

Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP
Instituto de Física "Gleb Wataghin" - IFGW
Departamento de Física Aplicada
Grupo de Preparação e Caracterização de Materiais - GPCM

Estudo das propriedades magnéticas dos compostos R-Pnictides, R=Nd, Yb.

Edison Jesús Ramírez Plaza

Orientador: Prof. Dr. Sergio Gama

Tese de Doutorado apresentada à comissão de Pós Graduação do Instituto de Física "Gleb Wataghin" da Universidade Estadual de Campinas, como requisito para a obtenção do Título de Doutor em Física.

Campinas, Julho de 2002

São Paulo - Brasil

Este exemplar corresponde à versão final da tese de doutorado defendida pelo aluno Edison Jesús Ramírez Plaza e aprovada pela comissão julgadora.

Campinas, 22 de julho de 2002

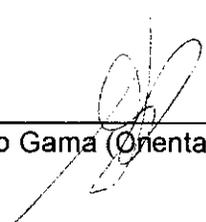
UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

BIBLIOTECA IFGW
UNICAMP

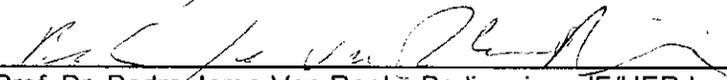
 UNICAMP	Pós	Instituto de Física Gleb Wataghin	C.P. 6165 CEP: 13083-970 Tel. (19) 788-5305 e-mail: secpos@ifl.unicamp.br
--	------------	--	--

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE EDÍSON JESÚS RAMÍREZ PLAZA – RA 925771 APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA “GLEB WATAGHIN”, DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 14/03/2002.

COMISSÃO JULGADORA:



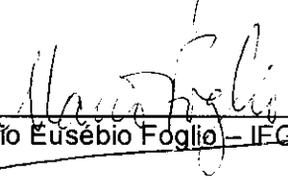
 Prof. Dr. Sergio Gama (Orientador do Candidato) – IFGW/UNICAMP



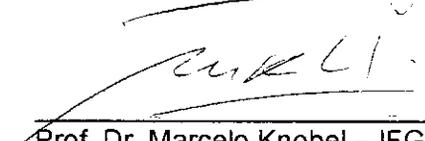
 Prof. Dr. Pedro Jorge Von Ranké Perlingeiro – IF/UERJ



 Prof. Dr. José Antonio Eiras – DF/UFSCar



 Prof. Dr. Mario Eusebio Foglio – IFGW/UNICAMP



 Prof. Dr. Marcelo Knobel – IFGW/UNICAMP

Resumo

Nos últimos anos tem surgido grande interesse da comunidade científica para entender os mecanismos físicos microscópicos que governam os efeitos magnetocalóricos, principalmente em compostos intermetálicos contendo terras raras (R). Em particular, tem-se estudado compostos do tipo RX com X = N, P, As, Sb e Bi, pois eles formam estruturas com alta simetria, facilitando a interpretação das observações experimentais.

No presente trabalho são estudadas as propriedades magnéticas dos compostos RX, com R = Nd e Yb, dando ênfase na identificação da contribuição quadrupolar na região paramagnética.

Para atingir nosso objetivo foram realizados programas computacionais tanto em Mathematica como em Fortran. O modelo de Hamiltoniano usado incorpora o campo cristalino, o termo quadrupolar e o campo molecular, incluindo o campo dinâmico. Foram realizados cálculos da variação da magnetização com a temperatura e o campo aplicado, da susceptibilidade, assim como da entropia magnética.

Amostras policristalinas dos compostos RX foram preparadas e caracterizadas por nosso grupo. A análise dos resultados de medidas magnéticas mostram a contribuição quadrupolar e pelo confronto com os cálculos computacionais, são obtidos os parâmetros do campo molecular e quadrupolar. Suficientes evidências são apresentadas para reforçar os resultados obtidos.

O entendimento da contribuição quadrupolar nestes compostos é o ponto central do presente estudo. O modelo desenvolvido pode ser utilizado para melhorar as previsões teóricas nos estudos do efeito magnetocalórico.

Palavras chave

Efeito Magnetocalórico, Momentos Quadripolares, Antiferromagnetismo, Terras Raras, Pnictides.

ABSTRACT

In the last years great interest from the scientific community has arisen for understand the microscopic physical mechanisms that govern the magnetocaloric effects, mainly in intermetallic compounds containing rare earths (R). In particular, ones have studied RX compounds with X = N, P, As, Sb and Bi, because they form structures with high symmetry, facilitating the interpretation of the experimental observations.

In the present work are studied the magnetic properties of the RX compounds, with R = Nd and Yb, with emphasis in the identification of the quadrupolar contribution in the paramagnetic region.

To reach our goals were developed computational algorithms in Mathematica and Fortran software. The model of Hamiltonian used incorporates the crystalline, quadrupolar and molecular field terms, including the dynamic field. Calculations were carried out of the magnetization variation with temperature and applied field, of the susceptibility, as well as of the magnetic entropy.

Polycrystalline samples of the RX compounds were prepared and characterized by our group. Analysis of the magnetic measurements results show the quadrupolar contribution and from the confront with the calculations results the parameters of the molecular and quadrupolar field are obtained. Sufficient evidences are presented for reinforce the conclusions.

The understanding of the quadrupolar contribution in these compounds is the main point of the present study. The developed model can be used to improve the theoretical calculations in magnetocaloric effect studies.

Keywords

Magnetocaloric Effect, Quadrupole Moments, Antiferromagnetism, Rare Earths, Pnictides.

Aos meus pais
Pedro C. Ramirez Cruzado
Melba A. Plaza Gleny

Agradecimentos

“Gracias Señor por permitirme llegar hasta aquí...”

Ao Professor Dr. Sergio Gama, pela orientação.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

Ao pessoal da Secretaria de Pós-Graduação do Instituto de Física “Gleb Wataghin” da UNICAMP.

A todo o pessoal do GPCM e LMBT - IFGW, pelo apoio para a realização do presente trabalho.

Às pessoas anônimas apenas nesta folha, como professores, técnicos, colegas, parentes e amigos.

Agradecimento especial para o Eng. Luis Alberto Plaza e o Dr. Juan Carlos Paredes Campoy.

Conteúdo

	Conteúdo	1
	Introdução	3
1.	Campo cristalino e operadores O_l^m	5
1.1	Introdução	5
1.2	Distribuição de carga	5
1.3	Expansão de potencial cristalino	6
1.4	Introdução dos operadores de Stevens	8
1.5	Aplicação para o caso dos compostos RX	12
1.5.1	Transferencia de carga	12
1.5.2	Expansão e distorção da rede	15
1.5.3	Parâmetros do campo cristalino	17
1.5.4	Níveis de energia	18
1.6	O operador O_2^0 e multipolos	20
1.6.1	Multipolos	20
	Bibliografia	22
2.	Estabelecimento do Hamiltoniano	23
2.1	Introdução	23
2.1.1	Momento localizado	23
2.1.2	Comportamento eletrônico	25
2.2	Interações principais	27
2.2.1	O termo Zeeman	30
2.2.2	O termo de troca	31
2.2.3	O termo quadrupolar	34
2.3	Multipletos excitados	36
2.3.1	Origem	36
2.3.2	Inclusão de multipletos excitados no CEF	37
2.4	Cálculo	39
2.4.1	Cálculo dos momentos	39

2.4.2	Cálculo da susceptibilidade	40
2.4.3	Cálculo da entropia	40
2.5	O efeito magnetocalórico	41
2.5.1	Introdução	41
2.5.2	Cálculo do efeito magnetocalorico	42
	Bibliografia	45
3.	Informação sobre os compostos RX	46
3.1	Introdução	46
3.2	Evolução de modelos na região antiferromagnética	46
3.3	Informação experimental	47
	Bibliografia	52
4.	Parte experimental	53
4.1	Introdução	53
4.2	Preparação das amostras	54
4.3	Caracterização das amostras	55
4.4	Medidas magnéticas	57
	Bibliografia	60
5.	Resultados	61
5.1	Introdução	61
5.2	Cálculos preliminares	62
5.3	NdP	66
5.4	NdSb	72
5.5	NdAs	79
5.6	YbAs	81
5.6.1	Entropia magnética experimental	84
5.6.1	A inclusão do termo Kondo	97
5.7	YbN, YbP, NdSb	100
	Bibliografia	108
	Conclusões e Trabalhos Futuros	109
	Apêndice	112

INTRODUÇÃO

Os compostos monopnictides RX são aqueles formados na estequiometria 1:1 com átomos de terras raras R , ligados com os átomos da coluna V-A da tabela periódica (pnictides: N, P, As, Sb e Bi).

O estudo das propriedades magnéticas dos compostos RX tem sido objeto de estudo durante um longo tempo devido principalmente ao comportamento anômalo de algumas grandezas físicas associadas ao sólido. Apesar dos íons das terras raras terem propriedades químicas semelhantes, pela configuração externa $5s^25p^6$, comportamentos diferentes devido à presença de elétrons $4f$ altamente correlacionados são observados.

Podemos relacionar os diferentes comportamentos com o caráter localizado dos elétrons $4f$ da terra rara. Assim, um incremento no tamanho dos ânions se traduz em um incremento na separação dos íons contendo os estados $4f$, de maneira que estes estados resultam mais localizados. Por outro lado, os efeitos derivados da hibridização com os estados p do ânion devem ser considerados, enquanto que a contribuição destes ao momento magnético do sistema é nula ou desprezível.

Devido ao caráter essencialmente localizado dos estados $4f$, ainda nos ambientes metálicos RX , é assumida a integridade das propriedades atômicas da terra rara em primeira aproximação. Com isto, um ponto de partida são os estados derivados da interação spin-órbita em R , os multipletos de momento angular definido, J . Além disso, como os compostos em estudo apresentam a estrutura simples do $NaCl$, a inclusão dos termos CEF, troca, quadrupolar, etc, no esquema computacional, é facilitado, assim como sua interpretação.

No que respeita ao momento magnético total de um sistema RX a $T = 0$, M_0 , o momento angular total contribui com uma quantidade proporcional ao seu valor para os íons localizados R^{3+} . No sólido, porém, o estado associado é dividido pela ação do CEF, cuja origem é estabelecida nos ânions principalmente. O resultado é uma redução de M_0 , sendo possível ainda uma importante diminuição quando o íon está sujeito a outras interações como por exemplo com elétrons itinerantes.

Sendo o interesse atual do nosso grupo (GPCM – Grupo de Preparação e Caracterização de Materiais) o estudo experimental e teórico de materiais magnetocalóricos, a presente tese tem como finalidade determinar a validade do modelo teórico proposto que tenta descrever este fenômeno a partir das interações CEF, troca, quadrupolar ou outras.

Em princípio tratamos aqui com materiais que apresentam ordenamento antiferromagnético. Do confronto com os resultados experimentais para os diferentes compostos tentamos obter os parâmetros CEF, troca ou quadrupolar do modelo teórico. São determinadas as condições de validade do modelo e sugeridas as modificações que deverão ser realizadas para obter concordância com os resultados experimentais.

Como as amostras atuais são policristalinas é demandado considerável tempo para conseguir ajustar as curvas experimentais. Isto, porque os programas desenvolvidos calculam as propriedades físicas de interesse ao longo de direções predeterminadas. Com a preparação de amostras monocristalinas o ajuste poderá ser melhorado notoriamente, mas principalmente, poderão ser estudados efeitos magnetoelásticos, susceptibilidades magnéticas e quadrupolares de alta ordem, etc..

Estudar as interações responsáveis pelo comportamento magnético dos sistemas RX e principalmente a exploração da interação quadrupolar na região paramagnética são os objetivos do presente estudo.

Com isto em mente, no capítulo 1 é examinado com algum detalhe o campo cristalino. A implementação do Hamiltoniano para os ions R^{3+} é descrito no capítulo 2. No capítulo 3 são mostradas informações experimentais, assim como resultados relevantes ao presente estudo, existentes na literatura. No capítulo 4 é descrito a preparação das amostras e sua caracterização. O capítulo 5 contém a contribuição do presente estudo.

Uma discussão e conclusões do estudo são apresentadas nos capítulos finais.

Capítulo 1

Campo cristalino e operadores \hat{O}_l^m

1.1 Introdução

Consideremos que os sistemas RX têm momentos magnéticos bem localizados nos íons da terra rara (cátion). Nosso interesse aqui é o efeito causado pelo campo elétrico cristalino, CEF, nos estados dos mencionados momentos. Tal campo é estabelecido pela vizinhança do cátion contendo o momento local e age sobre a parte orbital da sua função de onda. Dada a simetria cúbica (tipo NaCl) a origem do CEF encontra-se principalmente nos ânions pnictogênicos devido a que são os primeiros vizinhos e, com pouca contribuição, nos cátions posicionados como segundos vizinhos.

O CEF é a principal contribuição que determina a divisão dos níveis de energia do multipletto base dos cátions nestes compostos, sendo que os multipletos, em conjunto, têm sua origem na interação spin-órbita (L-S). Por tanto, tratamos aqui dos aspectos sobre a determinação e cálculo do CEF, sobre a valência dos íons e as suas eletronegatividades.

Também é introduzido neste capítulo o efeito da expansão da rede cristalina e, finalmente uma breve descrição dos momentos multipolares, principalmente do termo quadrupolar.

1.2 Distribuição de carga

Os íons livres da terra rara são caracterizados por uma incompleta camada $4f$ com acoplamento Russell-Saunders entre seus elétrons. Então para os i elétrons nesta camada: $S = \sum s_i$, $L = \sum l_i$. Estas adições são feitas de acordo com as regras de Hund e é o momento angular total $J = L+S$ que caracteriza a camada incompleta $4f$. A adição de L e S é determinada pelo acoplamento spin-órbita o que implica que L e S são antiparalelos para uma camada incompleta em mais da

metade e paralelos para uma camada incompleta em menos da metade (vide tabela 2.1). O momento magnético efetivo do íon será dado então por gJ magnetons de Bohr, com g o fator de Landé.

Por outro lado, os elétrons magnéticos $4f$ sendo blindados pelas camadas $5s^25p^6$ são pouco afetados pela distribuição de carga dos íons vizinhos quando formam parte do sólido. O efeito Stark neste caso é da ordem de 10^2 cm^{-1} (inferior, em uma ordem de grandeza, à energia spin-órbita).

As $2J+1$ autofunções do estado base são degeneradas e o CEF conduz a um levantamento desta degenerescência. Em conseqüência, o valor do momento angular total, J , é influenciado, e portanto, também o valor do momento magnético do íon.

O efeito do CEF pode ser medido experimentalmente por diversas técnicas como dispersão inelástica de nêutrons, espectroscopia óptica, etc.

1.3 Expansão do potencial cristalino

A distribuição de carga dos íons vizinhos (ânions, chamados *ligandos*) têm seus efeitos computados com auxílio da LFT (Ligand Field Theory).

Se não há superposição entre as funções de onda $4f$ e a distribuição de carga dos ânions vizinhos, então podemos tratar estes ânions como cargas pontuais e o problema pode ser manipulado pela CFT (Crystal Field Theory). A vantagem de se usar cargas pontuais é que $V(r)$ satisfaz a equação de Laplace de maneira que pode ser expandida usando harmônicos esféricos.

Uma expressão bem familiar para o cálculo do potencial V , nas proximidades do centro de uma distribuição de N íons com cargas q_i nas posições R_i , é: $V = \sum_{i=1}^N \frac{q_i}{R_i}$. Se o centro da distribuição

é o ponto de referência teremos: $V(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \frac{q_i}{R_i} \left[1 + \left(\frac{r}{R_i} \right)^2 - \frac{2r}{R_i} \cos \gamma_i \right]^{-1/2}$, com γ_i o ângulo entre \vec{R}_i

e \vec{r} . Agora, se a contribuição de cada íon é descrita com referência ao mesmo eixo z (simetria

azimutal), então: $V(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \frac{q_i}{R_i} \sum_{l=0}^{\infty} \left(\frac{r}{R_i} \right)^l P_l(\cos \gamma_i)$ (P_l são os polinômios de Legendre).

O potencial do campo cristalino, $V(\vec{r})$, para uma distribuição de N íons ligandos, considerando variações azimutais, e $|\vec{r}| < |\vec{R}|$ é: $V(\vec{r}) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \tilde{A}_l^m r^l Y_l^m(\theta, \phi)$ com

Se cada um dos N íons contém n elétrons, teremos o Hamiltoniano CEF:

$$H_{CEF} = \sum_{i=1}^n \left(\sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \tilde{A}_l^m r_i^l Y_l^m(\theta_i, \phi_i) \right), \text{ com } \tilde{A}_l^m = e \frac{4\pi}{2l+1} \sum_{k=1}^N \frac{(Z_k e) Y_l^{*m}(\theta_k, \phi_k)}{R_k^{l+1}}$$
 em que são considerados

íons de carga $Z_k e$ nas posições R_k .

Com a introdução de harmônicos tesserais, Z_l^m , H_{CEF} pode ser escrito [2]:

$$H_{CEF} = \sum_{i=1}^n \left(\sum_{l=2}^{2l'} \sum_{m=0}^l \tilde{A}_l^m r_i^l Z_l^m(\theta_i, \phi_i) \right) \quad (1.1)$$

com $\tilde{A}_l^m = Z_k e^2 \frac{4\pi}{2l+1} \sum_{k=1}^N \frac{Z_l^m(\theta_k, \phi_k)}{R_k^{l+1}}$ em que, por exemplo, havendo um centro de inversão, não

haverá harmônicos com l ímpar, e em que a regra de seleção $l \leq 2l'$ reduz consideravelmente o número de parâmetros necessários para a descrição do potencial cristalino ($l' = 3$ para elétrons f).

A soma na expansão (1.1) é limitada então a $l \leq 2l'$ desde que multipolos mais altos não podem causar transições entre estados eletrônicos $l = 3$. Ainda quando aquela expansão é a mais usual, é encontrada na literatura, a expansão em polinômios homogêneos de grau l (sem considerar a normalização destes), sendo cada um combinação de harmônicos esféricos: $P_l^m \propto r^l (Y_l^m + Y_l^{*m})$.

Assim, quando a simetria é tal que os \tilde{A}_l^m da expansão (1.1) são reais, teremos:

$$V = \sum_{l,m>0} \bar{A}_l^m P_l^m(x, y, z)$$

Alguns P_l^m são os seguintes [1]:

$$\begin{aligned} P_2^0 &= 3z^2 - r^2 \\ P_4^0 &= 35z^4 - 30r^2 z^2 + 3r^4 \\ P_4^2 &= (7z^2 - r^2)(x^2 - y^2) \\ P_6^0 &= 231z^6 - 315z^4 r^2 + 105r^4 z^2 - 5r^6 \end{aligned}$$

\bar{A}_l^m e \tilde{A}_l^m tem uma relação numérica simples [2], por exemplo:

$$\begin{aligned}\bar{A}_2^0 &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{\sqrt{5}}{\sqrt{8}} \tilde{A}_2^0 \\ \bar{A}_4^0 &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{3\sqrt{2}}{16} \tilde{A}_4^0 \\ \bar{A}_6^4 &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{3\sqrt{13 \times 38}}{32} \tilde{A}_6^4\end{aligned}$$

1.4 Introdução dos operadores de Stevens

Para a descrição do CEF, quando unicamente é considerado o multipletto base do íon estudado na matriz que fornece o campo, a técnica do operador equivalente de Stevens é empregada [6] e os elementos de matriz do CEF na representação do momento $|J, J_z\rangle$ serão da forma: $H_{CEF} = \sum_{n,m} B_n^m O_n^m$, ou:

$$H_{CEF} = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=0}^l A_l^m \Theta_l \langle r^l \rangle O_l^m \quad \left\{ \begin{array}{l} \Theta_l : \text{fatores de Stevens: } \alpha_l, \beta_l, \gamma_l \text{ para } l=2,4,6. \\ \langle r^l \rangle : \text{valor esperado da } l\text{-potência de } R_{l'm}. \\ O_l^m : \text{operador equivalente de Stevens de ordem } l. \\ A_l^m : \text{são os parâmetros do CEF de ordem } l. \end{array} \right.$$

(se uma matriz de CEF mais completa é requerida, multipletos excitados devem ser considerados, para isso, a técnica do operador tensorial [3] é usada. Na seção 2.3.2 é dada uma breve descrição.)

em que $\langle r^l \rangle = \int |R_{l'm}(r)|^2 r^l dr$, e $R_{l'm}$ é a parte radial da função de onda da subcamada $4f$. Estes A_l^m

diferem dos \tilde{A}_l^m por fatores numéricos, sendo a relação: $A_l^m = \frac{2l+1}{4\pi} S_l^m \tilde{A}_l^m$, com

$$(S_l^m)^2 = \frac{4\pi}{2l+1} (Q_l^m)^2, \text{ em que, por exemplo:}$$

$$S_2^0 = \frac{\sqrt{\pi}}{5}, S_4^0 = \frac{\sqrt{\pi}}{12}, S_6^0 = \frac{1}{8} \sqrt{\frac{\pi}{13}}, \text{ etc.} \quad (1.2)$$

$(Q_l^m)^2$ é dado na tabela 1.1 [2] para alguns valores de l (l par, $0 \leq m \leq l$):

	<i>m</i>						
	0	1	2	3	4	5	6
2	2^{-2}	3	3×2^{-2}				
<i>l</i> = 4	2^{-6}	5×2^{-3}	5×2^{-4}	35×2^{-3}	35×2^{-6}		
6	2^{-8}	21×2^{-6}	105×2^{-9}	105×2^{-7}	63×2^{-8}	693×2^{-7}	231×2^{-9}

TABELA 1.1

Podemos escrever em forma reduzida:

$$H = \sum_{l,m} B_l^m O_l^m, \text{ com } B_l^m = A_l^m \langle r^l \rangle \Theta_l.$$

Até aqui não tomamos em conta o efeito da polarização da nuvem eletrônica, do íon R por exemplo, a qual modifica o campo eletrostático efetivo sobre os elétrons das camadas interiores. Este efeito pode ser introduzido de uma maneira semi-fenomenológica escrevendo: $B_l^m = (1 - \sigma_l) A_l^m \langle r^l \rangle \Theta_l$, com σ_l o fator de blindagem de Sternheimer [4].

Para R^{3+} , nos compostos RX, σ_2 pode ser da ordem de 0.5-1, reduzindo drasticamente os coeficientes quadrupolares B_2^m na expansão do potencial. σ_4 e σ_6 são da ordem de 0.1 e -0.04 respectivamente [4][5].

Temos até aqui estabelecido o potencial como:

$$V = \sum_{l,m>0} \bar{A}_l^m P_l^m(x,y,z) = \sum V_l^m. \text{ Este potencial pode ser expresso como função de } x,y,z,r \text{ ou}$$

$r, \text{sen } \theta, \text{cos } \theta, \text{sen } \phi, \text{cos } \phi$, os quais, a sua vez podem ser expressos como função das componentes do tensor momento cinético irreduzível $J_K : J_K^q$. Assim temos:

$$q = 1 \rightarrow x = cJ_x, y = cJ_y, z = cJ_z$$

$$q = 2 \rightarrow z^2 = c' J_z^2, r^2 = c' J(J+1), xy = \frac{c'}{2} (J_x J_y + J_y J_x), \text{ etc. com } c \text{ e } c' \text{ constantes.}$$

Estes operadores $J_\alpha (J_x, J_y, J_z, J^2)$, assim como $J_\pm = J_x \pm iJ_y$) agem sobre a camada 4f como um todo e não sobre um particular elétron 4f.

Então: $V_2^0 = \sum \frac{3z^2 - r^2}{r^2}$ na representação x, y, z, r , de maneira que temos em geral [6]:

$$V_2^0 \rightarrow \sum_{\text{eletrons}} (3z^2 - r^2) = \alpha \cdot \langle r^2 \rangle \cdot [3J_z^2 - J(J+1)] = \alpha \cdot \langle r^2 \rangle \cdot O_2^0, \text{ e similarmente:}$$

$$V_4^0 \rightarrow \sum_{\text{eletrons}} (35z^4 - 30r^2z^2 + 3r^4) = \beta \cdot \langle r^4 \rangle \cdot O_4^0,$$

$$V_6^0 \rightarrow \sum_{\text{eletrons}} (231z^6 - 315r^2z^4 + 105r^2z^4 - 5r^6) = \gamma \cdot \langle r^6 \rangle \cdot O_6^0,$$

$$V_6^6 \rightarrow \sum_{\text{eletrons}} (x^6 - 15x^4y^2 + 15x^2y^4 - y^6) = \gamma \cdot \langle r^6 \rangle \cdot \frac{1}{2}(J_+^6 + J_-^6) = \gamma \cdot \langle r^6 \rangle \cdot O_6^6.$$

Na tabela 1.2 reproduzimos os parâmetros usados no cálculo do CEF (estado fundamental do íon) [7]. Os valores de α_2 permitem calcular o momento quadrupolar.

Íon	$4f^n$	$2S+1L_J$	g_J	α_2	α_4	α_6
Ce ³⁺	f ¹	² F _{5/2}	6/7	$-\frac{2}{5 \cdot 7}$	$\frac{2}{3^2 \cdot 5 \cdot 7}$	0
Pr ³⁺	f ²	³ H ₄	4/5	$-\frac{2^2 \cdot 13}{3^2 \cdot 5^2 \cdot 11}$	$-\frac{2^2}{3^2 \cdot 5 \cdot 11^2}$	$\frac{2^2 \cdot 17}{3^4 \cdot 5 \cdot 7 \cdot 11^2 \cdot 13}$
Nd ³⁺	f ³	⁴ I _{9/2}	8/11	$-\frac{7}{3^2 \cdot 11^2}$	$-\frac{2^2 \cdot 17}{3^3 \cdot 11^3 \cdot 13}$	$-\frac{5 \cdot 17 \cdot 19}{3^3 \cdot 7 \cdot 11^3 \cdot 13^2}$
Pm ³⁺	f ⁴	⁵ I ₄	3/5	$\frac{2 \cdot 7}{3 \cdot 5 \cdot 11^2}$	$\frac{2^3 \cdot 7 \cdot 17}{3^3 \cdot 5 \cdot 11^3 \cdot 13}$	$-\frac{2^3 \cdot 17 \cdot 19}{3^3 \cdot 7 \cdot 11^3 \cdot 13^2}$
Sm ³⁺	f ⁵	⁶ H _{5/2}	2/7	$\frac{13}{3^2 \cdot 5 \cdot 7}$	$\frac{2 \cdot 13}{3^3 \cdot 5 \cdot 7 \cdot 11}$	0
Eu ³⁺	f ⁶	⁷ F ₀		0	0	0
Gd ³⁺	f ⁷	⁸ S _{7/2}		0	0	0
Tb ³⁺	f ⁸	⁷ F ₆	3/2	$-\frac{1}{3^2 \cdot 11}$	$\frac{2}{3^2 \cdot 5 \cdot 11^2}$	$-\frac{1}{3^4 \cdot 7 \cdot 11^2 \cdot 13}$
Dy ³⁺	f ⁹	⁶ H _{15/2}	4/3	$-\frac{2}{3^2 \cdot 5 \cdot 7}$	$-\frac{2^3}{3^3 \cdot 5 \cdot 7 \cdot 11 \cdot 13}$	$\frac{2^2}{3^3 \cdot 7 \cdot 11^2 \cdot 13^2}$
Ho ³⁺	f ¹⁰	⁵ I ₈	5/4	$-\frac{1}{2 \cdot 3^2 \cdot 5^2}$	$-\frac{1}{2 \cdot 3 \cdot 5 \cdot 7 \cdot 11 \cdot 13}$	$-\frac{5}{3^3 \cdot 7 \cdot 11^2 \cdot 13^2}$
Er ³⁺	f ¹¹	⁴ I _{15/2}	6/5	$\frac{2^2}{3^2 \cdot 5^2 \cdot 7}$	$\frac{2}{3^2 \cdot 5 \cdot 7 \cdot 11 \cdot 13}$	$\frac{2^2}{3^3 \cdot 7 \cdot 11^2 \cdot 13^2}$
Tm ³⁺	f ¹²	³ H ₆	7/6	$\frac{1}{3^2 \cdot 11}$	$\frac{2^3}{3^4 \cdot 5 \cdot 11^2}$	$-\frac{5}{3^4 \cdot 7 \cdot 11^2 \cdot 13}$
Yb ³⁺	f ¹³	² F _{7/2}	8/7	$\frac{2}{3^2 \cdot 7}$	$-\frac{2}{3 \cdot 5 \cdot 7 \cdot 11}$	$\frac{2^2}{3^3 \cdot 7 \cdot 11 \cdot 13}$

TABELA 1.2

Na tabela 1.3 reproduzimos valores de $\langle r^l \rangle$ [7]:

Íon	$\langle r^2 \rangle$	$\langle r^4 \rangle$	$\langle r^6 \rangle$	$\langle r^2 \rangle$	$\langle r^4 \rangle$	$\langle r^6 \rangle$	$\langle r^{-3} \rangle$
Ce ³⁺	1,200	3,455	21,226	1,309	3,964	23,31	4,462
Pr ³⁺	1,086	2,822	15,726				
Nd ³⁺	1,001	2,401	12,396	1,114	2,910	15,03	5,627
Pm ³⁺	0,937	2,124	10,480				
Sm ³⁺	0,883	1,897	8,775	0,9743	2,260	10,55	6,886
Eu ³⁺	0,816	1,695	7,429	0,9175	2,020	9,039	7,555
Gd ³⁺	0,785	1,515	6,281	0,8671	1,820	7,831	8,254
Tb ³⁺	0,739	1,150	5,238	0,8220	1,651	6,852	8,983
Dy ³⁺	0,726	1,322	5,102	0,7814	1,505	6,048	9,742
Ho ³⁺	0,692	1,221	4,489	0,7446	1,379	5,379	10,53
Er ³⁺	0,666	1,126	3,978	0,7111	1,270	4,816	11,36
Tm ³⁺	0,646	1,119	3,646	0,6804	1,174	4,340	12,22
Yb ³⁺	0,613	0,960	3,104	0,6522	1,089	3,932	13,12

TABELA 1.3

Os $\langle r^l \rangle$ tem unidades de a_0^l , com a_0 o raio de Bohr.

As três primeiras colunas de valores numéricos na tabela 1.3, correspondem aos valores esperados $\langle r^l \rangle$, como tabelados por Misra e colaboradores [8] (principalmente são os valores reportados por Freeman e Watson (F-W) [9] baseados no procedimento não relativístico Hartree-Fock). As quatro restantes são devidas a Freeman e Desclaux (F-D) [10] (baseados no procedimento relativístico Dirac-Fock). $\langle r^l \rangle$ com $l = 4$ e 6 , são necessários para descrever as interações CEF enquanto que estes parâmetros para $l = -3$ são necessários para estimar a interação hiperfina quadrupolar elétrica usados, por exemplo, em espectroscopia Mossbauer. Para $l = 2$ uma aplicação é dada na seção 2.2.2.

O uso de um ou do outro conjunto de valores é brevemente discutido por Birgeneau [11] principalmente no que respeita aos valores da carga efetiva dos ânions. Considera também fatores de melhora, devido a segundos vizinhos, dos termos CEF, $(1+\epsilon_l)$, tendo estimado ϵ_4 , ϵ_6 da ordem de 0.06 e 0.14, respectivamente, pelo que podem ser desprezados.

1.5 Aplicação para o caso dos compostos RX

1.5.1 Transferência de carga

A distribuição de ânions nos compostos RX correspondem ao esquema seguinte:

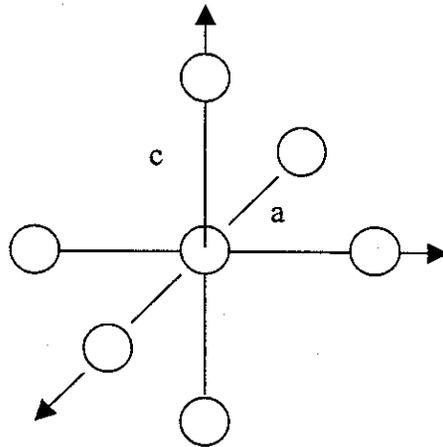


Figura 1.1 – Cátion na posição central rodeado de seis ânions correspondente aos sistemas RX.

Sendo a posição do íon R no centro da distribuição, os seis ânions ocupam as posições indicadas. Os \tilde{A}_l^m podem ser obtidos a partir do modelo de carga pontual (CFT), empregando a relação [2]:

$$\tilde{A}_l^m = 4\pi \cdot Ze^2 \sum_{k=1}^3 \frac{1}{2l+1} \frac{Y_l^{*m}(\theta_k, \phi_k)}{R_k^{l+1}}, \text{ assim temos:}$$

$$\begin{aligned} \tilde{A}_4^0 &= \frac{4\pi \cdot Ze^2}{9R^5} [Y_4^{*0}(0,0) + Y_4^{*0}(\pi,0) + Y_4^{*0}\left(\frac{\pi}{2}, -\frac{\pi}{2}\right) + \\ &+ Y_4^{*0}\left(\frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{2}\right) + Y_4^{*0}\left(\frac{\pi}{2}, 0\right) + Y_4^{*0}\left(\frac{\pi}{2}, \pi\right)] = \frac{4\pi}{9} \frac{Ze^2}{R^5} \frac{3}{16\sqrt{\pi}} 28 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \tilde{A}_6^0 &= \frac{4\pi \cdot Ze^2}{13R^7} [Y_6^{*0}(0,0) + Y_6^{*0}(\pi,0) + Y_6^{*0}\left(\frac{\pi}{2}, -\frac{\pi}{2}\right) + \\ &+ Y_6^{*0}\left(\frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{2}\right) + Y_6^{*0}\left(\frac{\pi}{2}, 0\right) + Y_6^{*0}\left(\frac{\pi}{2}, \pi\right)] = -\frac{4\pi}{13} \frac{Ze^2}{R^7} \frac{12}{32} \sqrt{\frac{13}{\pi}} \end{aligned}$$

Com auxílio das relações (1.2) é direto verificar que:

$$A_4^0 = -\frac{7 Ze^2}{16 R^5} \text{ e } A_6^0 = -\frac{3 Ze^2}{64 R^7} \quad (1.3)$$

A partir das eletronegatividades (definição de Pauling [17]) das terras raras, $x_R \approx 1,1$, e dos pnictides $x_N = 3,0$ e $x_{P,As,Sb,Bi} \approx 2,0$ (tabelas IUPAC) verificamos que existe uma transferência de elétrons dos átomos da terra rara aos átomos pnictides, pois $x_{Terra\ rara} < x_{Pnictide}$. O caráter percentual iônico, P_{ionico} , é calculado mediante a relação: $P_{ionico} = 1 - e^{-\frac{1}{4}(x_{Nd} - x_N)^2}$ [17], resultando no presente caso: $P_{ionico} \approx 60\%$ para N e $P_{ionico} \approx 20\%$ para os demais pnictides.

Usando os resultados do modelo de carga pontual (1.3), temos calculado os valores das cargas efetivas dos ânions, Z, para a série NdX. Tem-se dois valores correspondentes à expressão com r^4 e r^6 , respectivamente. Os valores de A_l^0 ($l = 4, 6$) são tomados da literatura [12][13]. Estes dados junto com o parâmetro de rede e os resultados de Z, são indicados na tabela 1.4:

Ânion NdX	a (Å)	$A_4^0 < r^4 >$ (meVa ₀ ⁴)	$A_6^0 < r^6 >$ (meVa ₀ ⁶)	Z (F-W)		Z (F-D)	
				r ⁴	r ⁶	r ⁴	r ⁶
N	5,131	12,4	0,95	-1,2	-3,7	-1,0	-3,1
P	5,838	11,4	0,64	-2,0	-6,2	-1,7	-5,1
As	5,970	10,6	0,59	-2,1	-6,7	-1,7	-5,5
Sb	6,326	7,2	0,36	-1,9	-6,1	-1,6	-5,0
Bi	6,337	7,2	0,37	-1,9	-6,4	-1,6	-5,3

TABELA 1. 4

De maneira análoga procedemos para os compostos YbX. Os valores de A_n^0 ($n = 4, 6$) são tomados da literatura [11][14]. Estes, junto com os resultados de Z, são indicados na tabela 1.5:

Ânion YbX	a (Å)	$A_4^0 \langle r^4 \rangle$ (meV a_0^4)	$A_6^0 \langle r^6 \rangle$ (meV a_0^6)	Z (F-W)		Z (F-D)	
				r^4	r^6	r^4	r^6
N	4.787	24.2	0.405	-4.0	-3.9	-3.5	-3.1
P	5.545	12.7	0.446	-4.4	-12	-3.8	-9.5
As	5.694	12.1	0.338	-4.7	-11	-4.2	-8.7
Sb	6.082	12.1	0.0676	-6.6	-3.5	-5.8	-2.8

TABELA 1.5

Motivos de discrepância dos altos valores da carga efetiva pode ser o fato de ter considerado os fatores de blindagem $\sigma_4 = \sigma_6 = 0$. Por outro lado, uma diminuição da carga efetiva é observada pelo uso de um maior valor de $\langle r^l \rangle$ ou considerando o fator $(1+\epsilon_l)$ junto com σ_l . Com $\sigma_4 = 0,9$ e $\epsilon_4 = 0,06$ os valores tabelados da carga correspondentes à ordem 4 serão multiplicados pelo fator 0,85.

Procuramos na literatura resultados teóricos de cálculo de bandas para estes sistemas, os quais têm sido realizados nos últimos anos. Em resumo, estes estudos têm estabelecido que os elétrons p do pnictôgeno decrescem de 2,88 a 2,63 por átomo na seqüência $N \rightarrow As$ no caso do YbX [15], enquanto que, para o caso do NdX, encontra-se um aumento de 2,88 a 3,20 por átomo na seqüência $P \rightarrow Bi$ [16]. Abordaremos as considerações físicas sobre isto na seção 2.1.2.

Como o Yb puro forma uma estrutura fcc com parâmetro de rede $5,48 \text{ \AA}$, a inclusão de N reduz o parâmetro de rede em $0,69 \text{ \AA}$, enquanto que a inclusão de P, As e Sb o incrementa em 0,06, 0,22 e $0,60 \text{ \AA}$ respectivamente.

Se \bar{n} é o número de elétrons numa ligação química, d a distância entre os centros dos átomos sem interação e D a distância real entre os centros dos átomos, isto é, considerando a existência da interação entre eles, pode ser estabelecida a relação [17]:

$$D = d - 0,60 \times \log(\bar{n}), \text{ ou } \bar{n} = 10^{\frac{10}{6}(d-D)}.$$

Com os raios atômicos 1,75 e 1,81 Å (tabelas IUPAC) para o Yb e Nd, respectivamente, obtém-se a tabela 1.6 com o número de elétrons transferidos dado por: $\bar{n} \times P_{\text{iônico}}$, com $P_{\text{iônico}} = 20\%$ para YbX e $P_{\text{iônico}} = 60\%$ para NdX.

Ânion RX	raio atômico (Å)	\bar{n} YbX	$\bar{n} \times P_{\text{iônico}}$ YbX	\bar{n} NdX	$\bar{n} \times P_{\text{iônico}}$ NdX
N	0.70	1.26	0.25	0.82	0.50
P	1.10	1.40	0.28	0.96	0.56
As	1.20	1.47	0.30	1.08	0.65
Sb	1.40	1.52	0.31	1.16	0.70

TABELA 1.6

Como conclusão o modelo de cargas pontuais mostra que para o grupo NdX o composto com N é diferenciado em relação aos outros. Isto é refletido pelo caráter semiconductor do NdN frente ao caráter mais metálico dos outros compostos.

Para o grupo YbX o anterior não é tão evidente, como indicam os resultados obtidos.

1.5.2 Expansão e distorção da rede

No trabalho de Levy [5] é descrita a decomposição do multiplete fundamental, J, considerando a distorção tetragonal contida no termo O_2^0 .

O fenômeno magnetoelástico da distorção da rede é ação combinada do campo cristalino, acoplamento L-S, assim como da interação de troca tratadas no capítulo 2.

O caráter tetragonal da distorção da rede nos sistemas RX pode ser atribuída à ação do CEF enquanto que potenciais transições estruturais são relacionadas à ordem quadrupolar, da mesma maneira que as transições de fase magnéticas estão relacionadas à ordem dipolar.

Como ilustração reproduzimos as curvas de expansão e distorção térmicas da rede cristalina do composto NdSb [5].

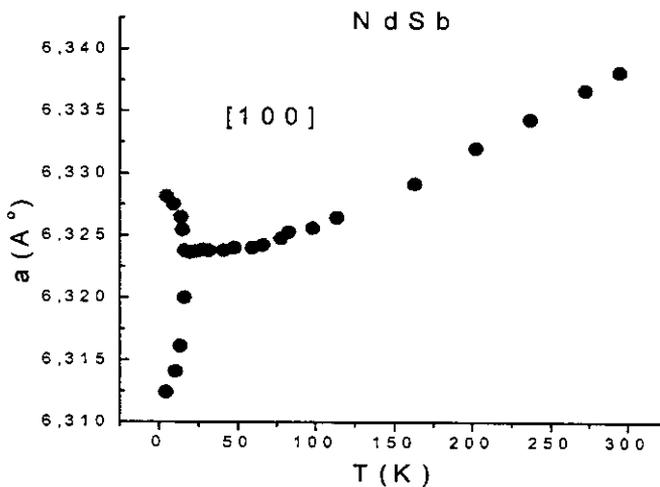


Figura 1.2 – Expansão térmica do parâmetro de rede do NdSb. (Reproduzido de [5]).

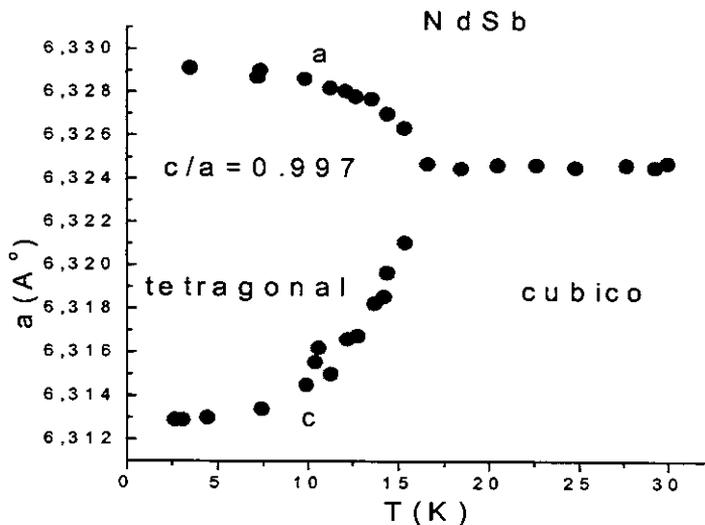


Figura 1.3 – A distorção tetragonal evidenciada pelos dois valores do parâmetro de rede [5].

Considerando a distorção tetragonal, o termo CEF resulta na primeira ordem:

$$H = B_2^0 \left(\frac{c}{a} - 1 \right) O_2^0 + B_4^0 \left[\left(1 - \frac{20(c-a)}{7a} \right) O_4^0 + 5O_4^4 \right] + B_6^0 \left[\left(1 - \frac{56(c-a)}{3a} \right) O_6^0 - 21O_6^4 \right],$$

porém a correção até temperatura ambiente é da ordem de 0.5% e pode ser desconsiderada, com o que resulta simplesmente a equação (1.4) que usamos nos cálculos:

$$H = B_4^0(O_4^0 + 5O_4^4) + B_6^0(O_6^0 - 21O_6^4) \quad (1.4)$$

a qual é válida para simetria cúbica, como é o nosso caso.

1.5.3 Parâmetros do campo cristalino

A equação (1.4) pode ser convenientemente escrita como:

$$H = W \left[x \left(\frac{O_4}{F(4)} \right) + (1 - |x|) \left(\frac{O_6}{F(6)} \right) \right], \quad (1.5)$$

em que $O_4 = [O_4^0 + 5O_4^4]$ e $O_6 = [O_6^0 - 21O_6^4]$. W e x são relacionados com B_4^0 e B_6^0 através das expressões: $B_4^0 F(4) = Wx$ e $B_6^0 F(6) = W(1 - |x|)$. Nestas expressões tem-se que: $-1 < x < 1$. Este parâmetro mede a influência relativa dos termos de quarta e sexta ordem do CEF, enquanto que W é o fator que determina a largura total dos níveis de energia [18].

Para os compostos RX estudados os parâmetros considerados foram extraídos da literatura [14][19] e reproduzidos nas tabelas 1.7 e 1.8 (os dados para NdN são da referência [20]):

NdX (J=9/2)	W(meV)		x		F(4)	F(6)
	$\Gamma_8^{(2)}$	Γ_6	$\Gamma_8^{(2)}$	Γ_6		
NdN	-0,308		0,704		60	2520
NdP	-0,261	-0,269	0,765	0,912		
NdAs	-0,243	-0,249	0,766	0,912		
NdSb	-0,161	-0,164	0,783	0,888		

TABELA 1.7

YbX (J=7/2)	W(meV) Γ_6	x Γ_6	F(4)	F(6)
YbN	2,60	-0,971	60	1260
YbP	1,41	-0,937		
YbAs	1,32	-0,952		
YbSb	1,27	-0,990		

TABELA 1.8

O método empregado para a determinação dos parâmetros B_4^0 e B_6^0 ou W e x é freqüentemente a dispersão inelástica de nêutrons. O termo de quarta ordem é obtido com uma margem de erro de até 10%, enquanto que para o termo de sexta ordem a precisão é muito menor.

Também são obtidos mediante este método experimental as transições entre estados CEF, sendo que para referir-se aos estados de energia é usada a notação da teoria de grupos: Γ_6 e Γ_7 para os dubletos e Γ_8 para os quartetos. Estes são os termos apropriados para o caso tanto dos compostos com Nd como com o Yb.

Os dados das tabelas 1.7 e 1.8 são empregados para os cálculos no presente estudo. Na seção 1.5.4 discutimos brevemente a ação das interações sobre os níveis de energia. Cabe mencionar que consideramos apenas o multipletto fundamental (J = 9/2 para Nd e J = 7/2 para Yb). A. Furrer [21] mostra que a inclusão de multipletos excitados conduz a uma variação da ordem de 4% para a magnetização do NdSb frente a 10% para outros compostos como NdS e NdAl₂. Isto está associado a uma grande contribuição do termo de sexta ordem ao campo cristalino.

1.5.4 Níveis de energia

Tomando como exemplo o Nd, o multipletto L-S denominado 4I dá origem aos níveis caracterizados pelo momento J: $^4I_{9/2}$, $^4I_{11/2}$, $^4I_{13/2}$ e $^4I_{15/2}$. Como mencionado, é suficiente considerar apenas o multipletto fundamental $^4I_{9/2}$, o qual, sob ação do CEF, dá origem aos quartetos $\Gamma_8^{(1)}$ e $\Gamma_8^{(2)}$

assim como ao dubleto Γ_6 . Na tabela 1.7 foram indicados pares de parâmetros W e x segundo o estado de menor energia corresponda a Γ_6 ou $\Gamma_8^{(2)}$ (no presente estudo concluímos que efetivamente o estado base corresponde a $\Gamma_8^{(2)}$).

No caso do quarteto $\Gamma_8^{(2)}$ corresponder ao nível de menor energia ter-se-a o esquema de autoestados energéticos mostrado na figura 1.4.

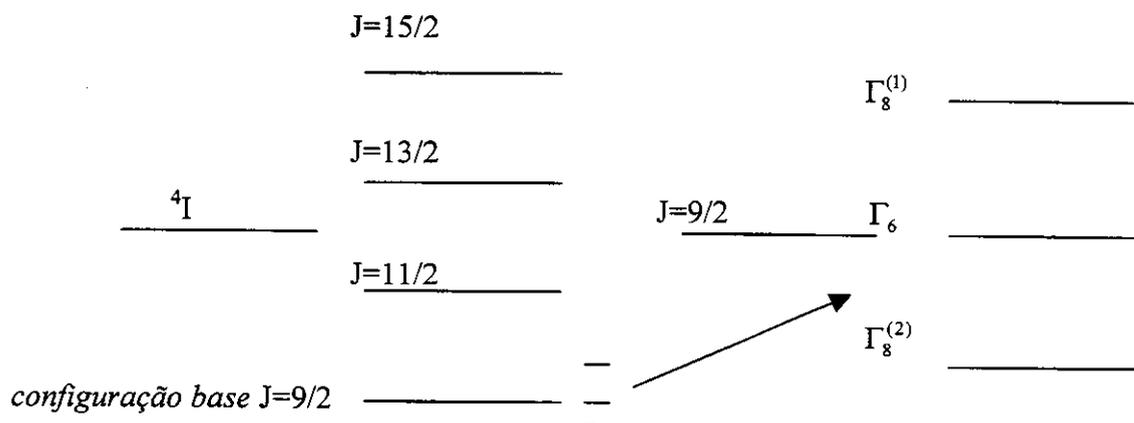


Figura 1.4 – Representação de estados energéticos para NdX.

Em temperaturas suficientemente altas é evidente que o sistema responderá aos estados caracterizados por $\langle J, M_J \rangle$. A temperaturas inferiores a resposta será devida ao esquema de estados Γ , mas existe a possibilidade de uma divisão destes por efeitos quadrupolares. Interações como a hibridização do estado f com o d ($d-f$) ou com elétrons de condução (efeito Kondo, $c-f$: c refere-se à banda de condução), ou a mistura $p-f$ podem mudar o esquema de níveis, alterando as propriedades físicas dos compostos RX. Na seção 2.1.2 mencionamos brevemente estas contribuições, mas centralizamos nossa atenção nos efeitos quadrupolares.

A largura do desdobramento CEF no caso dos sistemas NdX é pequeno, de maneira que os estados são próximos dos correspondentes a $\langle J, M_J \rangle$. Já no caso dos compostos YbX o alargamento é maior e isto pelo efeito da hibridização se traduz na importante diminuição do momento magnético.

1.6 O operador \hat{O}_2^0 e multipolos

1.6.1 Multipolos

Os íons R^{3+} possuem momentos magnéticos dipolares assim como momentos de ordem superior (quadrupolos, octupolos, etc.), os quais refletem a não esfericidade da distribuição de carga elétrica. Quadrupolos 4f vizinhos podem interagir diretamente ou indiretamente através de vários mecanismos, como o acoplamento RKKY (Ruderman- Kittel- Kasuya- Yosida), interações de troca de alta ordem, através de deformações na rede tipo Jahn-Teller, etc.. O ordenamento dipolar magnético pode dar origem a momentos quadrupolares que por sua vez podem induzir momentos dipolares magnéticos. Em típicos sistemas Jahn-Teller o valor do parâmetro de ordem é uniforme e o ordenamento é dito de ferroquadrupolar (FQ). Diferentes tipos de ordem quadrupolar recebem a denominação de antiferroquadrupolar (AFQ). A figura 1.5 representa um ordenamento AFQ.

Um fato importante é que o momento quadrupolar elétrico pode competir com o momento dipolar para originar transições em temperaturas que podem ser tanto superiores como inferiores àquela da ordem dipolar.

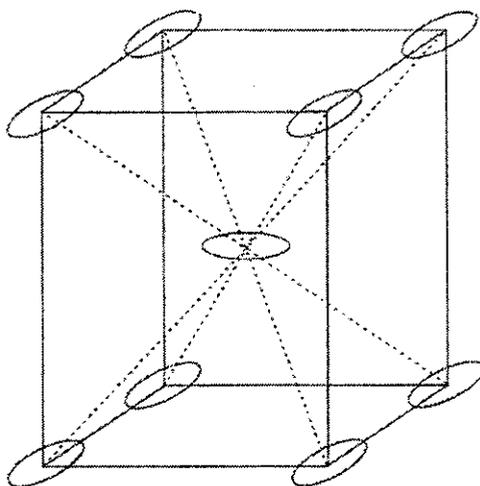


Figura 1.5 – Representação de ordenamento antiferroquadrupolar.

Os momentos multipolares podem ser escritos em termos dos operadores tensoriais irredutíveis $J_1^{(m)}$ da seguinte maneira:

$$J_x = (J_{-1}^{(1)} - J_1^{(1)})/\sqrt{2}$$

Momentos Dipolares: $J_y = (J_{-1}^{(1)} + J_1^{(1)})i/\sqrt{2}$

$$J_z = J_0^{(1)}$$

$$O_2^0 = J_0^{(2)}$$

$$O_2^2 = (J_{-2}^{(2)} + J_2^{(2)})/\sqrt{2}$$

Momentos Quadrupolares: $O_{yz} = (J_{-1}^{(2)} + J_1^{(2)})i/\sqrt{2}$

$$O_{zx} = (J_{-1}^{(2)} - J_1^{(2)})/\sqrt{2}$$

$$O_{xy} = (J_{-2}^{(2)} - J_2^{(2)})i/\sqrt{2}$$

A estes momentos correspondem oito parâmetros de ordem. Momentos octupolares dariam lugar a sete parâmetros mais e assim sucessivamente. Os $J_1^{(m)}$ podem ser expressos mediante as relações:

$$J_K^{(K)} = (-1)^K \sqrt{\frac{(2K-1) \cdot (2K-3) \dots 3 \cdot 1}{2K \cdot (2K-2) \dots 2}} J_+^K, \quad J_{q-1}^{(K)} = \frac{1}{\sqrt{(K+q) \cdot (K-q+1)}} [J_-, J_q^{(K)}].$$

Pode-se observar que para o caso do Yb^{3+} , por exemplo, ter-se-á tensores até ordem sete ($K = 7$).

Em casos de simetria C_{4v} pode-se mostrar [22] que O_2^2 e O_{xy} não induzem momentos na direção [001], isto é, para campo aplicado na direção [001]. Nesse caso, O_2^0 induz J_z (momento dipolar paralelo ao campo magnético aplicado) enquanto que O_{yz} e O_{zx} induzem momentos J_y e J_x , respectivamente (momentos perpendiculares ao campo aplicado). Estas considerações são estendidas a campos aplicados nas direções [110] e [111], de maneira que em amostras policristalinas espera-se contribuições de outros termos além de O_2^0 para a magnetização.

Bibliografia

- [1] L. Biedenharn, *Angular Moment in Quantum Physics*, Wesley 1981.
- [2] *Magnetic Properties of Matter*, Proceedings of the National School, Villa Gualino, Turin, Sep.1996. Editors: F. Borsa e V. Togneti, World Scientific.
- [3] G. Racah, *Phys. Rev.* 62, 438 (1942); 63, 367 (1943).
- [4] Sternheimer et.al., *Phys. Rev.* 173, 376 (1968).
- [5] F. Levy, *Physik Kondens. Materie* 10,85-106 (1969).
- [6] K. W. H. Stevens, *Proc. Phys. Soc. (London)* 65A, 209 (1952).
- [7] R. J. Elliot, K. W. H. Stevens, *Proc. Phys. Soc. (London)*, 553, 7 March (1953).
- [8] S. K. Misra, et. al., *J. Phys. Chem. Solids* Vol.58, No. 1, 1-11, 1997.
- [9] A. J. Freeman, R. E. Watson, *Phys. Rev.*, vol. 127, No. 6, 15 Sep. (1961).
- [10] A. J. Freeman, J. P. Desclaux, *JMMM* 12, 11-21 (1979).
- [11] R. J. Birgeneau et. al., *Phys. Rev.*, Vol. 9, No. 12, 5345-5347 (15 Dez. 1973)
- [12] A. Furrer et.al., *J. Phys. C. Vol. 5*, 2246-2258 (1972)
- [13] E. Warming , P. Bak , *J. Phys. C. Vol. 8*, 1054-1058 (1975)
- [14] A. Donni et.al., *Physica B* 171, 353-356 (1991)
- [15] A. Svane, et.al., *Phys. Rev. B*, Vol. 62, No. 20, 15 Nov. (2000).
- [16] Molly De, S. K. De, *J. Phys. Chem. Solids*, 60, 337-346 (1999).
- [17] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bonding*, Cornell Univ. Press., N.Y. (1960).
- [18] K. R. Lea et. al., *J.Phys.Chem.Solids*, Vol. 23, 1381-1405 (1962).
- [19] P. Bak, P. A. Lindgard, *J. Phys. C*, Vol. 6, 3775-3784 (1973).
- [20] E. Warming, P. Bak, *J. Phys. C*, Vol.8, 1054-1058 (1975).
- [21] A. Furrer, U. Tellenbach, *Helv.Phys.Acta*, 48, 4, 451-458 (1975).
- [22] T. Kasuya, D. Li, *J. Phys.Soc.Jpn.*, Vol. 66, 1587 (1997).

Capítulo 2

Estabelecimento do Hamiltoniano

2.1 Introdução

Em um material, os elétrons responsáveis pelo seu comportamento magnético são os elétrons desemparelhados, isto é, camadas eletrônicas parcialmente preenchidas, quando os elétrons são localizados, ou bandas eletrônicas parcialmente preenchidas, quando os elétrons são itinerantes. Nas terras raras os elétrons 4f são basicamente localizados com pequeno aporte itinerante.

Neste capítulo são apresentados conceitos relevantes à inclusão dos principais termos considerados no hamiltoniano para o cálculo das grandezas físicas de nosso interesse. Adotamos o modelo de sub-redes considerando apenas os dois primeiros vizinhos dos íons R^{3+} , descrevemos matematicamente os termos de troca, Zeeman e quadrupolar e uma breve discussão dos multipletos excitados é incluída, ainda que não é utilizada no desenvolvimento do hamiltoniano, com o propósito de diferenciar o multiplete fundamental.

A resolução do hamiltoniano é realizada numericamente através de programas desenvolvidos em Mathematica e Fortran Visual Studio. No primeiro o eixo de quantização é estabelecido na direção z como aquela do campo aplicado. Assim, a matriz de CEF está sujeita a rotações dos operadores os que para uma direção arbitrária (rotação do monocristal fictício), são determinados pelas relações de Rudowicz [1]. Já no Fortran, o CEF é fixado e os operadores do campo expressos como função dos cosenos diretores. Uma dupla autoconsistência será necessária para o cálculo dos termos $\langle J_z \rangle$ e $\langle O_2^0 \rangle$ os quais conformam o hamiltoniano.

2.1.1 Momento localizado

Como em um sólido o número de elétrons envolvidos é extremamente grande, cálculos completos não são possíveis, e assim não existe um modelo baseado na descrição direta da interação eletrônica, de maneira que modelos simples são desenvolvidos para descrever o magnetismo em

primeira aproximação. Uma maneira de descrever a formação de um sólido, é como um conjunto de átomos individuais arranjados em uma estrutura cristalina e com uma configuração eletrônica complexa, cada um tendo seu próprio momento magnético e com valências definidas. Sendo então os momentos localizados, este modelo descreverá magnetismo localizado. Agora, como os elétrons podem saltar de átomo em átomo, isto fornece um meio de transportar a informação do estado magnético de um átomo ao outro. Como estes saltos não ocorrem rapidamente, a maior parte do tempo, a configuração eletrônica de um átomo ou íon encontra-se no estado fundamental. Ao mesmo tempo, durante o salto, as suas valências mudam e como geralmente o novo estado tem energia maior, o átomo retorna à sua valência mais favorável tão rápido como possível. Assim, em modelos localizados, vemos o magnetismo causado por momentos magnéticos bem definidos centrados sobre sítios atômicos interagindo com os outros por meio dos saltos dos elétrons.

Modelos de momentos magnéticos locais são caracterizados por correlação atômica. A interação entre os átomos não é suficiente para destruir o caráter atômico da configuração eletrônica local¹ e, assim, estes modelos são muito empregados para descrever magnetismo em materiais que contêm átomos de terras raras.

Então, devido à inexistência de um modelo completo de magnetismo em sólidos, a descrição de sistemas reais é iniciada com modelos simples. Assim, consideramos para o estudo dos sistemas R-Pnictides, o modelo de sub-redes. A interação entre os momentos intra e inter sub-redes conduzirá a forças de troca de origem quântica. No caso de momentos magnéticos de átomos vizinhos, esta força pode causar um alinhamento paralelo ou antiparalelo destes, o seu sinal determinando se o material apresentará uma tendência ferromagnética ou anti-ferromagnética. Além disso, a sua magnitude determinará a temperatura crítica de ordem – desordem: T_C , abreviando a temperatura de Curie ou T_N , abreviando a temperatura de Néel. Entretanto, o número de spins eletrônicos por íon que podem ser alinhados determina o número de magnetons de Bohr, (μ_B), e a magnetização de saturação, (M_S). Como as forças de troca apresentam uma queda com a distância muito maior que as forças ordinárias de Coulomb, raramente são estendidas mais do que aos vizinhos mais próximos. Neste estudo serão considerados os primeiros e segundos vizinhos magnéticos dos íons R^{3+} para o

¹ Na discussão de Van Vleck (1953) as interações interatômicas mudam continuamente a configuração eletrônica entre os átomos. Ni, por exemplo, consistiria de uma mistura de íons $3d^{10}$ (não magnéticos) e íons $3d^9$ dando um momento magnético não inteiro por átomo de $0.6\mu_B$.

cálculo da interação de troca (somente bilinear). No capítulo anterior já foi discutido a interação de campo cristalino.

2.1.2 Comportamento eletrônico

Camadas eletrônicas

Nos compostos R-Pnictides, RX, de principal interesse são os elétrons $4f$, $5d$ e $6s$ associados com o elemento R e os elétrons p associados ao elemento X. Segundo o tipo de elementos usados, estes apresentarão diferentes comportamentos magnéticos no composto, podendo fornecer características apropriadas para o estudo dos efeitos quadrupolares.

Os elétrons $4f$ das terras raras são internos, de maneira que seus momentos magnéticos são fortemente localizados na fase condensada (e têm comportamento muito próximo de íons isolados) nas posições R em um composto RX. Isto significa, entre outras coisas, que as regras de Hund para os átomos livres ainda são aplicadas para a configuração $4f^n$ no composto. São caracterizados por forte interação de troca intra-atômico (≈ 10 eV) e forte interação de acoplamento spin-órbita (≈ 1 eV) conduzindo à formação de momentos iônicos. As interações do campo elétrico cristalino sobre estes momentos são ainda menores em uma ordem de magnitude devido à forte localização dos elétrons $4f$ e ao efeito de blindagem dos elétrons $5d$ e $6s$.

Interações de troca R-R são usualmente descritas pelo mecanismo de troca indireta proposto por Campbell. Neste, o spin eletrônico $4f$ de R induz um momento de spin local positivo $5d$ através de uma interação de troca intra-atômica $4f-5d$ com subseqüentes interações de troca diretas com algum momento de spin vizinho (como elétrons itinerantes). Devido à natureza localizada da camada $4f$ a interação entre o spin $4f$ e um spin eletrônico itinerante pode ocorrer somente através de uma interação de troca local no íon R, descritas por integrais de troca intra-atômicas J_{4f-5d} , J_{4f-6s} e J_{4f-6p} (o ponto essencial no modelo de Campbell é a dominância da integral J_{4f-5d})². Por outro lado, uma forte hibridização $np(X)-5d(R)$ ocorre como conseqüência da diferença de eletronegatividade entre os elementos R e X. Isto expressa a diferença em energia entre os

² Campbell, J.Phys. F:Met.Phys. 2 L47 (1972). No modelo RKKY (1957) a dominância corresponde à integral $4f-6s$.

respectivos níveis de Fermi dos metais R e X puros. Isto leva, quando o composto RX é formado, a uma transferência de elétrons como discutido no capítulo anterior.

Bandas eletrônicas

De acordo com o cálculo de bandas realizado por Svane et. al. [2] o elétron $4f$ fracamente delocalizado no composto YbX forma uma banda estreita localizada entre a banda de valência Xp e a banda de condução Ybd . O nível de Fermi está localizado nesta banda, pelo que resulta ser parcialmente ocupada. Como resultado, o número de ocupação é não inteiro e compreendido entre 13 e 14. Isto terá conseqüências para o estado de valência da terra rara. Os cálculos mostram que para $X = N, P, e As$, o composto YbX é fortemente trivalente, enquanto que para $X = Bi$ e Sb resulta fracamente trivalente. Assim, para YbSb o fenômeno de flutuação de valência poderia ser responsável pelo comportamento magnético especial frente aos outros compostos da mesma série. Por outro lado, o fato de não terem sucesso as tentativas de sintetização do composto YbBi pode ser atribuído à instabilidade da valência.

A banda formada pelo elétron delocalizado é preenchida com 0.12, 0.31 e 0.37 elétrons para YbN, YbP e YbAs, respectivamente, pelo que a banda p do pnictide acomoda um número de elétrons próximo de 3. Este estado trivalente do pnictide está de acordo com as electronegatividades decrescentes na ordem N, P e As. Além disso, a pequena ocupação da banda f^{14} reflete a sua hibridização com a banda p do pnictide.

Na figura 2.1 é mostrada esquematicamente a densidade de estados para os compostos YbX (análoga para os compostos NdX [3]) e podem ser notadas as bandas p, f e d , com o nível de Fermi, E_F , localizado na posição de energia zero.

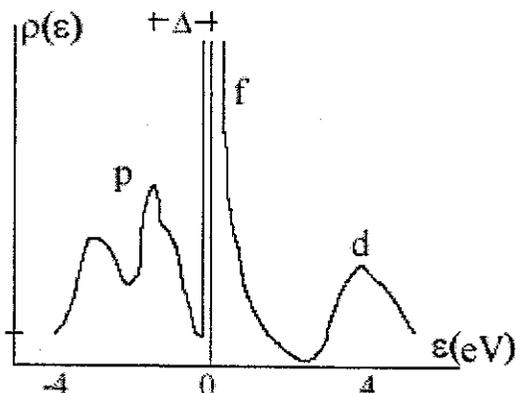


Figura 2.1 – Densidade de estados correspondentes aos sistemas RX (esquemático). Δ é a distância entre o pico da banda p e o nível de Fermi.

Como o nível de Fermi está contido em uma estreita banda f^{44} haverá poucos buracos na banda p e poucos fermions pesados à direita de E_F .

Δ , a posição de energia da banda p (vide figura 2.1), aproxima-se do nível de Fermi na sequência $N \rightarrow Sb$ e com isto o composto fica mais trivalente.

Svane [2] chama a atenção para os casos em que o efeito Kondo é importante pois poderia invalidar seus resultados.

Moll [3], por outro lado, mostra que a hibridização $p-f$ é incrementada com o aumento do raio atômico do pnictide enquanto que diminui a hibridização $f-d$ para a série NdX .

O número de elétrons p do pnictôgeno decresce de 2,88 a 2,63 na sequência $N-As$ para os compostos YbX [2]. No caso do NdX tem-se um aumento de 2,88 a 3,20 na sequência $P-Bi$ [3].

2.2 Interações principais

Para o cálculo dos momentos referidos à terra rara, são usados termos correspondentes ao campo cristalino, campo molecular (interação de troca), campo externo aplicado (efeito Zeeman) assim como o termo correspondente ao acoplamento quadrupolar.

A interação Coulombiana intra-atômica gera estados caracterizados por $|4f^n; L, M_L, S, M_S\rangle$, $(2L+1)(2S+1)$ vezes degenerados, dando origem ao termo ^{2S+1}L . Por

exemplo, para Nd^{3+} o termo ${}^4\text{I}$ correspondente a $S = 3/2$, $L = 6$, representando um conjunto de estados com o mesmo autovalor E_{L,M_L,S,M_S} , isto é, degenerado com 52 autofunções do tipo $|4f^3; 6, M_6, 3/2, M_{3/2}\rangle$.

O hamiltoniano correspondente é: $H_{el} = \sum_{i=1}^N \left(\frac{p_i^2}{2m} + U(r_i) \right) + \sum_{i>j=1}^N \frac{e^2}{r_{ij}}$. O primeiro somando conduz a funções de onda do tipo $r^{-1}R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \phi)$ com autovalores caracterizados pelo conjunto de números quânticos $(n_1, l_1)(n_2, l_2) \dots (n_N, l_N)$ denominado configuração, por exemplo $[\text{Xe}]4f^3$ para o Nd^{3+} , e o segundo somando é o termo de dois corpos correspondendo à repulsão entre elétrons.

Sob interação spin-órbita, H_{LS} , a degenerescência do termo ${}^{2S+1}L$ é levantada. Como $[J, H_{LS}] = 0$, $\{|4f^n; L, S, J, J_z\rangle\}$ constitui uma boa base para H_{LS} ($J = L+S$, acoplamento Russell-Saunders). Por exemplo, para Nd^{3+} , o termo ${}^4\text{I}$ origina os multipletos ${}^4\text{I}_{15/2}$, ${}^4\text{I}_{13/2}$, ${}^4\text{I}_{11/2}$, ${}^4\text{I}_{9/2}$ cada um sendo $(2J+1)$ vezes degenerado. Se o preenchimento da subcamada $4f$ é menor que a metade, o multipletto de menor energia corresponderá a $J = |L - S|$ (Ce-Eu). Assim, no caso do Nd^{3+} , o multipletto base será ${}^4\text{I}_{9/2}$ com degenerescência 10. Se a camada é mais do que semi-preenchida, o multipletto com mínima energia corresponderá a $J = L + S$ (Tb-Yb). Como L e S são conservados identificamos os estados por $|J, J_z\rangle$. Estes estados estarão sujeitos, por sua vez, à ação do CEF e do campo molecular. Na tabela 2.1 estão indicados os termos espectroscópicos para a série R^{3+} :

Ce^{3+}	Pr^{3+}	Nd^{3+}	Pm^{3+}	Sm^{3+}	Eu^{3+}	Gd^{3+}	Tb^{3+}	Dy^{3+}	Ho^{3+}	Er^{3+}	Tm^{3+}	Yb^{3+}
$4f^1$	$4f^2$	$4f^3$	$4f^4$	$4f^5$	$4f^6$	$4f^7$	$4f^8$	$4f^9$	$4f^{10}$	$4f^{11}$	$4f^{12}$	$4f^{13}$
$L=3$	5	6	6	5	3	0	3	5	6	6	5	3
${}^2\text{F}_{5/2}$	${}^3\text{H}_4$	${}^4\text{I}_{9/2}$	${}^5\text{I}_4$	${}^6\text{H}_{5/2}$	${}^7\text{F}_0$	${}^8\text{S}_{7/2}$	${}^7\text{F}_6$	${}^6\text{H}_{15/2}$	${}^5\text{I}_8$	${}^4\text{I}_{15/2}$	${}^3\text{H}_6$	${}^2\text{F}_{7/2}$
$J = L - S $						$J = L + S$						

TABELA 2.1

Como os íons de terras raras mostram acoplamento Russell-Saunders, os estados produto são primeiro combinados para formar estados nos quais L e S são constantes e posteriormente

combinados para formar estados nos quais J é constante. Os estados finais serão então escritos como $|4f^n; L, S, J, J_z\rangle$ com n o número de elétrons desemparelhados.

Por exemplo, Yb^{3+} é caracterizado pela configuração $4f^{13}$ e o multiplete base $^2H_{7/2}$ sendo o estado representado por $|4f^{13}; L = 3, S = 1/2, J = 7/2, J_z = 7/2\rangle$.

O hamiltoniano total do íon R^{3+} será escrito como:

$H_R = H_{CEF} + (H_{Ze} + H_{mol}) + H_Q$, em que:

$$H_{CEF} = W \left[x \left(\frac{O_4}{F(4)} \right) + (1 - |x|) \left(\frac{O_6}{F(6)} \right) \right], \quad H_{Ze} = -g\mu_B H J_z, \quad H_{mol} = -g\mu_B \eta M J_z \text{ e}$$

$$H_Q = -\lambda_Q \langle O_2^0 \rangle O_2^0.$$

E ainda podemos considerar o termo dinâmico: $H_{din} = -g\mu_B \eta (J - \langle J_z \rangle)$.

η e λ_Q são as constantes molecular e quadrupolar respectivamente.

Os níveis de energia do íon R^{3+} no composto RX , magnetizado ao longo da direção (Θ, Φ) , em particular as direções $[001]$, $[110]$ e $[111]$, são obtidas mediante resolução da equação secular:

$$\left\| \langle JM | H_{CEF} + H_{mol} + H_Q + H_{Ze} | J'M' \rangle - E_s \delta_{JJ'} \delta_{MM'} \right\| = 0$$

Vejamos então em algum detalhe os termos que compõem o hamiltoniano com exceção do CEF tratado no capítulo 1.

2.2.1 O termo de Zeeman

Os elementos de matriz para $(\vec{L} + 2\vec{S}) \cdot \vec{H}$ são obtidos de:

$$\begin{aligned} \langle JM | (\vec{L} + 2\vec{S}) \cdot \vec{H} | J' M' \rangle &= H \cdot \sin \Theta \cos \Phi \langle JM | m_x | J' M' \rangle + H \cdot \sin \Theta \sin \Phi \langle JM | m_y | J' M' \rangle + \\ &+ H \cdot \cos \Theta \langle JM | m_z | J' M' \rangle \end{aligned}$$

mediante o uso das expressões:

$$\langle J, M \pm 1 | S_x | J, M \rangle = \frac{g-1}{2} \sqrt{(J \mp M)(J \pm M + 1)},$$

$$\langle J, M \pm 1 | S_y | J, M \rangle = \mp i \frac{g-1}{2} \sqrt{(J \mp M)(J \pm M + 1)},$$

$$\langle J, M | S_z | J, M \rangle = (g-1)M,$$

para o caso em que $\Delta J = 0$.

Para o caso em que $|\Delta J| = 1$, temos os elementos de matriz de S_γ ($\gamma=x,y,z$) fora da diagonal:

$$\langle J+1, M \pm 1 | S_x | J, M \rangle = \mp \frac{f(L, S, J, M)}{2} \left[\sqrt{\frac{(J \pm M + 1)(J \pm M + 2)}{(J + M + 1)(J - M + 1)}} \right],$$

$$\langle J+1, M \pm 1 | S_y | J, M \rangle = \frac{i \cdot f(L, S, J, M)}{2} \left[\sqrt{\frac{(J \pm M + 1)(J \pm M + 2)}{(J + M + 1)(J - M + 1)}} \right],$$

$$\langle J+1, M | S_z | J, M \rangle = f(L, S, J, M), \text{ em que:}$$

$$f(L, S, J, M) = \left[\sqrt{\frac{(J+L+S+2)(-J+S+L)(J+S-L+1)(J+L-S+1)(J+M+1)(J-M+1)}{4(J+1)^2(2J+1)(2J+3)}} \right]$$

Os elementos de matriz de L_γ podem ser obtidos de:

$$\langle J+1, M' | L_\gamma | J, M \rangle = -\langle J+1, M' | S_\gamma | J, M \rangle$$

As expressões para os elementos de matriz são facilmente escritas notando que:

$$\vec{L} + 2\vec{S} = g_R \vec{J} = \vec{J} + \vec{S} \Rightarrow (g_R - 1)J_\gamma = S_\gamma, \gamma = x, y, z \text{ para } \Delta J = 0.$$

$$\bar{L} + 2\bar{S} = \bar{S} \Rightarrow L_\gamma = S_\gamma, \gamma = x, y, z \text{ para } |\Delta J| = 1.$$

2.2.2 O termo de troca

Compostos RX podem ser estudados em termos de um modelo de sub-redes correspondentes.

A figura 2.2 ilustra os tipos de ordenamentos antiferromagnéticos encontrados nestes materiais.

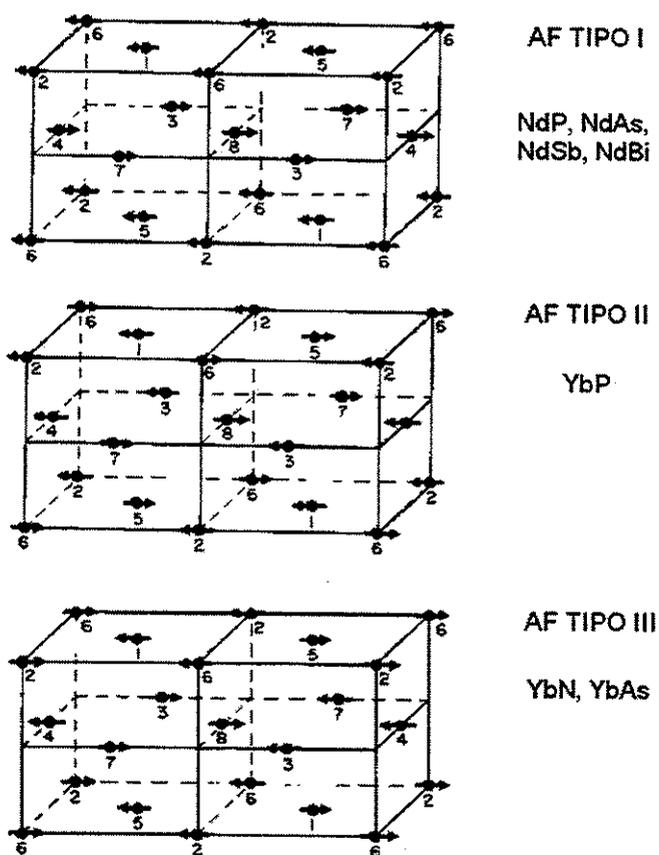


Figura 2.2 – Tipos de ordenamentos antiferromagnéticos nos sistemas RX. Os números identificam as diferentes sub-redes.

A interação R-R é uma interação de troca indireta, presumivelmente procedendo através de $4f-5d-5d-4f$.

Como $g\bar{J} = \bar{L} + 2\bar{S} = \bar{J} + \bar{S}$, $\bar{S} = (g-1)\bar{J}$ e:

$$\bar{m} = g_J \mu_B \bar{J} = \frac{g_J}{g_J - 1} \mu_B \bar{S}$$

Da expressão para a energia magnética:

$$E_{exch}^R = -\bar{m}_R \cdot \bar{B}_{mol}^R = -\frac{g_R}{g_R - 1} \cdot \mu_B \cdot \mu_o \cdot \bar{S}_R \cdot \bar{H}_{mol}^R,$$

tem-se $\mu_o \cdot \bar{H}_{mol}^R$, o campo molecular inter-rede agindo sobre o momento do íon R, \bar{m}_R .

$g_R = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$ é o fator de Landé do íon R. A notação: J , L e S

corresponde ao significado usual.

Ao examinar a interação entre dois íons vizinhos i e j com spins S_i e S_j , o mecanismo básico é uma troca de elétrons entre eles. Assim, eles compartilham informação magnética sem abandonar seus estados. A energia de interação dos seus momentos magnéticos devido a esta classe de troca é dada pela interação de troca do tipo de Heisenberg:

$$H_{exch} = -2 \sum_{i,j} J_{ij} \bar{S}_i \cdot \bar{S}_j, \text{ em que a magnitude e sinal do coeficiente } J_{ij}, \text{ constante de}$$

acoplamento ou parâmetro de troca, depende dos detalhes da configuração eletrônica dos íons.

Assim, por exemplo, estendendo a soma sobre M vizinhos de R, podemos escrever:

$$E_{exch}^R = - \sum_M 2J_{RM} \bar{S}_R \cdot \bar{S}_M = 2 \cdot \mu_B \cdot \bar{S}_R \cdot \left(\sum_M -J_{RM} \cdot \bar{S}_M / \mu_B \right)$$

O fator entre parênteses é definido como o campo molecular devido aos vizinhos M: \bar{H}_{RM}^R agindo sobre o íon R.

Podemos ainda colocar o campo de troca, paralelo à magnetização, em termos de constantes de campo molecular η_{RM} :

$$\bar{H}_{RM}^R = \eta_{RM} \bar{M}_M$$

Para os vizinhos M próximos do íon R, supondo que J_{RM} é espacialmente isotrópico (independente da distância na esfera de vizinhos mais próximos) ter-se-á então: $\sum_M J_{RM} = Z_{RM} J_{RM}$,

com Z_{RM} o número destes vizinhos.

Com os parâmetros de troca J_{R1} , J_{R2} e J_{R3} , correspondentes a primeiros, segundos e terceiros vizinhos, as constantes de campo molecular nas regiões paramagnética e antiferromagnética podem

ser estimadas com auxílio da relação: $\eta = \frac{2}{g^2 \mu_B^2} \sum_M J_{RM}$ e a tabela 2.2.

	Paramagnético	Antiferromagnético
AFM tipo I	12 J_{R1} +6 J_{R2} +24 J_{R3} +...	-4 J_{R1} +6 J_{R2} -8 J_{R3} +...
AFM tipo II		2 J_{R2} +...
AFM tipo III		-4 J_{R1} +2 J_{R2} +...

TABELA 2.2

Podemos incluir as médias térmicas com auxílio da relação:

$$J_i \cdot J_j = (J_i - \langle J_i \rangle) \cdot (J_j - \langle J_j \rangle) + J_i \langle J_j \rangle + J_j \langle J_i \rangle - \langle J_i \rangle \langle J_j \rangle$$

Neste caso:

$$H_{exch} = -2 \sum_{i,j} J_{ij} J_i \cdot J_j = - \sum_{i \neq j} J_{ij} (J_i - \langle J_i \rangle) \cdot (J_j - \langle J_j \rangle) - 2 \sum_{i,j} J_{ij} J_i \langle J_j \rangle + \sum_{i,j} J_{ij} \langle J_i \rangle \langle J_j \rangle.$$

O último termo pode ser desconsiderado pois só será importante para calcular a energia livre do sistema. O termo $-2 \sum_{i,j} J_{ij} J_i \langle J_j \rangle$ é reduzido a $-g \mu_B \eta M J_z$ enquanto que

$- \sum_{i \neq j} J_{ij} (J_i - \langle J_i \rangle) \cdot (J_j - \langle J_j \rangle)$, denominado termo dinâmico, pode ser importante quando as

flutuações de momento angular, J_i , são consideráveis. Esta última situação pode ser verificada nas proximidades de transições (dipolar, quadrupolar, etc.), em sistemas difíceis de ordenar magneticamente ou na região paramagnética. Este termo pode ser reduzido a:

$$-g \mu_B \eta M (J_z - \langle J_z \rangle).$$

Em um regime paramagnético com T suficientemente alta ($T > T_N$), os momentos \vec{m}_R são orientados sob ação dos campos externo e moleculares: \vec{H} , \vec{H}^R conduzindo a

$$\vec{M}_R = g_R J_R \mu_B B_J \left(\frac{g_R J_R \mu_0 \mu_B (\vec{H}^R + \vec{H})}{k_B T} \right)$$

em que B_J é a função de Brillouin para o estado caracterizado por J.

Para o íon livre Nd^{3+} o estado fundamental é $^4I_{9/2}$ correspondente aos valores $S=3/2$, $L=6$ e $J=|L-S|=9/2$ na configuração $4f_3$. Então $g_{Nd} = 8/11$ e $m_{Nd} = g_{Nd} J_{Nd} \mu_B = 3.27 \mu_B$.

Analogamente para o íon livre Yb^{3+} o estado fundamental é $^2F_{7/2}$ de maneira que $m_{Yb} = g_{Yb} J_{Yb} \mu_B = 4 \mu_B$ pois $g=8/7$ e $J=7/2$.

2.2.3 O termo quadrupolar

Normalmente a contribuição da interação dipolo-dipolo magnético é desprezível (ainda assim, junto com o campo hiperfino, pode ser útil para explicar o comportamento térmico experimental da magnetização em temperaturas baixas) mas a contribuição quadrupolo-quadrupolo elétrico à energia pode ser não desprezível quando comparada à do termo de troca. O valor esperado do momento quadrupolar, Q, da terra rara pode ser estimado para o estado $J = J_z$ a partir da relação: $Q = e \langle r^2 \rangle_{4f} \langle \sum P_2(\theta) \rangle_J$ em que P_2 é o polinômio de Legendre [4]. Como $\langle \sum P_2(\theta) \rangle_{J_z=J} = \frac{1}{2} \alpha_2 \langle 3J_z^2 - J(J+1) \rangle$, teremos para o Yb, $\langle \sum P_2(\theta) \rangle_{J_z=J} = 1/3$ e para o Nd, $\langle \sum P_2(\theta) \rangle_{J_z=J} = -14/121$ de maneira que podemos estabelecer a relação de momentos quadrupolares como $Q_{Yb}/Q_{Nd} = -1,7$ sendo calculado também $Q_{Yb} = 2,76 \cdot 10^{-27} \text{ sC} \cdot \text{cm}^2$.

No sólido, quando a polarizabilidade quadrupolar da camada 4f do íon R^{3+} é presente deve considerar-se o acoplamento de pares quadrupolares, que na aproximação do campo médio resulta:

$$H_Q = -\lambda_Q (\langle O_2^0 \rangle O_2^0 + 3 \langle O_2^2 \rangle O_2^2) - \lambda_P (\langle P_{XY} \rangle P_{XY} + \langle P_{YZ} \rangle P_{YZ} + \langle P_{ZX} \rangle P_{ZX}),$$

em que $P_{ij} = (J_i J_j + J_j J_i)/2$.

As constantes de acoplamento quadrupolar λ_Q e λ_P tem origem nas:

- i) interações magnetoelásticas (acoplamento do momento à deformações da rede),

- ii) interações de Coulomb indiretas,
- iii) interações de troca via elétrons de condução e fonons.

A interação dos íons da terra rara com elétrons de condução tem duas origens fisicamente diferentes. Uma delas é a interação Coulombiana entre os elétrons 4f e os de condução que, além da interação dipolar, contém os termos de troca: $J_{ex}S.s$ e $B_s l.L$, em que S, L e s, l são os momentos angulares de spin e orbital dos elétrons 4f e os de condução, respectivamente.

A outra origem é a hibridização. Aqui, um elétron 4f abandona sua camada para se converter em um elétron de condução durante um curto tempo.

A importância do acoplamento por fonons ou pela deformação pode ser calculada determinando λ_Q por espectros de excitação magnética.

Para uma deformação tetragonal da rede: $\bar{\varepsilon}_{zz} = \frac{-2B_\alpha^{[2]} \langle O_2^0 \rangle}{C_{11} - C_{12}}$, em que C_{11} e C_{12} são constantes elásticas e $B_\alpha^{[2]}$ é a constante de acoplamento magnetoelástica, tem-se [11]:

$$\lambda_Q = \frac{3(C_{11} - C_{12})\bar{\varepsilon}_{zz}^2}{2 \langle O_2^0 \rangle^2}.$$

Na figura 1.3 foi mostrada a distorção tetragonal para o NdSb. Com C_{11} e C_{12} reportados em [5] obtem-se o valor $\lambda_Q = 0,0002\text{meV}$ enquanto que o valor $0,00058\text{meV}$ é reportado do experimento de excitação magnética. Isto pode ser interpretado como uma contribuição maior do acoplamento por fonons do que pela deformação elástica.

A constante de acoplamento magnetoelástica $B_\alpha^{[2]}$ e o parâmetro A_2^0 estão relacionados por:

$$B_\alpha^{[2]} = \frac{A_2^0 \alpha_2 \langle r \rangle^2}{3\bar{\varepsilon}_{zz}^2}$$

Analogamente às relações 1.3, encontra-se que:

$$A_2^0 = \frac{3Z|e|^2 \bar{\varepsilon}_{zz}}{R^3}$$

com R o parâmetro de rede.

Assim, o modelo de cargas pontuais é de utilidade para estimar o valor da constante de acoplamento magnetoelástica.

2.3 Multipletos excitados

2.3.1 Origem

Recorremos à interação spin-órbita, L-S, como origem dos multipletos excitados. Os elementos de matriz spin-órbita são:

$$\langle LSJM | \lambda \vec{L} \cdot \vec{S} | LSJ' M' \rangle = \frac{\lambda}{2} [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)] \delta_{JJ'} \delta_{MM'}, \text{ em que:}$$

$$\langle \lambda \vec{L} \cdot \vec{S} \rangle = E_J = \frac{\lambda}{2} [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)]$$

é a energia do estado multipletto denotado $^{2S+1}L_J$.

A diferença em energia entre dois estados multipletos adjacentes pode ser obtida de:

$$\begin{aligned} \Delta E_J &= E_{J+1} - E_J = \\ &= \frac{\lambda}{2} \left\{ [(J+1)(J+2) - L(L+1) - S(S+1)] - [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)] \right\} = \\ &= \lambda (J+1). \end{aligned}$$

Para o caso do Sm^{3+} , $\lambda = 350\text{K}^3$, então para $J = 5/2$: $\Delta E_{J=5/2} = 350 \times \left(\frac{5}{2} + 1 \right) = 1225\text{K}$,

enquanto que para o caso de Nd^{3+} ou Pr^{3+} tem-se $\Delta E_J \approx (2300 - 2600)\text{K}$.

Comparando estes valores deduzimos que a influência dos multipletos excitados na estrutura de spin e processos de magnetização será mais importante em compostos com Sm quando comparados com aqueles de Nd e Pr.

O valor de λ (constante de acoplamento spin-órbita) pode ser estimado a partir dos níveis de energia dos íons R. Valores teóricos para algumas transições (considerando íons livres R) são dados

³ Vide Phys.Rev.B 1 July 1988, p.620

em [6]. Assim, para o caso do Nd^{3+} , uma energia de 1800 cm^{-1} corresponde à transição ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$, e para a transição ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ a energia é 6500 cm^{-1} .

Temos então: $\Delta_{11/2 \rightarrow 9/2} = \lambda \left(\frac{9}{2} + 1 \right) = 1800 \text{ cm}^{-1}$, assim, $\lambda = 470 \text{ K}$.⁴

Ou $\Delta_{15/2 \rightarrow 9/2} = \frac{\lambda}{2} \left(\frac{15}{2} \frac{17}{2} - \frac{9}{2} \frac{11}{2} \right) = 6500 \text{ cm}^{-1}$, assim, $\lambda = 480 \text{ K}$.

O cálculo equivalente para $\text{R} = \text{Sm}^{3+}$ é: $\Delta_{7/2 \rightarrow 5/2} = \lambda \left(\frac{5}{2} + 1 \right) = 980 \text{ cm}^{-1}$, assim, $\lambda = 403 \text{ K}$.⁵

Por outro lado, A.Furrer, et. al. [6] tem mostrado uma variação de 4% no cálculo do momento para NdSb ao considerar multipletos excitados. Além disso, deduzem que a mistura de multipletos pode ser importante nos casos de se ter grandes parâmetros de sexta ordem para o CEF.

2.3.2 Inclusão de multipletos excitados no CEF

Quando são considerados multipletos excitados, H_{CEF} é convenientemente escrito como:

$$H_{\text{CEF}} = 8A_4^0 \sum_j r_j^4 U_4^0(\theta_j, \phi_j) + 16A_6^0 \sum_j r_j^6 U_6^0(\theta_j, \phi_j) + \dots$$

com $U_n^m(\theta, \phi) \equiv \sqrt{\frac{4\pi}{2n+1}} Y_n^m(\theta, \phi)$, e a soma estendida a todos os elétrons 4f do íon R^{3+} .

A expressão para os elementos de matriz U_n^m é, de maneira equivalente:

$$\langle 4f^k LS; JM | \sum_j r_j^n U_n^m(\theta_j, \phi_j) | 4f^k LS; J' M' \rangle = \langle JM | U(n, m) | J' M' \rangle \langle L \| U_n \| L \rangle \langle r^n \rangle$$

O primeiro fator é dado por:

$$\langle JM | U(n, m) | J' M' \rangle = (-1)^{L+S-M+J-J'} \sqrt{(2J+1)(2J'+1)} \begin{bmatrix} J & J' & n \\ -M & M' & m \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} S & L & J \\ n & J' & L \end{Bmatrix} \quad [7][8].$$

O segundo fator corresponde aos elementos de matriz reduzida corretamente tabelado na referência [9] e reproduzidos a continuação:

⁴ $1 \text{ cm}^{-1} \approx 1,44 \text{ K}$.

⁵ $\lambda = 411,1 \text{ K}$ para Sm^{3+} (Solid State.Com. V80 N 11 p.905, 1991).

R^{3+}	f^n	^{2S+1}L	$\langle L \ U_2 \ L \rangle$	$\langle L \ U_4 \ L \rangle$	$\langle L \ U_6 \ L \rangle$
Ce ³⁺	f ¹	² F	$\mp 2\sqrt{\frac{7}{15}}$	$\pm\sqrt{\frac{14}{11}}$	$\mp 10\sqrt{\frac{7}{3 \cdot 11 \cdot 13}}$
Yb ³⁺	f ¹³				
Pr ³⁺	f ²	³ H	$\mp \frac{1}{3}\sqrt{\frac{2 \cdot 11 \cdot 13}{15}}$	$\mp \frac{2}{3}\sqrt{\frac{2 \cdot 13}{11}}$	$\pm \frac{10}{3}\sqrt{\frac{5 \cdot 17}{3 \cdot 11 \cdot 13}}$
Tm ³⁺	f ¹²				
Nd ³⁺	f ³	⁴ I	$\mp \sqrt{\frac{2 \cdot 7 \cdot 13}{3 \cdot 11 \cdot 15}}$	$\mp \sqrt{\frac{4 \cdot 7 \cdot 13 \cdot 17}{3^2 \cdot 11^2}}$	$\mp \frac{50}{11}\sqrt{\frac{17 \cdot 19}{3^2 \cdot 11 \cdot 13}}$
Er ³⁺	f ¹¹				
Pm ³⁺	f ⁴	⁵ I	$\pm \sqrt{\frac{2 \cdot 7 \cdot 13}{3 \cdot 11 \cdot 15}}$	$\pm \sqrt{\frac{4 \cdot 7 \cdot 13 \cdot 17}{3^2 \cdot 11^2}}$	$\pm \frac{50}{11}\sqrt{\frac{17 \cdot 19}{3^2 \cdot 11 \cdot 13}}$
Ho ³⁺	f ¹⁰				
Sm ³⁺	f ⁵	⁶ H	$\pm \frac{1}{3}\sqrt{\frac{2 \cdot 11 \cdot 13}{15}}$	$\pm \frac{2}{3}\sqrt{\frac{2 \cdot 13}{11}}$	$\mp \frac{10}{3}\sqrt{\frac{5 \cdot 17}{3 \cdot 11 \cdot 13}}$
Dy ³⁺	f ⁹				
Eu ³⁺	f ⁶	⁷ F	$\pm 2\sqrt{\frac{7}{15}}$	$\mp \sqrt{\frac{14}{11}}$	$\pm 10\sqrt{\frac{7}{3 \cdot 11 \cdot 13}}$
Tb ³⁺	f ⁸				

TABELA 2.3

Requerimentos para n e m :

$$m = M - M' \quad , \quad |J - J'| \leq n \leq J + J' \quad , \quad n \leq L.$$

Os fatores de Stevens Θ_n para um multipletto dado J são expressos em termos do símbolo de Wigner $6j$ e os elementos da matriz reduzida por:

$$\Theta_n^{(J)} = (-1)^{L+S+J} 2^n (2J+1) \sqrt{\frac{(2J-n)!}{(2J+n+1)!}} \left\{ \begin{matrix} L & L & n \\ J & J & S \end{matrix} \right\} \langle L \| U_n \| L \rangle \quad , \quad n = 2, 4, 6.$$

H_{CEF} é escrita em forma final como:

$$H_{CEF} = C_4^0 U(4,0) + C_6^0 U(6,0) + \dots \quad , \quad \text{com:}$$

$$C_4^0 = 8A_4^0 \langle r^4 \rangle \langle L \| U_4 \| L \rangle = 8B_4^0 \langle L \| U_4 \| L \rangle / \Theta_4$$

$$C_6^0 = 16A_6^0 \langle r^6 \rangle \langle L \| U_6 \| L \rangle = 16B_6^0 \langle L \| U_6 \| L \rangle / \Theta_6, \text{ etc.}$$

2.4 Cálculo

2.4.1 Cálculo dos momentos

Os momentos magnéticos dos íons R deverão ser calculados distinguindo-se dois casos. O primeiro, de descrição simples por considerar apenas o multipletto fundamental, e um outro de natureza mais complexa por incluir multipletos excitados.

No primeiro caso a função de partição é escrita [9]:

$$Z = \sum_{s=1}^{2J+1} \exp(-E_s / k_B T) = \sum_{J_z=-J}^J \exp(-E_M / k_B T), \text{ com } E_M = 2|g_J - 1| \mu_B B_{ex} M, \text{ ou}$$

$$Z = \frac{\sinh\left[\left(\frac{2J+1}{2J}\right)x\right]}{\sinh\left[\left(\frac{1}{2J}\right)x\right]}, \text{ com } x = \frac{2J|g_J - 1| \mu_B B_{ex}}{k_B T}.$$

O momento magnético é dado por:

$$m_\gamma^R = - \sum_s \frac{\langle s | J_\gamma | s \rangle g_J \exp(-E_s / k_B T)}{Z}, \text{ com } \gamma = x, y, z.$$

As autofunções $|s\rangle = \sum_M a_{JM}^s |J, M\rangle$, são definidas de $H_R |s\rangle = E_s |s\rangle$, $s = 1, 2, \dots, 2J+1$.

$$\text{Assim: } m_\gamma^R = - \sum_s \sum_{M, M'} a_{JM'}^{*s} a_{JM}^s \langle JM' | J_\gamma | JM \rangle \frac{g_J \exp(-E_s / k_B T)}{Z}.$$

Quando consideramos multipletos excitados temos [9]:

$H_R |s\rangle = E_s |s\rangle$, $s = 1, 2, \dots, \sum_J (2J+1)$. A ordem das matrizes é $\sum_J (2J+1) \times \sum_J (2J+1)$, sendo

$$|s\rangle = \sum_J \sum_M a_{JM}^s |J, M\rangle, \text{ com a normalização: } \sum_J \sum_M |a_{JM}^s|^2 = 1.$$

Assim, os momentos magnéticos do íon R são obtidos de:

$$m_\gamma^R = - \sum_s \langle s | J_\gamma + S_\gamma | s \rangle \frac{\exp(-E_s / k_B T)}{Z} = \sum_J m_\gamma(J) - \delta S_\gamma \text{ em que:}$$

$$m_\gamma^R(J) = - \sum_s \sum_{M, M'} a_{JM'}^{*s} a_{JM}^s \langle JM' | J_\gamma | JM \rangle \frac{g_J \exp(-E_s / k_B T)}{Z}$$

$$\delta S_\gamma = -\sum_s \sum_{\substack{J,J' \\ J \neq J'}} \sum_{M,M'} a_{J'M'}^{*s} a_{JM}^s \langle J'M' | S_\gamma | JM \rangle \frac{\exp(-E_s / k_B T)}{Z}, \text{ com a função de partição}$$

$$Z = \sum_{s=1}^{\sum_j (2J+1)} \exp(-E_s / k_B T).$$

2.4.2 Cálculo da susceptibilidade

Para calcular o efeito de pequenos campos aplicados usamos o modelo desenvolvido por Wang e Cooper [10]. No caso de monocristais, com o campo aplicado na direção da ordem magnética, a susceptibilidade é dada por:

$$X = \frac{g^2 \mu_B^2}{k_B T} \sum_{\substack{m,n \\ E_m \neq E_n}} \frac{|\langle n | J_z | m \rangle|^2 \exp(-E_n / k_B T)}{Z} - \frac{g^2 \mu_B^2}{k_B T} \sum_{\substack{m,n \\ E_m = E_n}} \left[\frac{\langle n | J_z | m \rangle \exp(-E_n / k_B T)}{Z} \right]^2 +$$

$$+ 2g^2 \mu_B^2 \sum_{\substack{m,n \\ E_m \neq E_n}} \frac{|\langle n | J_z | m \rangle|^2 \exp(-E_n / k_B T)}{(E_m - E_n) Z}$$

A susceptibilidade paramagnética é o caso limite da anterior quando o campo molecular é anulado.

2.4.3 Cálculo da entropia

Podemos considerar a entropia total do sistema em estudo como constituída de 3 partes:

- 1) A contribuição eletrônica dada por $S_{el} = \gamma T$ [12], em que γ é o coeficiente de capacidade calorífica eletrônica, com valores entre um e dois ordens maiores do que para metais normais, pois os sistemas em estudo pertencem à categoria dos fermions pesados.

2) A contribuição da rede dada por $S_{rede} = -3R \ln[1 - e^{-\Theta_D/T}] + 12R \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}$ [12], em que R é a constante dos gases e Θ_D é a temperatura de Debye.

3) A entropia magnética obtida de: $S_{mag} = \frac{1}{T} \sum_{s=1}^{2J+1} \frac{E_s \exp(-E_s/k_B T)}{Z} + k_B \ln Z$.

A entropia total do sistema é a soma das três contribuições, mas as duas primeiras não dependem do campo aplicado, e podemos obter a variação da entropia magnética a partir da terceira relação.

Também:

$$\Delta S_{(\Delta H, T)} = S_{(H_f, T)} - S_{(H_i, T)} = \int_{H_i}^{H_f} \left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_T dH = \int_{H_i}^{H_f} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH.$$

Esta expressão será útil para determinar experimentalmente a variação térmica da entropia magnética quando uma mudança no campo aplicado é verificada. A última igualdade é estabelecida da relação de Maxwell: $\left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_T = \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H$ [12] válida para transições de ordem maior que 1. (Para transições de fase magnéticas de primeira ordem é melhor usar as equações de Clausius-Clapeyron.)

2.5 O efeito magnetocalórico

2.5.1 Introdução

O efeito magnetocalórico é a capacidade de alguns materiais magnéticos de variar sua temperatura quando sofrem variação na sua magnetização durante um processo adiabático.

Em um processo de magnetização adiabático a entropia magnética do corpo diminui, devido ao ordenamento dos spins, de maneira que sua temperatura aumenta. Inversamente em um processo de desmagnetização a entropia magnética aumenta e a temperatura do sistema diminui.

Dois quantidades termodinâmicas caracterizam o potencial magnetocalórico:

$\Delta S_{mag} \rightarrow$ a variação isotérmica da entropia magnética,

$\Delta T_{ad} \rightarrow$ a variação adiabática da temperatura.

2.5.2 Cálculo do efeito magnetocalórico

Nas figuras 2.3 e 2.4 estão representados o comportamento da entropia com a temperatura e a correspondente magnetização na etapa $A \rightarrow B \rightarrow C$. No processo de magnetização isotérmica, calor é liberado para manter a temperatura constante. Também é mostrada a desmagnetização adiabática.

Nas figuras 2.5 e 2.6 estão representados o comportamento da entropia com a temperatura e a correspondente desmagnetização na etapa $C \rightarrow B \rightarrow A$. No processo de desmagnetização isotérmica calor é absorvido para manter a temperatura constante. Também é mostrada a magnetização adiabática.

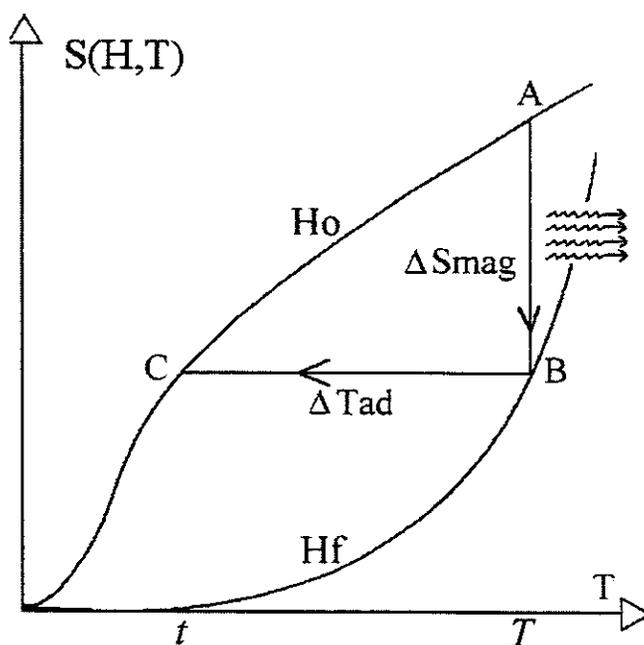


Figura 2.3 – Etapa $A \rightarrow B \rightarrow C$ de um fenômeno magnetocalórico. $S(H,T)$ vs T .

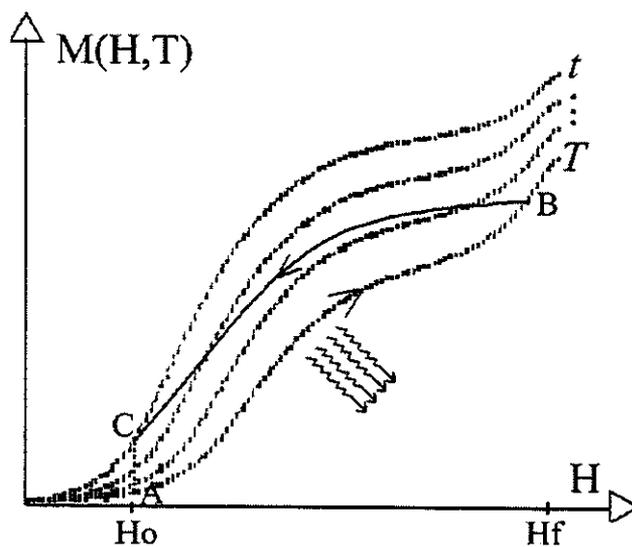


Figura 2.4 – Etapa $A \rightarrow B \rightarrow C$ de um fenômeno magnetocalórico. $M(H, T)$ vs. H .

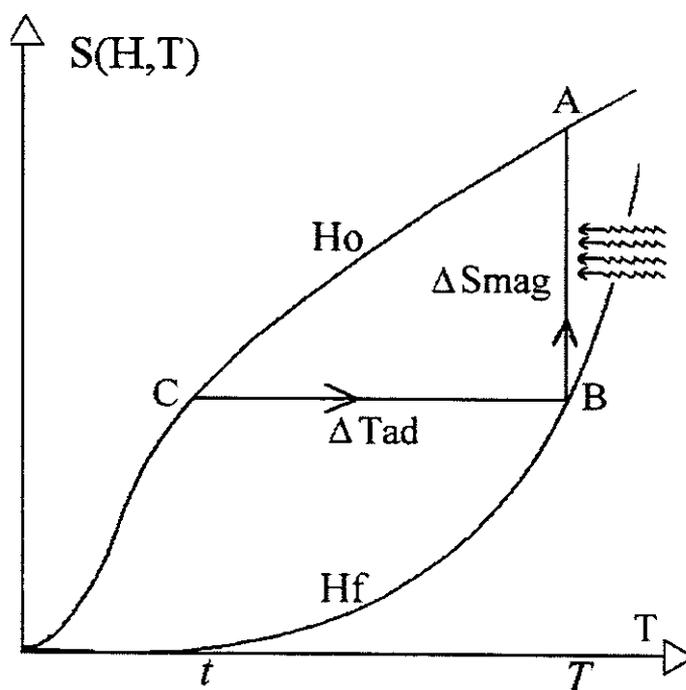


Figura 2.5 – Etapa $C \rightarrow B \rightarrow A$ de um fenômeno magnetocalórico. $S(H, T)$ vs. T .

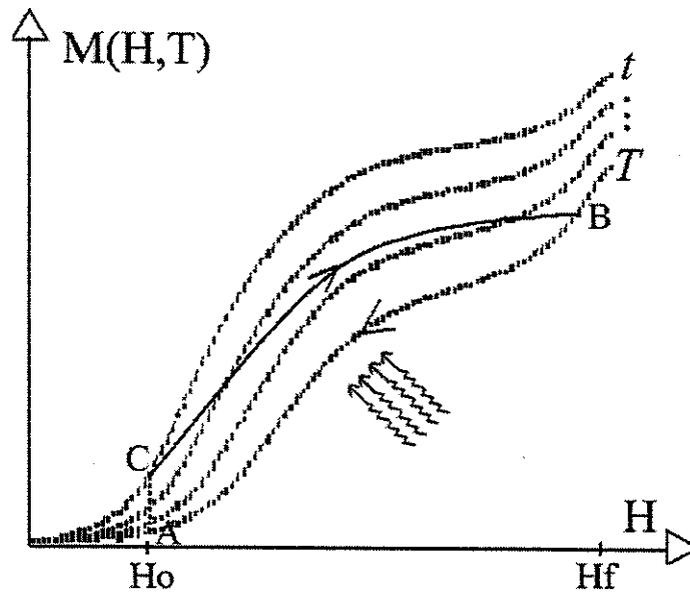


Figura 2.6 – Etapa C→B→A de um fenômeno magnetocalórico. $M(H, T)$ vs. H .

Considerando a pressão constante, os potenciais magnetocalóricos são função do campo magnetizante e da temperatura e dependem da variação térmica da magnetização como mostram as seguintes expressões [13]:

$$-\Delta S_{mag}(H, T)_{\Delta H} = \int_{H_0}^{H_f} \left(\frac{\partial M(H, T)}{\partial T} \right)_H dH$$

$$-\Delta T_{mag}(H, T)_{\Delta H} = \int_{H_0}^{H_f} \left(\frac{T}{C(H, T)} \frac{\partial M(H, T)}{\partial T} \right)_H dH$$

$C(H, T)$ é a capacidade calorífica do material magnético.

Bibliografia

- [1] C. Rudowicz, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 18, 1415 (1985).
- [2] A. Svane, et. al., *Phys. Rev. B*, vol.62, No. 20, 15 Nov. (2000).
- [3] Molly De, S.K. De, *J. Phys. Chem. Solids*, 60, 137 (1999).
- [4] G. T. Trammell, *Phys. Rev.*, vol. 131, No. 3, 1 Aug. 91963).
- [5] R. J. Elliot e K. W. H. Stevens, *Proc. Phys. Soc. (London)*, p. 553-366, 7 March (1953).
- [6] A. Furrer, U. Tellenbach, *Helv. Phys. Acta* 48, 4, p.451 (1975).
- [7] S. G. Sankar, et. al., *Phys. Rev. B*, vol.11 No.1, p. 435, 1 Jan (1975).
- [8] H. W.de Wijn, A. M. van Diepen e K. H. J. Buschow, *Phys.Rev. B*. Vol. 7, No. 1, 1 Jan. (1971).
- [9] M. Yamada, et. al. *Phy. Rev. B*, vol.38, No. 1, p.623 ,1 July (1988).
- [10] Y. L. Wang, B. R. Cooper, *Phy.Rev.B*, vol.2, No. 7, p.2607 ,1 Oct. (1970).
- [11] P. Bak, P. A. Lindgard, *J. Phys. C* 6, 3774 (1973).
- [12] T. H. K. Barrow, G. K. White, "Heat Capacity and Thermal Expansion at Low Temperatures".
New York : Kluwer : Plenum (1999).
- [13] V. K. Pecharsky, K. A. Gschneidner, *JMMM*, 200, 44 (1999).

Capítulo 3

Informação sobre os compostos RX

3.1 Introdução

Os compostos R-Pnictides, RX, tem sido estudados desde longo tempo. Apesar de apresentar uma estrutura simples, tipo NaCl, suas propriedades físicas tem requerido a proposta de diferentes modelos para tentar explicar seu comportamento magnético, térmico ou de transporte, sem até o momento chegar-se a uma definição conclusiva. Entre as anomalias pode-se destacar a notável redução do momento magnético espontâneo e da entropia magnética na série YbX assim como uma baixa temperatura de ordenamento magnético; a ocorrência de um alargamento na curva do calor específico em baixas temperaturas para todos os RX, e o comportamento metálico simples da condutividade elétrica sem sinal de efeito Kondo, entre outras.

No caso do YbAs tem sido reportado [1] (para YbP vide [8]) um inusitado desdobramento do quarteto Γ_8 , a partir do qual prevê-se um efeito magnetocalórico ¹ anômalo [2].

Como mencionado no final do capítulo 2, estes compostos apresentam comportamento de férmions pesados, caracterizados pela competição entre a interação magnética RKKY e o efeito Kondo. Em baixas temperaturas um ordenamento magnético perpendicular ao eixo c (como em YbN, YbAs) é atribuído a uma estabilização induzida por interações quadrupolares. Na região paramagnética são esperadas também interações quadrupolares que poderiam produzir efeitos magnetocalóricos importantes e que são de interesse para o presente estudo.

3.2 Evolução de modelos na região antiferromagnética.

A mistura anisotrópica *p-f* descrita em [3] é um modelo que tenta explicar o alargamento anômalo a baixas temperaturas do calor específico dos compostos YbX. A hibridização resultante do

¹ O efeito normal consiste no aquecimento de alguns materiais quando são submetidos a um campo magnético e seu esfriamento quando o campo é retirado.

efeito Kondo é atribuída à mistura do estado base Γ_6 do buraco $4f$ do Yb^{3+} e os estados p dos pnictógenos na banda de valência, enquanto que a condutividade metálica é atribuída aos estados $5d_{2g}$ na banda de condução sem mistura com o estado $4f\Gamma_6$ como no caso anterior. Uma melhora ao caso precedente é descrita considerando o modelo de uma impureza [4].

Um cálculo de bandas por Monnier [5] nos sistemas YbX é contestada em [6] por não considerar interações de troca. É mostrado que a dependência magnética do calor específico está correlacionada com a diferença nas interações de troca. Neste caso uma densidade de estados particular é proposta para obter a função de partição.

Kasuya [7] no ano 1994 propõe o modelo do polaron magnético que não teve suporte nas propriedades de transporte, assim como também não teve maior suporte na época o modelo de interação quadrupolar gigante de Keller [1].

Kasuya [9], novamente no ano de 1997, analisando os parâmetros de troca dos primeiros e segundos vizinhos, estabelece a existência de pares de estados singletos.

Hashi et. al. [10] [11] estudaram as características de férmion pesado dos compostos YbX , assim como o ordenamento quadrupolar.

3.3 Informação experimental

Na literatura encontram-se estudos experimentais dos compostos RX desde a década de 60. Aqui não são mostrados necessariamente em ordem cronológica, mas os resultados obtidos devem estar em coerência uns com outros. À primeira vista poderia parecer que existe conflito, principalmente por que as curvas de calor específico mostram anomalias não detectadas nas curvas de resistividade. À luz atual dos conhecimentos pode-se separar os elétrons que são responsáveis pelas anomalias magnéticas daqueles que respondem pelas características condutoras.

À continuação mostramos alguns resultados experimentais de interesse.

Anomalias Schottky a partir de curvas de calor específico [12] medidas em compostos NdX foram publicadas, assim como para o caso da série YbX [6] com dados campos magnéticos de até 10T. Na figura 3.1 é reproduzida a curva para NdAs e na figura 3.2 para o caso do YbAs .

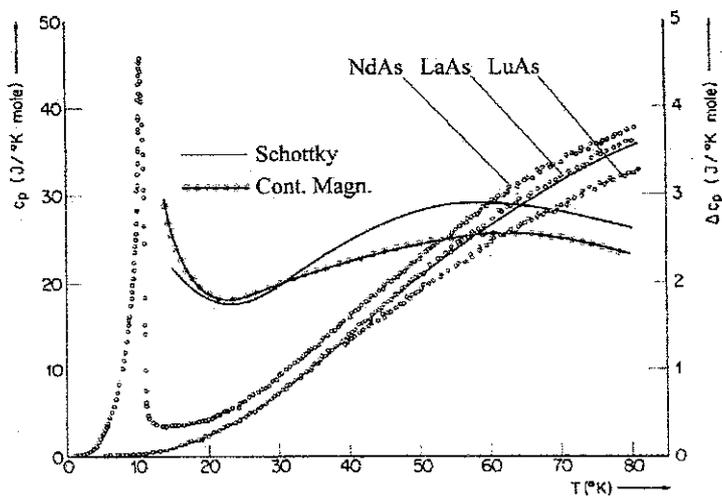


Figura 3.1 – Contribuição magnética ao calor específico do NdAs [12].

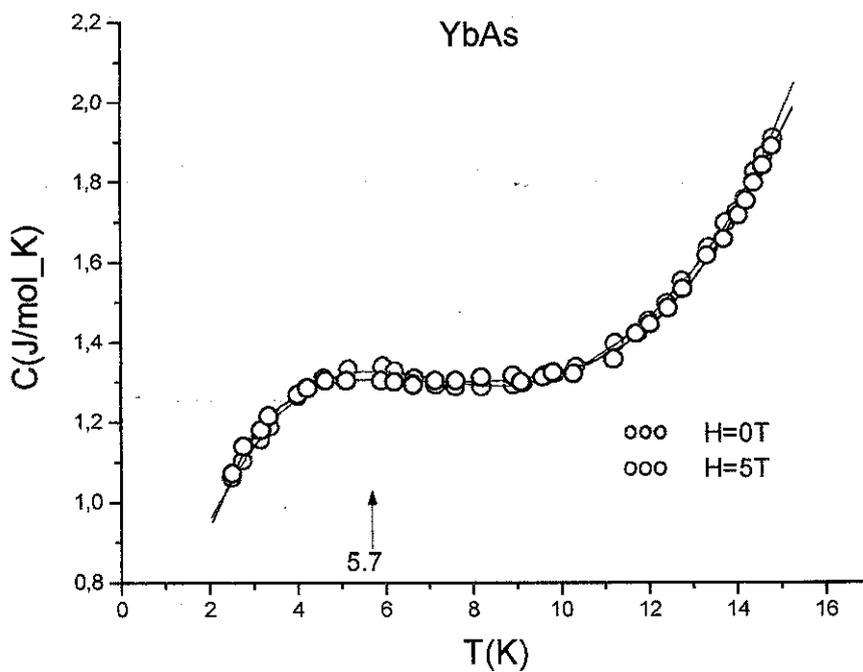


Figura 3.2 – Contribuição magnética ao calor específico do YbAs [6]. O alargamento na curva de calor específico por volta de 5.5K é comum nesta serie de mononictides.

Como o efeito Kondo era responsabilizado pela redução do momento espontâneo nos compostos YbX, foram realizados estudos de resistividade e efeito termoelétrico. Curvas de resistividade para YbP e YbAs são mostradas nas figuras 3.3 e 3.4, respectivamente [14][15]. Na figura 3.5 é mostrada a curva termoelétrica para ambos os compostos. Estas curvas foram tomadas da referência [14].

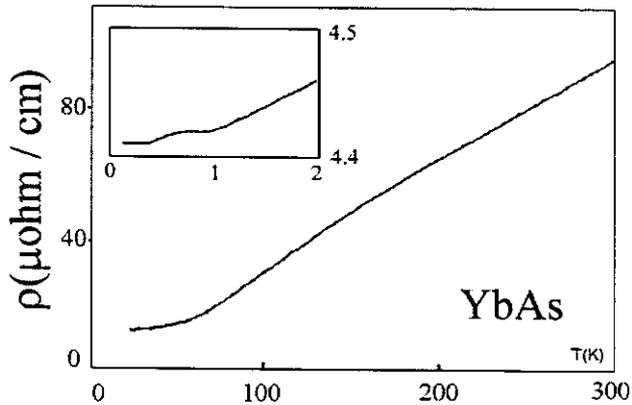


Figura 3.3 – Resistividade elétrica do YbAs [14]. É mostrado o detalhe para $T < 2\text{K}$.

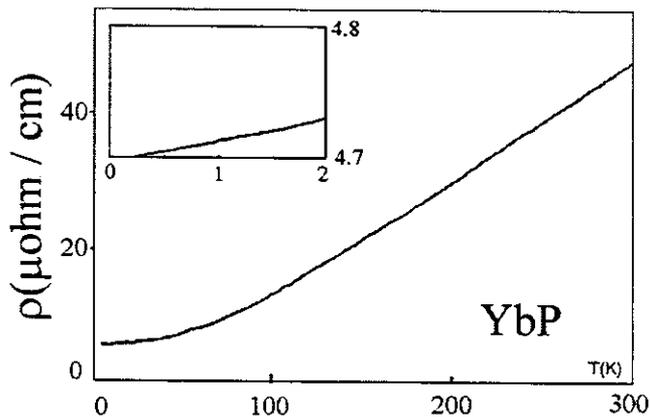


Figura 3.4 – Resistividade elétrica do YbP [14]. É mostrado o detalhe para $T < 2\text{K}$.

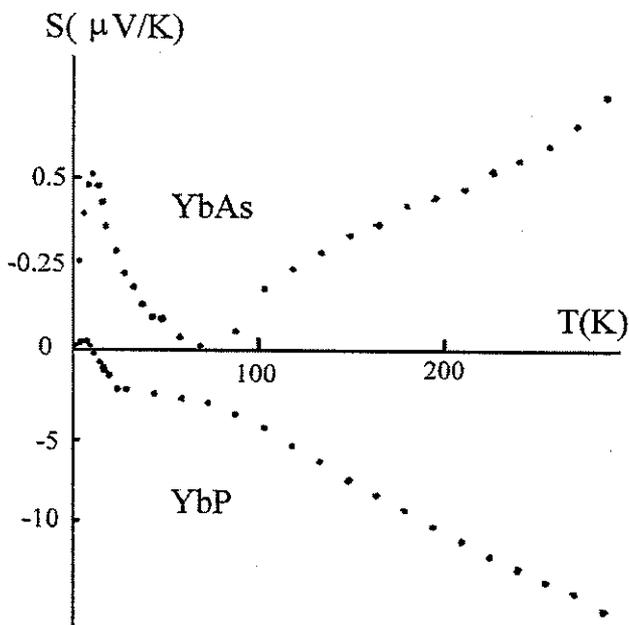


Figura 3.5 – Potencial termoelétrico no YbAs e YbP [14].

O mínimo na resistividade característico do efeito Kondo não é observado, e além disto, pode se observar a diferente natureza dos portadores de carga.

Até a atualidade tem sido determinado que a hibridização $p-f$ aumenta enquanto que a hibridização $d-f$ diminui na direção $\text{NdP} \rightarrow \text{NdBi}$ devido ao incremento do tamanho do ânion. Isto por sua vez significa que os elétrons $4f$ resultam mais localizados quando o pnictôgeno muda de P a Bi.

Curvas de magnetização são reproduzidas nas figuras 3.6 e 3.7 [15] [16]. Estas curvas são diferentes das medidas apresentadas no presente trabalho. O comportamento metamagnético não é observado em nenhum dos compostos da série NdX obtidos no nosso laboratório.

Uma revisão sobre os compostos RX é discutida por Hulliger [13].

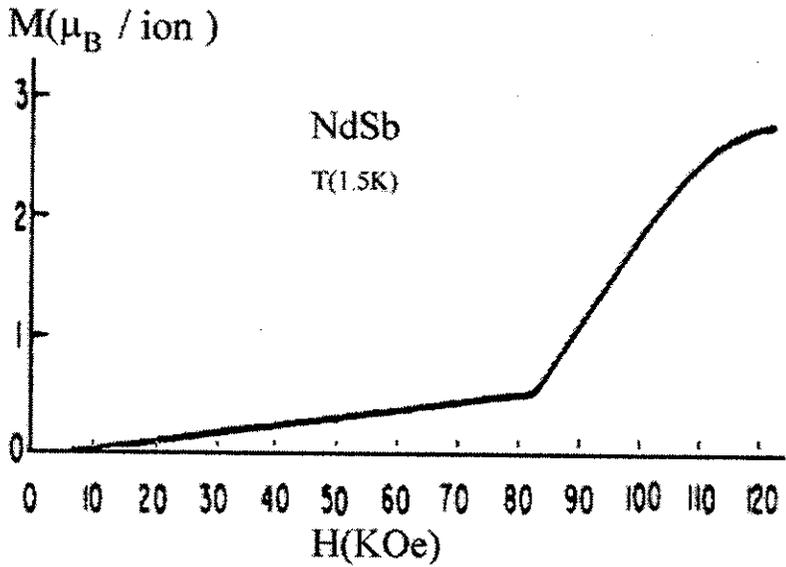


Figura 3.6 – Magnetização vs. campo aplicado em NdSb [15] a 1.5K.

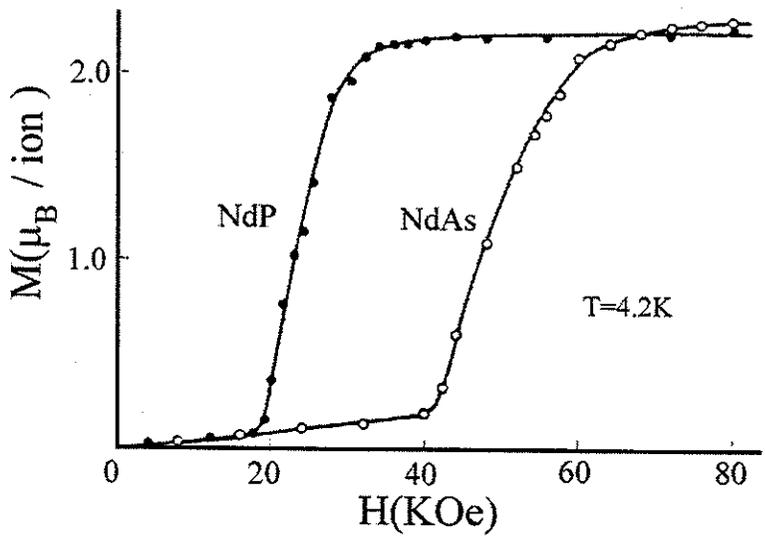


Figura 3.7 - Magnetização vs. campo aplicado em NdP e NdAs [16] a 4.2K.

Bibliografia

- [1] L. Keller, et. al., Europhys. Lett., 26 ,5, 353-358 (1994).
- [2] P. J. von Ranke, et. al., Phys. Rev. B, vol.63 (2000).
- [3] S. Takagi, et.al., J. Phys. Soc. Jpn., Vol. 57, No. 4, 1456-1455 (1988).
- [4] A. Oyamada, et.al., J. Phys. Soc. Jpn., vol.57, No. 10, 3557-3561 (1988).
- [5] R. Monnier, et.al., Phys. Rev. B, Vol. 41, No. 1 (1990).
- [6] D. X. Li, et.al., Physica B, 186-188, 547 (1993).
- [7] T. Kasuya, J. Phys. Soc. Jpn., Vol. 63, No. 3, 843-846 (1994).
- [8] L. Keller, et.al., Physica B, 186-188, 553 (1993).
- [9] T. Kasuya, D.X.Li, JMMM., 174, L21-L27 (1997).
- [10] K. Ahashi, et.al., Vol. 67, No. 12, 4260-4268 (1998).
- [11] K. Ahashi, et.al., Vol. 70, No. 1, 259-266 (2001).
- [12] A. Aeby et. al., Sol. State. Comm., Vol. 13, 1365-1368 (1973).
- [13] F. Hulliger, JMMM, 8, 183-205 (1978).
- [14] A. Oyamada, et.al., JMMM, 90-91, 443 (1990).
- [15] G. Busch, et.al., Phys. Lett., 15 Feb. 262 (1965).
- [16] T. Tsuchida, Y. Nakamura, J. Phys. Soc. Jpn., 26 Feb. (1969).

Capítulo 4

Parte experimental

4.1 Introdução

Na figura 4.1 é reproduzido um diagrama de fases simplificado do composto NdSb que mostra as diferentes composições possíveis de serem obtidas entre 35 e 70 por cento atômico em Sb. Nesta curva típica dos compostos NdX pode-se observar que aquele com composição 1:1 é formado congruentemente mas a alta temperatura. Isto representa uma primeira limitação no que respeita ao tipo de cadinhos que podem ser empregados para processar a fusão dos reagentes. Dados da literatura [1] mostram que o quartzo seria um cadinho adequado. Porém, a tentativa de fusão no nosso laboratório (GPCM: Grupo de Propriedades e Caracterização de Materiais) de compostos RX não foram bem sucedidas pela contaminação da amostra com Si (contaminação foi reportada também em [2][3]). Isto foi motivo para procurar um outro material para preparar o cadinho que fosse inerte à terra rara. Foi escolhido o nióbio, com o qual obteve-se sucesso na síntese dos compostos RX.

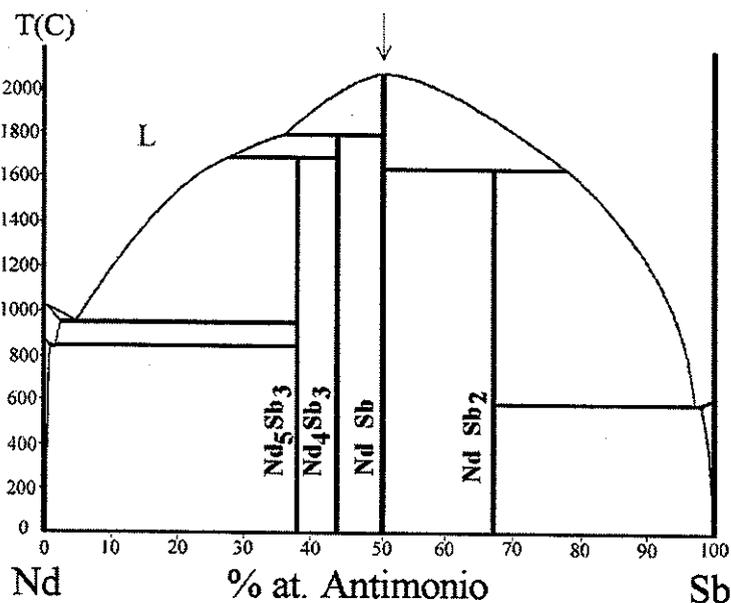


Figura 4.1 – Diagrama de fases do sistema NdSb.

4.2 Preparação das amostras

As amostras foram preparadas com partes na proporção quase estequiométrica 1:1 dos reagentes. Mas especificamente, foram empregados excedentes de terra rara de aproximadamente 5% em peso.

Os reagentes foram colocados no interior de pequenos cilindros de nióbio, acomodados no forno a arco e realizado o vácuo para posteriormente fundir com o arco de plasma a parte superior do cilindro. Isto com o intuito de selar o cadinho com os reagentes presos no interior, tendo em consideração a toxicidade e alta pressão de vapor de alguns pnictides. A seguir o cilindro contendo os reagentes foi colocado em um tubo de quartzo de diâmetro ligeiramente superior ao do cadinho, então o extremo aberto é fechado em atmosfera inerte de argônio com um maçarico a gás. Este procedimento foi repetido para colocar este tubo de quartzo em um tubo do mesmo material mas de maior diâmetro (dupla encapsulação).

Desta maneira é realizado o tratamento térmico que possibilita a difusão e obtenção das amostras a estudar. Em ocasiões o tubo interno quebrava restando o tubo externo para isolar o cadinho e seu conteúdo.

No caso dos compostos com nitrogênio a reação foi processada em um aparato de Sieverts no qual uma quantidade controlada de N_2 é ingressado em uma câmara aquecida contendo a terra rara.

A tabela 4.1 mostra detalhes do tratamento térmico.

Amostra	T(C)	t (h)	
YbN	650	24	Sieverts
YbP	900	24	
YbAs	800	16	
NdP	1100	63	
NdAs	1050	24	
NdSb	1060	48	1600C / 2h

TABELA 4.1

4.3 Caracterização das amostras

As amostras obtidas foram caracterizadas mediante análise de raios X. Os espectros obtidos indicam a presença da fase 1:1 e em alguns casos picos não resolvidos podem indicar a presença de terra rara dissolvida no composto ou fases indesejadas mas em proporções muito pequenas de maneira que não tem efeito importante nas medições magnéticas.

Na figura 4.2 são mostrados os padrões de difração obtidos para os compostos NdX e na figura 4.3 os correspondentes aos compostos YbX.

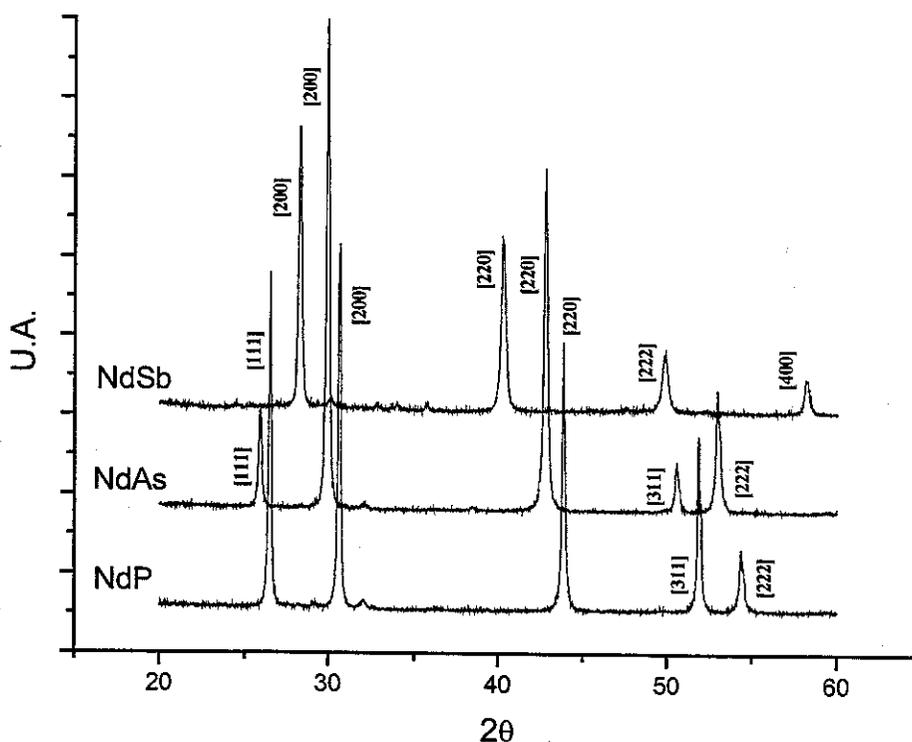


Figura 4.2 – Padrões de difração de raios X mostrando os picos característicos nos compostos NdX. Pode-se observar pequenas contribuições adicionais de pouca relevância neste estudo.

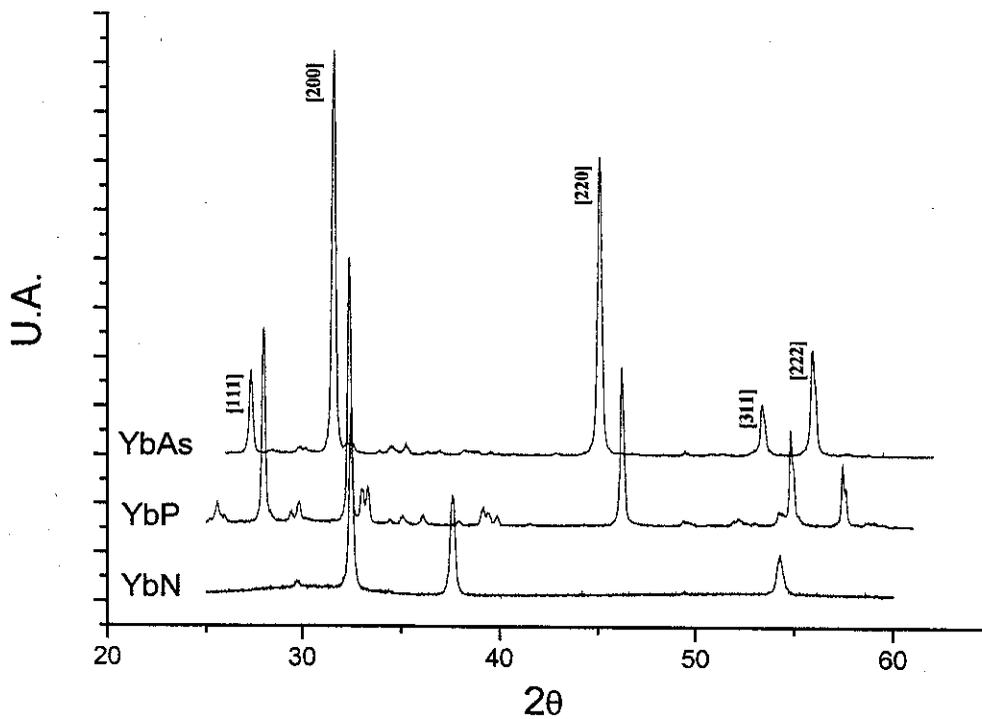


Figura 4.3 – Padrões de difração de raios X mostrando os picos característicos nos compostos YbX . Pode-se observar pequenas contribuições adicionais de pouca relevância neste estudo.

4.4 Medidas magnéticas

As medidas magnéticas foram realizadas com um magnetômetro Squid (Quantum Design MPMS XL) instalado no Laboratório de Materiais e Baixas Temperaturas (LMBT-IFGW). Foram obtidas curvas M vs. T (magnetização - temperatura) para temperaturas entre 2K e 100K e em alguns casos até 300K. Curvas M vs. H (magnetização - campo magnetizante) foram obtidas para campos entre 0T e 5T com medições especiais em campo baixo a $0.02T$. Como as amostras são muito quebradiças foram retirados pequenos pedaços para serem colocados no magnetômetro. As massas foram da ordem de 10 mg. Como os resultados fornecem a magnetização em emu, o campo em Oe e a temperatura em K, transformações apropriadas devem ser realizadas. No caso, foram reduzidas a grandezas do sistema internacional, isto é, a magnetização em magnetons de Bohr, μ_B , e o campo em tesla (T).

A passagem de emu para magnetons de Bohr por íon foi realizada obtendo primeiro emu/mol e dividindo o resultado por 5584.94 dada a equivalência:

$$\mu_B / \text{ion} = 5.58494 \times 10^3 \text{ emu} / \text{mol} ,$$

como a entropia nestas unidades corresponde a $\mu_B T / K$ empregamos a relação:

$$\mu_B T / K = 9.27 \times 10^{-24} \frac{J}{K} \cdot 6.02 \times 10^{23} \frac{1}{\text{mol}} = 5.585 \frac{J}{\text{mol} \cdot K} .$$

para o cálculo correspondente ser comparado com resultados da literatura.

Curvas típicas M vs. H e M vs. T são mostradas nas figuras 4.4 e 4.5

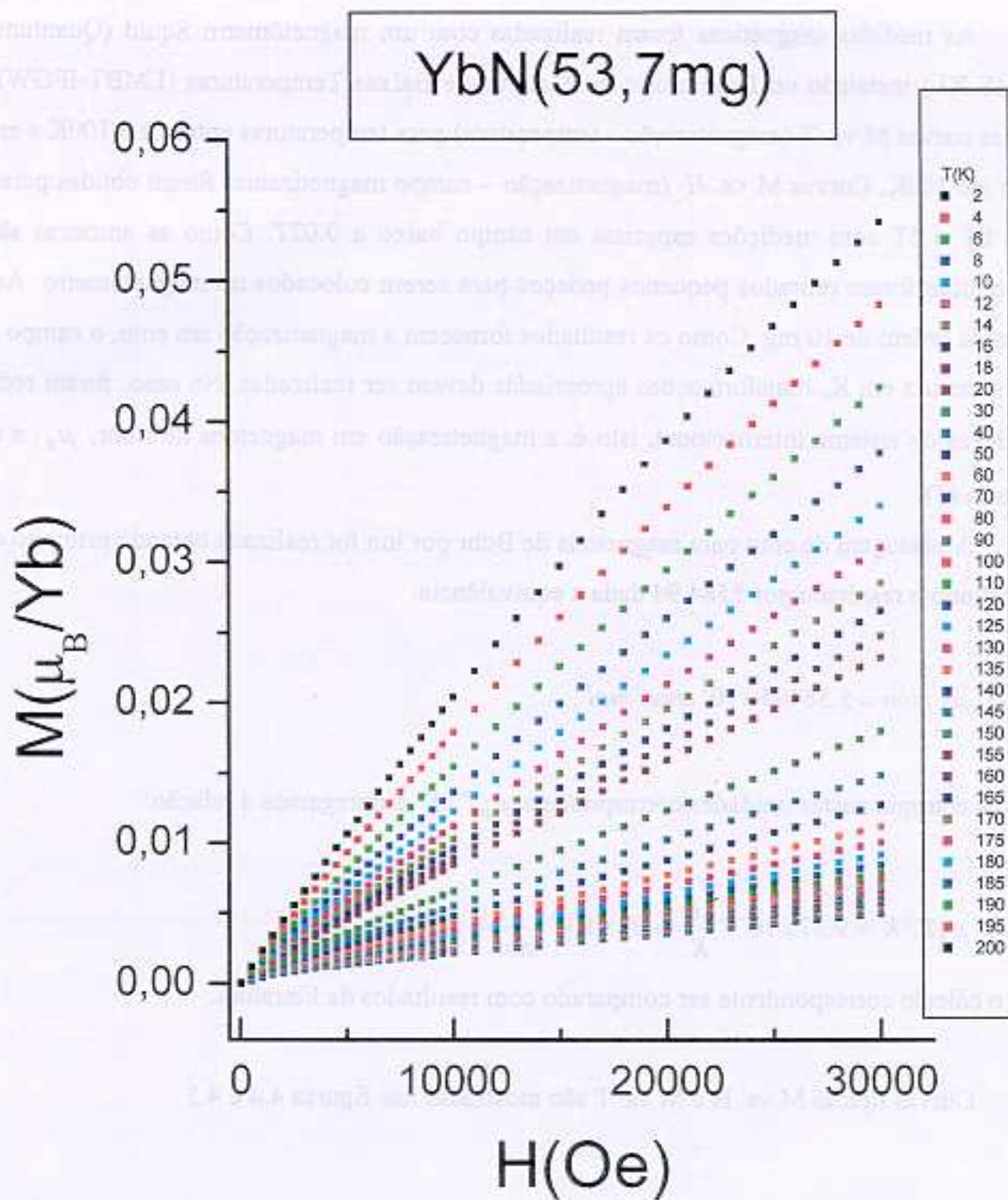


Figura 4.4 – Isotermas entre 2K e 200K para o YbN para campos entre 0T e 3T.

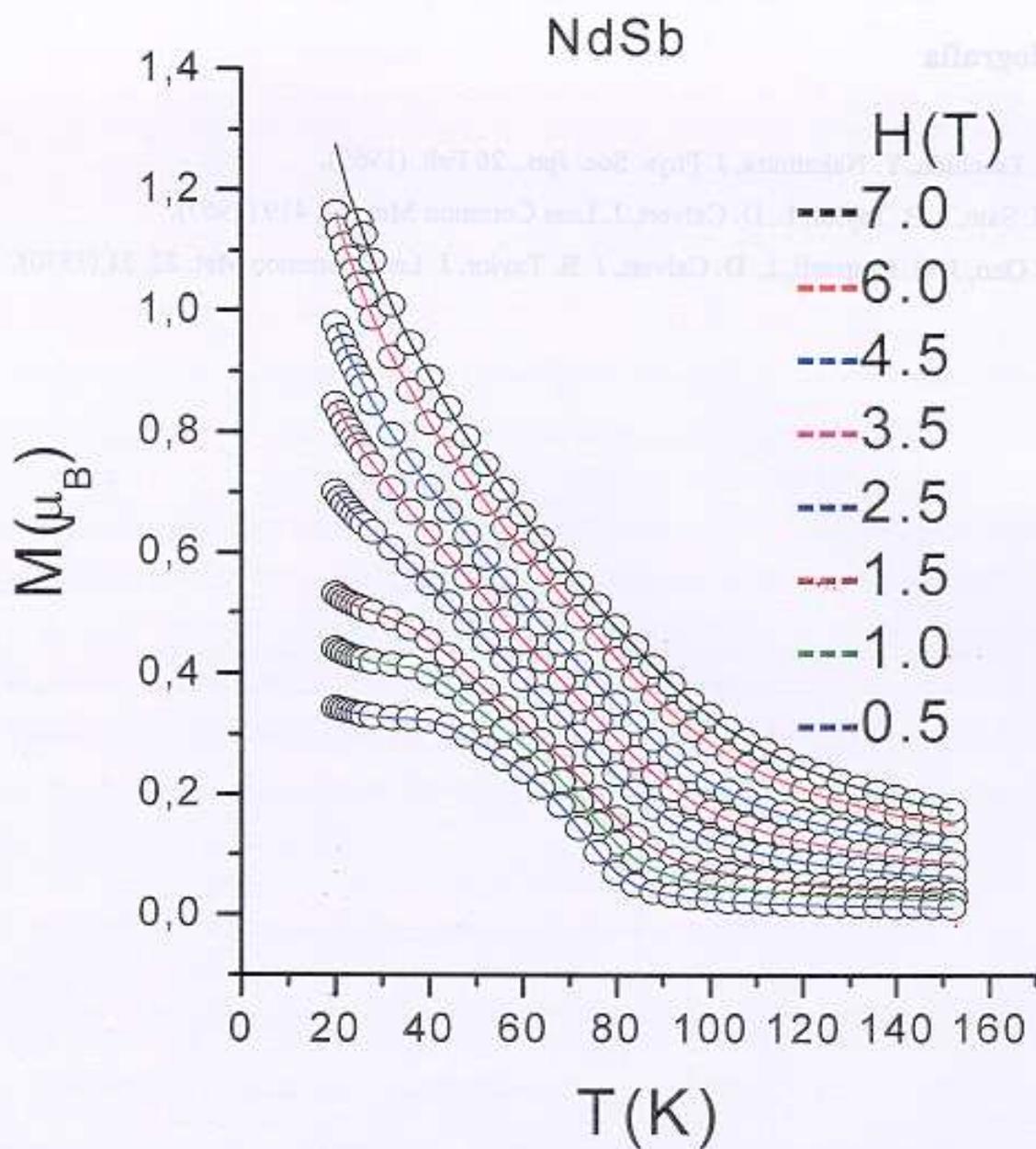


Figura 4.5 – Curvas “isofield” entre 0.5T e 7T para o NdSb e temperaturas entre 20K e 150K.

(Os círculos são dados experimentais e as linhas contínuas são os ajustes correspondentes a serem usados no próximo capítulo.)

Bibliografia

- [1] T. Tsuchida, Y. Nakamura, J. Phys. Soc. Jpn., 26 Feb. (1969).
- [2] M. Sato, J. B. Taylor, L. D. Calvert, J. Less Common Met. 12, 419 (1967).
- [3] S. Ono, J. G. Despault, L. D. Calvert, J. B. Taylor, J. Less Common Met. 22, 51 (1970).

Capítulo 5

Resultados

5.1 Introdução

Na literatura são reportados valores dos parâmetros de campo cristalino para os compostos R-pnictides os quais podem variar até em 20% dependendo da técnica experimental utilizada.

Nas tabelas 1.7 e 1.8 da seção 1.5.3 são mostrados os valores dos parâmetros de campo cristalino utilizados neste estudo. Na tabela 5.1 são reproduzidos valores dos parâmetros molecular e quadrupolar da referência [1] e na tabela 5.2 são aqueles das referências [2, 3]. Nessas tabelas também são mostrados os valores da temperatura de Néel, T_N . Todos estes dados compilados são úteis para efeitos de comparação com nossos resultados. Sendo assim, nos casos de incongruência destes valores com nossos resultados experimentais, ou na ausência dos mesmos, foram realizados ajustes com as curvas teóricas para determinar os melhores pares de parâmetros (molecular e quadrupolar) na região paramagnética.

Ânion NdX	T_N (K)	η_P T^2/meV	η_{AF} T^2/meV	λ_Q^P meV	λ_Q^{AF} meV
P	11	84	89	-	-
As	12,5	53	98	-	-
Sb	15,5	10	108	-	0,00011

TABELA 5.1.- Temperatura de Néel, T_N , constantes de troca e quadrupolar η e λ_Q nas regiões paramagnética, P , e antiferromagnética, AF , reproduzidas da referência [1].

Anion YbX	T_N (K)	η_P T^2/meV	η_{AF} T^2/meV	λ_Q^P meV	λ_Q^{AF} meV
N	0,75 [3]	-	-	-	-
P	0,66 [3]	-	-	-	-
As	0,55 [3]	0	-	0,035	-

TABELA 5.2.- Temperatura de Néel, T_N , constantes de troca e quadrupolar η e λ_Q nas regiões paramagnética, P , e antiferromagnética, AF , reproduzidas das referências [2] e [3].

No apêndice são mostrados alguns programas utilizados nos cálculos.

5.2 Cálculos preliminares

Os programas para cálculo magnético desenvolvido tanto no Mathematica como no Fortran foram utilizados para obter as curvas de magnetização para NdP com dados da literatura [1] e para efeitos de comparação.

Na figura 5.1 são mostrados os resultados para $T=20$ K (região paramagnética) e direção [001]. Os resultados de estas e outras curvas publicadas na literatura mostram que os programas desenvolvidos são adequados para o caso dos R-pnictides.

É calculado então o comportamento dos momentos dipolar e quadrupolar nas direções [001], [110] e [111], os resultados são mostrados nas figuras 5.2 – 5.5.

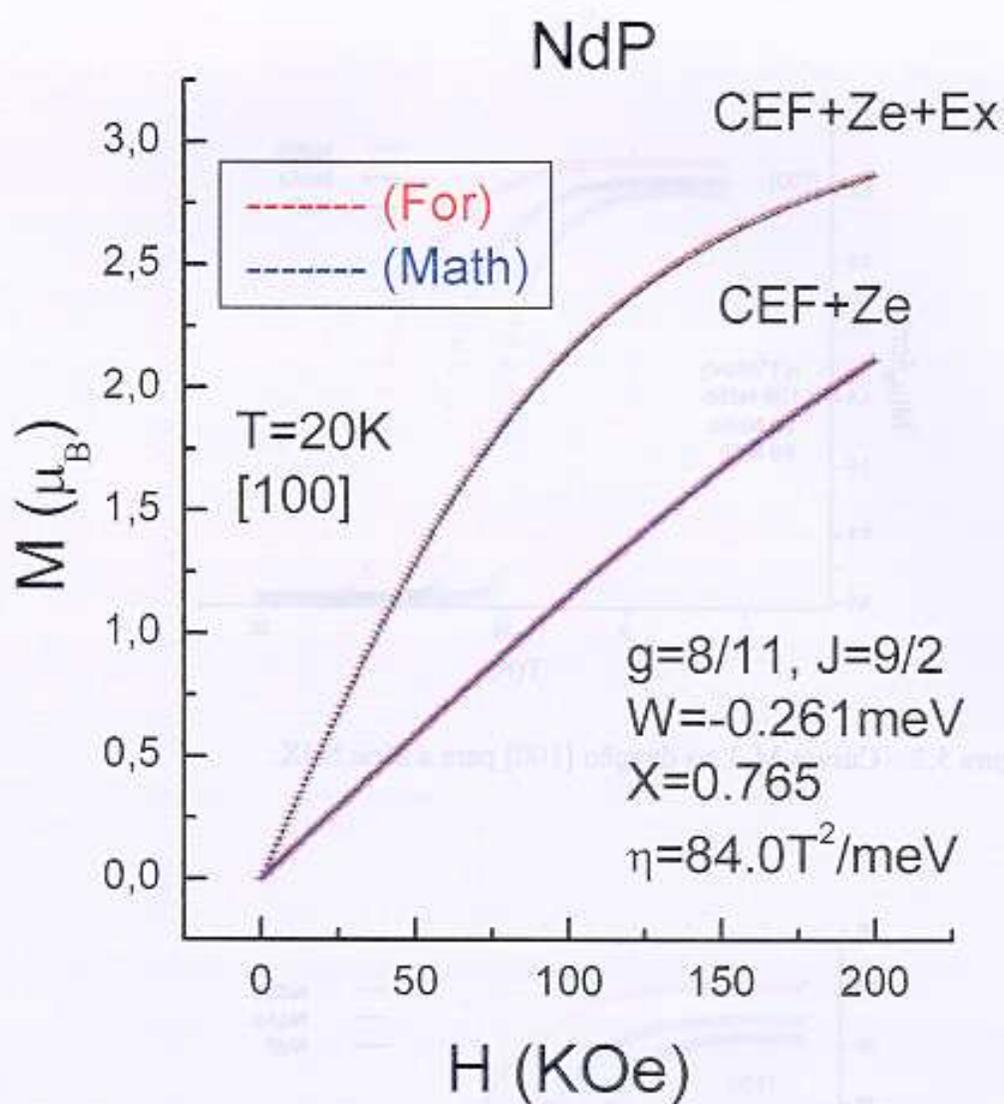


Figura 5.1 – Curvas M-H para NdP obtidas com diferentes programas (em Fortran e Mathematica). As curvas coincidem e são iguais aos da referência [1] para $T=20 \text{ K}$ (região paramagnética). [100] denota a direção do campo magnético aplicado

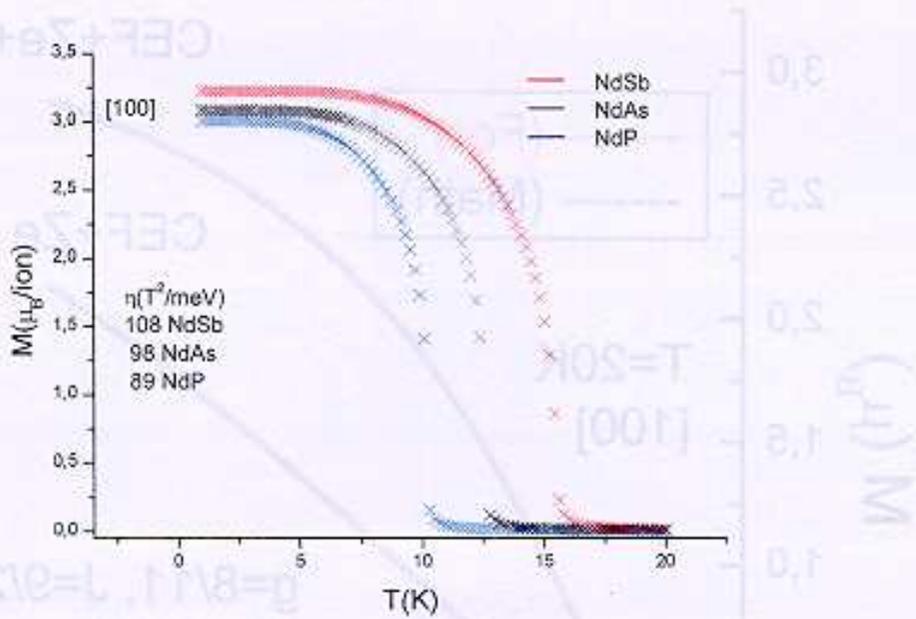


Figura 5.2 – Curvas M-T na direção [100] para a série NdX.

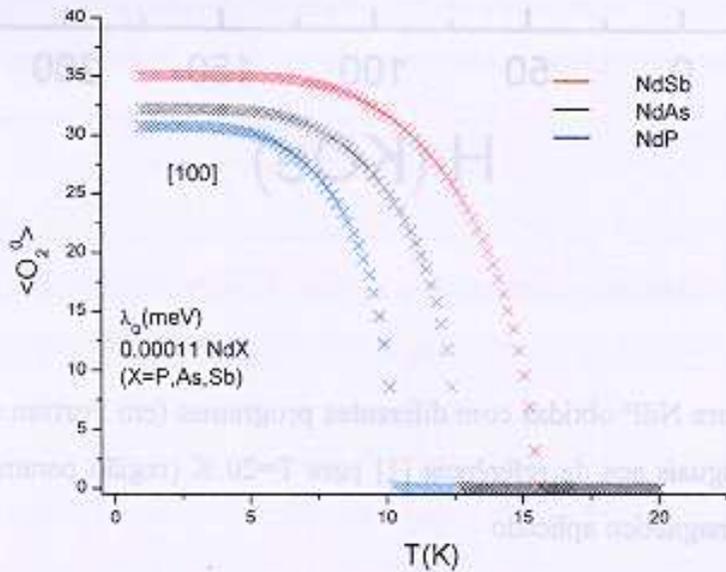


Figura 5.3 – Curvas $\langle \text{O}_2^0 \rangle$ -T na direção [100] para a série NdX.

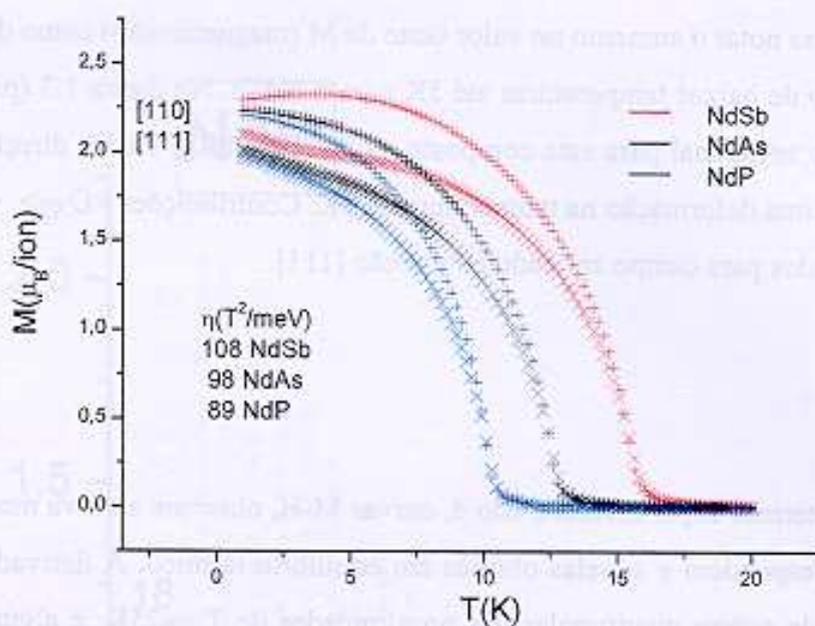


Figura 5.4 – Curvas M-T nas direções [110] e [111] para a série NdX.

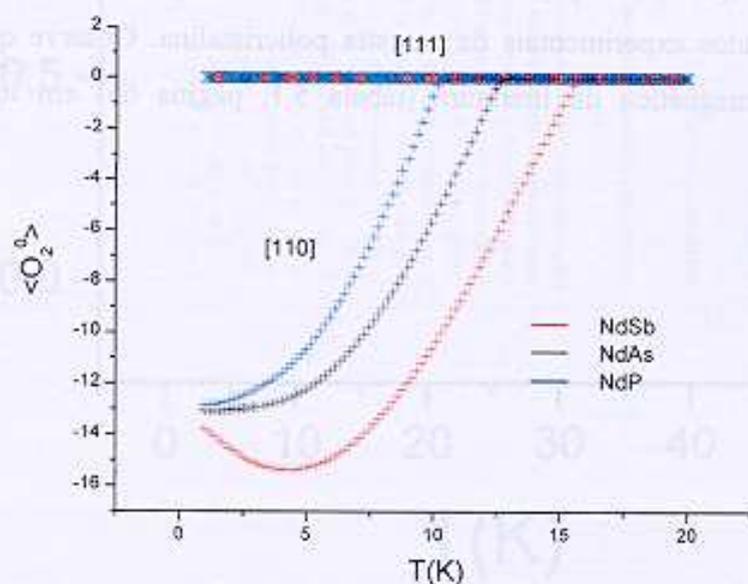


Figura 5.5 – Curvas $\langle O_2^0 \rangle$ -T nas direções [110] e [111] para a série NdX. (Os parâmetros são os mesmos indicados na figura 5.4).

Pode-se notar que não há contribuição na direção [111] para $\langle O_2^0 \rangle$. Por outro lado a contribuição [110] é negativa e poderia estar relacionado a uma sutil deformação da rede. Nas figuras 5.4 e 5.5 pode se notar o aumento no valor tanto de M (magnetização) como de $\langle O_2^0 \rangle$ (termo quadrupolar) na região de baixas temperaturas até 5K para o NdSb. Na figura 1.3 (página 16) pode-se apreciar a distorção tetragonal para este composto na direção [100]. Para a direção [110] poder-se-ia esperar uma máxima deformação na temperatura de 5K. Contribuições $\langle O_{XY} \rangle$, $\langle O_{YZ} \rangle$ e $\langle O_{XZ} \rangle$ (página 21) são esperados para campo aplicado na direção [111].

5.3 NdP

A partir de isotermas experimentais, isto é, curvas M-H, obtemos a curva mostrada na figura 5.6. Estas curvas correspondem a aquelas obtidas em equilíbrio térmico. A derivada destas curvas revelam a existência de ordem quadrupolar nas proximidades de $T = 25K$, e algumas delas estão mostradas na figura 5.7. As figuras 5.8 e 5.9 revelam o comportamento térmico dos momentos dipolar e quadrupolar quando o parâmetro quadrupolar é mudado. Na figura 5.9 é inclusa o resultado experimental para $H = 5T$. $([100]+[110]+[111])/3$ representa a média para três direções e é calculada para comparar com os dados experimentais da amostra policristalina. Observe que é utilizado o parâmetro de troca paramagnético da literatura (tabela 5.1, página 65) em toda a região de temperaturas.

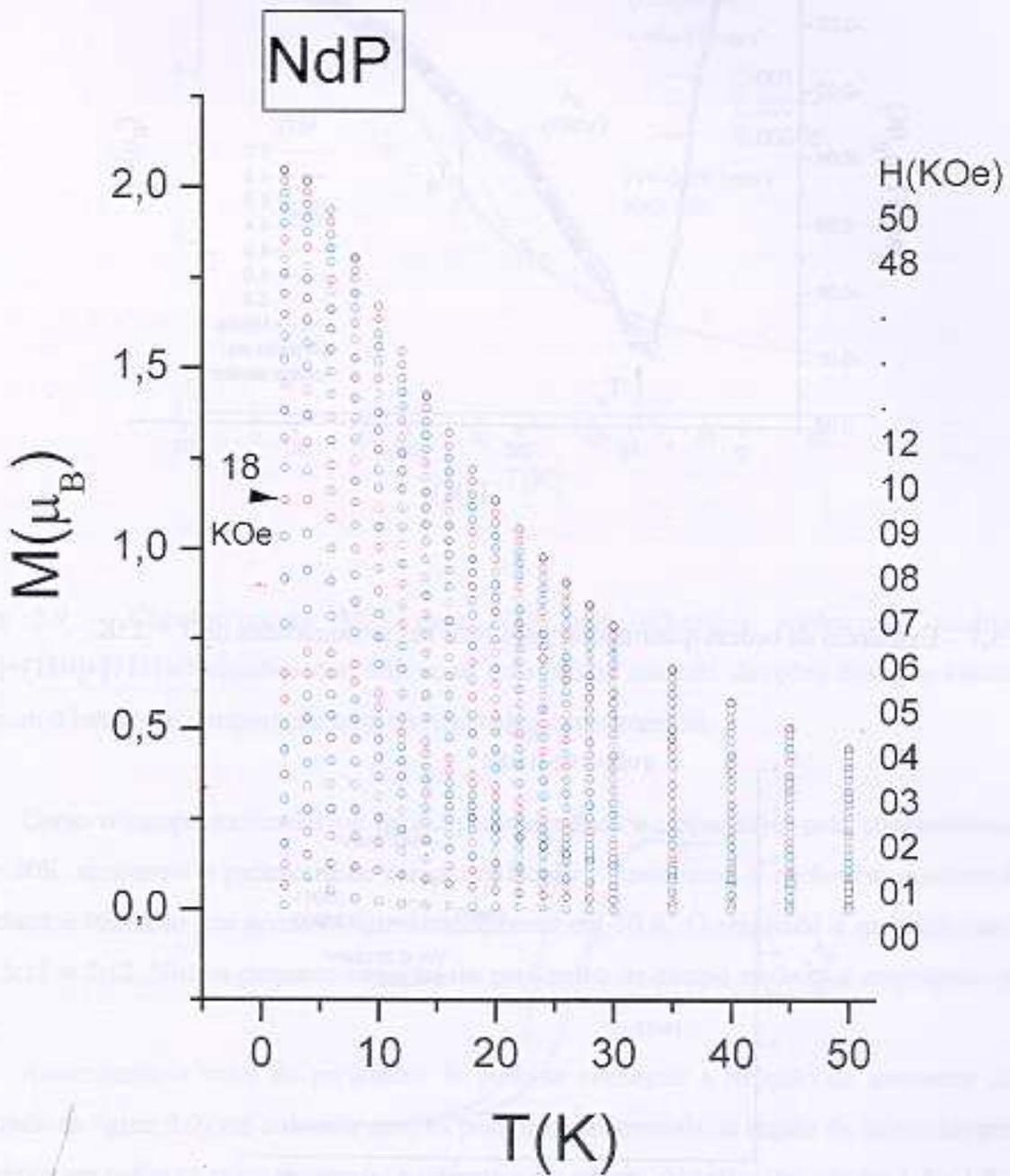


Figura 5.6 – “Isofields” do NdP obtidos de isotermas experimentais.

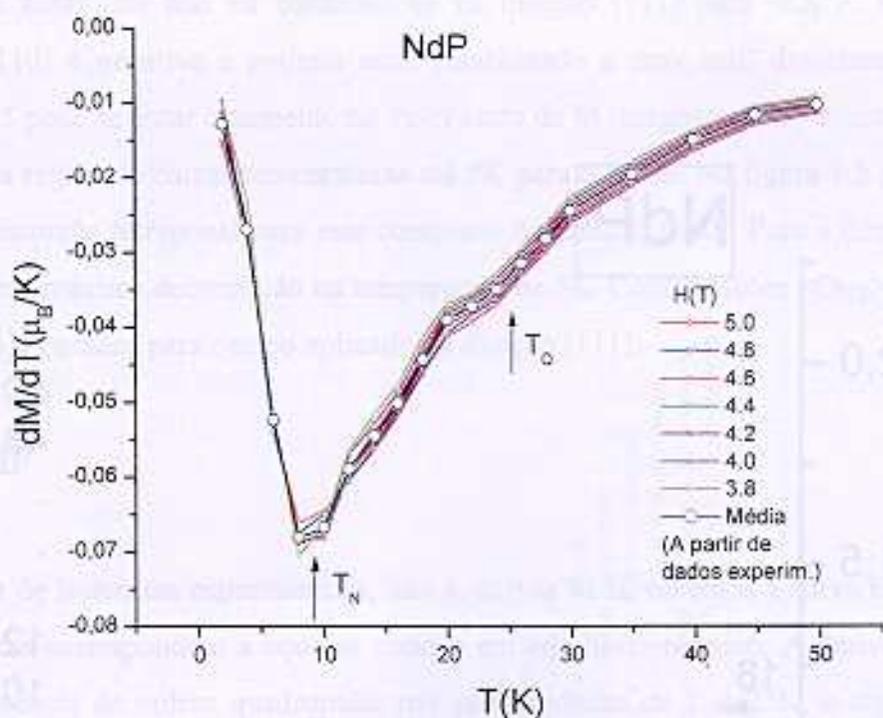


Figura 5.7 – Existência de ordem quadrupolar para NdP nas proximidades de $T = 25K$.

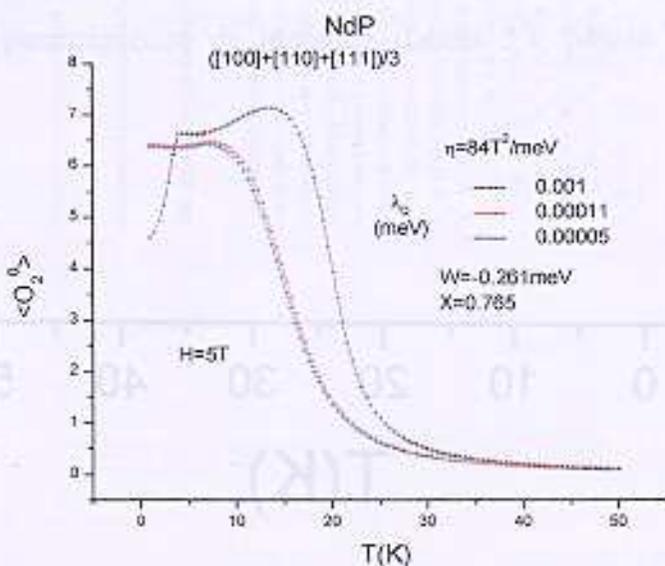


Figura 5.8 – Comportamento quadrupolar para NdP com diferentes parâmetros quadrupolares.

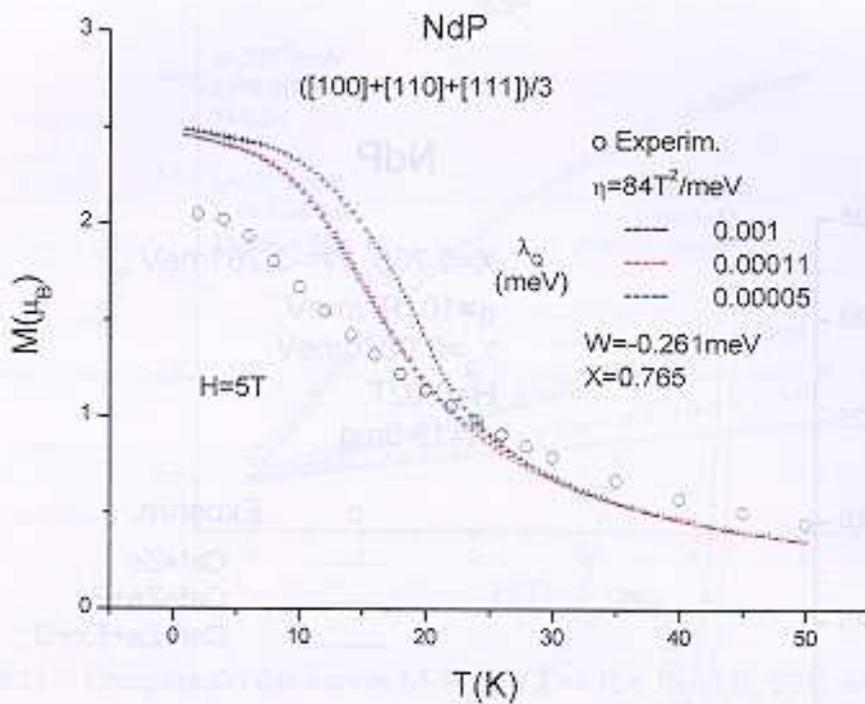


Figura 5.9 – Comportamento M-T para NdP com diferentes parâmetros quadrupolares. $([100]+[110]+[111])/3$ significa que obteve-se uma média nas três direções cristalográficas. Isto é feito com o intuito de comparação com os resultados experimentais.

Como o campo molecular na região paramagnética é responsável pelo superestimado entre 10K e 20K, ajustamos o parâmetro de campo molecular e juntamente o parâmetro quadrupolar para reproduzir a transição que acontece aproximadamente em 30 K. O resultado é mostrado nas figuras 5.10, 5.11 e 5.12. Note a pequena variação do parâmetro de campo molecular empregado em cada caso.

Aumentando o valor do parâmetro W pode-se conseguir a redução do momento calculado (mostrado na figura 5.9) até coincidir com os pontos experimentais na região de baixas temperaturas. Preferimos em todos os casos manter os parâmetros do campo cristalino das tabelas 1.7 e 1.8.

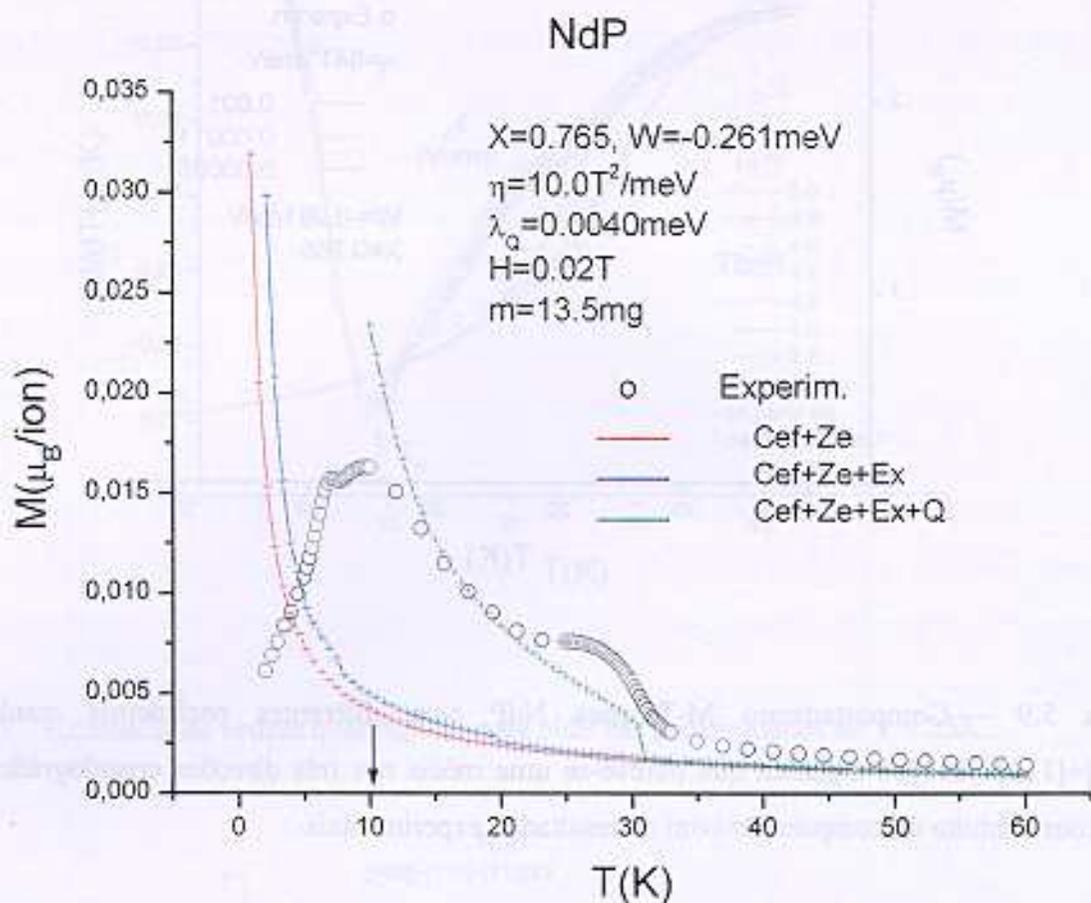


Figura 5.10 – Comportamento das curvas M-T para diferentes contribuições no Hamiltoniano do sistema NdP. Cef (Crystal electric field) refere-se ao campo cristalino, Ze ao termo Zeeman, Ex ao termo de troca e finalmente Q à contribuição quadrupolar.

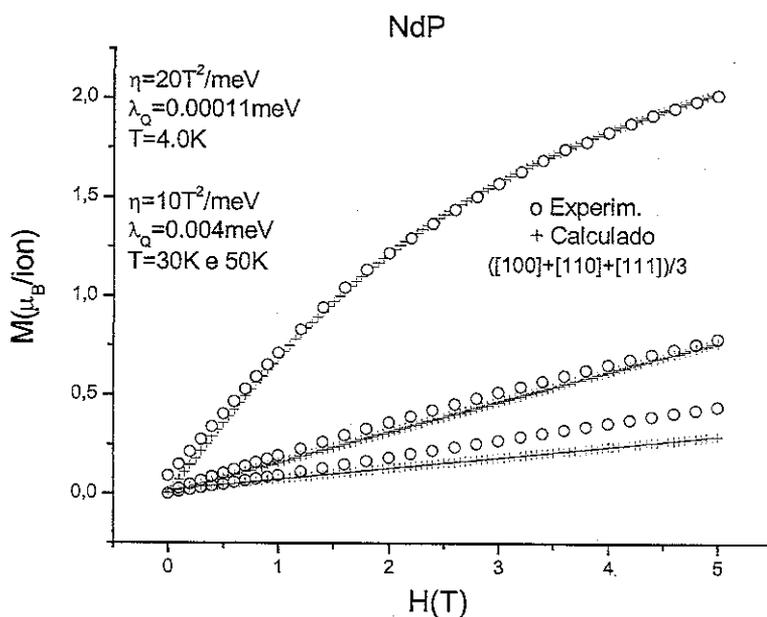


Figura 5.11 – Comparação das curvas M-H para $T=4\text{ K}$ e $T=30\text{ K}$, 50K , experimentais e calculadas com os parâmetros indicados (X e W são aqueles da literatura).

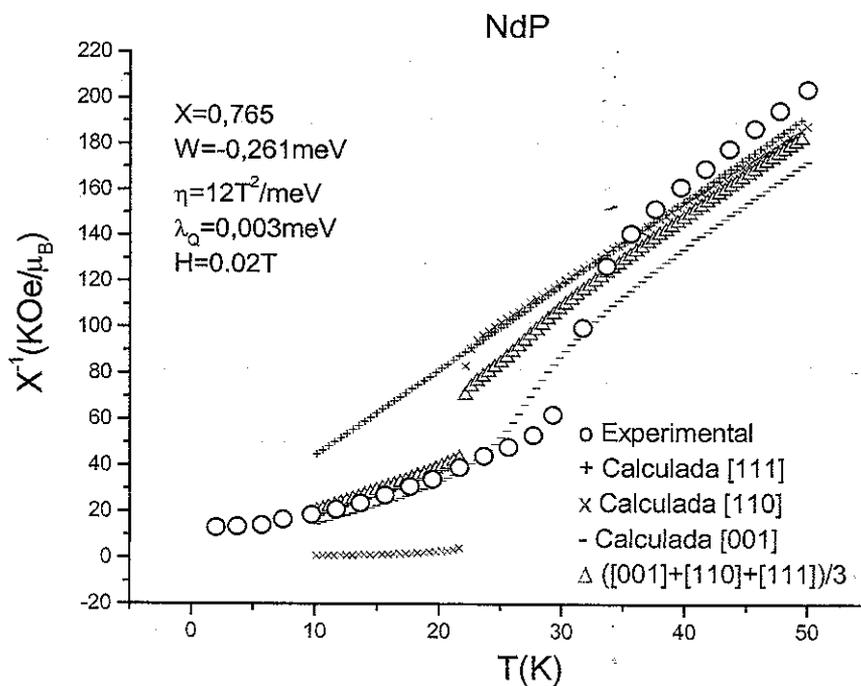


Figura 5.12 – Curvas experimentais e calculadas da susceptibilidade recíproca em NdP.

5.4 NdSb

Diferentemente do caso do NdP, empregamos aqui curvas de M-T obtidas diretamente. Esta foi mostrada na figura 4.5 e corresponde a campos entre 0.5 T e 7 T e na faixa de temperaturas entre 20 K e 150 K, isto é, na região paramagnética.

A figura 5.13 representa a derivada negativa daquelas curvas, mostrando uma contribuição quadrupolar por volta de 70K.

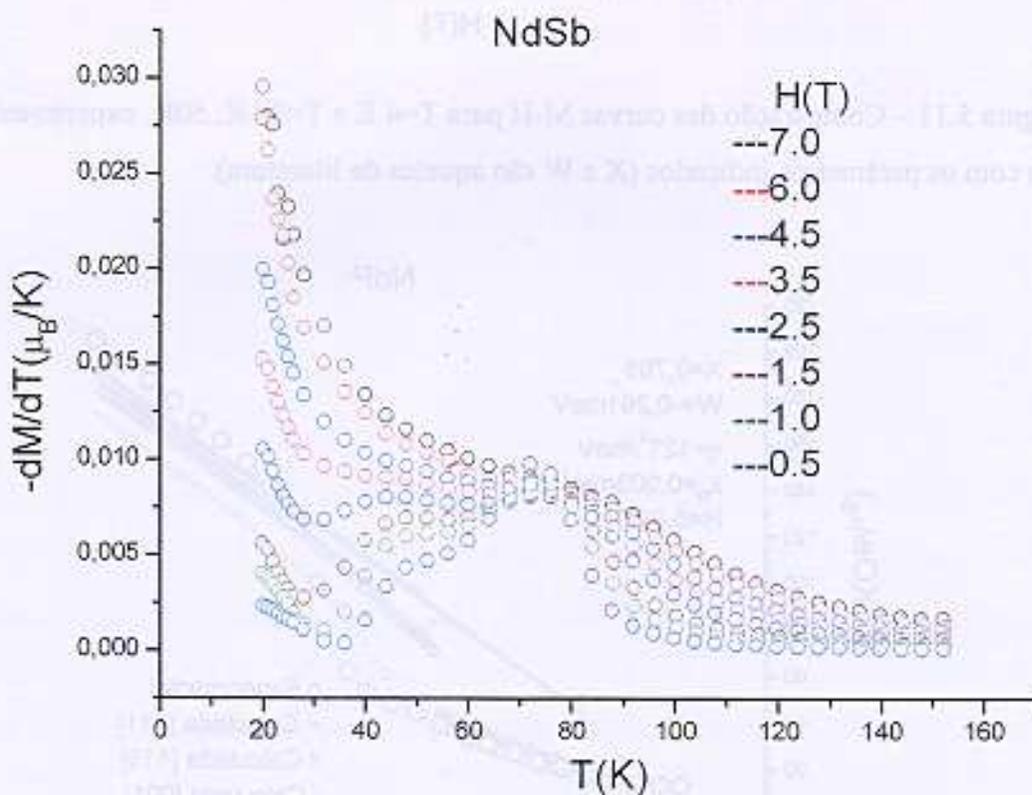


Figura 5.13 – Mudança da magnetização com a temperatura para NdSb. Para $T \approx 70$ K, a curva de magnetização com a temperatura apresenta aproximadamente a mesma inclinação.

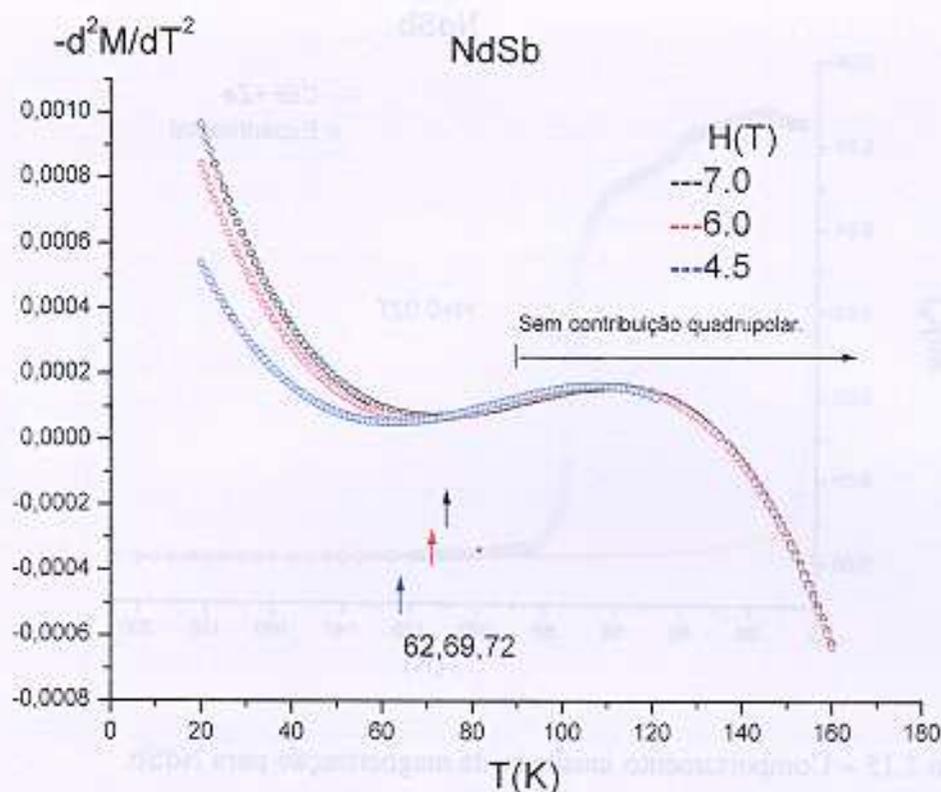


Figura 5.14 – Determinação das temperaturas quadrupolares para NdSb como função de H .

Um ajuste adequado das curvas $-d^2M/dT^2$ vs. T conduz à obtenção da variação da temperatura quadrupolar com o campo aplicado. É observado na fig. 5.14 que esta aumenta com o campo aplicado.

Para $H = 0.02T$ observa-se um comportamento inusitado da curva $M-T$. Isto está representado na figura 5.15. Tentamos ajustar os parâmetros e obtivemos melhor resposta para campos altos como pode ser deduzido das figuras 5.16 e 5.17.

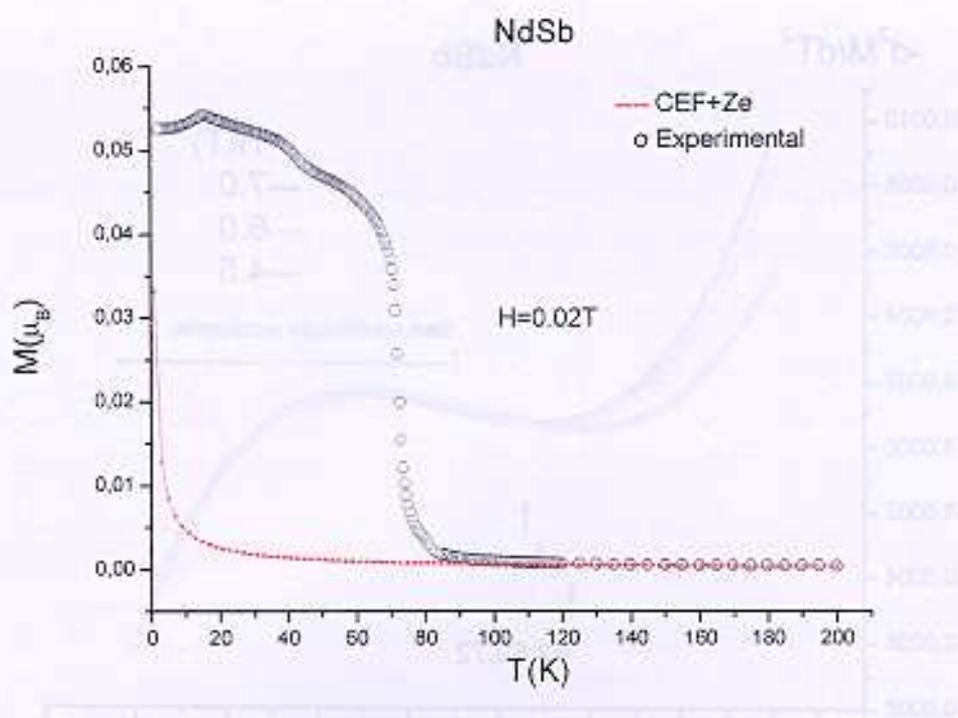


Figura 5.15 – Comportamento inusitado da magnetização para NdSb.

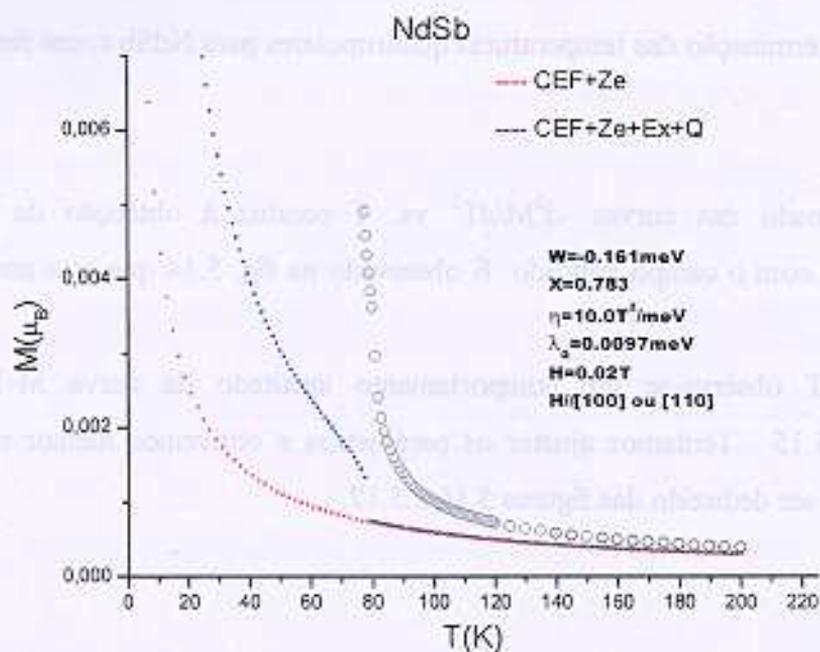


Figura 5.16 – Magnetização em campo baixo para NdSb.

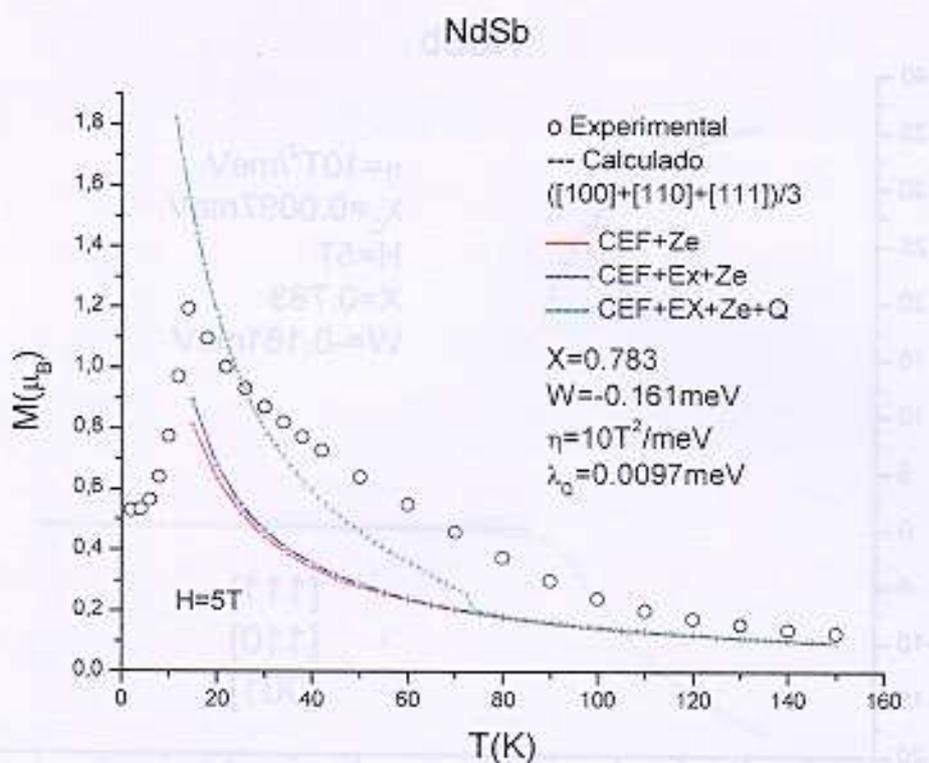


Figura 5.17 – Magnetização para campo alto em NdSb.

Um cálculo do termo $\langle O_2^0 \rangle$ revela, a diferença do mostrado na figura 5.5 (região ordenada) uma contribuição na direção [111]. Isto é mostrado na figura 5.18.

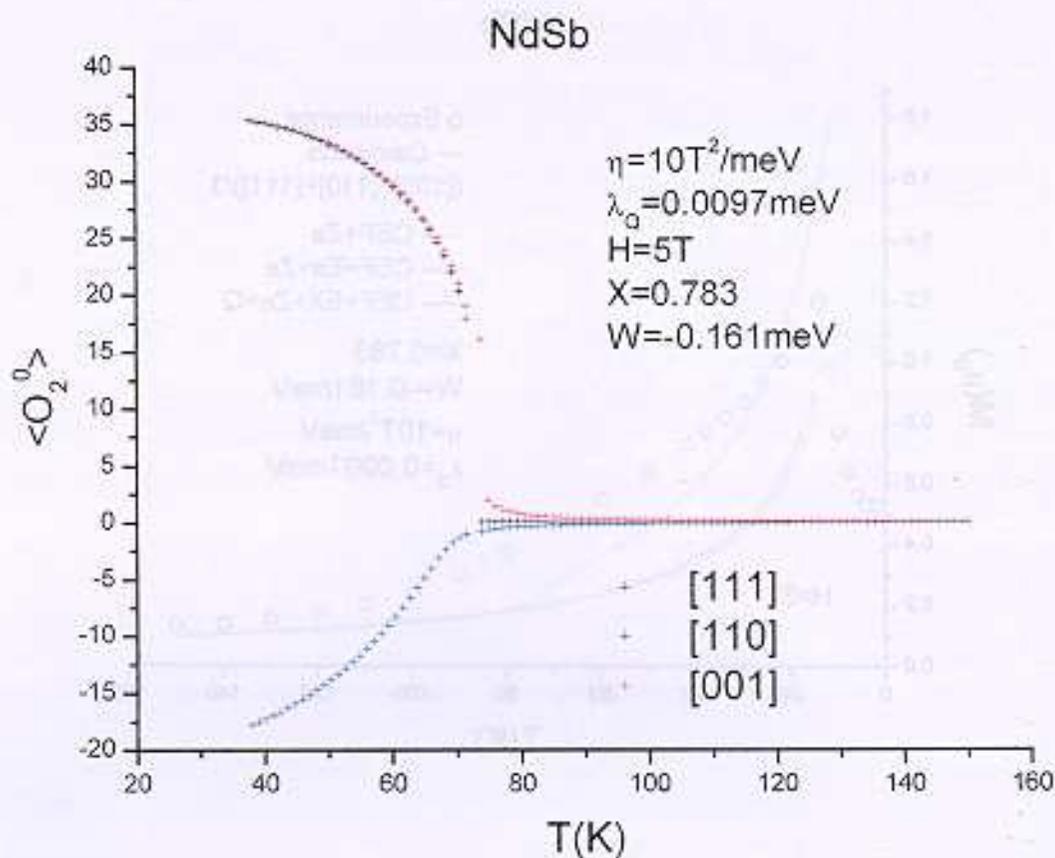


Figura 5.18 – Contribuição quadrupolar para NdSb. Pode-se apreciar uma pequena diferença entre as contribuições calculadas nas direções [001] e [111] entanto que a contribuição [110] é negativa.

As figuras 5.19 e 5.20 mostram os resultados experimentais M vs. H e M vs. T obtidos para NdSb.

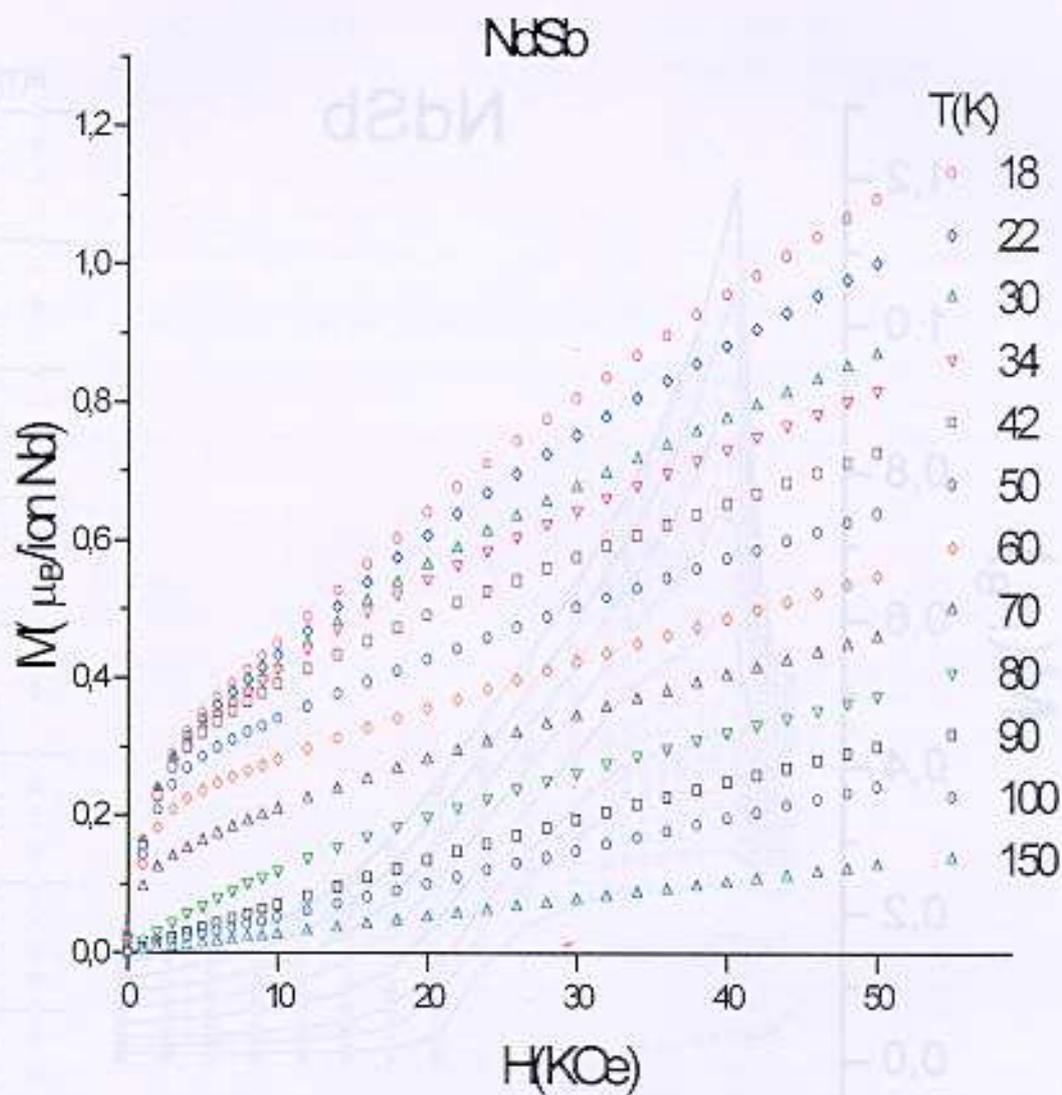


Figura 5.19 – M vs. H experimental para algunas temperaturas seleccionadas.

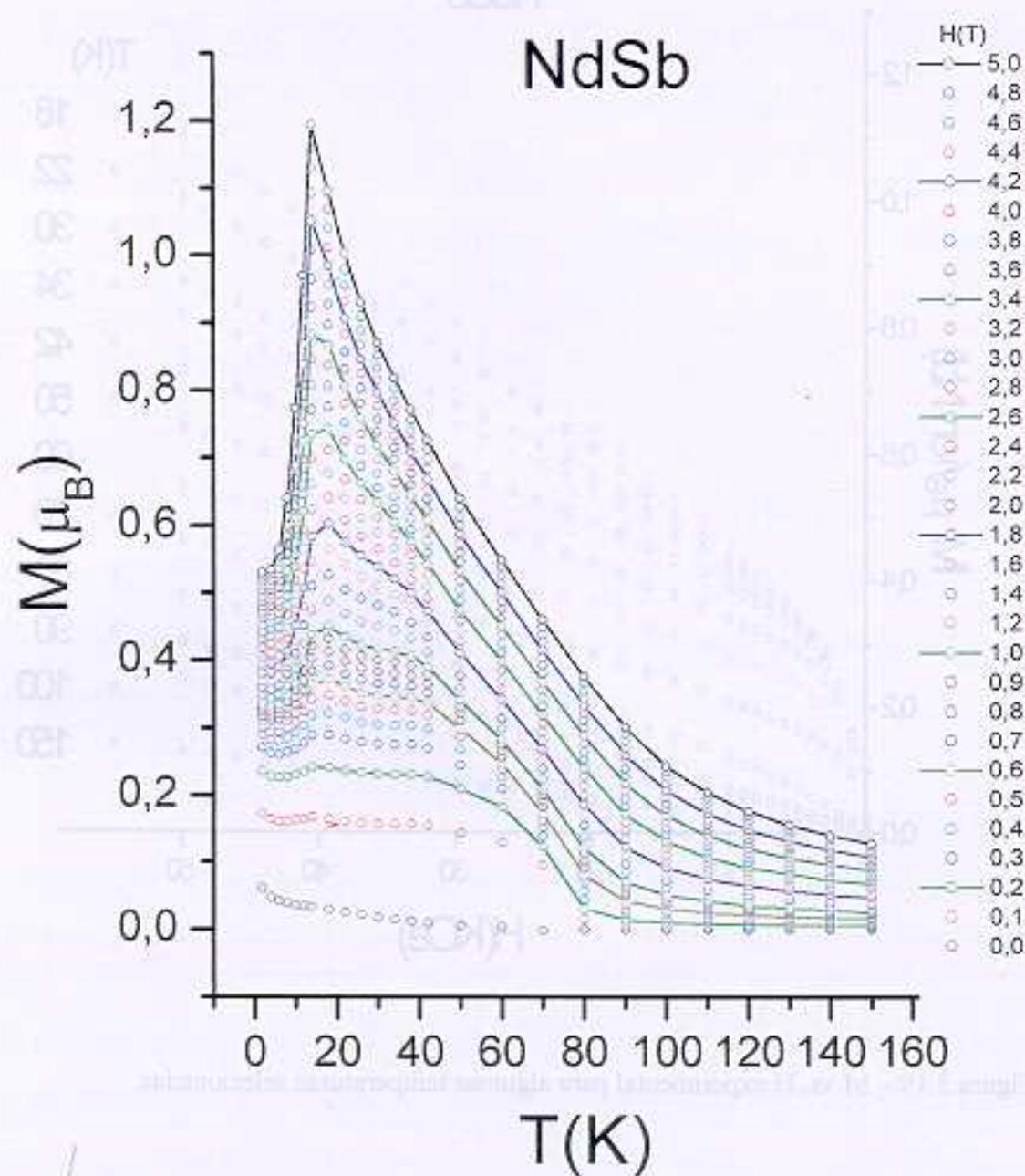


Figura 5.20 – M vs. T experimental (NdSb). As linhas são guias para facilitar a observação.

5.5 NdAs

Para o NdAs foi observada contribuição quadrupolar na região paramagnética em 75K. Na seção 5.6 vamos desenvolver com algum detalhe as características magnéticas do YbAs e a do NdAs também para efeitos de comparação. A figura 5.21 mostra a curva M-T para o NdAs.

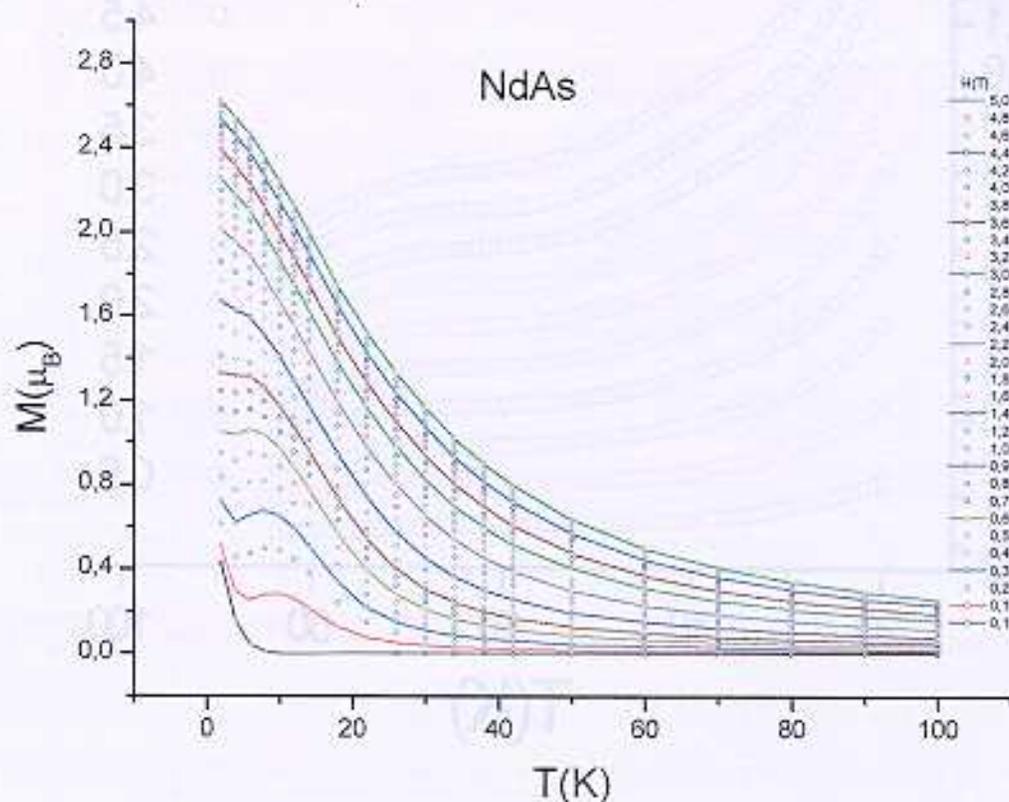


Figura 5.21 – M vs. T experimental (NdAs). As linhas são guias para facilitar a observação.

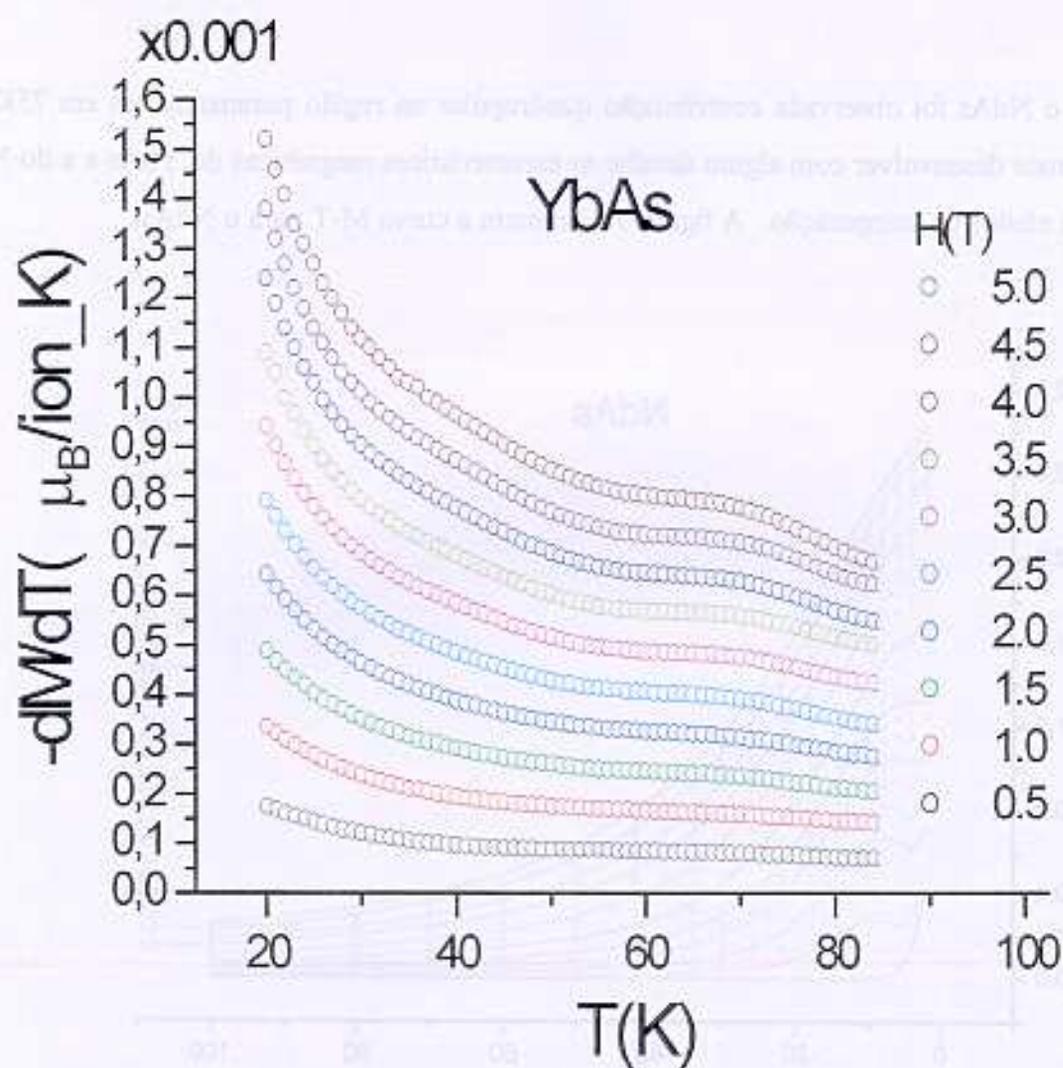


Figura 5.22 – Comportamento $-\frac{dM}{dT}$ vs. T para YbAs evidenciando uma contribuição quadrupolar nas proximidades de 65K.

5.6 YbAs

A figura 5.22 mostra $-dM/dT$ para o composto YbAs. É evidente uma contribuição quadrupolar próximo de $T=65K$ devido à melhora na magnetização.

Consideremos uma curva arbitrária M vs. T , como a mostrada na figura 5.23

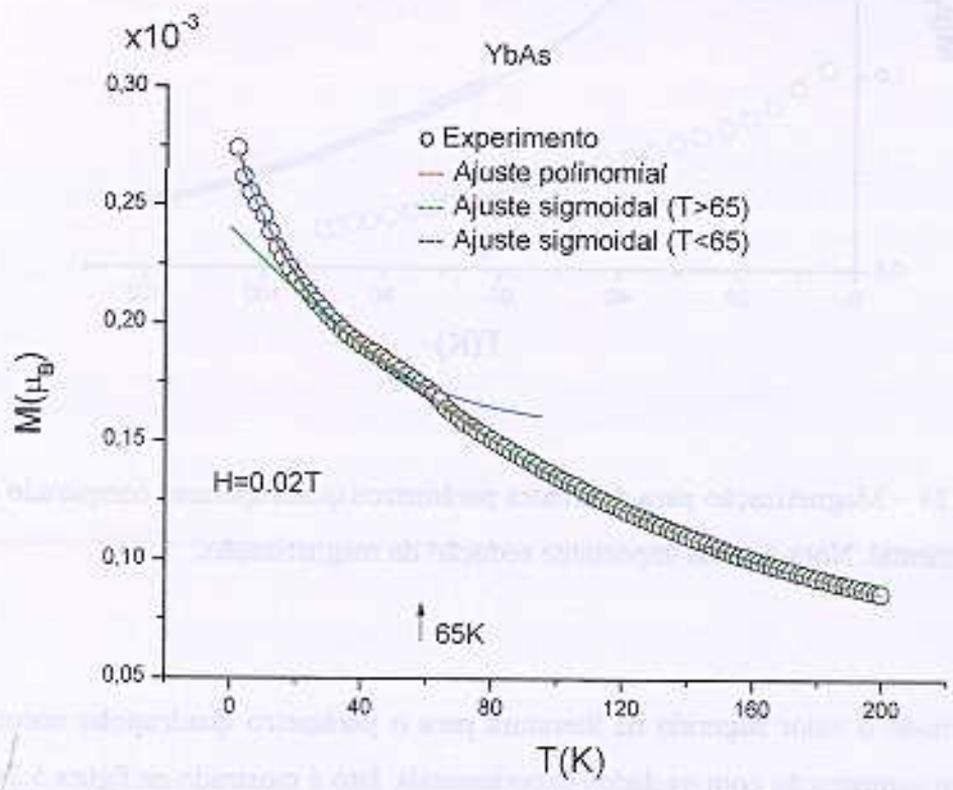


Figura 5.23 – Melhora na magnetização pela contribuição quadrupolar. Os parâmetros do ajuste sigmoidal (Microcal Origin) foram usados para extrapolar as curvas.

Quando se desce a temperatura ao longo da sigmoidal $T > 65$ e se compara com aquela para $T < 65$ resulta evidente uma melhora na magnetização abaixo de aproximadamente 65K. Isto é interpretado como a magnetização induzida pelo momento quadrupolar.

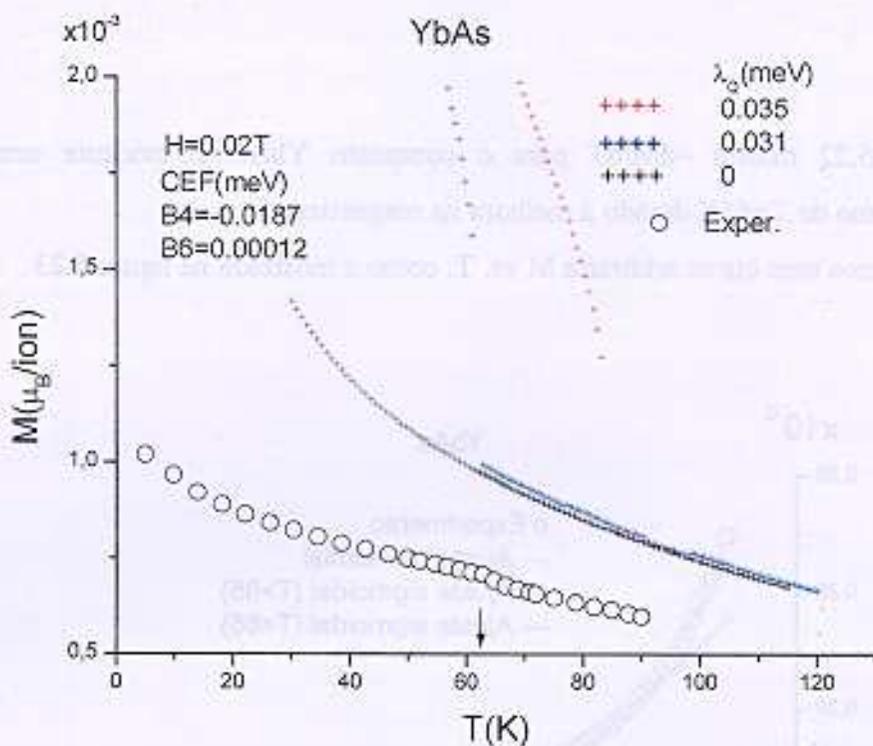


Figura 5.24 – Magnetização para diferentes parâmetros quadrupolares comparado com o resultado experimental. Nota-se uma importante redução da magnetização.

Considerando o valor sugerido na literatura para o parâmetro quadrupolar encontramos um grande desvio em comparação com os dados experimentais. Isto é mostrado na figura 5.24.

Fazendo pequenas variações do parâmetro quadrupolar encontramos os efeitos sobre os momentos dipolar e quadrupolar mostrados nas figuras 5.25 e 5.26.

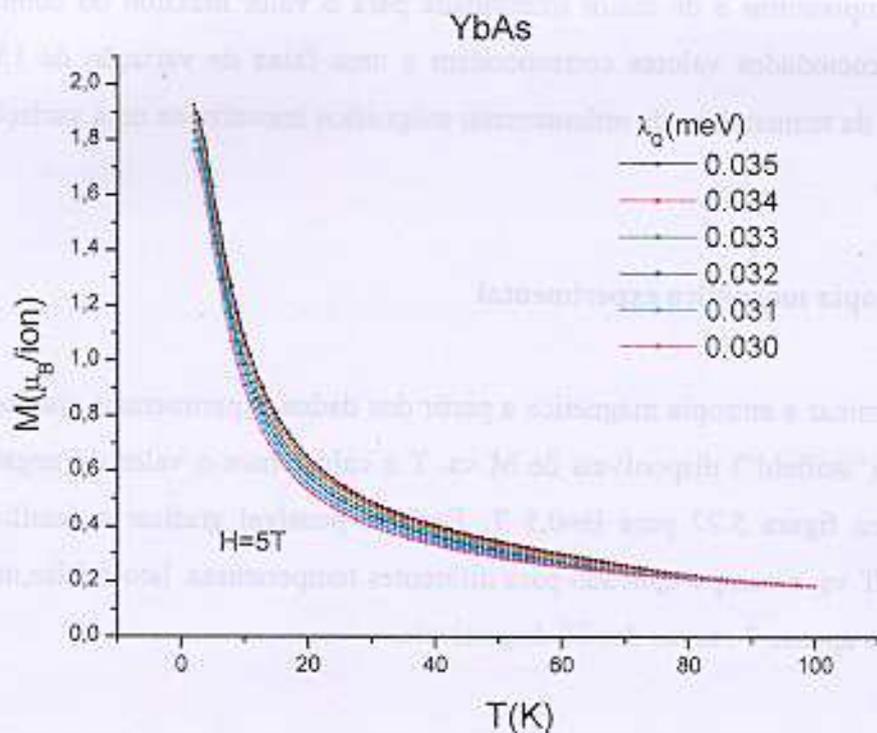


Figura 5.25 – Comportamento teórico da magnetização para diferentes λ_0 .

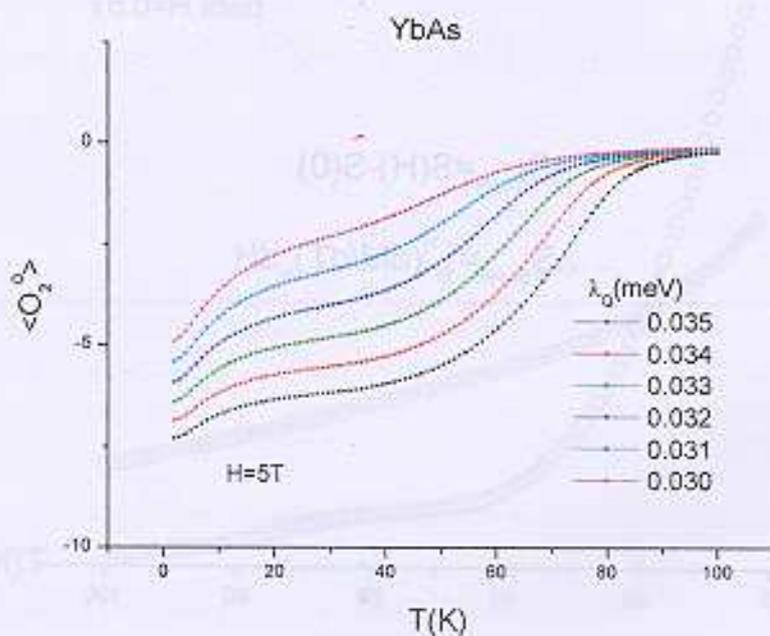


Figura 5.26 – Comportamento teórico do momento quadrupolar para diferentes λ_0 .

Pode ser notado que a principal diferença é uma contribuição quadrupolar mais alargada na coordenada de temperaturas e de maior intensidade para o valor máximo do conjunto de valores mostrados. Os mencionados valores correspondem a uma faixa de variação de 15%. Da mesma maneira, próximo da temperatura de ordenamento magnético encontra-se uma variação do momento dipolar de $0.15 \mu_B$.

5.6.1 Entropia magnética experimental

Para determinar a entropia magnética a partir dos dados experimentais ajustamos as curvas a campo constante (“isofield”) disponíveis de M vs. T e calculamos o valor do negativo de dM/dT . Isto é mostrado na figura 5.27 para $H=0,5$ T. Então é possível graficar a família de curvas do negativo de dM/dT vs. o campo aplicado para diferentes temperaturas. Isto é feito na figura 5.28 na qual são mostradas apenas 7 curvas das 70 disponíveis.

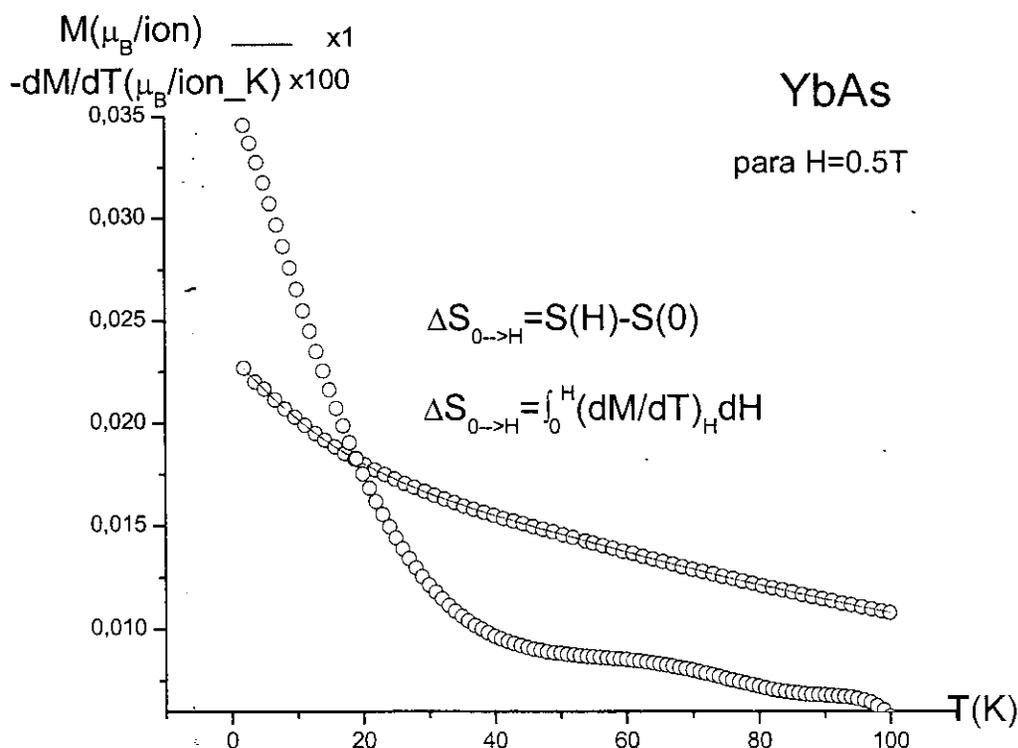


Figura 5.27 – M e $-dM/dT$ para $H=0,5T$ no composto YbAs. A linha continua é um ajuste para $M-T$.

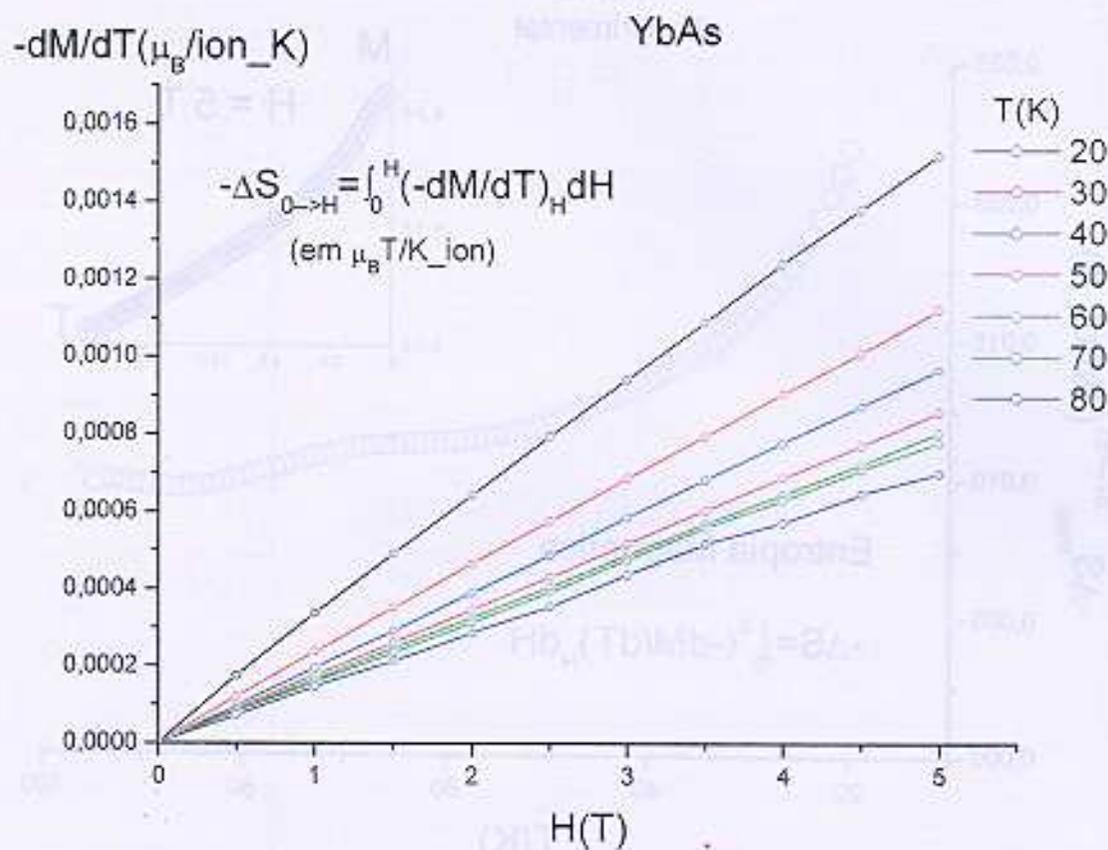


Figura 5.28 – Negativo de dM/dT vs. H para diferentes temperaturas a partir de resultados experimentais.

Finalmente é obtida a variação de entropia magnética entre 0 T e 5 T por integração das curvas mostradas na figura 5.28. Isto está mostrado na figura 5.29.

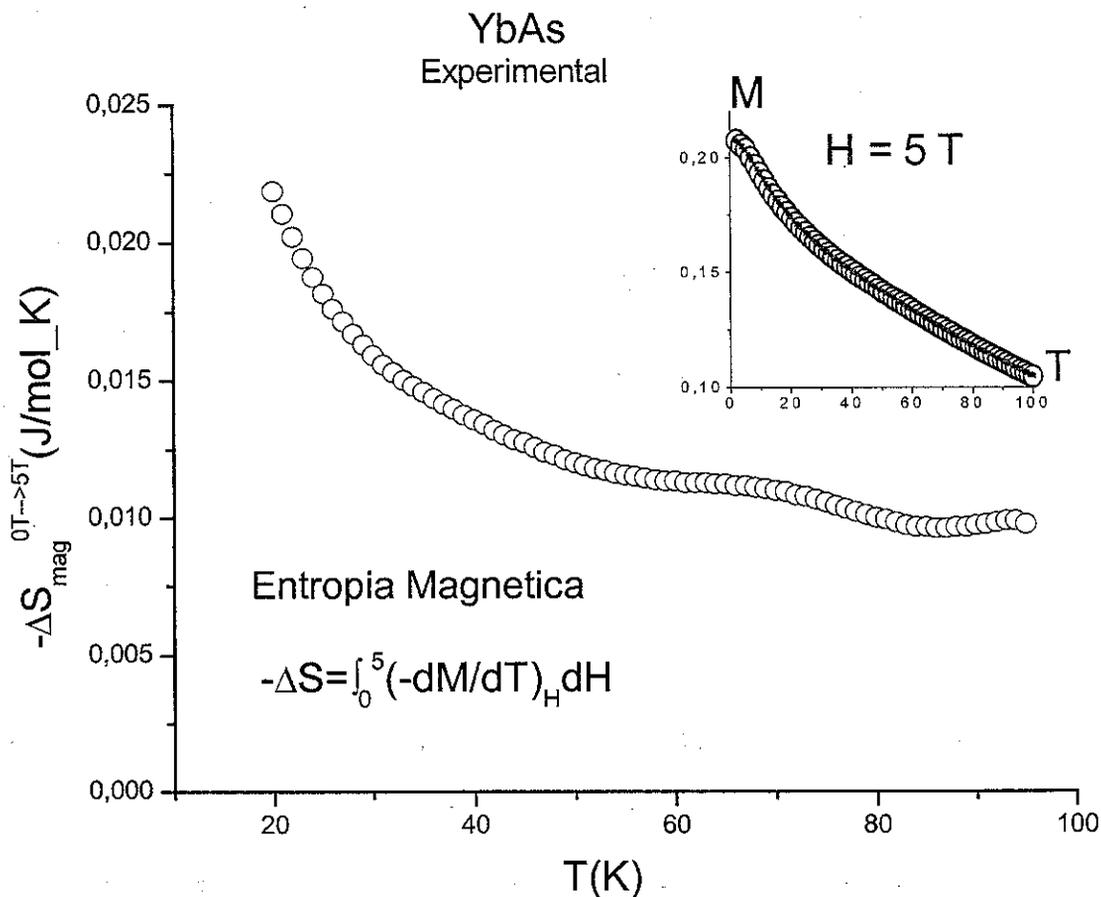


Figura 5.29 – Variação de entropia magnética para YbAs. O detalhe mostra o decréscimo monótono da magnetização com a temperatura para $H=5$ T.

Como mencionado, a cada ponto nesta curva corresponde a área embaixo de cada curva da figura 5.28. Evidentemente aqui não se tem pontos negativos uma vez que todas as curvas na figura 5.28 estão na região positiva.

O cálculo teórico com os valores dos parâmetros tomados da referência [2] conduz a resultados da variação da entropia bastante diferentes dos obtidos a partir dos dados experimentais. Como foi mencionado anteriormente, teoricamente existiria uma região positiva e uma região negativa. A região negativa corresponde ao denominado efeito magnetocalórico anômalo. Sua

origem pode ser observada na figura 5.30 (com os parâmetros nela inseridos). Na fig. 5.31 podem-se apreciar as duas regiões calculadas e em desacordo com a experiência.

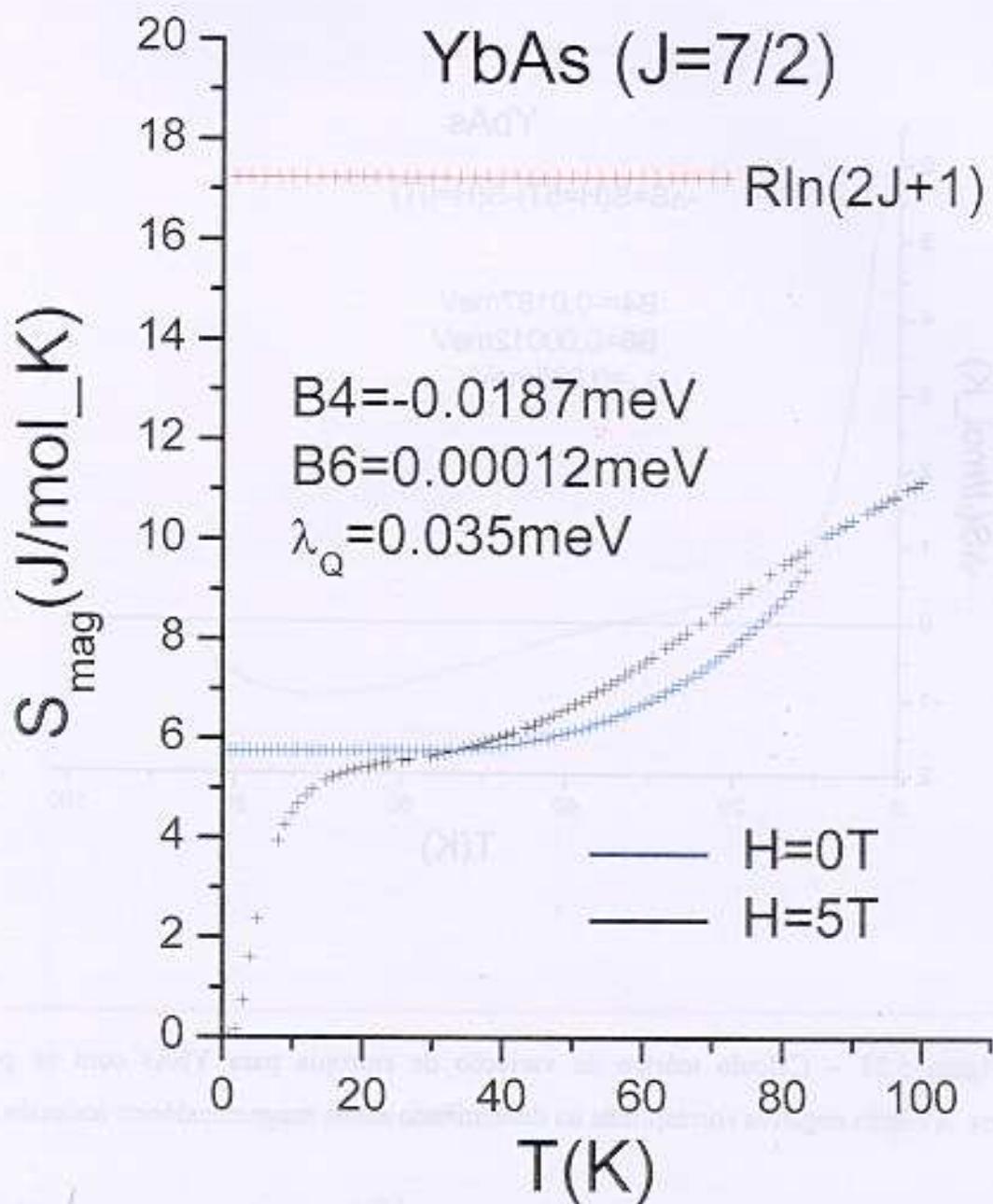


Figura 5.30 – Cálculo teórico da entropia para YbAs. $R \ln(2J+1)$ é o limite para altas temperaturas. O limite para baixas temperaturas e campo nulo é $R \ln 2$. Com campo aplicado tem-se um singlete de maneira que para $T \ll 1$ resulta $S=0$.

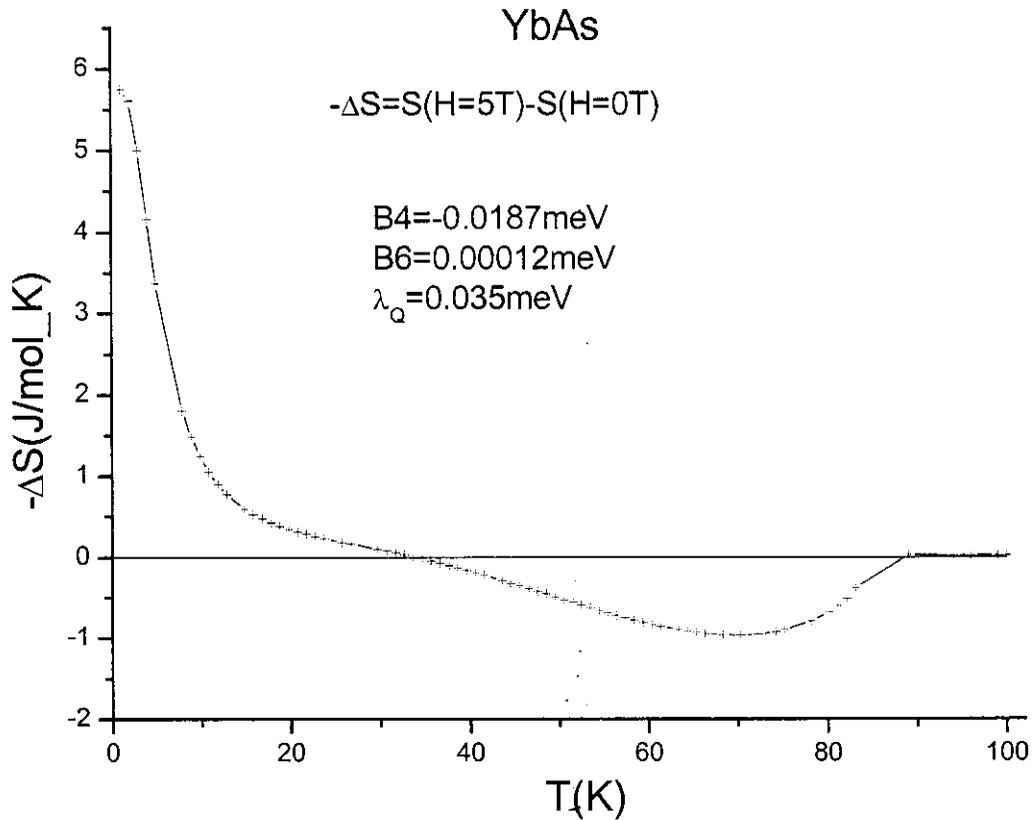


Figura 5.31 – Cálculo teórico da variação de entropia para YbAs com os parâmetros mostrados. A região negativa corresponde ao denominado efeito magnetocalórico anômalo.

Podemos mostrar que não há inversão dos níveis de energia que possa justificar a parte negativa da curva. Os cálculos correspondentes estão mostrados nas figuras 5.32 - 5.34.

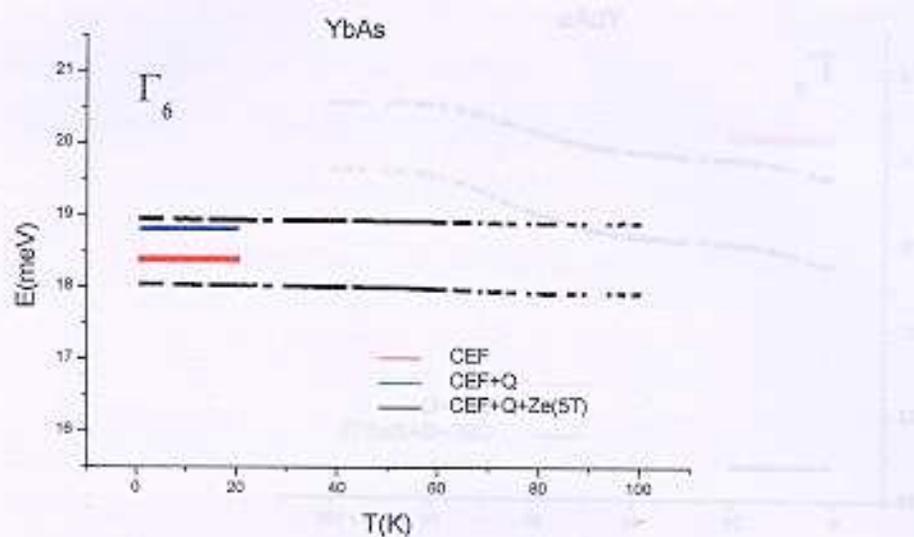


Figura 5.32 – Cálculo teórico dos níveis de energia. Estado Γ_6 para YbAs.

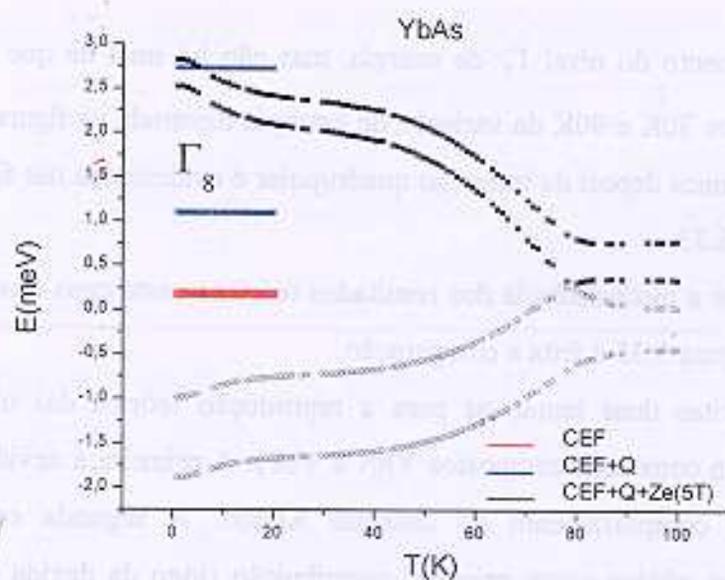


Figura 5.33 – Cálculo teórico dos níveis de energia. Estado Γ_8 para YbAs.

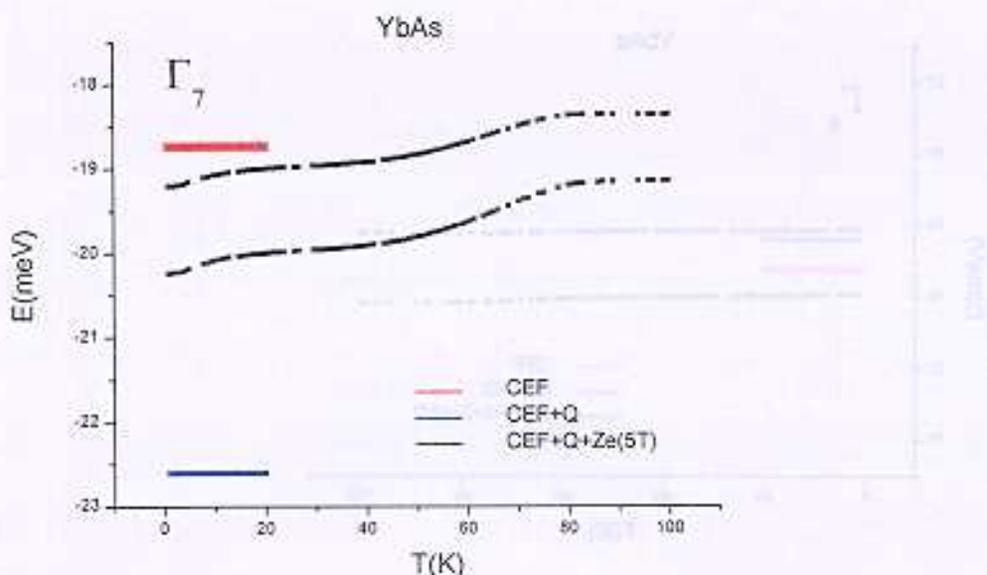


Figura 5.34 – Cálculo teórico dos níveis de energia. Estado Γ_7 para YbAs.

É observado o desdobramento do nível Γ_8 de energia, mas não há sinal de que isto possa ocasionar a anomalia prevista entre 30K e 90K da variação de entropia mostrada na figura 5.31. Por outro lado, a não dependência térmica depois da transição quadrupolar é evidenciada nas figuras 5.32 - 5.34 e principalmente na figura 5.33.

Uma maneira rápida de ver a inconsistência dos resultados teóricos neste caso é comparando as curvas de magnetização. Na figura 5.35 é feita a comparação.

Mais adiante serão descritas duas tentativas para a reprodução teórica das observações experimentais para o YbAs (assim como dos compostos YbN e YbP). A primeira é devida a que os compostos Yb-pnictides teriam comportamento de sistemas Kondo. A segunda consiste em considerar um parâmetro de troca efetivo como principal contribuição (logo da devida ao CEF) e depois incluir, se preciso, a contribuição quadrupolar. Neste caso a situação é contrária ao modelo que conduz a discrepâncias no composto YbAs em que termo o quadrupolar é considerado para explicar as anomalias nas proximidades de $T=70$ K sendo o termo molecular desconsiderado.

Por outro lado, no que respeita a considerar o termo Kondo, é bem conhecido que a correlação entre os elétrons de condução e o momento local em um sistema Kondo pode ser destruído incrementando a temperatura ou o campo externo. Porém a baixas temperaturas o efeito pode ser importante demais para ser desconsiderado. Para a série de compostos Yb-pnictides estudados a temperatura de Kondo é da ordem de 10 K e aumenta do N para o As.

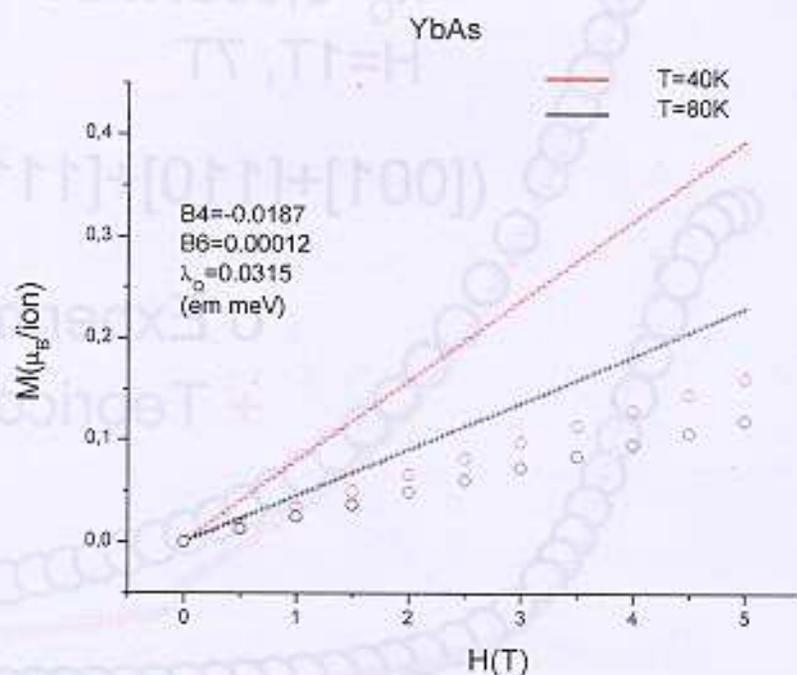


Figura 5.35 – Ajuste teórico frustrado de M vs. H para YbAs. Os círculos correspondem aos dados experimentais.

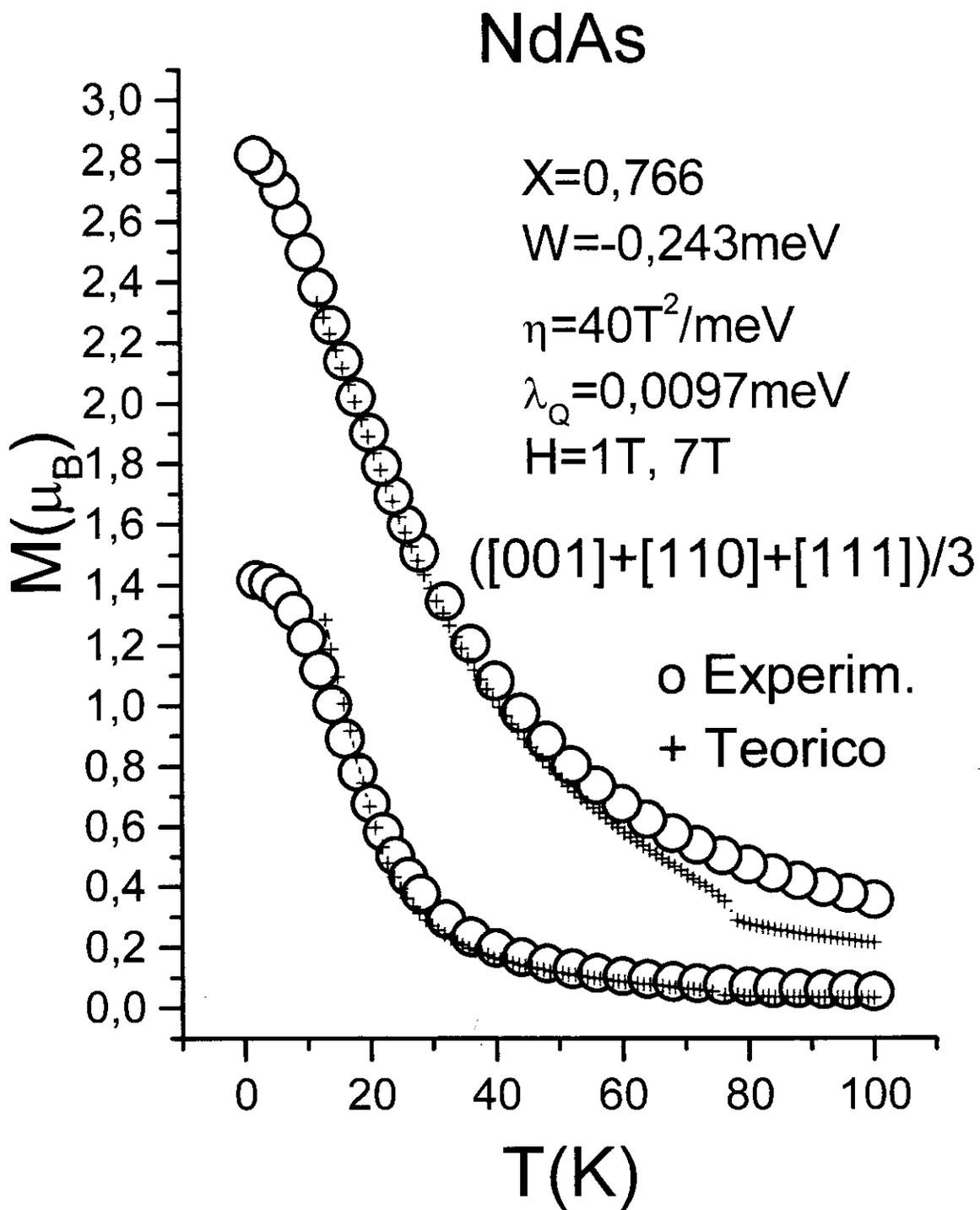


Figura 5.36 – Ajuste teórico de M vs. T para NdAs mostrando-se bastante aceitável.

Para o NdAs a curva M-T é mostrada na figura 5.21 para campos de até 7T. Ajustamos os parâmetros como indicado na figura 5.36.

O comportamento das curvas neste caso é bastante simples. A entropia magnética calculada mostra boa concordância com a determinada experimentalmente através dos dados de magnetização. Isto pode ser observado na figura 5.37.

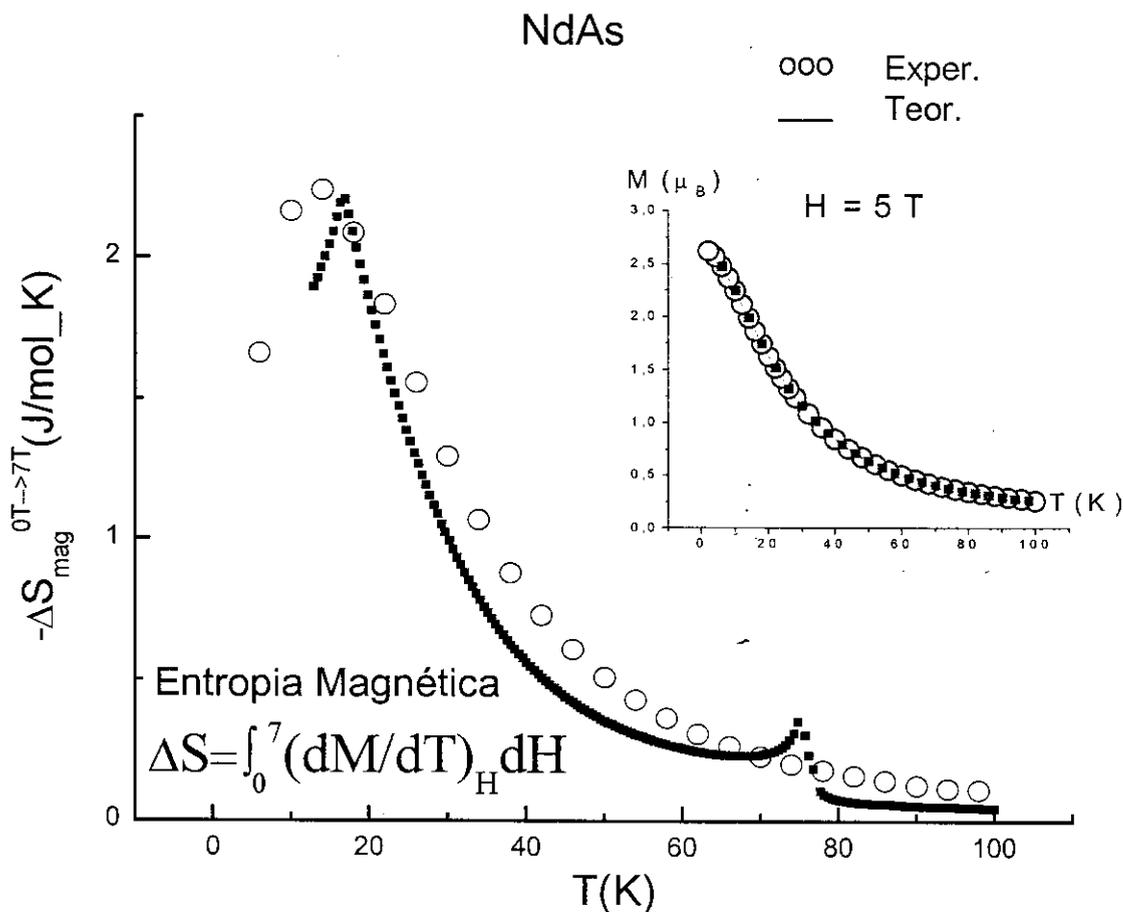


Figura 5.37 – Ajuste teórico de $-\Delta S$ vs. T para NdAs. Os círculos correspondem a pontos derivados dos resultados experimentais. O detalhe mostra o comportamento monótono decrescente de M vs. T para $H=5 \text{ T}$.

Figura 5.37 – Ajuste teórico de $-\Delta S$ vs. T para NdAs. Os círculos correspondem a pontos derivados dos resultados experimentais. O detalhe mostra o comportamento monótono decrescente de M vs. T para $H=5$ T.

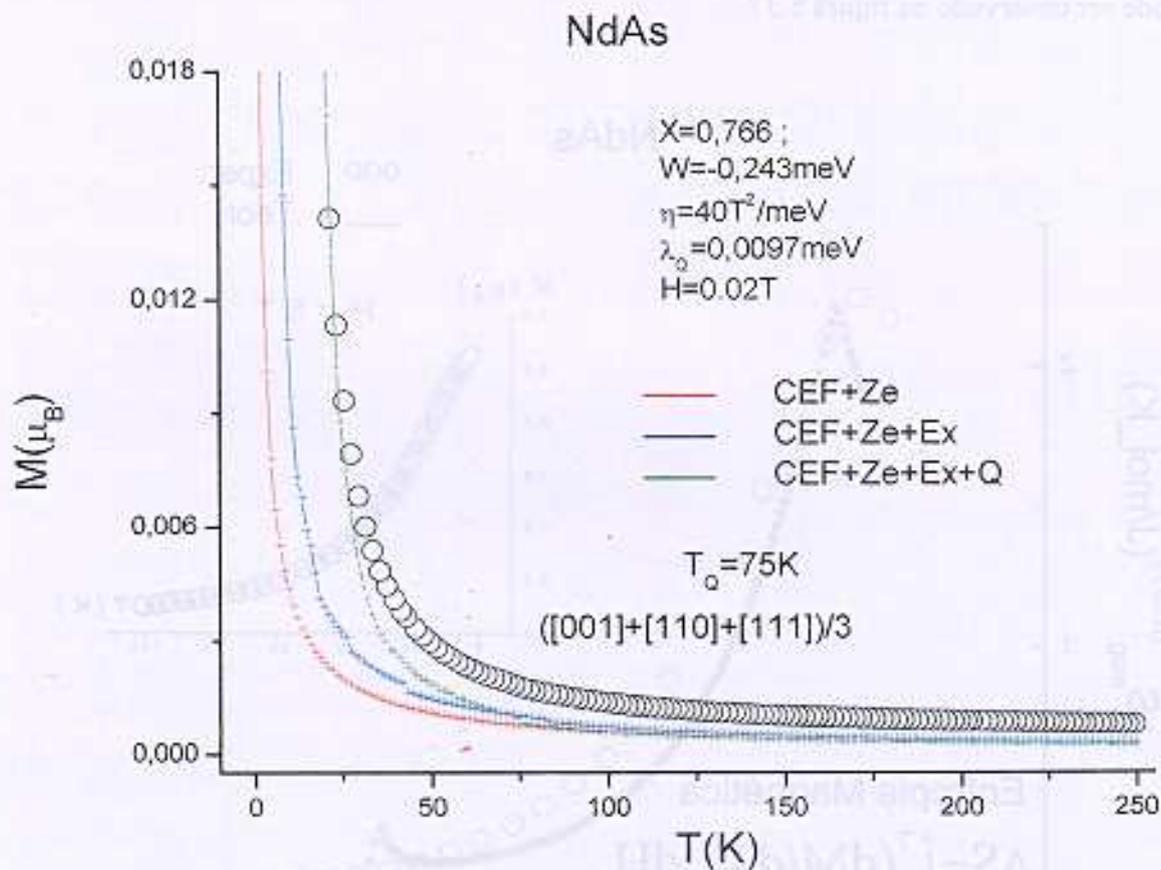


Figura 5.38 – Ajuste teórico de M vs. T para NdAs adicionando diferentes termos ao Hamiltoniano. Os círculos correspondem aos resultados experimentais.

Na figura 5.38 mostra-se uma razoável concordância entre o cálculo e os resultados experimentais de M vs. T para NdAs.

Podemos comparar os resultados do YbAs e NdAs.

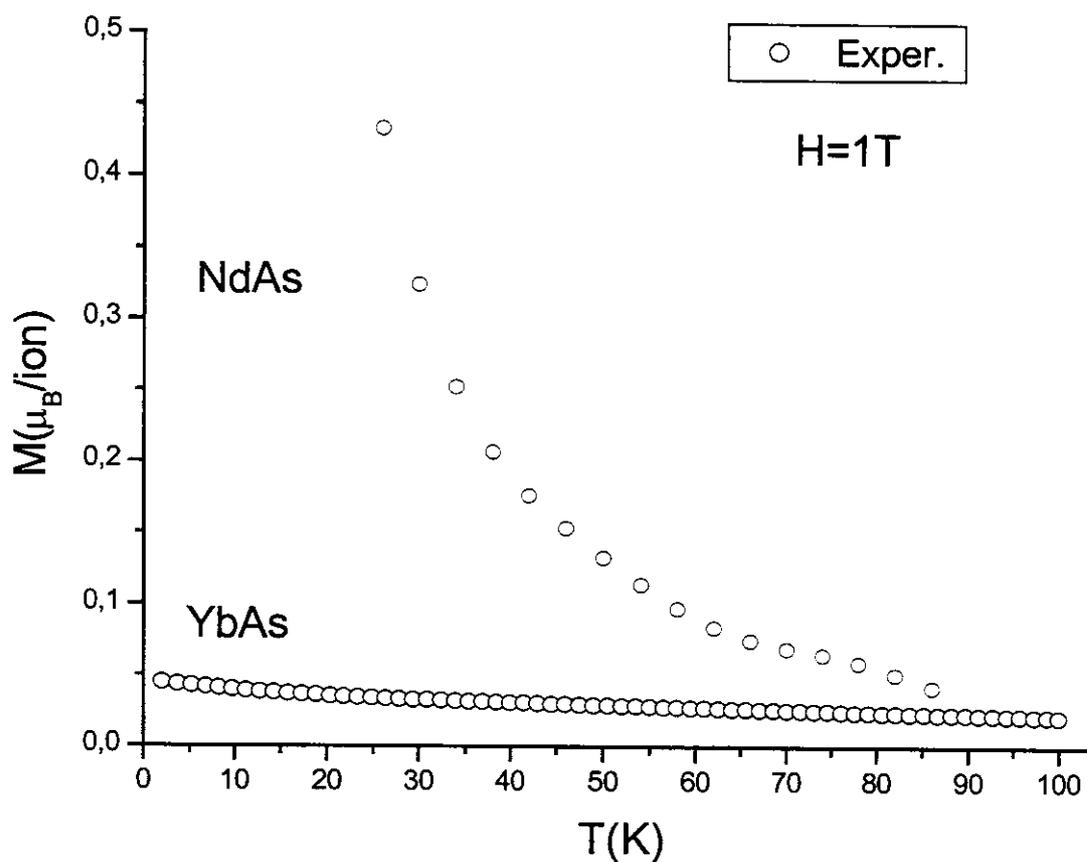


Figura 5.39 – Curvas experimentais de M vs. T para NdAs e YbAs. Pode-se observar a importante redução do momento magnético no composto com Yb.

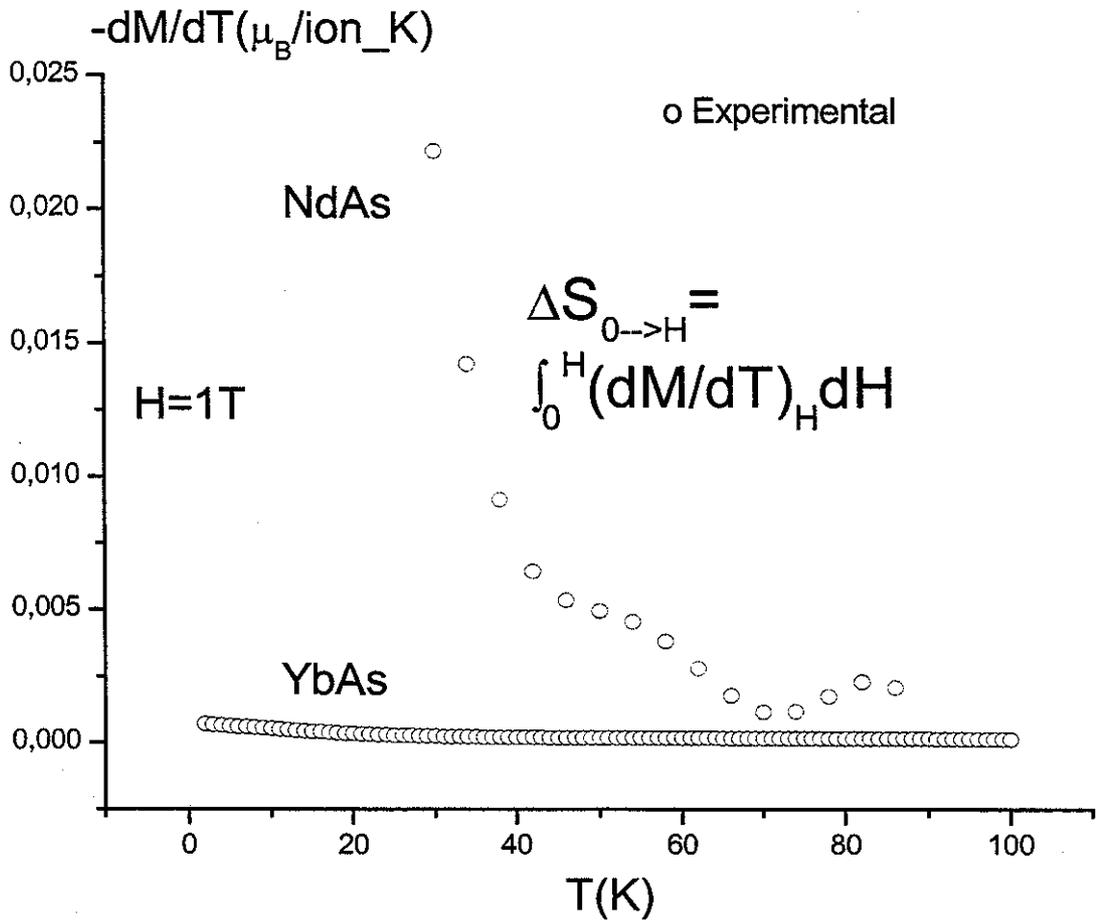


Figura 5.40 – Comparação do negativo da variação da magnetização com a temperatura a partir de resultados experimentais para NdAs e YbAs.

Das curvas experimentais de M-T mostrados na figura 5.39, devido à pequena variação da magnetização com a temperatura, pode-se esperar uma pequena contribuição da derivada (figura 5.40) para o potencial magnetocalórico no caso do YbAs quando comparada com a correspondente a NdAs.

5.6.2 A inclusão do termo Kondo (S=1/2)

Para o cálculo do momento nos sistemas YbX, sujeitos ao efeito Kondo, devemos conhecer o estado magnético do sistema. Isto não pode ser derivado a partir do nosso Hamiltoniano, porém, podemos estimar o momento no modelo de impureza S=1/2 seguindo o regime de “scaling” descrito na referência [4]. O nível fundamental Γ_6 do YbX, por exemplo, tem spin e fator de Landé efetivos de 1/2 e $1.33\mu_B$ respectivamente. Por outro lado para X=As a temperatura de Kondo é provavelmente maior de 10K correspondente ao composto com X=P mas aquele valor é considerado. Então para temperaturas em que o momento magnético é devido ao nível fundamental, M_{Γ_6} pode ser obtido mediante uso adequado da figura 4 da referencia [4]. As curvas ali descritas tendem assintoticamente (T ou H altos) a:

$$M_{\Gamma_6} = g_{eff} \mu_B S \tanh\left(\frac{g_{eff} \mu_B SH}{kT}\right)$$

que corresponde ao spin livre.

A partir da figura 5.41 podem ser obtidos valores de M vs T para os valores do campo mostrados. Para H = 0 T consideramos M = 0 μ_B para T = 0 K.

O momento assim estabelecido estará corrigido considerando a hibridização devida ao efeito Kondo no nível fundamental: $M_{\Gamma_6,hib}$.

Na figura 5.42 são mostradas M vs H para T = 4 K e M vs T para H = 2,7 T no caso do composto YbAs. Um método alternativo é descrito na referencia [5] para o cálculo de M vs H a T = 4,2 K. Pode-se observar na figura 5.42 (a) uma boa concordância entre o cálculo e os dados experimentais. Porém, na figura 5.42 (b) é observada a inconsistência no uso do modelo de spin 1/2 neste caso.

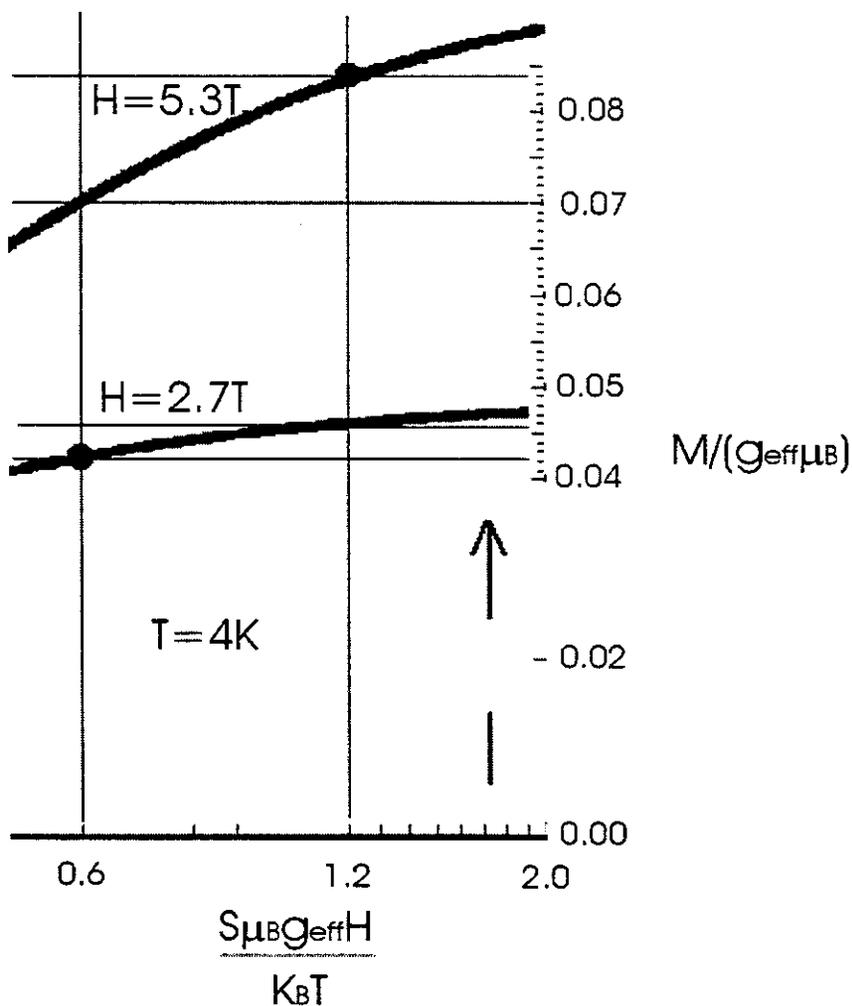
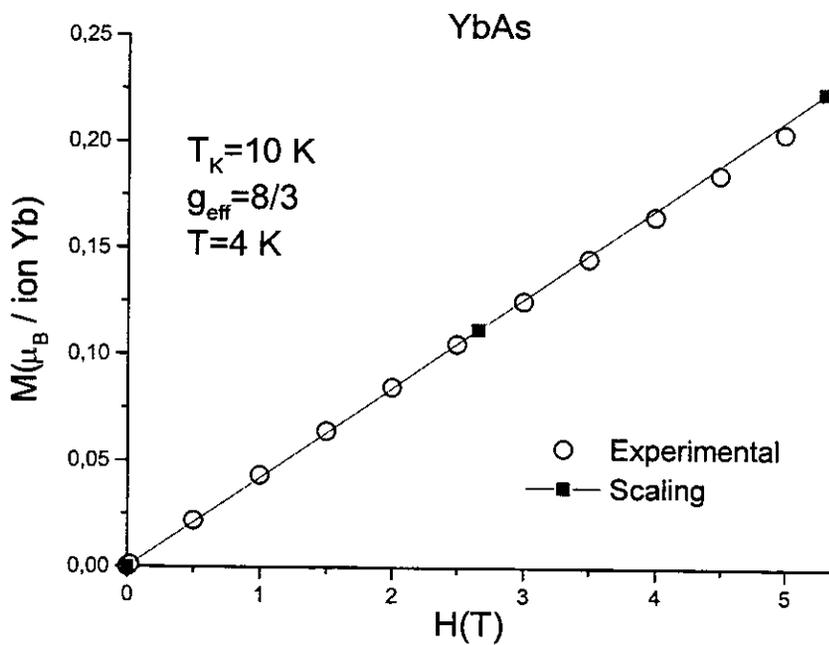
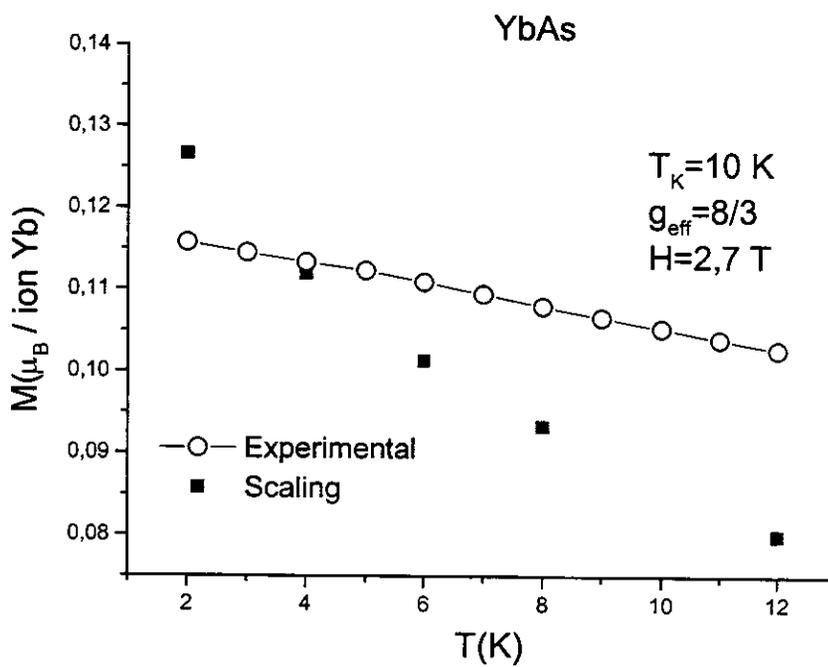


Figura 5.41 – Curvas (“isofields”) obtidas teoricamente na referencia [4] considerando o efeito Kondo. A constante de Landé efetiva, $g_{\text{eff}} = 8/3$, conduz à contribuição máxima de $1,33 \mu_B$ pelo nível fundamental nos compostos com Yb considerando $S=1/2$. É assumida uma temperatura de Kondo de 10 K para o YbAs [3].



(a)



(b)

Figura 5.42 – M vs H (a) e M vs T (b) calculadas e experimentais para YbAs.

5.7 YbN , YbP e NdSb

Na figura 4.4 foram mostradas isotermas experimentais para YbN. Para o YbP obtém-se também um comportamento monótono de maneira que dificilmente poder-se-á apreciar algum efeito quadrupolar. Isto é confirmado nas curvas M-T para baixos campos: $H=0.02T$, e estão mostradas nas figuras 5.43 e 5.44 para os compostos YbP e YbN respectivamente.

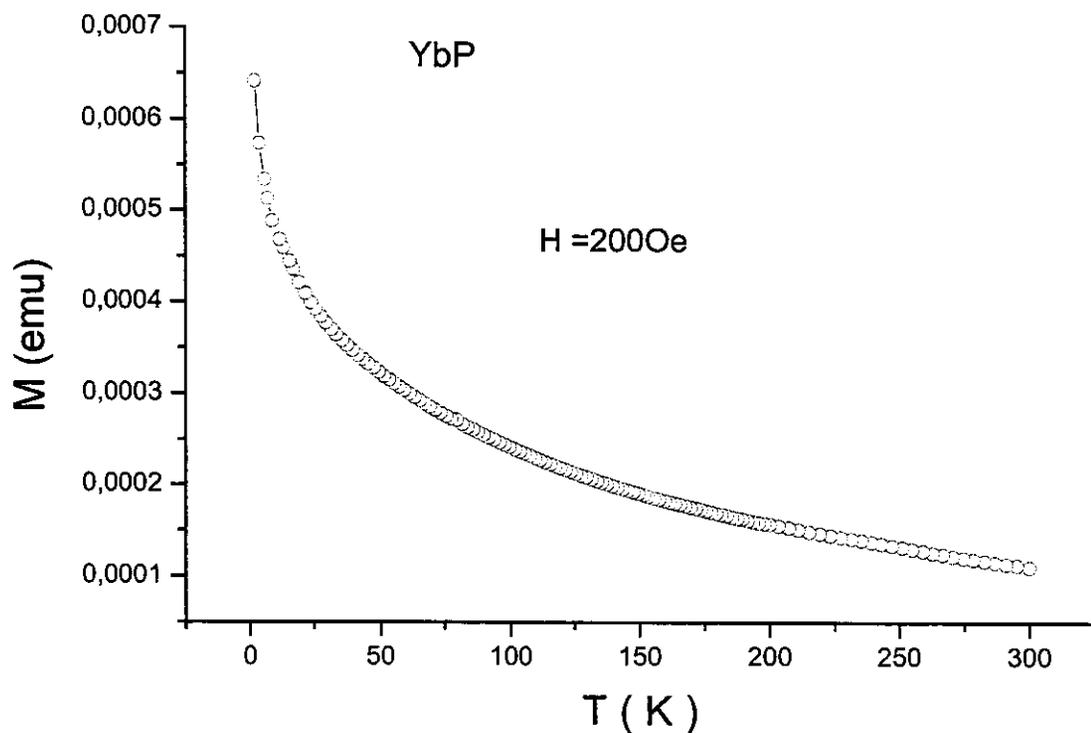


Figura 5.43 – Curva M vs. T experimental para campo baixo no YbP.

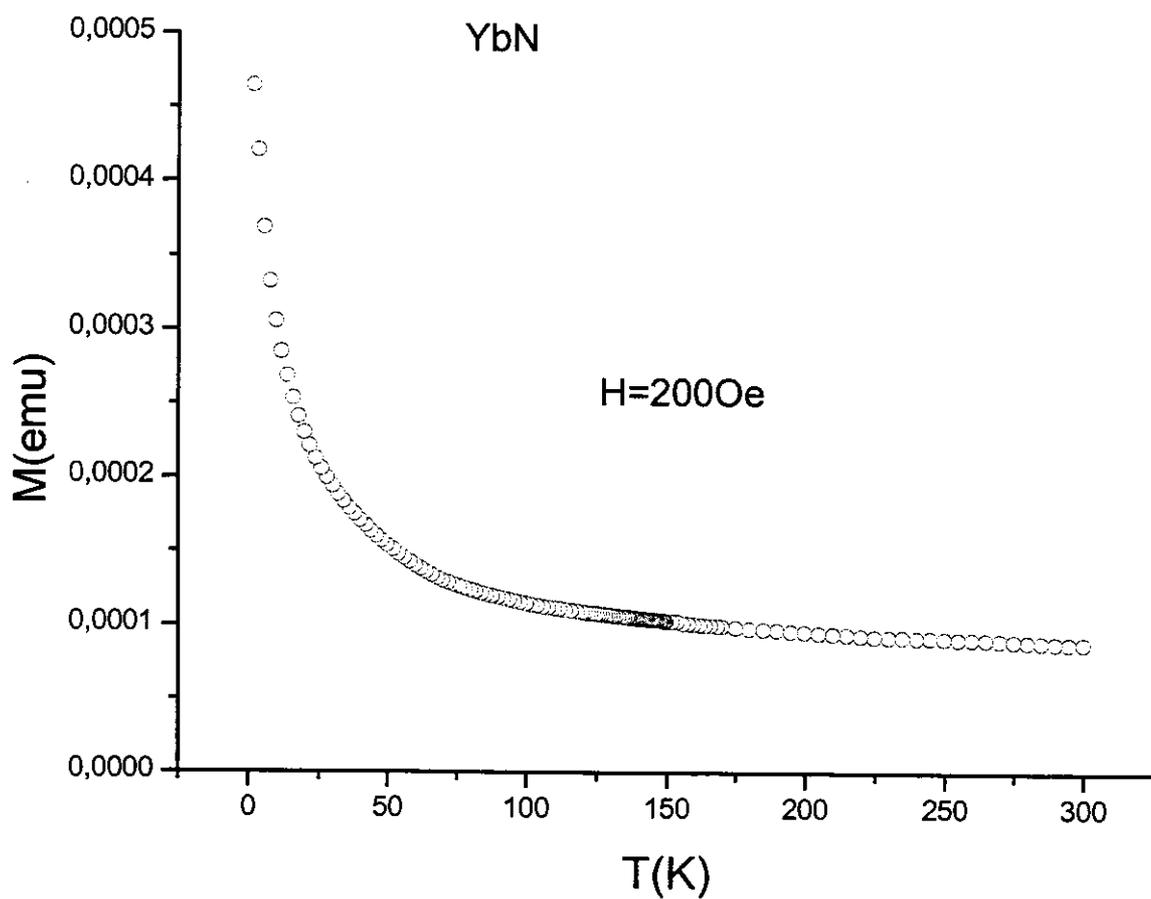


Figura 5.44 – Curva M vs. T experimental para campo baixo no YbN.

A partir de dados experimentais de magnetização, determinamos a variação da entropia para NdSb. Os resultados são mostrados nas figuras 5.45 – 5.46.

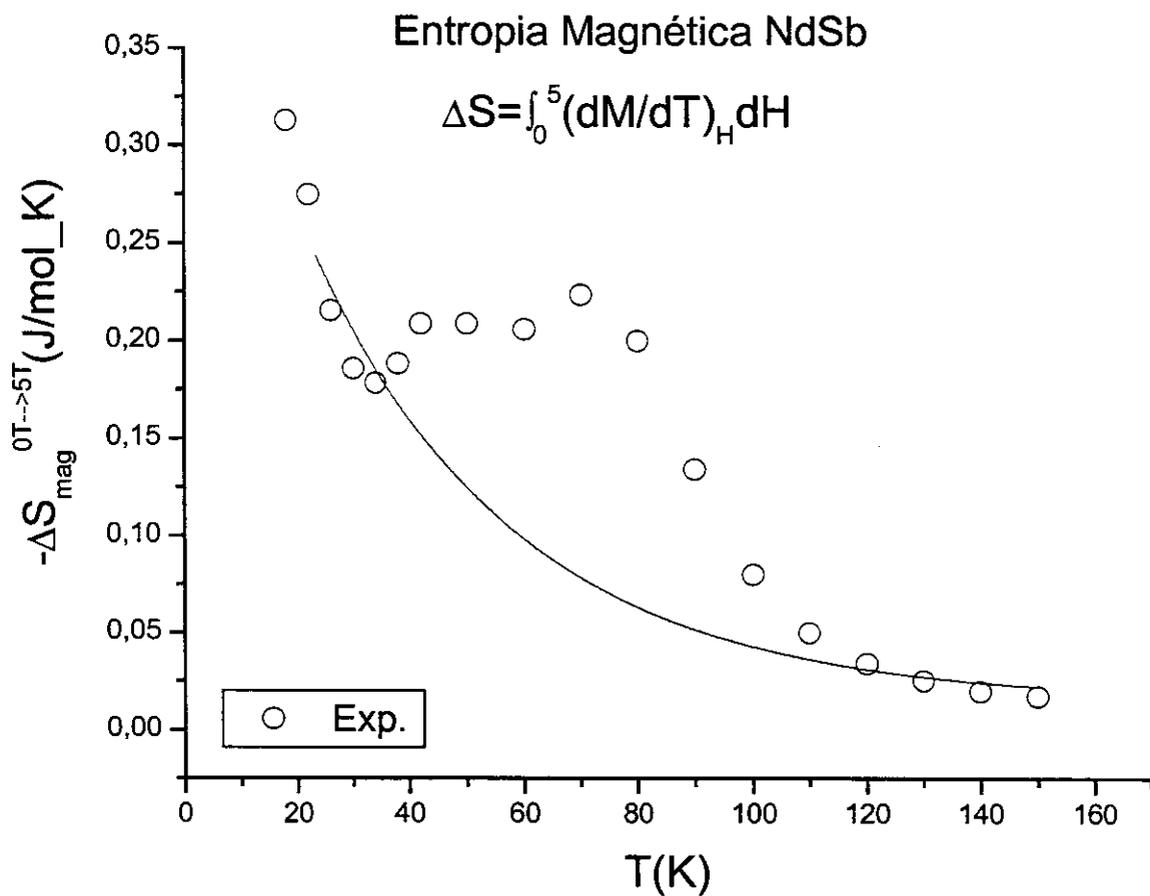


Figura 5.45 – Curva experimental $-\Delta S$ vs. T para NdSb na região paramagnética. A curva continua é para pôr em evidência o afastamento de um comportamento monótono decrescente.

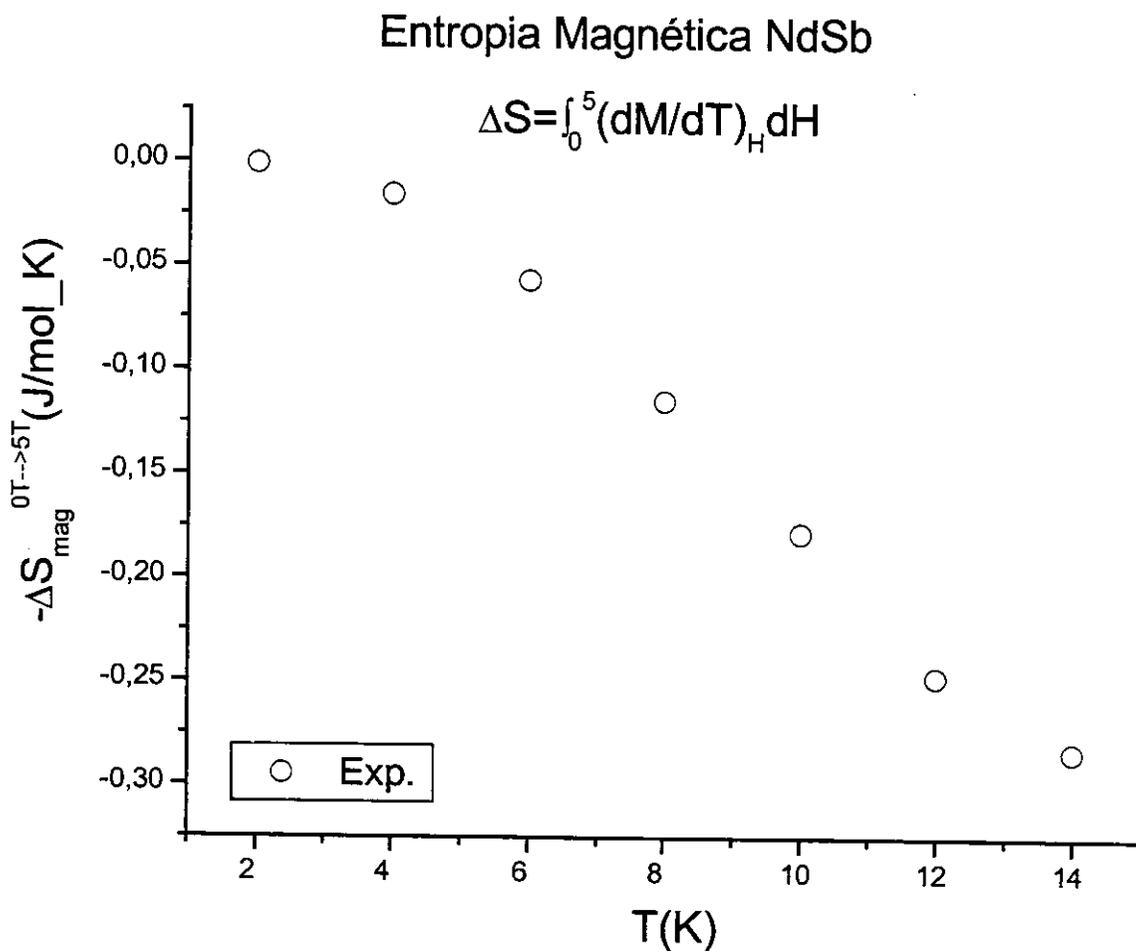


Figura 5.47 – Curva experimental $-\Delta S$ vs. T para NdSb na região antiferromagnética. Os valores negativos correspondem a um efeito magnetocalórico anômalo.

Pelas evidências nos compostos com Yb, podemos desconsiderar em primeira aproximação a contribuição quadrupolar. Desta maneira, para os compostos YbX estudados, propomos um conjunto de parâmetros de campo cristalino e de troca magnético efetivo para o ajuste das curvas de variação de entropia magnética com a temperatura. Estes parâmetros são dados na tabela 5.3.

Composto	X	W(meV)	η (K)	λ_Q (meV)
YbN	-0.97	2.60	-13.6	0
YbP	-0.95	1.26	-7.0	0
YbAs	-0.89	1.25	-3.5	0 (0.035)

TABELA 5.3.- Parâmetros de campo cristalino, constantes de troca, η , e quadrupolar, λ_Q , na região paramagnética. Os parâmetros X e W foram baseadas naquelas da referência [6].

Nas figuras 5.48 – 5.51 são mostrados os resultados do ajuste das curvas do potencial magnetocalórico vs. temperatura para os compostos YbX. As variações de campo magnético considerados foram: de 0 a 0.6 T e de 0 a 3 T.

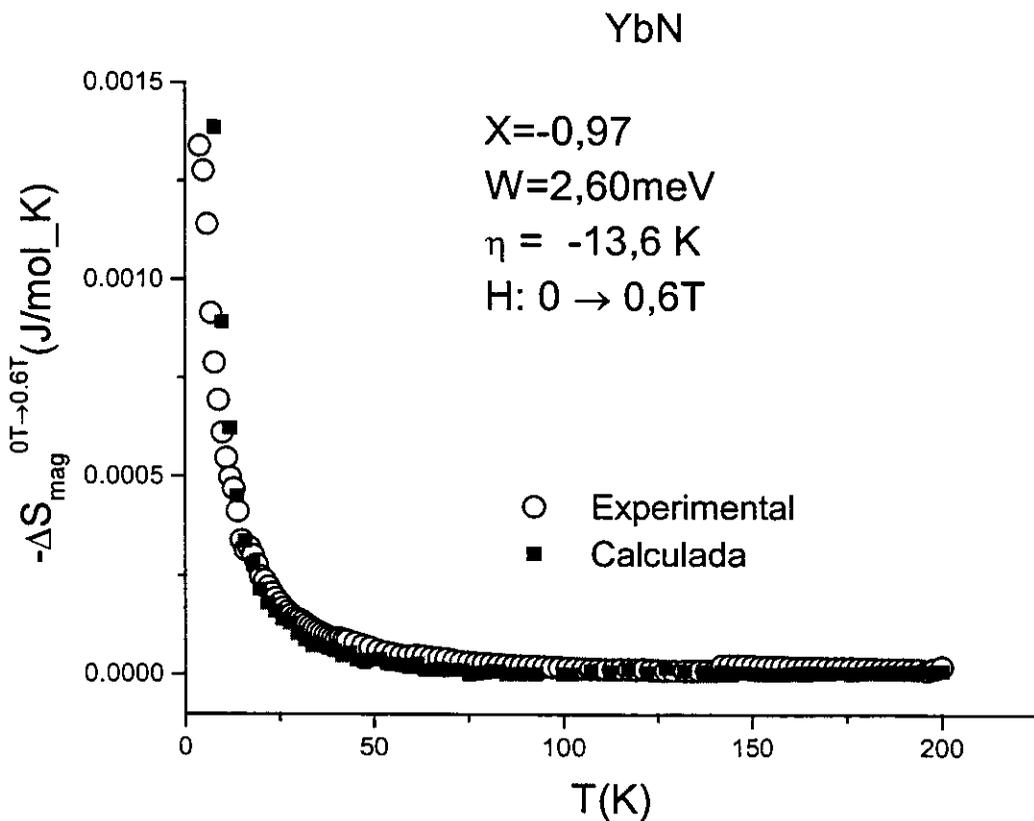


Figura 5.48 – Curvas experimental e calculada de $-\Delta S$ vs. T para YbN na mudança de campo magnético aplicado de 0 a 0.6T. Os valores dos parâmetros empregados para o ajuste são mostrados.

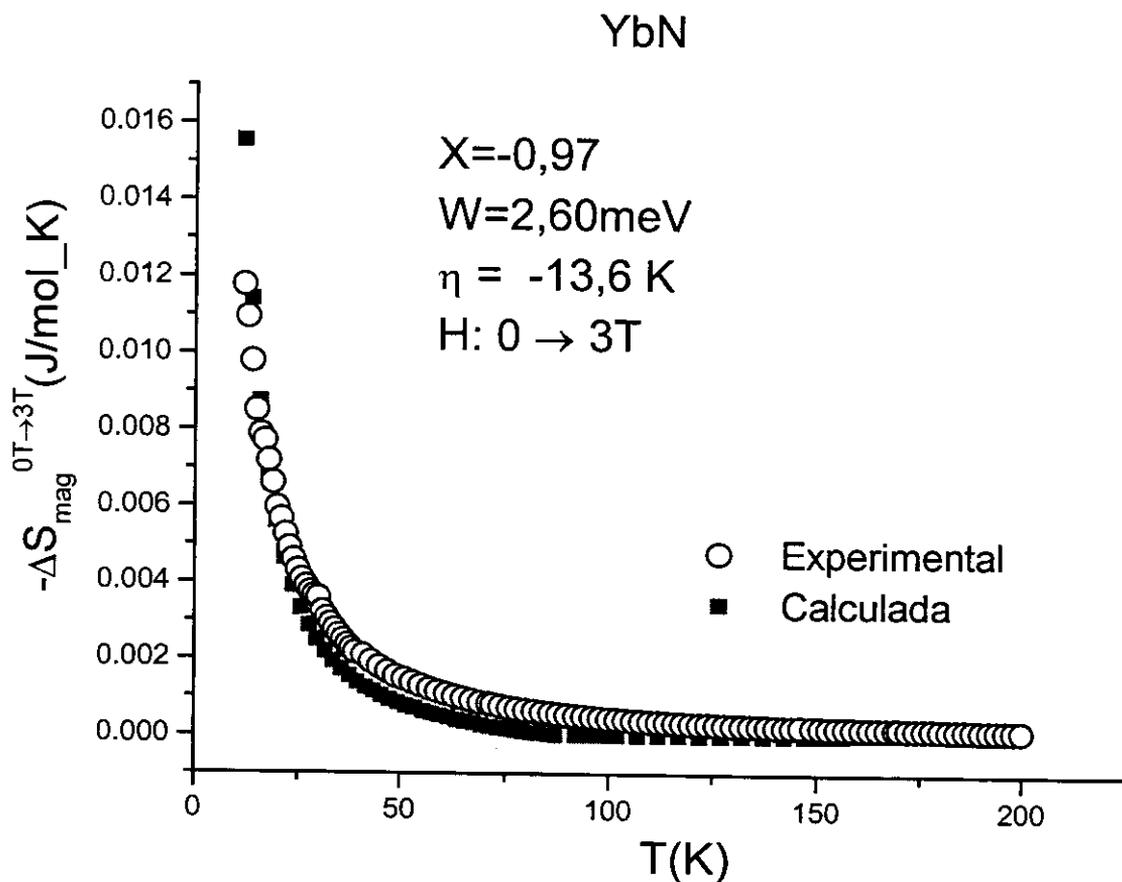


Figura 5.49 – Curvas experimental e calculada de $-\Delta S$ vs. T para YbN na mudança de campo magnético aplicado de 0 a 3 T. Os valores dos parâmetros empregados para o ajuste são mostrados.

No caso do composto YbN a concordância entre as curvas de $-\Delta S$ vs. T obtidas dos dados de magnetização e a calculada são bastante coincidentes nas mudanças de campos magnéticos aplicados considerados.

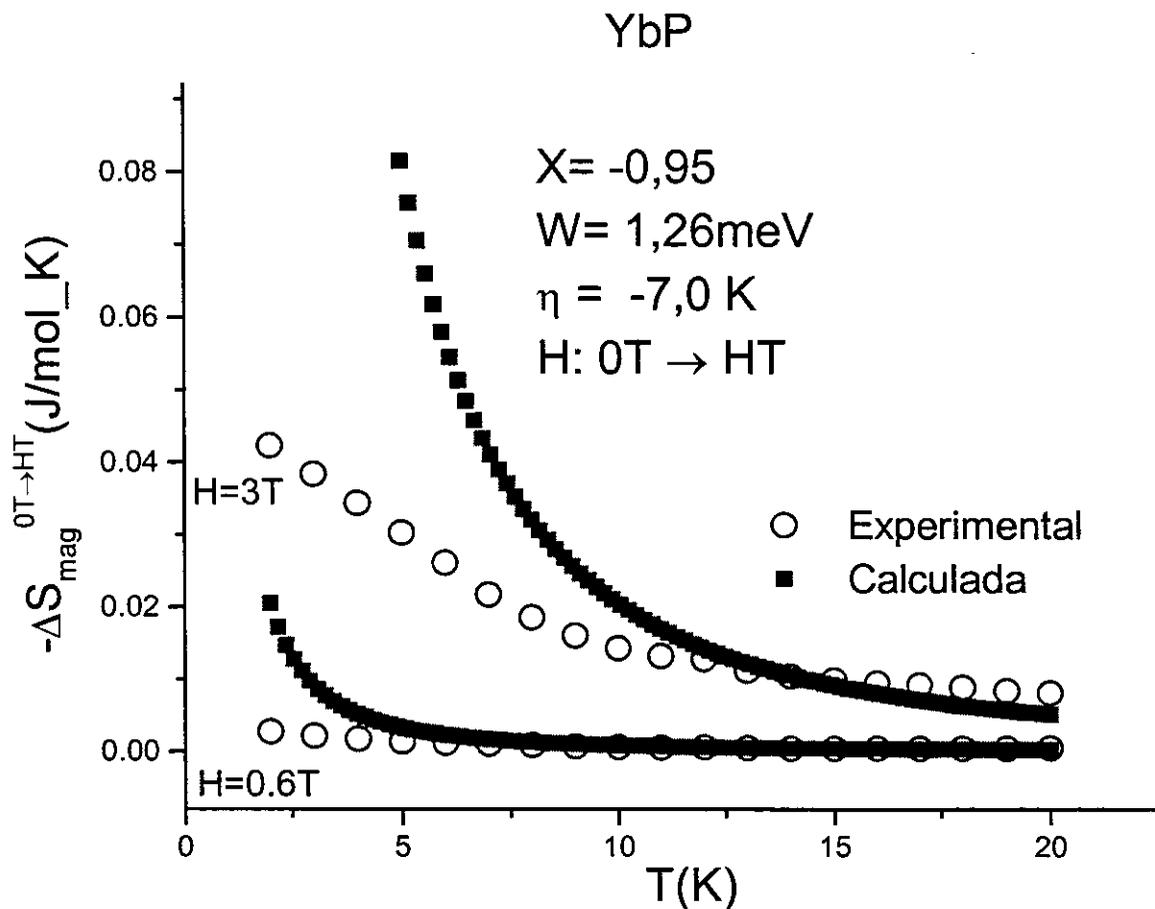


Figura 5.50 – Curvas experimental e calculada de $-\Delta S$ vs. T para YbP na mudança de campo magnético aplicado de 0 a 0.6T e de 0 a 3T. Os valores dos parâmetros empregados para o ajuste são mostrados.

Para o caso do YbP (figura 5.50) pode-se observar uma discrepância na região de temperaturas menores de 10 K coincidente com a temperatura de Kondo para este composto, porém, para temperaturas superiores o ajuste é satisfatório considerando as duas curvas em conjunto.

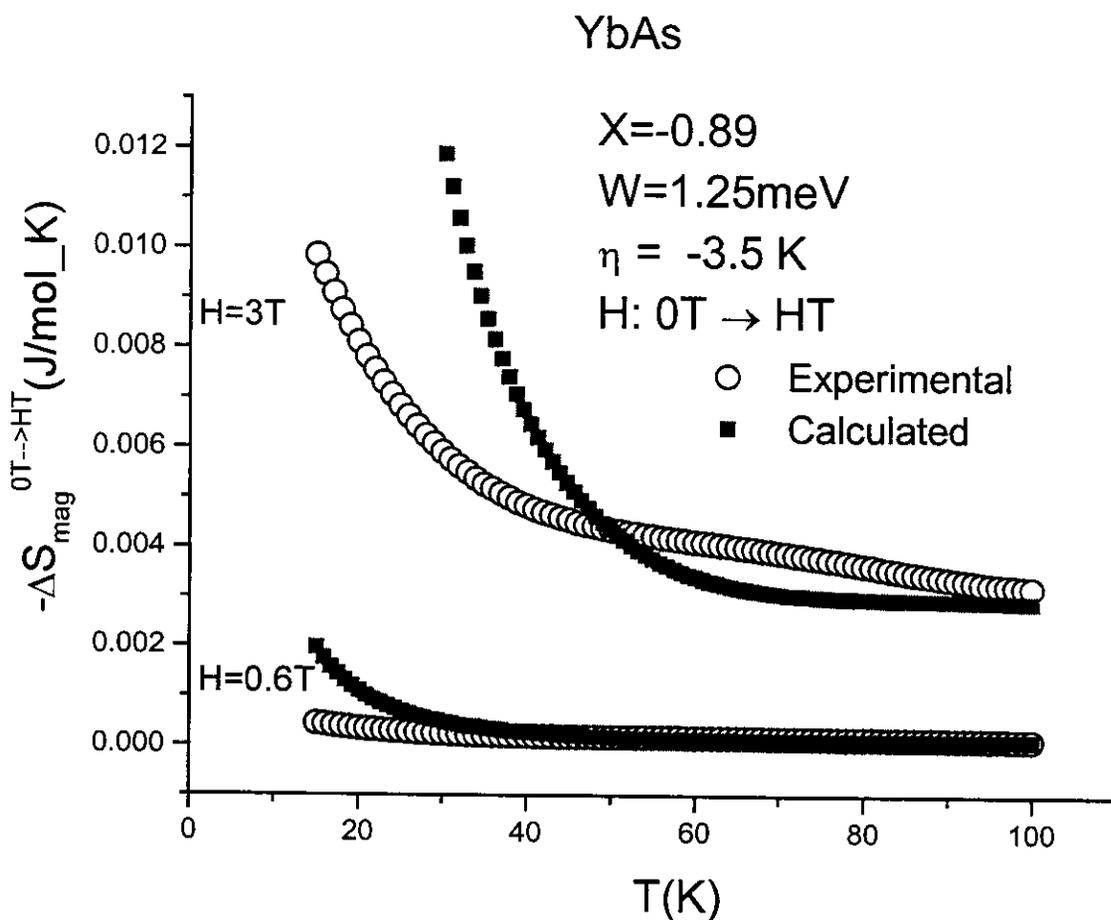


Figura 5.51 – Curvas experimental e calculada de $-\Delta S$ vs. T para YbAs na mudança de campo magnético aplicado de 0 a 0.6T e de 0 a 3T. Os valores dos parâmetros empregados para o ajuste são mostrados.

Pode-se observar uma discrepância maior para o caso do YbAs (figura 5.51) quando comparada com a do YbP (figura 5.50). Isto pode ser interpretado como um efeito mais estendido da contribuição Kondo para este composto. Ao igual que para o YbP, o ajuste é satisfatório quando consideradas as duas curvas (ΔH : 0 a 0.6 T e ΔH : 0 a 3 T) em conjunto.

Bibliografia

- [1] P. Bak, P. A. Lindgard, *J. Phys. C*, 6, 3774 (1973)
- [2] L. Keller, et.al., *Europhys. Lett.*, 26, 5, 353-358 (1994).
- [3] D. X. Li, et.al., *JMMM* 140-144, 1169-1170 (1995).
- [4] V. T. Rajan, et.al., *Phys. Rev. Lett.*, 49, 497 (1982).
- [5] A. Oyamada, et.al., *J. Phys. Soc. Jpn*, 57, 3557 (1988).
- [6] A. Donni, et. al. *Physica B*, 171, 353 (1991).

Conclusões e trabalhos futuros

Observações:

Foram realizados estudos das principais interações que afetam o comportamento magnético nos sistemas antiferromagnéticos RX.

O modelo de cargas pontuais indica um aumento da carga dos ânions com o aumento do raio atômico dos mesmos para ambas as series estudadas. Cálculos de bandas mostram o contrario para a serie YbX.

O superestimado da carga a partir do termo de sexta ordem tem como um fator a imprecisão na determinação dos parâmetros CEF.

Foram realizados programas computacionais em Mathematica e Fortan para o cálculo do magnetismo localizado em compostos contendo terras raras.

Tem sido mostradas diferentes maneiras de apresentação, nas curvas M-T, da contribuição quadrupolar.

O modelo de Hamiltoniano empregado tem-se revelado adequado no tratamento dos sistemas RX para o cálculo do potencial magnetocalórico ΔS , sendo que no caso dos compostos YbX as curvas magnéticas tem a complicação adicional do efeito Kondo.

Nos compostos com Yb a enorme redução do momento magnético elimina a possibilidade de obtenção de um efeito magnetocalórico importante. As figuras 5.29, 5.45 e 5.46 confirmam isso.

Nos compostos com Nd as figuras 5.37 e 5.47 mostram que o efeito magnetocalórico é algumas ordens maiores do que nos compostos com Yb.

Tem-se mostrado que os efeitos da hibridização devem ser tidos em conta para o cálculo da magnetização nos sistemas YbX.

Tem sido propostos os seguintes pares de parâmetros, troca e quadrupolar, para a região paramagnética nos compostos com Nd:

Composto	$\eta(T^2/meV)$	$\lambda_Q(meV)$
NdP	12	0,003
NdAs	40	0,0097
NdSb	10	0,0097

Tabela 01

Para os compostos com Yb tem sido proposto valor de parâmetros para o CEF e para uma troca efetiva na região paramagnética seguintes:

Composto	X	W(meV)	$\eta(K)$
YbN	-0,97	2,60	-13.6
YbP	-0,95	1,26	-7.0
YbAs	-0,89	1,25	-3.5

Tabela 02

Estes parâmetros podem dar conta aproximada do cálculo do potencial magnetocalórico ΔS observados experimentalmente.

Conclusão:

Sistemas NdX:

O estudo do sistema NdX ($X = P, As$ e Sb) sugere fortemente a existência de ordenamento quadrupolar na região paramagnética. Cálculos tem sido realizados e comparados com resultados experimentais com o intuito de obter apropriados parâmetros para os correspondentes ajustes. Tais parâmetros são mostrados na tabela 01 acima. A determinação da mudança de entropia isotérmica com o campo magnético (potencial magnetocalórico) mostra um comportamento anômalo para o composto NdSb na região ordenada. Os potenciais magnetocalóricos calculados na região paramagnética para os compostos NdP e NdAs estão em boa concordância com aqueles determinados experimentalmente a partir de medidas magnéticas. Porém, um efeito magnetocalórico importante associado com interações quadrupolares na região paramagnética não tem sido observados.

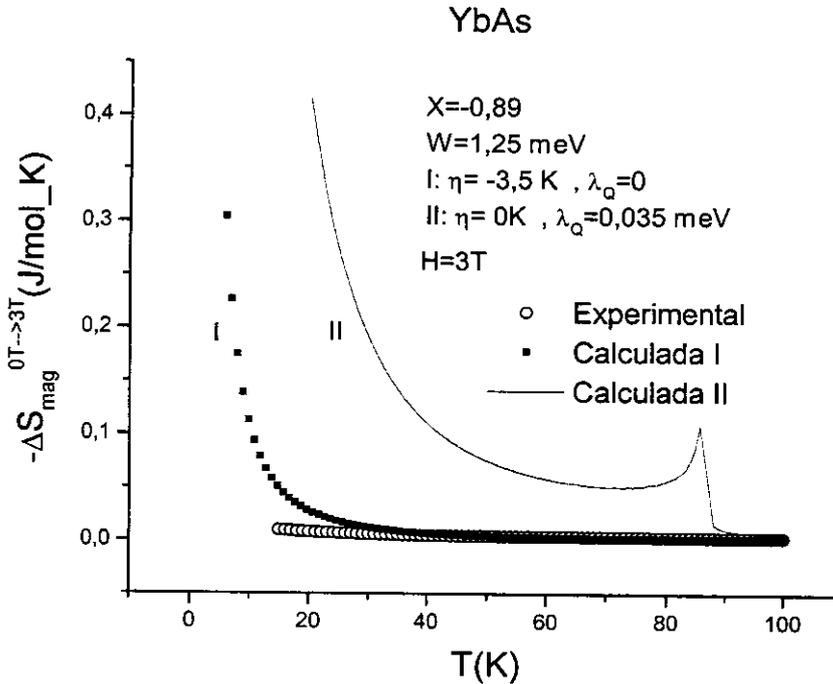
Sistemas YbX:

O presente estudo magnético do sistema YbX mostra um reduzido efeito magnetocalórico na região paramagnética. Cálculos dos potenciais magnetocalóricos ΔS foram confrontados com os deduzidos dos dados experimentais para a obtenção dos parâmetros apropriados para os ajustes. Estes parâmetros são mostrados na tabela 02. Um parâmetro de campo molecular efetivo em adição aos parâmetros CEF tem sido suficientes para obter uma razoável reprodução das curvas experimentais. Em baixas temperaturas o desacordo pode ser atribuído ao efeito Kondo em vista que nestes compostos a temperatura de Kondo é da ordem de 10 K e incrementa-se desde $X=N$ para o $X=As$ [3].

As anomalias ao redor de 12 K para YbP e 75 K para YbAs, atribuídas a interações quadrupolares poderiam estar correlacionadas às observadas nas curvas termoelétricas determinadas por A. Oyamada, et. al. (JMMM, 90-91, 443 (1990)).

Porém, o potencial magnetocalórico resulta bastante reduzido como pode ser observado na figura seguinte quando comparado com o modelo que considera um importante efeito quadrupolar.

A caracterização magnética em ambos os sistemas em amostras monocristalinas é importante para melhor entender o papel das interações quadrupolares.



Propostas para pesquisa:

Os seguintes itens são propostas para a continuidade das pesquisas:

1. Obtenção de monocristais dos compostos RX.
2. Medições termoelétricas, calor específico e constantes magnetoelásticas.
3. Inclusão, no modelo, de termos quadrupolares adicionais.
4. Estudo da anisotropia das interações quadrupolares.
5. Estudo das propriedades de transporte nos sistemas RX.
6. Determinação experimental e teórica das contribuições quadrupolares em sistemas ferromagnéticos.
7. Cálculo dos potenciais magnetocalóricos em sistemas intermetálicos contendo terras raras.
8. Estudo da correlação entre o efeito termoelétrico e as interações quadrupolares.

APÉNDICE

Matriz CEF na direção [111]

```
(* INPUT : J; multiplete base *)
Clear[J, L, S];
(*Elemento analisado : Nd em NdP*)
(*****
  J = 9/2;  L = 6;  S = 3/2;
  *****)
(* DIRECCION 111 *)
(*****
μ = 1;
(* CALCULO DO TERMO DO CAMPO CRISTALINO en Kelvin *)
Clear[Jm, Jp, Mm, Mp];
Clear[i, j, c, v, X, W];
c = 2*J + 1;
G[4] = 8; G[6] = 16;
F[4] = 60; F[6] = 2520;
X = 0.765; W = -3.03; (* Para W en Kelvin / CEF en Kelvin*)
(*X = 0.765; W = -0.261;*) (* Para W en meV / CEF en meV*)
Do[v[i, j] = 0, {i, 1, c}, {j, 1, c}];
Jp = Jm = J;
Do[
Do[
If[Mp != Mm, Continue[]];
Do[U[n, 0] = (1/2^n)*(-1)^(-Mm + Jm)*N[Sqrt[(2Jm + n + 1)/(2Jm - n)!]*G[n]*
ThreeJSymbol[{Jm, -Mm}, {n, 0}, {Jp, Mp}]];
, {n, 4, 6, 2}];
i = (Jm + 1) - Mm;
j = (Jp + 1) - Mp;
If[Mp - Mm == 0, v[i, j] = (W*X/F[4])*(-2/3)*U[4, 0] + (W*(1 - X)/F[6])*(16/9)*
U[6, 0]];
, {Mp, Jp, -Jp, -1}];
, {Mm, Jm, -Jm, -1}];
Hcf10 = Array[v, {c, c}];
Clear[u];
Do[u[i, j] = 0, {i, 1, c}, {j, 1, c}];
Jp = Jm = J;
Do[
Do[
U[4, 3] = (1/2^4)*(-1)^(-Mm + Jm)* N[Sqrt[(2Jm + 4 + 1)/(2Jm - 4)!]*(G[4]/
Sqrt[560])*(ThreeJSymbol[{Jm, -Mm}, {4, -3}, {Jp, Mp}]
- ThreeJSymbol[{Jm, -Mm}, {4, 3}, {Jp, Mp}])];

U[6, 3] = (1/2^6)*(-1)^(-Mm + Jm)* N[Sqrt[(2Jm + 6 + 1)/(2Jm - 6)!]*(G[6]/
Sqrt[420])*(ThreeJSymbol[{Jm, -Mm}, {6, -3}, {Jp, Mp}]
- ThreeJSymbol[{Jm, -Mm}, {6, 3}, {Jp, Mp}])];
```

```

U[6, 6] = (1/2^6)*(-1)^(-Mm + Jm) N[Sqrt[(2Jm + 6 + 1)!/(2Jm - 6)!]*(G[6]/
Sqrt[231])*(ThreeJSymbol[{Jm, -Mm}, {6, -6}, {Jp, Mp}]
+ ThreeJSymbol[{Jm, -Mm}, {6, 6}, {Jp, Mp}])];

```

```

i = (Jm + 1) - Mm;
j = (Jp + 1) - Mp;
u[i, j] = (W*X/F[4])*(40*Sqrt[2]/3)*U[4, 3] +
(W*(1 - X)/F[6])*(16*35*Sqrt[2]/36)*U[6, 3] +
(W*(1 - X)/F[6])*(16*77/72)*U[6, 6];
, {Mp, Jp, -Jp, -1};
, {Mm, Jm, -Jm, -1};
Hcf11 = Array[u, {c, c}];
Hcf = Hcf10 + Hcf11;
Print[Hcf]

```

Matriz CEF na direção [110]

```

(* INPUT : J; multiplete base *)
Clear[J, L, S];
(*Elemento analisado : Nd em NdP*)
(*****
  J = 9/2; L = 6; S = 3/2;
  *****)
(* DIRECCION 110 *)
(*****
μ = 1;
(* CALCULO DO TERMO DO CAMPO CRISTALINO en Kelvin *)
Clear[Jm, Jp, Mm, Mp];
Clear[i, j, c, v, X, W];
c = 2*J + 1;
G[4] = 8; G[6] = 16;
F[4] = 60; F[6] = 2520;
X = 0.765; W = -3.03; (* Para W en Kelvin / CEF en Kelvin*)
(*X = 0.765; W = -0.261;*) (* Para W en meV / CEF en meV*)
Do[v[i, j] = 0, {i, 1, c}, {j, 1, c}];
Jp = Jm = J;
Do[
Do[
If[Mp != Mm, Continue[]];
Do[U[n, 0] = (1/2^n)*(-1)^(-Mm + Jm)N[Sqrt[(2Jm + n + 1)!/(2Jm - n)!]*G[n]*
ThreeJSymbol[{Jm, -Mm}, {n, 0}, {Jp, Mp}]]];
, {n, 4, 6, 2}];
i = (Jm + 1) - Mm;
j = (Jp + 1) - Mp;

```

```

If[Mp - Mm == 0, v[i, j] = (W*X/F[4])*(-1/4)*U[4, 0] +
(W*(1 - X)/F[6])*(-13/8)*U[6, 0]];
, {Mp, Jp, -Jp, -1}];
, {Mm, Jm, -Jm, -1}];
(*Print["Hcf10:MATRIZ DE ORDEM ", c, "x", c];*)
Hcf10 = Array[v, {c, c}];
Clear[u];
Do[u[i, j] = 0, {i, 1, c}, {j, 1, c}];
Jp = Jm = J ;
Do[
Do[
U[4, 2] = (1/2^4)*(-1)^(-Mm + Jm) N[Sqrt[(2Jm + 4 + 1)/(2Jm - 4)!]*(G[4]/
Sqrt[40])*(ThreeJSymbol[{Jm, -Mm}, {4, 2}, {Jp, Mp}] +
ThreeJSymbol[{Jm, -Mm}, {4, -2}, {Jp, Mp}])]];

U[4, 4] = (1/2^4)*(-1)^(-Mm + Jm) N[Sqrt[(2Jm + 4 + 1)/(2Jm - 4)!]*(G[4]/
Sqrt[70])*(ThreeJSymbol[{Jm, -Mm}, {4, -4}, {Jp, Mp}] +
ThreeJSymbol[{Jm, -Mm}, {4, 4}, {Jp, Mp}])]];

U[6, 2] = (1/2^6)*(-1)^(-Mm + Jm) N[Sqrt[(2Jm + 6 + 1)/(2Jm - 6)!]*(G[6]/
Sqrt[105])*(ThreeJSymbol[{Jm, -Mm}, {6, 2}, {Jp, Mp}] +
ThreeJSymbol[{Jm, -Mm}, {6, -2}, {Jp, Mp}])]];

U[6, 4] = (1/2^6)*(-1)^(-Mm + Jm) N[Sqrt[(2Jm + 6 + 1)/(2Jm - 6)!]*(G[6]/
Sqrt[36*7])*(ThreeJSymbol[{Jm, -Mm}, {6, -4}, {Jp, Mp}]
+ ThreeJSymbol[{Jm, -Mm}, {6, 4}, {Jp, Mp}])]*Sqrt[2];

U[6, 6] = (1/2^6)*(-1)^(-Mm + Jm) N[Sqrt[(2Jm + 6 + 1)/(2Jm - 6)!]*(G[6]/
Sqrt[231/1])*(ThreeJSymbol[{Jm, -Mm}, {6, -6}, {Jp,
Mp}] + ThreeJSymbol[{Jm, -Mm}, {6, 6}, {Jp, Mp}])]];

i = (Jm + 1) - Mm;
j = (Jp + 1) - Mp;
(* factor U[4,2] con coeficiente -20 *)
u[i, j] = (-1/4)(W*X/F[4])*(-20*U[4, 2] -15*U[4, 4])+
(-13/8)(W*(1 - X)/F[6])*((105/26)*U[6, 2] -
(105/13)*U[6, 4] + (231/26)*U[6, 6]);

, {Mp, Jp, -Jp, -1}];
, {Mm, Jm, -Jm, -1}];
Hcf11 = Array[u, {c, c}];
Hcf = Hcf10 + Hcf11;
Print[Hcf]

```

Matriz CEF na direção [100]

```
(* INPUT : J; multiplete base *)
Clear[J, L, S];
(*Elemento analisado : Nd em NdP*)
(*****)
  J = 9/2;  L = 6;  S = 3/2;
(*****)
(* DIRECCION 100 *)
(*****)
μ = 1;
(* CALCULO DO TERMO DO CAMPO CRISTALINO en Kelvin *)
Clear[Jm, Jp, Mm, Mp];
Clear[i, j, c, v, X, W];
c = 2*J + 1;
G[4] = 8; G[6] = 16;
F[4] = 60; F[6] = 2520;
X = 0.765; W = -3.03; (* Para W en Kelvin / CEF en Kelvin*)
(*X = 0.765; W = -0.261;*) (* Para W en meV / CEF en meV*)
Do[v[i, j] = 0, {i, 1, c}, {j, 1, c}];
Jp = Jm = J;
Do[
Do[
If[Mp != Mm, Continue[]];
Do[U[n, 0] = (1/2^n)*(-1)^(-Mm + Jm)*N[Sqrt[(2Jm + n + 1)!/(2Jm - n)!]*G[n]*
ThreeJSymbol[{Jm, -Mm}, {n, 0}, {Jp, Mp}]];
, {n, 4, 6, 2}];
i = (Jm + 1) - Mm;
j = (Jp + 1) - Mp;
If[Mp - Mm == 0, v[i, j] = (W*X/F[4])*U[4, 0] + (W*(1 - X)/F[6])*U[6, 0]];
, {Mp, Jp, -Jp, -1}];
, {Mm, Jm, -Jm, -1}];
(*Print["Hcf10:MATRIZ DE ORDEM  ", c, "x", c];*)
Hcf10 = Array[v, {c, c}];
Clear[u];

Do[u[i, j] = 0, {i, 1, c}, {j, 1, c}];
Jp = Jm = J;
Do[
Do[
U[4, 4] = (1/2^4)*(-1)^(-Mm + Jm) *N[Sqrt[(2Jm + 4 + 1)!/(2Jm - 4)!]*(G[4]/
Sqrt[70])*(ThreeJSymbol[{Jm, -Mm}, {4, -4}, {Jp, Mp}] +
ThreeJSymbol[{Jm, -Mm}, {4, 4}, {Jp, Mp}])]];

U[6, 4] = (1/2^6)*(-1)^(-Mm + Jm) N[Sqrt[(2Jm + 6 + 1)!/(2Jm - 6)!]*(G[6]/
Sqrt[36*7])*(ThreeJSymbol[{Jm, -Mm}, {6, -4}, {Jp, Mp}] +
ThreeJSymbol[{Jm, -Mm}, {6, 4}, {Jp, Mp}])]*Sqrt[2];
```

```

i = (Jm + 1) - Mm;
j = (Jp + 1) - Mp;
u[i, j] = (W*X/F[4])*5*U[4, 4] + (W*(1 - X)/F[6])*(-21)*U[6, 4];
, {Mp, Jp, -Jp, -1}};
, {Mm, Jm, -Jm, -1}};
Hcf11 = Array[u, {c, c}];
Hcf = Hcf10 + Hcf11;
Print[Hcf]

```

**Exemplo de programa para o cálculo dos momentos magnéticos
(não simplificado e com uma autoconsistência):**

```

(*Elemento analisado : Nd em NdP*)
(*****)
    J = 9/2;    L = 6;    S = 3/2;
(*****)
(* CALCULO DAS MATRIZES S1X, S1Y, S1Z *)
Clear[H, hh, tet, phi, tet0, phi0];
c = 2J + 1;
μ = 1;
Clear[i, j, Jp, Jm, u, w, up, wp, a, g];
Do[u[i, j] = 0, {i, 1, c}, {j, 1, c}];
Do[w[i, j] = 0, {i, 1, c}, {j, 1, c}];
Jp = Jm = J;
g = 1 + ((Jp*(Jp + 1) + S(S + 1) - L(L + 1))/(2Jp*(Jp + 1)));
Do[
Do[
i = (Jm + 1) - Mm;
j = (Jp + 1) - Mp;
If[Mp - Mm == 1, u[i, j] = (1/2)*Sqrt[(Jp + Mp)(Jp - Mp + 1)]];
If[Mp - Mm == -1, u[i, j] = (-1/2)*Sqrt[(Jp - Mp)(Jp + Mp + 1)]];
If[Mp - Mm == 1, w[i, j] = (1/2)*Sqrt[(Jp + Mp)(Jp - Mp + 1)]];
If[Mp - Mm == -1, w[i, j] = (1/2)*Sqrt[(Jp - Mp)(Jp + Mp + 1)]];
, {Mp, Jp, -Jp, -1}};
, {Mm, Jm, -Jm, -1}};
S1x = Array[w, {c, c}];
S1y = Array[u, {c, c}];
Clear[i, j, Jp, Jm, u, up, a];
Do[u[i, j] = 0, {i, 1, c}, {j, 1, c}];
Do[up[i, j] = 0, {i, 1, c}, {j, 1, c}];
Jp = Jm = J;
Do[
Do[
i = (Jm + 1) - Mm;
j = (Jp + 1) - Mp;
If[Mp - Mm == 0, u[i, j] = Mp];

```

```
, {Mp, Jp, -Jp, -1}];
, {Mm, Jm, -Jm, -1}];
Slz = Array[u, {c, c}];
```

```
(*      MATRIZ DO CAMPO CRISTALINO A USAR      *)
```

```
(*100*)
```

```
Hcf = {{-62.6846,0,0,0,13.9448,0,0,0,0}, {0,87.058,0,0,0,-35.3721,0,0,0,
0}, {0,0,40.9262,0,0,0,-79.2151,0,0,0}, {0,0,0,-18.28,0,0,0,-79.2151,0,0}, {13.9448,
0,0,0,-47.0195,0,0,0,-35.3721,0}, {0,-35.3721,0,0,0,-47.0195,0,0,0,
13.9448}, {0,0,-79.2151,0,0,0,-18.28,0,0,0}, {0,0,0,-79.2151,0,0,0,40.9262,
0,0}, {0,0,0,0,-35.3721,0,0,0,87.058,0}, {0,0,0,0,0,13.9448,0,0,0,-62.6846}};
```

```
(*110*)
```

```
(*Hcf={{21.5456,0,-63.6698,0,-44.4915,0,13.46,0,0,0}, {0,-43.304,0,-47.3746,
0,-37.5191,0,20.5604,0,0}, {-63.6698,0,9.34982,0,10.1822,0,-23.5181,0,
20.5604,0}, {0,-47.3746,0,16.3188,0,57.3114,0,-23.5181,0,13.46}, {-44.4915,
0,10.1822,0,-3.91022,0,57.3114,0,-37.5191,0}, {0,-37.5191,0,57.3114,
0,-3.91022,0,10.1822,0,-44.4915}, {13.46,0,-23.5181,0,57.3114,0,16.3188,
0,-47.3746,0}, {0,20.5604,0,-23.5181,0,10.1822,0,9.34982,0,-63.6698}, {0,0,
20.5604,0,-37.5191,0,-47.3746,0,-43.304,0}, {0,0,0,13.46,0,-44.4915,
0,-63.6698,0,21.5456}};*)
```

```
(*111*)
```

```
(*Hcf={{31.3464,0,0,-80.5975,0,0,-15.9526,0,0,0}, {0,-19.7462,0,0,-57.0428,0,
0,-24.3679,0,0}, {0,0,-62.0955,0,0,-24.139,0,0,-24.3679,0}, {-80.5975,0,
0,-8.70014,0,0,0,0,-15.9526}, {0,-57.0428,0,0,59.1954,0,0,24.139,0,0}, {0,
0,-24.139,0,0,59.1954,0,0,57.0428,0}, {-15.9526,0,0,0,0,-8.70014,0,0,
80.5975}, {0,-24.3679,0,0,24.139,0,0,-62.0955,0,0}, {0,0,-24.3679,0,0,
57.0428,0,0,-19.7462,0}, {0,0,0,-15.9526,0,0,80.5975,0,0,31.3464}};*)
```

```
(* ##### *)
```

```
ind=0;
```

```
Do[
```

```
Do[
```

```
(*Print["iteracion=", " ",mm];*)
```

```
  tet = 0; phi = 0;
```

```
(*      CALCULO DO TERMO DE TROCA      *)
```

```
(*Fator  $\mu_k$  para HZe en Kelvin      *)
```

```
(* Campo interno H1 em KOe      *)
```

```
 $\mu_k = 0.067171;$ 
```

```
eta=2*0.86/(g*g); (* 0.86 Paper de Bak / Lindgard*)
```

```
(*eta=0;*) (*      PARA CEF PURO      *)
```

```
H1 = eta*mm;
```

Hex = $g \cdot H_1 \cdot \cos[\text{tet}] \cdot (S_1 z)$;

(* CALCULO DO TERMO ZEEMAN *)

(*Fator μ_k para HZe em Kelvin *)

(* Campo externo hh em KOe *)

$\mu_k = 0.067171$;

$H = \mu_k \cdot hh$;

HZe = $g \cdot H \cdot \cos[\text{tet}] \cdot (S_1 z)$;

(* Print[HZe]; *)

HR = Hcf - HZe - Hex ;

(* CALCULO DO MOMENTO *)

(* Para temperatura T(K) *)

T = 20.0;

Clear[i, A, B1, B2, f, Z];

Clear[R1x, R2x, R1y, R2y, R1z, R2z, MTR1];

a = Eigenvalues[HR];

A = Eigenvectors[HR];

(* Print[a];

Do[

Print[A[[i]]];

, {i, 1, c}];

Print[Eigensystem[HR]]; *)

Do[

R1x[i] = N[Conjugate[A[[i]]].S1x.A[[i]]];

R1y[i] = N[Conjugate[A[[i]]].S1y.A[[i]]];

R1z[i] = N[Conjugate[A[[i]]].S1z.A[[i]]];

, {i, 1, c}];

Z = N[Sum[Exp[-Re[a[[i]]]/T], {i, 1, c}]];

Mx[hh] = -(Sum[R1x[i]*Exp[-a[[i]]/T], {i, 1, c})/(Z);

My[hh] = -(Sum[R1y[i]*Exp[-a[[i]]/T], {i, 1, c})/(Z);

Mz[hh] = -(Sum[R1z[i]*Exp[-a[[i]]/T], {i, 1, c})/(Z);

a1[hh] = Re[Mx[hh]];

a2[hh] = Re[My[hh]];

a3[hh] = Re[Mz[hh]];

If[Abs[a1[hh]] < 10⁻¹⁰, aa1[hh] = 0, aa1[hh] = a1[hh]];

If[Abs[a2[hh]] < 10⁻¹⁰, aa2[hh] = 0, aa2[hh] = a2[hh]];

If[Abs[a3[hh]] < 10⁻¹⁰, aa3[hh] = 0, aa3[hh] = a3[hh]];

MTR1[hh] = g * Sqrt[(aa1[hh])² + (aa2[hh])² + (aa3[hh])²];

If[Abs[MTR1[hh]-mm] <= 0.001, Break[]];

(*Print["mm=", mm, " ", "M["", hh, "]=", MTR1[hh]]; *)

, {mm, ind, 3.500, 0.001}];

```

Print["M[" , hh, "]=", MTR1[hh]];
ind=MTR1[hh];
Mom[hh]=MTR1[hh];

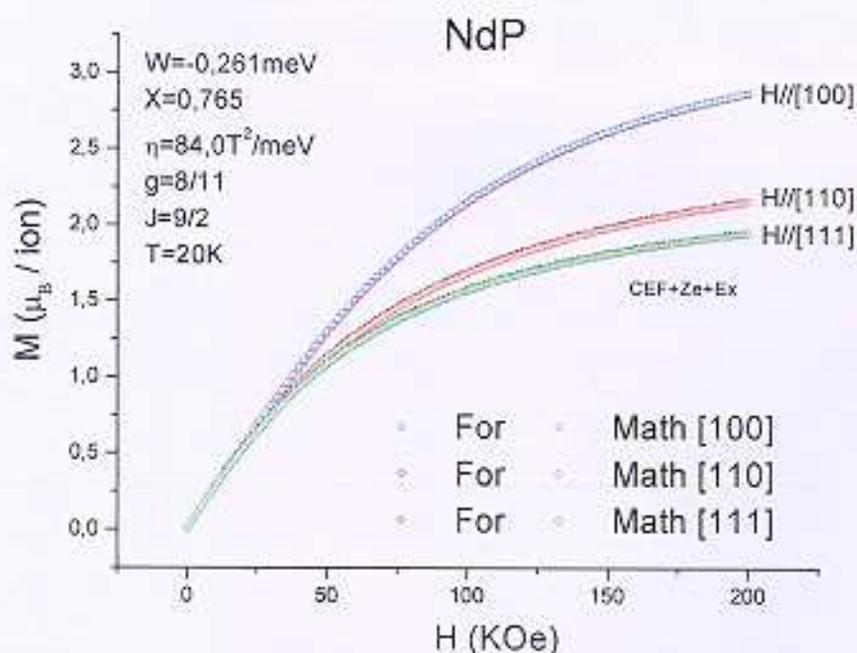
, {hh, 0, 200, 1}];

escribedatos = OpenWrite["NdP_T20.dat", FormatType->OutputForm];
Do[
Write[escribedatos, hh, " ", Mom[hh]],
{hh, 0, 200, 1}];
Close[escribedatos];

MNdPT20 = Table[Mom[hh], {hh, 0, 200, 1}];
ListPlot[MNdPT20, PlotJoined -> True];

```

Resultados da execução dos programas em Mathematica para $T=20$ K em NdP:



Na figura, **Math** refere-se aos cálculos com os programas desenvolvidos em Mathematica e **For** para os mesmos em Fortran (mais completos). Para comparação veja o reporte de Bak: J. Phys. C, 6, 3774 (1973).