

ESTUDO TEÓRICO DOS ESPECTROS DE EPR DOS ÍONS DE TERRA RARA  $Gd^{3+}$  e  $Dy^{3+}$  DILUÍDOS NO COMPOSTO DE VALÊNCIA INTERMEDIÁRIA  $CePd_9$ .

PABLO ANTONIO VENEGAS URENDA

*Este exemplar corresponde à redação final da Tese de Doutorado defendida pelo Sr. Pablo Antonio Venegas Urenda, e aprovada pelas Comissões Julgadas.*

*Campinas, 4 de setembro de 1990*

*Est. Lau*

Orientador: Prof. Dr. Gaston E. Barberis  
Tese apresentada ao Instituto de Física  
"Gleb Wataghin" da Universidade Estadual  
de Campinas, como pré-requisito para a  
obtenção do título de Doutor em  
Ciências.

1990

IF 7107294

Aos meus pais

## ÍNDICE

	Pag.
AGRADECIMENTOS	IV
PUBLICAÇÕES RELATIVAS AO PRESENTE TRABALHO	V
RESUMO	VI
ABSTRACT	VII
CAPÍTULO I - Introdução	1
CAPÍTULO II - Aspectos teóricos	14
2.1 Momentos Localizados em Metais	14
a. Modelo de Anderson	14
b. Deslocamento de $g$ ( $\Delta g$ )	23
c. Mecanismos de relaxação	30
2.2 Efeitos de Valência Intermediária	41
a. Descrição qualitativa	41
b. Origem dos comportamentos anómalos	46
c. Regime magnético	49
d. Regime Kondo	50
e. Regime de valência intermediária	50
f. Modelo iônico ou de flutuação interconfiguracional	51
2.3 Efeitos de Campo Cristalino	60
CAPÍTULO III - Simulação dos Espectros de Ressonância de	

CePd <sub>9</sub> :Gd e Largura de Linha.	66
3.1 Estreitamento da estrutura fina	66
a. Mecanismo de estreitamento	67
b. Hamiltoniano do sistema	73
c. Susceptibilidade magnética de íons com estado fundamental S	75
d. Método de projetores	78
e. Teoria de perturbações	82
f. Aproximação para ligas diluídas	86
g. Matriz de transição	88
h. Cálculo dos espectros de CePd <sub>9</sub> :Gd monocristalino	93
i. Interação spin-spin entre íons de Gd	97
j. Cálculo dos espectros de CePd <sub>9</sub> :Gd policristalino	102
k. Largura de linha do CePd <sub>9</sub> :Gd policristalino	107
3.2 Efeitos de Valência Intermediária na Largura de Linha do CePd <sub>9</sub> :Gd policristalino.	111
a. Modelo de buraco de hibridização	114
b. Modelo de flutuação interconfiguracional ou iônico	122
 CAPÍTULO IV - Simulação dos Espectros de Ressonância do CePd <sub>9</sub> :Dy e YPd <sub>9</sub> :Er.	 130
4.1 Cálculo dos Espectros	132
a. Hamiltoniano do sistema	132
b. Susceptibilidade magnética de íons com estado fundamental não-S	133
c. Teoria de perturbações	136

d. Aproximação para ligas diluídas	140
e. Matriz de transição	141
f. Taxas de relaxação	143
g. Cálculo dos espectros policristalinos de $Y\text{Pd}_9:\text{Er}$ e $\text{CePd}_9:\text{Dy}$ .	147
4.2 Efeitos de Valência Intermediária	157
CAPITULO V - Conclusões, Comentários Finais e Perspectivas Futuras.	158
APÊNDICE 1 - Susceptibilidade magnética em termos do operador de Liouville.	162
APÊNDICE 2 - Cálculo da taxa de relaxação do Gd numa matriz de íons que apresentam flutuação interconfiguracional.	166
REFERÊNCIAS	186

## AGRADECIMENTOS

- Agradeço a todos os que de alguma maneira me apoiaram durante este trabalho.
- Aos professores R. Calvo, L. Nunes, M. Foglio e G. Cabrera por esclarecedoras conversas.
- A Denise pelo apoio e pela correção do Português.
- A Maria Ignez e Prof. B. Laks pelas facilidades na secretaria e coordenação de pós-graduação respectivamente.
- A FAPESP e CNPq pelo apoio financeiro.
- Ao Professor G. Barberis pela orientação.

PUBLICAÇÕES RELATIVAS A ESTE TRABALHO

- 1) P.A. VENEGAS & G.E. BARBERIS Crystal Field Narrowing and Relaxation Rates in the ESR Spectra of  $\text{CePd}_9\text{:Gd}$  Intermediate Valence Compound, Sol. St. Comm., **58**, 7, 447(1986).
- 2) P.A. VENEGAS & G.E. BARBERIS Crystal field Effects in the ESR Spectra of IV Compounds, Bull. Mag. Res., **2**, 3, (1987).
- 3) P.A. VENEGAS & G.E. BARBERIS ESR Spectra of Non-S Ions in the Intermediate Valence Compound  $\text{CePd}_9$ , em Theoretical and Experimental Aspects on Valence Fluctuations and Heavy Fermions, Plenum, 687(1987).
- 4) P.A. VENEGAS & G.E. BARBERIS Exchange Narrowing Effects in the ESR Spectra of  $\text{CePd}_9\text{:Dy}$  e  $\text{YPd}_9\text{:Er}$  no prelo.

## RESUMO

Neste trabalho calculamos os espectros de ressonância do  $CePd_9:Gd$  e  $CePd_9:Dy$ . No caso do  $CePd_9:Gd$  policristalino mostramos que o comportamento térmico anômalo da largura de linha (diminuição na taxa de variação do alargamento térmico a baixa temperatura) é devido ao efeito combinado do estreitamento da estrutura fina do Gd, e ao efeito de flutuação de valência no Ce. No caso do  $CePd_9:Dy$  policristalino, mostramos que o espectro de ressonância não apresenta efeitos apreciáveis de valência intermediária mas, o estreitamento das linhas de ressonância devido a interação de troca tem uma contribuição importante. No cálculo incluímos também os efeitos Zeeman e de campo cristalino.

## ABSTRACT

In this work we calculate the EPR spectra of  $\text{CePd}_9\text{:Gd}$  and  $\text{CePd}_9\text{:Dy}$ . In  $\text{CePd}_9\text{:Gd}$  powdered samples, we show that the anomalous thermal behaviour of the line width (decrease of rate of change of the thermal broadening at low T) is due to both exchange narrowing of the fine structure of Gd and Ce valence fluctuations effects. In the  $\text{CePd}_9\text{:Dy}$  case, we show that the EPR spectra do not show intermediate valence effects but the exchange narrowing of the resonance lines has an important contribution. In these calculations we include the Zeeman and crystal field effects.

## CAPÍTULO I

### 1.1 INTRODUÇÃO

Durante as últimas quatro décadas muitos autores têm investido consideráveis esforços para explicar o comportamento de impurezas magnéticas diluídas em metais não magnéticos. Entre as técnicas experimentais usadas para estudar este tipo de sistemas está a de ressonância paramagnética eletrônica (EPR). O método de EPR consiste em analisar as linhas de ressonância de pequenas quantidades de impurezas magnéticas que entram substituindo alguns dos íons da rede. Nestas últimas duas décadas esta técnica foi bastante utilizada no estudo de íons de terras raras diluídas em metais, e em particular tentou-se usar para o estudo de íons magnéticos diluídos em matrizes metálicas contendo Ce. Os compostos de Ce quando estudados com várias técnicas que envolvem por exemplo, medidas de parâmetro de rede, efeito Hall, calor específico, susceptibilidade magnética, etc., apresentam comportamentos anômalos que tem sido associados a efeitos de flutuação de valência no Ce [1,2].

A maioria das técnicas utilizadas no estudo destes compostos é macroscópica e proporcionam informação sobre o efeito coletivo da flutuação de valência. O crescente interesse em conhecer este efeito do ponto de vista local levou a realizar vários experimentos usando a técnica de EPR.

O parâmetro mais importante que se obtém do experimento de ressonância é o valor de  $g$  efetivo, que relaciona a frequência de ressonância com o campo magnético aplicado. Outros parâmetros que podem ser obtidos são a largura de linha (ou taxa de relaxação) e constantes de estrutura fina e hiperfina.

Em metais, o valor de  $g$  da impureza sofre deslocamento devido à interação com os elétrons de condução. Este deslocamento, que chamamos de  $\Delta g$ , assim como a taxa de relaxação, que é dada pela relação de Korrington [3], dependem da densidade local de estados no nível de Fermi no sítio da impureza. Isto permite que através destas duas quantidades obtenhamos informação sobre o efeito local da flutuação de valência da matriz na impureza magnética.

A primeira tentativa de usar EPR em compostos de valência intermediária foi feita por Rettori e outros [4], através de um estudo sistemático de terras raras (TR) diluídas em Ce metálico. Apesar de o Ce ser o mais típico sistema de valência intermediária, os resultados, quando comparados com outros compostos que não são de valência intermediária [4], não apresentaram nada de novo.

Posteriormente, Barberis e outros [5], fizeram um completo estudo do deslocamento de  $g$  e das taxas de relaxação de Korrington dos pseudo binários  $CeOs_x Ir_{2-x}$  e  $CeIr_x Pt_{2-x}$  ( $x$  = concentração) dopados com Nd ou Gd. Eles acharam que para  $x \sim 0$  os valores de  $\Delta g$  e taxa de relaxação de Korrington apresentavam um grande pico como consequência de uma anomalia no parâmetro de rede. Outros compostos como  $CeRh_{2-x} Pt_x$  [6] apresentam resultados similares.

Para explicar este tipo de comportamento no  $CeIr_2$  (e pode ser aplicado [7] ao  $CeRh_2$ ), Barberis e outros [5], usaram o modelo de

estados ligados virtuais [1,8], onde se assume que o nível 4f do Ce apresenta uma densidade de estados que pode ser escrita como:

$$\rho(E) = \frac{\Delta/\pi}{(E-E_F)^2 + \Delta^2} \quad (1)$$

onde  $\Delta$  é a largura do nível virtual (4f<sup>n</sup>) devida à hibridização entre os estados 4f do Ce e a banda de condução e  $E_F$  representa a energia de Fermi. No caso em que  $(E-E_F) \ll \Delta$  a densidade de estados aumenta até  $\rho(E) \cong 1 / \Delta\pi$ .

Baseado nesse modelo, pode-se argumentar [5] que o aumento na densidade de estados no nível de Fermi, devido à hibridização, seria a causa do aumento no deslocamento de g e da taxa de Korringa, já que ambas dependem da densidade de estados no nível de Fermi.

O aumento na densidade de estados acontece no limite de  $\Delta$  grande, que corresponde ao regime de valência intermediária [1,2]. Isto levou a conclusão que o CeIr<sub>2</sub> e CeRh<sub>2</sub> podem ser considerados como compostos de valência intermediária, nos quais a impureza magnética apresenta um  $\Delta g$  e taxa de Korringa enormes quando comparados com o comportamento em compostos isoestruturais que não apresentam efeitos de valência intermediária tais como LaRh<sub>2</sub>, LaIr<sub>2</sub>, ScIr<sub>2</sub>, etc. [9] (ver tabela I.1).

Um estudo completo de La<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>Be<sub>12</sub>:Gd foi feito por Heinrich e Meyer [10], achando um fenômeno interessante. O efeito de engarrafamento em LaBe<sub>12</sub>:Gd é quebrado na presença de Ce, eles calcularam a seção eficaz de "spin-flip" e acharam um valor anômalo (grande) para o Ce o qual foi interpretado como devido a

efeito de flutuação de valência. No entanto, os valores de  $\Delta g$  e da taxa de Korringa em  $\text{CeBe}_{12}:\text{Gd}$  não apresentam anomalias quando comparados com  $\text{LaBe}_{12}:\text{Gd}$ , que não é de valência intermediária.

Todos os resultados experimentais indicados anteriormente são apresentados na tabela I.1.

O  $\text{CePd}_9$  é outro composto conhecido de valência intermediária, caracterizado por comportamentos anômalos quando estudado com várias técnicas [1,2]. Este composto tem sido estudado experimentalmente usando EPR quando dopado com  $\text{Gd}^{3+}$  [11,12,13] e  $\text{Dy}^{3+}$  [14] mas o seu comportamento até agora não foi completamente explicado. Em particular, o caso do  $\text{CePd}_9:\text{Gd}$  tem sido bastante controverso sendo que alguns autores atribuem o seu comportamento a efeitos de campo cristalino [5] e outros a efeitos de valência intermediária [11]. Para entender estes sistemas é necessário fazer o cálculo detalhado de cada um deles, isto não tinha sido feito até agora e é o que faremos neste trabalho. Vejamos então mais detalhadamente qual é a situação experimental do  $\text{CePd}_9:\text{Gd}$  e  $\text{CePd}_9:\text{Dy}$ . Por simplicidade, omitiremos o estado de carga ( $3+$ ) no Gd, Dy e Er.

O espectro do Gd diluído em  $\text{CePd}_9$ , onde o Gd entra substituindo íons de Ce, apresenta comportamento anômalo. Normalmente em metais o alargamento das linhas de ressonância é linear com a temperatura mas, em amostras de pó de  $\text{CePd}_9:\text{Gd}$  este alargamento não é linear. Como podemos ver na figura 1.1 [11], a altas temperaturas ( $T > 150$  K) a largura de linha apresenta um comportamento aproximadamente linear com a temperatura mas para  $T < 150$  K o alargamento é menor do esperado. Este comportamento

TABELA I.1

Valores do parâmetro de Korringa ( $b_K$ ) e deslocamento de g ( $\Delta g$ ) para compostos de VI e compostos isômeros que não são de VI. Os compostos de VI são precedidos de (VI).

composto	$\Delta g$	$b_K$ [G/K]
(VI) CeRh <sub>2</sub> :Nd [6]	-0.07	90 ± 20
LaRh <sub>2</sub> :Nd [9]	-0.03	4.5 ± 0.5
YRh <sub>2</sub> :Nd [9]	-0.02	6.1 ± .07
(VI) CeIr <sub>2</sub> :Nd [5]	-0.1	85 ± 10
LaIr <sub>2</sub> :Nd [9]	-0.04	10 ± 2
YIr <sub>2</sub> :Nd [9]	-0.04	13 ± 3
(VI) CeBe <sub>19</sub> :Gd [10]	0.05	15
LaBe <sub>19</sub> :Gd [10]	0.05	15
(VI) CeRh <sub>9</sub> :Nd [20]	-0.09	60
LaRh <sub>9</sub> :Nd [20]	-0.06	5
YRh <sub>9</sub> :Nd [20]	-0.05	1.5
(VI) CePd <sub>9</sub> :Gd [11]	.030	1.7 <sup>1</sup>
	.020	0.5 <sup>2</sup>

- 1 - parâmetro de Korringa no limite de alta temperatura  
 2 - parâmetro de Korringa no limite de baixa temperatura

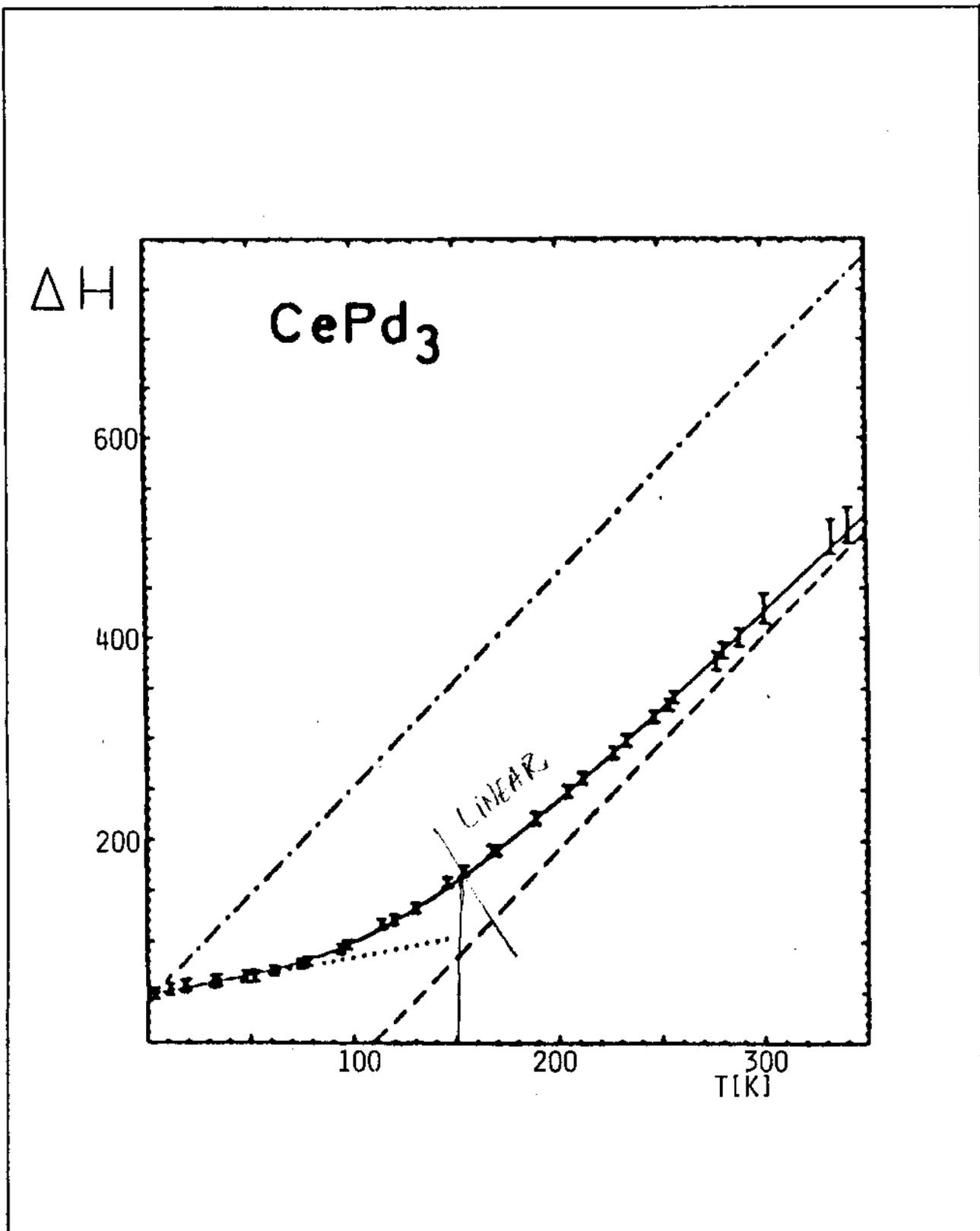


FIGURA 1.1: Largura de linha em função da temperatura (experimental) do  $\text{CePd}_3:\text{Gd}$  [11]. A concentração de Gd é de 1000 ppm.

também contrasta com o encontrado em outros compostos de valência intermediária, como é o caso do  $CeRh_2:Nd$ ,  $CeIr_2:Nd$  e  $CeRh_9:Nd$ , nos quais o Nd apresenta um parâmetro de Korrington enorme quando comparado com o do Nd diluído em matrizes isoestruturais que não apresentam efeito de valência intermediária (ver tabela I.1).

O deslocamento de g do  $CePd_9:Gd$  é também anômalo [11]. Normalmente  $\Delta g$  é independente da temperatura e descrito pela susceptibilidade de Pauli mas, no caso do  $CePd_9:Gd$ , o valor de  $\Delta g$  diminui quando a temperatura aumenta. O erro experimental é grande o suficiente como para impedir uma boa simulação com qualquer função da temperatura, mas a mudança no  $\Delta g$  é perfeitamente mensurável.

Para interpretar o comportamento anômalo da largura de linha do  $CePd_9:Gd$  podemos pensar em duas explicações:

- a) O  $Gd$  possui uma estrutura fina resolvida a baixa temperatura que se estreita quando a temperatura aumenta, colapsando numa única linha de ressonância a 77 K. Este resultado experimental pode ser visto na figura 1.2, para  $CePd_9:Gd$  monocristalino na direção  $\langle 111 \rangle$  [13]. Se supomos o espectro policristalino como uma superposição de espectros monocristalinos com o campo magnético orientado aleatoriamente em todas as direções, o estreitamento da estrutura fina provocara uma diminuição do alargamento térmico a baixa temperatura, o que conseqüentemente provocara alinearidade na largura de linha de espectros de pó.
- b) Sendo o  $CePd_9$  um composto de valência intermediária, o comportamento anômalo da largura de linha do Gd pode também ser

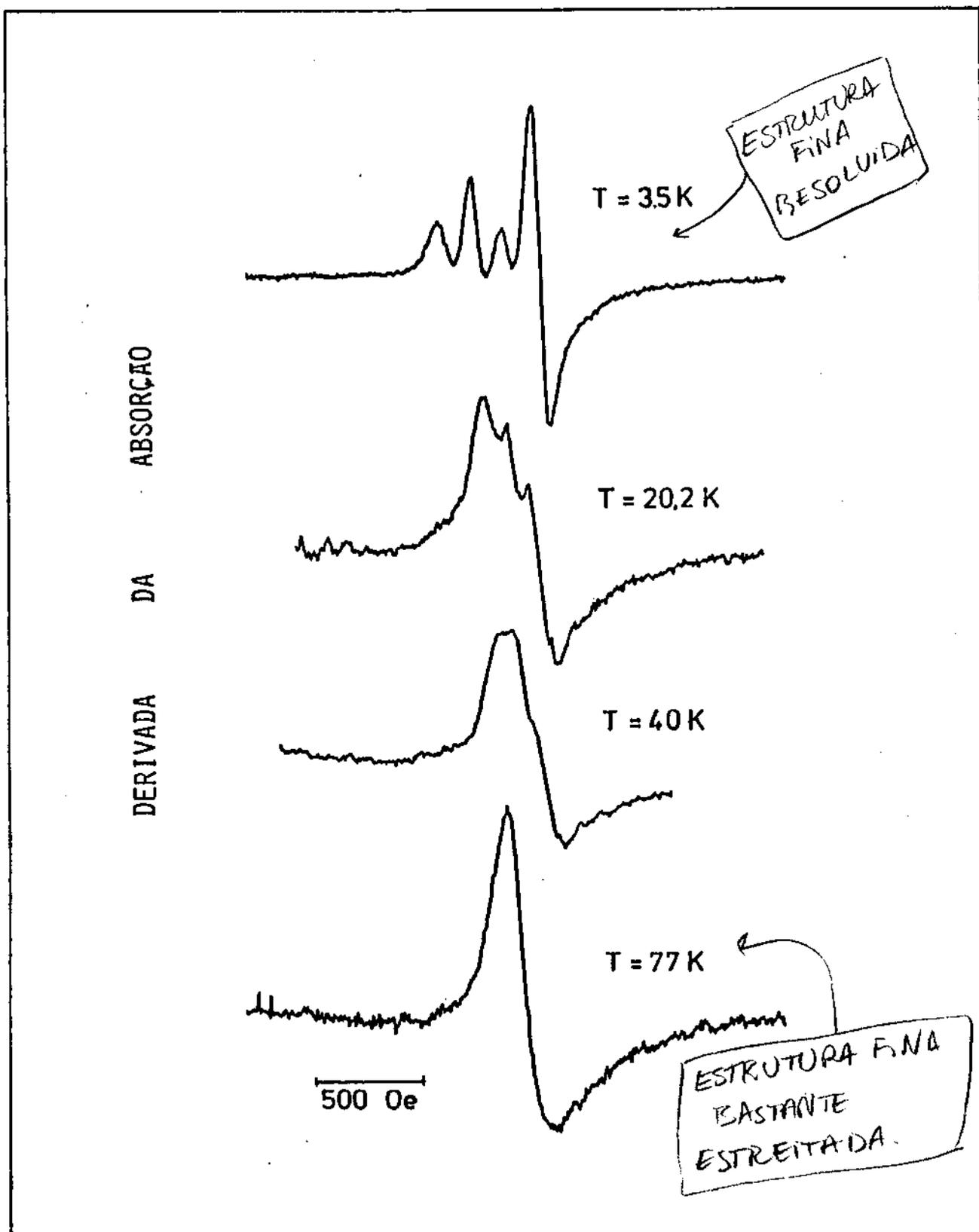


FIGURA 1.2: Espectro de ressonância experimental do  $\text{CePd}_9\text{Gd}$  monocristalino para várias temperaturas [13], com o campo orientado na direção  $\langle 111 \rangle$ . A concentração de Gd é 500 ppm.

atribuído a este efeito. O efeito de valência intermediária pode ser introduzido de duas maneiras diferentes:

i) A hibridização dos estados 4f do Ce com a banda de condução provoca uma redução na densidade de estados no nível de Fermi a baixa temperatura, comumente chamada de "buraco de hibridização" [11]. No sítio do Gd, esta redução na densidade de estados provoca uma diminuição da taxa de relaxação (que como vimos anteriormente, depende da densidade de estados no nível de Fermi) à baixas temperaturas e, portanto, a linearidade. Esta idéia foi sugerida inicialmente por Hirst [12] e é baseada no modelo de Anderson [8].

ii) O modelo de "flutuação interconfiguracional" ou iônico [15] tem sido usado com sucesso para descrever várias medidas físicas, como por exemplo, susceptibilidade magnética [16] e espectros Mössbauer [17] de compostos de valência intermediária e pode ser usado para descrever o comportamento térmico do espectro de ressonância. Nessa aproximação, as quantidades físicas são calculadas como uma média sobre todas as configurações 4f<sup>n</sup> possíveis (no caso, do Ce), sendo que a probabilidade de ocupação de cada configuração é dada por  $\exp(-E_n/(T+\Delta_n))$  [15,16,17], onde  $E_n$  e  $\Delta_n$  são a energia e a largura da configuração 4f<sup>n</sup>. Neste modelo, as quantidades medidas, e em particular a largura de linha das impurezas magnéticas, dependem exponencialmente da temperatura através de  $\exp(-E_{ex}/T_n)$ , onde  $T_n = T + \Delta_n$  e  $E_{ex}$  é a energia de excitação que se escreve como  $E_{ex} = E_n - E_{n-1}$ . Ou seja, este modelo leva a um comportamento térmico não linear da largura de linha.

Vejamos agora a situação experimental do  $CePd_9:Dy$  [14]. O espectro de ressonância de  $CePd_9:Dy$  policristalino, que é apresentado na figura 1.3 [14], só tem sido analisado qualitativamente e os possíveis efeitos de valência intermediária no seu espectro não são bem conhecidos. O Dy é um íon de terra rara com estado fundamental não-S que apresenta um espectro de ressonância, formado por linhas anisotrópicas, mais complicado que o do Gd, o que mascara os possíveis efeitos de valência intermediária. O espectro experimental mostra uma fraca a linearidade no comportamento térmico da largura de linha mas tem sido sugerido [14] que é devido a processos de relaxação via níveis excitados de campo cristalino ou processo de Hirst [18].

Neste caso, as possíveis anomalias não aparecem de maneira clara e para obter evidências que indiquem a presença (ou não) de efeitos de valência intermediária é necessário ter um elemento de comparação que não apresente efeito de valência intermediária. Para tal, utilizamos o espectro obtido de amostras de pó de  $YPd_9:Er$  [19] que mostramos na figura 1.4. O  $YPd_9$  é um composto que possui a mesma estrutura do  $CePd_9$  (tipo  $AuCu_9$ ) e não apresenta efeito de valência intermediária [13]. O Er, assim como o Dy, é um íon com estado fundamental não-S com momento angular total  $J = 15/2$ . A análise do espectro é feita de maneira similar à do Gd, isto é, veremos primeiro a importância que tem o efeito de estreitamento das linhas de ressonância em íons com estado fundamental não-S e posteriormente os efeitos de valência intermediária. Neste caso incluiremos também os efeitos de relaxação via níveis excitados de campo cristalino ou processo de

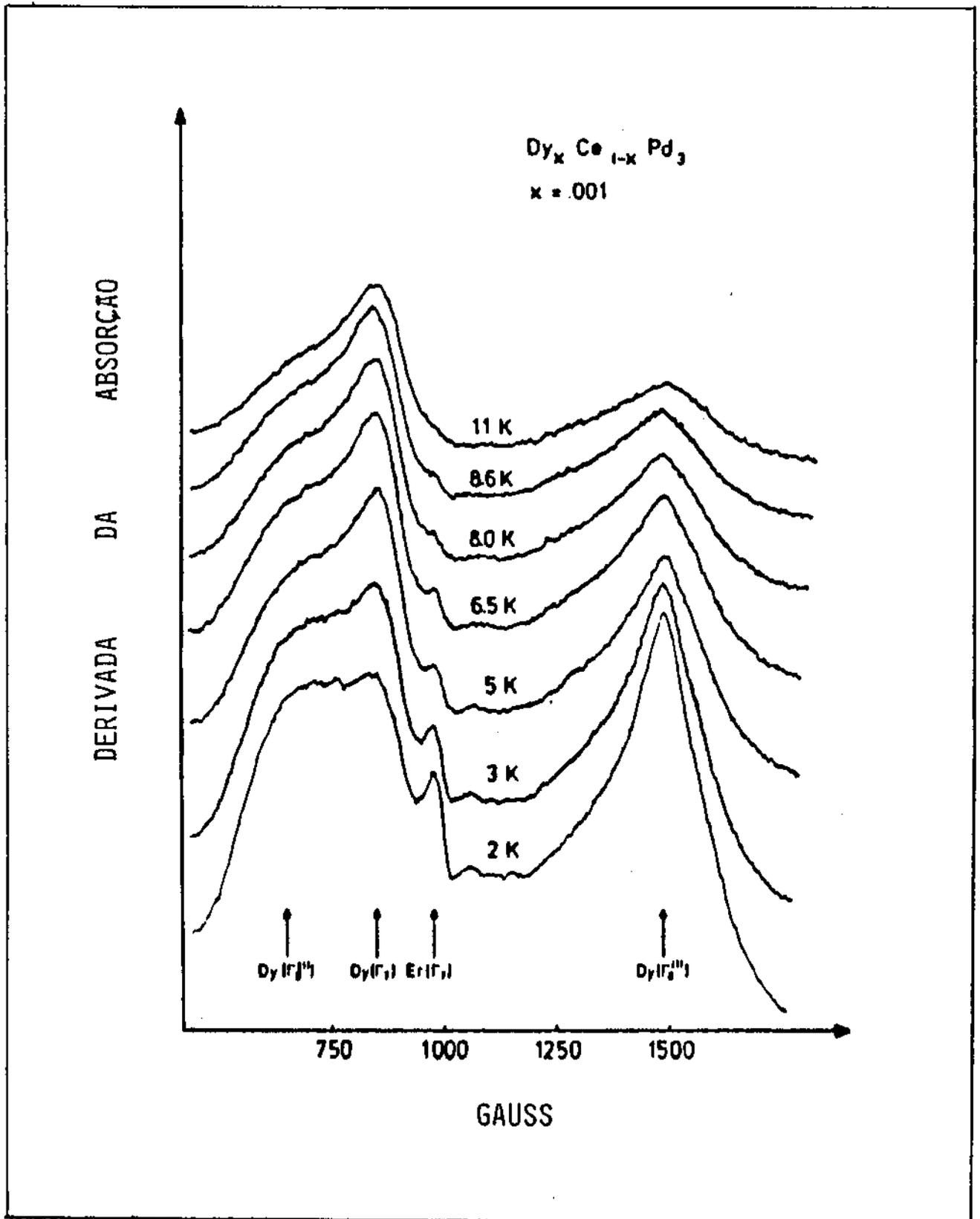


FIGURA 1.3: Espectro de ressonância experimental de  $CePd_3:Dy$  policristalino para várias temperaturas. A concentração de Dy é 1000 ppm [14].

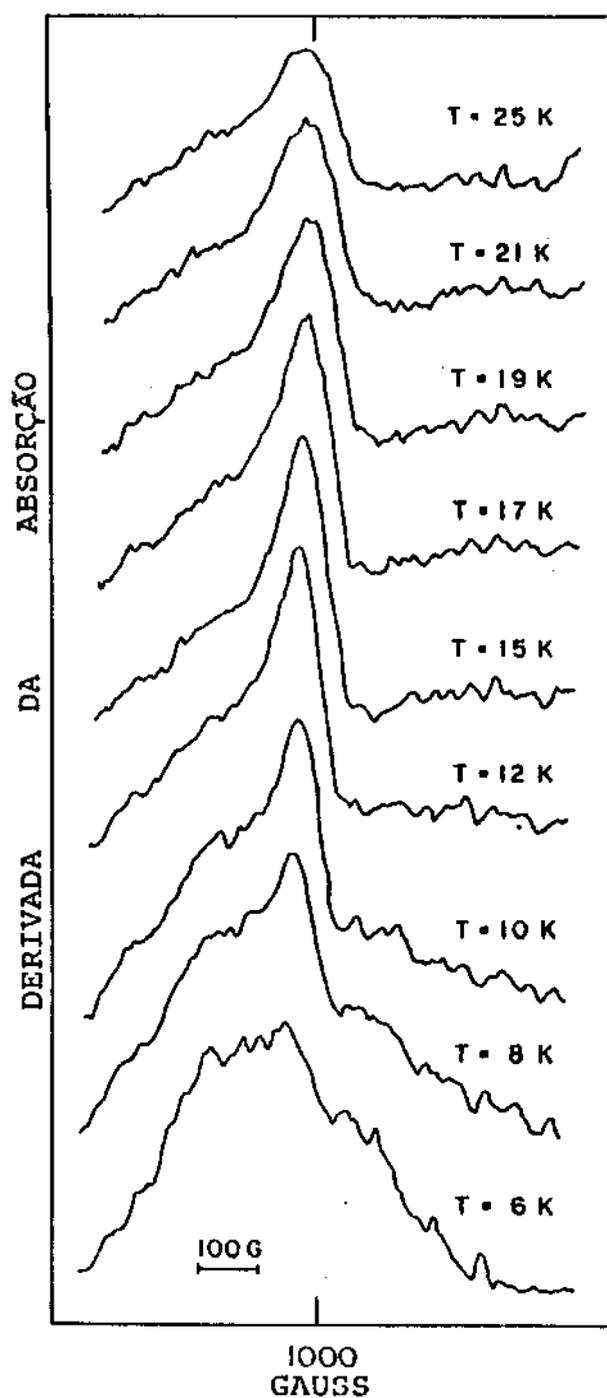


FIGURA 1.4: Espectro de ressonância experimental de  $\text{YPd}_9:\text{Er}$  [19] policristalino para várias temperaturas. A concentração de Er é 5000 ppm.

Hirst [18].

Nenhum dos espectros e larguras de linha de Gd, Dy e Er mostrados anteriormente foi calculado até agora e é o que nos faremos neste trabalho. Para tal, a organização do trabalho foi feita da seguinte maneira: para não perder continuidade na análise dos espectros, no capítulo II apresentamos os conceitos e modelos que serão usados no decorrer do trabalho. No capítulo III, fazemos a análise do espectro do  $CePd_9:Gd$ , para o qual começamos i) calculando a susceptibilidade para íons com estado fundamental S (que inclui os efeitos de estreitamento) ii) fazemos o cálculo completo dos espectros existentes de amostras monocristalinas e policristalinas de  $CePd_9:Gd$ , iii) introduzimos os efeitos de valência intermediária usando os modelos propostos no item b) da página 7. No capítulo IV fazemos a análise dos espectros de  $CePd_9:Dy$  e  $YPd_9:Er$ . Como no caso do Gd, começamos calculando i) a susceptibilidade magnética para íons com estado fundamental não-S (inclui também os efeitos de estreitamento), ii) fazemos o cálculo completo dos espectros policristalinos de  $CePd_9:Dy$  e  $YPd_9:Er$  e iii) no caso do Dy discutimos os efeitos de valência intermediária. Finalmente no capítulo V fazemos os comentários finais e as conclusões.

## CAPÍTULO II

### ASPECTOS TEÓRICOS

#### 2.1 MOMENTOS LOCALIZADOS EM METAIS.

##### 2.1.a - MODELO DE ANDERSON.

É um fato conhecido que impurezas magnéticas quando diluídas em metais nem sempre apresentam momento magnético [21]. Este comportamento difere bastante do encontrado por exemplo em isolantes em que as impurezas magnéticas apresentam um momento magnético de acordo com a regra de Hund.

No caso de matrizes metálicas, a presença de uma larga banda de condução é responsável por uma série de comportamentos anômalos, dos quais um dos mais importantes é a aparente perda de momento magnético.

Já que trabalharemos com espectros de ressonância de impurezas magnéticas diluídas em metais é importante começar definindo quando o momento localizado existe.

Na definição de Heeger [22], o momento localizado existe experimentalmente se a contribuição da impureza à susceptibilidade magnética é fortemente dependente da temperatura, na forma de lei de Curie, dada por:

$$\chi(T) = C/T \quad (2.1)$$

Para a descrição teórica do problema no caso de uma única impureza magnética diluída num metal, Anderson formulou um modelo simplificado [8] que permite descrever as principais características destes sistemas. Apesar deste modelo ter sido usado para descrever o comportamento de metais contendo íons de transição, terras raras ou actinídeos, restringiremos a discussão ao caso dos terras raras, que são os que nos interessam neste trabalho.

O hamiltoniano de Anderson na sua forma tradicional, em que despreza-se a degenerescência do nível 4f, é construído a partir de três ingredientes básicos:

$$H = H_c + H_f + H_{cf} \quad (2.2)$$

onde  $H_c$  representa os elétrons de condução,  $H_f$  o íon magnético localizado e  $H_{cf}$  a interação entre os elétrons de condução e os momentos localizados, chamada comumente de hibridização ou mistura covalente. Vejamos cada um destes termos mais detalhadamente.

O hamiltoniano dos elétrons de condução pode ser expresso como:

$$H_c = \sum_{k\sigma} \epsilon_{k\sigma} C_{k\sigma}^+ C_{k\sigma} \quad (2.3)$$

onde  $\epsilon_{k\sigma}$  é a relação de dispersão de energia dos elétrons de condução e  $C_{k\sigma}^+$  e  $C_{k\sigma}$  são os operadores usuais de criação e destruição de um elétron de momento  $k$  e spin  $\sigma$  ( $\sigma = +, -$ ).

$H_f$  é o hamiltoniano correspondente ao átomo de impureza, o qual, pode ter o seu orbital  $f$  ocupado por um máximo de dois

elétrons e pode ser expresso como:

$$H_f = \epsilon_f \sum_{\sigma} n_{\sigma} + U n_{+} n_{-} \quad (2.4)$$

onde  $\epsilon_f$  é a energia de ligação no orbital  $f$ , assumida como um único parâmetro, desprezando-se o possível desdobramento devido ao efeito de campo cristalino,  $n_{\sigma} = f_{\sigma}^{\dagger} f_{\sigma}$  é o número de ocupação do orbital  $f$ , onde  $f_{\sigma}^{\dagger}$  e  $f_{\sigma}$  são os operadores de criação e destruição de um elétron no orbital  $f$  e  $U$  é a energia de repulsão coulombiana entre dois elétrons  $f$ . Neste caso, o orbital  $f$  pode estar em quatro configurações possíveis, que são: vazio ( $n_f=0$ ) e com energia zero, ocupado com um elétron ( $n_f=1$ ) e energia  $\epsilon_f$  (com spin + ou -) e duplamente ocupado ( $n_f=2$ ) com energia  $2\epsilon_f + U$ . A repulsão coulombiana é de vital importância se estamos interessados no magnetismo do sistema e o seu efeito pode ser visualizado no limite de  $H_{af}$  nulo (em que os elétrons  $f$  e os da banda estão totalmente desacoplados) se definimos a diferença de energia entre as configurações com  $n_f=1$  e  $n_f=2$  elétrons:

$$E_{ab} = \epsilon_f + U \quad (2.5)$$

Se supomos que  $\epsilon_f$  está suficientemente abaixo da energia de Fermi ( $E_F$ ), dependendo do valor de  $E_{ab}$ , podemos ter duas configurações possíveis para o estado fundamental:

a) Se  $E_{ab} < E_F$ , significa que  $2\epsilon_f + U < \epsilon_f$  e portanto, o estado fundamental será a configuração com  $n_f=2$ . Nestas circunstâncias, o orbital  $f$  é ocupado por um elétron com spin para acima e outro com spin para abaixo (por causa do princípio de Pauli) o que corresponde ao estado não magnético. Este caso é apresentado

esquemáticamente na figura (2.1a), na qual os níveis de energia do orbital  $f$  estão representados à esquerda e a banda de condução, de largura  $2D$ , à direita.

b) No caso em que  $E_{ab} > E_F$ , temos que  $2\epsilon_f + U > \epsilon_f$ , portanto, o estado fundamental corresponde à configuração com  $n_f = 1$ , em que o orbital  $f$  está ocupado por um único elétron com spin  $+$  ou  $-$ . Esta situação corresponde ao estado magnético e está representada na figura (2.1b).

Podemos ver que no caso de  $U$  muito pequeno ou zero, o orbital  $f$  pode estar sempre duplamente ocupado, o que corresponde ao estado não magnético; no entanto, no caso de  $U$  ser grande o suficiente para que  $E_{ab} > E_F$ , o estado magnético é privilegiado.

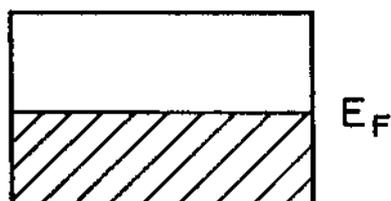
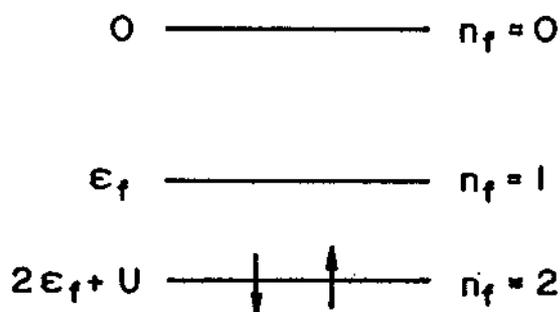
O terceiro termo de  $H$ ,  $H_{af}$ , é o termo de hibridização, que acopla o estado localizado com os elétrons de condução, e pode ser escrito como:

$$H_{af} = V_{af} \sum_{k\sigma} \left[ f_{\sigma}^{\dagger} c_{k\sigma} + c_{k\sigma}^{\dagger} f_{\sigma} \right] \quad (2.6)$$

O coeficiente de mistura,  $V_{af}$ , representa o processo em que um elétron  $f$  é transferido para a banda de condução (reduzindo  $n_f$  em um), ou o caso inverso, em que um elétron de condução é transferido para o orbital  $f$  (aumentando  $n_f$  em um).

Devido ao fato que o potencial atrativo do átomo de impureza nem sempre é o suficientemente forte, os elétrons no orbital  $f$  não estão num verdadeiro estado ligado [23,24]. Por outro lado, o fato da banda de condução em metais ser muito larga [24], permite que os níveis de energia da impureza possam, em geral, estar contidos nela e em alguns casos fortemente misturados com os estados de

a)  $2\epsilon_f + U < E_F$



b)  $2\epsilon_f + U > E_F$

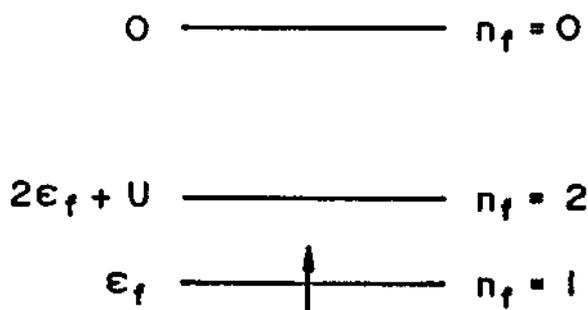


FIGURA 2.1: no caso em que  $2\epsilon_f + U < E_F$ , o estado fundamental é duplamente ocupado por um elétron com spin para cima e outro com spin para abaixo; este estado corresponde ao estado não magnético. b) no caso em que  $2\epsilon_f + U > E_F$ , o estado fundamental é ocupado por um único elétron com spin para cima ou para abaixo, situação que corresponde ao estado magnético (na figura temos escolhido arbitrariamente o spin para cima).

elétrons de condução [22] (por exemplo em metais de transição e no caso dos terra rara que apresentam efeito de valência intermediária). Este estado, que é chamado normalmente de estado ligado virtual, possui uma largura finita que chamamos de  $\Delta$ , a qual representa também a probabilidade de transição (devido a  $V_{of}$ ) de um elétron  $f$  para a banda e vice-versa.

Para resolver este problema, Anderson [8] propôs uma solução no limite em que a interação coulombiana é comparativamente pequena em relação à hibridização ( $H_{of}$ ). Neste limite, a complicada interação coulombiana pode ser tratada na aproximação de Hartree-Fock, e o hamiltoniano  $H$ , passa a ser um hamiltoniano monoelétrônico que é resolvido usando o método de função de Green. Nesta aproximação, a energia do estado  $f$  pode ser escrita como:

$$E_{f\sigma} = \epsilon_f + U \langle n_{-f} \rangle \quad (2.7)$$

onde  $\langle n_{-f} \rangle$  é o valor médio do número de ocupação de um elétron no orbital  $f$ .

Na aproximação de HF, a densidade de estados do nível virtual  $f$  é dada por:

$$\rho_f^\sigma(E) = \frac{1}{\pi} \frac{\Delta}{(E - E_{f\sigma})^2 + \Delta^2} \quad (2.8)$$

e a largura do nível virtual, devida a  $V_{of}$ , pode ser calculada usando a regra de ouro de Fermi, com a que se obtém:

$$\Delta = \pi V_{of}^2 \rho_c(E) \quad (2.9)$$

onde  $\rho_c(E)$  é a densidade de estados de elétrons de condução e  $V_{of}^2$

é o módulo quadrado do elemento de matriz de  $V_{of}$ .

O valor médio do número de ocupação do orbital  $f$  para cada direção de spin pode ser calculado através de:

$$\langle n_{f\sigma} \rangle = \int_0^{E_F} \rho_f^\sigma(E) dE \quad (2.10)$$

com o que se obtém um sistema de equações acoplada para cada direção de spin:

$$\cot \pi \langle n_{f\sigma} \rangle = \left\{ \frac{E_{f\sigma} - E_F}{\Delta} \right\} \quad (2.11)$$

A teoria de um elétron não permite a dupla ocupação do orbital  $f$  e por tanto,  $\langle n_{f\sigma} \rangle$  deve satisfazer a condição  $\langle n_+ \rangle + \langle n_- \rangle = 1$ . A equação (2.11) permite encontrar, em função do valor dos parâmetros, as condições de existencia do momento localizado:

a) Limite magnético: de acordo com (2.11), a situação mais favorável para se ter o estado magnético acontece quando:

$$U > \Delta \quad (2.12)$$

caso em que  $\langle n_+ \rangle \neq \langle n_- \rangle$  mas, o regime de alta estabilidade magnética acontece quando  $U \gg \Delta$ . Neste limite temos que  $\langle n_+ \rangle \approx 1$  e  $\langle n_- \rangle \approx 0$  (onde assumimos que o estado localizado está ocupado por um spin  $+$ ) e a energia de cada estado virtual é  $E_{f\pm} \approx \epsilon_f$  ( $E_{f+}$  e  $E_{f-} \approx \epsilon_f + U$ )  $E_F$  e cumpre-se que  $|E_{f\sigma} - E_F| \gg \Delta$ . Neste limite, a situação é muito parecida à apresentada na figura (2.1b), em que um único elétron ocupa o estado  $f$  (so que neste caso  $\Delta$  é pequeno mas não necessariamente nulo).

b) Limite não magnético: Este limite o discutiremos em detalhe na seção 2.2 mas, brevemente, podemos dizer que na medida que  $U/\Delta$

diminui, o orbital  $f$ , ocupado inicialmente por um elétron com spin  $+$  passa a ser ocupado também por um elétron de spin oposto ( $-$ ). No limite em que  $U/\Delta \ll 1$ , de acordo com (2.11), teremos que  $\langle n_{\uparrow} \rangle \approx \langle n_{\downarrow} \rangle \approx 1/2$ . Neste limite o orbital  $f$  está ocupado pelo mesmo número de elétrons com spin oposto, o que corresponde ao estado não magnético. De acordo com isto, podemos notar que a interação  $V_{\uparrow f}$  tende a destruir o estado magnético. Como veremos na seção 2.2, também podemos ter perda de momento magnético no regime Kondo. Nesse regime, em que  $U > \Delta$  mas não muito maior que  $\Delta$ , a alta temperatura o íon apresenta momento magnético mas, a baixa temperatura é parcialmente compensado pelo spin dos elétrons de condução.

No caso particular das terras raras, como é o caso do Gd, Dy e Er, as propriedades magnéticas são dominadas pela camada incompleta  $4f$ . Esta camada pelo fato de ser altamente localizada ( $\Delta \cong .01-.1$  eV = 100-1000 K [2,15]), faz que a repulsão coulombiana entre elétrons  $4f$  seja grande ( $U \approx 10$  eV  $\cong 100.000$  K [2,15]), favorecendo na maioria dos casos o estado magnético (com exceção de compostos com Ce, Eu, Sm, Yb, Tm que apresentam efeito de valência intermediária e veremos em detalhe na seção (2.2)). Este comportamento contrasta com o dos elementos de transição em que as propriedades magnéticas são dominadas pelas camadas altamente populadas  $3d$  ou  $5d$  e a interação de mistura  $V_{\uparrow f}$  é muito mais importante ( $\Delta \cong 1$  eV = 10.000 K [2,15]). Isto faz com que os metais de transição apresentem sinais de momento magnético à altas temperaturas, o qual desaparece se a temperatura decresce, é aplicada pressão ou é mudada a composição da amostra.

A seguir, veremos algumas das consequências da interação entre elétrons de condução e momentos localizados no espectro de ressonância.

## 2.1.b DESLOCAMENTO DE $g$ ( $\Delta g$ )

Uma das consequências da interação entre elétrons de condução e momentos localizados é que o valor de  $g$  em experimentos de ressonância sofre deslocamento em relação ao valor de  $g$  numa matriz isolante. A origem deste efeito está em que o momento magnético da impureza polariza os elétrons de condução que tem em volta e estes, por sua vez, provocam um campo magnético estático que modifica o campo local no sítio da impureza. Isto faz que a frequência de ressonância do íon sofra deslocamento o qual, de acordo com observações experimentais [25,26], pode ser tanto positivo como negativo.

A análise teórica deste problema foi feita baseada em dois modelos, um deles propõe que a polarização dos elétrons de condução é provocada pela presença de uma interação de troca de contato do tipo atômico ( $J_{at}$ ) [27]. Isto equivale a assumir que o parâmetro de troca é positivo o que leva a um alinhamento ferromagnético dos spins. No entanto, esta suposição não é suficiente para descrever os resultados experimentais em que  $\Delta g$  apresenta valores negativos. Isto levou à formulação de um outro modelo [28] baseado na interação de mistura covalente (ou hibridização) entre elétrons de condução e momentos localizados, dada pela equação (2.6). É possível mostrar [28,29] que este tipo de interação, é equivalente a uma interação de troca do tipo usual mas com parâmetro de troca negativo ( $J_{hib} < 0$ ), característico de um acoplamento antiferromagnético.

Para ver isto, começaremos escrevendo a interação de troca

entre os momentos localizados e elétrons de condução como [30]:

$$H_{\text{ex}} = - \sum_{k,k',n} \frac{J(k-k')}{N} e^{i(k-k')R_n} S_n^i s \quad (2.13)$$

onde  $J(k-k')$  é a integral de troca,  $k$  e  $k'$  são os vetores de onda dos elétrons de condução antes e depois de ser espalhados pelo momento localizado,  $N$  é o número de momentos localizados,  $S_n^i$  é o spin do momento localizado no sítio  $R_n$  da rede ( $i = z, +, -$ ) e o spin dos elétrons de condução é dado por:

$$s^i = \frac{1}{2} \sum_{\sigma, \sigma' = +, -} \sigma_{\sigma\sigma'}^i C_{k\sigma}^+ C_{k\sigma'} \quad (2.14)$$

onde  $\sigma_{\sigma\sigma'}^i$ , são as matrizes de Pauli.

Normalmente em  $H_{\text{ex}}$  é feita a aproximação  $J(k-k') \cong J(0) = J$ . No processo de espalhamento entre o elétrons de condução e o momento localizado, a mudança de energia do elétrons de condução,  $k-k'$ , é igual à energia da transição sofrida pelo momento localizado (por conservação de energia). As energias associadas as transições do momento localizado são da ordem de  $1K$ , enquanto que  $k$  e  $k'$  são da ordem da energia de Fermi, ou seja,  $\hbar(k-k') \approx 1K \ll E_F \cong k, k'$  portanto  $k \cong k'$ , o que justifica a aproximação.

A interação de troca tem uma contribuição à energia do momento localizado que em primeira ordem é dada pela parte diagonal de (2.13). O cálculo dessa contribuição mostra que na medida que os elétrons de condução se polarizam esta contribuição diminui, atingindo o seu valor mínimo quando a polarização dos elétrons de condução ( $p$ ) é [31]:

$$p = n^+ - n^- = J\rho \sum_n S_n^z \quad (2.15)$$

ou seja, o estado polarizado representa uma situação energeticamente mais estável para o sistema, de maneira semelhante a quando aplicamos um campo magnético. De fato, como afirmado por Kondo [31] e White [32], o efeito desta interação sobre os elétrons de condução pode ser considerada como se cada elétrons de condução experimentasse um campo magnético efetivo dado por:

$$H_{\text{ef}} = -\frac{J}{g\mu_B} S_n \quad (2.16)$$

onde  $\mu_B$  é o magneton de Bohr. A condição de mínimo de energia exige também que o parâmetro de troca seja positivo ou  $J = J_{\text{at}}$ , o qual implica que o acoplamento entre elétrons de condução e momentos localizados deve ser ferromagnético. Em (2.15),  $\rho$  é a densidade de estados de elétrons de condução no nível de Fermi e  $n^\pm$  é o número de elétrons de condução com spin para acima (+) ou para abaixo (-).

O cálculo em primeira ordem da energia prediz a polarização dos elétrons de condução devido a presença do momento localizado, mas prediz também, que a polarização é uniforme. Parece pouco realista pensar que a intensidade da interação não dependa da distância entre os spins e, de fato, a contribuição em segunda ordem de  $H_{\text{ex}}$  muda completamente o resultado obtido para a polarização.

O cálculo em segunda ordem da densidade de elétrons com spin + ou - é dada por [27]:

$$\rho^{\pm}(r) = \frac{n}{V} \mp \frac{4(3n)^2}{V} \frac{J\rho(E_F)}{NE_F} \sum_n x_n F(x_n) S_n^z \quad (2.17)$$

onde  $x_n = 2k |r-R_n|$  e  $F(x)$  é dado por:

$$F(x) = \frac{1}{x^4} \left[ x \cos(x) - \text{sen}(x) \right], \quad (2.18)$$

$R_n$  é a posição da enésima impureza magnética,  $k$  é o vetor de onda,  $n=(n^+ + n^-)/2$ ,  $V$  é o volume do cristal,  $N$  o número de momentos localizados e  $\rho(E_F)$  a densidade de estados no nível de Fermi.

O resultado apresentado na equação (2.17), chamado de contribuição RKKY, revela que a presença do momento localizado provoca uma polarização não uniforme dos elétrons de condução (dada por  $\rho^+ - \rho^-$ ). De acordo com o comportamento de  $F(x)$ , podemos ver que a polarização dos elétrons de condução atinge o seu valor máximo no sítio da impureza ( $r=R_n$ ), e na medida que  $r$  cresce, a densidade de elétrons polarizados oscila e cai rapidamente para zero como  $(1/x^4)$ . Isto mostra que a polarização está concentrada em volta da impureza.

Vejamos agora o que acontece com o valor de  $g$  no caso de se ter acoplamento ferromagnético entre elétrons de condução e momentos localizados.

Se aplicamos ao nosso sistema um campo magnético externo  $H_0$ , o hamiltoniano Zeeman para os momentos localizados e elétrons de condução é dado por [31]:

$$H_Z = g_J \mu_B \sum_n S_n^z H_0 + g_s \mu_B \sum_K \frac{1}{2} (n_{k+} - n_{k-}) H_0 \quad (2.19)$$

onde  $n_{k\sigma} = C_{k\sigma}^+ C_{k\sigma}$  é o número de ocupação de elétrons de condução

com spin  $\sigma$  e momento  $k$  e  $g_{\sigma}$  é o valor de  $g$  dos elétrons de condução. O somatório em  $k$  no segundo termo à direita de (2.19) corresponde à parte diagonal de  $s^i$ , definido na equação em (2.14), e pode ser expresso em função da polarização (equação (2.15)) usando que  $n^+ - n^- = \sum_k 1/2(n_{k^+} - n_{k^-})$ . Assim,  $H_z$  pode ser reescrito como:

$$H_z = \left[ g_J + g_{\sigma} J \rho \right] \mu_B \sum_n S_n^z H_0 \quad (2.20)$$

onde o segundo termo no parênteses é a contribuição da polarização dos elétrons de condução ao campo local do momento localizado.

$H_z$  pode também ser escrito como:

$$H_z = g_{\sigma f} \mu_B \sum_n S_n^z H_0 \quad (2.21)$$

onde :

$$g_{\sigma f} = g_J (1 + g_{\sigma} / g_J J \rho) \quad (2.22)$$

Isto implica que as linhas de ressonância num metal, em relação as do mesmo íon numa matriz isolante, estão deslocadas uma quantidade:

$$\Delta g = g_{\sigma f} - g_J = (g_{\sigma} / g_J) J \rho \quad (2.23)$$

este deslocamento é chamado comumente de deslocamento de Knight ou "Knight-Shift".

Pelo fato de ter assumido uma constante de troca positiva, equivalente a um acoplamento ferromagnético, este resultado não consegue explicar os deslocamentos de  $g$  negativos.

Para resolver este problema, Kondo [28] mostrou que é

possível ter deslocamentos negativos se levamos em consideração a hibridização entre elétrons de condução e momentos localizados. No limite em que a hibridização é pequena ( $\Delta \ll U$ ) foi mostrado por Kondo [28] e Schrieffer e Wolf [29] que é possível expressar a hibridização no modelo de Anderson, como um hamiltoniano de troca usual mas com parâmetro de troca definido como:

$$J_{\text{hib}} = |V_{\text{af}}|^2 \left[ \frac{1}{E_-} + \frac{1}{E_+} \right] \quad (2.24)$$

onde  $E_-$  é definida como:

$$E_- = \epsilon_f - E_F \quad (2.25)$$

e representa a energia necessária para que um elétron no orbital  $f$  seja transferido para a superfície de Fermi.  $E_+$ , definida como:

$$E_+ = E_F - (\epsilon_f + U) \quad (2.26)$$

representa o processo inverso.

No regime magnético ( $U \gg \Delta$ ) (onde a expressão (2.24) é válida), sempre temos que  $\epsilon_f < E_F$  e  $(\epsilon_f + U) > E_F$ , ou seja,  $E_- < 0$  e  $E_+ < 0$  e, portanto,  $J_{\text{hib}}$  será sempre negativo, o que caracteriza o acoplamento antiferromagnético. O fato da hibridização levar a este tipo de acoplamento, pode ser entendido se pensamos no princípio de Pauli, o qual não permite a dupla ocupação do orbital  $f$  por elétrons do mesmo spin.

Foi mostrado por Kondo [28], que o efeito da hibridização pode ser incorporado à interação de troca usual definindo uma constante de troca generalizada dada por:

$$J_{ef} = J_{at} + J_{hib} \quad (2.27)$$

com o que  $\Delta g$  pode ser redefinido como:

$$\Delta g = g_a/g_j J_{ef} \rho \quad (2.28)$$

Com  $\Delta g$  definido desta maneira, dependendo dos valores de  $J_{at}$  e  $J_{hib}$ ,  $J_{ef}$  poderá ser positivo ou negativo e, portanto,  $\Delta g$  também. Notemos que no caso da hibridização ser nula,  $J_{hib} = 0$  e recuperamos a expressão (2.23).

Os íons de terras raras diluídos em metais, salvo exceções (metais com elétrons d [33]), apresentam sempre valores de  $\Delta g$  positivos, o que é razoável, já que nestes,  $V_{ef}$  é pequeno e  $U$  comparativamente grande, o que faz com que  $J_{hib}$ , embora negativo, seja muito pequeno. No caso dos íons de transição, pelo fato de  $V_{ef}$  ser muito mais importante, os valores de  $g$  normalmente são negativos.

Devemos salientar que aqui consideramos somente o deslocamento do fator  $g$  devido à interação de troca do momento localizado com os elétrons de condução e não levamos em consideração o deslocamento devido a outros efeitos como, por exemplo, o de campo cristalino. Devemos notar também que temos levado em consideração somente a interação de troca entre os elétrons da banda 4f e os elétrons de condução mas podemos ter também contribuições de outras bandas do momento localizado.

## 2.1.c MECANISMOS DE RELAXAÇÃO

Nesta seção consideraremos os efeitos dinâmicos da interação de troca entre elétrons de condução e momentos localizados, a qual constitui o principal mecanismo de relaxação em metais. Para tal, começaremos introduzindo o conceito de tempo de relaxação.

Consideremos uma amostra contendo vários momentos magnéticos idênticos, não interagentes entre si. Quando nenhum campo magnético é aplicado, os momentos magnéticos se distribuem igualmente entre os níveis Zeeman, os quais possuem a mesma probabilidade de ocupação. Nenhuma magnetização macroscópica será detectada pelo fato que esta depende da diferença de população entre esses níveis. Se aplicamos agora um campo magnético finito, os níveis Zeeman terão diferentes probabilidades de ocupação e o sistema desenvolverá uma magnetização macroscópica ( $M_0$ ) ao longo da direção do campo magnético. O tempo médio que transcorre para o estabelecimento de uma magnetização de equilíbrio no sistema, é chamado de tempo de relaxação longitudinal, denominado convencionalmente por  $T_1$ . Este tempo de relaxação depende da natureza das interações dos momentos localizados. De fato, para se estabelecer uma magnetização na amostra, alguns spins sofrerão transições do nível de maior energia (momentos magnéticos antiparalelos ao campo) para o nível de menor energia, em consequência, o sistema de spins liberará o excesso de energia. Como nesse processo a energia deve ser conservada, significa que deve haver um mecanismo de interação entre os spins e a rede que permita à rede absorver o excesso de energia.

Podemos também definir um outro tempo de relaxação associado à relaxação da componente transversal da magnetização. Para entender mais claramente este processo de relaxação, analisaremos, por exemplo, o que acontece com a magnetização se além do campo estático, aplicamos um pulso de 90 graus. Consideremos então, um sistema de spins em que se tenha estabelecido a magnetização de equilíbrio ao longo do campo magnético estático  $\vec{H}_0 = H_0 \hat{k}$ . Apliquemos agora um campo magnético  $H_1$  que gira com frequência  $\omega$  no plano x-y, perpendicular a  $\vec{H}_0$ . Para visualizar melhor os efeitos de  $H_1$  sobre a magnetização, consideremos um sistema de coordenadas que gira com frequência  $\omega$ , em relação a um sistema de coordenadas fixo no laboratório (x,y,z) [59]. No sistema rotante (x',y',z') o campo efetivo é dado por  $H_{\text{ef}} = (H_0 - \omega/\gamma)\hat{k} + H_1\hat{i}$ , que no caso de  $\omega$  satisfazer a condição de ressonância ( $\omega = \omega_0 = \gamma H_0$ , onde  $\gamma = gu_{\text{B}}/\hbar$ ), se reduz a  $H_{\text{ef}} = H_1\hat{i}$ . Se o campo  $H_1$  é desligado depois de um tempo t, tal que  $\gamma H_1 t = \pi/2$ , teremos produzido um pulso de 90 graus. Com este pulso, a magnetização, que inicialmente encontrava-se ao longo do eixo z, é girada para a direção -y. (Para mais detalhes ver o livro de Slichter [59]).

A aplicação de um pulso de 90 graus, leva a uma série de eventos que são apresentados na figura (2.2), a partir da qual explicaremos a relaxação da componente transversal da magnetização. Estando no sistema rotante temos que:

- a) aplica-se um campo  $H_0$  ao sistema de spins e espera-se um tempo  $T_1$  até ser estabelecida a magnetização de equilíbrio,  $M_0$ .
- b) com um pulso de 90 graus gira-se a magnetização para o plano

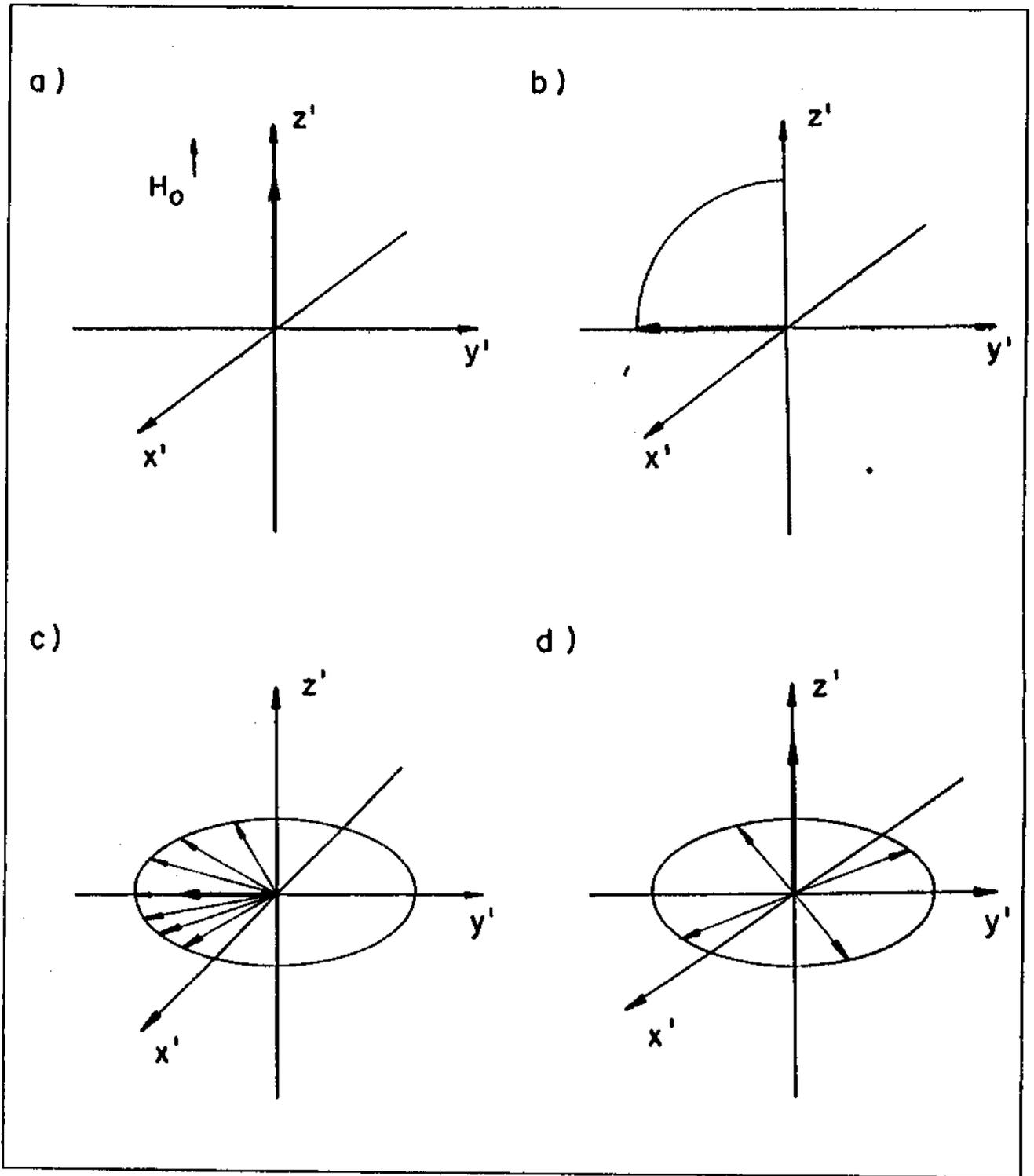


FIGURA 2.2: a) quando é aplicado o campo  $H_0$ , o sistema desenvolve uma magnetização de equilíbrio  $M_0$ , b) um pulso de  $90$  graus gira a magnetização para o plano  $x'-y'$ , c) a interação mútua faz que cada spin ou grupos de spins vejam campos locais diferentes de  $H_0$ , isto faz que os spins precessem no sistema de coordenadas girantes, d) depois de um tempo suficientemente longo a magnetização no plano  $x'-y'$  é zero e os spins estão quasi todos alinhados ao longo do eixo  $z'$ , devido ao processo  $T_1$ .

$x':y'$ . Nesse instante todos os spins estão em fase e orientados ao longo do eixo  $-y'$ .

c) devido à interação entre os spins, eles provocam um campo magnético mútuo que pode contribuir a aumentar ou diminuir o campo local que cada spin "sente". Isto faz com que alguns spins permaneçam alinhados ao longo do eixo  $-y'$  (os com frequência  $\omega_0$ ) e outros precessem com frequências maiores ou menores que  $\omega_0$ . Neste caso, a componente transversal da magnetização terá diminuído, devido a que agora nem todos os spins estão orientados ao longo do eixo  $-y'$ .

d) depois de um tempo suficientemente longo, os spins estão aleatoriamente distribuídos no plano  $x':y'$ , a magnetização transversal é nula e os spins estão quase todos alinhados ao longo do eixo  $z'$ , já que terão atingido a sua posição de equilíbrio devido ao processo  $T_1$ .

A partir destes eventos, podemos definir o tempo de relaxação da magnetização transversal ou simplesmente, tempo de relaxação transversal, como o tempo médio que os spins demoram para ficar aleatoriamente distribuídos no plano  $x'-y'$ . Este tempo é denominado convencionalmente como  $T_2$ .

O tempo de relaxação  $T_1$  difere qualitativamente do tempo de relaxação  $T_2$  já que este ( $T_2$ ) conserva a energia no campo magnético estático  $\vec{H}_0$ , ou seja, não há necessidade de transferência de energia para a rede na relaxação da componente transversal da magnetização. Isto acontece em virtude de que a energia do spin no campo magnético,  $E_M = -\vec{M} \cdot \vec{B}$ , não muda por causa de mudanças na componente transversal da magnetização. Para a

componente transversal sempre teremos que a energia magnética é:

$$EM_{x,y} = -M(\hat{i}' + \hat{j}')H_0\hat{k}' = 0 \quad (2.29)$$

no entanto, para a componente longitudinal da magnetização a energia é:

$$EM_z = -M\hat{k} \cdot H_0\hat{k}' \quad (2.30)$$

o que implica que há transferência de energia para a rede na relaxação da componente longitudinal (ou processo  $T_1$ ).

Tendo visto estes conceitos básicos, veremos agora como é o processo de relaxação dos momentos localizados em metais. Este processo é mostrado esquematicamente na figura (2.3) na qual representamos os dois mecanismos possíveis para a relaxação dos momentos localizados para a rede [33]:

a) os momentos localizados podem relaxar diretamente para a rede via fônons, mecanismos de difusão, relaxação cruzada com outros spins, etc. [60]. A taxa de relaxação é dada por  $1/T_{fl}$ .

b) os momentos localizados relaxam para a rede via interação de troca de contato com os elétrons de condução. Neste caso, a taxa de relaxação dos momentos localizados para os elétrons de condução é dada por  $1/T_{fe}$  e a taxa de relaxação dos elétrons de condução para a rede é dada por  $1/T_{el}$ .

No processo de relaxação dos elétrons de condução, podemos distinguir dois regimes [33]:

i) regime engarrafado: neste regime, a relaxação dos elétrons de condução para os momentos localizados ( $T_{ef}$ ) é comparável ou mais rápida que a relaxação dos elétrons de condução para a rede. Isto

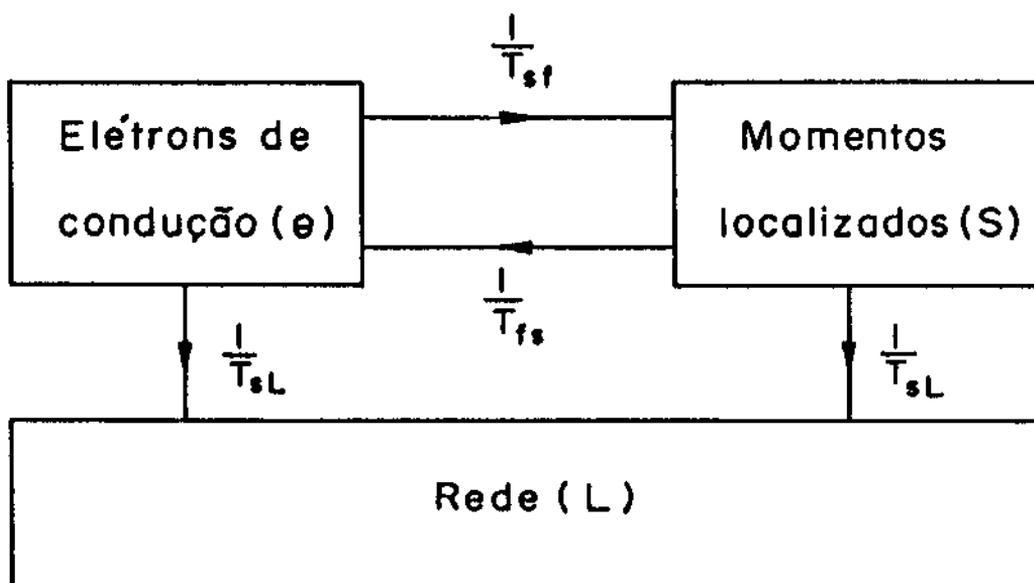


FIGURA 2.3: processos de relaxação envolvidos na relaxação dos momentos localizados (ML) para a rede.  $1/T_{fs}$  é a taxa de relaxação dos ML para os elétrons de condução (EC),  $1/T_{sf}$  é a taxa de relaxação dos EC para os momentos localizados,  $1/T_{eL}$  é a taxa de relaxação dos EC para a rede e  $1/T_{sL}$  é a taxa de relaxação dos momentos localizados para a rede.

significa que a energia transferida desde os momentos localizados para os elétrons de condução pode ser transferida de volta antes dos elétrons de condução terem tempo de relaxar para a rede. Esta relaxação cruzada tem o mesmo efeito que se o momento localizado não relaxasse e a teoria de Hasegawa [34] prevê que na presença de engarrafamento o momento localizado tem uma taxa de relaxação efetiva  $1/T'_{ef}$ , dada por:

$$\frac{1}{T'_{f\bullet}} = \frac{1/T_{\bullet L}}{1/T_{ef} + 1/T_{\bullet L}} \left( \frac{1}{T_{f\bullet}} \right) \quad (2.31)$$

onde  $1/T_{\bullet L}$  é a taxa de relaxação dos elétrons de condução para os momentos localizados (que representamos na figura 2.3), a qual é dada pela fórmula de Overhauser [35]:

$$\frac{1}{T_{\bullet L}} = \frac{8}{3h} \pi c S(S+1) \rho J_{ef}^2 \quad (2.32)$$

De acordo com a equação (2.31), podemos ver que quando  $1/T_{\bullet L}$  é maior que  $1/T_{f\bullet}$ , a taxa de relaxação dos momentos localizados é reduzida. Este processo, como mostra a equação (2.32), depende da concentração de momentos localizados ( $c$ ) e quanto maior a concentração de momentos localizados maior será a probabilidade dos elétrons de condução relaxarem de volta. Nesse caso, a taxa de relaxação efetiva dos momentos localizados para os elétrons de condução ( $1/T'_{f\bullet}$ ) será menor.

ii) regime não engarrafado: neste regime, os elétrons de condução relaxam rapidamente para a rede, e de acordo com (2.31), a taxa de relaxação dos momentos localizados no limite em que  $1/T_{\bullet L} \gg 1/T_{f\bullet}$  é dada por  $1/T'_{f\bullet} \cong 1/T_{f\bullet}$ , que independe da concentração. Nesse

caso, toda a energia transferida do momento localizado para os elétrons de condução é transferida para a rede.

Dos dois mecanismos de relaxação indicados em a) e b), o de relaxação direta dos momentos localizados para a rede é, em geral, muito mais lento e, portanto, os momentos localizados relaxam para os elétrons de condução muito antes de poder relaxar direto para a rede. Isto faz com que a relaxação via interação de troca com os elétrons de condução seja o mecanismo de relaxação mais importante dos momentos localizados em metais.

Na maioria dos casos, os elétrons de condução se comportam como um "sistema dissipativo passivo" [36], isto é, contribuem ao processo de relaxação mas não à composição do espectro de ressonância; isto acontece quando a sua taxa de relaxação (ou equivalentemente, sua largura de linha de ressonância) é muito grande em relação à largura de linha dos momentos localizados. Conseqüentemente, o espectro de ressonância será formado somente por linhas associadas as transições no momento localizado, cuja largura está dada por  $1/T_{f_0}$  (ou depende de  $T_{f_0}$  através de  $T'_{f_0}$ ). Vejamos então como calcular  $1/T_{f_0}$ .

Korringa em 1950 [3], foi o primeiro a levar em consideração a interação de troca de contato para calcular o tempo de relaxação no caso de relaxação nuclear em metais. Em analogia com esse caso, Orbach e Spencer [37] e Burr e Orbach [38], usando em lugar da interação hiperfina a interação de troca entre elétrons de condução e momentos localizados, dada pela equação (2.13), obtiveram uma expressão para a taxa de relaxação do momento localizado para os elétrons de condução dada por:

$$\frac{1}{T_{f_0}} = \frac{4\pi}{\hbar} [\rho(E_F) J_{\sigma f}]^2 kT = b_K T \quad (2.33)$$

onde  $\rho(E_F)$  é a densidade de estados no nível de Fermi,  $k$  é a constante de Boltzmann,  $\hbar = h/2\pi$  onde  $h$  é a constante de Planck e  $b_K$  usualmente é chamado de parâmetro de Korrington. Esta taxa de relaxação é característica do regime não engarrafado e, como podemos ver, não depende da concentração.

Da equação (2.33), temos que a taxa de relaxação de Korrington depende linearmente da temperatura e embora tenha sido obtida partindo de um modelo muito simplificado para o metal, como é o caso de considerar os elétrons de condução como elétrons livres, esta dependência com  $T$  é preservada numa dedução mais completa em que se inclua, por exemplo, a interação de troca entre elétrons de condução [38] ou, se em lugar de supor o parâmetro de troca constante, o consideramos como o valor médio de  $J(k-k')$  sobre a superfície de Fermi [39].

Por outro lado, devido a que a interação de troca é isotrópica no espaço de spin e que a altas temperaturas a taxa de flutuação de spin é muito grande, temos que [59]:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_{f_0}} \quad (2.34)$$

Notemos que a taxa de relaxação de Korrington é independente do spin, isto é válido para  $kT \gg \hbar\omega$ . Para campos grandes ou baixa temperatura, onde não se cumpre que  $kT \gg \hbar\omega$ , a taxa de relaxação é anisotrópica e passa a depender do estado de spin do momento localizado, como veremos nos capítulos III e IV.

A taxa de relaxação de Korrington apresentada acima, deve ser

tomada com cuidado já que o momento localizado é suposto com estado fundamental S. Quando o íon possui estado fundamental não-S, a relaxação entre dois níveis de energia, por exemplo  $|+\rangle$  e  $|-\rangle$ , pode ter uma contribuição importante de processos em que a relaxação acontece via um terceiro nível excitado  $|i\rangle \neq |\pm\rangle$  (normalmente níveis excitados de campo cristalino). Nesse caso, a taxa de relaxação é dada pela fórmula de Hirst [18,40]:

$$\frac{1}{T_2} = \frac{b_k}{k} \{ A + B + C \} \quad (2.35a)$$

$$A = \left[ \langle + | J_z | + \rangle - \langle - | J_z | - \rangle \right] kT \quad (2.35b)$$

$$B = \left[ |\langle + | J_+ | - \rangle|^2 + |\langle - | J_- | + \rangle|^2 \right] \frac{\Delta_0}{e^{\Delta_0/kT} - 1} \quad (2.35c)$$

$$C = \left[ |\langle + | J_+ | i \rangle|^2 + |\langle + | J_- | i \rangle|^2 + |\langle i | J_+ | - \rangle|^2 + \right. \\ \left. |\langle i | J_- | - \rangle|^2 + 2 |\langle + | J_z | i \rangle|^2 + 2 |\langle - | J_z | i \rangle|^2 \right] \times \\ \frac{\Delta_i}{e^{\Delta_i/kT} - 1} \quad (2.35d)$$

onde  $\Delta_0$  é a diferença de energia entre os níveis  $|+\rangle$  e  $|-\rangle$  e  $\Delta_i$  é a diferença de energia entre o nível de campo cristalino associado a aos níveis  $|\pm\rangle$  e o nível excitado de campo cristalino associado ao nível  $|i\rangle$ . Este processo de relaxação acontece também via interação de troca entre elétrons de condução e momentos localizados e podemos ver que neste caso, a taxa de relaxação

depende exponencialmente da temperatura.

Para completar, a temperatura nula, a largura do espectro é dada pela largura residual, que chamamos convencionalmente de  $\Delta H_{res}$ . A sua origem pode ter diversas causas, como distorções locais da rede, tensões aleatórias, inhomogeneidade, principio de incerteza, etc. [33]. Podemos portanto escrever a largura de linha ou taxa de relaxação como:

$$\Delta H = \Delta H_{res} + \Delta H'(T) \quad (2.36)$$

onde  $\Delta H'(T)$  pode ser a fórmula de Korrínga ou a fórmula de Hirst.

## 2.2 EFEITOS DE VALÊNCIA INTERMEDIÁRIA.

### 2.2.a DESCRIÇÃO QUALITATIVA.

Durante muito tempo, os sistemas metálicos contendo íons de terra rara foram vistos como exemplos clássicos de magnetismo em sólidos, apresentando normalmente uma valência fixa (2+ ou 3+) e um momento magnético determinado pelas regras de Hund. No entanto, experimentos realizados em compostos e ligas contendo Ce, Sm, Eu, Yb e Tm mostram que frente a mudanças de temperatura, pressão e composição estes elementos apresentam comportamentos que são associados a um valor não inteiro de valência. Este tipo de comportamento pode ser entendido qualitativamente usando-se a idéia proposta inicialmente por Maple e Wohlleben [41,42] em que se supõe que o terra rara flutua entre duas configurações iônicas (por exemplo  $4f^n$  e  $4f^{n-1}$ ) ou estados de valência. Daí a denominação de estado de valência intermediária, valência mista ou mistura configuracional, que usaremos indistintamente.

Numerosos resultados experimentais tem mostrado que nos sistemas de valência intermediária existem desvios ou anomalias em propriedades físicas tais como susceptibilidade magnética, deslocamento isomérico Mössbauer (DIM), espectro de fotoemissão de raios-x (XPS), raio metálico, volume cristalino, resistividade, etc. Estas anomalias tem sido largamente discutidas em artigos de revisão como os que citamos nas referências [1,2,43,44], e referem-se ao fato que as propriedades físicas destes sistemas apresentam um comportamento diferente daquelas encontradas em sistemas com íons de transição ou mesmo, de outros sistemas com

terras raras que apresentam estabilidade configuracional.

Todos os sistemas de valência intermediária em consideração, são de valência intermediária espacialmente homogênea, ou seja, todos os íons da rede são equivalentes e flutuam temporalmente entre duas configurações iônicas, em contraste com o  $\text{Eu}_2\text{S}_4$  [45], por exemplo, no qual alguns íons de Eu tem valência  $2+$  e outros  $3+$  dependendo do sítio da rede. Experimentalmente, esta situação pode ser comprovada através de medidas de deslocamento isomérico Mössbauer e absorção e fotoemissão de raios-X.

As medidas de deslocamento isomérico medem propriedades individuais de um íon do cristal e permitem distinguir se o íon está num estado de valência homogênea ou inhomogênea. O deslocamento é provocado pela interação hiperfina entre as distribuições de carga eletrônica e nuclear. Essa interação desloca ou abre os níveis de energia nuclear, modificando a energia de absorção de raios  $\gamma$  na transição do núcleo do seu estado fundamental para um estado excitado. Devido a que os íons com valência diferente têm um número diferente de elétrons  $f$ , o seu deslocamento isomérico será diferente, assim, sistemas em que coexistem íons com carga diferente deverão apresentar dois picos de absorção, correspondentes a cada estado de carga. Por outro lado, no caso de íons que apresentam flutuação de valência devemos esperar uma situação um pouco diferente. Como o tempo característico de medição ( $\sim 10^{-8}$  s [2]) é maior que o tempo de flutuação de valência ( $10^{-11}$  a  $10^{-13}$  s [2]), o experimento mede uma média quântica entre duas configurações iônicas e, portanto, nesse caso devemos esperar que o deslocamento isomérico apresente

um único pico numa posição intermediária. Na figura (2.4) [46], apresentamos o deslocamento isomérico em função da temperatura para  $\text{SmF}_2$ ,  $\text{SmF}_3$  e  $\text{SmS}$ , onde o Sm apresenta diferentes estados de carga iônica. No caso do  $\text{SmF}_2$  e  $\text{SmF}_3$  o Sm apresenta estados de carga 2+ e 3+ respectivamente e portanto, picos de absorção associados a esses estados de carga. No caso do  $\text{SmS}$ , o Sm apresenta um único pico de absorção (a diferentes temperaturas) numa posição intermediária, entre os picos correspondentes ao  $\text{Sm}^{2+}$  e  $\text{Sm}^{3+}$ . O fato de se ter um único pico sugere que todos os íons de Sm são equivalentes e estão num estado de valência intermediária, em contraste, se tivéssemos íons de Sm com valência 2+ e 3+ em diferentes sítios da rede, teríamos dois picos de absorção, um na posição do  $\text{Sm}^{2+}$  e outro na posição do  $\text{Sm}^{3+}$ .

O deslocamento isomérico permite provar que o íon está num estado de valência intermediária, mas como é um experimento "lento" não permite "ver" as configurações de carga individuais. Experimentos "rápidos", como absorção e fotoemissão de raios-X, tem um tempo característico de medição de  $10^{-15}$  a  $10^{-17}$  s [2], o que permite distinguir as configurações entre as quais o íon flutua. Na fotoemissão de raios-X, quando um elétron é ejetado de um orbital  $4f^n$  (ou  $4f^{n-1}$ ) ele fica num estado excitado  $4f^{n-1}$  (ou  $4f^{n-2}$ ); o estado excitado tem um espectro característico devido à interação spin órbita, a partir do qual pode-se conhecer o seu estado inicial. Nesse caso o que se mede é uma média estatística entre as duas configurações. Como exemplo, apresentamos na figura (2.5) o espectro de fotoemissão de  $\text{SmB}_6$  [47], o qual apresenta dois picos correspondentes a estados iniciais  $4f^6$  e  $4f^5$ , os quais

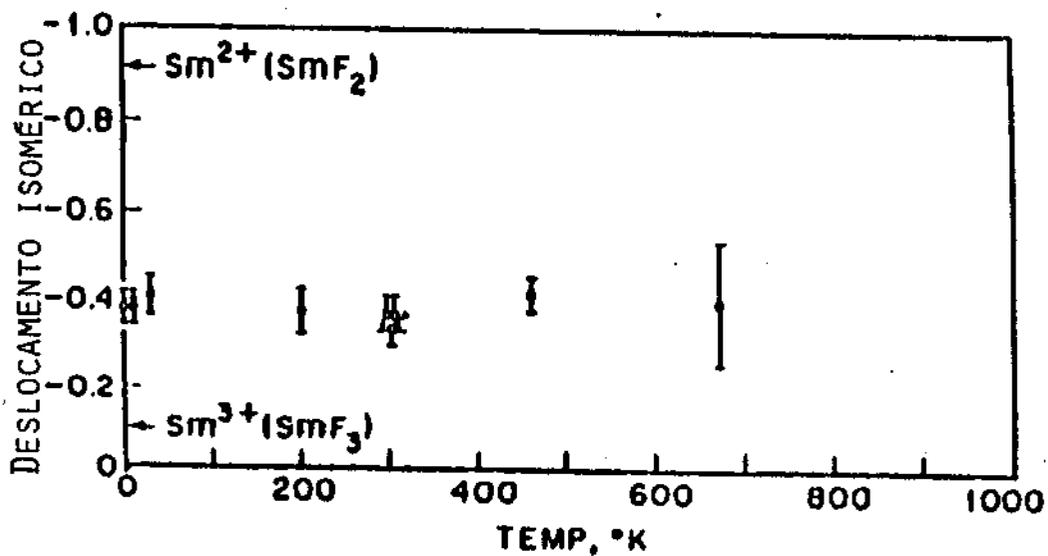


FIGURA 2.4: deslocamento isomérico Mössbauer em função da temperatura do  $\text{SmB}_6$ , no regime de valência intermediária. Tem sido usados como referências os deslocamentos isoméricos do  $\text{SmFe}_2$  e  $\text{SmFe}_3$ , onde o Sm apresenta estados de carga +2 e +3 respectivamente.

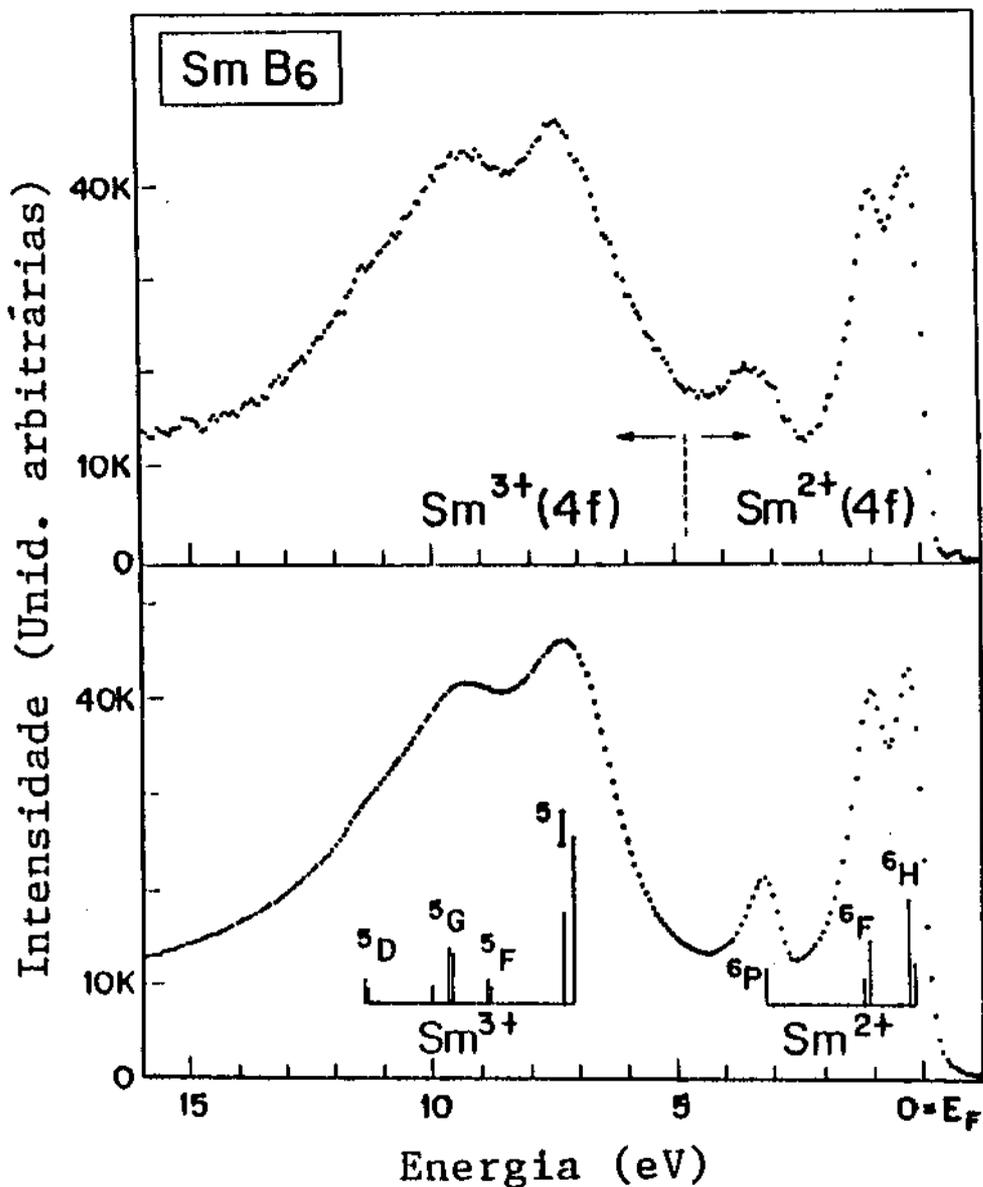


FIGURA 2.5: a figura acima mostra o espectro experimental de fotoemissão de raios-X e o de baixo o espectro teórico. Os dois conjuntos de linhas correspondem à presença das configurações  $4f^7$  e  $4f^8$  na configuração inicial do Sm, como indicado na figura.

têm valência associada  $2+$  e  $3+$ , respectivamente. Isto prova a presença dessas duas configurações inicialmente.

A física dos sistemas que contém terras raras apresenta três regimes, que são conhecidos como regime magnético (que já vimos na seção 2.1a), regime Kondo e de valência intermediária (VI). Embora seja neste último regime no qual aparecem os comportamentos anômalos que nos interessa discutir, faremos uma comparação com os outros dois regimes, visando delimitar mais claramente o regime de valência intermediária. Primeiro discutiremos qualitativamente estes três regimes e posteriormente faremos a descrição teórica, a qual pode ser feita usando o modelo de Anderson, que já vimos na seção 2.1, ou o modelo de Hirst [15], que veremos nesta seção. O uso destes dois modelos é devido a que, como veremos no capítulo III, os efeitos de valência intermediária na largura de linha do espectro de ressonância do  $CePd_9:Gd$ , podem ser introduzidos de duas maneiras diferentes usando estes dois modelos.

## 2.2.b ORIGEM DOS COMPORTAMENTOS ANÔMALOS.

A origem dos comportamentos anômalos achados em sistemas metálicos contendo íons de terras raras está nas propriedades das camadas incompletas 4f dos terras raras. Estas camadas possuem duas características que determinam o comportamento destes sistemas:

a) os elétrons 4f são fortemente localizados no caroço iônico o que faz que sejam altamente correlacionados. Como consequência, a diferença entre as energias de ionização de estados de carga sucessivos é muito grande ( $\sim 10$  eV).

b) por outro lado, as energias de ionização estão a poucos eV das largas bandas de condução, que são formadas por elétrons das camadas externas 5d e 6s do terra rara.

Como veremos mais adiante, estas duas características determinam o comportamento do sistema.

Na descrição teórica dos metais normais os elétrons são supostos como fracamente interagentes e pode-se usar a teoria de bandas usual. No caso dos terra rara, esta suposição não pode ser feita, pelo fato que a correlação entre elétrons passa a ser importante e impede esse tipo de tratamento. Nesse caso devem ser levados em consideração efeitos de muitos corpos, que modificam consideravelmente a descrição teórica destes sistemas. No entanto, é possível entender através de simples considerações energéticas quando devemos esperar comportamentos anômalos.

Consideremos então um único íon que pode estar em três estados diferentes de carga, com configurações  $f^n$ ,  $f^{n+1}$ ,  $f^{n+2}$ . Se consideramos somente o multiplete J de mais baixa energia, podemos escrever o estado do sistema para cada caso como:  $|f^n; J_a\rangle$ ,  $|f^{n+1}; J_b\rangle$  e  $|f^{n+2}; J_c\rangle$ . Para entender melhor cada um dos regimes, utilizaremos a figura 2.6 [48,49], onde definimos  $E_{ab}$  como a energia necessária para passar da configuração  $(f^n; J_a) \rightarrow (f^{n+1}; J_b)$  (isto é, a energia necessária para agregar um elétron a configuração  $f^n$ , que corresponde a menos a energia de ionização). Da mesma maneira podemos definir uma energia  $E_{bc}$ , necessária para passar da configuração  $(f^{n+1}; J_b) \rightarrow (f^{n+2}; J_c)$ . Consideremos também uma banda de condução acoplada aos elétrons f por uma interação fraca que provoca transições de elétrons entre a banda e o nível

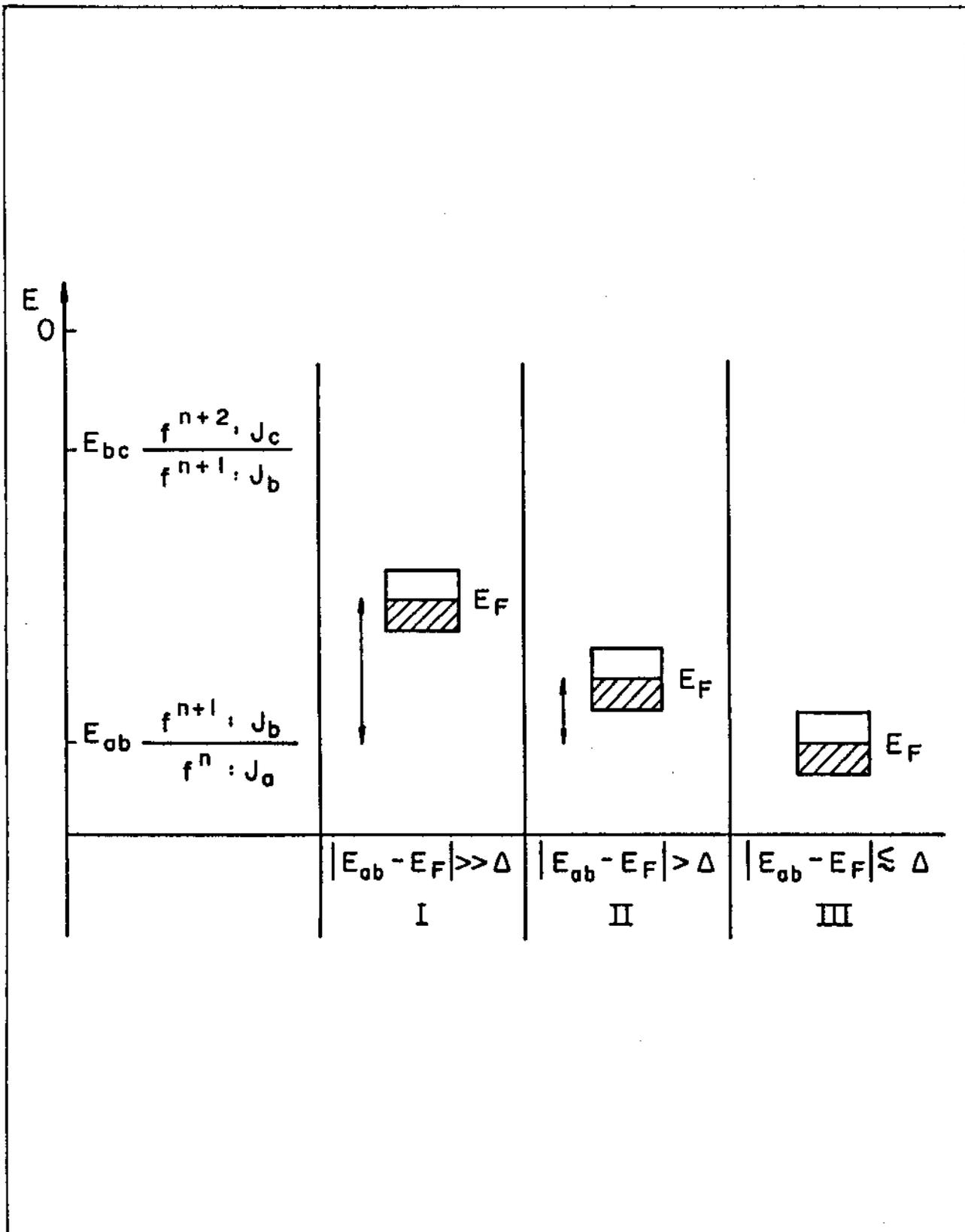


FIGURA 2.6: na figura são representados esquematicamente as condições de existência dos regimes magnético (I), Kondo (II) e de valência intermediária (III), em função dos parâmetros do sistema.

f. Esta interação corresponde a hibridização definida na seção 2.1.a, onde o parâmetro  $\Delta$ , definido em (2.9), representa a probabilidade de transição entre os dois sistemas. Notemos que a figura 2.6, tem as características mencionadas em a) e b), ou seja, a diferença entre as energias de ionização da configuração  $f^n$  e da configuração  $f^{n+1}$  é grande ( $|E_{bc} - E_{ab}| = U \approx 10$  eV), enquanto que  $E_{ab}$  está muito próxima da banda de condução. Temos suposto que  $E_{bc} - E_F \gg \Delta$  de modo que a configuração  $f^{n+2}$  está praticamente vazia. A figura 2.6 mostra cada um dos regimes em que o sistema pode se encontrar, dependendo da relação entre  $E_{ab} - E_F$ ,  $E_{bc} - E_F$  e  $\Delta$ .

A seguir discutiremos cada um dos regimes em relação a estes parâmetros.

### 2.2.c REGIME MAGNÉTICO.

Este regime está representado na parte I da figura 2.6; já foi discutido no início deste capítulo, e corresponde à situação em que  $(E_{ab} - E_F) \gg \Delta$ , a qual representa cerca de 90% dos sistemas conhecidos [49]. Neste regime, o íon magnético tem valência integral. A probabilidade de transição de elétrons entre a banda e a camada 4f (determinada por  $\Delta$ ) é muito pequena e portanto, a mistura de configurações é desprezível. A interação dos momentos localizados com a banda produz uma fraca polarização dos elétrons de condução via interação RKKY, que já vimos na seção 2.1.b, sendo que à baixas temperaturas esta interação dá origem a transições magnéticas para estados ordenados em que as excitações elementares são ondas de spin [49].

## 2.2.d REGIME KONDO.

No esquema II da figura 2.6, temos representado este regime em que a diferença de energia ( $E_{ab} - E_f$ ) é muito menor que no regime magnético mas ainda bastante maior que a largura do estado virtual ( $\Delta$ ). Isto faz com que os processos de transferência de carga entre o orbital 4f e a banda sejam desprezíveis. Neste caso existem processos virtuais (superposição quântica), que se manifestam como uma interação efetiva antiferromagnética entre o momento localizado e os elétrons de condução. Estes processos virtuais, permitem flutuações das componentes de spin do estado fundamental, e são responsáveis pelas propriedades características deste regime. A susceptibilidade magnética, nestas condições, apresenta um comportamento tipo Curie a alta temperatura e a baixa temperatura os momentos magnéticos dos íons de terra rara são compensados pelos elétrons de condução sofrendo perda do momento magnético.

## 2.2e REGIME DE VALÊNCIA INTERMEDIÁRIA.

No esquema III da figura 2.6, mostra-se o regime de valência intermediária em que  $|E_{ab} - E_f| \lesssim \Delta$ . Neste regime existem flutuações reais de carga, as probabilidades de ocupação das configurações  $4f^{n+1}$  e  $4f^n$  são comparáveis, e suas energias são degeneradas dentro de uma região de largura  $\Delta$ . Neste regime as magnitudes físicas apresentam valores que correspondem a uma média entre duas configurações de valência inteira do íon.

Embora na figura 2.6 para exemplificar tenhamos representado o caso particular em que  $E_f > E_{ab}$ , ainda no limite em que

$|E_{ab} - E_f| \lesssim \Delta$ , podemos ter também que  $E_f < E_{ab}$ . Isto significa que podemos ter duas configurações para o estado fundamental. Se pensamos em termos do modelo de Anderson (secção 2.1.a), e assumimos que o nível  $f$  pode estar ocupado por no máximo dois elétrons, podemos representar graficamente estas duas situações como na figura 2.7. A figura 2.7a mostra a situação em que  $E_{ab} < E_f$  e  $|E_{ab} - E_f| \lesssim \Delta$ , onde o estado com  $n_f=2$  é o estado fundamental (já que como vimos na secção 2.1.a,  $2\epsilon_f + U < \epsilon_f$ ), em contraste, a figura 2.7b mostra o caso em que  $E_{ab} > E_f$  e  $|E_{ab} - E_f| \lesssim \Delta$ , caso no qual o estado com  $n_f=1$  é o estado fundamental. Como podemos ver, nos dois casos temos mistura de configurações ou efeito de valência intermediária, onde as propriedades físicas do sistemas apresentam o comportamento proprio deste regime.

Veremos agora a descrição teórica deste regime usando o modelo de Hirst.

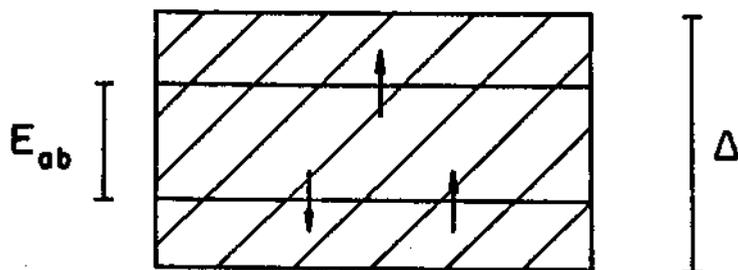
## 2.2.f MODELO IÔNICO OU DE FLUTUAÇÃO INTERCONFIGURACIONAL.

O modelo iônico [15], em contraste com o modelo de Anderson, leva em consideração a estrutura intratômica de níveis do íon de terra rara, resultante de interações como acoplamento spin-órbita, campo cristalino e interação coulombiana. O hamiltoniano deste modelo pode ser escrito para um único íon na forma:

$$H = H_c + H_f + H_{cf} \quad (2.35)$$

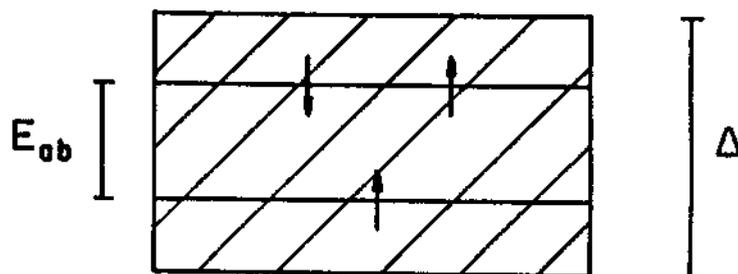
onde  $H_c$  e  $H_{cf}$  representam os elétrons de condução e a hibridização entre elétrons de condução e momentos localizados respectivamente

a)



$$|E_{ob} - E_F| \lesssim \Delta, E_{ob} < E_F$$

b)



$$|E_{ob} - E_F| \lesssim \Delta, E_{ob} > E_F$$

FIGURA 2.7: regime de mistura configuracional no caso em que a) a configuração  $4f^2$  é o estado fundamental e b) no caso em que a configuração  $4f^2$  é o estado fundamental.

e são definidos em forma análoga as equações (2.4) e (2.6) do modelo de Anderson. A diferença entre este hamiltoniano e o de Anderson está basicamente na forma de  $H_f$ , que representa a parte iônica do sistema e pode ser expressa neste caso como:

$$H_f = \epsilon_0 \hat{n}_f + U \hat{n}_f (\hat{n}_f - 1) / 2 + H_{\text{intra}} \quad (2.36)$$

onde  $\epsilon_0$  é o potencial atrativo da impureza,  $\hat{n}_f$  é o operador de número total de elétrons  $f$ ,  $U$  é a energia de repulsão coulombiana entre elétrons  $f$  (proporcional ao número de pares de elétrons  $f$ ,  $n(n-1)/2$ ;  $n$  é o número de elétrons  $f$ ) e  $H_{\text{intra}}$ , simboliza a estrutura intratômica de níveis, que inclui as energias spin órbita ( $E_{so}$ ), campo cristalino ( $E_{cc}$ ), etc. [15].

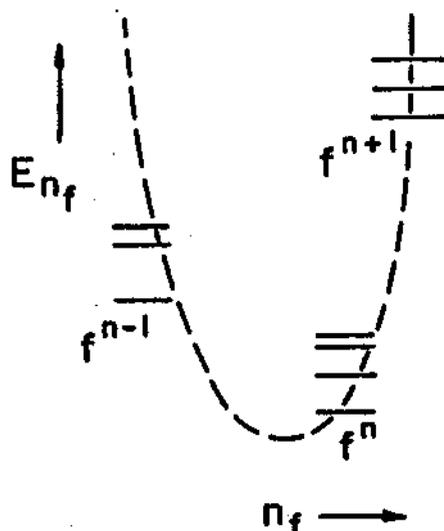
Em contraste com o modelo de Anderson, neste modelo se supõe que o acoplamento dos elétrons  $4f$  com os elétrons de condução é pequeno e pode ser introduzido como uma perturbação. Neste caso, as energias de ordem zero correspondem as energias da parte iônica, que para a configuração com  $n$  elétrons  $f$  está dada por [15]:

$$E(n) = \epsilon_0 n + U n(n-1)/2 + E_{so}(n) + E_{cc}(n) \quad (2.37)$$

Na figura 2.8a, graficamos  $E(n)$  em função de  $n$ , a qual corresponde a uma parábola em que cada configuração é apresentada com o seu respectivo desdobramento intraconfiguracional; temos graficado arbitrariamente as configurações  $4f^n$  e  $4f^{n\pm 1}$ , assumindo a configuração  $4f^n$  como a de mais baixa energia.

A partir de  $E(n)$ , podemos definir um parâmetro importante

a)



b)

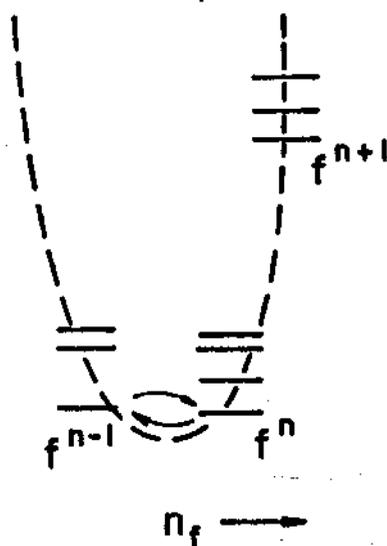


FIGURA 2.8: energia  $E(n)$  (dada pela equação (2.37)) em função do número de ocupação do orbital 4f para o caso de se ter a) o regime magnético, b) o regime de mistura configuracional ou de valência intermediária.

deste modelo que é a energia de excitação. Se assumimos o esquema de níveis mostrado na figura 2.8a, a energia de excitação corresponde à energia necessária para passar da configuração de menor energia ( $n$ ) para o primeiro estado excitado ( $n-1$ ). A energia de excitação mínima para passar para a primeira configuração excitada corresponde a energia necessária para pôr um elétron  $4f$  no nível de Fermi. Se na equação (2.37) assumimos que  $E_{cc}$  e  $E_{so}$  são pequenas, podemos escrever a energia de excitação como:

$$E_{exc}^- = E_F - [E(n) - E(n-1)] \cong E_F - [\epsilon_0 + (n-1)U] \quad (2.38)$$

Da mesma maneira, a energia mínima para agregar um elétron ao orbital  $4f$  está dada por:

$$E_{exc}^+ = [E(n+1) - E(n)] - E_F \cong [\epsilon_0 + nU] - E_F \quad (2.39)$$

Assim, no limite de  $H_{ef} = 0$ , teremos que a configuração  $n$  é estável se  $E_{exc}^\pm > 0$  ou em outras palavras, se  $E_{exc}^-$  está abaixo do nível de Fermi e  $E_{exc}^+$  acima. Esta situação é representada na figura 2.8a e corresponde essencialmente ao regime magnético.

No caso em que  $H_{ef} \neq 0$ , o grau de hibridização entre os estados  $4f$  e os elétrons de condução é dado pelo parâmetro  $\Delta$ , que é definido de maneira análoga ao modelo de Anderson (equação (2.9)). Os diferentes regimes podem ser definidos através da relação entre a energia de excitação e  $\Delta$ .

Regime magnético.

O regime magnético é favorecido quando  $E_{exc}^\pm > \Delta$ , no entanto o

regime de alta estabilidade configuracional acontece quando:

$$E_{exc}^{\pm} \gg \Delta \quad (2.40)$$

Esta situação corresponde aquela mostrada na figura 2.8a. Neste regime, a impureza que inicialmente está no estado fundamental, não pode sofrer transições espontâneas (via hibridização) para um nível excitado por razões de conservação de energia [15].

Regime Kondo.

Este regime acontece quando:

$$E_{exc}^{\pm} \sim \Delta \quad (2.41)$$

ou seja, quando a energia de excitação é maior que  $\Delta$  mas não muito maior. Neste regime, como já comentamos na seção anterior, temos processos de ordem superior em que a impureza pode atingir outro estado fundamental via transições virtuais para níveis excitados.

Regime de valência intermediária.

Na medida que a hibridização cresce, temos que o regime de valência intermediária acontece quando:

$$E_{exc}^{\pm} \lesssim \Delta \quad (2.42)$$

Neste caso, a impureza pode sofrer transições espontâneas via hibridização entre duas configurações iônicas a uma taxa  $\Delta$ . Este regime é apresentado na figura 2.8b e tem as características comentadas na seção anterior.

Podemos ver que as condições de existência de cada regime

concordam com as da figura 2.6 se assumimos que  $E_{ab}$  e  $E_{ba}$  correspondem a  $(E(n)-E(n\pm 1))$ .

Algumas diferenças importantes entre este modelo e o modelo de Anderson são as seguintes [15]:

a) Como já foi mencionado, o modelo iônico leva em consideração a configuração intratômica do íon e no modelo de Anderson não.

b) Outra diferença importante entre estes dois modelos está na maneira como é tratada a hibridização. No tratamento Hartree-Fock do modelo de Anderson, a hibridização é considerada a interação mais importante do problema e os níveis são alargados numa quantidade  $\Delta$  ainda no regime de alta estabilidade magnética. No modelo iônico, a parte iônica ( $H_f$ ) é a mais importante do problema, sendo que no regime magnético não há flutuação configuracional, por razões de conservação de energia. Nesse caso, os níveis iônicos do estado fundamental permanecem estreitos apresentando um momento magnético de acordo com a regra de Hund.

Na figura 2.9, mostramos o diagrama de fases do modelo iônico, o qual é obtido graficando-se a energia de excitação em função de  $\epsilon_0/U$ . No gráfico, VI significa valência intermediária, FS significa flutuação de spin ou Kondo e o interior dos diagramas corresponde ao regime magnético em que a ocupação do nível 4f é indicada por um número. No caso dos íons de terras raras  $\Delta$  é pequeno ( $\Delta/U \sim 10^{-9}$ ), como indicamos na figura, o que faz que o regime magnético seja claramente mais favorável neste modelo que no modelo de Anderson, isto devido à condição mais restritiva para a ocorrência de mistura configuracional dada pela equação (2.42). (É necessário salientar que neste caso, como na aproximação

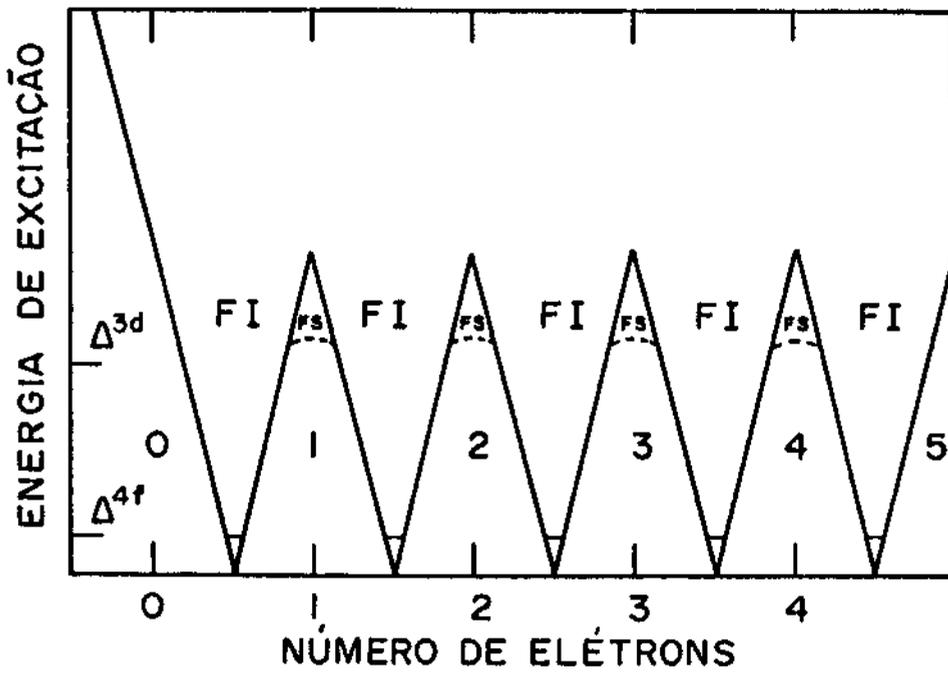


FIGURA 2.9: diagrama de fases do modelo de Hirst. FS significa regime de flutuação de spin ou Kondo, FI é o regime de flutuação interconfiguracional e os números no interior dos diagramas, indicam a ocupação do orbital 4f no regime de alta estabilidade configuracional.

Hartree-Fock do modelo de Anderson, as condições de existência de cada regime têm um significado somente qualitativo e as fronteiras no diagrama de fase da figura 2.9 não devem ser consideradas como transições abruptas no comportamento da impureza).

Finalmente, podemos dizer que pelo fato de não se ter uma solução quantitativa completa deste modelo, o que se faz normalmente para calcular as quantidades físicas é resolver o problema do íon isolado para cada uma das configurações que se hibridizam; depois se faz a média sobre estas configurações com os pesos apropriados, sendo que  $\Delta$  é introduzido fenomenologicamente [15]. Veremos um exemplo disto no capítulo III, quando calculamos a largura de linha do Gd.

## 2.3 EFEITOS DE CAMPO CRISTALINO.

Quando um íon magnético é diluído num metal, além dos efeitos da interação com os elétrons de condução (EC), ele experimenta também o efeito da interação eletrostática com os outros átomos que compõem o cristal. Este potencial, que chamamos de  $V(r)$ , é produzido por uma distribuição de cargas  $\rho(r')$  em volta dele, a qual possui a simetria da rede cristalina.

No caso dos compostos de  $CePd_9$  e  $YPd_9$ , que estudaremos neste trabalho, a estrutura cristalina é cúbica e a disposição dos átomos na rede é análoga a do  $AuCu_9$  [50]. Esta estrutura determina um posicionamento dos átomos que é mostrado na figura 2.10, na qual representamos por bolas brancas os átomos de Ce ou Y e as bolas pretas os átomos de Pd. No caso do  $CePd_9:Gd$  e  $CePd_9:Dy$ , os átomos de Gd e Dy entram na rede substituindo átomos de Ce e no caso do  $YPd_9:Er$ , o Er entra substituindo átomos de Y. Vejamos então como é determinado o potencial cristalino.

Consideremos um íon de terra rara numa rede cristalina. Na rede, os elétrons 4f do íon "sentem" um potencial eletrostático  $V(r)$ , produzido por uma distribuição de carga  $\rho(r')$  devida aos íons vizinhos. Se consideramos que o potencial  $V(r)$  satisfaz a equação de Laplace ( $\nabla^2 V(r)=0$ ) [52], significa que o potencial pode ser expandido em harmônicos esféricos como [53]:

$$V(r) = \sum_{l,\alpha} \gamma_{l\alpha} r^l Z_{l\alpha}(\theta, \phi) \quad (2.43)$$

onde  $\gamma_{l\alpha}$  é um coeficiente que depende da densidade de carga,  $\theta$  e  $\phi$

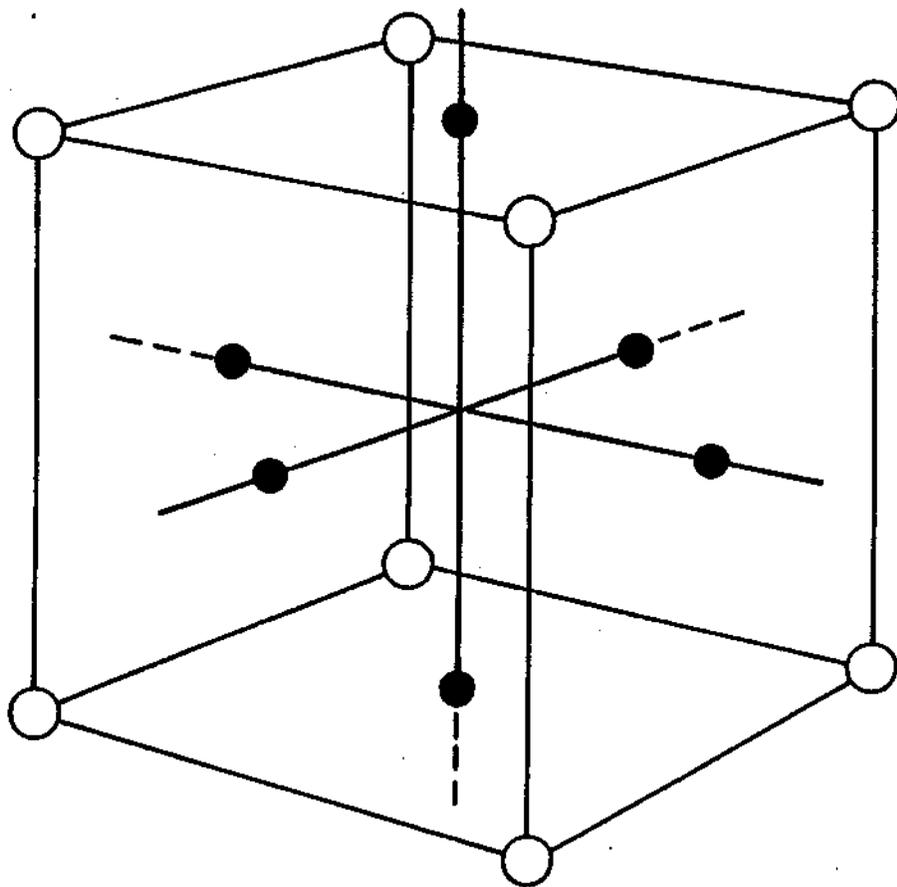


FIGURA 2.10: estrutura cristalina (do tipo AuCu<sub>3</sub> [52]) do CePd<sub>3</sub> e YPd<sub>3</sub>. As bolas brancas representam os átomos de Ce ou Y e as bolas pretas os átomos de Pd.

são os ângulos polares,  $\alpha = m, c, s$  e  $Z_{l\alpha}(\theta, \phi)$  pode ser escrito em função dos harmônicos esféricos como:

$$\begin{aligned} Z_{l0} &= Y_l^c \\ Z_{lm}^c &= 1/\sqrt{2} \left[ Y_l^{-m} + (-1)^m Y_l^m \right] \\ Z_{lm}^s &= 1/\sqrt{2} \left[ Y_l^{-m} - (-1)^m Y_l^m \right] \end{aligned} \quad (2.44)$$

Os valores de  $l$  em (2.44), para os terra rara, estão limitados a  $1 \leq L=6$ . Isto ocorre devido a que multipolos maiores não provocam transições entre os estados  $4f$ , já que estes possuem (no máximo) momento angular orbital  $L=6$  [58].

A maneira mais simples de tratar o potencial cristalino é através do método de operadores equivalentes de Stevens [53,54], em que o potencial  $V(r)$ , que é função das coordenadas  $x, y, z$ , pode ser expresso usando o teorema de Wigner-Eckart, como um polinômio em  $J$  (onde  $J$  é momento angular total). Normalmente na interpretação de experimentos é suficiente considerar o nível  $J$  de mais baixa energia já que as temperaturas em que se trabalha a contribuição dos outros níveis é desprezível; isto simplifica enormemente os cálculos. Com este método é possível obter uma expressão simples para o hamiltoniano de campo cristalino ( $H_{cc} = e \sum_i V(r_i)$ ), que pode ser expresso como:

$$H_{cc} = \sum_{l,m} B_l^m O_l^m \quad (2.45)$$

onde  $O_l^m$  são os operadores equivalentes de Stevens que estão tabelados por Hutchings [53] (e dependem da simetria da rede) e  $B_l^m$

são parâmetros que determinam a escala de desdobramento do campo cristalino (CC) e podem ser medidos experimentalmente ou calculados através de um modelo simples como o de cargas pontuais. Vejamos primeiro os resultados obtidos com o modelo de cargas pontuais, para  $H_{cc}$  com a simetria cristalina de nosso interesse e depois veremos o método proposto por Lea, Leask e Wolf (LLW) [55].

No nosso caso particular, estamos interessados em sistemas de simetria cúbica e, portanto, o potencial  $V(r)$  deve ser invariante ante operações do grupo pontual de simetria do cubo. Isto impõe restrições a  $H_{cc}$ , que somadas à restrição de que 156, implica que este pode ser expresso como [55]:

$$\begin{aligned} H_{cc} &= B_4^0 \left[ O_4^0 + 5 O_4^4 \right] + B_6^0 \left[ O_6^0 - 21 O_6^4 \right] \\ &= B_4^0 O_4 + B_6^0 O_6 \end{aligned} \quad (2.46)$$

No modelo de cargas pontuais [53], a densidade de carga é descrita por:

$$\rho(r) = \sum_j q_j \delta(R_j - r) \quad (2.47)$$

onde  $R_j$  e  $q_j$  são a posição e a carga dos íons vizinhos. Os valores de  $B_4^0$  e  $B_6^0$  são dados por :

$$\begin{aligned} B_4^0 &= b_4 \frac{|e|}{a^5} q \beta_4 \langle r^4 \rangle \\ B_6^0 &= -b_6 \frac{|e|}{a^7} q \gamma_6 \langle r^6 \rangle \end{aligned} \quad (2.48)$$

onde os valores de  $b_4$  e  $b_6$  variam em função da distribuição particular de cargas no cubo. Quando temos oito cargas situadas

nos vértices do cubo,  $b_4 = 7/18$  e  $b_6 = -1/9$ , quando temos seis cargas situadas nas faces do cubo,  $b_4 = -7/16$  e  $b_6 = 3/64$  e quando temos quatro cargas formando um tetraedro dentro do cubo,  $b_4 = -7/36$  e  $b_6 = 1/18$ .  $\langle r \rangle$  é o raio médio dos elétrons magnéticos (4f),  $\beta_j$  e  $\gamma_j$  são os coeficientes de Wigner-Eckart tabelados por LLW [55] e  $q|e|$  é a carga efetiva do primeiro vizinho.

O modelo de cargas pontuais serve como uma aproximação mas, deve ser tomado com cuidado. Apesar da origem dos efeitos de campo cristalino em metais não ser muito clara [33], sabe-se que são importantes efeitos tais como a extensão finita das cargas iônicas, a sobreposição entre a função de onda do terra rara e dos íons vizinhos, a blindagem provocada pelos EC e os efeitos de hibridização. É um fato aceito [33], inclusive em metais, que a principal fonte de CC é a interação eletrostática do íon magnético com os íons vizinhos da rede cristalina, porém, a hibridização entre EC e o íon é importante em alguns íons 3d e 4f [51,56,57] sendo considerada como uma segunda fonte de CC. Os parâmetros de CC podem ser mudados em sinal e magnitude pelo efeito da hibridização, quando comparados com o de cargas pontuais.

O cálculo dos parâmetros de CC  $B_4^0$  e  $B_6^0$ , levando em consideração todos os efeitos envolvidos, é extremamente complicado. O que se faz normalmente para obtê-los é usar o método proposto por LLW, o qual permite de maneira simples obter os parâmetros através de informações obtidas do experimento. Para tal  $H_{cc}$  pode ser expresso como:

$$H_{cc} = W \left[ x \frac{O_4}{F(4)} + (1-|x|) \frac{O_6}{F(6)} \right] \quad (2.49)$$

onde:

$$B_4 F(4) = Wx \quad ; \quad B_6 F(6) = W(1 - |x|) \quad (2.50)$$

W, representa um fator de escala de energias, x pode variar entre -1 e 1 e determina a razão entre os coeficientes de 4ª e 6ª ordem, de maneira que:

$$\frac{B_4}{B_6} = \frac{F(6)}{F(4)} \frac{x}{(1 - |x|)} \quad (2.51)$$

$B_4/B_6$ , pode assumir valores que vão de zero para  $x=0$  até  $\pm \infty$  para  $x=\pm 1$ .  $F(4)$  e  $F(6)$ , são fatores numéricos comuns a todos os elementos de matriz de  $O_4$  e  $O_6$  (tabelados por LLW).

A expressão (2.50) para  $H_{cc}$ , representa a combinação mais geral de termos de quarta e sexta ordem, cujos autovalores estão relacionados as energias de CC através do fator de escala W. O hamiltoniano de CC pode ser diagonalizado numericamente e os seus autovalores e autoenergias são tabelados por LLW.

Tendo os autovalores e autofunções para cada valor de x, estes podem ser usados para calcular o espectro de ressonância, de aonde os parâmetros de campo cristalino são obtidos por comparação entre o espectro experimental e teórico.

Os dois parâmetros que determinam o valor de x e W são o valor de g e o comportamento térmico da largura de linha. Este será o método que usaremos neste trabalho.

## CAPÍTULO III

### SIMULAÇÃO DOS ESPECTROS DE RESSONÂNCIA E LARGURA DE LINHA DO $CePd_9:Gd$ .

#### 3.1 ESTREITAMENTO DA ESTRUTURA FINA DO $CePd_9:Gd$

Para interpretar o comportamento térmico anômalo da largura de linha em espectros de  $CePd_9:Gd$  policristalino, foram sugeridas na introdução duas explicações diferentes. Neste capítulo analisaremos cada uma delas, começando pelo estreitamento da estrutura fina do espectro de ressonância do Gd. Posteriormente analisaremos os efeitos de valência intermediária.

A estrutura fina do espectro de ressonância do Gd, como veremos mais adiante, corresponde às linhas de ressonância associadas às transições entre níveis de campo cristalino com  $\Delta M = \pm 1$ ; o espectro de ressonância do monocristal, como vimos na figura 1.1, sofre estreitamento quando a temperatura é aumentada até colapsar numa única linha à 77 K. Se supomos que a amostra de pó é composta por microcristais orientados aleatoriamente em todas as direções, o espectro de ressonância será a sobreposição de espectros monocristalinos orientados em todas as direções. O fato dos espectros monocristalinos apresentarem diminuição no alargamento térmico a baixa temperatura, sugere que os espectros de amostras policristalinas deverão apresentar uma diminuição também.

Começaremos este capítulo descrevendo as idéias básicas do mecanismo de estreitamento para depois apresentar o cálculo da susceptibilidade magnética, necessária para obter o espectro de ressonância..

### 3.1.a MECANISMO DE ESTREITAMENTO.

A explicação física do mecanismo de estreitamento do espectro de ressonância devido à interação de troca foi feita inicialmente por Gorter e Van Vleck [61] da seguinte maneira: a interação de troca entre os spins provoca mudanças na orientação dos momentos magnéticos e, portanto, mudanças no campo local de um dado spin. Se os spins flutuam rapidamente no tempo, o campo local "visto" por um dado spin flutuará rapidamente também; no caso destas flutuações serem suficientemente rápidas, o campo que o spin "vê" será o valor médio entre esses campos locais, sendo que o valor médio é calculado sobre um tempo longo comparado com o tempo de flutuação. Para flutuações suficientemente rápidas o valor médio do campo local é muito menor que o valor instantâneo e portanto, a causa do estreitamento.

Estas idéias podem ser ilustradas através de um modelo simples. O tempo de relaxação  $T_2$ , como vimos no capítulo anterior, pode ser interpretado como uma medida do tempo no qual o spin que precessa num campo magnético  $H_0$  torna-se defasado em um radiano por causa da perturbação local no campo magnético. Esta perturbação, que chamaremos de  $H_1$ , é provocada por interações com

momentos magnéticos vizinhos e é o único campo que o spin vê (na direção z) se supomos que estamos num sistema de coordenadas rotativo com frequência  $\omega_0$  ( $\omega_0 = (g\mu_B/h)H_0 = \gamma H_0$ ). Quando os spins flutuam rapidamente via "spin-flip" mútuo devido à interação de troca, o campo local "visto" por um dado spin flutua rapidamente no tempo. Suponhamos que o campo local pode flutuar aleatoriamente entre dois valores  $+H_i$  e  $-H_i$  num tempo médio ou tempo de correlação  $\tau_c$ , como mostra a figura 3.1a. Isto significa que no tempo  $\tau_c$ , o spin sofre uma precessão de fase extra:

$$\delta\varphi = \pm \Delta\omega_0 = \pm (\gamma H_i) \tau_c \quad (3.1)$$

em relação ao ângulo de fase de uma precessão estacionária na rede rígida (em que não há flutuação de spin). Na figura 3.1b mostramos como evolui a fase com o tempo na rede rígida e no caso de se ter flutuação de spin.

Depois de n intervalos de duração  $\tau_c$ , o ângulo de defasagem quadrático médio no campo  $H_0$  é:

$$\langle \varphi^2 \rangle = n \langle \delta\varphi \rangle^2 = n\gamma^2 H_i^2 \tau_c^2 \quad (3.2)$$

O número médio de etapas necessárias para produzir a defasagem do spin em um radiano, isto é para que  $\langle \varphi \rangle = 1$ , é  $n = 1/\gamma^2 H_i^2 \tau_c^2$ . Este número de etapas ocorre num tempo:

$$T_2 = n\tau_c = 1/\gamma^2 H_i^2 \tau_c^2 \quad (3.3)$$

de onde obtemos que a largura de linha é:

$$\Delta\omega = 1/T_2 = (\gamma H_i)^2 \tau_c \quad (3.4)$$

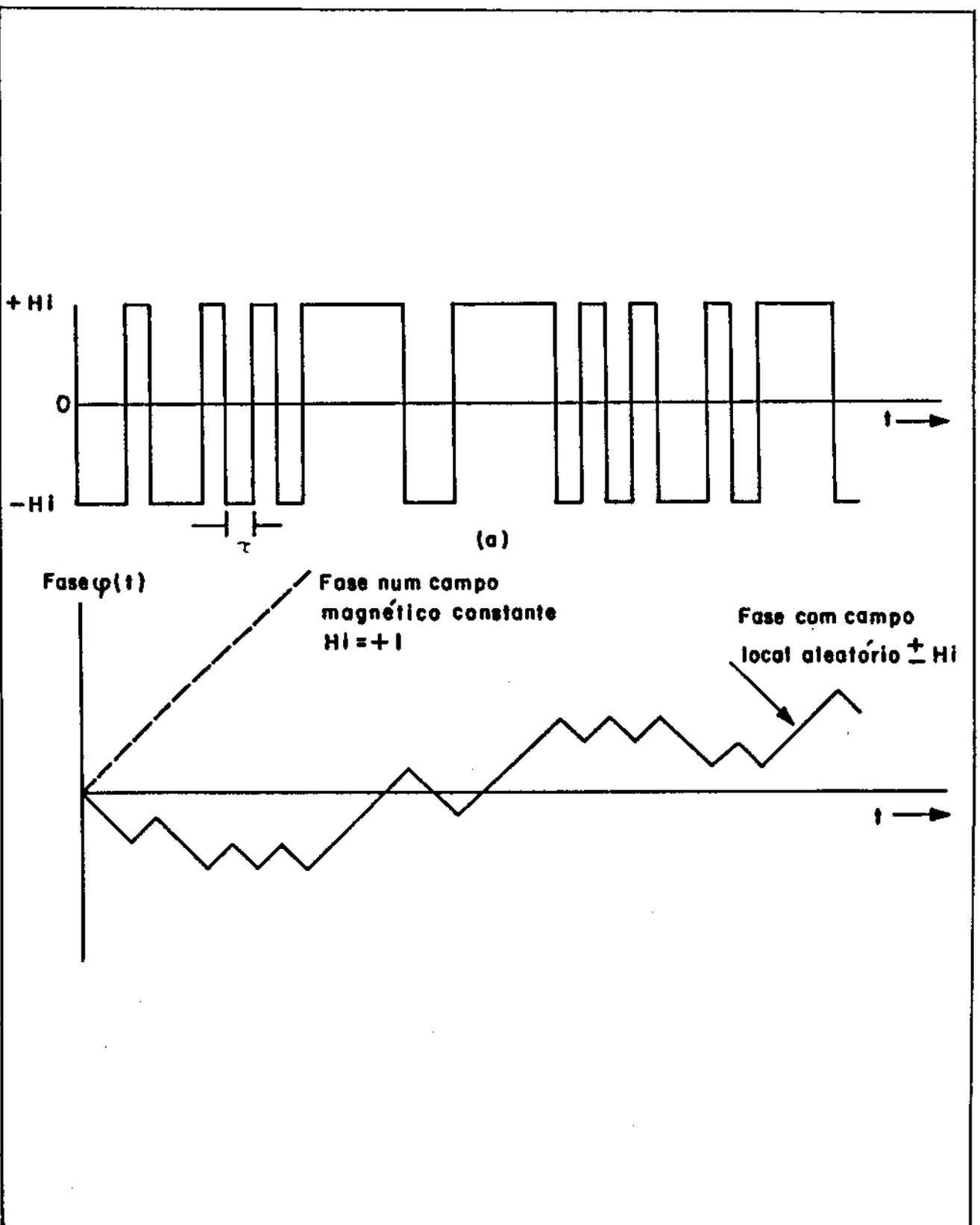


FIGURA 3.1: Fase de um spin num campo local constante comparada com a defasagem de um spin num campo local que flutua entre os valores  $+H_1$  e  $-H_1$ , depois de vários intervalos de tempo  $\tau$ .

ou:

$$\Delta\omega = \Delta\omega_0^2 / \omega_T = \Delta\omega_0 \left[ \frac{\Delta\omega_0}{\Delta\omega_T} \right] \quad (3.5)$$

onde identificamos  $\Delta\omega_0$  como a largura de linha na rede rígida (troca zero).

A partir deste modelo simples, podemos ver que a largura de linha é inversamente proporcional à frequência de flutuação ( $\omega_T$ ), portanto, quanto maior a frequência de flutuação, menor a largura de linha.

É necessário notar que no sistema rotante o único campo visto por cada spin é o campo local que tem diferentes valores para diferentes spins. Isso significa que a flutuação dos spins deve ser rápida em relação a frequência de Larmor instantânea no campo local instantâneo e não de  $\omega_0$ .

Embora estas idéias para explicar o mecanismo de estreitamento foram sugeridas inicialmente por Gorter e Van Vleck [61], foi Anderson [62] quem conseguiu calcular pela primeira vez o espectro de ressonância incluindo este efeito. Esses espectros de ressonância são apresentados na figura 3.2 para vários valores de tempo de correlação e dois valores de campo local ( $+H_i$  e  $-H_i$ ). Estes espectros podem ser interpretados da seguinte maneira: inicialmente a frequência de flutuação entre as diferentes frequências de ressonância (ou campos locais) é pequena, grupos de spins "verão" campos locais  $+H_i$  ou  $-H_i$  e teremos duas linhas de ressonância. Esta situação corresponde a linha A da figura 3.2. À medida que a frequência de flutuação aumenta mas ainda é menor que  $\gamma H_i$ , a vida média de cada estado diminui e as linhas são alargadas

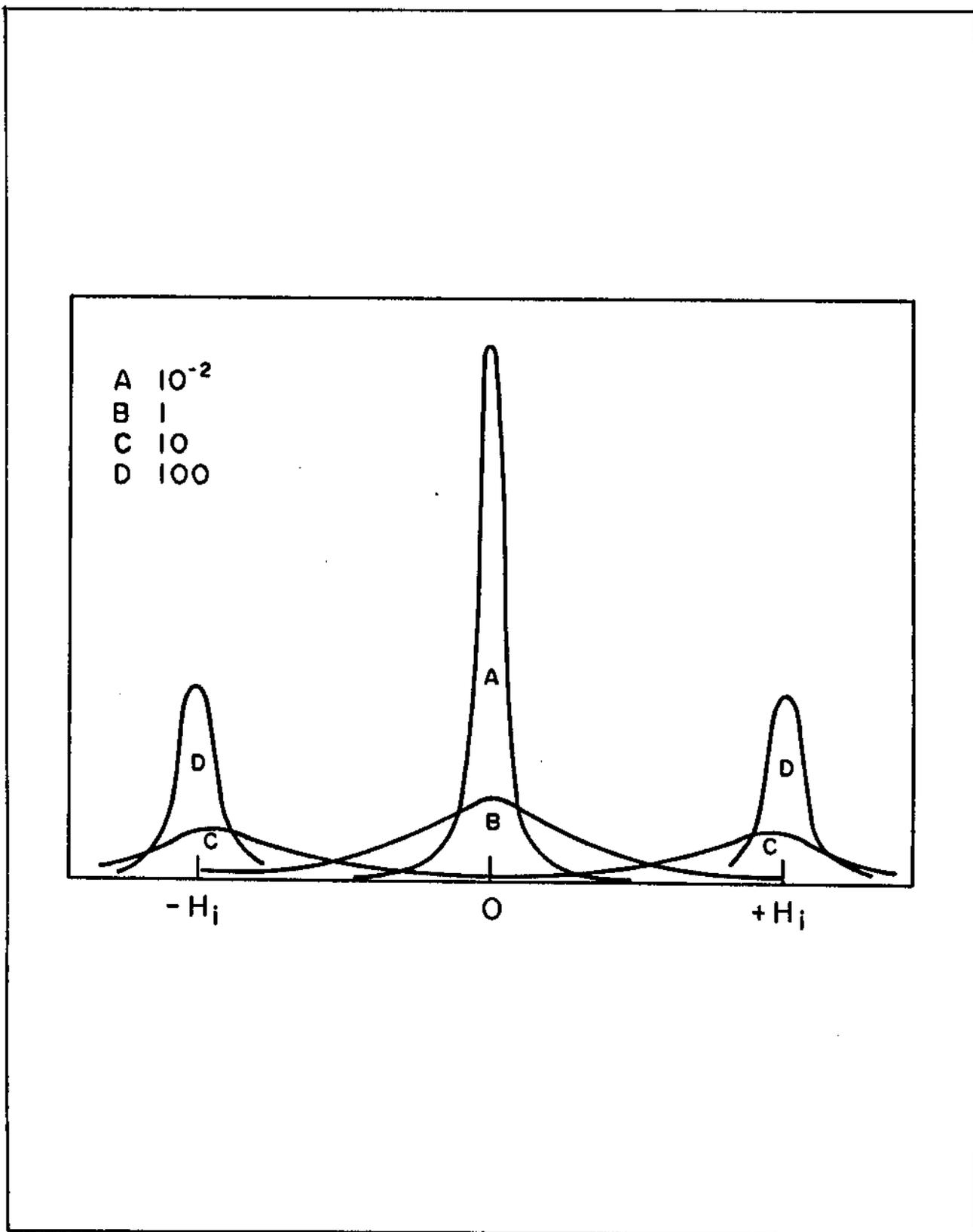


FIGURA 3.2: forma do espectro de ressonância (absorção) de um sistema em que o campo local flutua entre os valores  $\pm H_i$ , para quatro valores de  $\Delta\omega_0/\Delta\omega_T$ , que na figura temos chamado de A, B, C, D.

proporcionalmente ao inverso da vida média (linha B). Quando a frequência de flutuação é comparável ou maior que  $\gamma H_L$ , o campo que os spins veem corresponde a uma média sobre os campos locais e o espectro é estreitado, como é mostrado nas linhas C e D da figura 3.2.

Se no caso do  $CePd_9:Gd$  supomos que a magnetização do momento localizado (do Gd) flutua de uma linha de estrutura fina para outra (ou de uma frequência de ressonância para outra), devido à flutuação no campo local provocada pelos elétrons de condução, então os resultados experimentais podem ser explicados usando as idéias descritas anteriormente. Se isso acontecer, o espectro de ressonância que a baixas temperaturas é constituído por linhas de estrutura fina bem resolvidas, à altas temperaturas (em que a taxa de flutuação é grande) sofrerá estreitamento colapsando numa única linha que é mais estreita que o desdobramento total devido ao campo cristalino.

Embora as idéias básicas do mecanismo de estreitamento estejam contidas no modelo de Anderson, este não leva em consideração os mecanismos de relaxação próprios das impurezas magnéticas localizadas em metais, que já mostramos na figura 2.3. O modelo que mais se adequa ao nosso sistema e que tem sido usado com sucesso no caso do  $LaSb:Gd$  [63] é o proposto por Plefka [64]. Este modelo é baseado nas idéias propostas por Anderson e leva em consideração os mecanismos de relaxação dos momentos localizados em metais, ou seja, o mecanismo de Korrynga de relaxação dos momentos localizados para os elétrons de condução e a relaxação dos elétrons de condução para a rede.

### 3.1.b HAMILTONIANO DO SISTEMA.

O modelo proposto por Plefka [64] para descrever o sistema de CN impurezas (C = concentração de impurezas) no metal pode ser expresso através do seguinte hamiltoniano:

$$H = H_s + H_f + H_L + H_{sL} + H_{sf} \quad (3.6)$$

onde  $H_s$  descreve os N elétrons de condução e pode ser escrito como:

$$H_s = -\omega_0 s^z + \sum_{k\sigma} \epsilon_k a_{k\sigma}^+ a_{k\sigma} \quad (3.7)$$

sendo que o primeiro termo representa a energia Zeeman devida ao campo magnético estático aplicado  $H_0$  na direção  $\hat{z}$  ( $\omega_0 = [g\mu_B/\hbar]H_0$ ),  $\epsilon_k$  representa a energia cinética dos elétrons livres (EC),  $a_{k\sigma}^+$  e  $a_{k\sigma}$  são os operadores usuais de criação e destruição de um elétron de momento  $k$  e spin  $m$ , e  $s^z$  é a matriz de spin dos elétrons de condução.

$H_f$  representa a parte iônica dos momentos localizados das impurezas (que possuem estado fundamental S):

$$H_f = -\omega_0 S^z + H_{cc} \quad (3.8)$$

onde o primeiro termo representa a energia Zeeman,  $S^z$  a matriz de spin dos momentos localizados, e  $H_{cc}$  representa o efeito do campo cristalino.

Se assumimos que o hamiltoniano de campo cristalino comuta com o termo Zeeman:

$$[H_{cc}, S^z] = 0 \quad (3.9)$$

então existe pelo menos uma base comum a  $H_{cc}$  e  $S^z$ . Nesse caso podemos então escrever  $H_f$  como:

$$H_f = \sum_{\mathbf{M}} \epsilon_{\mathbf{M}} \sum_n |M_n\rangle \langle M_n| \quad (3.10)$$

que é automaticamente diagonal na base  $|M_n\rangle$ , onde  $|M_n\rangle$  representa os autovetores de  $S_n^z$  no sítio  $n$ , e  $\epsilon_{\mathbf{M}}$  as energias Zeeman e de campo cristalino. Esta condição pode em alguns casos não ser satisfeita, mas pode ser usada em forma aproximada no caso em que os elementos não diagonais da matriz de campo cristalino são pequenos.

O termo  $H_{SL}$  representa a interação entre os elétrons itinerantes e a rede e o termo  $H_L$  representa a rede.

A interação de troca  $H_{sf}$  é descrita em forma análoga a equação (2.13) por:

$$H_{sf} = - \frac{Jsf}{N} \sum_n \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'\sigma\sigma'} e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')R_n} S_n^i \theta_{\sigma\sigma'}^i a_{\mathbf{k}\sigma}^+ a_{\mathbf{k}'\sigma'} \quad (3.11a)$$

onde  $\theta_{\sigma\sigma'}^i$  são as matrizes de Pauli para spin 1/2 e  $S^i$  e  $s^i$  são expressas como:

$$s^i = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}\sigma\sigma'} \theta_{\sigma\sigma'}^i a_{\mathbf{k}\sigma}^+ a_{\mathbf{k}\sigma'} \quad (\text{EC}) \quad (3.11b)$$

$$S^i = \sum_n S_n^i \quad i = z, +, - \quad (\text{ML}) \quad (3.11c)$$

$S_n^i$  é o spin da impureza no sítio  $r_n$  da rede.

### 3.1.c CÁLCULO DA SUSCEPTIBILIDADE MAGNÉTICA.

A forma de linha de absorção é dada pela parte real da impedância (Z) [72]. No caso particular dos metais, a profundidade de penetração do campo magnético externo ("skin depth") é finita, ou seja, o campo é atenuado e conseqüentemente a impedância é complexa [72]. Nesse caso, a absorção é dada por [72]:

$$P = \text{Re} [ Z ] = \left[ \frac{2\pi\omega}{c^2\sigma} \right] ( 1 + 2\pi [ \chi' + \chi'' ] ) \quad (3.12)$$

o que corresponde a uma forma de linha assimétrica ou Dysoniana [72,73]. A fórmula (3.12) mostra que para obter o espectro de absorção é necessário calcular a susceptibilidade magnética  $\chi = \chi' + i\chi''$ . Nessa fórmula,  $c$  é a velocidade da luz e  $\sigma$  a condutividade.

No modelo de Plefka [64], a susceptibilidade magnética transversal é calculada usando-se o método de projetores no espaço de Liouville (conhecido também como método de Mori [65]). Os projetores são formados a partir da componente transversal da magnetização dos elétrons de condução e dos operadores de transição entre os níveis de energia de campo cristalino (CC). O método de projetores permite encontrar uma expressão para a susceptibilidade em função da matriz de transição, a qual é calculada na ordem mais baixa não nula de teoria de perturbações.

A resposta linear da magnetização transversal quando é aplicado um pequeno campo rotante da forma  $H_1 e^{i\omega t}$  é dada pela fórmula de Kubo [66]. Esta fórmula, como podemos ver no apêndice

(A-1), pode ser escrita usando o operador de Liouville (L) como:

$$\chi(\omega) = \chi(0) - g^2 \beta \omega (S^+ + s^+ | \frac{1}{L + \omega - i\eta} S^+ + s^+ )_{\eta \rightarrow 0} \quad (3.13a)$$

onde  $\beta = 1/kT$  e  $\chi(0)$  é a susceptibilidade estática que se escreve como:

$$\chi(0) = g^2 \beta (S^+ + s^+ | S^+ + s^+ ) \quad (3.13b)$$

$g(S^+ + s^+)$  representa a componente transversal da magnetização total e o operador de Liouville age sobre um vetor  $|A\rangle$  segundo a relação:

$$L |A\rangle = \frac{1}{\hbar} | [H, A] ) \quad (3.14)$$

Consideremos um conjunto completo de operadores A, B, C, etc, os quais representam as propriedades dinâmicas do sistema. O produto escalar de dois operadores A e B é definido como:

$$\langle A | B \rangle = \frac{1}{\beta} \int_0^\beta d\lambda \langle e^{\lambda H} A^+ e^{-\lambda H} B \rangle \quad (3.15)$$

Este conjunto de operadores, com o produto escalar definido acima define o espaço de funções chamado de espaço de Liouville, onde os operadores são considerados como vetores.

Na equação (3.15) o valor esperado é definido por:

$$\langle \dots \rangle = \text{Tr } \rho(\dots) \quad (3.16)$$

sendo  $\rho$  a matriz densidade.

A expressão (3.15) para o produto escalar aparece em forma natural do cálculo de Kubo [66] da susceptibilidade como a função de resposta linear (ver apêndice (A-1)). Foi provado por Wilcox [67] que essa relação cumpre todas as propriedades do produto escalar.

Esta maneira de escrever a fórmula de Kubo, usando os operadores de Liouville tem duas vantagens. Uma delas é que os operadores na representação de Heisenberg podem ser escritos na forma:

$$A(t) = e^{-iHt} A e^{iHt} = e^{iLt} A \quad (3.17)$$

o que permite uma forma mais compacta na expansão de teoria de perturbações no cálculo da susceptibilidade [68,69]. A outra vantagem, que é a mais importante, é o fato de a susceptibilidade poder ser expressa como resolvente (ou função de Green), como na equação (3.13) [68,69].

O significado físico do operador de Liouville aparece mais claramente se olhamos para os seus "autovalores" e "autovetores". Estes podem ser determinados facilmente em função dos autovalores e autovetores do hamiltoniano do sistema,  $H$ . Se por exemplo temos que  $H|i\rangle = E_i|i\rangle$  e  $H|j\rangle = E_j|j\rangle$ , os operadores de transição  $|i\rangle\langle j|$  são interpretados como os auto-vetores de  $L$ :

$$L| |i\rangle\langle j| \rangle = \frac{1}{\hbar} | [ H|i\rangle\langle j| - |i\rangle\langle j|H ] \rangle = \omega_{ij} | |i\rangle\langle j| \rangle \quad (3.18)$$

e os autovalores de  $L$  são as possíveis frequências de ressonância

do sistema ( $\omega_{ij} = E_i - E_j$ ). Isto faz com que este tipo de formalismo seja especialmente útil na análise de linhas espectrais, como é o presente caso, já que dá uma informação direta sobre a composição do espectro.

### 3.1.d MÉTODO DE PROJETORES.

Um dos pontos importantes no método de Mori [65] é que usando projetores, o sistema pode ser separado em partes com diferente escala de tempo de relaxação

Usando a definição de Mori, um operador  $P$ , que projeta um vetor arbitrário  $B$  em  $A$ , pode ser escrito como:

$$PB = (B,A) (A,A)^{-1} A \quad (3.19)$$

onde  $(B,A) (A,A)^{-1}$  é a componente de  $B$  no vetor  $A$ .

O operador

$$Q = 1 - P \quad (3.20)$$

também é um operador de projecção. Quando este operador age num vetor arbitrário  $B$  se obtém:

$$QB = B - (B,A) (A,A)^{-1} A \quad (3.21)$$

que é ortogonal a  $A$ , isto é  $(QA,A) = 0$ . O operador  $Q$  projeta num subespaço do espaço de Liouville que é ortogonal a  $A$ . Assim, um operador  $A$  no espaço de Liouville pode ser escrito como:

$$A = PA + (1 - P) A = PA + QA \quad (3.22)$$

sendo PA e QA duas projecções ortogonais nesse espaço.

O cálculo da susceptibilidade pode ser simplificado consideravelmente se um conjunto de propriedades (dependentes do tempo) do nosso sistema é mais lento que as restantes. Fazendo uso da equação (3.22) podemos separar o sistema em duas partes, uma que representa a projecção no subespaço de Liouville que contém todas as variáveis lentas do sistema e outra que representa a projecção no subespaço complementar, que por definição contém todas as variáveis rápidas.

No presente sistema, composto de elétrons de condução, momentos localizados e a rede, as variáveis rápidas são associadas à rede, a qual relaxa muito rapidamente (o que lhe permite estar sempre em equilíbrio térmico) e pode ser considerada como um banho térmico. O banho térmico pode ser projetado no subespaço complementar e a sua interação com o resto do sistema é introduzida posteriormente em forma fenomenológica, através do tempo de relaxação elétron de condução-rede. As variáveis lentas são associadas ao momento localizado e aos elétrons de condução, já que sua relaxação é mais lenta. Podemos construir o conjunto de variáveis lentas ( $A = \alpha_1, \alpha_2, \dots$ ) a partir da componente transversal da magnetização dos elétrons de condução ( $s^+$ ) e dos operadores de transição entre os níveis de campo cristalino ( $\mathcal{M}$ ), que são construídos da seguinte maneira:

$$s^+ = \sum_{M, M'} \sum_n |M_n\rangle \langle M_n| s^+ |M'_n\rangle \langle M'_n|$$

$$\begin{aligned}
&= \sum_{M, M'} C_M \delta_{M, M'+1} \sum_n |M_n\rangle \langle M_n'| \\
&= \sum_M C_M \sum_n |M+1_n\rangle \langle M_n| \\
&= \sum_M \mathcal{M} \tag{3.23}
\end{aligned}$$

neste caso,  $\mathcal{M}$  é um operador de transição entre os níveis  $M$  e  $M+1$ .

Como no espaço de Liouville os operadores são considerados como vetores, usando os operadores  $s^+$  e  $\mathcal{M}$  podemos definir vetores  $|\alpha\rangle$  que são escritos como :

$$|\alpha\rangle = \begin{cases} |s\rangle = |s^+\rangle \\ |\mathcal{M}\rangle = \sqrt{C_M} \left| \sum_n |M+1_n\rangle \langle M_n| \right| \end{cases} \tag{3.24a}$$

onde

$$C_M = S(S+1) - M(M+1) \quad ; \quad M = -S, \dots, S-1 \tag{3.24b}$$

A partir de  $|\alpha\rangle$  e usando a equação (3.19), podemos construir operadores de projecção  $P$ , que permitem separar a parte rápida da parte lenta do sistema.

A parte importante da susceptibilidade dinâmica transversal (isto é, a parte associada as variáveis lentas) é, de acordo com (3.13), a projecção de:

$$G(z) = \frac{1}{L + \omega - i\eta} = \frac{1}{L - z} \tag{3.25}$$

que é dada por:

$$\mathcal{G}(z) = P \frac{1}{L - z} P \tag{3.26}$$

Se usamos duas vezes a identidade:

$$\frac{1}{(A - B)} = \frac{1}{A} + \frac{1}{A} \frac{B}{(A - B)} \quad (3.27)$$

e supomos que  $A=L$  e  $B=z$ , usando as propriedades dos projetores [70]  $\mathcal{G}(z)$  pode ser expressa como:

$$\left\{ \omega + PLP + iM(\omega) \right\} \mathcal{G}(z) = P \quad (3.28a)$$

onde:

$$M(\omega) = iPLQ \frac{1}{QLQ + \omega - i\eta} QLP \quad (3.28b)$$

Se substituimos  $\mathcal{G}(z)$  na equação da susceptibilidade (equação (3.13)) obtemos a projeção da susceptibilidade no subespaço das variáveis lentas. Usando a expressão (3.26) para  $\mathcal{G}(z)$ , os elementos de matriz da susceptibilidade magnética transversal podem ser expressos como:

$$\chi(\omega) = \chi(0) - g^2 \beta \omega \sum_{\alpha\alpha'} e_{\alpha} P_{\alpha\alpha'} \Omega_{\alpha'\alpha}^{-1}(\omega) e_{\alpha'} \quad (3.29a)$$

$$e_{\alpha} = 1 \quad ; \quad P_{\alpha\alpha'} = (\alpha|\alpha') \quad (3.29b)$$

$$L_{\alpha\alpha'} = (\alpha|L|\alpha') \quad (3.29c)$$

$$M_{\alpha\alpha'} = (\alpha|M|\alpha') \quad (3.29d)$$

$$\Omega_{\alpha\alpha'}(\omega) = \omega \delta_{\alpha\alpha'} + \sum_{\alpha''} P_{\alpha\alpha''}^{-1} \left\{ L_{\alpha''\alpha'} + iM_{\alpha''\alpha'}(\omega) \right\} \quad (3.29e)$$

Normalmente a matriz  $M$  é chamada de matriz de relaxação ou de autoenergia ou função memória,  $\Omega$  é a matriz de transição e  $\Omega^{-1}$  é a inversa de  $\Omega$ , definida através da relação:

$$\sum_{\alpha'} \Omega_{\alpha\alpha'}^{-1} \Omega_{\alpha'\alpha''} = \delta_{\alpha\alpha''} \quad (3.30)$$

### 3.1.e TEORIA DE PERTURBAÇÕES.

A matriz de transição definida em (3.29e) pode ser calculada usando teoria de perturbações (TP) se supomos que o hamiltoniano  $H$  pode ser separado em:

$$H = H_0 + H_1 \quad (3.31)$$

onde  $H_1$  é a perturbação, que corresponde a:

$$H_1 = H_{cc} + H_{sd} + H_{sL} \quad (3.32)$$

Usando a definição (3.15) do produto escalar e as propriedades dos projetores [70] é possível encontrar expressões para cada um dos termos da matriz de transição os quais são calculados na ordem mais baixa não nula de teoria de perturbações (TP).

$P_{\alpha\alpha'}$  pode ser calculado à ordem zero de TP obtendo-se:

$$P_{\alpha\alpha'} = \frac{2 \langle S^+ \rangle_0}{\beta \omega_0} P_{\alpha} \delta_{\alpha\alpha'} \quad (3.33a)$$

$$P_s = \frac{\langle S^z \rangle_0}{\langle S^z \rangle_0} \quad ; \quad P_M = \frac{C_M e^{M/\beta\omega_0}}{\sum_{M'} C_{M'} e^{M'/\beta\omega_0}} \quad (3.33b)$$

onde o sub índice "0" em  $\langle \rangle_0$  significa que o cálculo é feito a ordem zero de TP,  $g^2 u_B \langle S^z \rangle_0$  é a susceptibilidade de Pauli e  $\langle S \rangle_0$  é a função de Brillouin para spin S, que no caso de se ter  $\beta\omega_0 \ll 1$ , converge à susceptibilidade de Curie.

A susceptibilidade estática pode ser escrita usando-se as equações (3.33) como:

$$\chi(\theta) = g^2 u_B \beta \sum_{\alpha\alpha'} P_{\alpha\alpha'} = 2g^2 u_B \frac{\langle S^z \rangle_0}{\beta\omega_0} \quad (3.34)$$

introduzindo as equações (3.33) e (3.34) em (3.29) podemos reescrever a susceptibilidade dinâmica como:

$$\chi(\omega) = 2g^2 \frac{\langle S^z \rangle_0}{\beta\omega_0} \left\{ 1 + P_s - \tilde{\chi}(\omega) \right\} \quad (3.35a)$$

onde:

$$\tilde{\chi}(\omega) = \sum_{\alpha\alpha'} P_{\alpha\alpha'} \Omega_{\alpha\alpha'}^{-1}(\omega) e_{\alpha\alpha'} \quad ; \quad \alpha, \alpha' = s, -S, \dots, S-1 \quad (3.35b)$$

O valor de  $L_{\alpha\alpha'}$ , calculado a primeira ordem de TP é:

$$\begin{aligned} L_{ss} &= -\left[ \omega_0 + \frac{\Delta g}{P_s} \right] P_{ss} \quad ; \quad L_{sM'} = \frac{\Delta g}{P_s} P_{M'} P_{ss} \\ L_{Ms} &= \Delta g P_{MM'} \quad ; \quad L_{MM'} = -(\omega_M + \Delta g) P_{MM'} \delta_{MM'} \end{aligned} \quad (3.36)$$

onde  $\omega_M$  representa as frequências de ressonância associada as

transições entre os níveis de energia de campo cristalino, as quais podem ser expressas como:

$$\omega_M = \epsilon_M - \epsilon_{M+1} \quad (3.37)$$

$\Delta g$ , representa o "Knight shift" ou deslocamento de  $g$  do momento localizado devido a interação de troca com os elétrons de condução (que vimos na seção 2.1) e  $(\Delta g/p_*)$  o "Day shift" que é o deslocamento no valor de  $g$  dos elétrons de condução devido a interação de troca com os momentos localizados; estes valores são dados respectivamente por:

$$\Delta g = \frac{2J_{sf}}{N} \langle S^z \rangle_0 \quad \text{e} \quad \frac{\Delta g}{p_*} = \frac{2J_{sf}}{N} \langle S^z \rangle_0 \quad (3.38)$$

O cálculo à segunda ordem de teoria de perturbações fornece as seguintes expressões para a matriz de relaxação:

$$-iM_{ss}^{sf} = \frac{P_{ss}}{p_*} \gamma_{fs} \quad (3.39a)$$

$$iM_{sM'}^{sf} = P_{ss} \frac{P_{M'}}{p_*} (Y_{M'} - \Delta g) \quad (3.39b)$$

$$iM_{Ms}^{sf} = P_{MM} (Y_M - \Delta g) \quad (3.39c)$$

$$iM_{MM'}^{sf} = P_{MM} \left\{ (U_M - \Delta g) \delta_{MM'} - W_M \delta_{M,M'+1} - V_M \delta_{M,M'-1} \right\} \quad (3.39d)$$

$U_M$ ,  $W_M$ ,  $Y_M$  e  $V_M$  são definidos como:

$$Y_M = \Delta g + i \frac{b_K}{2} \left\{ 1 + \beta \omega_0 \left[ M + \frac{1}{1 - e^{-\beta \omega_0}} \right] \right\} \quad (3.40a)$$

$$U_M = \Delta g + i \frac{b_K}{2} \left\{ 1 + \frac{\beta \omega_0}{1 - e^{-\beta \omega_0}} \left[ (C_M - M - 1) + (C_M + M) e^{-\beta \omega_0} \right] \right\} \quad (3.40b)$$

$$V_M = i \frac{b_K}{2} \left[ \frac{1}{1 - e^{-\beta \omega_0}} \right] C_{M+1} \quad (3.40c)$$

$$W_M = i \frac{b_K}{2} \left[ \frac{1}{e^{\beta \omega_0} - 1} \right] C_{M-1} \quad (3.40d)$$

onde  $b_K$  é o parâmetro de relaxação de Korringa.

Introduzindo as equações (3.36) e (3.39) em (3.29e) os elementos da matriz de transição:

$$\Omega = \begin{pmatrix} \Omega_{ee} & \Omega_{eM'} \\ \Omega_{Me} & \Omega_{MM'} \end{pmatrix} \quad (3.41)$$

são dados por:

$$\Omega_{ee} = \omega - \omega_0 - \gamma_{eL} - \frac{\Delta g + \gamma_{fs}}{P_e} \quad (3.42a)$$

$$\Omega_{eM'} = \frac{P_{M'}}{P_e} Y_{M'} \quad (3.42b)$$

$$\Omega_{Me} = Y_M \quad (3.42c)$$

$$\Omega_{MM'} = (\omega - \omega_M - U_M) \delta_{MM'} + W_M \delta_{M,M'+1} + V_M \delta_{M,M'-1} \quad (3.42d)$$

onde  $-\gamma_{eL}$  corresponde a taxa de relaxação dos elétrons de

condução para a rede, devido a  $H_{eL}$  (a qual foi introduzida fenomenologicamente em  $\Omega_{ee}$ ), e  $-i\gamma_{fs} = b_K T$  é a taxa de relaxação de Korringa.

Introduzindo as equações (3.42) na expressão (3.35) se obtém a susceptibilidade dinâmica.

### 3.1.f APROXIMAÇÃO PARA LIGAS DILUÍDAS

Em ligas diluídas geralmente os experimentos são feitos a concentrações tais que a susceptibilidade magnética estática dos elétrons de condução é muito menor que a susceptibilidade dos momentos localizados, ou seja:

$$p_e \ll 1 \quad (3.43)$$

Isto, mais o fato de que a largura de linha dos elétrons de condução é muito maior que a largura de linha dos momentos localizados implica que a contribuição dos elétrons de condução à susceptibilidade magnética é muito pequena.

Para o sistema em consideração a ordem da matriz  $\Omega$  pode ser reduzida de  $2S+1$  para  $2S$  (quando desprezada a contribuição dos elétrons de condução ao espectro de ressonância), usando a condição que  $p_e \ll 1$ . Como  $\chi(\omega)$ , definida em (3.35), é um elemento de matriz, invariante diante de transformações lineares, podemos definir uma transformação  $T$  que diagonaliza  $\Omega$  (por blocos) e deixa invariante o seu determinante. Essa transformação é definida como:

$$T = \begin{bmatrix} 1 & -\Omega_{ss}^{-1} \Omega_{sM'} \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (3.44a)$$

$$T' = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ -\Omega_{Ms} \Omega_{ss}^{-1} & 1 \end{bmatrix} \quad (3.44b)$$

com o que obtemos:

$$\hat{\Omega} = T' \Omega T = \begin{bmatrix} \Omega_{ss} & 0 \\ 0 & [\Omega_{MM'} - \Omega_{Ms} \Omega_{ss}^{-1} \Omega_{sM'}] \end{bmatrix} \quad (3.45)$$

Como a contribuição de  $\Omega_{ss}$ , que corresponde a parte de elétrons de condução, é desprezível ficamos apenas com:

$$\begin{aligned} \hat{\Omega}_{MM'} &= \sum_{\alpha\alpha'} T'_{M\alpha} \Omega_{\alpha\alpha'} T_{\alpha'M} = \Omega_{MM'} - \Omega_{Ms} \Omega_{ss}^{-1} \Omega_{sM'} \\ &= \Omega_{MM'} + \frac{\gamma_M \gamma_{M'} P_{M'}}{\Delta g + (1+\xi) \gamma_{f_0}} \end{aligned} \quad (3.46)$$

onde  $\xi$  é dado por

$$\xi = \frac{\gamma_{sL}}{(1/P_0) \gamma_{f_0}} \quad (3.47)$$

sendo que  $-i\gamma_{f_0} / P_0$  representa a taxa de relaxação dos elétrons de condução para o momento localizado.

Por outro lado  $e_\alpha$  e  $P_\alpha$  na equação (3.35b) são transformados como :

$$\hat{e}_{\alpha} = \sum_{\alpha'} T_{\alpha\alpha'} e_{\alpha'} \rightarrow \hat{e}_{\bullet} = \frac{P_{\bullet} \gamma_{\bullet L}}{\Delta g + \gamma_{f_{\bullet}} + P_{\bullet} \gamma_{\bullet L}}; \quad \hat{e}_{M} = e_{M} = 1 \quad (3.48a)$$

$$\hat{p}_{\alpha} = \sum_{\alpha'} P_{\alpha\alpha'} T_{\alpha\alpha'} \rightarrow \hat{p}_{\bullet} = p_{\bullet}; \quad \hat{p} = p_M \left[ 1 + \frac{P_{\bullet} \gamma_M}{\Delta g + \gamma_{f_{\bullet}} + P_{\bullet} \gamma_{\bullet L}} \right] \quad (3.48b)$$

Podemos assim escrever a susceptibilidade como:

$$\chi(\omega) = \chi(0) \left\{ 1 + \omega \sum_{MM'} P_M \hat{\Omega}_{MM'}^{-1} e_{M'} \right\} \quad (3.49)$$

### 3.1.9 MATRIZ DE TRANSIÇÃO

No cálculo da matriz de transição para o  $CePd_{\bullet}Gd$ , devemos levar em consideração duas características importantes desse sistema:

a) a taxa de relaxação de Korringa do  $Gd_xCe_{1-x}Pd_{\bullet}$  policristalino à altas temperaturas ( $T > 75$  K) é independente da concentração ( $x$ ), dentro do erro experimental [12]. À baixas temperaturas ( $T \leq 75$  K) existe uma fraca dependência em  $x$  no alargamento térmico, mas esta dependência é atribuída por Gambke e outros [12] à interação spin-spin entre íons de Gd. Como vimos na seção 2.1c, a não dependência da taxa de relaxação de Korringa com a concentração significa que o sistema é não engarrafado ou que o tempo de relaxação dos elétrons de condução para o momento localizado é

muito maior que o tempo de relaxação dos elétrons de condução para a rede. De acordo com os resultados obtidos por Gambke e outros [12], o  $CePd_9:Gd$  apresenta as características de um sistema não engarrafado, e coincide com os resultados experimentais obtidos por Heinrich e Meyer [10] que afirmam que pequenas concentrações de íons que apresentam flutuação interconfiguracional, como é o caso do Ce, são suficientes para destruir o regime engarrafado. Na matriz de transição o regime não engarrafado acontece no limite em que  $\gamma_{eL} \gg \gamma_{ef} = \gamma_{fe}/P_e$ , isto equivale a ter  $\xi \gg 1$  na equação (3.46). Neste limite  $\hat{\Omega}_{MM'} \simeq \Omega_{MM'}$ .

b) Se consideramos que para as temperaturas nas quais é feito o experimento é satisfeita a relação  $\hbar\omega_0 \ll kT$ , teremos que  $\Omega_{MM'}$ , definida em (3.42d), pode ser escrita em função do campo magnético como:

$$\Omega_{MM'} = (H_0 - H - H_M) \delta_{MM'} - i\Delta H_{res} \delta_{MM'} - \frac{i}{2} b_K T C_{M'} \left[ 2\delta_{MM'} - \delta_{M, M'+1} - \delta_{M, M'-1} \right] \quad (3.50)$$

onde  $H_0 = \hbar\omega_0/g\mu_B$  é o campo central,  $H$  é o campo magnético externo variável,  $H_M = \hbar\omega_M/g\mu_B$  representa os campos de ressonância das linhas de estrutura fina e  $\Delta H_{res}$ , representa a largura de linha residual que é independente da temperatura.

Na equação (3.50) podemos ver que a matriz de transição corresponde a uma matriz tridiagonal na qual seus elementos são rotulados pelas frequências de ressonância de cada transição. Esta rotulação é consequência do uso do operador de Liouville, como

exemplificado na equação (3.18). No caso do Gd que possui spin  $S=7/2$ , a dimensão da matriz de transição é  $2S=7$ .

Os elementos da diagonal da matriz de transição representam as diferentes linhas de estrutura fina que correspondem às transições entre níveis com  $\Delta M = \pm 1$ , sendo que a parte real representa a frequência de ressonância de uma dada transição, por exemplo entre os níveis  $M$  e  $M+1$ , e a parte imaginária representa a taxa de relaxação dos momentos localizados para os elétrons de condução (ou taxa de relaxação de Korringa). Os elementos não diagonais da matriz de transição representam a taxa de flutuação entre as diferentes linhas de estrutura fina.

Como a interação de troca conserva o spin total ( $[H_{\text{ex}}, S]=0$ ), a lei do balanço detalhado deve ser satisfeita, ou seja, se o momento localizado transfere magnetização desde uma dada linha de estrutura fina para os elétrons de condução, ele deve receber a magnetização de volta desde as linhas adjacentes. Esta condição é representada na matriz de transição através de  $\text{Im} \sum_M \Omega_{MM} = 0$ , como a parte imaginária da matriz de transição representa as taxas de relaxação, que são proporcionais as probabilidades de transição, esta condição significa que a probabilidade de transição para outras linhas de estrutura fina (representada pelos elementos diagonais) deve ser igual a soma das probabilidades de transição para essa linha de estrutura fina desde outras (representadas pelos elementos não diagonais).

Quando as taxas de flutuação entre as diferentes linhas de estrutura fina (elementos não diagonais) são pequenas comparadas com a parte real da matriz de transição, isto é :

$$\frac{b_K T}{2} C_M \ll [ H_0 - H - H_M ] \quad (3.51)$$

podemos desprezar os elementos não diagonais da matriz de transição, e a susceptibilidade dinâmica, dada pela equação (3.49), se reduz a:

$$\chi(\omega) = \chi(0) \left\{ 1 - \omega \sum_{M=1}^{2S-1} \frac{P_M}{[ (H_0 - H - H_M) - i(\Delta H_{res} + C_M b_K T) ]} \right\} \quad (3.52)$$

Esta equação representa 2S = 7 linhas bem resolvidas, que possuem intensidades relativas:

$$P_M = \frac{C_M e^{M\beta\omega_0}}{\sum_{M'} C_{M'} e^{M'\beta\omega_0}} \quad (3.53)$$

com frequências de ressonância e larguras de linha dadas respectivamente por:

$$(H_0 - H_M) \quad e \quad (\Delta H_{res} + C_M b_K T) \quad (3.54)$$

Esta situação é tipicamente representada pelo espectro do Gd monocristalino à T = 3.5 K, mostrado na figura (1.2).

Por ser o mecanismo de flutuação entre diferentes linhas originado no processo de relaxação de Korringa, teremos taxas de flutuação pequenas à baixas temperaturas, e taxas de flutuação grandes à altas temperaturas. Na medida em que aumentamos a temperatura, aumenta a taxa de flutuação entre as diferentes linhas de estrutura fina e o espectro sofre estreitamento. Quando se cumpre a condição:

$$\frac{b k T}{2} C_M \gg \left[ H_0 - H - H_M \right] \quad (3.55)$$

os elementos não diagonais da matriz de transição são importantes e espectro colapsa numa única linha, como na figura 1.2 à 77 K. Nesse caso, a expressão da susceptibilidade é complicada.

Notemos que na matriz de transição, a taxa de flutuação é diferente para cada linha, ou de maneira equivalente a taxa de relaxação de Korringa é diferente para cada linha. Como apontado por Barnes [33,71], à baixas temperaturas a taxa de relaxação de Korringa depende do estado de spin, em contraste com o comportamento à altas temperaturas que é independente do spin. Isto acontece pelo fato que a baixas temperaturas, onde a taxa de flutuação é pequena, o sistema é anisotrópico e grupos de spins veêm campos locais diferentes e temos linhas de estrutura fina bem resolvidas. Nesse caso, cada grupo de spins terá uma taxa de relaxação de acordo com o seu estado de spin. A altas temperaturas, quando a taxa de flutuação é grande, o campo local visto pelos spins correponde a média dos campos locais que é igual para todos os spins (visto de outra maneira, a rápida flutuação faz que a magnetização praticamente não precesse (num sistema de coordenadas rotatorio) e a situação é equivalente a não ter campo magnético, caso no qual o sistema é isotrópico). Foi mostrado por Barnes [71] que a taxa de relaxação é estritamente independente do spin para  $kT \gg S g_{\mu_B} H_0$ , onde  $S g_{\mu_B} H_0$  representa a maior energia Zeeman do sistema.

### 3.1.h CÁLCULO DOS ESPECTROS DE $CePd_9:Gd$ MONOCRISTALINO

Como vimos na fórmula (3.12), para obter o espectro de absorção é necessário calcular a susceptibilidade, a qual é dada pela equação (3.35), com  $\Omega$  dada por (3.50). Os campos de ressonância são obtidos diagonalizando o hamiltoniano do Gd, que num cristal de simetria cúbica pode ser descrito pelo hamiltoniano de spin definido na equação (3.8) como:

$$H_f = u_B g \vec{H} \cdot \vec{S} + H_{cc} \quad (3.56)$$

O potencial cristalino cúbico, como vimos na seção 2.3, pode ser escrito como:

$$H_{cc} = W \left\{ x \frac{O_4}{F(4)} + (1 - |x|) \frac{O_6}{F(6)} \right\} \quad (3.57)$$

onde  $W$  e  $x$  são os parâmetros de campo cristalino e  $O_4$  e  $O_6$  operadores de spin de quarta e sexta ordem, todos definidos na seção 2.4.

No Gd, o campo cristalino pode ser escrito numa boa aproximação em função do termo de quarta ordem, o que equivale a supor  $x \approx 1$ . Se escrevemos  $Wx = B_4$  e  $\vec{H} = H_0 \hat{z}$ , podemos escrever a energia do sistema como:

$$E_M = g u_B H_0 M + B_4 (1 - 5\phi) O_4(M) \quad (3.58)$$

sendo  $O_4(M)$  os elementos de matriz do operador de spin  $O_4$  e  $\phi$  é definida como:

$$\phi = \sin^2\theta \cos^2\theta + \sin^4\theta \sin^2\varphi \cos^2\varphi \quad (3.59)$$

sendo  $\theta$  e  $\varphi$  os ângulos polares do campo aplicado  $H_0$ , em relação aos eixos do cristal. Na figura 3.3 temos representado os níveis de energia do Gd para uma direção arbitrária de campo magnético e as transições possíveis entre esses níveis.

A partir de  $E_M$ , podemos calcular os sete campos de ressonância do Gd associados as transições entre níveis com  $\Delta M = \pm 1$ :

$$H(\pm 7/2 \leftrightarrow \pm 5/2) = H_0 \mp 20(1 - 5\phi) B_4 \quad (3.60a)$$

$$H(\pm 5/2 \leftrightarrow \pm 3/2) = H_0 \pm 10(1 - 5\phi) B_4 \quad (3.60b)$$

$$H(\pm 3/2 \leftrightarrow \pm 1/2) = H_0 \pm 12(1 - 5\phi) B_4 \quad (3.60c)$$

$$H(+1/2 \leftrightarrow -1/2) = H_0 \quad (3.60d)$$

A dependência angular de cada um dos campos de ressonância, para  $H_0$  e  $B_4$  arbitrário, é representada na figura 3.4.

Introduzindo na matriz de transição cada um dos campos de ressonância obtidos nas equações (3.60), temos os elementos necessários para calcular os espectros, já que  $b_K$ ,  $B_4$  e  $\Delta H_{res}$  são parâmetros obtidos do ajuste do espectro teórico com o experimental.

O parâmetro  $B_4$  pode ser obtido, numa boa aproximação, a partir do espectro experimental do Gd monocristalino a  $T=3.5$  K, o sinal de  $B_4$  é obtido a partir das intensidades relativas das

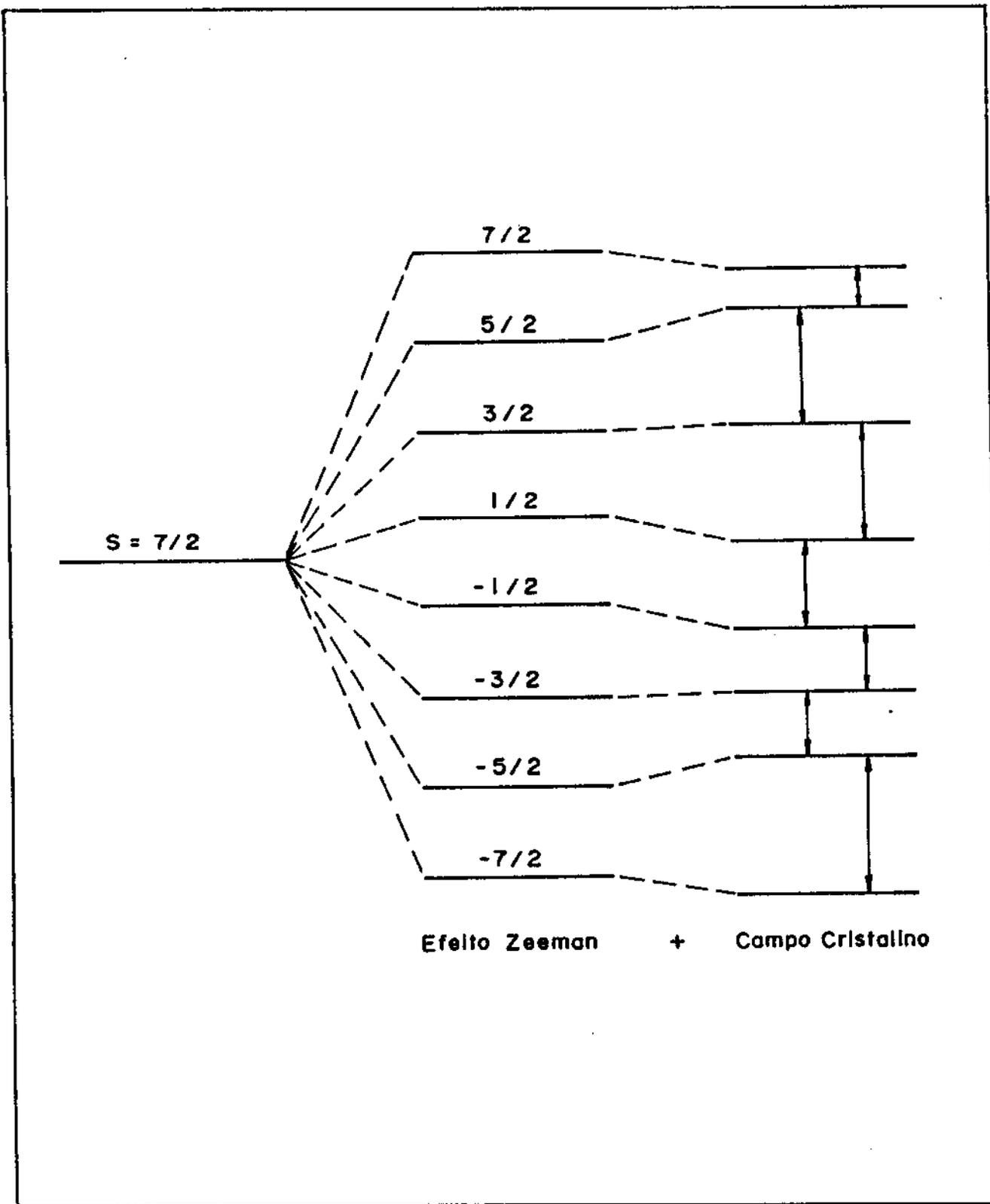


FIGURA 3.3: Níveis de energia Zeeman e de campo cristalino do Gd ( $S=7/2$ ) para uma direção arbitrária de campo magnético. As linhas de estrutura fina correspondem as linhas de absorção associadas as transições entre os níveis de campo cristalino com  $\Delta M = \pm 1$ .

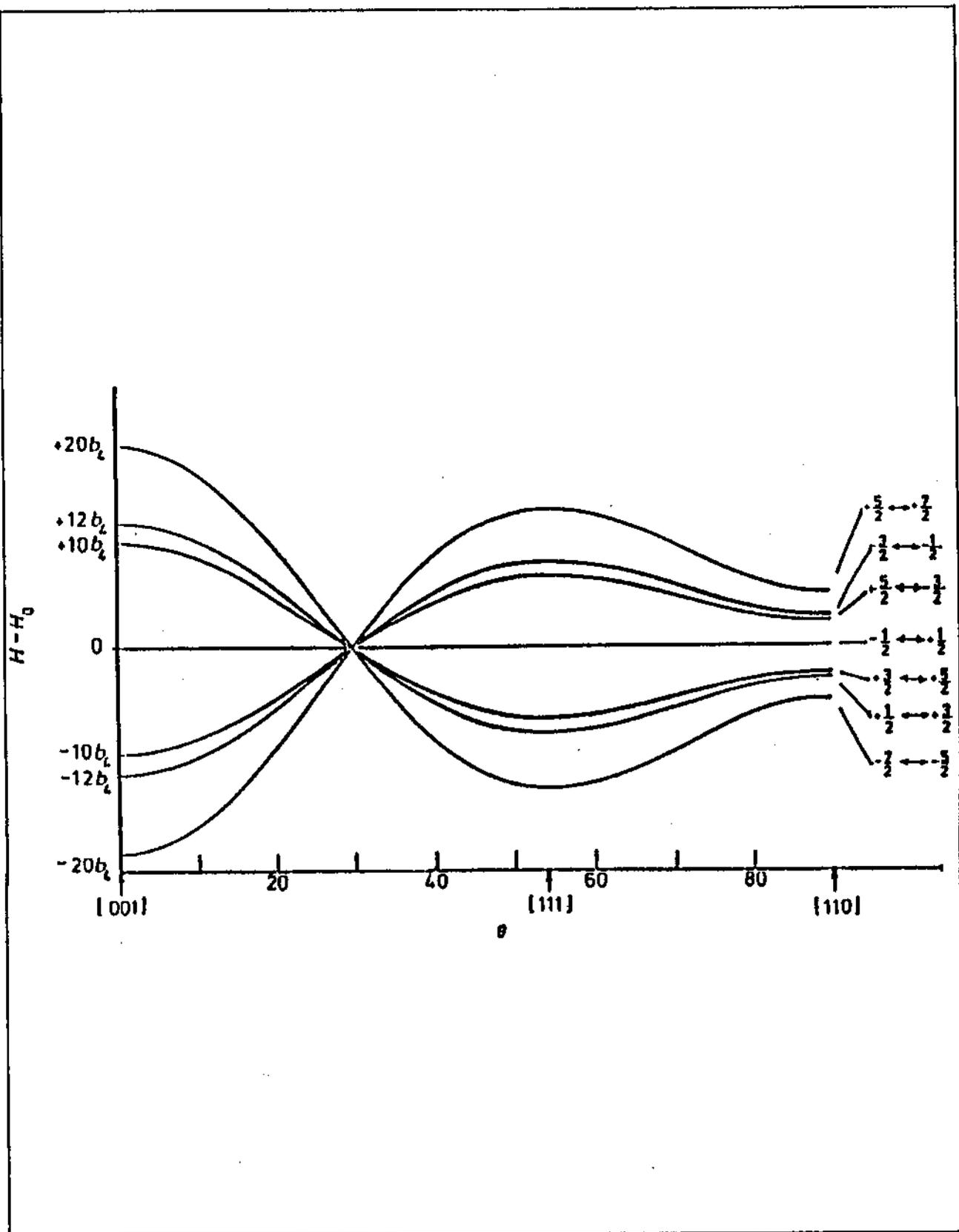


FIGURA 3.4: Dependência angular dos campos de ressonância do Gd ( $S=7/2$ ) para  $H_0$  e  $B_2$  arbitrários.

diferentes linhas de absorção, a largura residual e o parâmetro de Korringa são obtidos do comportamento térmico do espectro.

Do cálculo do espectro de  $\text{CePd}_9\text{:Gd}$  monocristalino obtemos que o conjunto de parâmetros que melhor descreve o experimento é:

$$\begin{aligned} B_4 &= 23 \text{ G} & \Delta H_{\text{res}} &= 55 \text{ G} \\ b_K &= 0.45 \text{ G/K} & & \end{aligned} \quad (3.61)$$

onde usamos a frequência de micro-ondas  $\nu_0 = \omega_0/2\pi = 9.3 \text{ GHz}$ .

A figura 3.5 mostra o espectro teórico da derivada da absorção em função do campo magnético para temperaturas  $T = 3.5, 20.2, 40$  e  $77 \text{ K}$ . O cálculo foi feito considerando o campo externo na direção  $\langle 111 \rangle$ , que é a direção usada no experimento.

O espectro teórico mostra o efeito de estreitamento esperado mais, podemos ver também que as intensidades das linhas a  $T=3.5 \text{ K}$  não são totalmente coincidentes com as do experimento; a  $T=20.2 \text{ K}$ , a linha correspondente a transição  $1/2 \leftrightarrow -1/2$  não aparece. Isto nos faz pensar num mecanismo adicional de relaxação.

### 3.1.1 INTERAÇÃO SPIN-SPIN ENTRE ÍONS DE Gd

A dependência da largura de linha com a concentração à baixas temperaturas ( $T \lesssim 75 \text{ K}$ ) em compostos de  $\text{Gd}_x\text{Ce}_{1-x}\text{Pd}_9$  [12] policristalino, embora fraca, sugere a existência de um mecanismo adicional de relaxação. Como apontado por Gambke e outros [12], este tipo de comportamento pode ser atribuído a interação spin-spin entre íons de Gd. O mesmo tipo de comportamento foi

DERIVADA DA ABSORÇÃO

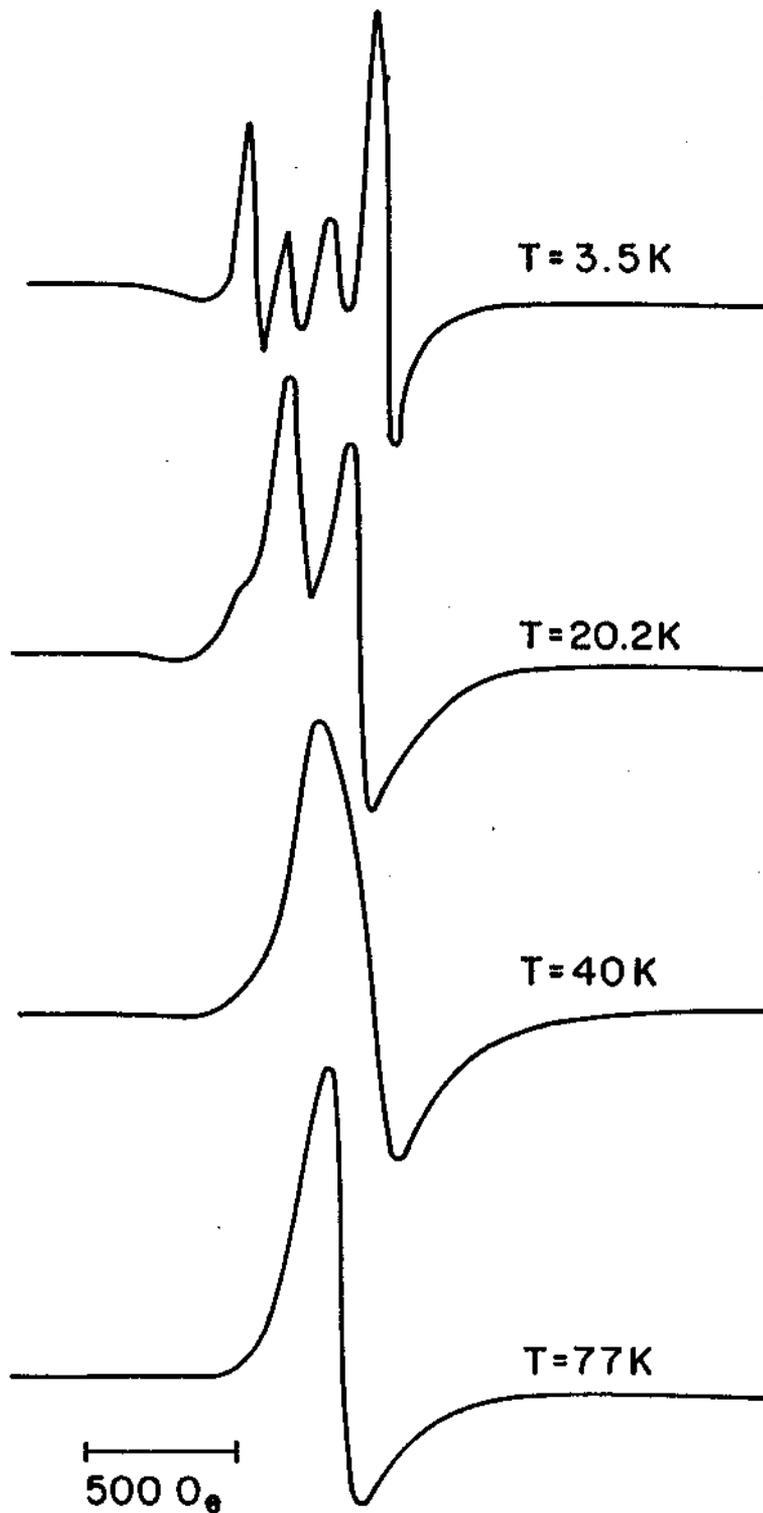


FIGURA 3.5: Espectro teórico da derivada da absorção em função do campo magnético do CePd<sub>9</sub>Gd monocristalino, com o campo magnético externo orientado na direção  $\langle 111 \rangle$ . Neste caso, tem-se levado em consideração exclusivamente o efeito de estreitamento devido a interação de troca entre elétrons de condução e momentos localizados.

encontrado em experimentos realizados em amostras monocristalinas de Pd:Gd [74,75], Au:Gd [76] e em LaSb:Gd [63] sendo também atribuído a interação spin-spin entre íons de Gd. A interação spin-spin de longo alcance entre íons de Gd pode ser introduzida em forma fenomenológica, de maneira análoga a proposta por Urban e outros [65] para o caso do LaSb:Gd.

Como vimos na seção anterior, a parte real da matriz de transição ( $\Omega = L + iM$ ) contém os campos de ressonância e a parte imaginária os efeitos de relaxação. Os efeitos da interação spin-spin na largura de linha podem ser introduzidos como um termo aditivo na parte imaginária da matriz de transição na forma:

$$\Omega_{MM'}^{*x} = \frac{1}{P_M} \left\{ iH_{\text{ex}} (1 - \delta_{MM'}) - i \delta H_{\text{ex}} \delta_{MM'} \right\} \quad (3.62)$$

onde  $H_{\text{ex}}$  é o parâmetro de troca no sentido da referência [77], isto é,  $H_{\text{ex}} = \sum_{jk} J_{jk} S_j S_k$  ( $S = \text{spin do Gd}$  e  $j, k = x, y, z$ ). Escrita desta maneira,  $\Omega_{MM'}^{*x}$  satisfaz dois princípios que são necessários:

- $P_M \text{Im} [\Omega_{MM'}^{*x}]$ , são elementos de uma matriz definida negativa o que garante uma absorção positiva de energia.
- Como o spin total comuta com o hamiltoniano de troca, significa que esta interação conserva o spin e deve-se satisfazer a relação  $\sum_{M'} \Omega_{MM'}^{*x} = 0$ . Isto significa que se desde uma linha de estrutura fina é transferida magnetização para os elétrons de condução ela deve receber essa magnetização de volta desde as restantes linhas de estrutura fina e a soma deve dar zero. Em outras palavras, deve-se cumprir a lei do balanço detalhado.

O espectro é formado por 7 linhas de estrutura fina. A

transferência de magnetização desde uma dada linha de estrutura fina para os elétrons de condução corresponde a parte diagonal de  $\text{Im } \Omega_{MM'}$  e a transferência de magnetização desde as restantes (2S - 1) = 6 linhas de estrutura fina para aquela representada na diagonal, está dada pelos elementos não diagonais. Isto justifica o fator 6 no elemento diagonal de  $\Omega_{MM'}^{*x}$ , já que a magnetização transferida desde uma dada linha de estrutura fina deve ser igual a recebida das 6 linhas restantes.

O cálculo usando um único parâmetro de troca ( $H_{\bullet x}$ ) consegue reproduzir melhor o espectro de baixa temperatura porém, a 20.2 K, que é a temperatura na qual a linha  $1/2 \leftrightarrow -1/2$  não aparecia na primeira simulação, o espectro de ressonância incluindo a interação spin-spin colapsa prematuramente.

Para resolver este problema podemos pensar da seguinte maneira: é pouco realista supor a existência de um único parâmetro de troca já que temos uma distribuição espacial aleatória de íons de Gd, portanto, é aceitável pensar numa distribuição de  $H_{\bullet x}$ . Para tal, supomos uma distribuição Lorentziana de  $H_{\bullet x}$  da forma:

$$H_{\bullet x} = \frac{\Gamma}{\left[ (H - H_0)^2 + \Gamma^2 \right]} \quad (3.63)$$

(esta forma é obtida do ajuste). O melhor ajuste do espectro é conseguido usando os valores de  $H_{\bullet x} = 120$  G e  $\Gamma = 1500$  G.

Na figura 3.6, podemos ver que neste caso as linhas do espectro teórico tem intensidades relativas que coincidem com as do espectro experimental e a estrutura fina é estreitada obtendo-se a 77 K uma única linha de largura coincidente com a

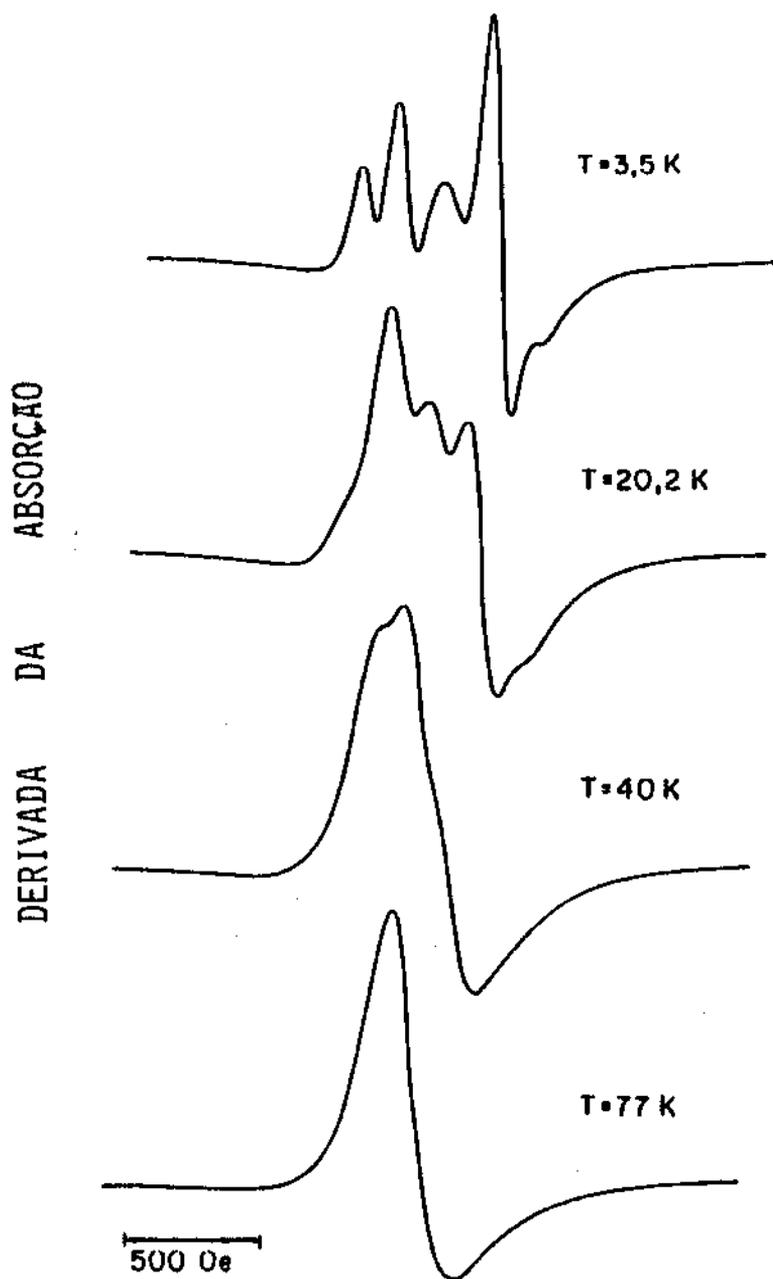


FIGURA 3.6: Espectro teórico da derivada da absorção em função do campo magnético do  $\text{CePd}_9\text{Gd}$  monocristalino, com o campo magnético externo orientado na direção  $\langle 111 \rangle$ . Neste caso, tem se levado em consideração a interação spin-spin entre íons de Gd [104].

experimental. Este espectro foi obtido sem ter que modificar os parâmetros de ajuste iniciais definidos em (3.61).

É importante notar que até 77 K o espectro foi calculado com um único valor do parâmetro de Korrington, ou seja, até 77 K a taxa de relaxação é linear com a temperatura. É importante notar também que a posição das linhas de ressonância, dada pela parte real da matriz de transição, não depende da temperatura e o estreitamento é devido exclusivamente ao efeito de relaxação.

A obtenção, pela primeira vez, do espectro teórico do  $CePd_9Gd$  monocristalino nos permitira calcular todos os espectros policristalinos e o comportamento térmico da sua largura de linha.

### 3.1.j CÁLCULO DOS ESPECTROS DE $CePd_9Gd$ POLICRISTALINO

O cálculo dos espectros de  $CePd_9Gd$  policristalino pode ser feito como uma superposição de espectros policristalinos com o campo magnético externo orientado aleatoriamente em todas as direções. Isto é possível se supomos a amostra policristalina como uma amostra ideal. Para uma amostra policristalina ideal, as direções dos microcristais que a compõem são aleatórias e têm todas a mesma probabilidade.

O cálculo de espectros policristalinos é um problema do ponto de vista computacional, já que devemos fazer a integração das contribuições dos micro-cristais em todas as direções  $\theta$  e  $\varphi$ , o qual envolve muito tempo de processamento. Para resolver este

problema é necessário usar alguns artifícios de cálculo, que facilitam enormemente este trabalho.

A princípio, o que temos é a susceptibilidade magnética que depende de  $\theta$  e  $\varphi$  através do campo de ressonância da equação (3.60). Uma alternativa é expressar a susceptibilidade em função de  $\phi$  ao invés de  $\theta$  e  $\varphi$ . Nesse caso, podemos calcular o espectro policristalino como uma superposição de espectros monocristalinos com diferentes valores de  $\phi$ . Como para cada valor de  $\phi$  teremos um número diferente de valores de  $\theta$  e  $\varphi$  que satisfazem esse valor da função, o que fazemos nesse caso, é calcular a distribuição normalizada de frequências de  $\phi$ , que chamaremos de  $W(\phi)$ , a qual nos permitirá saber com que probabilidade teremos um dado desdobramento de níveis de campo cristalino. Esta distribuição pode ser calculada através da integral:

$$W(\phi) = \frac{1}{4\pi} \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} \delta\left(\phi - (\sin^2\theta \cos^2\theta + \sin^4\theta \cos^2\varphi \sin^2\varphi)\right) \sin\theta \, d\theta d\varphi \quad (3.64)$$

que para cada valor de  $\phi$  fornece a frequência com que este valor se repete para diferentes valores de  $\theta$  e  $\varphi$  sobre uma esfera. Esta função é representada graficamente na figura 3.7.

Os espectros policristalinos são calculados como a superposição de espectros monocristalinos, em que cada direção tem um peso dado por  $W(\phi)$ , tal que:

$$P(\omega) = \sum_{\phi=0}^{\omega} P(\omega, \phi) W(\phi) \Delta\phi \quad (3.65)$$

onde  $P(\omega)$  representa a absorção total e  $P(\omega, \phi)$  a contribuição de

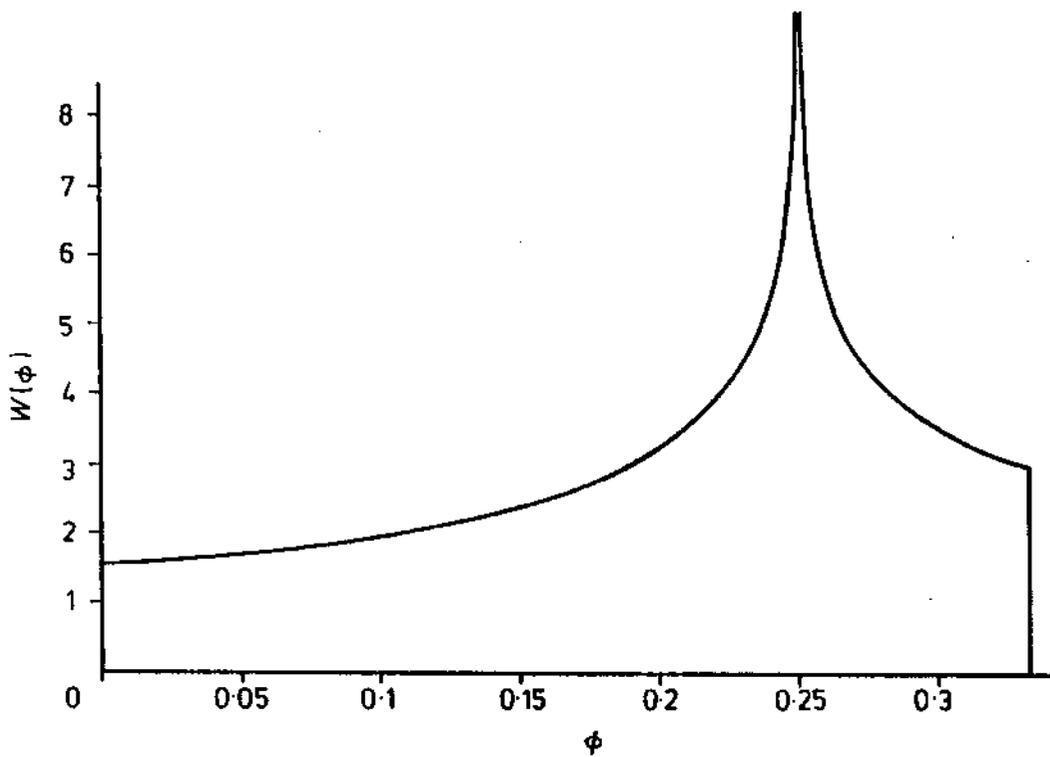


FIGURA 3.7: Distribuição de frequências  $W(\phi)$  em função de  $\phi$ .

cada direção. O valor de  $\phi$  varia entre 0 e 1/3 (que corresponde aos valores mínimo e máximo) e  $\Delta\phi$  é o intervalo entre valores de  $\phi$  sucessivos. Naturalmente o cálculo exato envolve a integração a respeito de  $\phi$  mas, considerando-se um número razoável de pontos, no caso 50, é possível fazer uma boa simulação do experimento (isto pode ser feito já que consideramos a probabilidade que cada valor de  $\phi$  tem). Calculando o espectro desta maneira, conseguimos diminuir o tempo de processamento de 10 horas para 1 minuto.

O primeiro espectro experimental que simulamos foi o do  $\text{CePd}_9\text{:Gd}$  policristalino, obtido experimentalmente por Gambke e outros [12] a  $T = 1.6$  K, o qual mostramos na figura 3.8a. Na figura 3.8b, podemos ver o espectro teórico calculado usando 50 valores de  $\phi$ . Esta simulação descreve muito bem o espectro experimental, tanto na sua estrutura central quanto na estrutura de satélites (ou linhas laterais de menor intensidade). Este é um resultado obtido pela primeira vez, e podemos dizer que a teoria consegue descrever o comportamento observado experimentalmente para o  $\text{CePd}_9\text{:Gd}$  policristalino a  $T = 1.6$  K.

Os parâmetros usados neste caso, são os seguintes:

$$B_4 = 23 \text{ G}$$

$$b_K = .45 \text{ G/K}$$

$$\Delta H_{\text{res}} = 30 \text{ G}$$

(3.66)

A estrutura de linhas formada pela superposição de espectros monocristalinos pode ser interpretada da seguinte maneira: podemos esperar que as maiores contribuições ao espectro ocorram quando  $W(\phi)$  atinge o seu valor máximo, isto é, para  $\phi = 1/4$ . Este valor

DÉRIVADA DA ABSORÇÃO

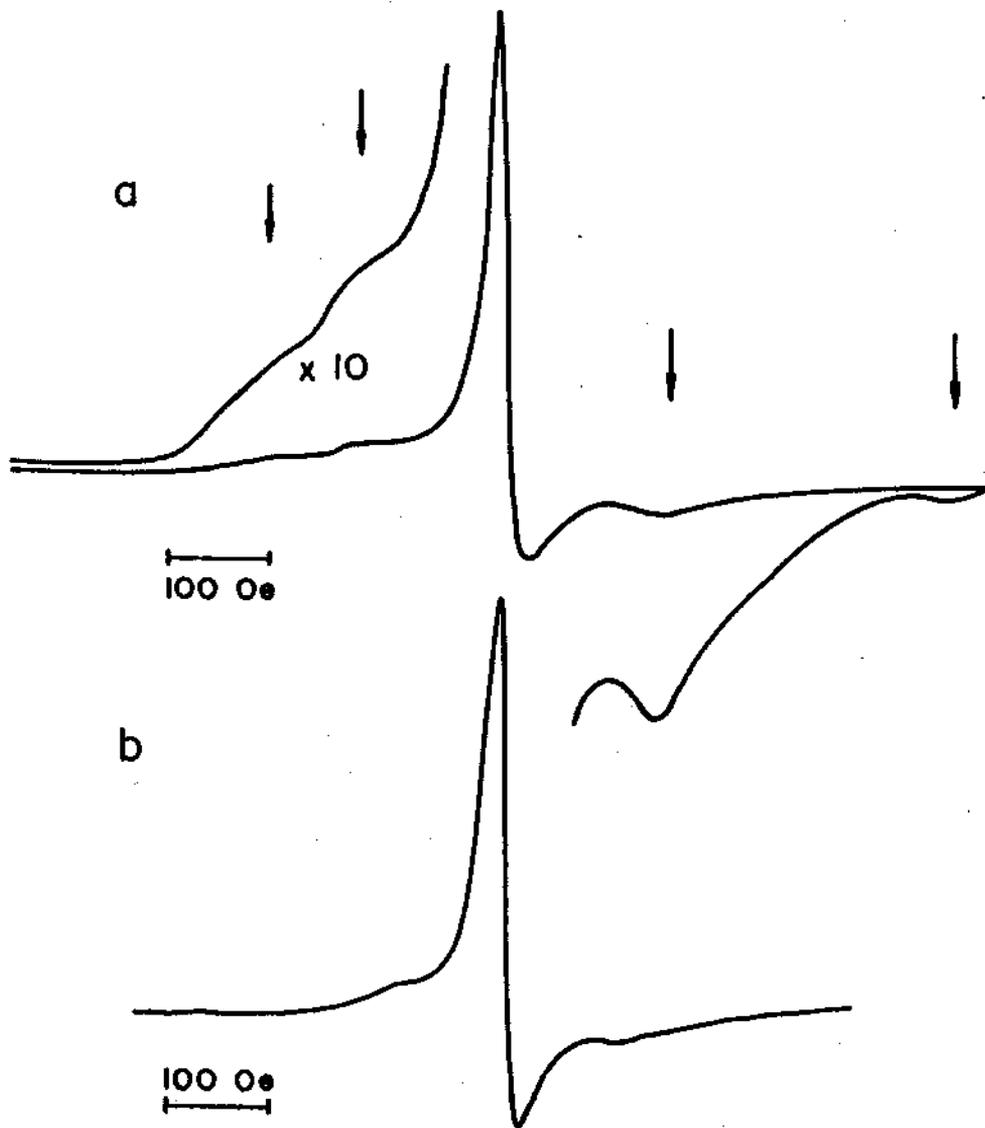


FIGURA 3.8: a) Espectro experimental do CePd<sub>9</sub>: policristalino a T = 1.6 K. A concentração de Gd é 270 ppm; b) Espectro teórico do CePd<sub>9</sub>:Gd policristalino a T = 1.6 K.

de  $\phi$  corresponde a direção  $\langle 110 \rangle$  onde os campos de ressonância, mostrados na figura 3.4, apresentam um desdobramento pequeno. Neste caso as linhas de estrutura fina contribuem principalmente ao alargamento da estrutura central (a qual contém a linha isotrópica  $1/2 \leftrightarrow -1/2$ ). Para  $\phi = 0$  e  $\phi = 1/3$  temos os maiores desdobramentos da estrutura fina; em particular para  $\phi = 0$ , que corresponde à direção  $\langle 001 \rangle$ , a contribuição à estrutura de satélites é pequena devido ao pequeno valor de  $W(\phi)$ . Para  $\phi = 1/3$ , que corresponde à direção  $\langle 111 \rangle$ , o valor de  $W(\phi)$  é aproximadamente o dobro que no caso anterior e representa a contribuição mais importante no caso de desdobramentos grandes. Esta contribuição é a responsável pela estrutura de satélites do espectro.

Comparando o espectro monocristalino (direção  $\langle 111 \rangle$ ) e o espectro policristalino, podemos notar que existe uma clara coincidência (dentro da largura de linha) entre as linhas de estrutura fina do primeiro e a estrutura de satélites do segundo. Esta identificação é bastante útil para a obtenção dos parâmetros de campo cristalino em sistemas nos quais é difícil conseguir amostras monocristalinas.

### 3.1.k LARGURA DE LINHA DO $\text{CePd}_9\text{:Gd}$ POLICRISTALINO

Como vimos na seção 2.2, o comportamento térmico da largura de linha de íons magnéticos (com estado fundamental S) diluídos em metais, normalmente é linear com a temperatura. Como mostramos anteriormente na figura 1.1, experimentos realizados em  $\text{CePd}_9\text{:Gd}$  policristalino mostram que este apresenta um alargamento térmico

não linear com a temperatura. Na introdução sugerimos que uma das causas da não linearidade da largura de linha podia ser o estreitamento da estrutura fina à baixas temperaturas ( $T \lesssim 80$  K). O comportamento térmico da largura de linha pode ser obtido do cálculo dos espectros de pó à várias temperaturas e o resultado obtido é apresentado na figura 3.9. Podemos ver que até aproximadamente 80 K, a largura de linha calculada consegue reproduzir muito bem a experimental. Nesta faixa de temperaturas o alargamento térmico é aproximadamente linear e menor que o alargamento térmico de Korringa. Isto é uma consequência do estreitamento da estrutura fina, ou seja, quando aumentamos a temperatura a estrutura de satélites some rapidamente devido ao aumento na largura de linha e o que fica é a estrutura central. Esta estrutura central corresponde à linha de estrutura fina  $1/2 \leftrightarrow -1/2$  mais as contribuições das linhas restantes provenientes da direção  $\langle 100 \rangle$  e vizinhas próximas. Quando é aumentada a temperatura, a estrutura fina estreita-se provocando um alargamento térmico menor que o esperado (que seria o alargamento térmico de Korringa). A  $T > 80$  K, o alargamento segue a relação de Korringa e é menor que o experimental. Os parâmetros usados neste caso são os definidos em (3.61)

Através da simulação do espectro fica clara a contribuição do estreitamento da estrutura fina ao comportamento térmico do espectro à baixas temperaturas. A altas temperaturas o modelo não consegue descrever o experimento. O alargamento térmico experimental a  $T > 80$  K corresponde a ter um parâmetro de Korringa  $b_K \cong 1.7$  G/K, o qual é bem maior que o obtido do ajuste à baixas

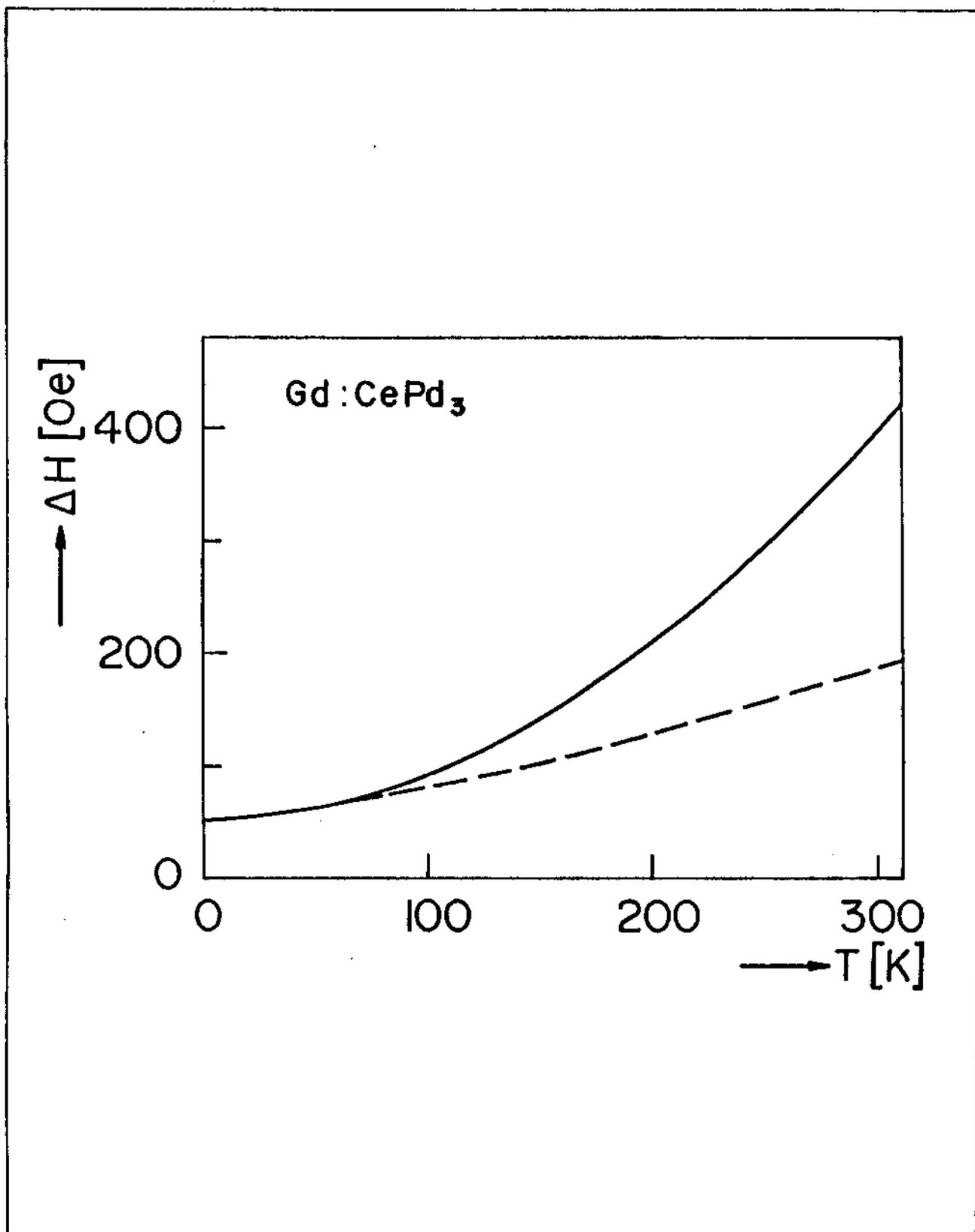


FIGURA 3.9: Comportamento térmico da largura de linha do  $\text{CePd}_3\text{:Gd}$  policristalino, obtido teoricamente. O cálculo inclui interação de troca entre momentos localizados e elétrons de condução e interação spin-spin entre íons de Gd.

temperaturas ( $T < 80 \text{ K}$ ), que como vimos é  $b_K = .45 \text{ G/K}$ . Isto faz com que seja necessário a inclusão de outros efeitos na relaxação.

### 3.2 EFEITOS DE VALÊNCIA INTERMEDIÁRIA NA LARGURA DE LINHA DO $CePd_9:Gd$ POLICRISTALINO

Como sugerimos na introdução, outra causa da redução no alargamento térmico do  $CePd_9:Gd$  a baixa temperatura pode ser o efeito de flutuação de valência do Ce. De fato, o  $CePd_9$  é um composto bastante conhecido que apresenta anomalias na constante de rede [78], susceptibilidade magnética [79,80,81], calor específico [82], resistividade [79,83], potência térmica [84], espectro de espalhamento inelástico de neutrons [81,86] e expansão térmica [87]. As anomalias encontradas nestas propriedades são características de sistemas que apresentam efeitos de flutuação interconfiguracional (FI) ou valência intermediária (VI) [1,2,43,44]. No caso específico do  $CePd_9:Gd$ , vários resultados experimentais sugerem que nesse caso também temos efeitos de valência intermediária.

O parâmetro de Korringa de íons magnéticos diluídos em matrizes metálicas que possuem a mesma estrutura cristalina apresentam parâmetros de Korringa semelhantes. A comparação entre os espectros de ressonância do Gd diluído em  $CePd_9$  com os de Gd diluído em matrizes isoestruturais que não apresentam efeitos de valência intermediária, como por exemplo  $MPd_9$  (onde  $M = Sc, Y, La, Lu$ ) [13,88], mostra que há diferenças no comportamento térmico da largura de linha. Enquanto o Gd diluído em  $MPd_9$ , apresenta uma largura de linha que aumenta linearmente com a temperatura [13,88], o valor do parâmetro de Korringa do Gd diluído em  $CePd_9$  apresenta uma diminuição no alargamento térmico à baixas

temperaturas ( $T < 80$  K), como vimos na figura 1.1 [11,12,13]. Quando comparamos o valor do Korringa do Gd em  $MPd_9$  com o do Gd diluído em  $CePd_9$ , a baixa temperatura, achamos que este último é aproximadamente três vezes menor que quando diluído em  $ScPd_9$  e  $YPd_9$  [13] e cinco vezes menor que quando diluído em  $LaPd_9$  [88].

Por outro lado, medidas do parâmetro de Korringa do Gd diluído em  $Ce_{1-x}Y_xPd_9$  [11] mostram que o seu comportamento muda quando é mudada a concentração de Ce. No caso em que  $x$  decresce de  $x \cong 1$  até  $x \cong .4$  (que equivale a aumentar a concentração de Ce), o parâmetro de Korringa decresce e é independente da temperatura. Quando o valor de  $x$  decresce de  $x \cong .4$  até  $x \cong 0$ , temos que a alta temperatura ( $T > 80$  K) o parâmetro de Korringa cresce, enquanto que a baixa temperatura decresce. Medidas de parâmetro de rede e susceptibilidade em  $Ce_{1-x}Y_xPd_9$  [80,89], mostram que para  $x \geq .4$ , o sistema apresenta um comportamento próprio de Ce na fase tetravalente [90], e para  $x \leq .4$  apresenta um comportamento característico do Ce na fase de valência intermediária, ou seja maior que na fase tetravalente e menor que na fase trivalente. Notemos que tanto o parâmetro de Korringa como o parâmetro de rede tem comportamentos anômalos para  $x \leq .4$ , ou seja, o parâmetro de Korringa apresenta comportamento anômalo na região que de acordo com as medidas de parâmetro de rede correspondem à fase de valência intermediária.

Estudos de EPR em matrizes que apresentam flutuação interconfiguracional [91], sugerem que a interação de troca indireta entre o momento localizado e os elétrons 4f do Ce pode ter uma contribuição não desprezível à relaxação do momento

localizado. Isto quer dizer que flutuações na ocupação do nível 4f do Ce (ou flutuações de valência) podem vir a modificar a relaxação do momento localizado.

Hirst propôs um modelo simplificado para calcular a relaxação em que se supõe que o momento localizado interage com um único íon de Ce (em lugar de uma rede de íons) [12]. O cálculo da relaxação é feito usando-se o modelo de Anderson, e o resultado obtido à baixas temperaturas é:

$$\Delta H = \pi [2J_{s_f} (1-z)\rho]^2 T \quad (3.67a)$$

onde:

$$z = \frac{\Delta^2}{(\epsilon_f - E_F)^2 + \Delta^2} \left[ \frac{\text{sen}(k_F R)}{k_F R} \right]^2 \quad (3.67b)$$

sendo  $\Delta$  a largura do nível virtual 4f definido na seção (2.1A),  $\epsilon_f$  é a energia dos elétrons 4f,  $E_F$  e  $k_F$  são respectivamente a energia e momento no nível de Fermi,  $\rho$  é a densidade de estados de elétrons de condução para cada direção de spin no nível de Fermi e  $R$  é a distância entre os íons de Gd e Ce.

No limite em que  $R \rightarrow \infty$ , temos que  $z \rightarrow 0$  e portanto, a largura de linha  $\Delta H$ , se reduz à largura de linha de Korrिंगa. Para  $R$  finito, temos duas situações, que de acordo com o modelo de Anderson podem ser interpretadas com base no valor da largura do estado virtual ( $\Delta$ ): i) No caso em que  $\epsilon_f - E_F \gg \Delta$ , o nível virtual é estreito e os estados 4f estão localizados. Esta situação corresponde ao regime de valência inteira. Neste caso temos que  $z \approx 0$  e  $\Delta H$  se reduz à taxa de relaxação de Korrिंगa

normal; ii) No caso em que  $\epsilon_f - E_F \lesssim \Delta$ , a largura do nível virtual é grande e os estados 4f do Ce estão deslocalizados, o que corresponde ao regime de valência intermediária. Nesta situação o valor de  $z$  na equação (3.67) é importante e cresce com  $\Delta$ . Esta situação corresponde a uma diminuição na densidade de estados de elétrons de condução no nível de Fermi, devido a hibridização com os estados 4f do Ce. Isto implica numa redução da taxa de relaxação de Korrynga.

Em vista das simplificações do modelo, especialmente o fato de considerar um único íon de Ce da matriz em lugar de uma rede de íons de valência intermediária, este resultado não pode ser considerado de forma quantitativa, porém, fornece as idéias de como funciona o mecanismo de relaxação na presença de íons de valência intermediária. Por outro lado, o resultado obtido por Hirst é válido somente para baixas temperaturas, mas, utilizando estas idéias podemos formular dois modelos simplificados que nos permitirão fazer uma análise quantitativa da taxa de relaxação à temperatura arbitrária.

### 3.2.a MODELO DE BURACO DE HIBRIDIZAÇÃO

Uma maneira de fazer o cálculo da relaxação é usando o modelo proposto por Schaeffer e Eslchner [11], que é baseado nas idéias de hibridização contidas no modelo de estado ligado virtual de Anderson.

No modelo de buraco de hibridização, supõe-se que existe uma

redução na densidade de estados dos elétrons de condução no nível de Fermi. Esta redução é devida a hibridização dos elétrons de condução com os estados 4f do Ce e se produz numa faixa de energia  $\Delta$ , que corresponde a largura dos estados 4f do Ce devido a hibridização.

Se a superposição entre os estados altamente localizados 4f do Ce e do Gd é desprezada, significa que no sítio do Gd, os estados 4f do Ce estão ausentes, e teremos somente bandas de condução, principalmente elétrons provenientes da banda 5d do Ce. Uma redução na densidade de estados de elétrons de condução provocará uma redução na densidade de estados no sítio do Gd na faixa de energia  $\Delta$ . Esta redução local na densidade de estados, tanto no sítio do Ce quanto do Gd, pode ser suposta de uma forma simplificada como mostramos na figura 3.10. Este esquema simplificado de densidade de estados permite calcular o comportamento térmico da largura de linha.

A largura de linha pode ser calculada com algumas modificações, em forma análoga a de um metal normal, usando a integral de Korrington [3]:

$$\Delta H_k(T) = \frac{\pi}{9u_B} J_{of}^2 \int \rho^2(E) f(E,T) (1 - f(E,T)) dE \quad (3.68)$$

onde  $f(E,T)$  é a distribuição de Fermi e  $\rho(E)$  é a densidade de estados de elétrons de condução no nível de Fermi, para cada direção de spin.

Como sabemos, no caso de se ter uma densidade de estados constante no nível de Fermi, o que obtemos é um aumento linear da

largura de linha com a temperatura, ou largura de linha de Korrington. Se em lugar de usarmos uma densidade de estados constante, assumimos uma densidade de estados como a da figura 3.10, o que obtemos é uma largura de linha exponencial com a temperatura, que pode ser expressa como:

$$\Delta H(T) = T \left\{ b_2 + (b_1 - b_2) \left[ \frac{e^A - e^{Z_{4f}A} - e^{(1-Z_{4f})A} + 1}{1 - e^A} \right] \right\} \quad (3.69a)$$

onde:

$$b_1 = \frac{\pi k_B}{g u_B} (J_{4f} \rho_r)^2 \quad (\text{baixa } T) \quad (3.69b)$$

$$b_2 = \frac{\pi k_B}{g u_B} (J_{4f} \rho_d)^2 \quad (\text{alta } T) \quad (3.69c)$$

$$A = - \frac{\Delta}{k_B T} \quad (3.69d)$$

sendo que  $b_1$  e  $b_2$  podem ser interpretados como os parâmetros de relaxação de Korrington no limite de baixas temperaturas ( $k_B T \ll \Delta$ ) e altas temperaturas ( $k_B T \gg \Delta$ ) respectivamente.  $Z_{4f}$  é o número de elétrons que ocupa o estado 4f do Ce ( $0 \leq Z_{4f} \leq 1$ ), em função do qual escrevemos a valência do Ce como  $V_{Ce} = 3 + Z_{4f}$ .  $Z_{4f}$  é suposto independente da temperatura devido ao fato que na vizinhança de  $E_F$  a densidade de estados de elétrons de condução é uma ordem de grandeza menor que a densidade de estados 4f do Ce. Medidas de expansão térmica de CePd<sub>3</sub> [11,87] indicam que  $Z_{4f}$  aumenta aproximadamente 0.1 entre 4.2 e 300 K.

Tem sido afirmado por alguns autores [11] que a contribuição

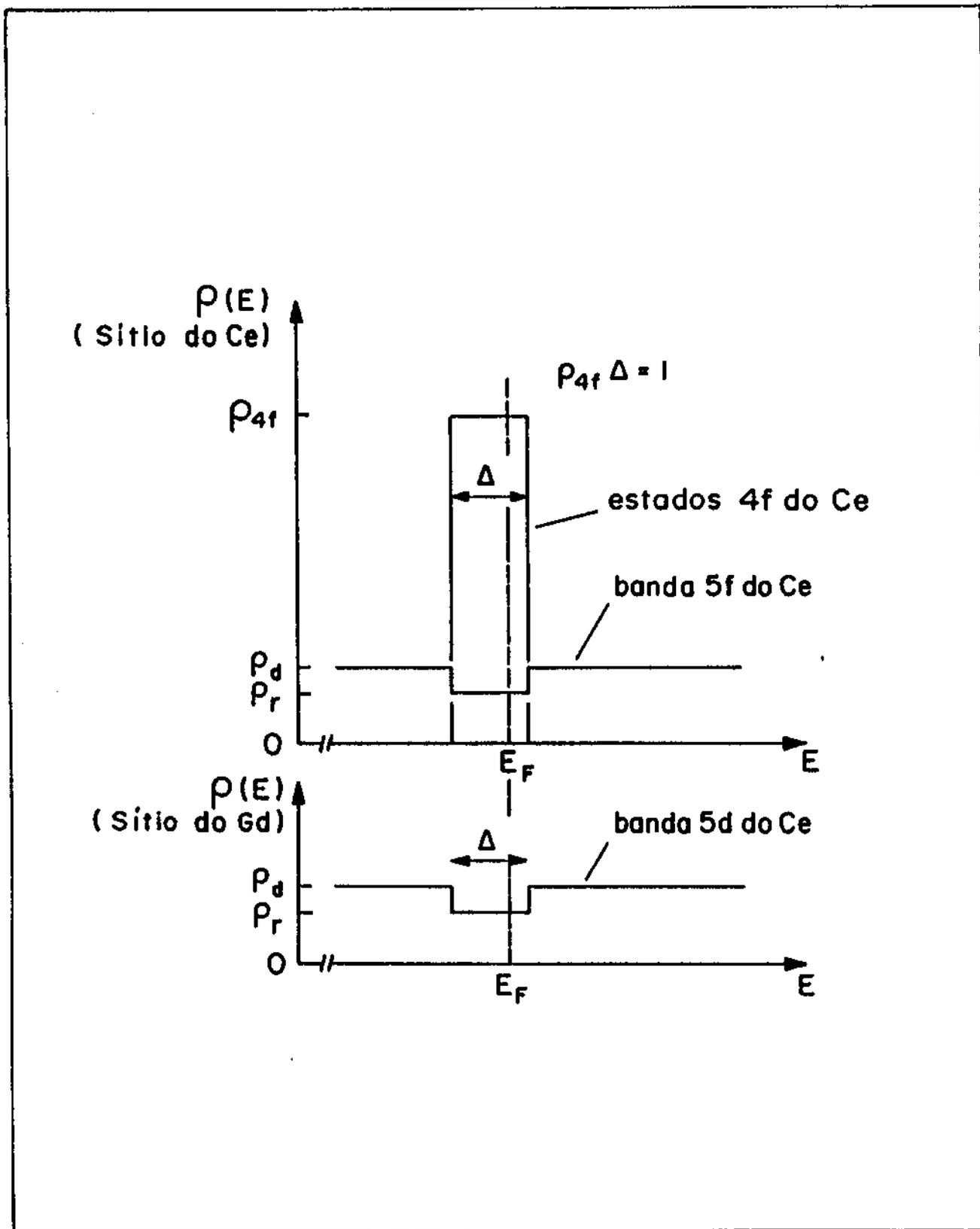


FIGURA 3.10: Modelo simplificado de densidade de estados ( $\rho(E)$ ) em função da energia ( $E$ ) para o  $\text{CePd}_9\text{Gd}$ , no sítio do Ce e do Gd.

da estrutura fina à alinearidade da largura de linha é desprezível. Para verificarmos se tal afirmativa é válida ou não, ignoraremos inicialmente a contribuição da estrutura fina e simularemos o espectro policristalino por uma única linha de absorção ou seja, suporemos o espectro colapsado e que a estrutura central do espectro é formada unicamente pela linha correspondente a transição  $1/2 \leftrightarrow -1/2$ , com largura de linha dada pela equação (3.69).

No ajuste do espectro teórico, o conjunto de valores que melhor simula o espectro experimental é :

$$\begin{aligned}
 Z_{4f} &= 0.29 & \Delta &= 650 \pm 100 \text{ [11]} \\
 b_1 &= 0.45 \text{ G/K} & b_2 &= 1.7 \text{ G/K}
 \end{aligned}
 \tag{3.70}$$

O valor obtido para  $Z_{4f}$  implica que a valência do Ce é  $V_{Ce} = 3.29$ . Este valor de  $Z_{4f}$  não coincide com o valor obtido por Schaeffer e Elschner [11], mas é totalmente coincidente com o valor obtido posteriormente através de raios-X  $L_{III}$  que varia de 3.26 a  $T \approx 0 \text{ K}$  até 3.29 a  $T \approx 300 \text{ K}$  [92]. O valor de  $\Delta$  coincide também com o valor obtido do espectro de espalhamento de neutrons em  $CePd_9$  [85]. Para  $b_1$  temos usado o valor do parâmetro de Korringa obtido do espectro de  $CePd_9:Gd$  monocristalino.

Usando este modelo, a largura de linha teórica consegue reproduzir muito bem a largura de linha do espectro experimental (figura 1.1) à altas temperaturas ( $T > 100K$ ) mas, à baixas temperaturas o alargamento é menor que o esperado. A largura

residual necessária para se conseguir um bom ajuste à altas temperaturas é menor que a experimental. A comparação entre o resultado teórico e experimental está na figura 3.11.

O resultado obtido, indica que só o efeito de valência intermediária, não é suficiente para descrever o comportamento térmico da largura de linha do Gd. A princípio, poderíamos encontrar um valor de  $b_1$  que conseguisse ajustar o espectro a baixa temperatura mas, como mostramos na seção anterior,  $b_K = .45$  G/K é o valor do parâmetro de Korrington que reproduz o espectro a baixa temperatura e outro valor do parâmetro estaria em contradição com esse cálculo. Ou seja, os efeitos de valência intermediária na largura de linha conseguem reproduzir o espectro a alta temperatura mas a baixa temperatura é necessário levar em consideração a contribuição da estrutura fina. Justamente o que a contribuição da estrutura fina faz é alargar o espectro quando se abaixa a temperatura. O efeito de valência intermediária na largura de linha pode ser introduzido na matriz de transição se assumimos (ao calcular as larguras de linha na matriz de transição) que em lugar de ter uma densidade de estados constante temos uma densidade como a da figura 3.10. Nesse caso, em lugar da taxa de relaxação de Korrington normal, teremos a taxa de relaxação dada pela formula (3.69). O cálculo da largura de linha incluindo os dois efeitos é apresentado na figura 3.12 o qual consegue reproduzir muito bem a largura de linha experimental. Isto mostra que ambos efeitos devem ser levados em consideração.

Para confirmar este resultado podemos introduzir o efeito de valência intermediária na relaxação através de outro modelo.

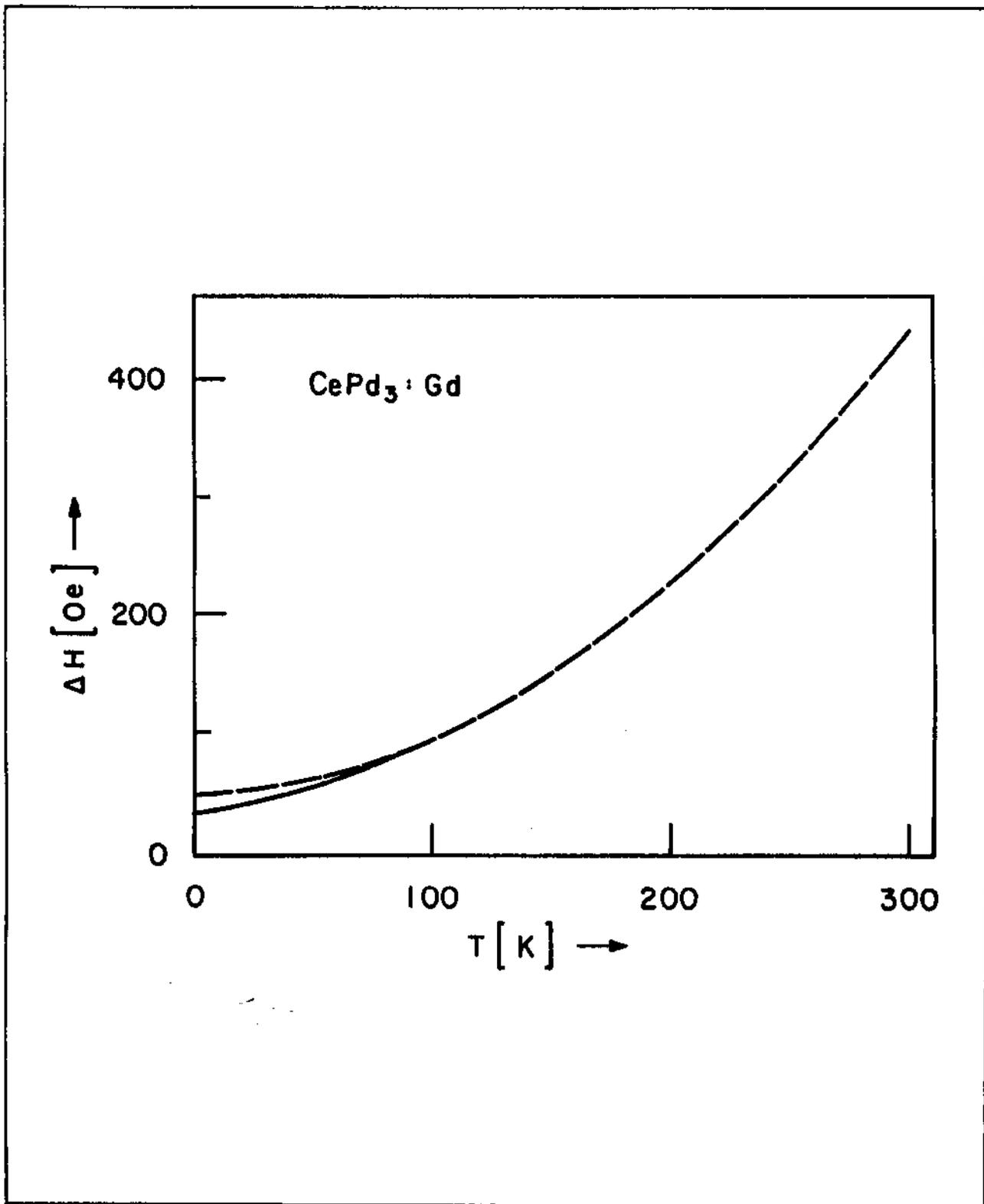


FIGURA 3.11: Comportamento térmico da largura de linha experimental ( - - - ) e teórica ( — ) do CePd<sub>3</sub>:Gd policristalino. A largura de linha foi calculada levando em consideração exclusivamente os efeitos de valência intermediária que neste caso foram introduzidos através do modelo de buraco de hibridização.

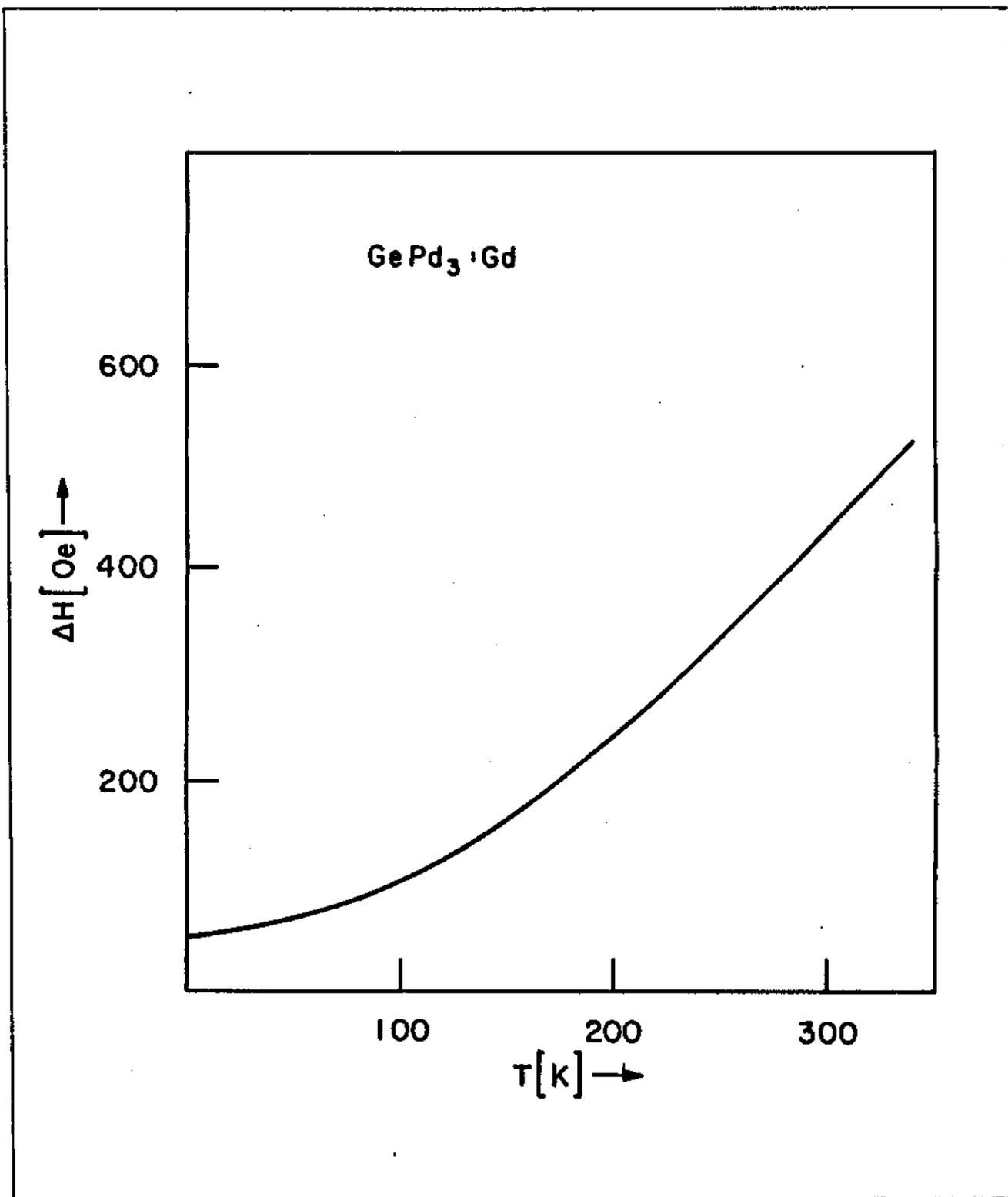


FIGURA 3.12: Largura de linha em função da temperatura do espectro do CePd<sub>3</sub>:Gd policristalino. Neste caso, tem-se levado em consideração no cálculo os efeitos de valência intermediária e estreitamento da estrutura fina [105].

### 3.2.b MODELO DE FLUTUAÇÃO INTERCONFIGURACIONAL DO IÔNICO

Outra maneira de se calcular a largura de linha do  $\text{CePd}_9\text{:Gd}$ , é usando-se a idéia contida no modelo de flutuação interconfiguracional proposto por Hirst [15], que já discutimos no capítulo II. A idéia consiste em supor que o valor esperado das quantidades físicas em sistemas que apresentam flutuação interconfiguracional, pode ser calculado através do valor médio sobre as configurações  $4f^n$  entre as quais o íon flutua. A probabilidade de ocupação de cada configuração é dada neste caso pelo fator de Boltzman, que para a configuração  $4f^n$  pode ser expressa como [15c]:

$$P_n(T) \propto \exp(-E_n/T_n) \quad (3.71)$$

onde  $T_n$  é definido como  $T_n = T + \Delta_n$  [1,93], sendo  $\Delta_n$  a largura da configuração  $4f^n$ . A introdução de  $\Delta_n$  provém da probabilidade finita de ocupação da configuração excitada ( $4f^{n\pm 1}$ ) a  $T = 0$  K [1,93]. Com  $P_n(T)$  definido acima a quantidade medida depende exponencialmente da diferença de energia entre as diferentes configurações (por exemplo,  $E_n - E_{n-1}$ ). Esta diferença de energia, como vimos nas equações 2.38-39, corresponde a energia de excitação.

Embora esta aproximação seja fenomenológica, tem conseguido explicar com sucesso, espectros Mössbauer [94] e medidas de susceptibilidade magnética [95] em compostos de valência intermediária. Podemos portanto, testar este modelo no cálculo da

taxa de relaxação do Gd diluído em CePd<sub>9</sub>.

O que temos neste caso é um íon magnético localizado (Gd) submerso numa rede que contém íons de valência intermediária (Ce), que flutuam entre duas configurações de carga. Nestas circunstâncias, as flutuações dos íons de Ce são transferidas via interação RKKY para o sítio do Gd como um campo efetivo flutuante que faz ele relaxar. Um mecanismo similar foi usado também na referência [96] para interpretar as taxas de relaxação (em NMR) de metais nobres com impurezas de Kondo e na referência [97,98] para compostos de Van Vleck. Chamaremos as configurações entre as quais flutua o íon de Ce como  $4f^0$  e  $4f^1$ , e suporemos que a configuração  $4f^0$  é o estado fundamental. A contribuição do Ce à largura de linha do Gd será neste caso uma média ponderada entre as contribuições das configurações  $4f^0$  e  $4f^1$ .

A contribuição à relaxação do Gd de uma configuração excitada estável pode ser calculada em analogia com a relaxação de uma impureza magnética localizada, em compostos de Van Vleck [97,98]. Em compostos de Van Vleck alguns dos íons da matriz flutuam entre diferentes níveis de energia de campo cristalino, o qual provoca uma contribuição não desprezível à relaxação da impureza magnética. Um exemplo é o do Gd diluído em PrSb [98] em que o Pr<sup>3+</sup> apresenta desdobramento de níveis devido ao campo cristalino. A interação entre os íons de Pr provoca transições entre o estado fundamental ( $\Gamma_4$ ) e o primeiro estado excitado ( $\Gamma_4$ ) que contribui à relaxação do Gd. Esta situação é análoga a do Gd em CePd<sub>9</sub> e podemos usar o mesmo tipo de formalismo para calcular a relaxação.

## CÁLCULO DA RELAXAÇÃO

O hamiltoniano do Ce na configuração  $4f^n$  pode ser escrito como:

$$H'(n) = H'_{cc} + H'_z \quad (3.72)$$

onde  $H'_{cc}$  é o hamiltoniano de campo cristalino definido na equação (2.49) e  $H'_z$  é o hamiltoniano Zeeman que neste caso é definido como:

$$H'_z = \sum_k g_k u_B \vec{H} \cdot \vec{J}^k(n) \quad (3.73)$$

$\vec{H}$  é o campo magnético externo e  $\vec{J}^k(n)$  é o momento angular total do  $k$ -ésimo íon de Ce na configuração  $4f^n$ .

O Gd interagem com os íons vizinhos de Ce via interação de troca dada por [97]:

$$H_{ex} = -(g_J - 1) J_{ex} \sum_{k=1}^{z_0} \vec{S} \cdot \vec{J}^k(n) \quad (3.74)$$

onde  $\vec{S}$  é o spin do Gd,  $J_{ex}$  é o parâmetro de troca entre os íons de Gd e Ce e  $z_0$  é o número de primeiros vizinhos Ce do Gd.

Como no caso do modelo de buraco de hibridização, suporemos inicialmente que a estrutura fina não contribue a largura de linha. Nesta situação, o espectro do Gd está colapsado e podemos assumir que possui um spin efetivo  $S = 1/2$ , ou seja, só vemos a transição  $1/2 \leftrightarrow -1/2$ .

Para calcular a taxa de relaxação pode ser usado o formalismo de Redfield [99] e o cálculo pode ser visto em detalhe no apêndice (A-2). A taxa de relaxação pode ser calculada usando-se a fórmula:

$$\Delta H_{FI} = \frac{1}{T_2} = \frac{\pi}{2\hbar^2} [J_{ex}(g_J - 1)]^2 \left[ k_{yy}(\omega_0) + k_{xx}(\omega_0) + 2k_{zz}(0) \right] \quad (3.75)$$

onde  $\omega_0 = g\mu_B H_0 / \hbar$  é a frequência de Larmor e  $k_{qq}(\omega)$  ( $q = x, y, z$ ) são as funções espectrais definidas como:

$$k_{qq}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \left\langle \sum_{k=1}^{z_0} \delta J_q^k(t) \sum_{k=1}^{z_0} \delta J_q^k \right\rangle e^{i\omega t} dt \quad (3.76)$$

onde  $\delta J_q^k$  representa a flutuação da componente  $q$  do momento angular total, devido a flutuação interconfiguracional do Ce provocada pela hibridização, que é definida como:

$$\delta J_q = J_q - \langle J_q \rangle \quad (3.77)$$

sendo que  $\langle J_q \rangle$  é a média térmica de  $J_q$ . Na ausência de campo externo o sistema é isotrópico, e portanto  $\langle J_q \rangle = 0$ , e as três funções espectrais são iguais por causa da simetria cúbica.

Na ausência de correlação de pares, isto é, termos do tipo  $\langle \delta J_q^i(t) \delta J_q^j \rangle$  com  $i \neq j$ ,  $k_{qq}(\omega)$  pode ser expressa como:

$$k_{qq}(\omega) = z_0 K_{qq}(\omega) \quad (3.78)$$

onde a nova função espectral  $K_{qq}(\omega)$  é definida como:

$$K_{qq}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \langle \delta J_q(t) \delta J_q \rangle e^{i\omega t} dt \quad (3.79)$$

sendo que  $\langle \dots \rangle$  é definido como:

$$\langle \delta J_q(t) \delta J_q \rangle = \text{Tr} \left\{ \rho(H) e^{iHt/\hbar} \delta J_q e^{-iHt/\hbar} \delta J_q \right\} \quad (3.80)$$

onde  $\rho$  é a matriz densidade.

A situação experimental que temos é aquela em que a frequência de flutuação dos íons de Ce, que chamaremos de  $\Delta\omega$ , é muito maior que a frequência de Larmor,  $\omega_0$ . Nesta situação é impossível distinguir entre a componente transversal e longitudinal de  $K_{qq}(\omega)$  já que a frequência de flutuação do Ce é muito rápida e a de Larmor comparativamente pequena, ou seja, o sistema não muda significativamente durante o tempo de flutuação. Esta situação é equivalente a não ter campo magnético e portanto podemos escrever:

$$K_{xx}(\omega_0) \cong K_{xx}(0) \quad ; \quad K_{yy}(\omega_0) \cong K_{yy}(0) \quad (3.81)$$

Por causa da simetria cúbica temos que:

$$K_{xx}(\omega_0) = K_{yy}(\omega_0) \cong K_{zz}(0) \quad (3.82)$$

Nestas condições, como podemos ver em detalhe no apêndice (A-2), a taxa de relaxação é dada por:

$$\Delta H_{FI} = \frac{2\pi}{\hbar^2} [J_{ex}(g_J - 1)]^2 z_0 F(0) \sum_{n\alpha} p_n |\langle n\alpha | J_z | n\alpha \rangle|^2 \quad (3.83)$$

onde  $|n\alpha\rangle$  e  $E_n$  são os autovetores e autovalores da configuração  $4f^n$  do Ce,  $F(0)$  é a função da distribuição de frequências, devido

a largura finita dos estados  $4f^n$  do Ce e  $p_n$  é definido como:

$$p_n = \frac{e^{-E_n/T}}{\sum_{n'} e^{-E_{n'}/T}} = \frac{e^{-E_n/T}}{Z} \quad (3.84)$$

No caso do Ce, que flutua entre as configurações  $4f^0$  e  $4f^1$ , a configuração  $4f^0$ , que assumimos como o estado fundamental, tem  $J_z = 0$  e não contribui à relaxação. A contribuição é então devida a configuração excitada  $4f^1$  e podemos escrever a taxa de relaxação como:

$$\frac{1}{T_2} = \left[ \frac{2\pi}{\hbar} [J_{ex}(g_J - 1)]^2 z_0 F(0) |\langle 1\alpha | J_z | 1\alpha \rangle|^2 \right] p_1 = A p_1 \quad (3.85)$$

Vejamos agora qual é a dependência térmica da largura de linha. A energia  $E_1$  é dada pela diferença de energia entre as configurações  $4f^0$  e  $4f^1$ . Esta diferença corresponde a energia de excitação definida na equação (2.39).

Assim o valor de  $Z$  na equação (3.84) é:

$$Z = e^{-E_0/T} + e^{-E_1/T} = 1 + e^{-E_{ex}/T} \cong 1 \quad (3.86)$$

Podemos, portanto, escrever  $\Delta H$  como:

$$\Delta H_{FI} = A e^{-E_1/T} = A e^{-E_{ex}/T} \quad (3.87)$$

Ou seja, a dependência em  $T$  é exponencial, em concordância com o resultado obtido com o modelo de buraco de hibridização.

Se levamos em consideração a relaxação do momento localizado para os elétrons de condução, dada pela taxa de relaxação de

Korringa, a largura de linha da impureza pode ser escrita como:

$$\Delta H = \Delta H_{res} + b_K T + \Delta H_{FI} \quad (3.88)$$

onde  $\Delta H_{res}$  é a largura residual e  $b_K$  o parâmetro de Korringa de baixa temperatura. Usando (3.87) podemos reescrever  $\Delta H$  como:

$$\Delta H = \Delta H_{res} + b_K T + A e^{-E_{ex}/T} \quad (3.89)$$

Para calcular os espectros (levando em consideração somente a transição  $1/2 \leftrightarrow -1/2$ ), usaremos os valores de  $\Delta H_{res}$  e  $b_K$  obtidos do cálculo da estrutura fina,  $A$  e  $E_{ex}$  serão usados como parâmetros ajustáveis.

Os parâmetros obtidos do ajuste do espectro são:

$$A = 1081 \text{ Gauss} \quad E_{ex} = 400 \text{ K} \quad (3.90)$$

De acordo com o valor dos parâmetros, podemos ver que a baixa temperatura ( $T \lesssim 80 \text{ K}$ ) a principal contribuição à largura de linha é devida ao mecanismo de Korringa, o qual concorda com o resultado obtido com o modelo de buraco de hibridização. A altas temperaturas a contribuição da configuração excitada do Ce é muito mais importante, o qual concorda também com o modelo de buraco de hibridização.

O resultado obtido com este modelo para a largura de linha é igual ao apresentado na figura 3.11, e podemos ver que assim como no modelo de buraco de hibridização, este modelo consegue descrever muito bem o comportamento experimental da largura de

linha a altas temperaturas ( $T \geq 80$  K) mas a baixa temperatura o alargamento é menor do esperado, o que sugere, como no modelo de buraco de hibridização, que a contribuição da estrutura fina deve ser levada em consideração. Para levar em consideração estes dois efeitos no cálculo do espectro operamos da mesma maneira que no modelo de buraco de hibridização e o resultado que obtemos é o mesmo, ou seja, o representado na figura 3.12.

Embora este modelo consiga fazer uma boa descrição do comportamento de alta temperatura do espectro de  $CePd_9:Gd$ , deve ser tomado com cuidado. O cálculo feito supõe que trabalhamos com configurações excitadas estáveis, o qual não acontece no Ce já que temos flutuação de configurações. Portanto, este cálculo deve ser considerado como uma aproximação. Esta aproximação pode ser considerada boa na medida que a energia de excitação obtida teoricamente coincide com a obtida experimentalmente por Sereni e outros [101].

SIMULAÇÃO DOS ESPECTROS DE RESSONÂNCIA DO  $\text{CePd}_9:\text{Dy}$  e  $\text{YPd}_9:\text{Er}$   
POLICRISTALINO

Neste capítulo analisaremos o espectro de ressonância do  $\text{CePd}_9:\text{Dy}$  policristalino [14] de maneira análoga a como fizemos no capítulo anterior com o espectro de  $\text{CePd}_9:\text{Gd}$ .

Pelo fato do Dy possuir estado fundamental não-S, o seu espectro de ressonância apresenta algumas diferenças em relação ao caso do Gd (que possui estado fundamental-S), as quais complicam a sua análise. No caso do Gd, a interação Zeeman desdobra o nível de spin  $S=7/2$  em  $2S+1$  níveis igualmente espaçados os quais são deslocados pelo efeito do campo cristalino, dando origem a estrutura fina. No caso do Dy, o nível de  $J=15/2$ , que representa o seu estado fundamental, é desdobrado pelo campo cristalino e os níveis de campo cristalino são desdobrados pela interação Zeeman. É entre estes níveis que ocorrem as transições que dão origem ao espectro de ressonância.

De maneira análoga ao encontrado em outros sistemas de valência intermediária [5,6,10,11,12,20], poderíamos esperar que o espectro de ressonância do Dy diluído em  $\text{CePd}_9$  apresentasse anomalias, no entanto, este apresenta uma estrutura de níveis de energia anisotrópicos bastante mais complicada que a do Gd, o qual mascara os possíveis efeitos de valência intermediária. Isto faz

que o comportamento do espectro não apresente anomalias evidentes, como é caso da largura de linha dos compostos de valência intermediária que mostramos na tabela 1.1 e o caso do  $CePd_9:Gd$ .

Pelo fato dos efeitos de valência intermediária não aparecerem de maneira clara, para entender o espectro do  $CePd_9:Dy$  é necessário fazer além do cálculo detalhado do espectro uma comparação com outro sistema equivalente que não apresente efeito de valência intermediária. Esta comparação permitirá saber se o espectro do  $CePd_9:Dy$  é possível de ser simulado com os mesmos mecanismos do sistema "normal" ou não. O  $YPd_9$  é um composto que possui a mesma estrutura cristalina do  $CePd_9$  e não apresenta efeitos de valência intermediária, como constatado em experimentos realizados em  $YPd_9:Gd$  [13], e pode ser usado para fazer esta comparação. Infelizmente, não contamos com medidas experimentais de  $YPd_9:Dy$  mas usaremos alternativamente o  $YPd_9:Er$  [19] como elemento de comparação. O Er, assim como o Dy, possui estado fundamental não-S com  $J=15/2$ .

Para a simulação do espectro devemos calcular a susceptibilidade de maneira análoga ao caso do Gd, só que o modelo de Plefka [64] usado para calcular este último, só é aplicável a íons com estado fundamental-S. Neste caso, usaremos o modelo de Dodds e Plefka [102] para íons com estado fundamental não-S.

Para calcular a susceptibilidade dos estados não-S pode ser usada também neste caso a fórmula de Kubo expressa em termos do operador de Liouville da equação (3.13)), já que independe de como são definidos os projetores e da forma do hamiltoniano. Como vimos no capítulo anterior, o método de projetores permite encontrar uma

expressão para a susceptibilidade em função da matriz de transição.

O cálculo perturbativo da matriz de transição para íons com estado fundamental não-S é feito de maneira análoga ao caso de estados-S, só que alguns termos do hamiltoniano devem ser redefinidos e os projetores neste caso são construídos a partir da componente transversal da magnetização dos elétrons de condução e dos operadores de transição entre os níveis de energia Zeeman.

#### 4.1.a HAMILTONIANO DO SISTEMA

O hamiltoniano do sistema pode ser escrito como:

$$H = H_{\bullet} + H_f + H_{sf} + H_L + H_{eL} \quad (4.1)$$

onde  $H_{\bullet}$  é o hamiltoniano dos N elétrons de condução que expressamos como:

$$H_{\bullet} = -\omega_{\bullet} s^z + \sum_{k\sigma} \epsilon_k a_{k\sigma}^{\dagger} a_{k\sigma} \quad (4.2)$$

sendo que  $\omega_{\bullet}$  é definido através da relação  $\hbar\omega_{\bullet} = g_{\bullet} \mu_B H_0$ .  $H_f$ , representa a parte iônica da impureza (com estado fundamental não-S) que é dado por:

$$H_f = -\omega_f J^z + H_{cc} \quad (4.3)$$

onde  $\hbar\omega_f = g_f \mu_B H_0$  e  $J^z$  é a componente z do momento angular total e  $H_{cc}$  é o hamiltoniano de campo cristalino definido na equação

(2.49). Os termos  $H_L$  e  $H_{eL}$  representam a rede e a interação dos elétrons de condução com a rede respectivamente.

A interação de troca pode ser escrita como [33]:

$$H_{ef} = - \frac{J_{ef}}{N} 2(g_J - 1) \sum_{\mathbb{R}} \sum_{\mathbb{R}' \sigma \sigma'} e^{i(k - k')R_n} J_n^{\sigma \sigma'} a_{k\sigma}^+ a_{k'\sigma'} \quad (4.4)$$

onde  $\sigma_{\sigma'}$  são as matrizes de Pauli, o spin dos elétrons de condução é definido como na equação (3.12a) e  $J^i$  ( $i=z, +, -$ ) é a componente  $i$  do momento angular total do momento localizado, definido como:

$$J^i = \sum_{\mathbb{R}} J_n^i \quad (4.5)$$

$J_n^i$  é o momento angular total do spin de uma impureza no sítio  $R_n$  da rede.

#### 4.1.b SUSCEPTIBILIDADE MAGNÉTICA

A susceptibilidade magnética transversal para íons com estado fundamental não-S pode ser escrita da mesma maneira que para estados-S (ver apêndice 1) como:

$$\chi(\omega) = \chi(0) - \beta \omega \langle M_f^+ + M_s^+ | \frac{1}{L + \omega - i\eta} M_f^+ + M_s^+ \rangle \quad (4.6a)$$

onde  $M_f^+ = g_J u_B J^+$  e  $M_s^+ = g_s u_B S^+$  são a componente transversal da magnetização dos momentos localizados e dos elétrons de condução

respectivamente,  $\chi(0)$  é a susceptibilidade estática que pode ser expressa como:

$$\chi(0) = \beta (M_f^+ + M_g^+ | M_f^+ + M_g^+) \quad (4.6b)$$

O produto escalar entre vetores é definido na equação (3.15) e os projetores neste caso devem ser redefinidos.

Assumimos que os autovalores e autovetores de energia de  $H_f$  podem ser escritos como:

$$H_f |n\rangle = E_n |n\rangle \quad (4.7)$$

sendo  $E_n = E_{cc} + E_{z00}$ , onde  $E_{cc}$  e  $E_{z00}$  são as energias de campo cristalino e Zeeman respectivamente.

Para construir os projetores definimos operadores que são construídos a partir da componente transversal da magnetização dos elétrons de condução e dos operadores de transição entre os níveis Zeeman, em forma análoga a (3.23) e (3.24). Com estes operadores podemos definir os vetores  $|\alpha\rangle$  no espaço de Liouville como:

$$|\alpha\rangle = \begin{cases} |s\rangle = |s^+\rangle \\ |M\rangle = |J_{nm}^+ K_{nm}\rangle \end{cases}$$

onde:

$$J_{nm}^+ = \langle n | J^+ | m \rangle \quad e \quad K_{nm} = |n\rangle \langle m| \quad (4.8b)$$

sendo que:

$$\sum_{nm} |M\rangle = |J^+\rangle \quad (4.8c)$$

A partir dos vetores  $|\alpha\rangle$  e utilizando a definição (3.19) podemos construir os projetores.

Notemos que neste caso, o operador  $M$  descreve transições entre dois níveis  $n$  e  $m$  quaisquer, diferente da definição usada para estados-S em que tínhamos somente transições entre estados com  $\Delta M = \pm 1$ .

Para o cálculo dos elementos de matriz da susceptibilidade podemos usar novamente a equação (3.29) já que esta é geral e independe da escolha dos projetores ou do hamiltoniano do sistema e portanto pode ser usada também neste caso. Reescrevendo essa equação temos:

$$\chi(\omega) = \chi(\theta) - g^2 \beta \omega \sum_{\alpha\alpha'} e_{\alpha} P_{\alpha\alpha'} \Omega_{\alpha'\alpha'}^{-1}(\omega) e_{\alpha} \quad (4.9a)$$

$$e_{\alpha} = 1 \quad ; \quad P_{\alpha\alpha'} = (\alpha|\alpha') \quad (4.9b)$$

$$L_{\alpha\alpha'} = (\alpha|L|\alpha') \quad (4.9c)$$

$$M_{\alpha\alpha'} = (\alpha|M|\alpha') \quad (4.9d)$$

$$\Omega_{\alpha\alpha'}(\omega) = \omega \delta_{\alpha\alpha'} + \sum_{\alpha'} P_{\alpha\alpha'}^{-1} \left\{ L_{\alpha'\alpha'} + i M_{\alpha'\alpha'}(\omega) \right\} \quad (4.9e)$$

#### 4.1.c TEORIA DE PERTURBAÇÕES

A matriz de transição,  $\Omega$ , pode ser calculada usando teoria de perturbações. Para tal escrevemos o hamiltoniano  $H$  como:

$$H = H_0 + H_1 \quad (4.10)$$

onde  $H_0$  é o hamiltoniano não perturbado, que escrevemos como:

$$H_0 = H_{\text{el}} + H_f + H_L \quad (4.11)$$

e  $H_1$  é a perturbação:

$$H_1 = H_{\text{sf}} + H_{\text{el}} \quad (4.12)$$

Usando a definição (3.15) do produto escalar e as propriedades dos projetores [70], pode-se calcular todos os termos da matriz de transição definida na equação (3.29). Este cálculo é feito na ordem mais baixa não nula de teoria de perturbações. Neste caso, os sub índices  $\alpha\alpha'$  devem ser entendidos como  $\alpha\alpha' = ss$  ou  $\alpha\alpha' = MM' = nn', mm'$ .

Para  $P_{\alpha\alpha'} = (\alpha|\alpha')$  obtém-se:

$$P_{ss} = \chi_s^0 \delta_{ss} \quad (4.13a)$$

$$P_{M,M'} = \chi_{nn'}^0 \delta_{nm} \delta_{n'm'} \quad (4.13b)$$

$$P_{\cdot, M'} = \frac{J_{\text{sf}}}{N} \chi_s^0 \chi_M^0 \langle m' | J^- | m \rangle \quad (4.13c)$$

$$P_{M,s} = 2 \frac{J_{sf}}{N} \chi_M^0 \langle n | J^+ | n' \rangle \quad (4.13d)$$

onde as susceptibilidades estáticas isoladas dos elétrons de condução e momentos localizados estão dadas por:

$$\chi_s^0 = \frac{1}{2} \rho_0 \quad (4.14a)$$

$$\chi_M^0 = \frac{1}{Z} \frac{e^{-\beta E_n} - e^{-\beta E_{n'}}}{E_{n'} - E_n} \quad (4.14b)$$

sendo  $\rho_0$  a densidade de estados por direção de spin no nível de Fermi e  $Z$  é a função de partição ( $Z = \sum_n e^{-\beta E_n}$ ).

A susceptibilidade estática do sistema de elétrons de condução e momentos localizados pode ser escrita como:

$$\chi(\theta) = \sum_{\alpha\alpha'} (e_\alpha)^2 P_{\alpha\alpha'} \quad (4.15a)$$

onde:

$$e_s = u_B g_s \delta_{ss} \quad (4.15b)$$

$$e_M = u_B g_J \langle n | J^+ | n' \rangle \quad (4.15c)$$

$L_{\alpha\alpha'} = \langle \alpha | L | \alpha' \rangle$ , calculado a primeira ordem de teoria de perturbações pode ser expresso como:

$$L_{ss} = - P_{ss} \left\{ g_s u_B H + (2J_{sf}) |\langle m' | J^2 | m \rangle|^2 \chi_{mm'}^0 g_J u_B H \right\} \quad (4.16a)$$

O primeiro termo entre parênteses representa a frequência de ressonância dos elétrons de condução e o segundo o seu deslocamento devido a interação de troca com os momentos localizados ("Day Shift").  $L_{MM'}$  é dado por:

$$L_{MM'} = \chi_{nn'}^0 \left\{ \left[ \langle n | J^z | n \rangle - \langle n' | J^z | n' \rangle \right] g_J u_B H + (2J_{sr}) \left[ \langle n | J^z | n \rangle - \langle n' | J^z | n' \rangle \right] \chi_{\bullet\bullet}^0 g_{\bullet} u_B H \right\} \quad (4.16b)$$

O primeiro termo entre parênteses representa a frequência de ressonância dos momentos localizados e o segundo termo, representa o seu deslocamento devido a interação de troca com os elétrons de condução ("Knight Shift"). Os demais termos são nulos, ou seja:

$$L_{\bullet,M'} = L_{M,\bullet} = 0 \quad (4.16c)$$

Usando a notação  $M_{\alpha\alpha'} = P_{\alpha\alpha'} \Delta_{\alpha\alpha'}$  e  $\delta_{ij} = E_i - E_j$ , o cálculo a segunda ordem de  $M_{\alpha\alpha'}$  fornece as seguintes expressões para as taxas de relaxação  $\Delta_{\alpha\alpha'}$ :

$$\Delta_{\bullet\bullet} = \left[ 4\pi J_{sr}^2 \rho_0 \right] \frac{C\beta}{Z} \sum_{nn'} e^{-\beta E_{n'}} f(\delta_{nn'}) \left[ \delta_{\bullet\bullet} |\langle n | J^+ | n' \rangle|^2 - |\langle m' | J^- | n' \rangle|^2 \right] + \Delta_{\bullet L} \quad (4.17a)$$

onde a taxa de relaxação dos elétrons de condução para a rede,  $\Delta_{\bullet L}$ , tem sido introduzida fenomenologicamente.

$$\Delta_{e,M} = \left[ 8\pi J_{ef}^2 \rho_0 \right] \sum_n f(\delta_{nm}) \left\{ \langle n | J^- | m \rangle \langle m' | J^z | n \rangle - \langle n | J^z | m \rangle \langle m' | J^- | n \rangle \right\} \quad (4.17b)$$

$$\Delta_{M',e} = \left[ 4\pi J_{ef}^2 \rho_0^2 \right] \sum_n f(\delta_{nm}) \left\{ \langle m | J^+ | n \rangle \langle n | J^z | m' \rangle - \langle m | J^z | n \rangle \langle n | J^+ | m' \rangle \right\} \quad (4.17c)$$

$$\Delta_{MM'} = \left[ 2\pi J_{ef} \rho_0 \right]^2 \left\{ \sum_n \left[ \delta_{n'm'} \sum_{\nu=-1,0,1} \langle i | J^\nu | m \rangle \langle n | J^{-\nu} | i \rangle f(\delta_{in}) \right. \right. \\ \left. \left. + \delta_{nm} \sum_n \langle m' | J^\nu | i \rangle \langle i | J^{-\nu} | n' \rangle f(\delta_{in}) \right] \right. \\ \left. - 2 \sum_n \langle n | J^\nu | m \rangle \langle m' | J^{-\nu} | n' \rangle f(\delta_{mn}) \right\} \quad (4.17d)$$

Em  $\Delta_{MM'}$ , temos usado a notação  $\nu=-1,0,1$  que é equivalente a  $\nu=+,z,-$ , com o que se obtém as componentes transversal e longitudinal de J. A função  $f(x)$  usada na equação (4.17) esta dada por:

$$f(x) = \frac{x}{e^{\beta x} - 1} \quad (4.18)$$

Usandos as equações (4.13) até (4.18), podemos escrever a

matriz de transição como:

$$\Omega = \begin{pmatrix} \Omega_{ss} & \Omega_{sM'} \\ \Omega_{Ms} & \Omega_{MM'} \end{pmatrix} \quad (4.19)$$

onde cada elemento é dado por:

$$\Omega_{ss} = P_{ss}^{-1} \left[ L_{ss} - i \chi_s^0 \Delta_{ss} \right] \quad (4.20a)$$

$$\Omega_{sM'} = P_{sM'}^{-1} \left[ L_{sM'} - i \chi_s^0 \Delta_{sM'} \right] \quad (4.20b)$$

$$\Omega_{Ms} = P_{Ms}^{-1} \left[ L_{Ms} - i \chi_M^0 \Delta_{Ms} \right] \quad (4.20c)$$

$$\Omega_{MM'} = P_{MM'}^{-1} \left[ L_{MM'} - i \chi_M^0 \Delta_{MM'} \right] \quad (4.20d)$$

onde as matrizes  $L_{\alpha\alpha'}$  e  $\Delta_{\alpha\alpha'}$  são definidos pelas equações (4.16) e (4.17) respectivamente.

#### 4.1d APROXIMAÇÃO PARA LIGAS DILUÍDAS

Como no caso de estados-S, podemos também usar o fato de que em ligas diluídas os experimentos são feitos a concentrações tais que a susceptibilidade estática dos elétrons de condução é muito menor que a susceptibilidade dos momentos localizados, o que pode ser expresso como:

$$\chi_{ee}(\omega) / \chi_{MM'}(\omega) \ll 1 \quad (4.21)$$

Isto unido ao fato que a largura de linha dos elétrons de condução é muito maior que a largura de linha dos momentos localizados, faz com que a contribuição dos elétrons de condução á composição do espectro seja muito pequena.

A matriz de transição pode ser diagonalizada usando o mesmo tipo de transformação que em (3.45). Se desprezamos a contribuição dos elétrons de condução ficamos só com:

$$\hat{\Omega}_{MM'} = \Omega_{MM'} - \Omega_{Me} \Omega_{ee}^{-1} \Omega_{eM'} \quad (4.22)$$

que corresponde á contribuição dos momentos localizados. Em analogia com a equação (3.46), quando  $T_{eL} > T_{ef}$  temos o regime engarrafado no qual o segundo termo a direita de (4.22) é importante; no limite oposto, ou seja,  $T_{eL} < T_{ef}$  temos o regime não engarrafado em que o valor do segundo termo a direita de (4.22) é desprezível.

#### 4.1.e MATRIZ DE TRANSIÇÃO

Os resultados experimentais mostram que tanto o CePd<sub>9</sub>:Dy [14] como o YPd<sub>9</sub>:Er [19], apresentam um comportamento característico do regime não engarrafado, ou seja, a relaxação dos elétrons de condução para a rede é muito mais rápida que para os momentos localizados. Consequentemente, a taxa de relaxação não depende da

concentração de impurezas magnéticas. No regime engarrafado temos que  $1/T_{sL} \ll 1/T_{sf}$ , e de maneira análoga a de estados-S (equação (3.46)), na equação (4.22) temos que  $\Omega_{Ms} \Omega_{sm}^{-1} \Omega_{mM} \ll 1$ , e a matriz de transição  $\hat{\Omega}_{MM}$  pode ser aproximada por  $\Omega_{MM}$ , definida na equação (4.20d).

Como vimos no capítulo anterior, a matriz de relaxação ou de autoenergia,  $M_{\alpha\alpha'}$ , representa a parte dissipativa da matriz de transição e fornece as taxas de relaxação. Em particular a taxa de relaxação dos momentos localizados é representada por  $\Delta_{MM}$ , na equação (4.17).

A expressão para a matriz de transição dos estados não-S é bastante mais complicada que para estados-S mas é possível identificar cada termo. A taxa de relaxação  $\Delta_{MM}$ , pode ser separada em duas partes. A parte diagonal, representada pelos dois primeiros termos em (4.17), corresponde a taxa de relaxação dos elétrons de condução para os momentos localizados e a parte não diagonal corresponde as taxas de flutuação dos momentos localizados entre as diferentes frequências de ressonância. Este último termo é responsável pelo efeito de estreitamento o qual acontece da mesma maneira que para estados-S, ou seja, duas ou mais linhas de ressonância sofrem estreitamento quando a sua separação em frequência é comparável ou menor que a sua largura de linha (ou taxa de flutuação). No limite de baixa frequência de flutuação (baixas temperaturas) a parte real da matriz de transição, que representa as frequências de ressonância, é maior que o termo não diagonal de  $\Delta_{MM}$  e todas as linhas de ressonância estão desacopladas e portanto, bem resolvidas.

é importante notar que para estados não-S as regras de seleção são muito menos rígidas que para estados-S. Enquanto para estados-S temos transições somente entre níveis com  $\Delta M = \pm 1$ , para estados não-S podemos ter transições entre dois níveis m e n qualquer. A única restrição é que a relaxação deve acontecer entre níveis Zeeman associados ao mesmo nível de campo cristalino (mesmo que este processo de relaxação seja via um terceiro nível pertencente a um nível excitado de campo cristalino). Esta condição é necessária já que a diferença de energia entre o nível inicial e final deve cumprir a condição de ressonância; a condição de ressonância depende da energia da microonda a qual em geral é menor que a energia dos níveis excitados de campo cristalino.

#### 4.1.f TAXAS DE RELAXAÇÃO

Para entender melhor o mecanismo de relaxação, calcularemos separadamente a parte diagonal e não diagonal de  $\Delta_{MM'}$ . A fórmula (4.17c) pode ser escrita para o caso da relaxação entre dois níveis a e b como:

$$\Delta_{MM'} = \Delta_{ab,ab} = \frac{b_k}{2} \sum_i \left\{ \sum_{\nu} \delta_{MM'} \left[ \langle i | J^{\nu} | a \rangle \langle a | J^{-\nu} | i \rangle f(\delta_{i_a}) + \right. \right. \\ \left. \left. \sum_{\nu} \langle b | J^{\nu} | i \rangle \langle i | J^{-\nu} | b \rangle f(\delta_{i_a}) \right] - \right. \\ \left. 2 (1 - \delta_{MM'}) \sum_{\nu} \langle a | J^{\nu} | a \rangle \langle b | J^{\nu} | b \rangle f(0) \right\} \quad (4.23)$$

onde  $b_k = 4\pi (J_{af} \rho_0)^2$ .

Parte diagonal:

a) Vejamos primeiro o processo direto. Neste processo de relaxação participam exclusivamente os níveis a e b como mostramos na figura 4.1a. Neste caso, a somatória em i deve ser feita para  $i = a, b$ ; Somando também em  $\nu = +, -, z$ , obtemos:

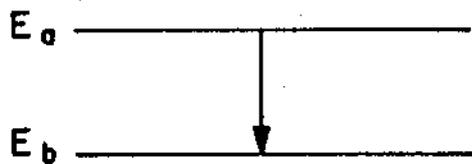
$$\Delta_{ab,ab} = \frac{b_k}{2} \left\{ \left[ \langle a | J^z | a \rangle - \langle b | J^z | b \rangle \right]^2 kT + \left[ |\langle b | J^+ | a \rangle|^2 + |\langle a | J^- | b \rangle|^2 \right] f(\Delta_{ab}) \right\} \quad (4.24)$$

b) No processo indireto, como mostramos na figura 4.1b, a relaxação entre os níveis a e b acontece via um terceiro nível que chamamos de c  $\neq a, b$ , o qual normalmente corresponde a níveis Zeeman associados a níveis excitados de campo cristalino. Se em (4.23) somamos  $i = a, b, c$  e  $\nu = +, -, z$ , obtemos:

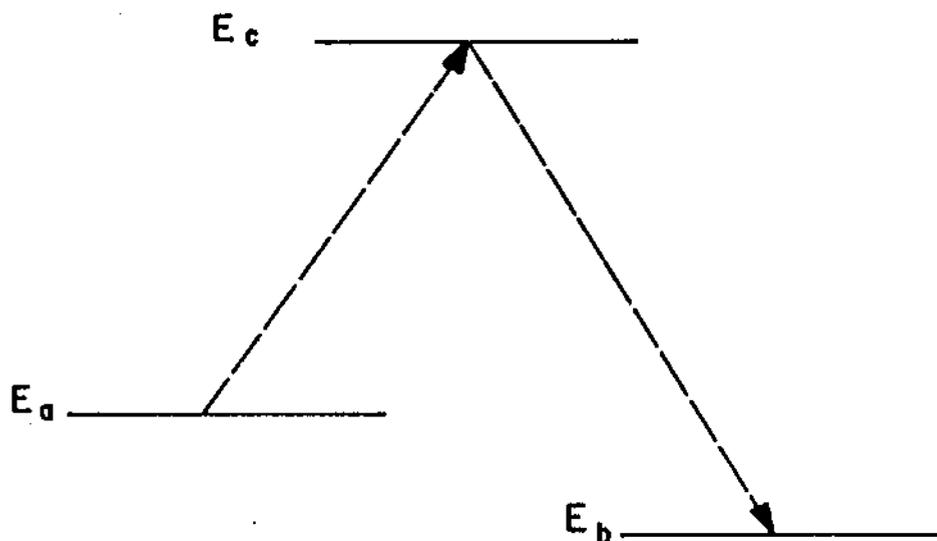
$$\Delta_{ab,ab} = \frac{b_k}{2} \left\{ |\langle c | J^+ | a \rangle|^2 + |\langle b | J^+ | c \rangle|^2 + |\langle c | J^- | a \rangle|^2 + |\langle b | J^- | c \rangle|^2 + |\langle c | J^z | a \rangle|^2 + |\langle b | J^z | c \rangle|^2 \right\} f(\delta_c) \quad (4.25)$$

onde  $\delta_c$  representa a diferença de energia entre o nível de campo cristalino associado aos níveis Zeeman a e b e o nível excitado de campo cristalino associado ao nível c.

Este processo acontece via interação de troca entre momentos localizados e elétrons de condução. No caso, o spin do momento localizado no estado a é espalhado por um elétron de condução e



(a)



(b)

FIGURA 4.1: a) Processo de relaxação direto entre dois níveis de energia  $E_a$  e  $E_b$ , b) Processo de relaxação entre dois níveis de energia  $E_a$  e  $E_b$  via um terceiro nível excitado de energia  $E_c$ .

promovido para o nível excitado c. Do nível c, pelo mesmo processo, relaxa para para o nível b. Este processo deve cumprir a condição que  $(E_c - E_a) - (E_c - E_b) = \hbar\omega_0$ , ou seja, deve cumprir a condição de ressonância.

A soma dos termos obtidos em a) e b) coincidem com a fórmula obtida por Hirst [18], que considera também o processo direto e indireto de relaxação dos momentos localizados.

A baixas temperaturas, a população do nível c é pequena e o mecanismo de relaxação é dominado pelos termos em a). No limite em que  $T \ll \delta_c$ , a função  $f(x)$ , definida em (4.18), vai para zero já que  $e^{\beta x} \rightarrow \infty$ . Nesta situação a relaxação é dominada pelo termo linear em T, ou seja, o mecanismo de relaxação é o mecanismo de Korringa. A altas temperaturas (ou  $T \gg \delta_c$ ) o mecanismo de relaxação é exponencial, ou seja a largura de linha aumenta muito mais rapidamente que com o mecanismo de Korringa.

#### Parte não diagonal

c) O terceiro termo da taxa de relaxação definida na equação (4.17d) é o único termo que possui elementos não diagonais diferentes de zero. Suponhamos que temos 4 níveis de energia que chamamos de a, b, c e d, e que podemos ter transições entre os níveis a e b, e também entre os níveis c e d, com frequências de ressonância associadas  $\omega_{ab}$  e  $\omega_{cd}$  respectivamente. O termo não diagonal da relaxação pode ser escrito como:

$$\Delta_{ab,cd} = -b_K \sum_{\nu} \langle a | J^{\nu} | c \rangle \langle d | J^{-\nu} | b \rangle f(\delta_{ca}) \quad (4.26)$$

somando sobre  $\nu = +, -, z$  obtemos:

$$\Delta_{ab,cd} = -b_K \left[ \langle a | J^+ | c \rangle \langle d | J^- | b \rangle + \langle a | J^z | c \rangle \langle d | J^z | b \rangle + \langle a | J^- | c \rangle \langle d | J^+ | b \rangle \right] * f(\delta_{ca}) \quad (4.27)$$

Este termo representa a taxa de flutuação entre as frequências de ressonância  $\omega_{ab}$  e  $\omega_{cd}$  do spin do momento localizado e representa o mecanismo de estreitamento do espectro, que já discutimos anteriormente.

Se a soma das contribuições em a) e c) a escrevemos para o caso específico de um nível  $\Gamma_8$  isolado, o resultado coincide com o obtido por Sy e Walker [103] para a taxa de relaxação o qual leva em consideração o processo direto e o mecanismo de estreitamento.

#### 4.1.9 CÁLCULO DOS ESPECTROS POLICRISTALINOS DE $CePd_9:Dy$ e $YPd_9:Er$

O espectro de ressonância de Er e Dy no cristal de simetria cúbica é descrito pelo hamiltoniano:

$$H_f = g_J u_B \vec{H} \cdot \vec{J} + H_{cc} \quad (4.28)$$

O hamiltoniano de campo cristalino cúbico é definido como na equação (2.49):

$$H_{cc} = W \left\{ \frac{O_4}{F(4)} + (1 - |x|) \frac{O_6}{F(6)} \right\} \quad (4.29)$$

Para a obtenção das autoenergias e autovalores é necessário diagonalizar  $H_f$ , que no caso do Dy e Er, que possuem  $J = 15/2$ , corresponde a uma matriz de  $(2J+1)(2J+1) = 16 \times 16$ . Esta diagonalização é feita numericamente e o cálculo dos espectros dos policristais é feito como uma superposição de espectros monocristalinos orientados aleatoriamente em todas as direções. O cálculo é feito como no caso do Gd, usando a função  $W(\phi)$ , definida na equação (3.64), que fornece a distribuição de frequências para cada valor de  $\phi$  num campo cristalino de simetria cúbica.

O cálculo da matriz de transição envolve transições entre todos os níveis Zeeman associados a cada nível de campo cristalino, ou seja, temos muitas transições e portanto, uma matriz de transição enorme. No entanto, os experimentos são realizados até temperaturas em que somente o estado fundamental e no máximo os dois primeiros níveis excitados de campo cristalino são suficientemente populados como para contribuir à composição do espectro. Nestas circunstâncias, as transições que acontecem entre níveis de energia mais alta tem uma intensidade desprezível e a matriz de transição pode ser truncada, o que reduz consideravelmente o trabalho.

#### Espectro policristalino de $Y\text{Pd}_9:\text{Er}$

O esquema de níveis do Er está representado na figura 4.2 onde mostramos também as transições possíveis entre os níveis Zeeman.

Neste caso é necessário considerar além do estado

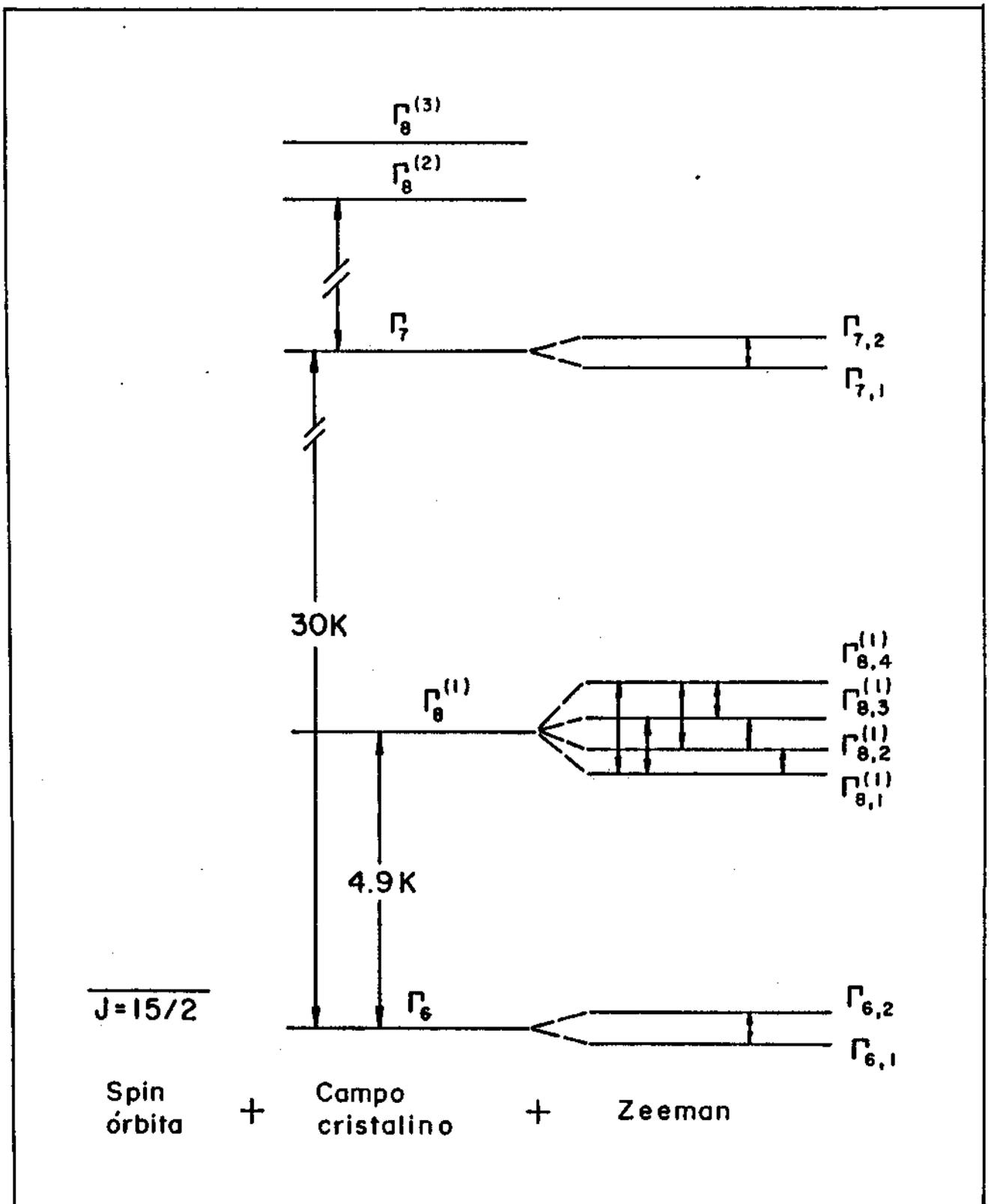


FIGURA 4.2: Níveis de energia do Er e transições permitidas entre os diferentes níveis zeeman para uma direção arbitrária de campo magnético. Neste caso, somente os níveis de campo cristalino  $\Gamma_6$ ,  $\Gamma_6^{(1)}$  e  $\Gamma_7$  contribuem significativamente ao espectro.

fundamental, que corresponde a um nível  $\Gamma_0$ , somente os dois primeiros níveis excitados que correspondem aos níveis de campo cristalino  $\Gamma_9^{(1)}$  e  $\Gamma_7$ ; os níveis restantes não contribuem significativamente ao espectro.

A diagonalização do hamiltoniano  $H_f$ , para diferentes direções de campo externo, fornece os valores do campo de ressonância que são mostrados na figura 4.3. Usando estes valores de campo podemos calcular o espectro policristalino.

Os parâmetros que melhor simulam o experimento são:

$$W = 0.14 \pm 0.01$$

$$b_K = 1.5 \text{ G/K}$$

$$x = -0.86 \pm 0.02$$

(4.29)

O espectro é apresentado na figura 4.4, e podemos ver que consegue reproduzir o espectro experimental da figura 1.4.

Os efeitos de estreitamento, da mesma maneira como vimos no capítulo III, se manifestam entre as linhas cuja diferença entre os campos de ressonância seja comparável ou menor que as suas larguras de linha. Isto significa que o efeito é mais notável entre as linhas de ressonância associadas as transições  $\Gamma_{0,1}^{(1)} \leftrightarrow \Gamma_{0,9}^{(1)}$  e  $\Gamma_{0,2}^{(1)} \leftrightarrow \Gamma_{0,4}^{(1)}$ . Como podemos ver na figura 4.3, os campos de ressonância destas linhas variam pouco com  $\theta$  e portanto a soma das contribuições nas diferentes direções resulta numa linha de intensidade comparável à do nível isotrópico  $\Gamma_7$ . Em contraste, os campos de ressonância associados as restantes linhas do nível  $\Gamma_9^{(1)}$  tem uma variação angular muito maior, sendo portanto linhas

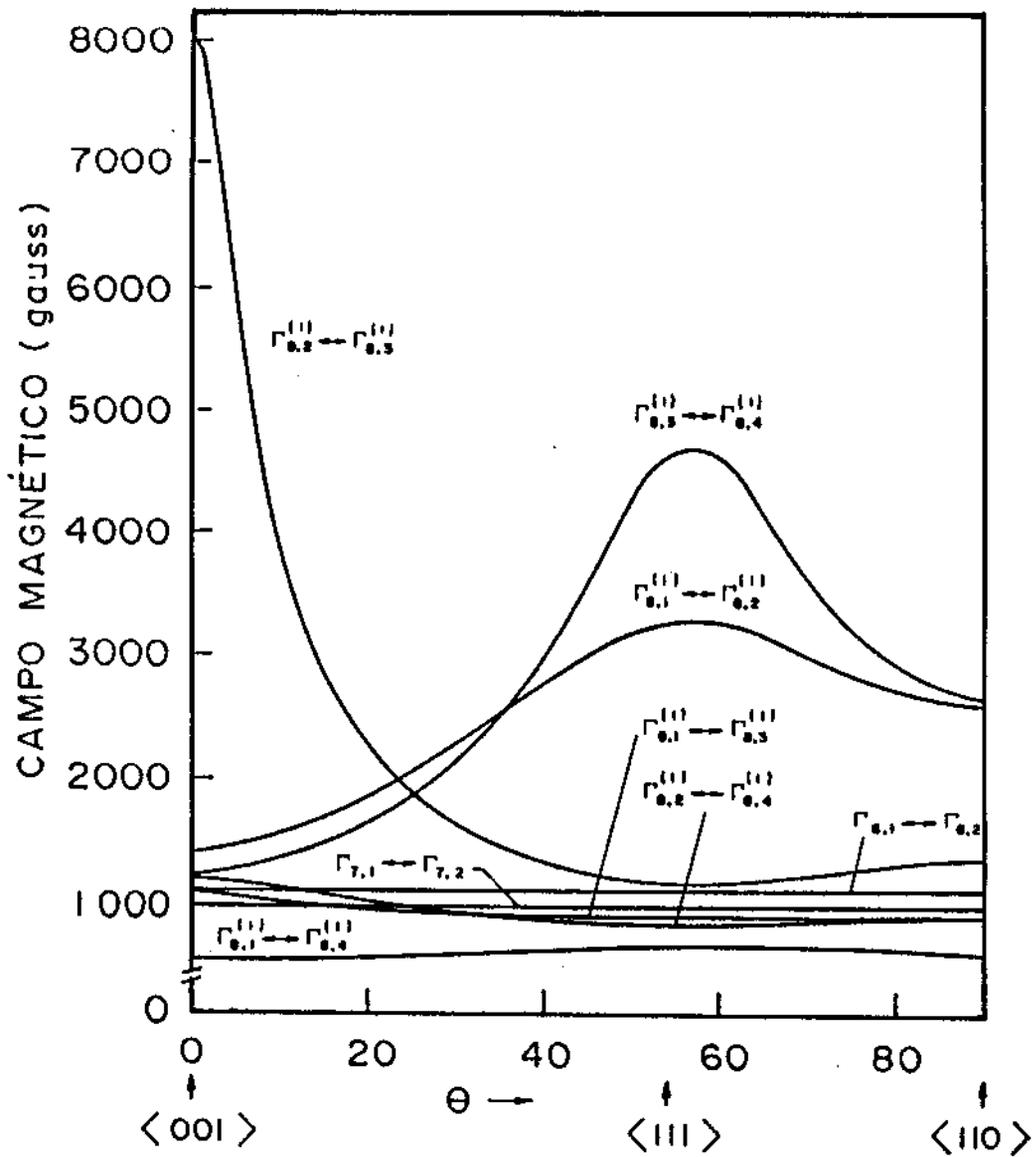


FIGURA 4.3: Campos de ressonância do Er em função da orientação do campo magnético externo.

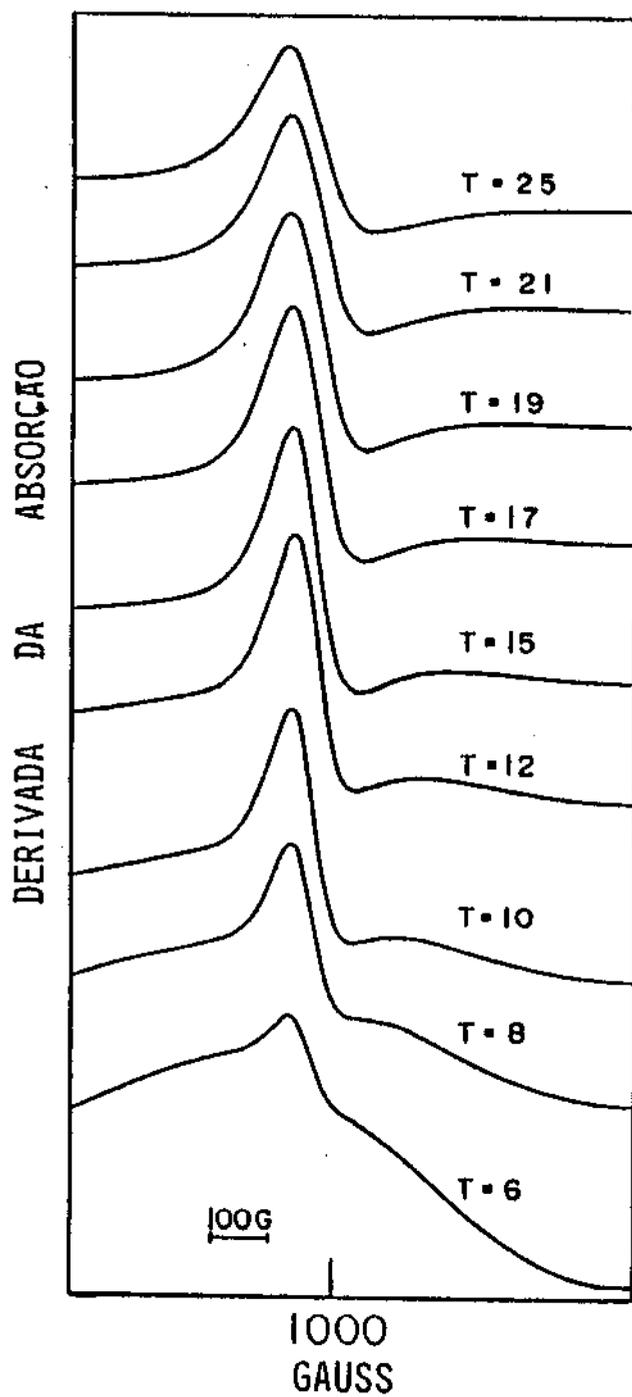


FIGURA 4.4: Espectro de ressonância teórico do  $\text{YPd}_8:\text{Er}$  policristalino para várias temperaturas.

mais extendidas e de intensidade menor. A baixa temperatura temos também a contribuição do nível  $\Gamma_6$ , cuja intensidade relativa diminui rapidamente com o aumento da temperatura já que os níveis  $\Gamma_0^{(4)}$  e  $\Gamma_7$  começam a ser mais populados.

#### Espectro policristalino de $\text{CePd}_9\text{:Dy}$

O esquema de níveis do Dy está representado na figura 4.5, onde mostramos também as transições possíveis entre os níveis Zeeman. Neste caso só o nível  $\Gamma_0^{(4)}$  e o primeiro estado excitado  $\Gamma_7$  contribuem ao espectro, o restante dos níveis não contribuem.

Os valores para os campos de ressonância de cada transição estão representados na figura 4.6. Os valores dos parâmetros que melhor simulam o espectro experimental são:

$$W = 0.25 \pm 0.01$$

$$b_K = 1.5 \text{ G/K}$$

$$x = 0.62 \pm 0.02$$

(4.31)

O espectro teórico é apresentado na figura 4.7, e podemos ver que consegue reproduzir o espectro experimental da figura 1.3. Como no caso do Er, os efeitos de estreitamento são mais importante entre as linhas que possuem campos de ressonância próximos em relação a suas larguras de linha, como é o caso das linhas associadas as transições  $\Gamma_{0,1}^{(4)} \leftrightarrow \Gamma_{0,3}^{(4)}$  e  $\Gamma_{0,2}^{(4)} \leftrightarrow \Gamma_{0,4}^{(4)}$ . Estas linhas tem intensidade comparável á do nível isotrópico  $\Gamma_7$ . Nas outras linhas do  $\Gamma_0^{(4)}$ , em contraste com o caso do Er, os campos de

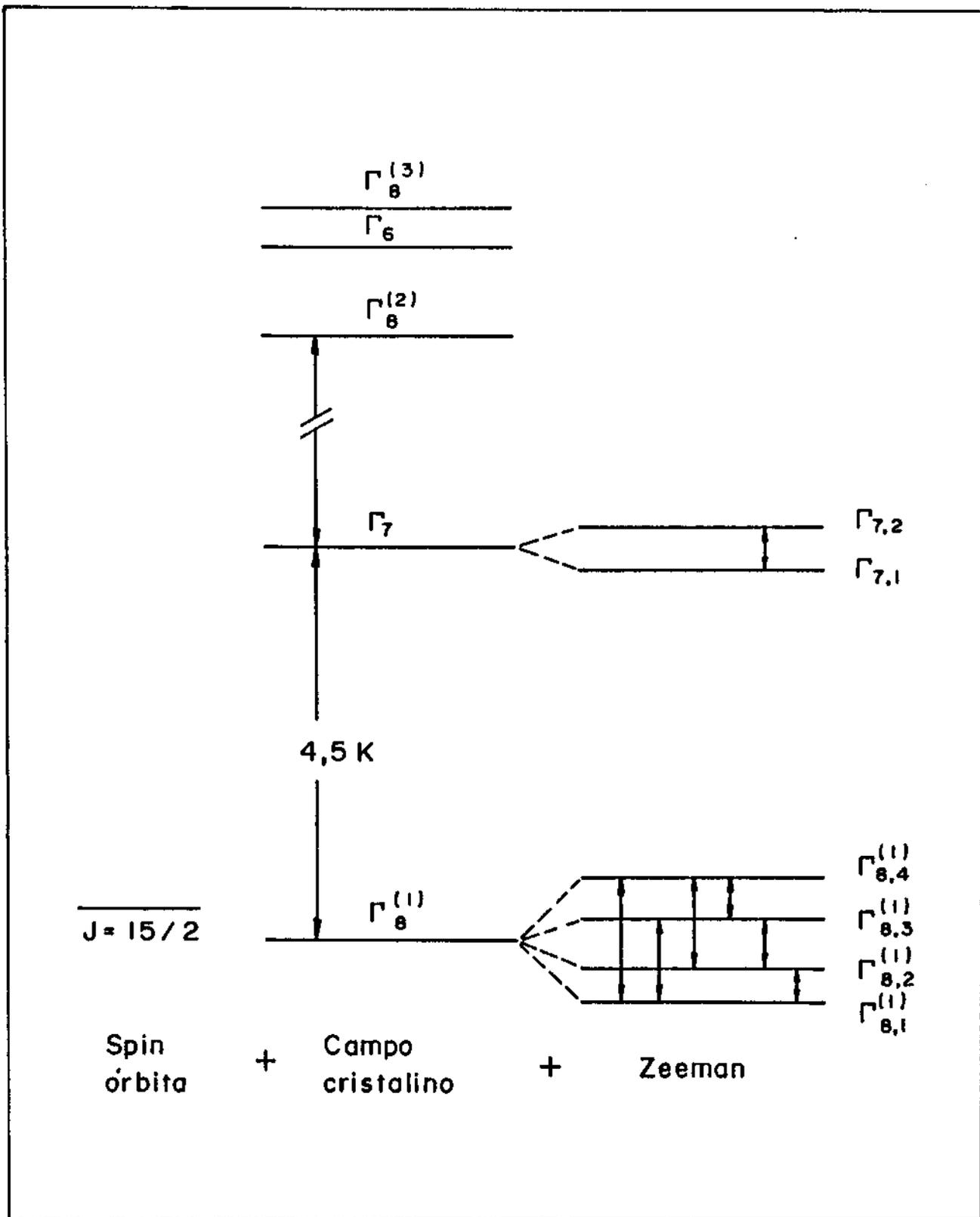


FIGURA 4.5: níveis de energia do Dy e transições permitidas entre os diferentes níveis zeeman para uma direção arbitrária de campo magnético. Neste caso os níveis de campo cristalino que contribuem significativamente ao espectro são  $\Gamma_8^{(1)}$  e  $\Gamma_7$ .

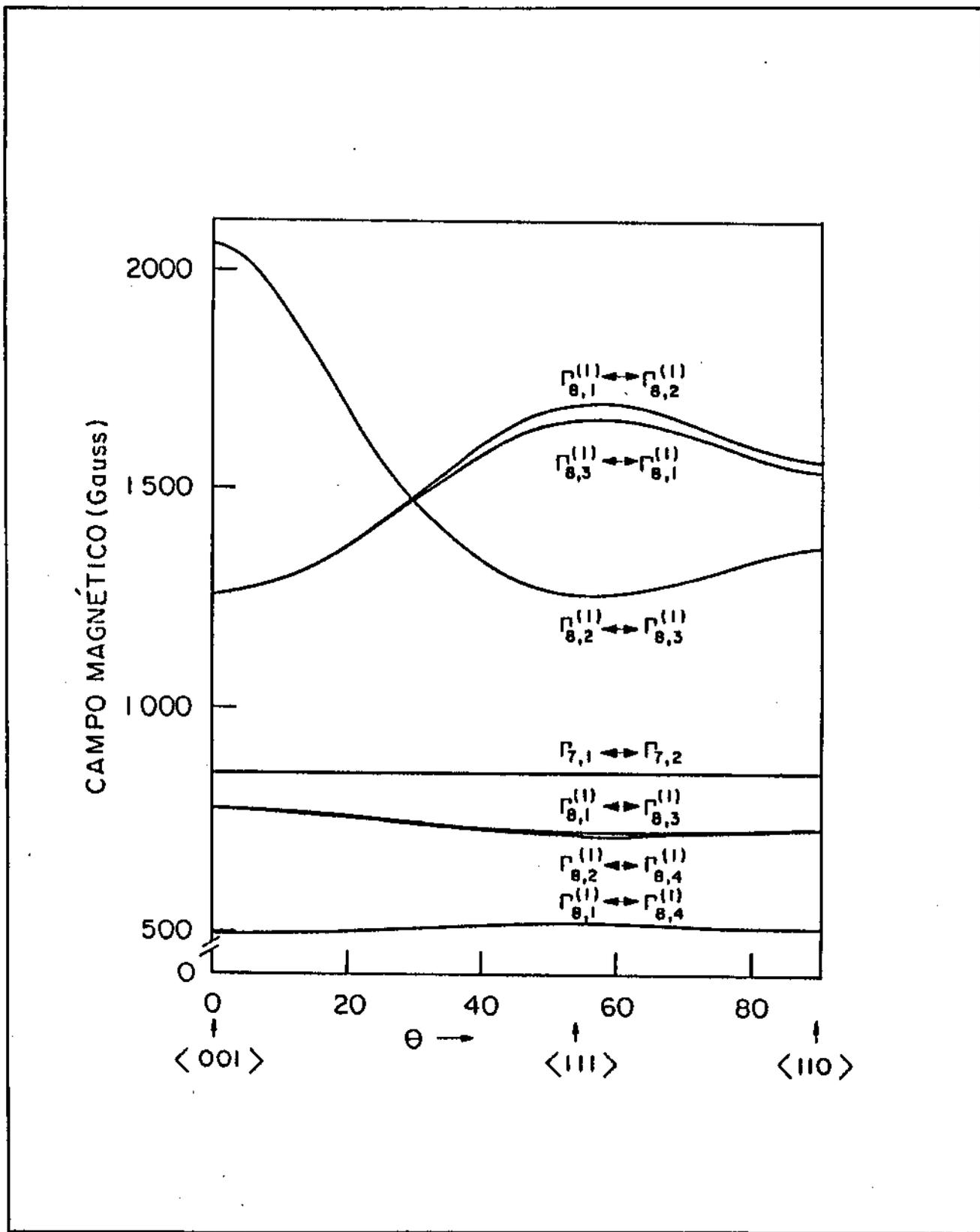


FIGURA 4.6: campos de ressonância do Dy em função da orientação do campo magnético externo.

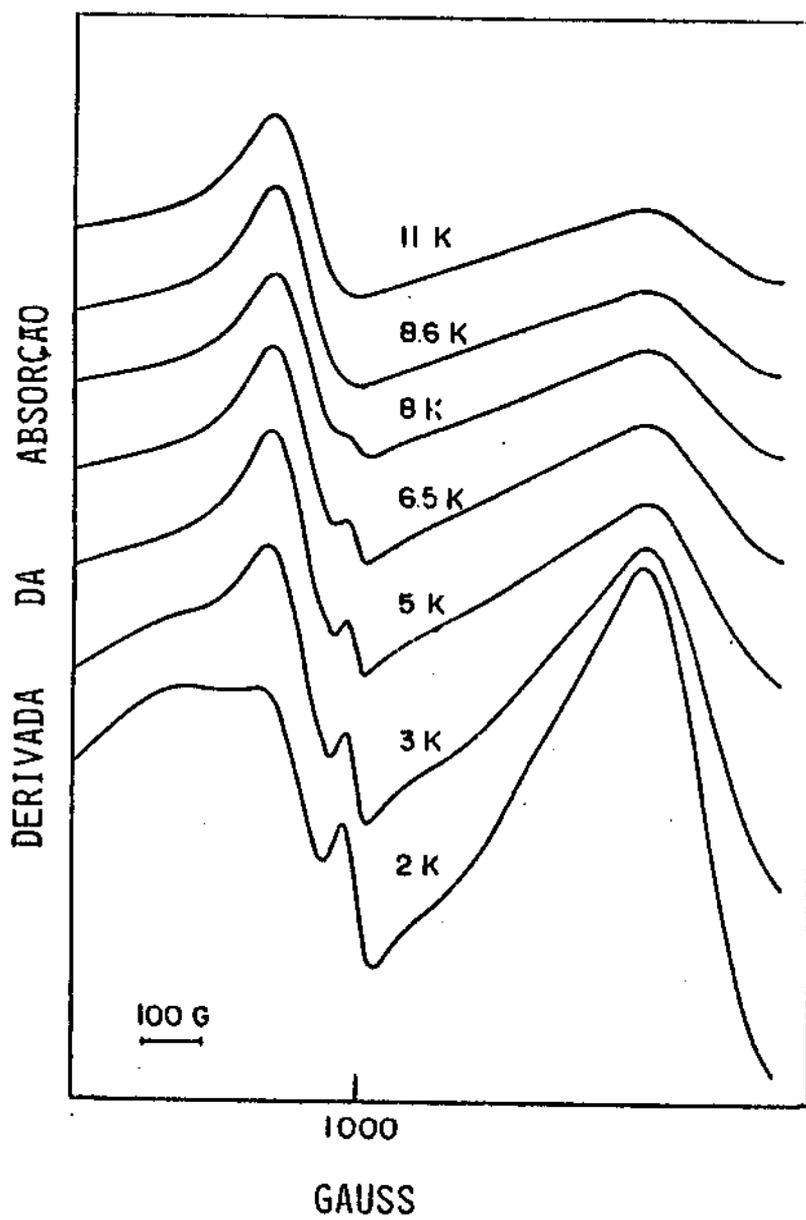


FIGURA 4.7: Espectro de ressonância teórico do CePd<sub>9</sub>:Dy policristalino para várias temperaturas.

ressonância tem uma variação angular menor e uma contribuição muito mais importante ao espectro.

#### 4.2 EFEITOS DE VALÊNCIA INTERMEDIÁRIA

Comparando os resultados obtidos para o Er e para o Dy, podemos ver que os dois podem ser reproduzidos usando-se os mesmos mecanismos. A ailinearidade que a largura de linha do Dy apresenta à baixas temperaturas (da ordem do desdobramento dos níveis de campo cristalino que contribuem ao espectro, ou seja  $T \lesssim 20$  K) esta presente também no Er e corresponde a relaxação via níveis excitados de campo cristalino e não deve ser confundida com efeitos de valência intermediária. Podemos então nos perguntar porque no caso do  $CePd_9:Gd$  temos anomalias no comportamento térmico da largura de linha e no  $CePd_9:Dy$  não? Se pensamos em termos do modelo de flutuação interconfiguracional, a largura de linha é dada nesse caso pela equação (3.89) e depende exponencialmente da energia de excitação ( $E_{ex}$ ). Como no caso do  $CePd_9$  a energia de excitação é  $E_{ex} \simeq 400$  K, deveríamos esperar um comportamento não linear da largura de linha a temperaturas acima de 100 K, como no caso do  $CePd_9:Gd$ . Como o experimento com o  $CePd_9:Dy$  só pode ser feito até aproximadamente 25 K, nessa faixa de temperaturas não deveríamos encontrar anomalias na largura de linha (a temperaturas maiores que 25 K a intensidade das linhas do Dy decresce o suficiente de maneira que a observação do espectro é impossível).

## COMENTÁRIOS FINAIS CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS

Neste trabalho obtivemos pela primeira vez os seguintes resultados:

- 1) o espectro de ressonância teórico [104] do  $\text{CePd}_9\text{:Gd}$  monocristalino a  $T = 3.5, 20.2, 40.$  e  $77$  K [13], levando em consideração o mecanismo de estreitamento da estrutura fina.
- 2) o espectro de ressonância teórico do  $\text{CePd}_9\text{:Gd}$  policristalino a  $T = 1.5$  K [12], levando-se em consideração o mecanismo de estreitamento.
- 3) conseguimos reproduzir teoricamente [104] o comportamento térmico da largura de linha do  $\text{CePd}_9\text{:Gd}$  policristalino [11], incluindo no cálculo a contribuição da estrutura fina do Gd e os efeitos de valência intermediária, sendo que este último foi introduzido usando-se dois modelos.
- 4) calculamos [105] os espectros de ressonância de  $\text{YPd}_9\text{:Er}$  policristalino [19] para várias temperaturas, incluindo os efeitos de estreitamento das linhas de ressonância e relaxação via níveis excitados de campo cristalino.
- 5) conseguimos calcular [105] os espectros de ressonância de  $\text{CePd}_9\text{:Dy}$  policristalino [14] para várias temperaturas incluindo os efeitos de estreitamento e de relaxação via níveis excitados. Neste caso não encontramos efeitos apreciáveis de valência

intermediária no espectro de ressonância.

Os resultados obtidos nos levam a concluir que no caso do  $CePd_9:Gd$ , o comportamento térmico anômalo apresentado pela largura de linha do Gd é devido ao efeito combinado do estreitamento da estrutura fina a baixa temperatura assim como ao efeito de flutuação de valência no Ce. O efeito de valência intermediária foi introduzido usando o modelo de "buraco de hibridização" [11], que é baseado no modelo de estados ligados virtuais, e também usando o modelo de "flutuação interconfiguracional" [15]. Em ambos os casos achamos resultados similares para o comportamento térmico da largura de linha.

No caso do Dy, o espectro foi simulado inicialmente com um modelo simples em que não foi incluído o mecanismo de flutuação entre as diferentes linhas de ressonância, nesse caso, achamos que os valores de g coincidiam com os valores experimentais mas as intensidades relativas das linhas de ressonância não. A introdução do mecanismo de flutuação (que provoca o estreitamento das linhas) permite obter uma boa simulação do espectro e revela a importância deste mecanismo. Quando comparamos com a simulação do espectro de  $YPd_9:Er$ , vemos que os dois sistemas podem ser simulados com os mesmos mecanismos, ou seja, o espectro de  $CePd_9:Dy$  não apresenta efeitos apreciáveis de valência intermediária. Uma possível interpretação pode ser dada se pensamos no modelo de flutuação interconfiguracional, usado no caso do  $CePd_9:Gd$ . Nesse caso, achamos que a largura de linha depende exponencialmente da energia de excitação, que no  $CePd_9$  é de aproximadamente 400 K o que implica que as anomalias na largura de linha devem aparecer a alta

temperatura ( $T \geq 100$  K). Isto significa que as possíveis anomalias no espectro de  $\text{CePd}_9:\text{Dy}$  (por exemplo a linearidade na largura de linha) deveriam aparecer a  $T \geq 100$  K. Como o experimento só é possível de ser realizado até aproximadamente 25 K, não deveríamos esperar anomalias no comportamento térmico da largura de linha (no entanto, não existem dados experimentais que nos permitam comprovar isso). Como pudemos ver no capítulo IV, existe a linearidade na largura de linha do Dy mas esta se manifesta a temperaturas muito menores (da ordem do desdobramento dos níveis de campo cristalino que contribuem ao espectro) e é provocada pela relaxação via níveis excitados o qual acontece também no caso do  $\text{YPd}_9:\text{Er}$  que não é um composto de valência intermediária.

Os resultados obtidos, principalmente no  $\text{CePd}_9:\text{Gd}$ , nos levam a concluir que o  $\text{CePd}_9$  apresenta um comportamento diferente ao de outros compostos de Ce, como os mostrados na tabela 1.1. Enquanto o  $\text{CeIr}_2$ ,  $\text{CeRh}_2$  e  $\text{CeRh}_3$  apresentam um aumento enorme na densidade de estados no nível de Fermi, o  $\text{CePd}_9$  apresenta uma redução na densidade de estados. Seria interessante fazer experimentos de Dy diluído em compostos da mesma estrutura do  $\text{CePd}_9$ , e que não apresentassem efeitos de valência intermediária, como por exemplo  $\text{ScPd}_9$ ,  $\text{LaPd}_9$ . Isto nos permitiria confirmar se o Dy apresenta um parâmetro de Korringa menor quando diluído em  $\text{CePd}_9$ .

O tipo de cálculo feito neste trabalho é bastante útil, já que permite achar parâmetros importantes como são o de Korringa e os parâmetros de campo cristalino. Em particular, para a obtenção dos parâmetros de campo cristalino a técnica usada normalmente é a de espalhamento inelástico de neutrons, mas no caso de compostos

de valência intermediária não serve por causa da flutuação interconfiguracional. No entanto, com cálculos como os feitos neste trabalho, é possível obter esses parâmetros a partir do espectro de ressonância.

O mesmo tipo de tratamento usado para o Gd e Dy, poderá no futuro ser utilizado para analisar o caso do  $CePd_3:Er$ , o qual apresenta um comportamento térmico não linear da largura de linha que também muda se a medida é feita a tempos diferentes.

Seria interessante analisar também o efeito de estreitamento das linhas de ressonância em outras impurezas magnéticas com estado fundamental não-S (sem ser necessariamente de valência intermediária), o qual parece não ter sido levado em consideração até agora.

SUSCEPTIBILIDADE MAGNÉTICA EM TERMOS DO OPERADOR DE LIOUVILLE.

Se consideramos que no equilíbrio térmico o sistema é descrito pelo hamiltoniano  $H_0$ , o operador densidade no ensemble canônico é dado por:

$$\rho(t=0) = \rho_0 = \frac{e^{-\beta H_0}}{Z_0} \quad ; \quad Z_0 = \text{Tr } e^{-\beta H_0} \quad (\text{A.1})$$

Se assumimos que a  $t=0$  uma força  $F$  é aplicada, o hamiltoniano do sistema pode ser escrito como:

$$H = H_0 - \hat{A} F \theta(t) = H_0 + H_1 \quad (\text{A.2})$$

onde  $F = F_0 e^{i\omega t}$  é um campo oscilante,  $\hat{A}$  é um operador ao qual o campo está acoplada (se por exemplo  $F$  é um campo magnético,  $\hat{A}$  é a magnetização) e  $\theta(t)$  é a função degrau.

A mudança no valor esperado de um operador, devido ao campo  $F$ , é dada a primeira ordem em  $F$  pela teoria de resposta linear de Kubo [66] como :

$$\langle \delta B \rangle_t = -\frac{F_0}{i\hbar} \int_c^t d\tau \text{Tr} \left\{ \rho_0 [B(\theta), A(-\tau)] \right\} e^{i\omega(t-\tau)} \quad (\text{A.3})$$

esta expressão pode ser escrita em função da susceptibilidade como:

$$\langle \delta B(t) \rangle = \text{Re} \left\{ \chi_{AB}(\omega) F_0 e^{i\omega t} \right\} \quad (\text{A.4})$$

onde a susceptibilidade é definida como:

$$\chi(\omega) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^{\infty} d\tau e^{i\omega\tau} \langle [B(0), A(-\tau)] \rangle_0 \quad (\text{A.5})$$

que é a conhecida fórmula de Kubo [66] da susceptibilidade. Em (A.5) temos usado a notação:

$$\langle \dots \rangle_0 = \text{Tr} (\rho_0 \dots) \quad (\text{A.6})$$

para o valor médio termodinâmico e o subíndice "0" significa que calculamos com  $H_0$ .

No quadro de Heisenberg a dependência temporal dos operadores é escrita usando o operador de Liouville, L, como:

$$A(-\tau) = e^{-iL\tau} A(0) \quad (\text{A.7})$$

A equação (A.5), pode ser reescrita como:

$$\begin{aligned} \langle [B(0), A(-\tau)] \rangle &= \text{Tr} (\rho_0 [B(0)A(-\tau) - A(-\tau)B(0)]) \\ &= \text{Tr} (A(-\tau) [\rho_0, B]) \end{aligned} \quad (\text{A.8})$$

esta última expressão foi obtida usando a invariância cíclica do traço; por simplicidade usaremos a notação  $A(0)=A$  e  $B(0)=B$ .

O comutador em (A.8) pode ser expresso como:

$$\begin{aligned}
[\rho_0, B] &= \rho_0 B - B \rho_0 = \frac{1}{Z} (e^{-\beta H_0} B - B e^{-\beta H_0}) \\
&= \frac{e^{-\beta H_0}}{Z_0} [B - e^{+\beta H_0} B e^{-\beta H_0}] = \rho_0 [B - e^{+\beta H_0} B e^{-\beta H_0}] \\
&= \int_0^\beta \left\{ \rho_0 e^{\lambda H_0} L B e^{-\lambda H_0} \right\} d\lambda \tag{A.9}
\end{aligned}$$

esta última expressão se obtém derivando e integrando (em  $\beta$ ) a penúltima expressão. Se substituirmos (A.9) em (A.8) temos que:

$$\begin{aligned}
\text{Tr} \left\{ A(-\tau) [\rho_0, B] \right\} &= \int_0^\beta \text{Tr} \left\{ \rho_0 e^{\lambda H_0} L B e^{-\lambda H_0} A(-\tau) \right\} d\lambda \\
&= \int_0^\beta \langle e^{\lambda H} L B e^{-\lambda H} A(-\tau) \rangle d\lambda \tag{A.10}
\end{aligned}$$

de acordo com a definição do produto escalar da equação (3.15), podemos escrever esta última expressão como:

$$= \langle L B \mid A(-\tau) \rangle = \langle B \mid L A(-\tau) \rangle \tag{A.11}$$

Podemos com isto escrever a susceptibilidade como:

$$\begin{aligned}
\chi_{AB}(z) &= \frac{1}{i\hbar} \int_0^\infty d\tau e^{iz\tau} \langle B \mid L A(-\tau) \rangle \\
&= \frac{1}{i\hbar} \int_0^\beta d\tau e^{iz\tau} \langle B \mid L e^{-iL\tau} A \rangle
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{1}{i\hbar} \int_0^\beta d\tau \langle B | L e^{-i(L-S)\tau} A \rangle \\
&= \frac{1}{\hbar} \langle B | \frac{L}{L-z} A \rangle \tag{A.12}
\end{aligned}$$

podemos portanto escrever a susceptibilidade como:

$$\chi_{AB}(z) = - \frac{1}{\hbar} \langle B | \frac{L}{L-z} | A \rangle \tag{A.13}$$

usando que:

$$\frac{L}{L-z} = 1 + \frac{z}{L-z} \tag{A.14}$$

podemos expressar a susceptibilidade como:

$$\chi_{AB}(z) = - \frac{1}{\hbar} \left[ \langle B | A \rangle + z \langle B | \frac{1}{L-z} A \rangle \right] \tag{A.15}$$

No nosso caso particular, o operador de interesse é o spin ou a magnetização, com o que se obtém a fórmula (3.13).

## APÊNDICE 2

### CÁLCULO DA TAXA DE RELAXAÇÃO DO Gd NUMA MATRIZ DE ÍONS QUE APRESENTAM FLUTUAÇÃO INTERCONFIGURACIONAL.

O cálculo da taxa de relaxação do Gd diluído em  $CePd_9$ , onde os íons de Ce apresentam flutuação interconfiguracional, pode ser feito de maneira análoga ao cálculo da relaxação em compostos de Van Vleck [98]. Nos compostos de Van Vleck, alguns dos íons da matriz flutuam entre diferentes níveis de campo cristalino devido a interação de troca entre eles, o que provoca uma contribuição não desprezível a relaxação da impureza magnética. No caso do  $CePd_9:Gd$ , o Ce flutua entre diferentes configurações de carga e a contribuição a relaxação do Gd desta flutuação pode ser tratada com o mesmo formalismo matemático.

O cálculo é feito usando o método de Redfield [99] e Wangsness e Bloch [100]. Este método consiste em achar uma expressão para a evolução temporal da matriz densidade a qual é usada para obter a evolução temporal da magnetização. Comparando esta última com as equações fenomenológicas de Bloch identificamos e achamos uma expressão simples para o tempo de relaxação. Este método é totalmente geral, e no final deste apêndice será particularizado para o caso do Ce.

Consideremos o hamiltoniano:

$$H = H_0 + H_1(t) \quad (1)$$

onde  $H_0$  é o hamiltoniano não perturbado do sistema de spins  $Gd$  que chamaremos de  $S$ , com autoestados  $|\alpha\rangle, |\beta\rangle, \dots, etc.$  e autovalores de energia  $\alpha, \beta, \dots, etc.$  e  $H_1(t)$  é uma perturbação aleatória do tempo.

A equação de movimento da matriz densidade  $\rho$ , para o sistema de spins  $S$  pode ser escrita como:

$$\frac{1}{i} \frac{d\rho}{dt} = - [ H_0 + H_1(t), \rho ] \quad (2)$$

Na representação de interação esta equação pode ser expressa como:

$$\frac{1}{i} \frac{d\rho^*}{dt} = - [ H_1^*(t), \rho^* ] \quad (3)$$

onde:

$$\rho^* = e^{iH_0 t} \rho e^{-iH_0 t} \quad e \quad H_1^*(t) = e^{iH_0 t} H_1(t) e^{-iH_0 t} \quad (4)$$

Redfield integrou a equação (3) por aproximações sucessivas [99,59] até segunda ordem e obteve uma expressão para a equação de movimento de  $\rho^*$ , que em forma matricial é escrita como:

$$\frac{d\rho_{\alpha\alpha}^*}{dt} = \sum_{\beta\beta'} R_{\alpha\alpha'\beta\beta'} e^{i(\alpha-\alpha'-\beta+\beta')t} \rho_{\beta\beta'}^*(0) \quad (5)$$

onde  $R_{\alpha\alpha'\beta\beta'}$  é chamada de matriz de relaxação, que é definida como:

$$R_{\alpha\alpha'\beta\beta'} = \frac{1}{2\hbar^2} \left\{ J_{\alpha\beta\beta'\alpha'}(\alpha' - \beta') + J_{\alpha\beta\alpha\beta'}(\alpha - \beta) - \delta_{\alpha\beta} \sum_{\gamma} J_{\gamma\beta\gamma\alpha}(\gamma - \beta) - \delta_{\alpha\beta'} \sum_{\gamma} J_{\gamma\alpha\gamma\beta'}(\gamma - \beta') \right\} \quad (6)$$

onde  $J_{\alpha\alpha'\beta\beta'}(\omega)$ , que é chamada de densidade espectral, é definida como:

$$J_{\alpha\alpha'\beta\beta'} = \int_{-\infty}^{+\infty} \langle H_1(t) H_1(t + \tau) \rangle e^{-i\omega\tau} d\tau \quad (7)$$

sendo  $\langle \dots \rangle$  a função de correlação de  $H_1$  a tempo  $t$  e a tempo  $t+\tau$ .

### EQUAÇÃO DE MOVIMENTO DA MAGNETIZAÇÃO

O valor médio da componente  $r$  da magnetização ( $r=x,y,z$ ) é dada por:

$$\langle M_r \rangle = \text{Tr} \left\{ \rho M_r \right\} \quad (8)$$

que matricialmente podemos escrever como:

$$\langle M_r \rangle = \sum_{\alpha, \alpha'} \rho_{\alpha\alpha'} \langle \alpha' | M_r | \alpha \rangle \quad (9)$$

derivando (9) obtem-se a equação de movimento para  $\langle M_r \rangle$ :

$$\frac{d \langle M_r \rangle}{dt} = \sum_{\alpha, \alpha'} \left( \frac{d \rho_{\alpha\alpha'}}{dt} \right) \langle \alpha' | M_r | \alpha \rangle \quad (10)$$

A derivada da matriz densidade é dada pela equação (2) mas, esta equação é difícil de integrar e o que se faz é utilizar a aproximação feita por Redfield que mostramos na equação (5). Para tal operamos da seguinte maneira, os elementos de matriz da matriz densidade na representação de Heisenberg podem ser escritos como:

$$\rho_{\alpha\alpha'}^* = \langle \alpha | e^{iH_0 t} \rho e^{-iH_0 t} | \alpha' \rangle = e^{i(\alpha - \alpha')t} \rho_{\alpha\alpha'} \quad (11)$$

com o que a derivada de  $\rho_{\alpha\alpha'}^*$  pode ser expressa como:

$$\frac{d\rho_{\alpha\alpha'}^*}{dt} = \left\{ i(\alpha - \alpha')\rho_{\alpha\alpha'} + \frac{d\rho_{\alpha\alpha'}}{dt} \right\} e^{-i(\alpha - \alpha')t} \quad (12)$$

se no lado esquerdo desta equação substituimos  $d\rho_{\alpha\alpha'}^*/dt$  pela expressão de Redfield (eq.(5)), obtemos que:

$$\frac{d\rho_{\alpha\alpha'}}{dt} = \frac{i}{\hbar} [\rho, H_0]_{\alpha\alpha'} + R_{\alpha\alpha'\beta\beta'} \rho_{\beta\beta'} \quad (13)$$

Se substituirmos  $d\rho_{\alpha\alpha'}/dt$  na equação de movimento da magnetização (10) obtemos:

$$\frac{d\langle M_r \rangle}{dt} = \sum_{\alpha\alpha'\beta\beta'} \left\{ \frac{i}{\hbar} [\rho, H_0]_{\alpha\alpha'} + R_{\alpha\alpha'\beta\beta'} \rho_{\alpha\alpha'} \right\} \langle \alpha' | M_r | \alpha \rangle \quad (14)$$

Pode-se provar [59] que esta equação é equivalente as equações fenomenológicas de Bloch, em que o primeiro termo do lado direito representa o torque do campo magnético sobre a magnetização ( $[\langle M \rangle \times H_0]_r$ ) e o segundo termo contém os efeitos da relaxação. É na relaxação que estamos interessados e portanto, analisaremos mais detalhadamente esse termo.

## TAXA DE RELAXAÇÃO

Se assumimos que  $H_1(t)$  pode ser escrito como:

$$H_1(t) = \sum_q H_q(t) K^q \quad (15)$$

onde  $H_q(t)$  é uma função aleatória do tempo (por exemplo um campo flutuante externo ou devido a spins que flutuam e provocam um campo oscilante) e  $K^q$  é uma função das coordenadas de spin (por

exemplo o spin ou a magnetização do Gd). Usando esta expressão para  $H_1(t)$  podemos reescrever a densidade espectral como:

$$J_{\alpha\beta\alpha'\beta'}(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} \langle H_1(t) H_1(t + \tau) \rangle e^{-i\omega\tau} d\tau$$

$$= \sum_{qq'=x,y,z} (\alpha | K^q | \beta) (\beta' | K^q | \alpha') k_{qq'}(\omega) \quad (16a)$$

onde  $k_{qq'}(\omega)$  é definida como:

$$k_{qq'}(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} \langle H_q(t) H_{q'}(t + \tau) \rangle e^{-i\omega\tau} d\tau \quad (16b)$$

Se assumimos que  $K^q$  é a componente  $q$  da magnetização ( $q=x,y,z$ ), usando a equação (16) podemos calcular  $R_{\alpha\alpha'\beta\beta'}$  e portanto, a relaxação. O primeiro termo da relaxação é obtido substituindo a equação (16) no primeiro termo da matriz de relaxação  $R_{\alpha\alpha'\beta\beta'}$  definida na equação (6), com o que obtemos:

$$\sum_{\substack{\alpha\alpha'\beta\beta' \\ qq'}} J_{\alpha\beta\alpha'\beta'}(\alpha' - \beta') \rho_{\beta\beta'} (\alpha' | M_r | \alpha) =$$

$$= \sum_{\substack{\alpha\alpha'\beta\beta' \\ qq'}} (\alpha | M_q | \beta) (\beta' | M_{q'} | \alpha') (\beta | \rho | \beta') (\alpha' | M_r | \alpha) k_{qq'}(\alpha' - \beta')$$

(17)

reordenando:

$$= \sum_{\substack{\alpha, \beta \\ q, q'}} (\beta' | M_{q'} | \alpha') (\alpha' | M_r | \alpha) (\alpha | M_q | \beta) (\beta | \rho | \beta') k_{qq'}(\alpha' - \beta')$$

usando que  $\sum_{\alpha} |\alpha\rangle \langle \alpha| = 1$  e  $\sum_{\beta} |\beta\rangle \langle \beta| = 1$  obtemos:

$$= \sum_{\substack{\alpha, \beta \\ q, q'}} (\beta' | M_{q'} | \alpha') (\alpha' | M_r M_q \rho | \beta') k_{qq'}(\alpha' - \beta') \quad (18)$$

Da mesma maneira podem ser encontradas expressões para os outros termos envolvidos em  $R_{\alpha\alpha'\beta\beta'}$ . Podemos com isto, expressar a parte que contém a relaxação na equação (14) como:

$$\begin{aligned} & \sum_{\substack{\alpha, \beta \\ q, q'}} R_{\alpha\alpha'\beta\beta'} \rho_{\beta\beta'} (\alpha' | M_r | \alpha) = \\ & = \sum_{\substack{\alpha, \beta \\ q, q'}} (\beta | M_{q'} | \alpha) (\alpha | (M_r M_q - M_q M_r) \rho | \beta) k_{qq'}(\alpha - \beta) + \\ & = \sum_{\substack{\alpha, \beta \\ q, q'}} (\beta | M_{q'} | \alpha) (\alpha | \rho (M_q M_r - M_r M_q) | \beta) k_{qq'}(\beta - \alpha) + \\ & = \sum_{\substack{\alpha, \beta \\ q, q'}} (\beta | M_{q'} | \alpha) (\alpha | [[M_r, M_q], \rho] | \beta) k_{qq'}(\beta - \alpha) \quad (19) \end{aligned}$$

no último passo usamos que  $k_{qq'}(\omega)$  é uma função par de  $\omega$ .

Agora devemos encontrar quanto vale a equação (19) para cada

componente  $r$  da magnetização. Para tal escolhemos primeiro a componente  $r=z$  e somamos sobre  $q=x,y,z$ . Usando as regras de comutação  $[M_z, M_x] = iM_y$  e  $[M_x, M_y] = iM_z$ , para  $q=x$  a equação (19) fica:

$$\sum_{\alpha\beta} \langle \beta | M_x | \alpha \rangle \langle \alpha | [ [M_z, M_x], \rho ] | \beta \rangle k_{xx} (\alpha - \beta) =$$

$$= \sum_{\alpha\beta} \langle \beta | M_x | \alpha \rangle \langle \alpha | i(M_y \rho - \rho M_y) | \beta \rangle k_{xx} (\omega_0)$$

Temos suposto que a componente  $q = x$  da magnetização provoca transições entre níveis  $\alpha$  e  $\beta$  tal que  $|\alpha - \beta| = \omega_0$  (ou seja, deve cumprir a condição de ressonância). Usando que  $\sum_{\alpha} |\alpha\rangle \langle \alpha| = 1$  e a propriedade cíclica do traço, podemos reescrever a expressão acima como:

$$= ik_{xx}(\omega_0) \text{Tr} \left\{ (M_x M_y \rho - M_x \rho M_y) \right\}$$

$$= ik_{xx}(\omega_0) \text{Tr} \left\{ (M_x M_y - M_y M_x) \rho \right\}$$

$$= -ik_{xx}(\omega_0) \text{Tr} \left\{ M_z \rho \right\}$$

$$= -ik_{xx}(\omega_0) \langle M_z \rangle \quad (20a)$$

Da mesma maneira obtemos para  $q = y$ :

$$= -ik_{yy}(\omega_0) \langle M_z \rangle \quad (20b)$$

para  $q = z$ , o comutador em (18) é zero já que  $r = q = z$  e portanto não contribui. Assim podemos escrever a equação (19) como:

$$\sum_{\alpha\alpha'\beta\beta'} R_{\alpha\alpha'\beta\beta'} \rho_{\alpha\alpha'} \langle \alpha' | M_z | \alpha \rangle = - \left[ k_{xx}(\omega_0) + k_{yy}(\omega_0) \right] \langle M_z \rangle \quad (21)$$

Da mesma maneira podemos obter expressões para  $r = x$  e  $y$ . Para  $r = x$  temos:

$$\sum_{\alpha\alpha'\beta\beta'} R_{\alpha\alpha'\beta\beta'} \rho_{\alpha\alpha'} \langle \alpha' | M_x | \alpha \rangle = - \left[ k_{yy}(\omega_0) + k_{zz}(\omega_0) \right] \langle M_x \rangle \quad (22)$$

Para  $q = z$ ,  $\alpha$  e  $\beta$  são iguais já que a componente  $z$  da magnetização é um operador diagonal e não provoca transições, portanto,  $k_{zz}(\alpha-\beta) = k_{zz}(\omega_0)$ . De maneira similar, podemos escrever para a componente  $r = y$  da magnetização:

$$\sum_{\alpha\alpha'\beta\beta'} R_{\alpha\alpha'\beta\beta'} \rho_{\alpha\alpha'} \langle \alpha' | M_y | \alpha \rangle = - \left[ k_{xx}(\omega_0) + k_{zz}(\omega_0) \right] \langle M_y \rangle \quad (23)$$

Assim, podemos escrever a equação de movimento para cada

componente da magnetização como:

$$\frac{d\langle M_z \rangle}{dt} = (\langle M \rangle \times \mathcal{H}_0)_z - \left[ k_{xx}(\omega_0) + k_{yy}(\omega_0) \right] \langle M_z \rangle \quad (24)$$

$$\frac{d\langle M_x \rangle}{dt} = (\langle M \rangle \times \mathcal{H}_0)_x - \left[ k_{yy}(\omega_0) + k_{zz}(\theta) \right] \langle M_x \rangle \quad (25)$$

$$\frac{d\langle M_y \rangle}{dt} = (\langle M \rangle \times \mathcal{H}_0)_y - \left[ k_{xx}(\omega_0) + k_{zz}(\theta) \right] \langle M_y \rangle \quad (26)$$

onde introduzimos sem demonstração [59], que o primeiro termo da evolução temporal da magnetização, na equação (14), corresponde ao torque do campo magnético externo  $\mathcal{H}_0$  (normalmente  $\hat{\mathcal{H}}_0 = \mathcal{H}_0 \hat{z}$ ).

Podemos ver que as equações (24,25,26) tem a mesma forma que as equações de Bloch [59], longitudinal e transversal, onde identificamos  $T_1$  e  $T_2$  como:

$$\frac{1}{T_1} = \left[ k_{xx}(\omega_0) + k_{yy}(\omega_0) \right] \quad (27)$$

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{2} \left[ k_{xx}(\omega_0) + k_{yy}(\omega_0) + 2k_{zz}(\theta) \right] \quad (28)$$

(temos suposto simetria axial, ou seja  $k_{xx} = k_{yy}$ ).

Tendo obtido uma expressão para as taxas de relaxação, usaremos este resultado para calcular a taxa de relaxação do Gd

numa rede de íons que flutua entre diferentes configurações de carga.

## CONTRIBUIÇÃO DE UMA CONFIGURAÇÃO EXCITADA DO Ce À RELAXAÇÃO DO Gd.

O hamiltoniano dos íons de Gd está dado por:

$$H_0 = H_{cc} + H_z \quad (29a)$$

onde  $H_{cc}$  corresponde ao hamiltoniano de campo cristalino definido em (2.46),  $H_z$  é o hamiltoniano Zeeman dos íons de Gd dado por:

$$H_z = g u_B \hat{K}_0 \cdot \hat{S} \quad (29b)$$

No presente caso assumiremos que o espectro do Gd está colapsado e só vemos a transição  $1/2 \leftrightarrow -1/2$ , ou seja, não levamos em consideração a contribuição da estrutura fina e supomos o Gd com spin efetivo  $S=1/2$ .

A magnetização é escrita em função do spin do Gd como:

$$\langle M_q \rangle = -\text{Tr} \left\{ g u_B S_q \rho \right\} \quad (30)$$

O Ce na configuração  $4f^n$  pode ser descrito por um hamiltoniano do tipo:

$$H'_0(n) = H'_0 = H'_{cc} + H'_z \quad (31a)$$

onde  $H'_{cc}$  é o hamiltoniano de campo cristalino dado por (2.46) e  $H'_z$  é o hamiltoniano Zeeman do Ce dado por:

$$H'_z = \sum_{k=1}^{z_0} g_J u_B \vec{z}_0 \cdot \vec{J}^k(n) \quad (31b)$$

onde  $J(n)$  é o momento angular do Ce na configuração  $4f^n$  (Assumimos que  $[H_0, H'_0] = 0$ , trabalharemos numa representação em que  $H_0$  e  $H'_0$  são diagonais).

A relaxação pode ser calculada usando as equações (27) e (28). Para tal, supomos que o hamiltoniano  $H$  definido em (1) pode ser escrito como:

$$H = \tilde{H}_0 + H_1(t) = H_0 + H'_0 + H_1(t) \quad (32a)$$

onde a perturbação é dada pela interação de troca entre o Gd e os íons vizinhos Ce, dada por [97]:

$$H_1(t) = H_{ex} = - (g_J - 1) J_{ex} \sum_{k=1}^{z_0} \vec{S} \cdot \vec{J}^k(n) \quad (32b)$$

onde  $S$  é o spin do Gd,  $J_{ex}$  a integral de troca entre os íons de Gd e Ce  $g_J$  é o fator de Landé do Ce e  $z_0$  é o número de primeiros vizinhos Ce da impureza magnética de Gd (tem-se considerado só os primeiros vizinhos Ce do Gd).

Neste caso, supomos que o momento angular  $J$  do Ce, é a função aleatória do tempo, devido a que a hibridização entre os elétrons  $4f$  do Ce e os elétrons de condução provoca a flutuação do Ce entre diferentes configurações de carga e portanto, flutuações no valor de  $J$ . A flutuação  $\delta J_q$  na componente  $q$  do momento angular total do Ce, em relação a sua média térmica;  $\langle J_q \rangle$ , pode ser escrita como [97]:

$$\delta J_q = J_q - \langle J_q \rangle \quad (33)$$

onde  $q = x, y, z$ .

Assim, a perturbação  $H_1(t)$  pode ser separada, como em (15), em duas partes, sendo:

$$H_q(t) = \sum_{k=1}^z \delta J_q^k(t) \quad e \quad K^q = - (g_J - 1) J_{\text{ex}} S^q \quad (34)$$

Se assumimos que  $H_0$  tem autovalores de energia  $a, b, \dots, \text{etc.}$  e autovetores  $|a\rangle, |b\rangle, \dots, \text{etc.}$  e usando as definições da equação (34), podemos escrever a densidade espectral  $J_{aba'b'}(\omega)$  em (16) como:

$$J_{aa'bb'}(\omega) = -\frac{\pi}{\hbar^2} \left[ J_{\text{ex}} (g_J - 1) \right] \sum_{q=x,y,z} k_{qq}(\omega_{bb'}) \langle b | S_q | b' \rangle \langle a | S_q | a' \rangle \quad (35a)$$

com  $k_{qq}(\omega)$  definida como:

$$k_{qq}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \left\langle \sum_{k=1}^n \delta J_q^k(t) \sum_{k=1}^n \delta J_q^k \right\rangle e^{i\omega t} dt \quad (35b)$$

aqui a média térmica é calculada sobre cada uma das configurações entre as quais o Ce flutua. Para cada configuração  $4f^n$  com momento angular J temos que:

$$H'_0 |nf\rangle = f_n |nf\rangle \quad (36a)$$

onde temos suposto que:

$$H'_0 = H'_0(n) \quad (36b)$$

ou seja  $H'_0$  é o hamiltoniano da configuração n.  $f_n$  e  $|nf\rangle$  representam os autovalores de energia e os autovetores da configuração n do Ce.

Notemos que o valor de  $\langle J_q \rangle$  é diferente de zero quando o campo magnético é finito, já que nesse caso o sistema é anisotrópico, para campo zero o valor médio se anula, devido ao fato que nesse caso o sistema é isotrópico. Temos escolhido os eixos de coordenadas ao longo dos eixos cristalinos, isso significa que  $k_{qq'} = 0$  para  $q \neq q'$  por causa da simetria cúbica.

Na ausência de correlação de pares, isto é, termos como  $\langle \delta J_q^i \delta J_q^j \rangle$  com  $i \neq j$ ,  $k_{qq}(\omega)$  se reduz a:

$$k_{qq}(\omega) = z_0 K_{qq}(\omega) \quad (37)$$

onde a nova função de correlação  $K_{qq}(\omega)$  é:

$$K_{qq}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \langle \delta J_q(t) \delta J_q \rangle e^{i\omega t} dt \quad (38a)$$

onde  $\langle \dots \rangle$  é definido como:

$$\langle \delta J_q(t) \delta J_q \rangle = \text{Tr} \left\{ \rho(H_0') e^{iH_0' t/\hbar} \delta J_q e^{-iH_0' t/\hbar} \delta J_q \right\} \quad (38b)$$

onde a matriz densidade é dada por:

$$\rho = \frac{e^{-H_0'/kT}}{\sum_n e^{-H_0'/kT}} \quad (39)$$

onde  $k$  é a constante de Boltzman e  $T$  a temperatura.

Assim, substituindo  $k_{qq}$  pela expressão (37), a taxa de relaxação pode ser escrita como:

$$\frac{1}{T_2} = \frac{\pi}{2\hbar^2} [J_{ex}(g_J - 1)]^2 z_0 \left[ A_x K_{xx}(\omega_0) + A_y K_{yy}(\omega_0) + A_z 2K_{zz}(0) \right] \quad (40a)$$

onde de acordo com (35a), definimos  $A$  como:

$$A_q = \langle b | S_q | b' \rangle \langle a | S_q | a' \rangle \quad (40b)$$

A situação experimental que nos interessa é aquela em que o

Ce flutua muito rapidamente (comparado com a frequência de Larmor) entre diferentes configurações  $4f^n$ . Se chamamos essa frequência de flutuação de  $\Delta\omega$ , esta condição pode ser expressa como  $\Delta\omega \gg \omega_0$ , onde  $\omega_0$  é a frequência de Larmor do spin do Gd no campo magnético  $\mathcal{H}_0$ .

Na ausência de campo externo  $\langle J_q \rangle = 0$ , e as três componentes de  $K_{qq}(\omega)$  são iguais devido a simetria cúbica do sistema, sendo que:

$$K_{xx}(\theta) = K_{yy}(\theta) = K_{zz}(\theta) \quad (41)$$

Se pensamos que a frequência de flutuação do Ce é nula ou  $\Delta\omega=0$ , o spin do Gd precessa no campo magnético externo com frequência  $\omega_0$ . Na medida que  $\Delta\omega$  aumenta, o spin do Gd sentirá um campo local flutuante produzido pelos íons de Ce que o fará pular de uma frequência de ressonância para outra. Quando  $\Delta\omega$  é muito maior que  $\omega_0$  o spin do Gd pulará muito rapidamente de uma frequência de ressonância para outra e não mais precessará com a frequência  $\omega_0$  do campo externo (já que flutua rapidamente). Esta situação equivale a não ter campo magnético (já que praticamente não chega a precessar) e podemos aproximar:

$$K_{xx}(\omega_0) \cong K_{xx}(\theta) \quad \text{e} \quad K_{yy}(\omega_0) \cong K_{yy}(\theta) \quad (42)$$

Neste limite  $(\Delta\omega \gg \omega_0)$   $\langle J_q \rangle = 0$  e temos que:

$$K_{xx}(\omega_0) = K_{yy}(\omega_0) \cong K_{zz}(\theta) \quad (43)$$

Por causa da simetria cúbica temos também que  $A_x = A_y = A_z$ . a igualdade (43) implica também que para altas frequências de flutuação temos que  $T_1 = T_2$ .

Assim a taxa de relaxação se reduz a:

$$\frac{1}{T_2} = \frac{\pi}{2\hbar^2} \left[ J_{\text{ex}}(g_J - 1) \right]^2 z_0 A_z K_{zz}(\theta) \quad (44)$$

Como  $S = 1/2$ , o valor de  $A$  é  $A=1/4$ , portanto, para calcular a taxa de relaxação é necessário calcular  $K_{zz}(\theta)$ .

A flutuação  $\Delta\omega$  do  $C_e$  implica que os seus níveis de energia tem uma certa largura (ou vida média) e portanto, o cálculo de  $K_{zz}$  deve ser feito para uma distribuição de frequências e não para uma única frequência. Podemos portanto definir uma função de distribuição de frequências  $F(\omega)$  como [97]:

$$F(\omega) = \frac{K_{zz}(\omega)}{\int_{-\infty}^{+\infty} K_{zz}(\omega) d\omega} \quad (45)$$

Com esta definição podemos calcular:

$$K_{zz}(\theta) = F(\theta) \int_{-\infty}^{+\infty} K_{zz}(\omega) d\omega \quad (46)$$

Usando a definição de  $K_{qq}(\omega)$  na equação (38) podemos calcular a integral em (46):

$$K_{zz}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \text{Tr} \left\{ \rho(H'_0) e^{iH'_0 t/\hbar} J_z e^{-iH'_0 t/\hbar} J_z \right\} e^{i\omega t} dt \quad (47)$$

Se assumimos que  $[H'_0, J_z] = 0$ , temos que a equação (47) fica:

$$\begin{aligned} K_{zz}(\omega) &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \text{Tr} \left\{ \rho(H'_0) e^{iH'_0 t/\hbar} e^{-iH'_0 t/\hbar} J_z J_z \right\} e^{i\omega t} dt \\ &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \text{Tr} \left\{ \rho(H'_0) J_z^2 \right\} e^{i\omega t} dt \end{aligned} \quad (48)$$

(no caso de  $H'_0$  e  $J_z$  não comutarem, consideramos essa relação em forma aproximada já que os elementos não diagonais de  $H'_0$  são pequenos e podem ser truncados [97]). Substituindo (48) em (46), temos que:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} K_{zz}(\omega) d\omega = \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \text{Tr} \left\{ \rho(H'_0) J_z^2 \right\} \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\omega t} dt \quad (49)$$

se usamos que:

$$\delta(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\omega t} dt \quad (50)$$

obtemos :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} K_{zz}(\omega) d\omega = \int_{-\infty}^{+\infty} \text{Tr} \left\{ \rho(H'_0) J_z^2 \right\} \delta(\omega) d\omega$$

$$= \text{Tr} \left\{ \rho(H'_0) J_z^2 \right\} \quad (51)$$

usando (36), a equação (52) pode ser escrita como:

$$\text{Tr} \left\{ \rho(H'_0) J_z^2 \right\} = \sum_{n,f} \langle n f | \rho(H'_0) | n f' \rangle |\langle n f | J_z | n f' \rangle|^2$$

$$= \sum_{n,f} p_n |\langle n f | J_z | n f' \rangle|^2 \quad (52)$$

Substituindo (52) em (51) e (51) em (46) obtemos:

$$K_{zz}(\omega) = F(\theta) \sum_{n,f} p_n |\langle n f | J_z | n f' \rangle|^2 \quad (53)$$

onde :

$$p_n = \frac{e^{-fn/T}}{\sum_n e^{-fn/T}} = \frac{e^{-fn/T}}{Z} \quad (54)$$

sendo que  $f_0 = 0$  é a energia do estado fundamental do Ce (configuração  $4f^0$ ),  $f_1$  é a energia do primeiro estado excitado (configuração  $4f^1$ ) e definimos a energia de excitação como  $E_{ex} = f_1 - f_0$ . Como  $E_{ex}/T \gg 1$  podemos aproximar  $Z = e^{-0/T} + e^{-E_{ex}/T} = 1 + e^{-E_{ex}/T} \cong 1$ . Se substituirmos  $K_{zz}(\theta)$  na taxa de relaxação na fórmula (44) temos:

$$\frac{1}{T_2} = \frac{\pi}{8\hbar^2} [J_{ex}(g_J - 1)]^2 z_0 F(0) \sum_{n,f} P_f | \langle nf | J_z | nf \rangle |^2 \quad (57)$$

No caso do Ce, a única configuração que contribui é a configuração  $4f^1$  já que a configuração  $4f^0$  tem  $J = 0$ . Temos considerado a configuração  $4f^0$  como estado fundamental e a  $4f^1$  como primeiro estado excitado, assim, a equação (57) representa a contribuição da configuração excitada do Ce à relaxação do Gd.

Notemos que no caso em que a flutuação do Ce é nula a distribuição  $F(\omega)$  se transforma numa  $\delta(\omega)$ , ou seja, temos níveis estreitos o que corresponde ao processo de relaxação normal via interação de troca.

## REFERÊNCIAS

- 1) J.M. ROBINSON Phys. Rept., 51, 1(1979).
- 2) J.M. LAWRENCE, P.S. RIESENBOROUGH, R.D. PARKS Rept. Prog. Phys., 44, 1(1981).
- 3) J. KORRINGA Physica, 16, 601(1950).
- 4) C. RETTORI, D. DAVIDOV, J. SUASSUNA, G.E. BARBERIS, B. ELSCHNER, D. BORN Sol. St. Comm., 25, 543(1978).
- 5) G.E. BARBERIS, D. DAVIDOV, C. RETTORI, J.P. DONOSO, I. TORRIANI, F.C.G. GANDRA Phys. Rev. Lett., 45, 1966(1980).
- 6) G.E. BARBERIS, B. RODEN, P. WEIDNER, L.C. GUPTA, D. DAVIDOV, I. FELNER Sol. St. Comm., 42, 652(1982).
- R.M. STEIN, J.P. DONOSO, G.E. BARBERIS Phys. Lett., 96A, 422(1983).
- 7) G.E. BARBERIS "A Short Review of ESR in IV Compounds", não publicado (1985).
- 8) P.W. ANDERSON Phys. Rev., 124, 41(1961).
- 9) G.E. BARBERIS, D. DAVIDOV, J.P. DONOSO, C. RETTORI, J. SUASSUNA Phys. Rev. B, 12, 5495(1979).
- 10) G. HEINRICH & A. MAYER Sol. St. Comm., 21, 21(1977); 24, 1(1977).
- C. RETTORI, D. DAVIDOV, G. NG, E.P. CHOCK Phys. Rev. B, 12, 4, 1298(1975).
- 11) H. SCHAEFFER & B. ELSCHNER Z. Phys., 53, 109(1983).
- 12) T. GAMBKE, B. ELSCHNER, L.L. HIRST Phys. Rev. Lett., 40, 1290(1978).
- 13) T. GAMBKE & T. ELSCHNER Jour. de Phys. C5, 40, 331(1979).

- 14) C.RETTORI, E. WEBER, G.E. BARBERIS, J.P. DONOSO, F.C.G. GANDRA  
em *Cristaline Electric Field Effects in f-Electron Magnetism*,  
Plenum (1982).
- 15) L.L. HIRST a) *Phys. Kondens. Mater.*, 11, 255(1970); b) *AIP  
Conf. Proc.* 24, 11(1975); c) in *Valence Instabilities and  
Narrow Band Phenomena* R.D. Parks, 3(1977).
- 16) B.C. SALES & D.K. WOHLLEBEN *Phys. Rev. Lett.*, 35, 18,  
1240(1975).  
M.B. MAPLE & D.K. WOHLLEBEN *idem*, 22, 8, 511(1971).
- 17) E.R. BAUMINGER, I. FELNER, D. LEVRON, I. NOWIK, S. OFER  
*Phys. Rev. Lett.*, 33, 890(1974).
- 18) L.L. HIRST *Phys. Rev.*, 181, 597(1969).
- 19) C.RETTORI, E. WEBER, J.P. DONOSO, F.C.G. GANDRA, G.E. BARBERIS  
*Sol. St. Comm.*, 39, 1025(1981).
- 20) N. BRASIL FILHO & J. SUASSUNA não publicado.
- 21) Ver trabalhos citados na ref. 8.
- 22) A.J. HEEGER *Sol. St. Phys.*, 23, 283(1969).
- 23) A. BLANDIN em *Magnetism*, 57(1973), ed. H. Suhl (N.Y.  
Academic).
- 24) J. FRIEDEL *Nuovo Cimento (Suppl.)*, 2, 287(1958).
- 25) D. SHALTIEL, J.H. WERNICK, S. WILLIAMS, M. PETER *Phys. Rev.*,  
136, 245(1964).
- 26) J. CRANGLE *Phys. Rev. Lett.*, 136, 569(1964).
- 27) K. YOSIDA *Phys. Rev.*, 106, 5, 893(1957).
- 28) J. KONDO *Prog. Theor. Phys. Japan*, 32, 37(1964).
- 29) J.R. SCHRIEFFER & P.A. WOLF *Phys. Rev.*, 149, 2, 491(1966).
- 30) T. KASUYA *Prog. Theor. Phys. (Kioto)*, 16, 45(1956).

- 31) J. KONDO Sol. St. Phys., 23, 183(1969).
- 32) R.M. WHITE Quantum Theory of Magnetism (McGraw-Hill).
- 33) S.E BARNES Adv. in Phys, 30, 6, 801(1981).
- 34) H. HASEGAWA Prog. Theor. Phys., 22, 483(1959).
- 35) A. OVERHAUSSER Phys. Rev., 89, 689(1953).
- 36) D. DAVIDOV, V. ZEVIN, R. LEVIN, D. SHALTIEL, K. BABERSCHKE  
Phys. Rev. B, 15, 2771(1977).
- 37) R. ORBACH & H.J. SPENCER Phys. Lett., 26A, 457(1968).
- 38) C.R. BURR & R. ORBACH Phys. Rev. Lett., 19, 1133(1977).
- 39) D. DAVIDOV, K. MAKI, R. ORBACH, C. RETTORI, E.P. CHOCK  
Sol.St. Comm., 12, 621(1973).
- 40) D. DAVIDOV, C. RETTORI, A. DIXON, K. BABERSCHKE, K. CHOCK, R.  
ORBACH Phys. Rev. B, 8, 3563(1973).
- 41) M.B.MAPLE & D.K. WOHLLEBEN Phys. Rev. Lett., 27, 511(1971).
- 42) M.B.MAPLE & D.K. WOHLLEBEN em Proc. of the 19<sup>th</sup> Annual Conf.  
on Magn. and Mag. Mat., Boston, 1973 (AIP Conf. Proc. 18),  
Part 1, p.447.
- 43) C.M. VARMA Rev. of Mod. Phys., 48, 219(1976).
- 44) G. CZYCHOLL Phys. Rept., 143, 278(1986).
- 45) E. GORLICH, M.U. HRYNKIEWICZ, R. KNIEC, K. LATKA, K. TOMALA  
Phys. Stat. Sol. B, 64, R147(1974).
- 46) R.L. COHEN, M. EIBCHUTZ, K.W. WEST Phys Rev. Lett., 24,  
383(1970).
- 47) J.M. CHAZALVIEL, M. CANPAGNA, G.K. WERTHEIM, P.H. SCHMIDT  
Phys. Rev. B, 14, 4586(1976).
- 48) M. FOGLIO curso de valência intermediária (1987).
- 49) C.M. VARMA Comments Sol. St. Phys., 11, 5, 221(1985).

- 50) F.C. NIX & W. SHOKLEY Rev. Mod. Phys., 10, 1(1938).
- 51) H.C. CHOW Phys. Rev. B, Z, 3404(1973).
- 52) C.R. BALLHAUSSEN Ligand Field Theory, M<sup>c</sup>Graw-Hill Series in Advanced Chemistry(1962).
- 53) M.T. HUTCHINGS Sol. St. Phys., 16, 227(1964).
- 54) K.W.H. STEVENS Proc. Phys. Soc. (London), A65, 209(1952).
- 55) K.R. LEA, M.J.M. LEASK, W.P. WOLF Jour. Phys. Chem. Sol., 23, 1381(1962).
- 56) G. WILLIAMS & L.L. HIRST Phys Rev. B, 185, 407(1969).
- 57) D. DAVIDOV & C. RETTORI Proc. Conf. on EPR of Mag. Ions in Metals, Haute Nendoz (1973).
- 58) P. FULDE & M. LOEWENHAUPT Adv. Phys., 34, 5, 589(1986).
- 59) C.P. SLICHTER Principles of Magnetic Resonance, Springer Series in Sol. St. Sciences, 2<sup>a</sup> Ed. 1978.
- 60) K.I. STANLEY & R.A. VAUGHAN Electron Spin Resonance, Springer Series in Sol. St. Phys. Sciences, 2<sup>a</sup> ed.
- 61) G.J. GORTER & J.H. VAN-VLECK Phys. Rev, 72, 1128(1947).
- 62) P.W. ANDERSON J. Phys. Soc. Japan, 9, 316(1954).
- 63) P. URBAN, D. DAVIDOV, B. ELSCHNER, T. PLEFKA, G. SPERLICH Phys. Rev. B, 12, 1, 72(1975).
- 64) T. PLEFKA Phys. Stat. Sol. B, 55, 129(1973).
- 65) H. MORI Prog. Theor. Phys., 34, 3, 399(1965).
- 66) R. KUBO J. Phys. Soc. Japan, 12, 570(1957).
- 67) R.M. WILCOX Phys. Rev., 174, 2, 624(1968).
- 68) S. DATTA GUPTA Relaxation Fenomena in Condensed Mater Physics, Academic Press (1987).
- 69) R. ZWANZIG Physica, 30, 1109(1964).

- 70) A. MESSIAH Quantum Mechanics, Vol. II, North-Holland Publ. Co., Amsterdam 1963, pag, 994.
- 71) S.E. BARNES Phys. Rev. B, 9, 11, 4789(1974).
- 72) a) F.J.DYSON Phys. Rev., 98, 349(1955); b) C. KITTEL Quantum Theory of Solids - Cap. 16.
- 73) G. FEHER & A.F. KIP Phys. Rev., 98, 337(1955).
- 74) J.M. MORET, R. ORBACH, M. PETER, D. SHALTIEL, J.T. SUSS, W. ZINGG, R.A.B. DEVINE, P. ZIMERMANN Phys. Rev. B, 11, 5, 2020(1975).
- 75) R.A.B. DEVINE, D. SHALTIEL, J.M. MORET, J. ORTELLI, W. ZING, M. PETER Sol. St. Comm., 11, 525(1972).
- 76) E.P. CHOCK, R. CHI, D. DAVIDOV, R. ORBACH, D. SHALTIEL, L.J TAO Phys. Rev. Lett., 27, 9, 582(1971).
- 77) P.W. ANDERSON & P.R. WEISS Rev. Mod. Phys., 25, 269(1953).
- 78) I.R. HARRIS & G.V.RAYNOR J. Less-Common Met., 9, 263(1965).
- 79) R.D. HUTCHENS, V.U.S. RAO, J.E. GREEDAN, W.E WALLACE, R.S. CRAIG J. Appl. Phys., 42, 1293(1971).
- 80) I.R. HARRIS, M. NORMAN, W.E GARDNER J. Less-common Met., 29, 299(1972).
- 81) W.E. GARDNER, J. PENFOLD, T.F. SMITH, I.R. HARRIS J. Phys. F, 2, 133(1972).
- 82) R.D. HUTCHENS, V.U.S. RAO, J.E. GREEDAN, R.S. CRAIG J. Phys. Soc. Japan, 32, 451(1972).
- 83) P. SCORBIA, J.E. CROW, T. MIHALISIN J. Appl. Phys., 50, 1895(1979).
- 84) R.J. GAMBINO, W.D GROBMAN, A.M. TOXEN Appl. Phys. Lett., 22, 506(1973).

- 85) E. HOLLAND-MORITZ, M. LOEWENHAUPT, W. SCHMATZ, D. WOHLLEBEN  
Phys. Rev. Lett., 38, 983(1977).
- 86) E. HOLLAND-MORITZ, D. WOHLLEBEN, M. LOEWENHAUPT Phys. Rev.  
B, 25, 7482(1982).
- 87) R. TAKKE, M. NIKSCH, W. ASSMUS, B. LUTHI, R. POTT, R.  
SCHEFFZIK, D. WOHLLEBEN, Z. Phys. B, 44, 33(1981).
- 88) T. GAMBKE, B. ELSCHNER, R. KREMER, M. SCHANZ J. Magn. Mag.  
Mat., 36, 124(1983).
- 89) T. GAMBKE, B. ELSCHNER, J. SCHAFHAUSEN, H. SCHAEFFER Proc.  
Int. Conf. on Valence Fluct. in Solids, Eds. L. Falicov, W.  
Hanke, M.B. Maple (1980).
- 90) K. KARRA Phys. Rev. B, 15, 2538(1977).
- 91) C.Y. HUANG & K. SUGAWARA J. Low Temp. Phys., 28, 229(1977).
- 92) D.K. WOHLLEBEN comunicação privada.
- 93) D.K. WOHLLEBEN em ref. 89 pag.1.
- 94) E.R. BAUMINGER, D. FROINDLICH, I. NOWIK, S. OFER, I. FELNER,  
I. MAYER Phys. Rev. Lett., 30, 1053(1973).
- 95) B.C. SALES & D. WOHLLEBEN Phys. Rev. Lett., 35, 18,  
1240(1975).
- 96) M. COLDEA, H. SCHAEFFER, V. WEISENBERGER, B. ELSCHNER Z.  
Phys. B, 68, 25(1987).
- 97) D. DAVIDOV, V. ZEVIN, R. LEVIN, D. SHALTIEL, K. BABERSCHKE  
Phys. Rev. B, 15, 5, 2771(1977).
- 98) D. DAVIDOV, C. RETTORI, V. ZEVIN Sol. St. Comm., 16,  
247(1975).
- 99) A.G. REDFIELD Adv. in Mag. Res., 1, 1(1965); IBM J. Research  
Develop., 1, 19(1957).

- 100) R.K. WANGSNES & F. BLOCH Phys. Rev. B, 8, 72(1953).
- 101) J.G. SERENI, G.L. DLCESE, C. RIZZUTO Jour. Phys. C5, 5, 40,  
337(1979).
- 102) D. DODDS & T. PLEFKA Phys. Rev. B, 18, 11, 5977(1978).
- 103) H.K. SY & M.B. WALKER J. Phys. F, 5, 1064(1975).
- 104) P.A. VENEGAS & G.E. BARBERIS Sol. St. Comm., 58, 447(1987).
- 105) P.A. VENEGAS & G.E. BARBERIS em Theoretical and  
Experimental Aspects on Valence Fluctuations and Heavy  
Fermions, Plenum, 687(1987).