9 | -0.7 | 0.5 | -8.6 | 2.4 | 2.1 |
| -0.7 | -1.0 | 15.0 | 0.7 | 3.7 | -0.7 | -0.4 | -7.0 | 3.0 | 1.5 |
| -0.7 | -0.7 | 10.1 | 6.4 | 0.0 | -0.7 | -0.3 | -5.4 | 3.4 | 1.1 |
| -0.7 | 0.2 | 4.2 | 4.4 | 1.6 | -0.7 | -0.2 | -3.9 | 3.4 | 1.1 |
| -0.7 | 0.3 | 5.5 | 3.3 | 2.4 | -0.7 | 0.1 | -2.7 | 2.2 | 0.0 |
| -0.7 | 0.4 | 6.9 | 2.0 | 2.8 | -0.7 | 0.0 | -4.0 | 0.7 | 3.7 |
| -0.7 | 0.5 | 8.4 | 0.9 | 2.9 | -0.6 | -1.0 | -16.2 | 1.8 | 2.4 |
| -0.7 | 0.6 | 10.1 | 0.1 | 2.9 | -0.6 | -0.7 | -11.5 | 2.1 | 2.2 |
| -0.7 | 0.8 | 13.4 | 0.7 | 3.7 | -0.6 | -0.5 | -8.1 | 2.5 | 1.5 |
| -0.6 | -1.0 | 14.0 | 0.7 | 3.7 | -0.6 | -0.3 | -5.3 | 3.0 | 1.2 |
| -0.6 | -0.7 | 8.8 | 6.3 | 0.0 | -0.6 | -0.2 | -3.8 | 3.3 | 1.2 |
| -0.6 | 0.2 | 3.7 | 3.6 | 2.2 | -0.6 | -0.1 | -2.8 | 2.2 | 0.0 |
| -0.6 | 0.3 | 5.0 | 1.6 | 2.9 | -0.6 | 0.0 | -4.0 | 0.7 | 3.7 |
| -0.6 | 0.4 | 6.5 | 0.2 | 2.9 | -0.5 | -1.0 | -15.8 | 2.1 | 2.3 |
| -0.6 | 0.5 | 8.0 | 0.6 | 2.8 | -0.5 | -0.6 | -9.7 | 2.4 | 2.0 |
| -0.6 | 0.6 | 9.6 | 1.0 | 2.7 | -0.5 | -0.4 | -6.7 | 2.7 | 1.8 |
| -0.6 | 0.8 | 12.9 | 1.5 | 2.5 | -0.5 | -0.2 | -3.7 | 3.2 | 1.3 |
| -0.5 | -1.0 | 13.0 | 0.7 | 3.7 | -0.5 | -0.1 | -2.9 | 2.2 | 0.0 |
| -0.5 | -0.6 | 7.3 | 6.2 | 0.0 | -0.5 | 0.0 | -4.0 | 0.7 | 3.7 |
| -0.5 | 0.3 | 4.7 | 6.6 | 0.0 | -0.4 | -1.0 | -15.3 | 2.2 | 2.2 |
| -0.5 | 0.4 | 6.2 | 6.6 | 0.0 | -0.4 | -0.5 | -8.0 | 2.6 | 1.9 |
| -0.5 | 0.5 | 7.7 | 1.3 | 2.6 | -0.4 | -0.3 | -5.1 | 2.9 | 1.6 |
| -0.5 | 0.7 | 10.9 | 1.8 | 2.4 | -0.4 | -0.1 | -3.0 | 2.2 | 0.0 |
| -0.5 | 0.7 | 12.4 | 1.3 | 2.4 | -0.4 | 0.0 | -4.0 | 0.7 | 3.7 |

| X | Y | E | g ₁ | X | Y | E | g ₁ | X | Y | E | g ₁ | X | Y | E | g ₁ |
|------|------|-------|----------------|-----|------|-------|----------------|-----|------|-------|----------------|-----|------|-------|----------------|
| 0.3 | -0.4 | 7.7 | 1.6 | 0.4 | -0.8 | -9.3 | 3.3 | 0.4 | -0.8 | -9.3 | 3.3 | 0.4 | -0.8 | -9.3 | 3.3 |
| 0.3 | -0.2 | 4.8 | 1.7 | 0.4 | -0.7 | -7.0 | 2.4 | 0.4 | -0.7 | -7.0 | 2.4 | 0.4 | -0.7 | -7.0 | 2.4 |
| 0.3 | -0.1 | 4.7 | 6.5 | 0.4 | -0.6 | -5.9 | 1.2 | 0.4 | -0.6 | -5.9 | 1.2 | 0.4 | -0.6 | -5.9 | 1.2 |
| 0.3 | 0.1 | 7.1 | 6.0 | 0.4 | -0.5 | -4.9 | 0.2 | 0.4 | -0.5 | -4.9 | 0.2 | 0.4 | -0.5 | -4.9 | 0.2 |
| 0.3 | 0.5 | 7.5 | 5.7 | 0.4 | -0.4 | -3.2 | 1.2 | 0.4 | -0.4 | -3.2 | 1.2 | 0.4 | -0.4 | -3.2 | 1.2 |
| 0.3 | 0.6 | 8.0 | 5.2 | 0.4 | -0.3 | -3.8 | 1.8 | 0.4 | -0.3 | -3.8 | 1.8 | 0.4 | -0.3 | -3.8 | 1.8 |
| 0.3 | 0.7 | 8.6 | 4.7 | 0.4 | -0.2 | -3.7 | 0.7 | 0.4 | -0.2 | -3.7 | 0.7 | 0.4 | -0.2 | -3.7 | 0.7 |
| 0.3 | 0.8 | 9.3 | 4.2 | 0.4 | 0.3 | -2.2 | 3.1 | 0.4 | 0.3 | -2.2 | 3.1 | 0.4 | 0.3 | -2.2 | 3.1 |
| 0.3 | 0.9 | 10.1 | 3.8 | 0.4 | 0.4 | -6.0 | 3.6 | 0.4 | 0.4 | -6.0 | 3.6 | 0.4 | 0.4 | -6.0 | 3.6 |
| 0.4 | -1.0 | 17.4 | 4.2 | 0.4 | 0.6 | -9.8 | 4.0 | 0.4 | 0.6 | -9.8 | 4.0 | 0.4 | 0.6 | -9.8 | 4.0 |
| 0.4 | -0.2 | 4.9 | 4.5 | 0.5 | -1.0 | -11.9 | 5.2 | 0.5 | -1.0 | -11.9 | 5.2 | 0.5 | -1.0 | -11.9 | 5.2 |
| 0.4 | -0.1 | 4.5 | 6.6 | 0.5 | -0.8 | -8.6 | 4.4 | 0.5 | -0.8 | -8.6 | 4.4 | 0.5 | -0.8 | -8.6 | 4.4 |
| 0.4 | 0.4 | 7.5 | 6.2 | 0.5 | -0.7 | -7.1 | 3.6 | 0.5 | -0.7 | -7.1 | 3.6 | 0.5 | -0.7 | -7.1 | 3.6 |
| 0.4 | 0.6 | 9.1 | 5.4 | 0.5 | -0.6 | -5.8 | 2.2 | 0.5 | -0.6 | -5.8 | 2.2 | 0.5 | -0.6 | -5.8 | 2.2 |
| 0.4 | 0.7 | 9.8 | 5.0 | 0.5 | -0.5 | -4.4 | 0.3 | 0.5 | -0.5 | -4.4 | 0.3 | 0.5 | -0.5 | -4.4 | 0.3 |
| 0.4 | 0.8 | 10.5 | 4.7 | 0.5 | 0.2 | -3.6 | 1.2 | 0.5 | 0.2 | -3.6 | 1.2 | 0.5 | 0.2 | -3.6 | 1.2 |
| 0.4 | 0.9 | 18.1 | 4.3 | 0.5 | 0.3 | -4.4 | 3.1 | 0.5 | 0.3 | -4.4 | 3.1 | 0.5 | 0.3 | -4.4 | 3.1 |
| 0.5 | -0.1 | 8.3 | 4.6 | 0.5 | 0.4 | -10.2 | 4.0 | 0.5 | 0.4 | -10.2 | 4.0 | 0.5 | 0.4 | -10.2 | 4.0 |
| 0.5 | -0.2 | 5.1 | 4.8 | 0.5 | 0.6 | -12.7 | 5.9 | 0.5 | 0.6 | -12.7 | 5.9 | 0.5 | 0.6 | -12.7 | 5.9 |
| 0.5 | -0.1 | 4.4 | 6.6 | 0.6 | -1.0 | -9.2 | 5.4 | 0.6 | -1.0 | -9.2 | 5.4 | 0.6 | -1.0 | -9.2 | 5.4 |
| 0.5 | 0.5 | 8.6 | 6.2 | 0.6 | -0.8 | -7.5 | 4.9 | 0.6 | -0.8 | -7.5 | 4.9 | 0.6 | -0.8 | -7.5 | 4.9 |
| 0.5 | 0.7 | 9.8 | 5.9 | 0.6 | -0.7 | -6.2 | 0.7 | 0.6 | -0.7 | -6.2 | 0.7 | 0.6 | -0.7 | -6.2 | 0.7 |
| 0.5 | 0.9 | 11.1 | 5.5 | 0.6 | 0.2 | -2.8 | 0.4 | 0.6 | 0.2 | -2.8 | 0.4 | 0.6 | 0.2 | -2.8 | 0.4 |
| 0.6 | -1.0 | 18.8 | 4.4 | 0.6 | 0.3 | -6.5 | 3.7 | 0.6 | 0.3 | -6.5 | 3.7 | 0.6 | 0.3 | -6.5 | 3.7 |
| 0.6 | -0.4 | 8.6 | 4.7 | 0.6 | 0.4 | -8.6 | 4.0 | 0.6 | 0.4 | -8.6 | 4.0 | 0.6 | 0.4 | -8.6 | 4.0 |
| 0.6 | -0.2 | 5.2 | 4.9 | 0.6 | 0.5 | -8.6 | 4.0 | 0.6 | 0.5 | -8.6 | 4.0 | 0.6 | 0.5 | -8.6 | 4.0 |
| 0.6 | -0.1 | 4.2 | 6.6 | 0.6 | 0.8 | -14.7 | 4.3 | 0.6 | 0.8 | -14.7 | 4.3 | 0.6 | 0.8 | -14.7 | 4.3 |
| 0.6 | 0.7 | 10.6 | 6.2 | 0.7 | -1.0 | -13.9 | 6.3 | 0.7 | -1.0 | -13.9 | 6.3 | 0.7 | -1.0 | -13.9 | 6.3 |
| 0.7 | -1.0 | 19.5 | 4.3 | 0.7 | -0.7 | -8.3 | 0.7 | 0.7 | -0.7 | -8.3 | 0.7 | 0.7 | -0.7 | -8.3 | 0.7 |
| 0.7 | -0.4 | 8.9 | 4.8 | 0.7 | 0.2 | -3.0 | 0.8 | 0.7 | 0.2 | -3.0 | 0.8 | 0.7 | 0.2 | -3.0 | 0.8 |
| 0.7 | -0.2 | 5.4 | 5.0 | 0.7 | 0.3 | -4.8 | 2.6 | 0.7 | 0.3 | -4.8 | 2.6 | 0.7 | 0.3 | -4.8 | 2.6 |
| 0.7 | -0.1 | 4.1 | 6.6 | 0.7 | 0.4 | -6.8 | 3.7 | 0.7 | 0.4 | -6.8 | 3.7 | 0.7 | 0.4 | -6.8 | 3.7 |
| 0.8 | -1.0 | 20.2 | 4.7 | 0.7 | 0.5 | -8.9 | 4.1 | 0.7 | 0.5 | -8.9 | 4.1 | 0.7 | 0.5 | -8.9 | 4.1 |
| 0.8 | -0.4 | 9.2 | 4.9 | 0.7 | 0.8 | -15.2 | 4.4 | 0.7 | 0.8 | -15.2 | 4.4 | 0.7 | 0.8 | -15.2 | 4.4 |
| 0.8 | -0.2 | 5.6 | 5.0 | 0.8 | -1.0 | -15.1 | 6.5 | 0.8 | -1.0 | -15.1 | 6.5 | 0.8 | -1.0 | -15.1 | 6.5 |
| 0.8 | -0.1 | 3.9 | 6.6 | 0.8 | -0.8 | -11.0 | 0.7 | 0.8 | -0.8 | -11.0 | 0.7 | 0.8 | -0.8 | -11.0 | 0.7 |
| 0.9 | -1.0 | 21.0 | 4.9 | 0.8 | 0.1 | -2.3 | 2.2 | 0.8 | 0.1 | -2.3 | 2.2 | 0.8 | 0.1 | -2.3 | 2.2 |
| 0.9 | -0.4 | 9.6 | 5.1 | 0.8 | 0.2 | -3.3 | 2.4 | 0.8 | 0.2 | -3.3 | 2.4 | 0.8 | 0.2 | -3.3 | 2.4 |
| 0.9 | -0.1 | 3.9 | 5.1 | 0.8 | 0.3 | -5.0 | 2.0 | 0.8 | 0.3 | -5.0 | 2.0 | 0.8 | 0.3 | -5.0 | 2.0 |
| 0.9 | 0.0 | 6.0 | 6.6 | 0.8 | 0.4 | -7.1 | 3.8 | 0.8 | 0.4 | -7.1 | 3.8 | 0.8 | 0.4 | -7.1 | 3.8 |
| -1.0 | -1.0 | -22.0 | 5.1 | 0.8 | 0.5 | -9.2 | 4.3 | 0.8 | 0.5 | -9.2 | 4.3 | 0.8 | 0.5 | -9.2 | 4.3 |
| -1.0 | -0.3 | -5.8 | 3.7 | 0.8 | 0.7 | -13.6 | 4.6 | 0.8 | 0.7 | -13.6 | 4.6 | 0.8 | 0.7 | -13.6 | 4.6 |
| -1.0 | 0.0 | -1.0 | 0.7 | 0.9 | -1.0 | -16.5 | 6.6 | 0.9 | -1.0 | -16.5 | 6.6 | 0.9 | -1.0 | -16.5 | 6.6 |
| -0.9 | -1.0 | -19.0 | 4.2 | 0.9 | -0.8 | -13.1 | 0.7 | 0.9 | -0.8 | -13.1 | 0.7 | 0.9 | -0.8 | -13.1 | 0.7 |
| -0.9 | -0.8 | -14.9 | 3.6 | 0.9 | 0.1 | -2.4 | 2.2 | 0.9 | 0.1 | -2.4 | 2.2 | 0.9 | 0.1 | -2.4 | 2.2 |
| -0.9 | -0.7 | -12.9 | 2.9 | 0.9 | 0.2 | -3.7 | 3.4 | 0.9 | 0.2 | -3.7 | 3.4 | 0.9 | 0.2 | -3.7 | 3.4 |
| -0.9 | -0.6 | -10.9 | 1.6 | 0.9 | 0.3 | -5.2 | 0.2 | 0.9 | 0.3 | -5.2 | 0.2 | 0.9 | 0.3 | -5.2 | 0.2 |
| -0.9 | -0.5 | -9.0 | 0.6 | 0.9 | 0.4 | -7.3 | 4.0 | 0.9 | 0.4 | -7.3 | 4.0 | 0.9 | 0.4 | -7.3 | 4.0 |
| -0.9 | -0.4 | -7.3 | 2.5 | 0.9 | 0.5 | -9.6 | 4.6 | 0.9 | 0.5 | -9.6 | 4.6 | 0.9 | 0.5 | -9.6 | 4.6 |
| -0.9 | -0.4 | -7.3 | 2.5 | 0.9 | 0.7 | -14.2 | 4.9 | 0.9 | 0.7 | -14.2 | 4.9 | 0.9 | 0.7 | -14.2 | 4.9 |

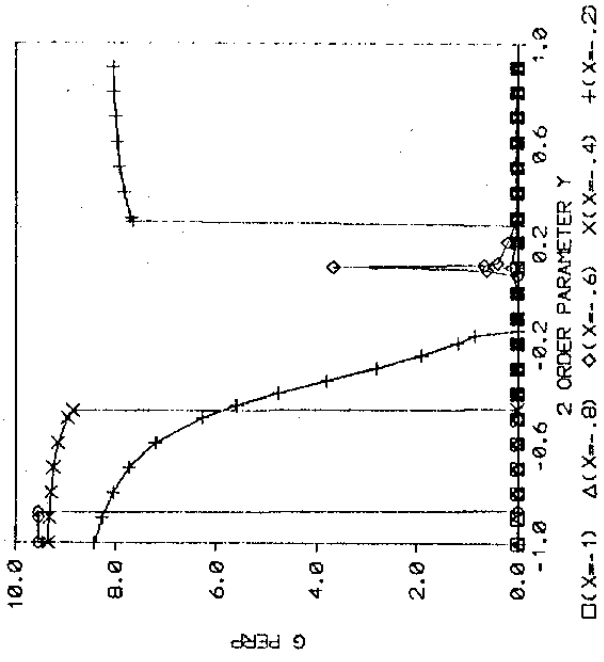
Er³⁺, W>O CaD



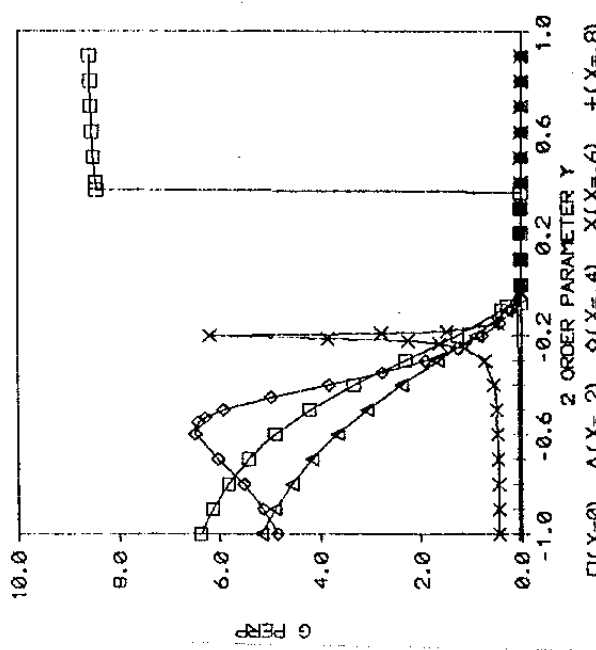
Er³⁺, W>O CbD



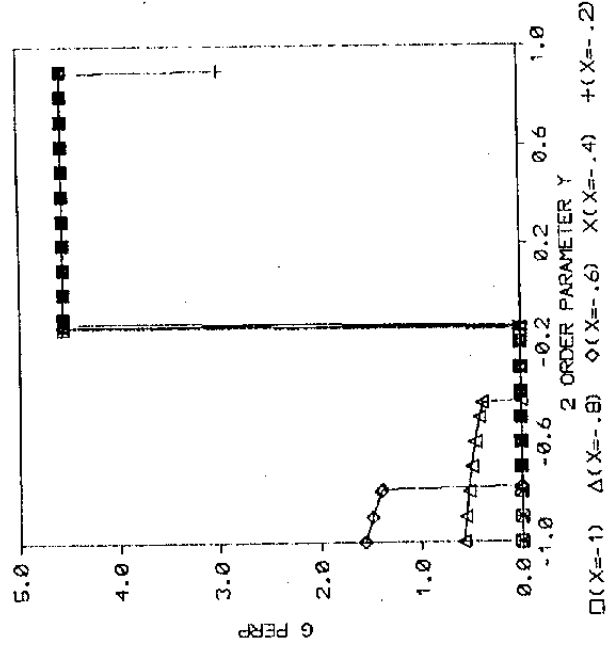
Er³⁺, W<O CaD



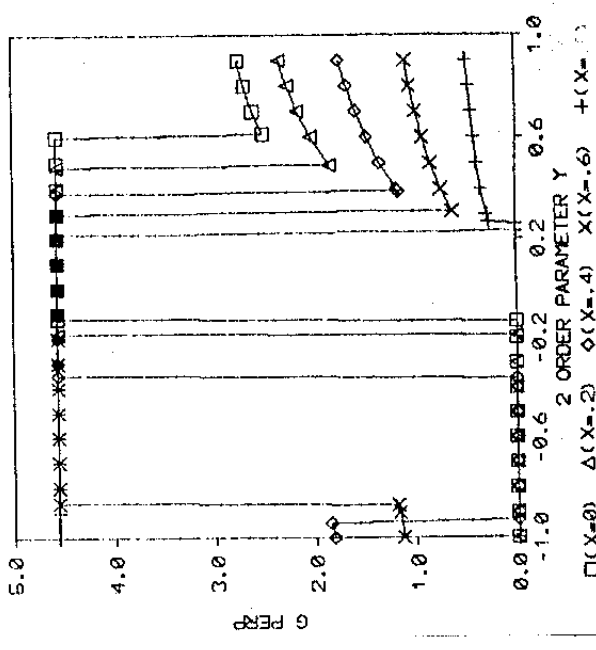
Er³⁺, W<O CbD



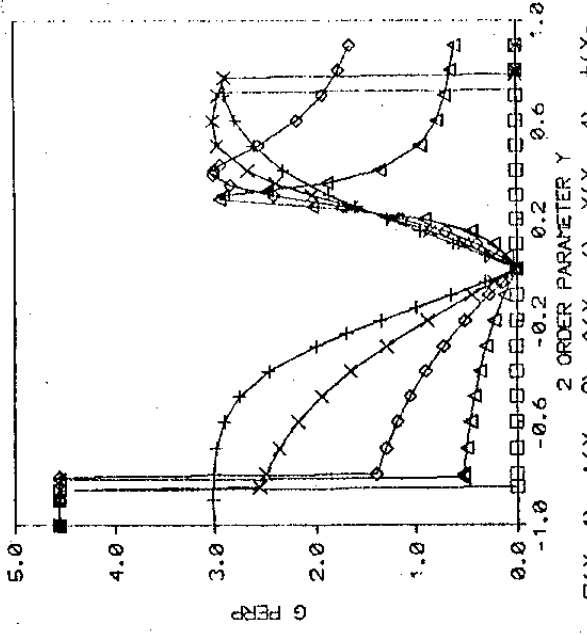
Yb³⁺, W>O CaD



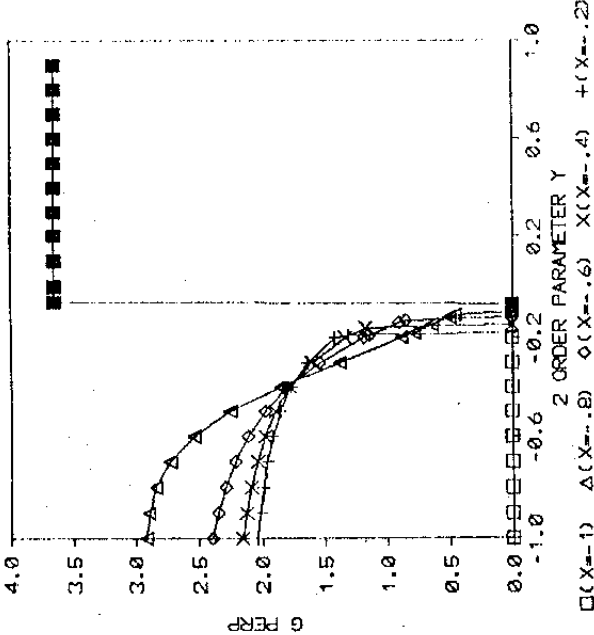
Yb³⁺, W>O CbD



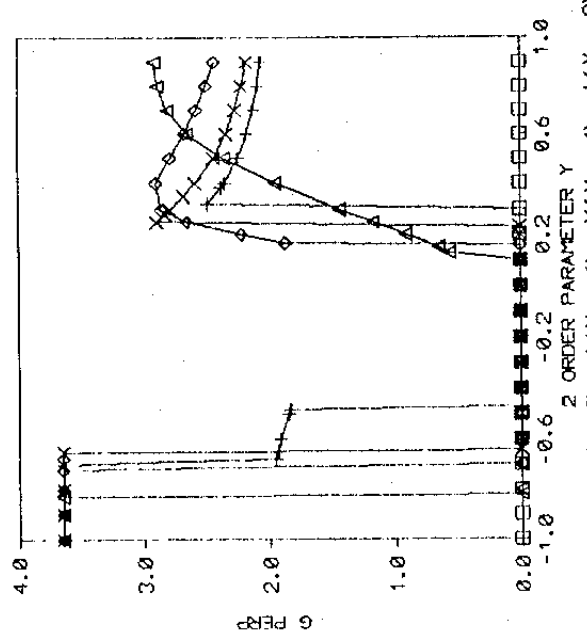
Yb^{3+} , WfO (Ca)



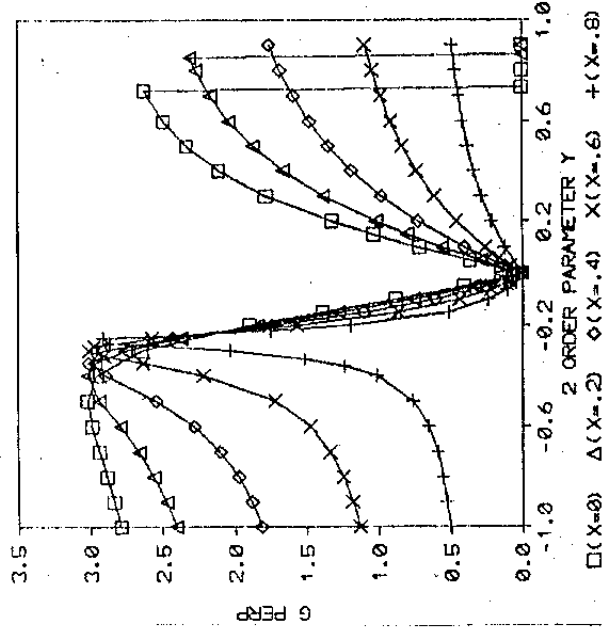
Nd^{3+} , WfO (Ca)



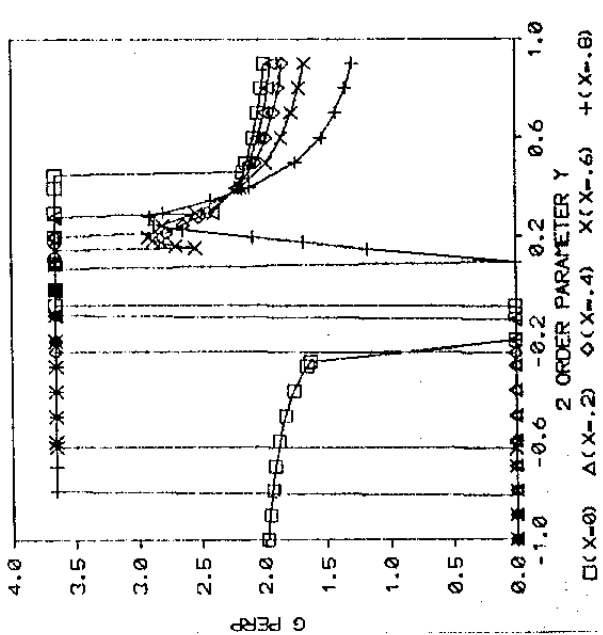
Nd^{3+} , WfO (Ca)



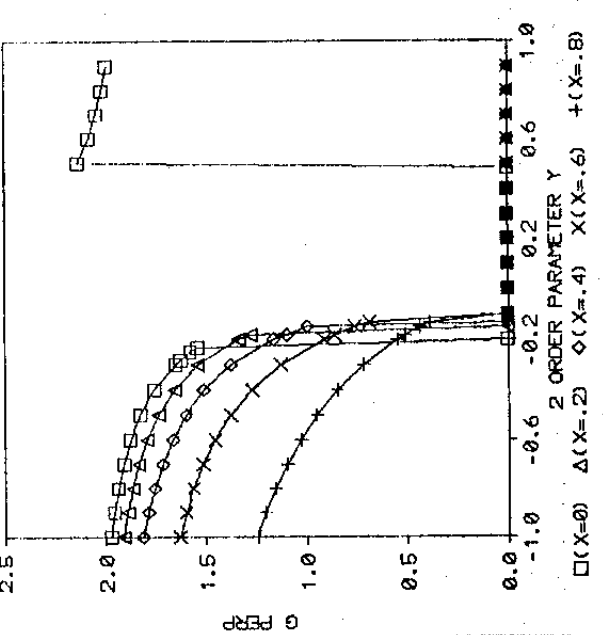
Yb^{3+} , WfO (Cb)



Nd^{3+} , WfO (Cb)



Nd^{3+} , WfO (Cb)



REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1)- K. N. R. Taylor
Contemp. Phys. 10, 5, 423 (1970).
- (2)- M. T. Hutchings
Sol. St. Phys. 16, 227 (1964).
- (3)- K. R. Lea, M. J. M. Leask, W. P. Wolf
J. Phys. Chem. Solids 23, 1381 (1962).
- (4)- K. W. H. Stevens
Proc. Phys. Soc. London A65, 209 (1952) e
Abragam and Bleaney em "Electron Paramagnetic Resonance of
Transition Ions", Clarendon Press - Oxford.
- (5)- E. Segal, W. E. Wallace
J. Sol. St. Chem. 2, 34 (1970).
- (6)- W. E. Wallace
"Rare Earth Intermetallics", Materials Science Series,
Academic Press, N. Y. and London (1973).
- (7)- B. Bleaney
Proc. Phys. Soc. (London) A63, 407 (1950)
Phil. Mag. 42, 441 (1951)
Proc. Phys. Soc. (London) A75, 621 (1970).
- (8)- H. Drulis, N. M. Suleimanov
Phys. Stat. Sol. (b) 95, 377 (1979).
- (9)- H. A. Buckmaster, Y. H. Shing
Phys. Stat. Solidi (a) 12, 325 (1972).
- (10)- M. Schlott, B. Elschner, M. Herrmann, W. Assmus
Z. Phys. B 72, 385 (1988).
- (11)- S. E. Barnes
Phys. Rev. B 9, 4789 (1974).
- (12)- T. Plefka
Phys. Stat. Solidi (b) 55, 129 (1973).
- (13)- W. D. Knight
Phys. Rev. 76, 1259 (1949).
- (14)- C. W. Townes, C. Herring, W. D. Knight
Phys. Rev. 77, 852 (1950).
- (15)- D. Davidov, K. Maki, R. Orbach, C. Rettori, E. P. Chock
Sol. St. Commun. 12, 621 (1973).

- (16)- J. Korrington
Phys. Rev. 16, 601 (1950).
- (17)- R. Orbach, H. J. Spencer
Phys. Lett. 26, 457 (1968).
- (18)- C. R. Burr, R. Orbach
Phys. Rev. Lett. 19, 1133 (1967).
Ph.D. Thesis, 1967 - University of California- Los Angeles
(USA).
- (19)- W. Gardner, J. Penfold, T. Smith, I. Harris
J. Phys. F: Metal Phys. 2, 133 (1972).
- (20)- J. Nagel, S. Hufner, M. Grunig
Sol. St. Commun. 8, 1279 (1973).
- (21)- K. H. Buschow, M. Bronha, K. J. van Daal, A. R. Miedema
"Valence Instabilities and Related Narrow-Band Phenomena" -
R. D. Parks, 125 (1977) - Plenum Press, N. Y.
- (22)- B. I. Min, H. J. F. Jansen, T. Oguchi, A. J. Freeman
J. Mag. Magn. Mat. 59, 277 (1986).
- (23)- G. E. Barberis, D. Davidov, C. Rettori, J. P. Donoso, I. Torriani,
F. C. G. Gandra
Phys. Rev. Lett. 45, 1966 (1980).
- (24)- Third International Conference on the Electronic Structure
of the Actinides, Grenoble, 1978.
- (25)- A. J. Freeman, D. D. Koelling (vol. 1, pag. 51)
J. B. Darby Jr, A. J. Freeman editors
"The Actinides: Electronic Structure and Related Properties"
(Academic Press, 1974).
- (26)- F. A. Wedgwood
J. Phys. C5 1, 2427 (1972).
- (27)- A. J. Freeman, J. P. Desclaux, G. H. Lander, J. Faber Jr.
Phys. Rev. B 13, 1168 (1976).
- (28)- G. R. Stewart, Z. Fisk, J. O. Willis, J. L. Smith
Phys. Rev. Lett. 52, 679 (1984).
- (29)- H. R. Ott, H. Rudigier, Z. Fisk, J. L. Smith
Phys. Rev. Lett. 50, 1595 (1983).
- (30)- F. Gandra, S. Schultz, S. B. Oseroff, Z. Fisk, J. L. Smith
Phys. Rev. Lett. 55, 2719 (1985).
- (31)- K. Andres, J. E. Graebner, H. R. Ott
Phys. Rev. Lett. 35, 1979 (1975).

- (32)- F. Steglich, J. Aarts, C. D. Bredl, W. Lieke, D. Meschede, W. Franz, J. Schafer
Phys. Rev. Lett. 43, 1892 (1979).
- (33)- Os valores de γ aqui apresentados são na verdade valores aproximados já que resultam da extrapolação da curva c/T versus T^2 em $T=0$.
- (34)- E. Bucher, J. P. Maita, G. W. Hull, R. C. Fulton, A. S. Cooper
Phys. Rev. B 11, 440 (1975).
- (35)- W. B. Pearson
"Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals"
(Pergamon Press, New York), 1958.
- (36)- G. R. Stewart
Reviews fo Modern Physics 56, 4 (1984).
- (37)- F. G. Gandra, M. J. Pontes, S. Schultz, S. B. Oseroff
Sol. St. Commun. 64, 859 (1987).
- (38)- C. Varma
Phys. Rev. Lett. 55, 2723 (1985).
- (39)- A. De Visser, J. C. P. Klaasse, M. Van Sprang, J. J. M. Franse, A. Menovsky, T. T. M. Palstra, A. J. Dirkmaat
Phys. Lett. 113A, 9, 489 (1986).
- (40)- T. Gambke, E. Elschner, L. Hirst
Phys. Rev. Lett. 40, 1290 (1978).
- (41)- H. Schaeffer, B. Elschner
Z. Phys. B-Cond. Matter 53, 109 (1983).
- (42)- T. W. Hijmans, S. Taleb, W. G. Clark, Z. Fisk, J. L. Smith, H. R. Ott
Sol. St. Commun. 60, 343 (1986).
- (43)- E. Simanek, K. Sasahara
J. Low Temp. Phys. 66, 249 (1987).
- (44)- D. L. Cox
Phys. Rev. B 35, 6504 (1987).
- (45)- Philip R. Bevington
"Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences" (1969), McGraw-Hill.
- (46)- J. Bloch, D. Davidov, D. Dokter, I. Felner, D. Shaltiel
J. Phys. F 8, 1805 (1978).
- (47)- F. G. Gandra, M. J. Pontes
a ser publicado no Journal of Magnetism and Magnetic Materials 76&77 (1988).