

UMA TEORIA PARA AS INTERAÇÕES MAGNETOELÁSTICAS
DINÂMICAS NAS TERRAS RARAS.

JOSE VASCONCELOS

Tese apresentada ao Instituto de
Física "Gleb Wataghin" da Univer
sidade Estadual de Campinas, co-
mo parte dos requisitos para a
obtenção do Grau de Doutor em Ci
ências.

1977

AGRADECIMENTOS

Meu primeiro agradecimento devo dirigir ao Prof. Dr. D.G, Pinatti por me ter aceito em seu grupo em um momento difícil de minha carreira. Em seguida devo agradecer ao Prof. Dr. Paul L. Donoho da Rice University (USA) por me ter sugerido este tema de trabalho e por ter pacientemente me acompanhado no desenrolar do mesmo.

Devo meus agradecimentos ao Dr. B.M. Kale e a Sérgio Gama, por terem lido os manuscritos, apresentado inúmeras sugestões e correções importantes. Na segunda edição desta tese, foi o Prof. Mario E. Foglio quem leu os manuscritos, apresentando inúmeras correções e sugestões valiosíssimas. A ele meus sinceros agradecimentos.

Meus agradecimentos sinceros a Antonio Assis Leite Filho e a Luiz de Miranda Lopes por incontáveis horas de discussões e auxílio direto quanto a parte de computação. Foi com eles que aprendi um pouco de computação que me permitiu levar a cabo este trabalho. Meus agradecimentos às Srtas. Selma Craveiro Gusmão e Martha Silvia S. de Oliveira e ao Sr. José Feliciano Domingues pela compilação dos gráficos.

Meus agradecimentos às Srtas. Marli Aparecida da Silva e Irene Chiquetto pela parte de datilografia.

Seria injusto se não finalizasse estas linhas tecendo meus agradecimentos a um dos gigantes da tecnologia moderna. Incontáveis foram as horas que passei ao seu lado... Sua indiferença a todos meus momentos de raiva por não obter um resultado esmerado ou aos meus momentos de alegria por bons resultados obtidos era chocante. Sua rapidez e precisão ao me dar os resultados pedidos,

não poderiam ser sonhadas por mentes privilegiadas como a de um Leonardo da Vinci... Passaria certamente todo o resto da minha vida somente tentando encontrar uma maneira aproximada de diagonalizar uma matriz de dimensão 16×16 . E quanto tempo teria de gastar para corrigir o resultado meu, que certamente viria com muitos erros?. Ele diligentemente diagonaliza aproximadamente umas vinte vezes esta matriz em um processo de autoconsistência antes de me dar a sua solução final, (sem levar em consideração a outras inúmeras operações). E para fazer tudo isto, demorava uma fração de segundo! Portanto meu agradecimento final não poderia deixar de ser dirigido ao computador PDP 10 do Centro de Computador da UNICAMP.

RESUMO

Inspirados inicialmente num artigo de Freyne, conseguimos desenvolver um modelo teórico suficientemente geral, que nos permite estudar diversas das propriedades magnetoelásticas das Terras Raras. Empregamos este modelo, principalmente para o estudo de algumas propriedades do Disprósio e Érbio.

Numa experiência realizada por Rhyne et al constatou-se uma mudança de fase magnética do Disprósio, com campo magnético crítico de 74 kOe, a uma temperatura de 4,2 K. Nosso modelo descreve corretamente esta mudança de fase. Estudamos ainda o comportamento do campo magnético crítico com a temperatura. Segundo - nos é dado conhecer, nenhum dos modelos teóricos existentes, dão conta deste comportamento do Disprósio a baixas temperaturas.

Incluimos também em nosso modelo uma generalização de parte de um formalismo desenvolvido por Nagamiya, com o intuito de estudarmos o comportamento da constante elástica C_{33} na região de ordenamento magnético do Érbio, nas vizinhanças da temperatura de Néel. Nosso resultado concorda muito bem com os valores experimentais. Esta é também a primeira tentativa teórica de estudar o comportamento de uma constante elástica de uma terra rara numa região de ordenamento magnético.

DEDICATÓRIA

À Senhora Onofra Ribeiro da Silva cuja amizade e incentivo constantes tornaram possível este trabalho.

À Maria Stella, Eliana e Cláudia como uma modesta recompensa por tudo que suportaram durante a longa e complicada trajetória que tive que descrever em busca deste título.

P R Ō L O G O

*Nel mezzo del cammin di nostra vita
mi ritrovai per una selva oscura
chē la diritta via era smarrita.
Ah quanto a dir qual era ē cosa dura
esta selva selvaggia e aspra e forte
che nel pensier rinnova la paura!
Tant'ē amara che poco ē piū morte;
ma per trattar del ben ch'io vi trovai,
dirō de l'altre cose ch'io v'ho scorte.*

Inizio Canto I (Inferno)

"La Divina Commedia" (Dante Alighieri)

I N D I C E

Agradecimentos.....	i
Resumo.....	iii
Dedicatória.....	iv
Prólogo.....	v

Capítulo 1: Introdução

1.1 Introdução.....	1
---------------------	---

Capítulo 2: Antecedentes Teóricos

2.1 Introdução.....	27
2.2 Resumo do Artigo de Callen e Callen.....	27
2.3 Descrição da Hamiltoniana de Callen e Callen.....	28
2.4 Deformações de Equilíbrio.....	31
2.5 Particularização para Sistemas Hexagonais.....	36
2.6 Cálculo da Função de Correlação de Spins.....	38
2.7 Resumo do Artigo de Freyne.....	42
2.8 Resumo do Artigo de Southern e Goodings.....	46
2.9 Considerações Gerais.....	51

Capítulo 3: Descrição do Modelo Teórico

3.1 Introdução.....	53
3.2 Obtenção da Hamiltoniana.....	55
3.3 Processo de Autoconsistência.....	67
3.4 Deformações de Equilíbrio.....	69
3.5 Correções de Primeira e Segunda Ordem para a Energia.....	72
3.6 Derivadas Segundas de Potenciais Termodinâmicos.....	73
3.7 Contribuições Magnetoelásticas às Constantes Elásticas....	77

Capítulo 4: Disprósio

4.1 Introdução.....	81
4.2 Características Gerais.....	81
4.3 Energia de Anisotropia.....	85
4.4 Mudança de Fase a Baixas Temperaturas.....	86

Capítulo 5: Érbio

5.1 Características Gerais.....	100
5.2 Efeitos da Anisotropia sobre a Configuração de Spins.....	101
5.3 Comparação com Resultados Experimentais.....	109
5.4 Conclusões Finais.....	111

Epílogo.....	113
--------------	-----

Referências Bibliográficas.....	114
---------------------------------	-----

Apêndice A.....	119
-----------------	-----

Apêndice B.....	121
-----------------	-----

Apêndice C.....	124
-----------------	-----

Apêndice D. Programas e Sub-rotinas.....	126
--	-----

CAPÍTULO 1

Introdução

As propriedades magnéticas dos sólidos tem sempre despertado grande interesse, devido em parte, às inúmeras aplicações práticas que delas se fazem. Presentemente existem milhares de materiais magnéticos diferentes, cujas propriedades gerais são mais ou menos bem conhecidas e usadas para diversas finalidades. Embora não se tenha ainda atingido um estágio, em que todas as propriedades magnéticas dos sólidos sejam descritas em termos de primeiros princípios, muito se tem feito ultimamente no sentido de incluir em modelos o maior número possível de propriedades magnéticas dos sólidos. Dentre estas propriedades magnéticas, estudaremos em diversas etapas do nosso trabalho, as propriedades de magnetoestrição e anisotropia das terras raras. A magnetoestrição é o fenômeno pelo qual as dimensões de um sólido magnético são alteradas, quando o mesmo é submetido a um campo magnético. A deformação devida a magnetoestrição, $\frac{\delta l}{l}$, é geralmente muito pequena nos metais de transição. É da ordem de 10^{-5} a 10^{-6} . Nas terras raras, ao contrário, esta deformação é bastante grande, da ordem de 10^{-3} . Sejam α_i os cossenos diretores do vetor de magnetização e β_i os cossenos diretores da direção na qual é feita a medida de comprimento do cristal. A magnetoestrição pode ser expandida em série de potências destes cossenos. Temos

$$\frac{\delta l}{l} = \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 b_{ij} \alpha_i \alpha_j + \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 b'_{ij} \beta_i \beta_j + \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 \sum_{k=1}^3 \sum_{l=1}^3 b_{ijkl} \alpha_i \alpha_j \beta_k \beta_l + \quad (1.1)$$

Nesta expressão os índices numéricos tem a seguinte correspondência com os índices cartesianos: $1 \equiv x$, $2 \equiv y$, $3 \equiv z$. Na Eq.(1.1) consideramos apenas termos pares em α_i e β_i devido a invariância de δl pela

inversão do sentido da magnetização. Considerando cristais simples, podemos mostrar que existem algumas relações entre os diversos coeficientes b , devido a simetria do cristal. Mason (1951, 1954) obteve estas relações, expandindo até a sexta ordem nos cossenos diretores e tratando também as diversas simetrias.

Para um cristal uniaxial a magnetoestrição (incluindo termos até quarta ordem) é caracterizada pelos quatro coeficientes λ_i da expressão:

$$\frac{\delta l}{l} = \lambda_1 [(\alpha_1 \beta_1 + \alpha_2 \beta_2)^2 - (\alpha_1 \beta_1 + \alpha_2 \beta_2) \alpha_3 \beta_3] + \lambda_2 [(1 - \alpha_3^2)(1 - \beta_3^2) - (\alpha_1 \beta_1 + \alpha_2 \beta_2)^2] \\ \lambda_3 [(1 - \alpha_3^2) \beta_3^2 - (\alpha_1 \beta_1 + \alpha_2 \beta_2) \alpha_3 \beta_3] + 4 \lambda_4 (\alpha_1 \beta_1 + \alpha_2 \beta_2) \alpha_3 \beta_3 \quad (1.2)$$

admitindo-se que o eixo do cristal seja o eixo z . Esta fórmula pode ser aplicada às terras raras, as quais têm simetria hexagonal, pois a simetria basal de sexta ordem só aparece com termos de sexta ordem nos cossenos diretores.

Por anisotropia magnética, entendemos o fenômeno da dependência da energia livre de um cristal com a direção de magnetização espontânea. O trabalho por unidade de volume, necessário para magnetizar uma amostra, de seu estado desmagnetizado até atingir o estado de saturação, é dado pela equação

$$\tau = \int_0^{i_s} \vec{H} \cdot d\vec{i} \quad (1.3)$$

i_s é o valor da magnetização de saturação (por unidade de volume). Parte deste trabalho é usada em perdas irreversíveis que caracterizam a histerese magnética. A parte reversível, que é armazenada em forma de energia potencial magnética, a qual é geralmente função da direção da magnetização, está associada com a energia de anisotropia. A expressão que dá a energia livre é função da direção de magnetização e possui a mesma simetria do cristal considera

do. De um modo geral a energia de anisotropia magnética pode ser expandida como uma série de potência dos cossenos diretores α_i , da magnetização. Temos assim:

$$F = \sum_{i=1}^3 C_i \alpha_i + \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 C_{ij} \alpha_i \alpha_j + \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 \sum_{k=1}^3 C_{ijk} \alpha_i \alpha_j \alpha_k + \dots \quad (1.4)$$

Levando em consideração a simetria do cristal, podemos encontrar certas relações entre os coeficientes c . Estas relações foram calculadas por Mason (1954), incluindo termos até a sexta ordem e para várias simetria. Para um cristal de simetria hexagonal, que se se rã a simetria a que iremos nos restringir, podemos escrever:

$$F = K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta + K_3 \sin^6 \theta + K_4 \sin^6 \theta \cos 6 \varphi \quad (1.5)$$

Os coeficientes K_i são chamados de constantes de anisotropia magnética. θ é o ângulo entre a direção da magnetização e o eixo c do cristal e φ é o ângulo, que a projeção do vetor magnetização sobre o plano basal faz, com o eixo a do cristal.

As terras raras são provavelmente os sólidos que apresentam o maior número de interessantes propriedades magnéticas. Muitas das terras raras, quer em estado puro, do Gadolínio ao Túlio, bem como muitos dos compostos com estes elementos, apresentam diversos efeitos magnetoelásticos. As medidas de magnetização das chamadas terras raras pesadas, isto é, a série do Gd ao Tm, foram feitas, durante o período de 1958 a 1963 na Universidade de Iowa, por Legvold e colaboradores. Estes valores são ainda hoje usados como referência.

Como consequência da energia de anisotropia, a temperatura paramagnética de Curie nas terras raras pesadas (excetuado o Gd) é uma função da direção de spins. Por este motivo temos geral-

mente duas temperaturas paramagnéticas de Curie para as terras raras. Uma temperatura é obtida quando consideramos os spins orientados segundo uma direção no plano basal do cristal e a outra é obtida quando consideramos os spins orientados na direção perpendicular ao plano basal.

Das terras raras pesadas, o Gd é o único que apresenta momento angular orbital nulo. As curvas de magnetização são típicas, portanto, de um metal ferromagnético (quase) isotrópico. Por este motivo temos apenas uma temperatura paramagnética de Curie Fig.(1.1). O Gd apresenta uma anisotropia magnetocristalina que é pequena comparada com a dos outros elementos da série. As medidas dos coeficientes de anisotropia efetuadas por Corner et al (1962) estão indicadas na Fig. (1.2). Estes autores mostraram que são necessário apenas três coeficientes para descrever a energia de anisotropia do Gd. As variações das constantes de magnetoestrição do Gd com a temperatura, estão indicadas na Fig. (1.3).

A energia de anisotropia magnética em quase todos os metais de terras raras é extremamente alta, em contraste com os metais de transição. Isto se deve principalmente aos efeitos de interação do campo cristalino, que são muito maiores nos metais 4-f do que nos metais 3-d, devido a que o momento angular orbital não é "congelado" (quenched), Kittel (1971). Por causa desta forte anisotropia uniaxial, o Têrbio apresenta duas temperaturas paramagnéticas de Curie, Fig. (1.4). Os coeficientes de magnetoestrição são muito grandes, da ordem de 10^{-3} , como se pode ver na Fig.(1.5).

Seguindo a regra geral, o Disprosio apresenta também duas temperaturas paramagnéticas de Curie, Fig.(1.6), o que caracteriza uma forte anisotropia uniaxial. A magnetoestrição no Dy é também muito alta, como se pode verificar na Fig. (1.7). O Dy apre

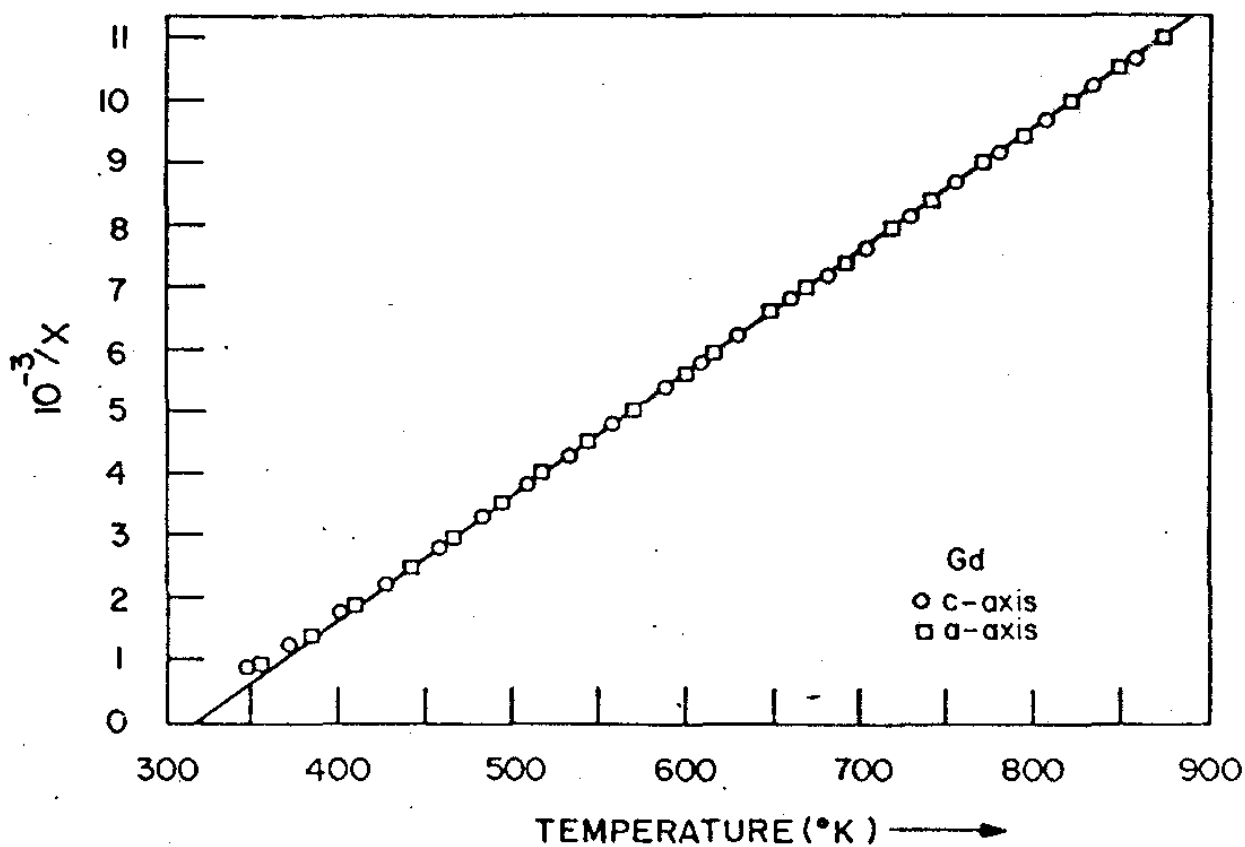


Fig.(1.1) $1/X$ inverso da suscetibilidade paramagnética versus temperatura para o gadolínio (High et al (1963))

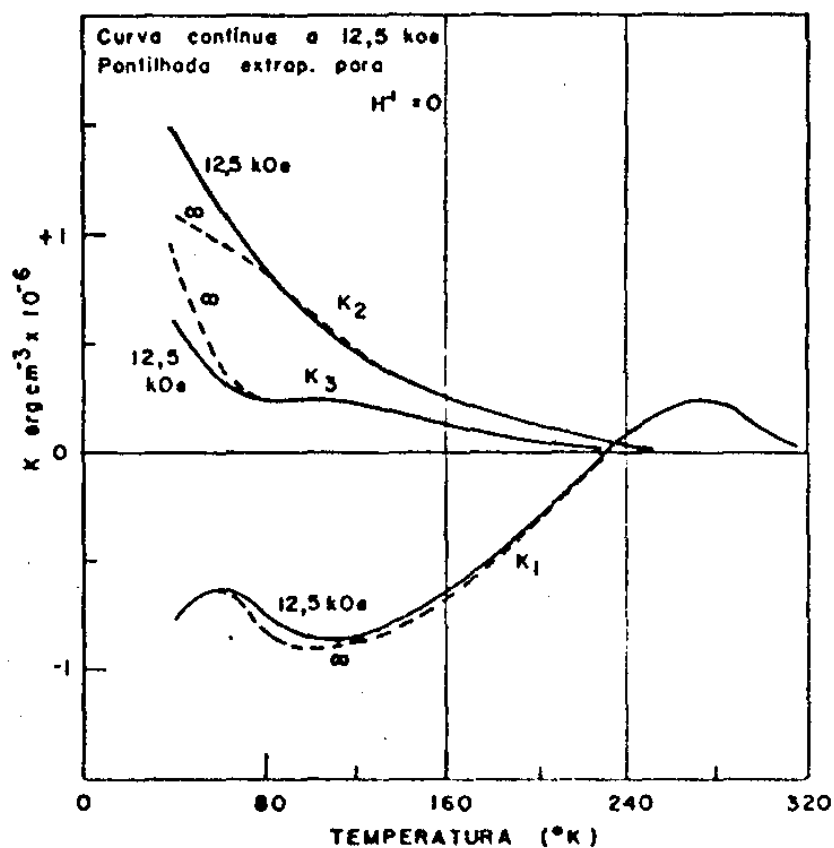


Fig.(1.2) Variação das constantes de anisotropia do gadolínio versus temperatura (Corner et al (1962))

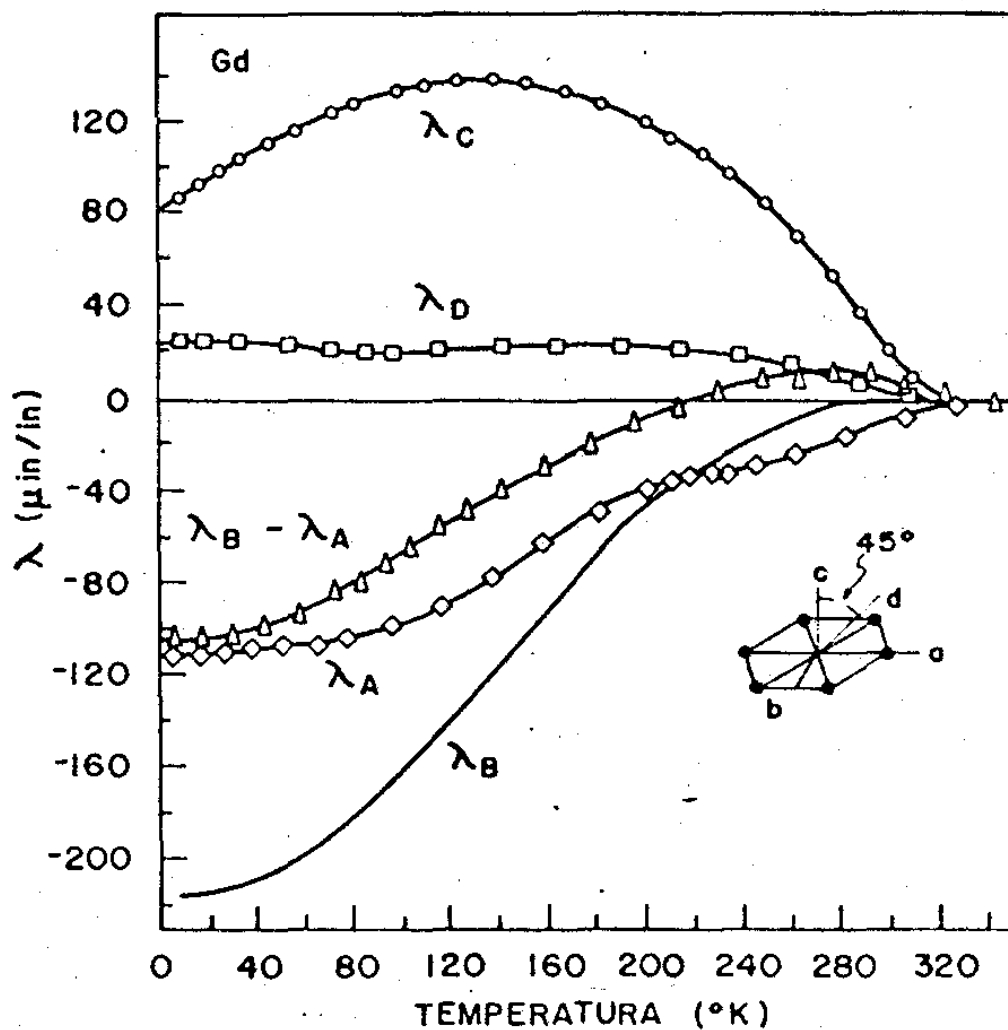


Fig.(1.3) As constantes de magnetostricção do gadolínio como função da temperatura (Alstad e Leqvold (1964))

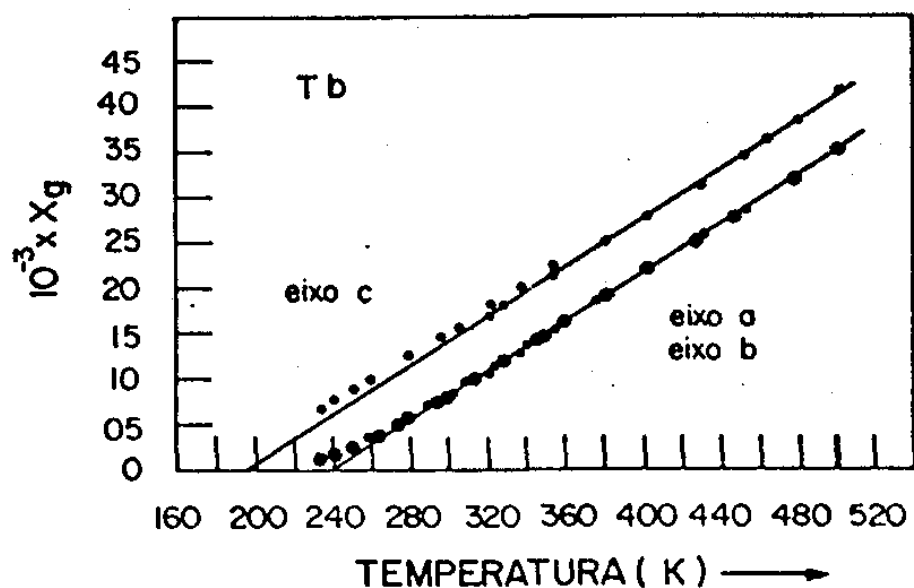


Fig.(1.4) O inverso da suscetibilidade paramagnética do Têrbio como função da temperatura (Hengland et al (1963))

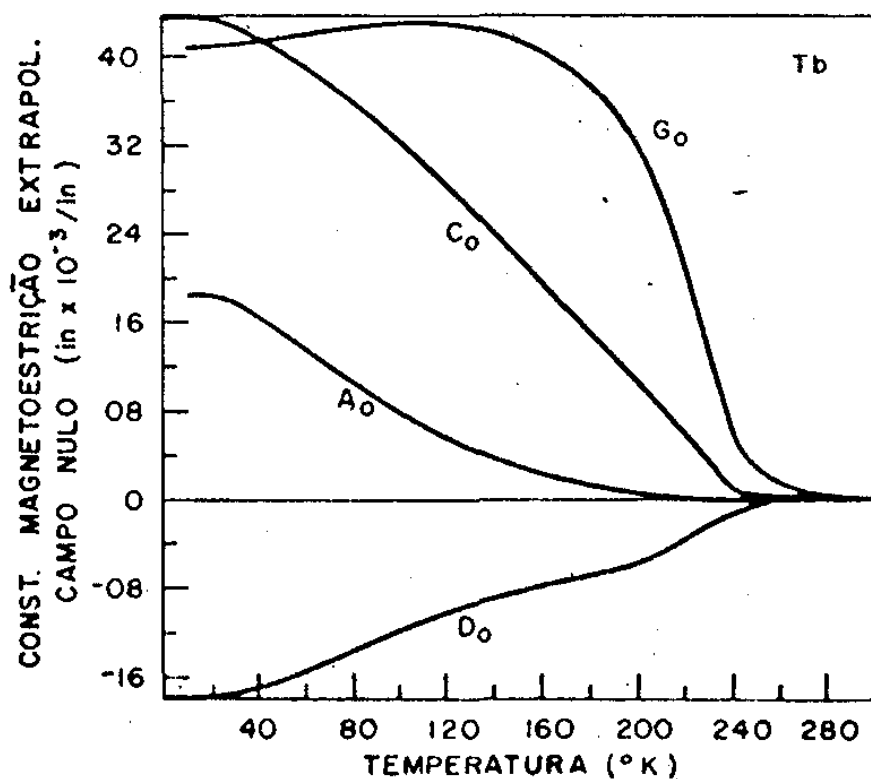


Fig.(1.5) Constantes da magnetoestrição do têrbio, extrapoladas para campos magnéticos nulos, em função da temperatura. Rhyne e Legvold (1965))

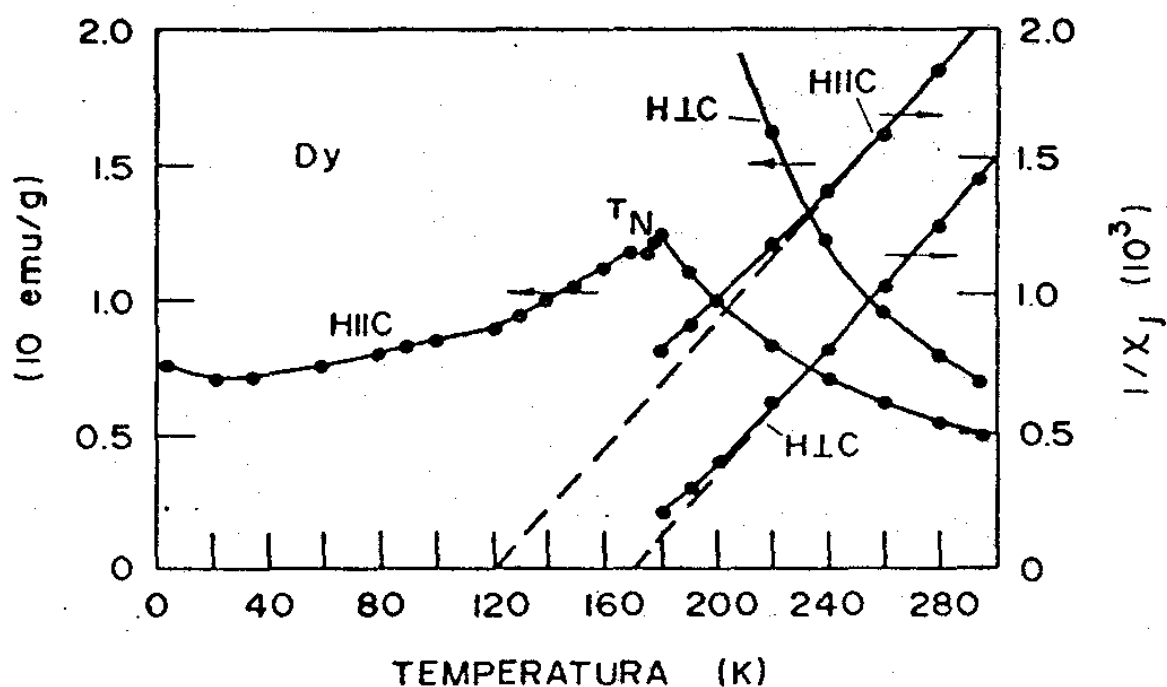


Fig.(1.6) Valores da suscetibilidade e do inverso da suscetibilidade do disprôzio, para valores do campo magnético aplicado na direção paralela e perpendicular ao eixo c do cristal (Behrendt et al (1958))

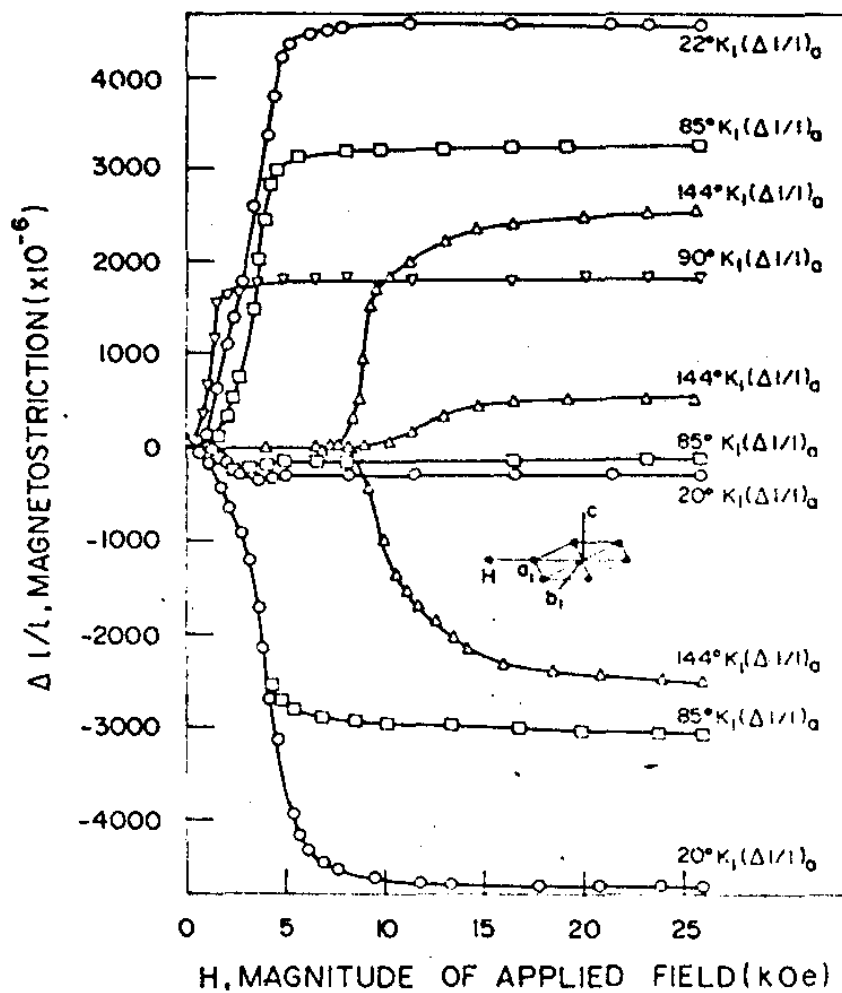


Fig.(1.7) Valores da magnetoestricção do disprósio, segundos os eixos a,b e c, como função do campo magnético, aplicado na direcção a (Legvold et al (1963))

senta uma propriedade muito interessante. Trata-se de uma mudança de fase a baixas temperaturas, da qual falaremos a seguir e completaremos os detalhes no capítulo 4.

O Érbio também possui duas temperaturas paramagnéticas de Curie, o que prova também possuir grande isotropia uniaxial. Fig.(1.8).

O comportamento das diversas constantes elásticas com a temperatura, está caracterizado nas Fig.(1.9) até Fig. (1.20).

As propriedades magnetoelásticas das terras raras acham-se discutidas no livro de Craik e Tebble (1969) ou num trabalho de revisão mais recente de Rhyne (1973). A magnetoestrição estática destes elementos puros, a baixas temperaturas, é um assunto mais ou menos bem compreendido presentemente. Os resultados experimentais concordam, razoavelmente bem em muitos aspectos, com a teoria desenvolvida por Callen e Callen (1965). Nesta teoria, a hamiltoniana que descreve as propriedades magnetoelásticas do cristal pode ser expressa por meio da equação:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_m + \mathcal{H}_e + \mathcal{H}_{me} + \mathcal{H}_a \quad (1.5)$$

sendo $\mathcal{H}_m$ a hamiltoniana do sistema de spins, que inclui os termos de troca (exchange) e interação de Zeeman. $\mathcal{H}_e$ é a energia elástica. $\mathcal{H}_{me}$ é a hamiltoniana que representa a interação magnetoelástica responsável pelo acoplamento do sistema de spins com as deformações homogêneas da rede e $\mathcal{H}_a$ é a hamiltoniana que representa a energia de anisotropia magnetocristalina. A hamiltoniana usada por Callen e Callen será estudada com detalhe no capítulo 2.

Os efeitos magnetoelásticos envolvendo interações dependentes do tempo não são ainda bem compreendidos, não obstante os esforços de Freyne (1972) e Southern e Goodings (1973), em es

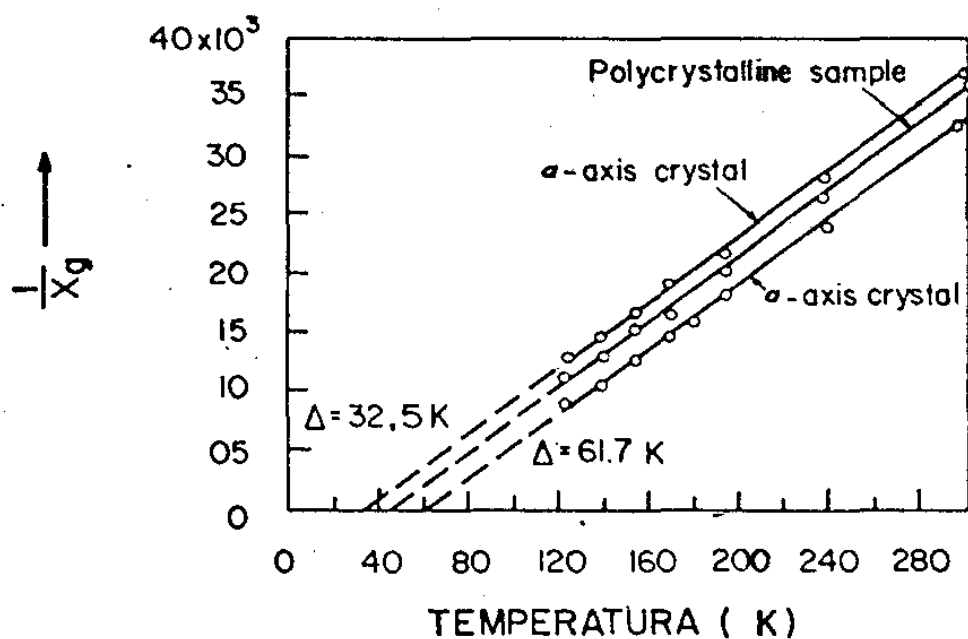


Fig.(1.8) O inverso da suscetibilidade do érbio como função da temperatura (Green et al (1961))

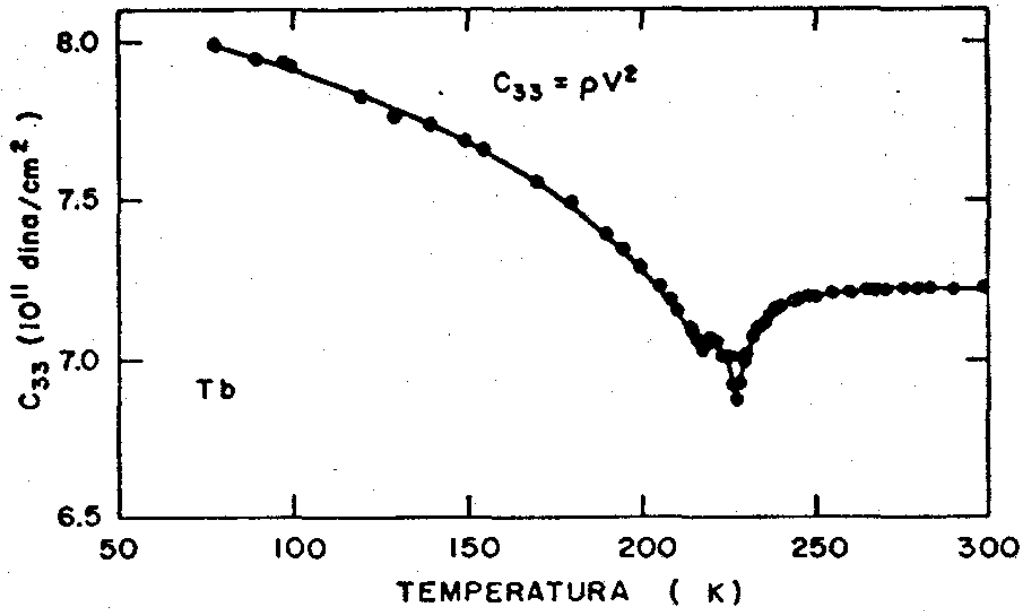


Fig.(1.9) Dependência da constante elástica longitudinal c_{33} do tório, como função da temperatura. (Salama et al (1972))

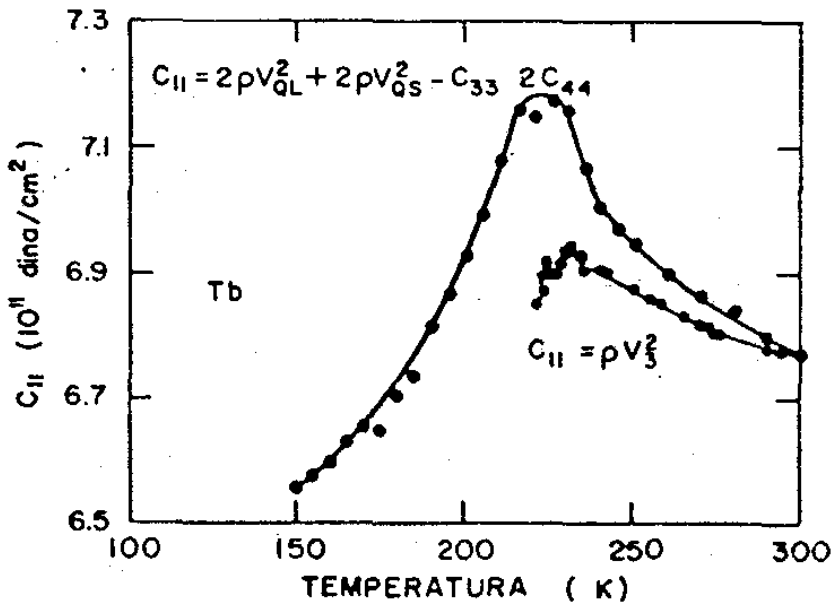


Fig.(1.10) Dependência da constante elástica longitudinal c_{11} do tório, como função da temperatura. (Salama et al (1972)).

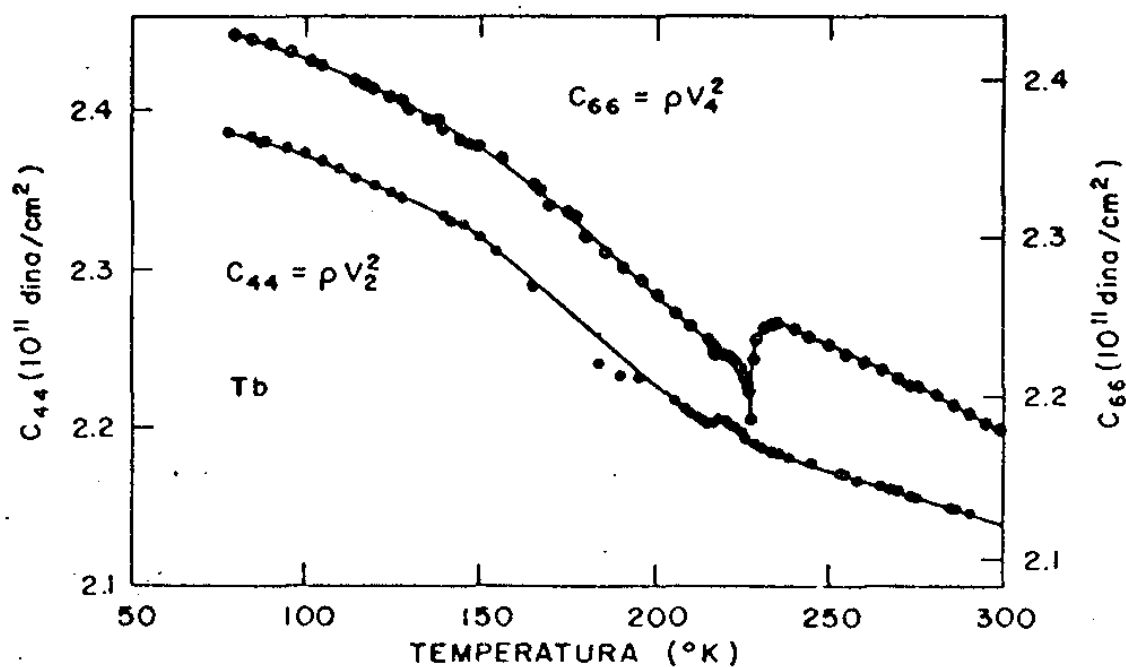


Fig.(1.11) Dependência das constantes elásticas transversais c_{44} e c_{66} do tẽrbio, como função da temperatura. (Salama et al (1972))

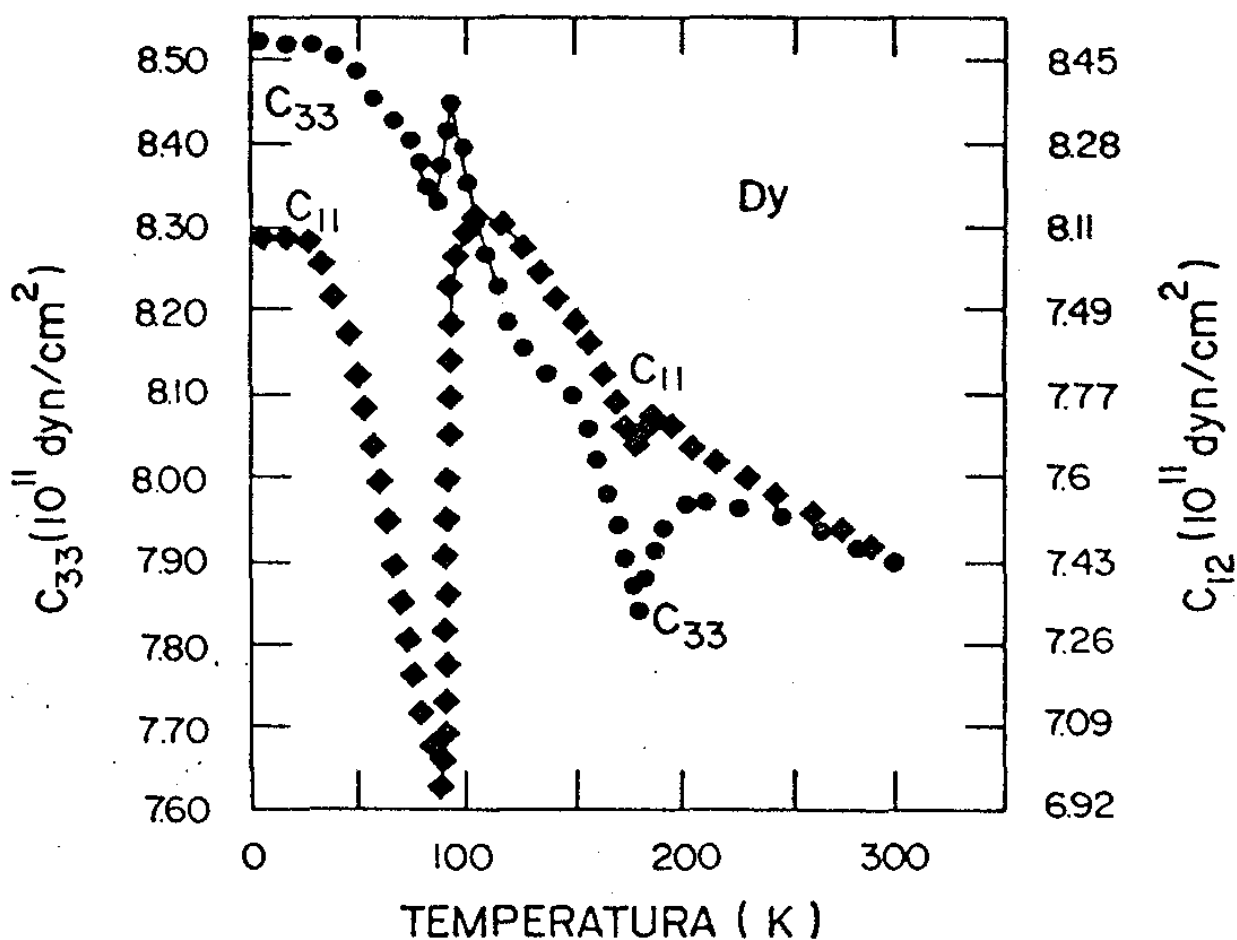


Fig.(1.12) Dependência das constantes elásticas longitudinais c_{11} e c_{33} do disprósio, como função da temperatura. (Rosen e Klimker (1970))

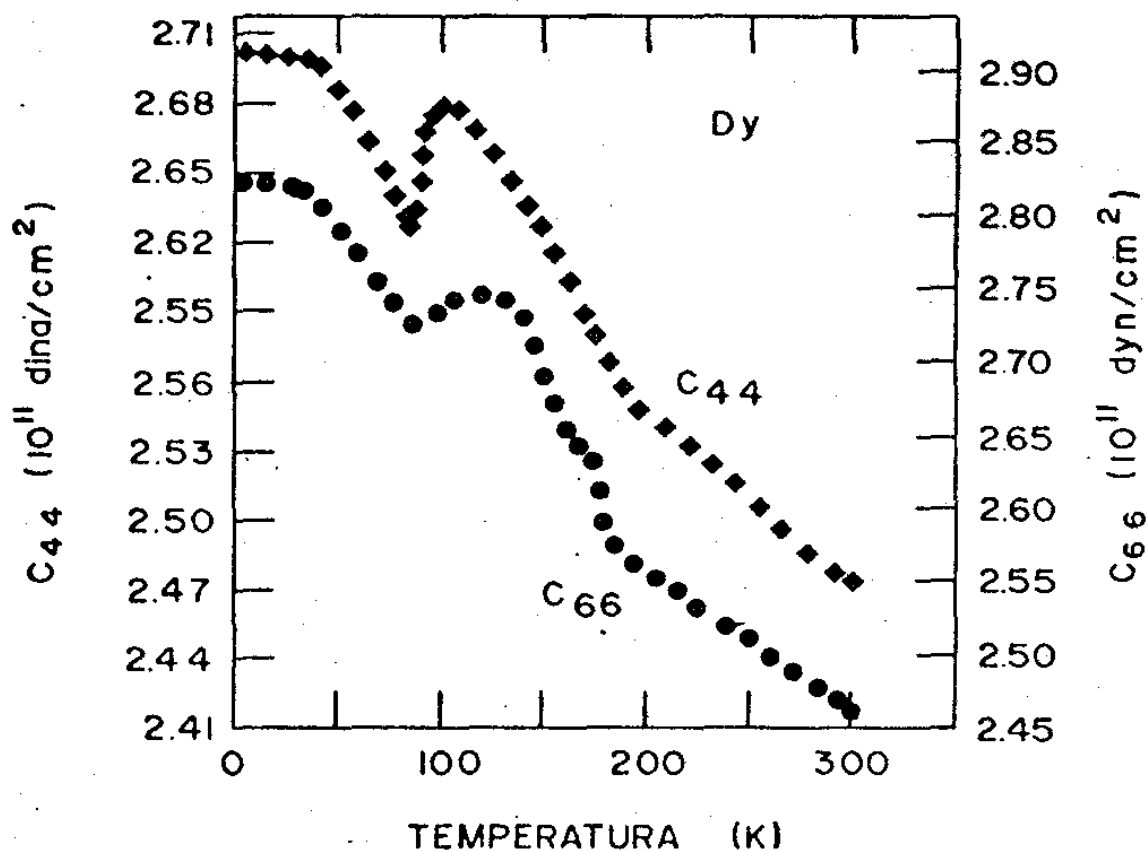


Fig.(1.13) Dependência das constantes elásticas transversais c_{44} e c_{66} do disprósio, como função da temperatura. (Rosen e Klimker (1970))

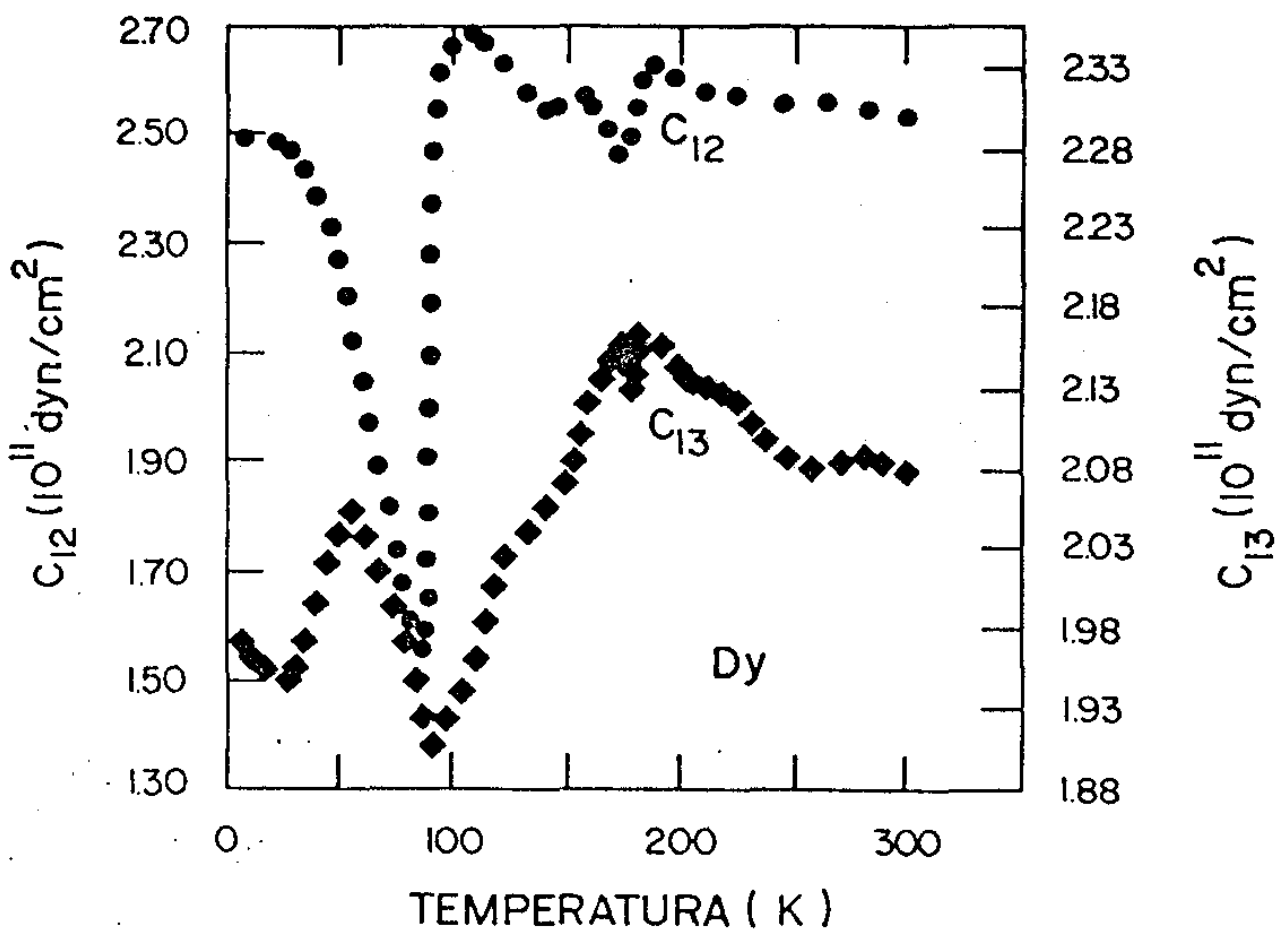


Fig.(1.14) Dependência das constantes elásticas c_{12} e c_{13} do disprósio, como função da temperatura. (Rosen e Klimker (1970))

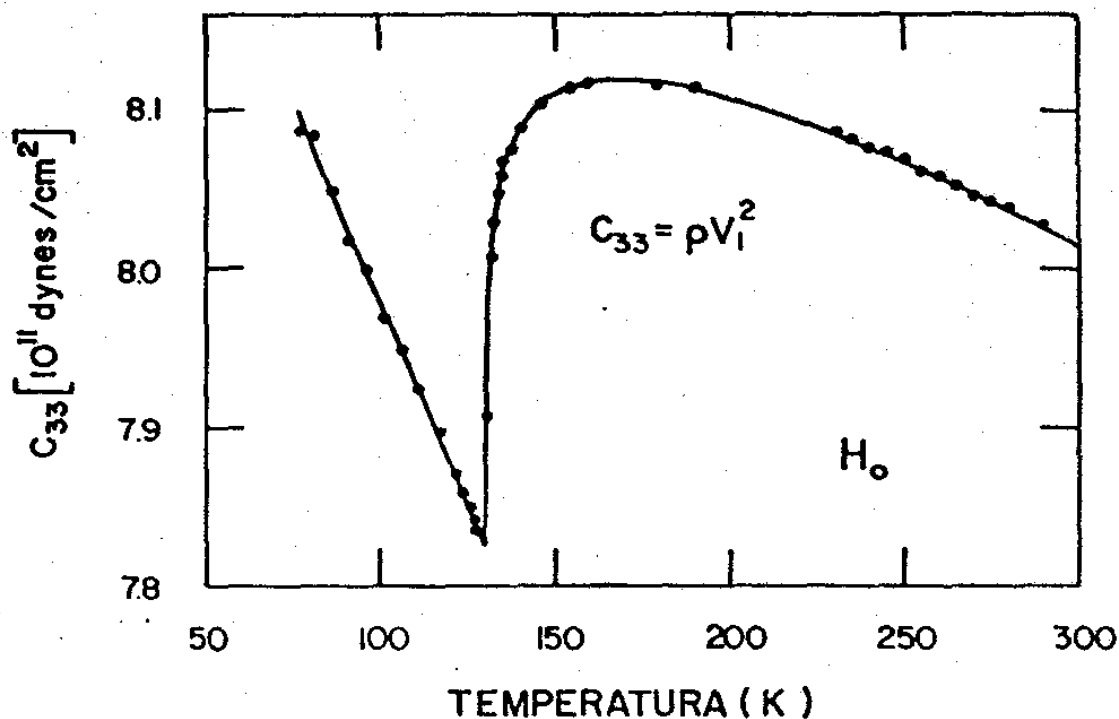


Fig.(1.15) Dependência da constante elástica longitudinal c_{33} do hõlmio, como função da temperatura. (Salama et al (1973))

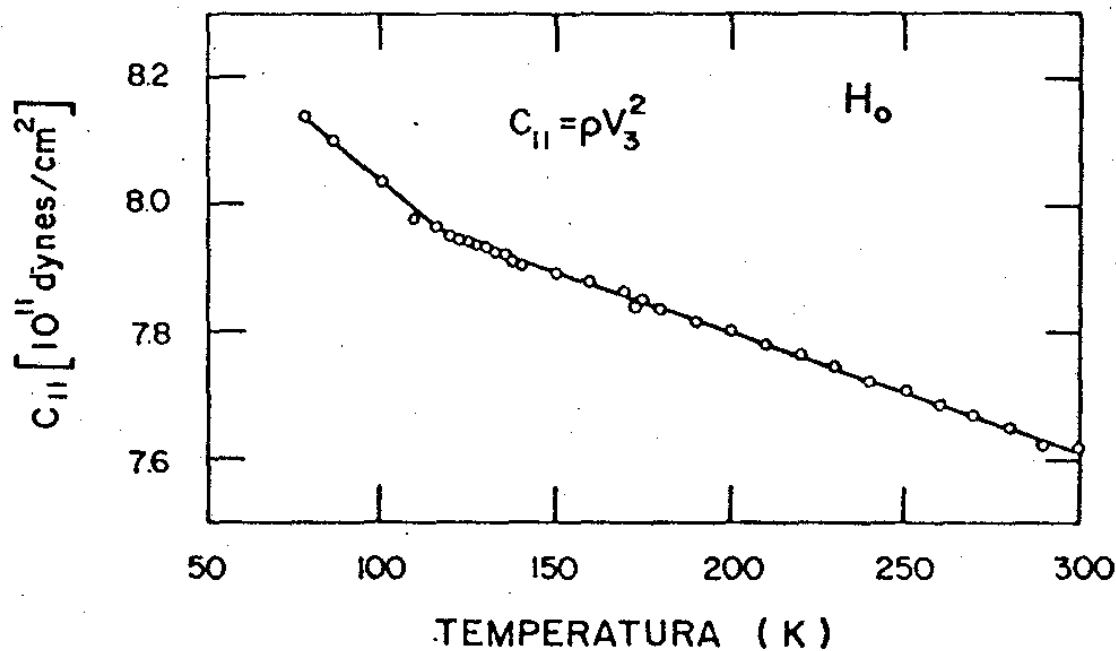


Fig.(1.16) Dependência da constante elástica longitudinal c_{11} do hõlmio, como função da temperatura. (Salama et al (1973))

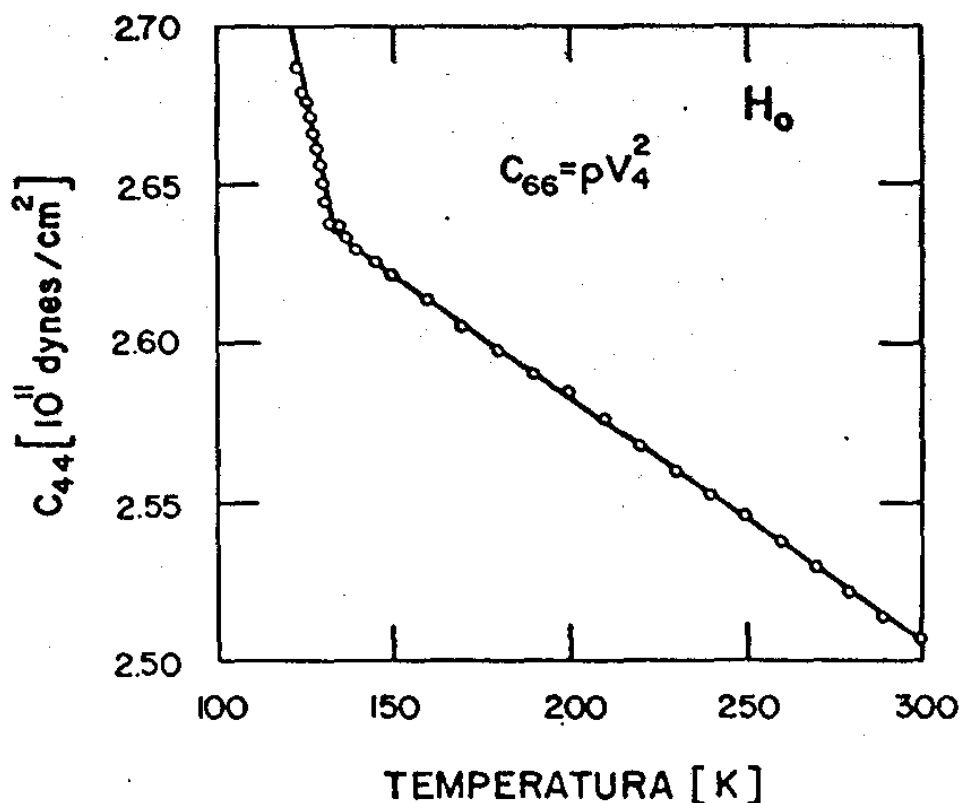


Fig.(1.17) Dependência da constante elástica elástica transversal c_{44} do hõlmio, como função da temperatura. (Salama et al (1973))

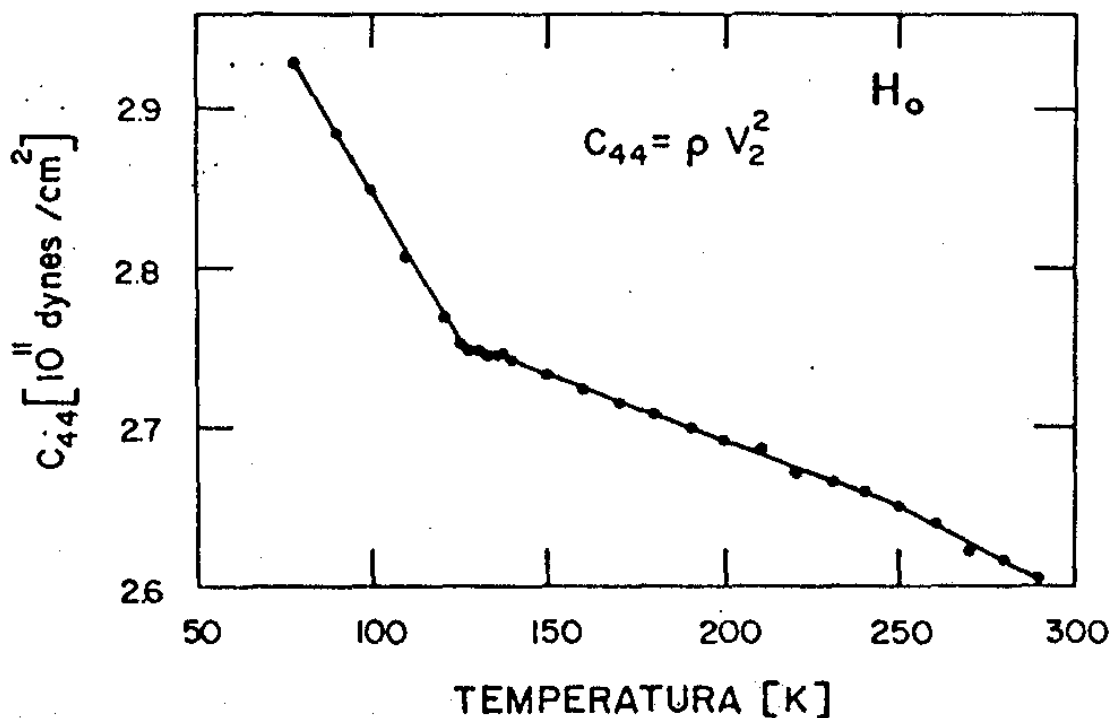


Fig.(1.18) Dependência da constante elástica transversal c_{66} do hõlmio, como função da temperatura. (Salama et al (1973))

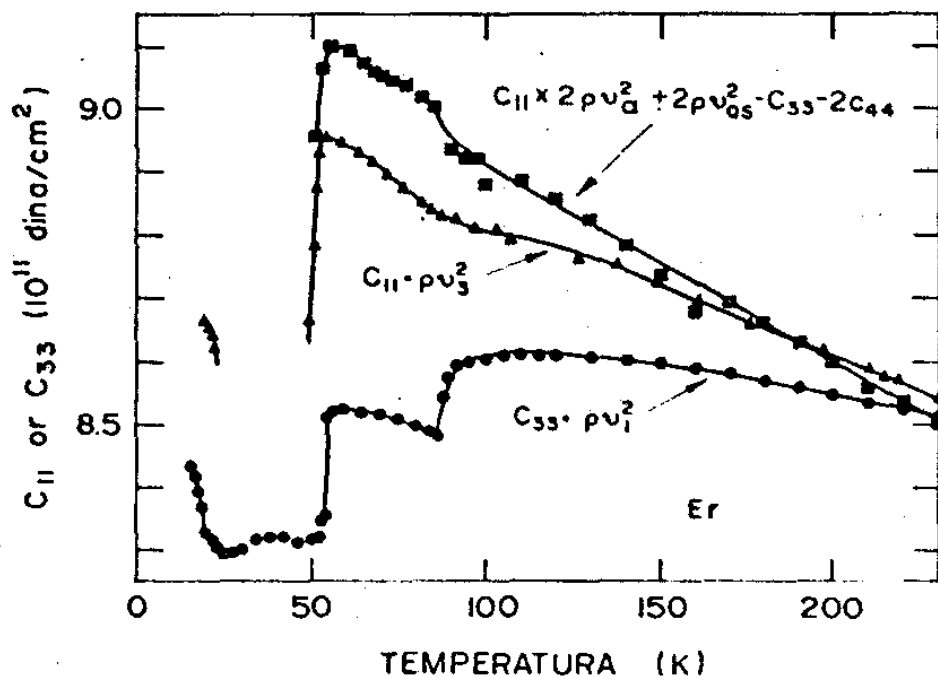


Fig.(1.19) Dependência das constantes elásticas longitudinais c_{11} e c_{33} do érbio, como função da temperatura. (Hubbell et al)

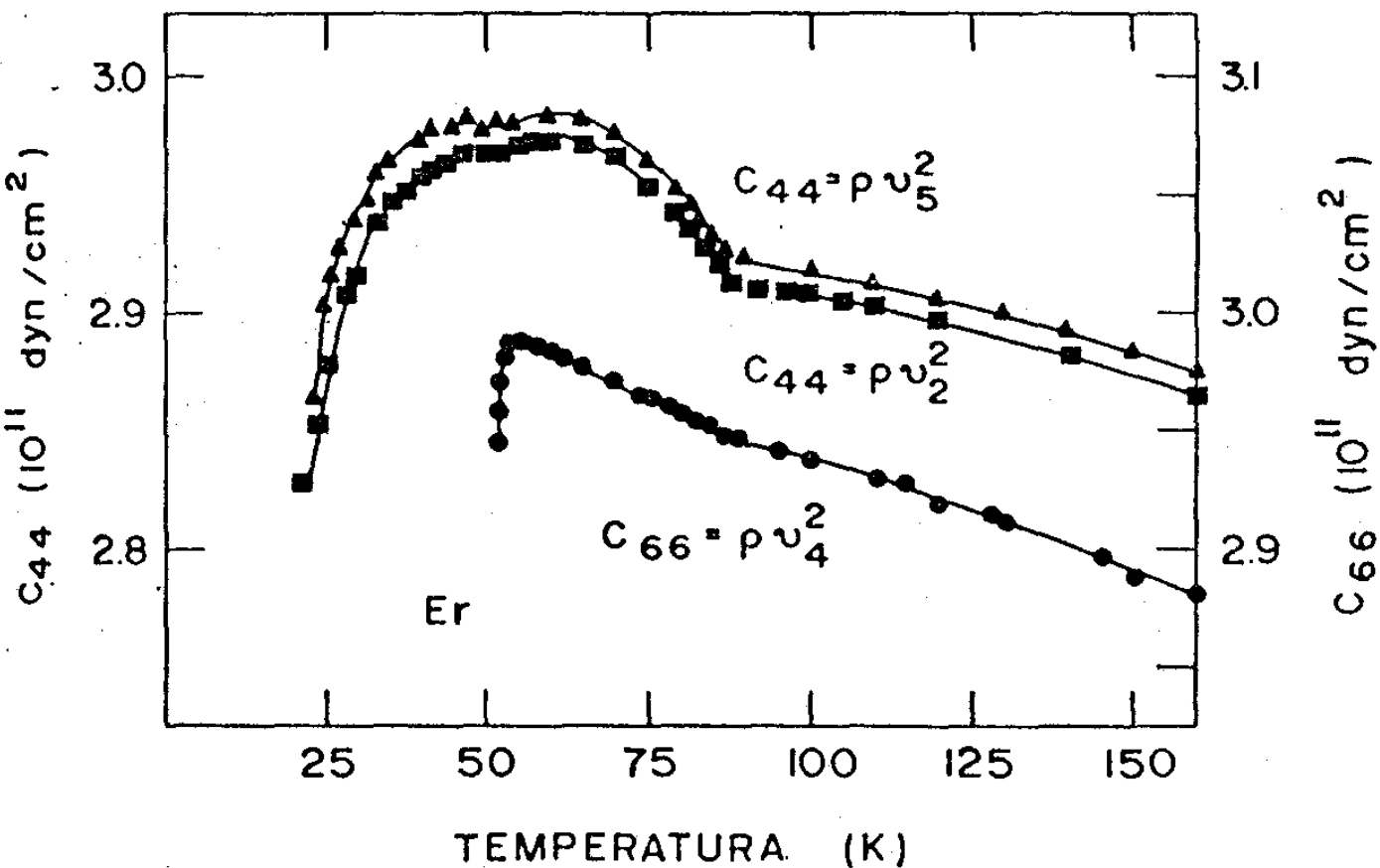


Fig.(1.20) Dependência das constantes elásticas transversais c_{44} e c_{66} do érbio como função da temperatura. (Hubbell et al)

tender a teoria de Callen e Callen com o intuito de incluir efeitos dinâmicos. A teoria de Freyne, consiste em um tratamento termodinâmico para o cálculo da energia livre. O interesse principal de Freyne era explicar um comportamento anômalo numa constante elástica do Gd. Por este motivo, limitou-se ao cálculo de algumas derivadas segundas da energia livre com relação às diversas deformações. Como veremos no capítulo 3, certas combinações lineares de derivadas segundas da energia livre estão relacionadas com as contribuições magnéticas às constantes elásticas.

A teoria de Southern e Goodings é basicamente um tratamento do tipo de Callen e Callen onde são incluídos termos associados com as deformações anti-simétricas da rede cristalina e também termos não lineares nas deformações da rede.

Como mostraremos no capítulo 3, nos inspiramos no artigo de Freyne para desenvolver um modelo teórico apto a descrever um grande número de propriedades magnéticas de diversas terras raras. Para isto contudo, tivemos que generalizar bastante o tratamento original de Freyne, a fim de que pudessemos dispor de um modelo teórico aplicável a todas as terras raras. Para que possamos comparar nossos resultados teóricos com os resultados experimentais, torna-se necessário o uso de computador, já que, como veremos, temos de diagonalizar um grande número de vezes, matrizes de ordem até 18×18 .

O programa de computador necessário para a obtenção de resultados numéricos foi desenvolvido aqui na UNICAMP numa estreita colaboração com o Prof. Paul L. Donoho, quando de sua permanência aqui em Campinas. Para desacoplar a hamiltoniana de Heisenberg, fizemos uso da hipótese do campo molecular de Weiss.

Nos dedicamos na presente tese ao estudo de apenas algumas propriedades do Dy e do Er. Dentre as propriedades do Dy,

destaca-se uma que até então não tinha recebido nenhuma explicação teórica. Referimo-nos a mudança de fase magnética a baixas temperaturas, descrita por Rhyne et al (1968) e mais recentemente por Lieberman e Graham (1977). Já observamos que o Dy apresenta uma forte anisotropia uniaxial. Neste metal, a direção da fácil magnetização, à temperaturas abaixo da de Néel ($T_N = 178$ K), permanece no plano basal. Como mostraram Rhyne et al, são necessários campos magnéticos muito altos na direção de difícil magnetização (eixo c) do Dy, para que se consiga deslocar a direção de magnetização do plano basal, mesmo de um ângulo muito pequeno. Rhyne et al observaram que a componente de magnetização na direção c cresce linearmente quando se aumenta gradativamente o campo magnético nesta direção. Quando o campo magnético atinge o valor de 74 kOe, cessa o crescimento linear antes observado, ver Fig. (4.3). Continuando a aumentar o campo acima deste valor, a componente de magnetização na direção c passa a aumentar irreversivelmente. Medidas do momento magnético com fortes campos magnéticos aplicados na direção c indicam uma considerável redução da anisotropia uniaxial do cristal de Dy. Rhyne et al sugerem que o mecanismo responsável por esta mudança de fase, seja devido ao aparecimento de grandes deformações internas causadas possivelmente por forças magnetoestrutivas. Recentemente Liebermann e Graham (1977) mostraram que existe uma deformação plástica no cristal de Dy, quando o campo magnético aplicado na direção c varia entre 70 até 90 kOe. O mecanismo para esta deformação é um entrançamento (twinning) entre as direções $\langle 10\bar{1}2 \rangle$ e $\langle 10\bar{1}1 \rangle$. As propriedades magnéticas do cristal são permanentemente alteradas por esta deformação mecânica. Acreditam Liebermann e Graham que a força causadora da deformação mecânica seja uma diminuição da energia magnética das tranças (twins), as quais são orientadas, com a direção de fácil magnetização, paralelas ao campo externo

no $\langle 10\bar{1}0 \rangle$. Uma outra possibilidade, também sugerida por estes autores, é que a força de deformação magnetoestrictiva é tal que chega a exceder as forças elásticas do cristal.

Naturalmente nosso modelo teórico não leva em consideração nenhuma deformação plástica, contudo, dispuzemos o modelo de modo a induzir corretamente as contribuições magnetoelásticas do Dy. Desta forma, acreditamos que as forças que produzem a citada mudança de fase, sejam de natureza magnetoestrictivas. Nosso modelo teórico prevê corretamente esta mudança de fase. Estudamos a variação da energia livre com o campo magnético externo, mantendo a temperatura constante. Encontramos o valor de 73 kOe para o campo magnético crítico, isto é, o campo onde começa a se processar a deformação plástica do cristal de Dy. Este valor está em perfeita concordância com o valor experimental encontrado por Rhvne et al e Liebermann e Graham. Com os dados a nossa disposição, conseguimos constatar que esta mudança de fase é de primeira ordem. Fizemos um estudo detalhado da variação do campo magnético crítico com a temperatura. Estudamos também a variação deste campo crítico com a variação da razão P_2^0/P_4^0 , sendo P_2^0 os dois primeiros coeficientes efetivos de anisotropia.

Como dissemos, as terras raras apresentam um grande número de propriedades magnéticas. Os diversos ordenamentos magnéticos das terras raras são hoje conhecidos, graças ao estudo de espalhamento com neutrons, efetuado por Koehler (1965). Resumiremos na Fig.(1.21) os vários ordenamentos magnéticos das diversas terras raras.

Tendo considerado um modelo teórico suficientemente geral como o que é desenvolvido na presente tese, (capítulo 3), pode-

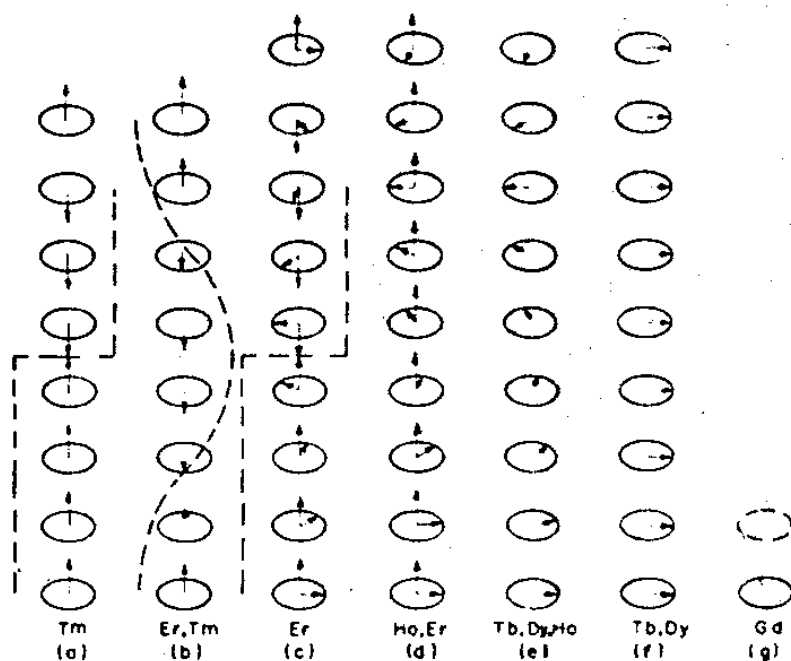


Fig.(1.21) Representação esquemática das estruturas magnéticas das terras raras pesadas. (Koehler (1965))

mos naturalmente imaginar alguma maneira de generalizá-lo ainda mais, no sentido de adaptá-lo ao estudo de algumas regiões de ordenamento magnético das terras raras. Para provar esta possibilidade escolhemos o Er para nosso estudo. Adaptando o formalismo desenvolvido por Nagamiya (1967), podemos generalizar o nosso modelo teórico para estudar algumas características do Er na região de ordenamento magnético nas vizinhanças da temperatura de Néel ($T_N = 86$ K). Nos dedicamos ao estudo das contribuições magnetoelásticas para a constante elástica C_{33} do Er. Observando a Fig.(1.19) podemos constatar uma rápida diminuição no valor da constante elástica C_{33} nas vizinhanças da temperatura de Néel. Nosso modelo teórico, sem a adaptação para o estudo da região de ordenamento magnético, considera como valor da constante elástica C_{33} um valor aproximadamente constante. Podemos considerar que a constante elástica C_{33} é dada como função da temperatura, pelos valores da tangente à curva citada nos pontos de altas temperaturas, como indicado na Fig.(5.3). A finalidade inicial de estender nosso modelo para incluir um tratamento na região de ordenamento magnético, é precisamente dar uma explicação teórica à curva de C_{33} versus temperatura, na região de ordenamento magnético nas vizinhanças de T_N . As contribuições magnéticas às constantes elásticas são relacionadas com certas combinações lineares de derivadas segundas da energia interna, com relação às diversas deformações de equilíbrio. Por exemplo, podemos escrever genericamente a contribuição magnética às constantes elásticas sob a forma

$$\Delta C_{ij}(\vec{H}) = \frac{\partial^2 U(\vec{H})}{\partial e_i \partial e_j} - \frac{\partial^2 U(\vec{H}=0)}{\partial e_i \partial e_j} \quad (1.6)$$

sendo U a energia interna. Nosso programa de computador nos dá diretamente as diversas derivadas segundas aqui envolvidas. Desta for

ma, podemos calcular as contribuições magnéticas às constantes elásticas. Como mostraremos no capítulo 5, nossas conclusões teóricas estão de perfeito acordo com os resultados experimentais.

Resumindo, poderemos dizer que a presente tese tem por motivo apresentar um modelo teórico bastante geral e aplicá-lo ao estudo da mudança de fase do Dy a baixas temperaturas e ao comportamento da constante elástica C_{33} do Er na região de ordenamento magnético entre 66 K até 86 K.

CAPÍTULO 2

ANTECEDENTES TEÓRICOS

2.1 Introdução

Dentre os diversos modelos teóricos, desenvolvidos para estudar as propriedades magnetoelásticas das terras raras, faremos um resumo de apenas três deles. O motivo de descrevermos com detalhe o artigo de Callen e Callen (1965), se deve a um fato histórico. Foi a primeira tentativa teórica destinada ao estudo das propriedades magnetoelásticas das terras raras. Portanto, deste artigo, deriva quase toda a nomenclatura e muitos dos diversos problemas envolvidos neste assunto. O motivo de fazermos um resumo do artigo de Freyne (1972), se prende ao fato de ter este trabalho, de certa forma, nos inspirado na busca de um modelo suficientemente geral, apto a descrever corretamente muitas das propriedades magnetoelásticas das terras raras pesadas. Embora Freyne, emprega em princípio a mesma hamiltoniana de Callen e Callen, seu procedimento de trabalho é diferente.

Faremos também um breve resumo do artigo de Southern e Goodings (1973). Estes autores empregam basicamente a mesma hamiltoniana usada por Callen e Callen, introduzindo porém, alguns termos associados com deformações anti-simétricas da rede e termos incluindo contribuições não lineares nas deformações da rede. Faremos uso de alguns destes termos ao descrevermos nossa hamiltoniana no capítulo 3.

2.2 Resumo do Artigo de Callen e Callen

R. Becker e W. Döring (1939) desenvolveram uma teo-

ria para estudar a magnetoestrição estática em cristais de simetria cúbica. Nesta teoria, a magnetização está acoplada às de formações (strains) macroscópicas uniformes, através de termos da energia livre de Helmholtz. Estes termos envolvem vários polinômios nas deformações, multiplicados por polinômios nos cos senos diretores da magnetização. A forma destes polinômios é inteiramente extraída de considerações de simetria do cristal. A ordem de grandeza dos termos de acoplamento é representada pe los coeficientes fenomenológicos de acoplamento magnetoelástico, os quais são funções desconhecidas da temperatura.

Callen e Callen (1963) desenvolveram um tratamento - quântico para estudar a magnetoestrição estática nos cristais de simetria cúbica. Estes autores seguiram o caminho traçado por Becker e Döring (1939), acoplando porém o spin e os modos elásticos, numa hamiltoniana fenomenológica que se espera descrever da melhor forma possível o comportamento magnetoelástico do cristal. Neste tratamento, os coeficientes de acoplamento são independentes da temperatura.

Como nosso interesse é desenvolver uma teoria para estudar as propriedades magnetoelásticas das Terras Raras, e estas apresentam simetria hexagonal; não iremos nos reter neste primeiro trabalho de Callen e Callen que é apto a descrever tão somente cristais de simetria cúbica. Por este motivo, passaremos a analisar um outro trabalho dos mesmos autores onde são feitas diversas generalizações. A mais importante é, porém, uma extensão do formalismo a fim de incluir o estudo de cristais de qualquer simetria.

2.3 Descrição da Hamiltoniana de Callen e Callen

Callen e Callen (1965) generalizaram seu trabalho an

teriormente citado, adaptando o formalismo para o estudo de cristais de simetria qualquer. A fim de que possamos desenvolver uma teoria apta a descrever as propriedades magnetoelásticas de cristais que possuam uma certa simetria, devemos escrever os operadores de spin numa dada combinação de operadores esféricos tensoriais, a qual gera as representações irredutíveis do grupo de simetria do cristal estudado. A hamiltoniana que usaremos para descrever as propriedades magnetoelásticas, deve pois, ser completamente simétrica com relação às operações do grupo do cristal.

Vamos apresentar a hamiltoniana do sistema sob a forma compacta

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_m + \mathcal{H}_e + \mathcal{H}_{me} + \mathcal{H}_a \quad (2.1).$$

$\mathcal{H}_m$ é a hamiltoniana do sistema de spins. Nesta hamiltoniana, incluem-se somente termos de troca (exchange) isotrópica e a interação de Zeeman com um campo externo. $\mathcal{H}_e$ é a energia elástica decorrente das deformações homogêneas. $\mathcal{H}_{me}$ é a hamiltoniana que representa a interação magnetoelástica responsável pelo acoplamento do sistema de spins com as deformações homogêneas. $\mathcal{H}_a$ representa a hamiltoniana de anisotropia magnetocristalina que dá conta dos efeitos da rede cristalina não deformada (unstrained) sobre o sistema de spins.

Callen e Callen trataram $\mathcal{H}_m$ como a hamiltoniana não perturbada do sistema. $\mathcal{H}_{me}$ e $\mathcal{H}_a$ são consideradas como termos de perturbação e $\mathcal{H}_e$ como puramente clássico, já que estavam preocupados somente com as deformações homogêneas, para as quais são nulas as frequências naturais de vibração. Por este motivo, os termos da forma $(\frac{1}{2} C e^2 + \frac{\omega_0}{2c} p_e^2)$, que deveriam comparecer num tratamento quântico, aparecem apenas sob a forma $\frac{1}{2} C e^2$, pois ω_0 , que é a frequência natural, é nula. Por este motivo, o momento p_e ,

conjugado à deformação e não aparece na hamiltoniana $\mathcal{H}_e$.

A energia livre do sistema, obtida através do cálculo de perturbações até primeira ordem (ver Landau e Lifshitz (1959)) pode ser expressa por meio da equação condensada:

$$F = F_m + \mathcal{H}_e + \langle \mathcal{H}_{me} \rangle + \langle \mathcal{H}_a \rangle \quad (2.2)$$

F_m é a energia livre não perturbada do sistema de spins. $\mathcal{H}_e$ é a energia elástica. As médias estatísticas de $\mathcal{H}_{me}$ e $\mathcal{H}_a$ são feitas tendo-se em conta os estados não perturbados do sistema de spins, que são os autoestados da hamiltoniana $\mathcal{H}_m$. Minimizando a energia livre assim obtida, com relação as diversas deformações, obtém-se as deformações de equilíbrio.

Passaremos agora às expressões analíticas mais explícitas de cada uma das hamiltonianas acima consideradas. Para todos os grupos pontuais, exceção feita para os sistemas de simetria cúbica, existem duas funções de deformações diferentes, cada uma das quais admitindo a representação completamente simétrica Γ_α . Estas funções são $e^{\alpha 1} = e_{xx} + e_{yy} + e_{zz}$ e $e^{\alpha, 2} = e_{zz} - \frac{1}{3}e^{\alpha 1}$. No que se segue distinguiremos com o símbolo j ($j=1,2$) estas duas possibilidades.

Sejam $e_i^{\Gamma, j}$ ($i=1,2,\dots,n$) as funções de deformação, que formam as bases da representação Γ de dimensão n . A hamiltoniana $\mathcal{H}_e$ será então escrita sob a forma

$$\mathcal{H}_e = \sum_{\Gamma} \sum_{jj'} \frac{1}{2} c_{jj}^{\Gamma} \sum_i e_i^{\Gamma, j} e_i^{\Gamma, j'} \quad (2.3)$$

j e j' podem independentemente assumir os valores 1 ou 2. Sejam $S_i^{\Gamma,j}$, ($i=1,2,\dots,n$), as funções de spin que formam uma base n -dimensional da representação Γ . Escreveremos a hamiltoniana - magnetoelástica em duas partes: $\mathcal{H}_{me}^I$ e $\mathcal{H}_{me}^{II}$. A parte $\mathcal{H}_{me}^I$ se escreve sob a forma

$$\mathcal{H}_{me}^I = - \sum_f \sum_{\Gamma} \sum_{jj'} \tilde{B}_{jj'}^{\Gamma}(f) \sum_i e_i^{\Gamma,j} S_i^{\Gamma,j'}(f) \quad (2.4)$$

O índice f em S e B , caracteriza o íon na posição f . A soma em f deve ser efetuada sobre todos os íons do cristal. Em $\mathcal{H}_{me}^I$ levamos em conta somente a interação coulombiana do campo cristalino com a distribuição deformada dos elétrons na camada $4f$.

$\tilde{B}_{jj'}^{\Gamma}(f)$ são os coeficientes de acoplamento magnetoelástico, podendo depender da posição iônica, se por acaso os íons não são todos equivalentes. A hamiltoniana $\mathcal{H}_{me}^{II}$ pode ser escrita sob a forma

$$\mathcal{H}_{me}^{II} = - \sum_{(f,g)} \sum_{\Gamma} \sum_{jj'} \tilde{D}_{jj'}^{\Gamma}(f,g) \sum_i e_i^{\Gamma,j} S_i^{\Gamma,j'}(f,g) \quad (2.5)$$

A soma em (f,g) refere-se a todos os pares distintos de íons na posição (f,g) . $\tilde{D}_{jj'}^{\Gamma}(f,g)$ são os coeficientes fenomenológicos de acoplamento magnetoelástico de dois íons. Em $\mathcal{H}_{me}^{II}$ levamos em consideração contribuições que advêm do termo de troca (exchange) não isotrópico, interação dipolo-dipolo etc.

No momento não necessitaremos da hamiltoniana $\mathcal{H}_a$, portanto, somente mais tarde é que iremos escrevê-la em sua forma mais explícita.

2.4 Deformações de Equilíbrio

Tendo as hamiltonianas da eq.(2.1) adquirido uma forma mais explícita, podemos escrever a eq.(2.2) sob a forma

$$F = F_m + \langle H_a \rangle + \sum_{\Gamma} F^{\Gamma} \quad (2.6),$$

onde F^{Γ} reúne as eqs. (2,3,4 e 5), isto é:

$$F^{\Gamma} = \frac{1}{2} \sum_{jj'} c_{jj'}^{\Gamma} \sum_i e_i^{\Gamma,j} e_i^{\Gamma,j'} - \sum_{jj'} \tilde{B}_{jj'}^{\Gamma}(f) \sum_i e_i^{\Gamma,j} \langle S_i^{\Gamma,j'}(f) \rangle \\ - \sum_{jj'(f,g)} \tilde{D}_{jj'}^{\Gamma}(f,g) \sum_i e_i^{\Gamma,j} \langle S_i^{\Gamma,j'}(f,g) \rangle \quad (2.7).$$

$\langle A \rangle$ é a média estatística de A , usando os autovetores da hamiltoniana não perturbada. Como F_m e H_a independem de $e_i^{\Gamma,j}$, as deformações de equilíbrio vão depender apenas de F^{Γ} .

Derivando a eq.(2.7) com relação a $e_i^{\Gamma,j}$ e designando as deformações de equilíbrio por $\bar{e}_i^{\Gamma,j}$, obtemos

$$\sum_{j'} c_{jj'}^{\Gamma} \bar{e}_i^{\Gamma,j'} = \sum_{j', f} \tilde{B}_{jj'}^{\Gamma}(f) \langle S_i^{\Gamma,j'}(f) \rangle + \sum_{j'(f,g)} \tilde{D}_{jj'}^{\Gamma}(f,g) \langle S_i^{\Gamma,j'}(f,g) \rangle \quad (2.8).$$

Para os casos em que j assume somente o valor um, podemos escrever, dispensando a soma em j' :

$$\bar{e}_i^{\Gamma,1} = \frac{1}{c^{\Gamma}} \left[\sum_f \tilde{B}^{\Gamma}(f) \langle S_i^{\Gamma}(f) \rangle + \sum_{(f,g)} \tilde{D}^{\Gamma}(f,g) \langle S_i^{\Gamma}(f,g) \rangle \right] \quad (2.9).$$

Para os casos em que j assume dois valores, podemos facilmente resolver o sistema de equações e escrever:

$$\bar{e}_i^{\Gamma,1} = \frac{1}{\Delta^{\Gamma}} \sum_f [c_{22}^{\Gamma} \tilde{B}_{11}^{\Gamma}(f) - c_{12}^{\Gamma} \tilde{B}_{21}^{\Gamma}(f)] \langle S_i^{\Gamma,1}(f) \rangle$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{1}{\Delta^r} \sum_f \left[C_{22}^r \tilde{B}_{12}^r(f) - C_{12}^r \tilde{B}_{22}^r(f) \right] \langle S_i^{r,2}(f) \rangle \\
& + \frac{1}{\Delta^r} \sum_{(f,g)} \left[C_{22}^r \tilde{D}_{11}^r(f,g) - C_{12}^r \tilde{D}_{21}^r(f,g) \right] \langle S_i^{r,1}(f,g) \rangle \\
& + \frac{1}{\Delta^r} \sum_{(f,g)} \left[C_{22}^r \tilde{D}_{12}^r(f,g) - C_{12}^r \tilde{D}_{22}^r(f,g) \right] \langle S_i^{r,2}(f,g) \rangle
\end{aligned} \tag{2.10}$$

sendo $\Delta^r = C_{11}^r C_{22}^r - C_{12}^r C_{21}^r$

A solução para $e_i^{r,2}$ é obtida facilmente a partir da eq.(2.10) fazendo a mudança dos rótulos 1 e 2. Vamos agora considerar a dependência das médias estatísticas dos spins com a direção do campo magnético aplicado. Assumiremos que a hamiltoniana não perturbada, H_m , é formada de duas partes. Uma esfericamente simétrica, que provém da interação de troca (exchange) isotrópica, e a outra, que tem simetria cilíndrica, proveniente do campo magnético externo. A parte de simetria cilíndrica fica determinada, especificando-se a direção do campo magnético externo. Neste caso, tentaremos encontrar a dependência das médias dos operadores de spins com as projeções deste vetor de magnetização sobre os eixos de um sistema de coordenadas fixo no cristal.

Consideraremos inicialmente a média dos operadores de spin correspondente à interação a um íon, isto é, $\langle S_i^{r,j}(f) \rangle$. Conforme indicado no Apêndice A os operadores de spin são combinações lineares dos operadores esféricos tensoriais y_l^m . Portanto

$$\langle S_i^{r,j}(f) \rangle = \sum_m a_{r,j}^{l,m} \langle y_l^m \rangle \tag{2.11}$$

Vamos agora reescrever os operadores esféricos tensoriais em um outro sistema de coordenadas (ξ, η, ζ) , que sofreu uma rotação com relação ao sistema fixo no cristal, de modo tal que o eixo ξ coincide com a direção do vetor de magnetização. Os operadores esféricos tensoriais no novo sistema, serão distinguidos com um til. Devido ao isomorfismo, (Ver Rose (1957)) entre os operadores esféricos tensoriais e os harmônicos esféricos, podemos escrever

$$y_\ell^m = \sum_{m'} \langle \tilde{Y}_\ell^{m'} | Y_\ell^m \rangle \tilde{y}_\ell^{m'} \quad (2 \quad 12)$$

Efetuada-se a média estatística, na qual, o operador densidade possui simetria cilíndrica em torno da direção do vetor de magnetização, $\vec{\alpha}$, vê-se que somente o termo com $m'=0$ é diferente de zero. Temos pois

$$\langle y_\ell^m \rangle = \langle \tilde{Y}_\ell^0 | Y_\ell^m \rangle \langle \tilde{y}_\ell^0 \rangle$$

Podemos ainda escrever

$$\langle \tilde{Y}_\ell^0 | Y_\ell^m \rangle = Y_\ell^m(\vec{\alpha})$$

sendo $Y_\ell^m(\vec{\alpha}) = Y_\ell^m(\theta, \phi)$, com (θ, ϕ) determinando a direção do vetor de magnetização, com relação ao sistema fixo no cristal.

Reunindo estes resultados, obtemos

$$\langle S_i^{r,j}(\theta) \rangle = \langle \tilde{y}_\ell^0 \rangle \sum_{m'} a_{irj}^{\ell, m'} Y_\ell^m(\vec{\alpha})$$

ou usando uma notação mais compacta,

$$\langle S_i^{\Gamma,j}(f) \rangle = \langle \tilde{y}_z^0 \rangle K_i^{\Gamma,j}(\vec{\alpha}) \quad (2.13)$$

sendo $K_i^{\Gamma,j}(\vec{\alpha})$ a mesma função de $\alpha_x, \alpha_y, \alpha_z$ como $S_i^{\Gamma,j}(f)$ o $\vec{e}$ de S_f^x, S_f^y, S_f^z .

Os resultados que acima obtivemos, dependeram totalmente do isomorfismo entre os operadores de spin e polinômios clássicos, cujas propriedades de transformação, por seu turno, são determinadas pelos harmônicos esféricos. Este isomorfismo continua valendo também para os operadores a dois spins.

Voltemos agora às eqs. (2.9,10). Se a representação Γ possui apenas um conjunto base $(i, \vec{e}, j=1)$ podemos escrever a eq. (2.9) sob a forma

$$\bar{e}_i^{\Gamma} = \lambda^{\Gamma}(T, H) K_i^{\Gamma}(\vec{\alpha}) \quad (2.14)$$

Se a representação Γ possui duas bases diferentes, então a eq. (2.10) se escreve:

$$\bar{e}_i^{\Gamma 1} = \lambda_{11}^{\Gamma}(T, H) K_i^{\Gamma 1}(\vec{\alpha}) + \lambda_{12}^{\Gamma}(T, H) K_i^{\Gamma 2}(\vec{\alpha}) \quad (2.15)$$

$$\bar{e}_i^{\Gamma 2} = \lambda_{21}^{\Gamma}(T, H) K_i^{\Gamma 1}(\vec{\alpha}) + \lambda_{22}^{\Gamma}(T, H) K_i^{\Gamma 2}(\vec{\alpha})$$

Os coeficientes λ_{jj}^{Γ} , absorvem todas as constantes de acoplamento magnetoelásticas, constantes elásticas, e as funções de correlação de spin. Estes coeficientes são funções da temperatura e do módulo do campo magnético aplicado. Eles desempenham o pa

pel dos coeficientes fenomenológicos de magnetoestrição macros-
cópica.

2.5 Particularização para Sistemas Hexagonais

Vamos agora nos especializar na simetria hexagonal e escrever a energia elástica, eq.(2.3), sob a forma

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_e = & \frac{1}{2} C_{11}^{\alpha} (e_1^{\alpha})^2 + C_{12}^{\alpha} e_1^{\alpha} e_2^{\alpha} + \frac{1}{2} C_{22}^{\alpha} (e_2^{\alpha})^2 \\ & + \frac{1}{2} C^{\gamma} [(e_1^{\gamma})^2 + (e_2^{\gamma})^2] + \frac{1}{2} C^{\epsilon} [(e_1^{\epsilon})^2 + (e_2^{\epsilon})^2] \end{aligned} \quad (2.16)$$

Na eq.(A.1) do Apêndice A, mostramos a relação existente entre as deformações de simetria e_i^{γ} e as deformações cartesianas. Na eq.(A.2) apresentamos a relação que existe entre as constantes elásticas de simetria e as constantes elásticas cartesianas. Nas eqs.(A.1,2) usamos a notação de Callen e Callen. A eq.(2.4) fica agora escrita sob a forma

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{mc}^I(f) = & -\frac{\sqrt{3}}{2} \tilde{B}_{12}^{\alpha} e_1^{\alpha} \left[(S_f^x)^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right] - \frac{\sqrt{3}}{2} \tilde{B}_{22}^{\alpha} e_2^{\alpha} \left[(S_f^x)^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right] \\ & - \frac{1}{2} \tilde{B}^{\gamma} \{ e_1^{\gamma} [(S_f^x)^2 - (S_f^y)^2] + e_2^{\gamma} [S_f^x S_f^y + S_f^y S_f^x] \} \\ & - \frac{1}{2} \tilde{B}^{\epsilon} \{ e_1^{\epsilon} [S_f^y S_f^x + S_f^x S_f^y] + e_2^{\epsilon} [S_f^x S_f^x - S_f^y S_f^y] \} \end{aligned} \quad (2.17)$$

e a hamiltoniana magnetoelástica a dois íons, eq.(2.5), se escreve

$$\mathcal{H}_{mc}^{II}(f,g) = -\tilde{D}_{11}^{\alpha} e_1^{\alpha} \vec{S}_f \cdot \vec{S}_g - \frac{\sqrt{3}}{2} \tilde{D}_{12}^{\alpha} e_1^{\alpha} [S_f^x S_g^x - \frac{1}{3} \vec{S}_f \cdot \vec{S}_g]$$

$$\begin{aligned}
& - \tilde{D}_{21}^{\alpha} e_2^{\alpha} \vec{S}_f \cdot \vec{S}_f - \frac{\sqrt{3}}{2} \tilde{D}_{22}^{\alpha} e_2^{\alpha} \left[S_f^x S_f^x - \frac{1}{3} \vec{S}_f \cdot \vec{S}_f \right] \\
& - \frac{1}{2} \tilde{D}^{\gamma} \left\{ e_1^{\gamma} \left[S_f^x S_f^x - S_f^y S_f^y \right] + e_2^{\gamma} \left[S_f^x S_f^y + S_f^y S_f^x \right] \right\} \\
& - \frac{1}{2} \tilde{D}^{\epsilon} \left\{ e_1^{\epsilon} \left[S_f^y S_f^z + S_f^z S_f^y \right] + e_2^{\epsilon} \left[S_f^x S_f^z + S_f^z S_f^x \right] \right\} \quad (2.18)
\end{aligned}$$

As deformações de equilíbrio, explicitando as representações Γ , podem agora se escrever sob a forma (eqs. (2.9, 10))

$$\begin{aligned}
\bar{e}_1^{\alpha} &= \lambda_{11}^{\alpha} K^{\alpha,1}(\vec{\alpha}) + \lambda_{12}^{\alpha} K^{\alpha,2}(\vec{\alpha}) = \lambda_{11}^{\alpha} + \frac{\sqrt{3}}{2} \lambda_{12}^{\alpha} (\alpha_x^2 - \frac{1}{3}) \\
\bar{e}_2^{\alpha} &= \lambda_{22}^{\alpha} K^{\alpha,1}(\vec{\alpha}) + \lambda_{22}^{\alpha} K^{\alpha,2}(\vec{\alpha}) = \lambda_{22}^{\alpha} + \frac{\sqrt{3}}{2} \lambda_{22}^{\alpha} (\alpha_x^2 - \frac{1}{3}) \\
\bar{e}_1^{\gamma} &= \lambda^{\gamma} K^{\gamma,1}(\vec{\alpha}) = \frac{1}{2} \lambda^{\gamma} (\alpha_x^2 - \alpha_y^2) \\
\bar{e}_2^{\gamma} &= \lambda^{\gamma} K^{\gamma,2}(\vec{\alpha}) = \lambda^{\gamma} \alpha_x \alpha_y \\
\bar{e}_1^{\epsilon} &= \lambda^{\epsilon} K^{\epsilon,1}(\vec{\alpha}) = \lambda^{\epsilon} \alpha_y \alpha_z \\
\bar{e}_2^{\epsilon} &= \lambda^{\epsilon} K^{\epsilon,2}(\vec{\alpha}) = \lambda^{\epsilon} \alpha_x \alpha_z
\end{aligned} \quad (2.19)$$

Os valores de λ_{ij}^{Γ} estão explicitados nas eqs. (4.19 a 25) no artigo de Callen e Callen (1965).

Podemos relacionar os coeficientes magnetoestrictivos $\lambda_{ij}^{\Gamma}(T, H)$ com os coeficientes convencionais de magnetostricção. Seja $\frac{\delta l}{l}$ a variação fracional de comprimento do cristal medida na direção $(\beta_x, \beta_y, \beta_z)$, quando a magnetização está na direção $(\alpha_x, \alpha_y, \alpha_z)$. $\frac{\delta l}{l}$ é completamente simétrica com as operações do grupo. Portanto deve ser formada por convenientes produtos de α_i e β_j , Mason (1954). As constantes independentes, nesta expressão biquadrática são os coeficientes convencionais de magnetostricção. Por outro lado, podemos calcular $\frac{\delta l}{l}$ diretamente

por meio da fórmula (Ver Becker e Döring (1939)).

$$\frac{\delta \mathcal{L}}{\mathcal{L}} = \sum_{\mu, \nu} \bar{e}_{\mu\nu} \beta_{\mu} \beta_{\nu} \quad (\mu, \nu = x, y, z) \quad (2.20)$$

e expressar os coeficientes $\bar{e}_{\mu\nu}$ como função das deformações de simetria $\bar{e}_i^{\Gamma, j}$. Estas, por sua vez, podem ser expressas em termos dos $(\alpha_x, \alpha_y, \alpha_z)$ e desta forma temos uma maneira de relacionar os dois coeficientes de magnetoestrição.

Vamos escrever a fórmula de $\frac{\delta \mathcal{L}}{\mathcal{L}}$ nos dois casos, considerando o desenvolvimento até segunda ordem em α_i e β_i

$$\begin{aligned} \frac{\delta \mathcal{L}}{\mathcal{L}} = & \left(\frac{1}{3} \bar{e}_1^x - \frac{2}{3} \bar{e}_2^x + \bar{e}_1^y \right) \beta_x^2 + \left(\frac{1}{3} \bar{e}_1^x - \frac{2}{3} \bar{e}_2^x - \bar{e}_1^y \right) \beta_y^2 + 2 \bar{e}_2^y \beta_x \beta_y \\ & + \left(\frac{4}{3} \bar{e}_2^x + \frac{1}{3} \bar{e}_1^x \right) \beta_z^2 + 2 \bar{e}_1^x \beta_y \beta_z + 2 \bar{e}_2^x \beta_x \beta_z \end{aligned} \quad (2.21)$$

e

$$\begin{aligned} \frac{\delta \mathcal{L}}{\mathcal{L}} = & \frac{1}{3} \lambda_{11}^{\alpha}(T, H) + \frac{1}{2\sqrt{3}} \lambda_{12}^{\alpha}(T, H) (\alpha_z^2 - \frac{1}{3}) + 2 \lambda_{21}^{\alpha}(T, H) (\beta_z^2 - \frac{1}{3}) \\ & + \sqrt{3} \lambda_{22}^{\alpha}(T, H) (\alpha_z^2 - \frac{1}{3}) (\beta_z^2 - \frac{1}{3}) + 2 \lambda^{\gamma}(T, H) \left\{ \frac{1}{4} (\alpha_x^2 - \alpha_y^2) (\beta_x^2 - \beta_y^2) \right. \\ & \left. + \alpha_x \alpha_y \beta_x \beta_y \right\} + 2 \lambda^{\epsilon}(T, H) \left\{ \alpha_y \alpha_z \beta_y \beta_z + \alpha_x \alpha_z \beta_x \beta_z \right\} \end{aligned} \quad (2.22)$$

2.6 Cálculo da Função de Correlação de Spin

Van Vleck (1959) demonstrou que a baixas temperaturas os materiais ferromagnéticos se comportam de tal modo que

$$\frac{\langle Y_i^0(f; T, H) \rangle}{\langle Y_i^0(f; 0, 0) \rangle} = \frac{\langle Y_i^0(f, g; T, H) \rangle}{\langle Y_i^0(f, g; 0, 0) \rangle} = \{ \sigma(T, H) \}^{\frac{I(I+1)}{2}} \quad (2.23)$$

A média estatística $\langle Y_i^0(f; T, H) \rangle$ aparece na eq. (2.13). Vemos desta forma que a média estatística dos operadores de spin a bai-

as temperaturas está relacionada com a magnetização reduzida. Conforme demonstrado por Callen e Callen (1966) a eq. (2.23) é uma consequência do teorema de Wigner-Eckart.

Callen e Shtrikman (1965) mostraram que a relação entre $\langle Y_l^0(f; T, H) \rangle$ e $\sigma(T, H)$, para qualquer temperatura, é uma relação universal para diversos tipos de teorias de ferromagnetismo, em particular para que aqui estamos considerando, a do campo molecular de Weiss.

As médias contidas na eq. (2.23) podem ser relacionadas com as funções hiperbólicas de Bessel de ordem $l + \frac{1}{2}$; Keffer (1955), Callen e Callen (1956). Em Abramowitz e Stegun (1965) encontramos a definição e principais propriedades destas funções hiperbólicas de Bessel. Podemos assim escrever:

$$\frac{\langle Y_l^0(f; T, H) \rangle}{\langle Y_l^0(f; 0, 0) \rangle} = \frac{I_{l+\frac{1}{2}}(x)}{I_{\frac{1}{2}}(x)} = \hat{I}_{l+\frac{1}{2}}(x) \quad (2.24)$$

Para $l=1$ temos

$$\begin{aligned} \frac{\langle Y_1^0(f; T, H) \rangle}{\langle Y_1^0(f; 0, 0) \rangle} &= \sigma(T, H) \\ &= \mathcal{L}(x) \end{aligned} \quad (2.25)$$

sendo $\mathcal{L}(x)$ a função de Langevin

$$\mathcal{L}(x) = \coth x - \frac{1}{x} \quad (2.26)$$

O parâmetro x na eq. (2.24) pode ser expresso em função de $\sigma(T, H)$, invertendo a eq. (2.26).

A dependência de $\langle Y_2^0(f; T, H) \rangle$ e $\langle Y_4^0(f; T, H) \rangle$ com a magnetização reduzida, $\sigma(T, H)$, foi calculada por Wolf (1957) para vários valores do spin. De igual modo, a média $\langle Y_l^0(f; T, H) \rangle$ foi

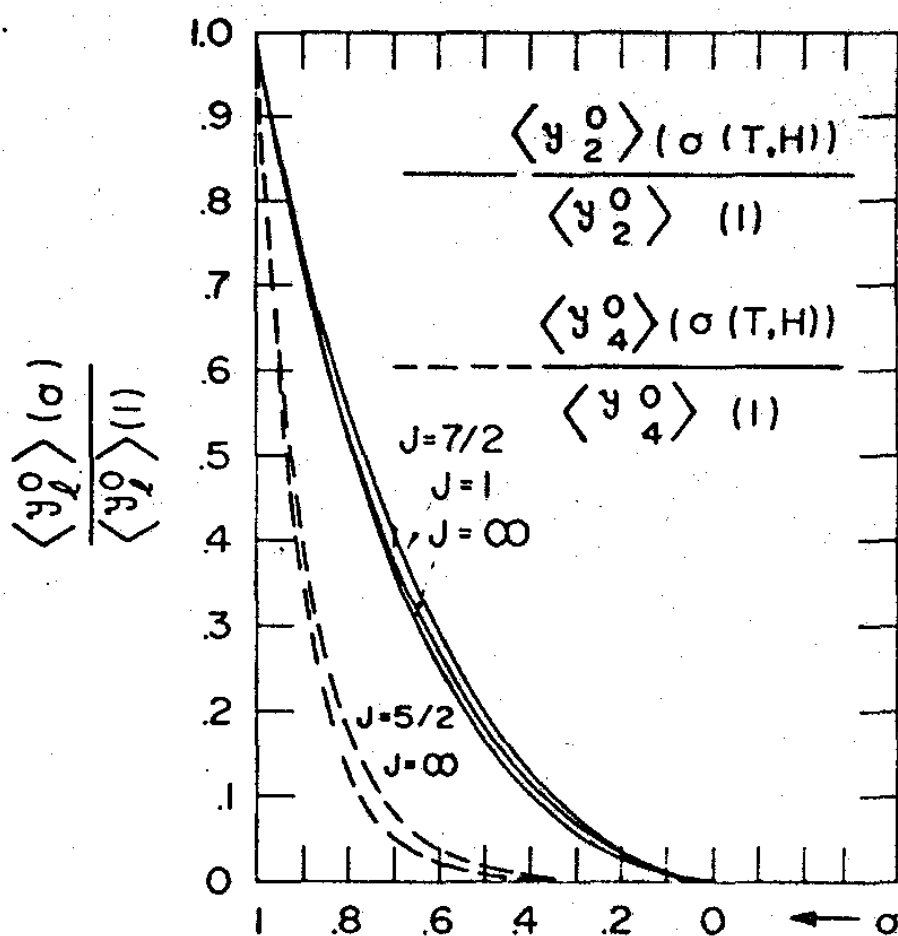


Fig.(2.1) Dependência dos tensores esféricos $\langle y_l^0(J) \rangle$ com a magnetização reduzida.

Ver Wolf (1957) e Callen e Callen (1960)

calculada como função de $\sigma(T,H)$, por Callen e Callen (1960), para valores gerais de l mas assumindo spin infinito. Na Fig. (2.1) apresentamos os resultados de Wolf e Callen e Callen.

2.7. Resumo do Artigo de Freyne

Um método diferente de tratar as contribuições magneto-elásticas das terras raras, foi sugerido por Freyne (1972), embora, um princípio, tenha ele empregado uma hamiltoniana inteiramente análoga à usada por Callen e Callen. Enquanto o modelo desenvolvido por Callen e Callen inclui apenas contribuições estáticas à magnetoestrição, o tratamento de Freyne é uma primeira tentativa de incluir contribuições dinâmicas.

O objetivo de Freyne em seu cálculo era explicar uma anomalia experimentalmente encontrada por Long et al (1969) na constante elástica c_{33} na fase ferromagnética do Gadolínio. Esta anomalia não aparece na constante elástica c_{44} , o que também foi explicado por Freyne no mesmo artigo. A anomalia em questão é um pico invertido no gráfico da constante elástica c_{33} versus temperatura, aproximadamente a 230 K. Ver Fig. (2.2). Quando se decresce a temperatura a partir da temperatura crítica de Curie (293K), sem campo magnético aplicado, o valor da constante elástica c_{33} aumenta até atingir-se a temperatura de 230 K, onde o valor de c_{33} cai abruptamente da ordem de 20. Continuando a decrescer a temperatura c_{33} cresce analogamente ao que vinha acontecendo antes de se atingir 230 K. Foi observado também que este pico invertido, pode ser inibido, pela aplicação de campos magnéticos altos. O comportamento deste pico invertido muda consideravelmente com o uso de campos magnéticos abaixo deste valor crítico, quer aplicado no plano basal, que na perpendicular. Freyne relacionou o aparecimento desta anomalia em c_{33} com a mudança de direção do eixo de fácil magnetização, mudança esta que fora observado por Cable (1968), usando difração de neutrons.

Freyne extraiu da equação de movimento a relação de

dispersão da onda elástica e calculou a velocidade desta, como função da derivada segunda da energia interna do cristal

$$\frac{\partial^2 U}{\partial (e_{33})^2}$$

Freyne usou a hamiltoniana de Callen e Callen (1965) em forma simplificada. Não levou em consideração termos que não estivessem diretamente relacionados com o problema que o preocupava naquele momento. Usou também a aproximação do campo molecular, para desacoplar os operadores de spin na parte da hamiltoniana que descreve a interação de troca (exchange). Ele tratou perturbativamente as energias de anisotropia e de magnetoestrição, limitando-se a um tratamento perturbativo até primeira ordem.

Tendo calculado os níveis de energia E_n , tornou-se fácil o cálculo da energia interna:

$$U = \frac{\sum_n E_n e^{-\frac{E_n}{kT}}}{\sum_n e^{-\frac{E_n}{kT}}} \quad (2.26)$$

Freyne, através de um cálculo computacional, obteve valores numéricos para as derivadas segundas da energia interna. Desta forma pode obter uma expressão para a constante elástica C_{33} e comparar seus resultados com os experimentais. Os resultados teórico e experimental estão em boa concordância qualitativa.

Embora o método de Freyne tenha tido sucesso para o Gd, este método não pode ser aplicado diretamente para outras terras raras. Isto acontece porque Freyne, interessado apenas em explicar em fenômeno particular no Gd, fez grandes aproximações que de forma alguma seriam justificadas em outras terras raras.

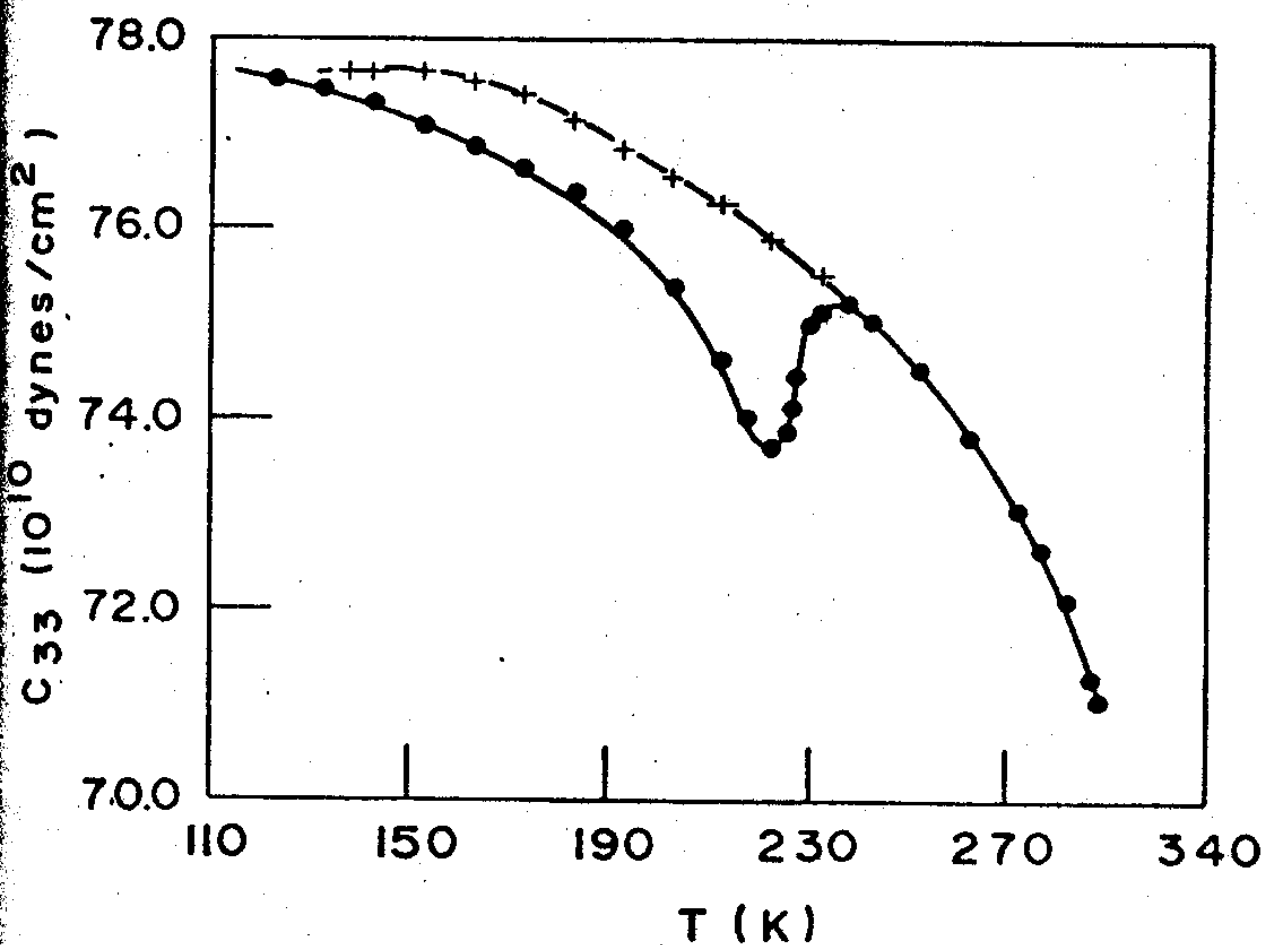


Fig.(2.2) Pico invertido em C_{33} versus T no Gadolinio. + com campo magnético de 8 kOe e • a campo nulo. Long et al (1969).

O método de Freyne foi de certo modo ampliado num trabalho de Hubbell (1973) que estudou uma anomalia de c_{33} no Er. Na presente tese estenderemos ainda mais o método de Freyne, conforme será mostrado no próximo capítulo.

2.8 Resumo do Artigo de Southern e Goodings

Segundo Southern e Goodings, uma descrição correta das propriedades físicas que advêm do acoplamento de spins magnéticos com uma rede cristalina que apresenta ordenamento magnético, exige que a hamiltoniana que descreve tal cristal seja invariante com respeito a rotações rígidas do sistema campo magnético e sistema de spins. Esta condição, que assegura a conservação do momento angular total do cristal, pode ser satisfeita construindo-se a hamiltoniana do sistema a partir de certas quantidades invariantes. Não é unívoca a escolha destas quantidades. A escolha mais conveniente é a feita por Brown (1965) e Melcher (1972). Estes autores escolheram as funções

$$\begin{aligned} J_{i\mu}^* &= R_{\mu\nu} J_{i\nu} \\ H_{\mu}^* &= R_{\mu\nu} H_{\nu} \end{aligned} \quad (2.27)$$

$$E_{\mu\nu} = \epsilon_{\mu\nu} + \frac{1}{2} \frac{\partial x_1}{\partial X_{\mu}} \frac{\partial x_1}{\partial X_{\nu}}$$

Estas quantidades são ditas invariantes no sentido de que $J^*, J^* = J, J$ etc. J_i é o momento angular total do i -ésimo ion e $R_{\mu\nu}$ são as componentes de um tensor que descreve uma rotação finita do meio elástico e o campo magnético. H_{ν} são as componentes do vetor campo magnético externo. $E_{\mu\nu}$ são as componentes do tensor de deformação finita. Suponhamos uma partícula na posição (X_1, X_2, X_3) em um meio "contínuo". Consideremos este meio sujeito a forças de deformação. Após a deformação, a partícula antes considerada passa para a posição (x_1, x_2, x_3) . As funções $x_{\nu}(X_{\rho})$ descrevem a deformação do corpo como um todo e as nove derivadas parciais $\frac{\partial x_{\nu}}{\partial X_{\rho}}$ descrevem esta deformação localmente.

O uso do tensor de deformações finitas feito por

Southern e Goodings neste contexto, não é correto, como observou Donoho (1975).

Consideremos a matriz formada pelos elementos

$$C_{\mu\nu} = \delta_{\mu\nu} + 2E_{\mu\nu}$$

O tensor de rotação finita, será definido por meio da relação:

$$(Brown (1965)) \quad R_{\mu\nu} = \frac{\partial x_\nu}{\partial x_\rho} (C^{-\frac{1}{2}})_{\mu\rho}$$

Segundo Brown, havendo magnetização, não se pode dispensar a inclusão de termos lineares em $E_{\mu\nu}$ na definição de energia livre, a menos que nos contentamos em considerar apenas uma distribuição de magnetização. Diferentes distribuições de magnetização produzem diferentes deformações de equilíbrio e somente uma das quais pode ser definida como deformação de ordem zero. Se pretendemos expressar a energia livre corretamente até segunda ordem em $E_{\mu\nu}$, ambos os termos da última eq.(2.27) devem estar presentes.

A importância de se exigir a invariância rotacional da hamiltoniana foi demonstrada por Eastman (1966) ao medir as constantes magnetoelásticas de YIG e por Melcher (1970), ao medir as constantes elásticas de MnF_2 na fase antiferromagnética, que encontraram que seus resultados não eram consistentes com uma teoria que usa deformação infinitesimais. Os resultados destes pesquisadores mostraram-se consistentes com a teoria que usa deformações finitas.

A hamiltoniana que descreve o sistema magnético de spin para os metais de terras raras pesadas tem a seguinte forma

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_m = & - \sum_{i,j} J_{ij} \vec{J}_i^* \cdot \vec{J}_j^* + g\mu_B \sum_i \vec{J}_i^* \cdot \vec{H}^* + \tilde{B}_2^o \sum_i \tilde{O}_{20}(\vec{J}_i^*) \\ & + \tilde{B}_4^o \sum_i \tilde{O}_{40}(\vec{J}_i^*) + \tilde{B}_6^o \sum_i \tilde{O}_{60}(\vec{J}_i^*) + \tilde{B}_6^o \sum_i \{ \tilde{O}_{64}(\vec{J}_i^*) + \tilde{O}_{6-4}(\vec{J}_i^*) \} \end{aligned} \quad (2.28)$$

As funções $\tilde{O}_{lm}$ são os operadores tensoriais descritos por Buckmaster (1962). Estes operadores tensoriais são, a menos de constantes de normalização, os mesmos definidos, na Tabela II do artigo de Callen e Callen (1963). Somente os dois primeiros termos na Eq.(2.28) são levados em consideração na hamiltoniana de Callen e Callen (1965) descrita na sec.(2.3). Os termos envolvendo $\tilde{B}_2^0, \tilde{B}_4^0$ e $\tilde{B}_6^0$ descrevem um campo cristalino com simetria axial, enquanto que os termos envolvendo B_6^0 descrevem um campo cristalino de simetria hexagonal.

Os termos magnetoelásticos de interação a um ion são da forma

$$\begin{aligned}
 \mathcal{H}_{me}^I = & -M_{20}^{\alpha,1} \sum_i E^{\alpha,1} \tilde{O}_{20}(\vec{J}_i^*) - M_{20}^{\alpha,2} \sum_i E^{\alpha,2} \tilde{O}_{20}(\vec{J}_i^*) \\
 & - M_{21}^{\epsilon} \sum_i \left\{ E_1^{\epsilon} (i \tilde{O}_{21}^+(\vec{J}_i^*)) + E_2^{\epsilon} (-i \tilde{O}_{21}^-(\vec{J}_i^*)) \right\} \\
 & - M_{22}^{\gamma} \sum_i \left\{ E_1^{\gamma} \tilde{O}_{22}^+(\vec{J}_i^*) + E_2^{\gamma} \tilde{O}_{22}^-(\vec{J}_i^*) \right\} \\
 & - M_{44}^{\gamma} \sum_i \left\{ E_1^{\gamma} \tilde{O}_{44}^+(\vec{J}_i^*) - E_2^{\gamma} \tilde{O}_{44}^-(\vec{J}_i^*) \right\} \quad (2.29)
 \end{aligned}$$

Nesta expressão não levou-se em consideração termos em $l = 6$ e alguns outros para $l = 4$. Os operadores $\tilde{O}_{lm}^{\pm}$ são relacionados com os descritos por Buckmaster (1962), por meio das relações

$$\begin{aligned}\tilde{O}_{Lm}^{+} &= \frac{1}{2}(\tilde{O}_{Lm} + \tilde{O}_{L-m}) \\ \tilde{O}_{Lm}^{-} &= \frac{1}{2i}(\tilde{O}_{Lm} - \tilde{O}_{L-m})\end{aligned}\quad (2.30)$$

Na eq.(2.29) os índices α , ϵ e γ referem-se a certas combinações de $E_{\mu\nu}$ que se transformam de acordo com as representações irreduzíveis do grupo pontual $6/mmm$. Estas combinações são:

$$\begin{aligned}E^{\alpha,1} &= E_{xx} + E_{yy} + E_{zz} \\ E^{\alpha,2} &= E_{zz} - \frac{1}{3} E^{\alpha,1} \\ E^{\gamma}_1 &= \frac{1}{2}(E_{xx} - E_{yy}) \\ E^{\gamma}_2 &= E_{xy} \\ E^{\epsilon}_1 &= E_{yz} \\ E^{\epsilon}_2 &= E_{zx}\end{aligned}\quad (2.31)$$

As constantes de acoplamento na eq.(2.28) são relacionadas com as correspondentes constantes de Callen e Callen (1965) por meio das expressões

$$\begin{aligned}M_{20}^{\alpha,1} &= \sqrt{\frac{1}{3}} \tilde{B}_{12}^{\alpha} \quad , \quad M_{20}^{\alpha,2} = \sqrt{\frac{1}{3}} \tilde{B}_{22}^{\alpha} \\ M_{21}^{\epsilon} &= \sqrt{\frac{2}{3}} \tilde{B}^{\epsilon} \quad , \quad M_{22}^{\gamma} = \sqrt{\frac{2}{3}} \tilde{B}^{\gamma}\end{aligned}$$

Não consideraremos em nosso resumo os termos magnetoelásticos de interação a dois íons.

Tendo nos assegurado da completa invariância rotacional, podemos agora voltar a escrever nossas expressões em termos dos operadores usuais de spin $\vec{J}_i$ e as seguintes funções de defor

mações infinitesimais :

$$\epsilon_{\mu\nu} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial x_\mu}{\partial X_\nu} + \frac{\partial x_\nu}{\partial X_\mu} \right) \quad (2.32)$$

$$\omega_{\mu\nu} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial x_\mu}{\partial X_\nu} - \frac{\partial x_\nu}{\partial X_\mu} \right) \quad (2.33)$$

e fazendo uso da aproximação

$$R_{\mu\nu} = \delta_{\mu\nu} + \omega_{\mu\nu} \quad (2.34)$$

Neste caso, além dos termos usuais, correspondentes às eqs. (2.28,29) com $\vec{J}_i^*$ substituído por $\vec{J}_i$ e $E_{\mu\nu}$ substituído por $\epsilon_{\mu\nu}$, obtemos os seguintes termos lineares em $\omega_{\mu\nu}$:

$$\begin{aligned} & \sqrt{6} \tilde{B}_2^0 \omega_1^\epsilon \sum_i (i \tilde{O}_{21}^+) + \sqrt{6} \tilde{B}_2^0 \omega_2^\epsilon \sum_i (-i \tilde{O}_{21}^-) \\ & + 2\sqrt{5} \tilde{B}_4^0 \omega_1^\epsilon \sum_i (i \tilde{O}_{41}^+) + 2\sqrt{5} \tilde{B}_4^0 \omega_2^\epsilon \sum_i (-i \tilde{O}_{41}^-) \\ & + \sqrt{42} \tilde{B}_6^0 \omega_1^\epsilon \sum_i (i \tilde{O}_{61}^+) + \sqrt{42} \tilde{B}_6^0 \omega_2^\epsilon \sum_i (-i \tilde{O}_{61}^-) \\ & - 12 \tilde{B}_6^0 \omega_2^\epsilon \sum_i \tilde{O}_{66}^- + 2\sqrt{3} \tilde{B}_6^0 \omega_1^\epsilon \sum_i (i \tilde{O}_{65}^+) \\ & + 2\sqrt{3} \tilde{B}_6^0 \omega_2^\epsilon \sum_i (i \tilde{O}_{65}^-) \end{aligned} \quad (2.35)$$

Estes termos, não foram levados em consideração nos trabalhos anteriores. Eles envolvem rotações do meio elástico. Southern e Goodinds mostraram que estes termos tem efeitos diferentes so

bre ondas transversais que se propagam em diferentes direções num cristal. Termos de segunda ordem em $\epsilon_{\mu\nu}$ e $\omega_{\mu\nu}$ podem também ser levados em consideração. Por exemplo, na região para magnética termos quadráticos do tipo $\epsilon_{\mu\nu}^2$ dão origem a modificações nas constantes elásticas longitudinais.

2.9 Considerações Gerais

Do trabalho de Callen e Callen adotaremos a hamiltoniana e grande parte da metodologia de trabalho. Do artigo de Freyne usaremos e generalizaremos o método de cálculo. Do trabalho de Southern e Goodings consideraremos os termos anti-simétricos e de ordem superiores os quais não aparecem na hamiltoniana original de Callen e Callen. O desenvolvimento nestes três trabalhos é equivalente a uma teoria de perturbação de primeira ordem. Em nenhum destes trabalhos é feito um desenvolvimento correto até segunda ordem, não obstante Goodings (1977) tenha tentado recentemente um tratamento neste sentido.

Nosso interesse é obter uma hamiltoniana a mais completa possível embora em nosso cálculo numérico nem sempre usaremos as contribuições de todos os termos que serão explicitados no capítulo 3. Uma das partes importantes de nosso trabalho subsequente se refere ao cálculo de derivadas segundas de alguns potenciais termodinâmicos (especialmente da energia interna). Num tratamento perturbativo até primeira ordem estas derivadas segundas com relação às diversas deformações são todas nulas. Desta forma também serão nulas todas as contribuições magnéticas às constantes elásticas. Para que se possa calcular as derivadas de segunda ordem de qualquer potencial termodinâmico com relação às deformações, este potencial deve ser calculado corretamente até segunda ordem nas deformações quer simétricas

ou anti-simétricas. Para isto devemos escrever corretamente a hamiltoniana até a segunda ordem nos termos de deformação e conseqüentemente os níveis de energia devem também ser calculados pelo menos até segunda ordem.

CAPÍTULO 3

DESCRIÇÃO DO MODELO TEÓRICO

3.1 Introdução

Entre os diversos métodos aproximados que existem (Callen e Callen (1965), Southern e Goodings (1972), Brown (1965), Dohm (1975), para se obter informações sobre as propriedades magnetoelásticas dos cristais de terras raras, optamos por um procedimento análogo ao seguido por Freyne (1972).

Nossa preocupação inicial, contudo, foi procurar dar uma solução bastante geral e a mais completa possível, de modo a poder enquadrar dentro de um mesmo esquema teórico o maior número possível de propriedades magnetoelásticas de todas as terras raras que nos interessassem estudar. As interações magnetoelásticas em materiais de terras raras provêm essencialmente de duas fontes. A primeira é uma interação devida à dependência da interação do campo cristalino com as deformações da rede e a segunda é uma interação devida a dependência da energia de troca(exchange) com estas deformações. A interação do campo cristalino, considerando um íon, eq.(2.17), é fácil de ser tratada graças aos esforços de Callen e Callen (1965), embora trabalhem eles sempre com a aproximação de baixas anisotropias. A interação envolvendo dois íons, eq.(2.18), como é de se esperar, é muito mais difícil de ser trabalhada. Quando se pretende obter resultados numéricos, deve-se fazer aproximações a fim de desacoplar os operadores de spins. Desacoplaremos estes operadores por meio da hipótese do campo molecular, como mostraremos a seguir. Os operadores de spin que iremos usar são os

operadores esféricos tensoriais usados por Watanabe (1966). Apresentaremos no Apêndice C estes operadores, com a notação que usaremos.

Muitas das considerações teóricas aqui discutidas, principalmente no que concerne ao Dy , foram já apresentadas por B. N. Kale (1976) em sua tese de doutoramento.

Antes de entrarmos em maiores detalhes, vamos justificar o uso que faremos da hipótese do campo molecular. Dito em poucas palavras, a hipótese do campo molecular de Weiss, postula a "existência" de um campo cristalino médio, responsável pela orientação espontânea dos momentos magnéticos. Apesar de esta hipótese ser rigorosamente válida apenas quando se faz a aproximação de que a interação entre os spins ter alcance infinito, ela nos dá uma das coisas mais importantes que se pode esperar de uma teoria que descreve estados magnéticos. Ela prediz, (embora qualitativamente), o fenômeno de mudança de fase. A hipótese do campo molecular é ainda a mais importante teoria para as necessidades de discussões práticas, de muitos tipos de comportamento magnético. Muitos são os resultados experimentais que são descritos e comparados com as previsões desta hipótese.

Embora em muitos aspectos limitada, existem alguns tipos de aplicação onde a hipótese do campo molecular de fato nos dá resultados espetaculares. Por exemplo, na predição da dependência da anisotropia com a temperatura, na magnetoestrição, chega-se a resultados quantitativos numa excelente concordância com os dados experimentais. Wolf (1957), Rodrigues et al (1960), Callen e Callen (1963), Callen et al (1963).

Num trabalho de Callen e Shtrikman (1965) está justificado o uso da hipótese do campo molecular na obtenção da relação dos momentos de ordem n do operador J_z , isto é $\langle (J_z)^n \rangle$, com o primeiro momento do mesmo operador. No decorrer de nosso trabalho, usaremos muitas vezes esta relação.

3.2 Obtenção da Hamiltoniana

Considerando todos íons magnéticos de um dado cristal como equivalentes entre si, podemos pensar em escrever a hamiltoniana que caracteriza as propriedades magnetoelásticas do cristal, como composta de N hamiltonianas, cada uma destas descrevendo as propriedades de um íon. Seja

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{ex} + \mathcal{H}_z + \mathcal{H}_c + \mathcal{H}_{me}^I + \mathcal{H}_{me}^{II} + \mathcal{H}_e \quad (3.1)$$

esta hamiltoniana para um íon. Escreveremos a seguir cada uma destas hamiltonianas do segundo membro, indicando a simbologia, que será adotada em todo nosso trabalho subsequente.

Consideremos a hamiltoniana de Heisenberg

$$\mathcal{H}_{ex} = -2 \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} J_{ij} \vec{J}_i \cdot \vec{J}_j \quad (3.2)$$

sendo J_{ij} a energia de troca (exchange). Podemos naturalmente escrever (3.2) sob a forma

$$\mathcal{H}_{ex} = -2 \sum_i \left(\sum_j J_{ij} \vec{J}_j \right) \cdot \vec{J}_i$$

$\vec{J}_i$ é o momento angular total do íon i . Inicialmente vamos levar em consideração apenas a troca isotrópica. Por outro lado vamos impor a invariância translacional de J_{ij} .

Usando a hipótese do campo molecular, podemos assumir que cada $\vec{J}_j$ pode ser substituído por seu valor médio $\langle \vec{J}_j \rangle$. Podemos desta forma escrever

$$\sum_j J_{ij} \vec{J}_j \xrightarrow{c.m.} \langle \sum_j J_{ij} \vec{J}_j \rangle = \frac{1}{2} g \mu_B (\vec{H}_i)_{mol} \quad (3.3)$$

Assumindo que num dado cristal todos os íons magnéticos são equivalentes, podemos escrever a magnetização para N íons sob a forma

$$\vec{M} = N \vec{\mu} = -g \mu_B \sum_{i=1}^N \vec{J}_i = -g N \mu_B \vec{J} \quad (3.4)$$

sendo $\vec{\mu}$ o momento magnético de um íon, g o fator de Landé e μ_B o magnéton de Bohr ($\mu_B = \frac{e\hbar}{2mc}$).

Desta forma, usando esta última expressão, podemos escrever a eq.(3.3) da seguinte maneira:

$$\sum_j J_{ij} \vec{J}_j \rightarrow J_{ex} N \vec{J}_i = -\frac{J_{ex}}{g \mu_B} \vec{M}_i$$

Vemos assim que $(\vec{H}_i)_{mol}$ e $\vec{M}_i$ são proporcionais, isto é

$$(\vec{H}_i)_{mol} = \Gamma \vec{\sigma}_i \quad (3.5)$$

sendo $\vec{\sigma}_i$ a magnetização (reduzida) no íon i , devida aos demais íons do cristal, i.é, $\vec{\sigma}_i = \vec{M}_i/M_0$, sendo M_0 a magnetização de saturação. Γ é dado pela expressão:

$$\Gamma = -\frac{2M_0 J_{ex}}{(g \mu_B)^2} \quad (3.6)$$

Γ é chamada de constante de campo molecular ou constante de Weiss.

Podemos então, através da hipótese do campo molecular, linearizar a hamiltoniana de Heisenberg escrevendo-a sob a forma

$$\mathcal{H}_{ex} = g \mu_B \Gamma M_0 \vec{\sigma} \cdot \vec{J} \quad (3.7)$$

Até o momento temos considerado apenas o termo de troca isotrópico. Cálculos efetuados por Kaplan (1963), e Specht (1967), tratando a interação de troca de Ruderman-Kittel-Kasuya-Yoshida em perturbação de segunda ordem, mostraram que pode existir uma contribuição anisotrópica apreciável ao termo de troca (exchange) nas terras raras. Até recentemente, não existia nenhuma evidência experimental da presença de termos anisotrópico. A primeira evidência experimental se deve a Nicklow et al (1971). Estes autores encontraram que o espectro da onda de spin poderia corresponder ao resultado teórico apenas se a contribuição anisotrópica ao termo de troca (exchange) fosse função do vetor de onda.

Posteriormente, Jensen et al (1975a,b) e Hounmann et al (1975) encontraram evidência da existência de uma pequena contribuição anisotrópica para o termo de troca no Tb. Nicklow et al (1971) obtiveram resultados preliminares que indicam estar a anisotropia de troca do D_y intermediária entre a do Er e Tb.

Por estas considerações, incluímos em nossos cálculos a contribuição anisotrópica do termo de troca, embora Lindgard (1976) tenha mostrado que a dificuldade de concordância dos resultados de ondas de spin não se deve à ausência do termo de troca anisotrópico na hamiltoniana. Lindgard, por outro lado argumenta, que o tratamento usual de anisotropia correspondente a um íon está errado. Tratando esta energia de anisotropia corretamente, ele obteve boa concordância entre a teoria e a experiência, sem considerar o termo de troca anisotrópico. Em todo caso, poderíamos mostrar que a contribuição do termo de troca anisotrópica em nosso cálculo é muito pequena. Por este motivo não alteramos o programa de computador.

Para a troca anisotrópica, consideramos a forma mais -
simples possível.

$$\mathcal{H}_{ex}^{an} = - \sum_{i,j} K_{ij} (3 J_{iz} J_{jz} - \vec{J}_i \cdot \vec{J}_j) \quad (3.8)$$

Tratando esta hamiltoniana também dentro da hipótese do
campo molecular, temos

$$\mathcal{H}_{ex}^{an} = g \mu_B \Gamma_1 \sum_i (3 \sigma_z J_{iz} - \vec{\sigma} \cdot \vec{J}_i) \quad (3.9)$$

Γ_1 é a constante de campo molecular correspondente à troca (exchan-
ge) anisotrópica.

O segundo termo da eq.(3.1) corresponde a interação de
Zeeman, isto é, é a interação do momento magnético $\vec{\mu}$ de um íon,
com um campo magnético $\vec{H}$ aplicado. Podemos então escrever

$$\mathcal{H}_z = - \vec{\mu} \cdot \vec{H} \quad (3.10)$$

Sabemos que o momento magnético está relacionado com o momento an-
gular total, por meio da expressão:

$$\vec{\mu} = \gamma \hbar \vec{J} = - g \mu_B \vec{J} \quad (3.11)$$

sendo γ o fator giromagnético.

Juntando as eqs.(3.10 e 11) temos o termo de Zeeman es-
crito sob a forma

$$\mathcal{H}_z = g \mu_B \vec{J} \cdot \vec{H} \quad (3.12)$$

$\mathcal{H}_c$ na eq.(3.1) representa a hamiltoniana correspondente a energia de anisotropia do cristal. Este termo caracteriza a interação eletrostática da distribuição de cargas eletrônicas da camada 4f de um dado íon, com o campo (elétrico) cristalino, formado por todos os demais íons da rede cristalina em estudo.

A forma final para a hamiltoniana do campo cristalino será dada pela expressão (Ver Apêndice B)

$$\mathcal{H}_c = P_2^0 Q_2^0(\vec{J}) + P_4^0 Q_4^0(\vec{J}) + P_6^0 Q_6^0(\vec{J}) + P_6^4 Q_6^4(\vec{J}) \quad (3.13)$$

Q_l^m são os operadores tensoriais irredutíveis, dados no Apêndice C. P_l^m são constantes fenomenológicas do campo cristalino. Normalmente estas constantes são determinadas experimentalmente, pois os cálculos teóricos são sujeitos a grandes erros devido principalmente às dificuldades de incluir devidamente nos cálculos o efeito de blindagem dos elétrons de condução. Mesmo os valores experimentais estão sujeitos a grande margem de erro, como observaremos oportunamente.

Os termos em P_2^0 , P_4^0 e P_6^0 , na eq.(3.13) descrevem a anisotropia uniaxial, enquanto P_6^4 se refere à anisotropia basal. Com exceção feita para o Gadolínio, a energia de anisotropia nas terras raras é predominantemente causada pela interação a um íon. A anisotropia basal é da ordem de 100 vezes menor do que a anisotropia uniaxial. Esta é da ordem de 23,2 a 116 K/íon.

Vamos escrever $\mathcal{H}_{me}^I$ de maneira mais geral do que a considerada na Sec(2.3). Podemos genericamente escrever este termo sob a forma

$$\mathcal{H}_{me}^I = \mathcal{H}_{me}^{I,2} + \mathcal{H}_{me}^{I,4} + \mathcal{H}_{me}^{I,6} \quad (3.14)$$

Nesta equação, cada parcela da forma $\mathcal{H}_{me}^{1,2}$ inclui operadores do momento angular total de ordem 1, provenientes da deformação da rede cristalina. Para a simetria cristalina que estamos considerando, isto é, uma rede de estrutura HCP de uma terra rara, o termo com $l=2$ tem a seguinte forma:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{me}^{1,2} = & - (B_1^{\alpha,2} e_1^\alpha + B_2^{\alpha,2} e_2^\alpha) Q_2^\alpha(\vec{J}) - B^{1,2} (e_1^\gamma Q_{2,2}^+(\vec{J}) + e_2^\gamma Q_{2,2}^-(\vec{J})) \\ & - B^{\epsilon,2} (e_1^\epsilon Q_{2,1}^-(\vec{J}) + e_2^\epsilon Q_{2,1}^+(\vec{J}) + \sqrt{6} (\omega_{1,3} Q_{2,1}^+(\vec{J}) + \\ & \omega_{2,3} Q_{2,1}^-(\vec{J})) P_2^0 + (\text{termos de ordem superior em} \\ & e_i^{\alpha,j} \text{ e } \omega_{\mu\nu}) \end{aligned} \quad (3.15)$$

A relação de $\omega_{\mu\nu}$ com as deformações da rede está definida na eq. (2.33), que reproduziremos aqui por comodidade

$$\omega_{\mu\nu} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_\mu}{\partial x_\nu} - \frac{\partial u_\nu}{\partial x_\mu} \right)$$

Trata-se de um tensor anti-simétrico de segunda ordem, que caracteriza a rotação do sistema campo magnético e sistema elástico. Na eq. (3.15), coeficientes $B_i^{1,2}$ são as constantes magnetoelásticas de acoplamento de segunda ordem. Estes coeficientes provêm de termos lineares na deformação (strain) na expansão da interação do campo cristalino com as deformações da rede. A constante P_2^0 , juntamente com os operadores Q_2^m foram já definidos quando usamos a eq. (3.13). Os termos de ordem superiores em $e_i^{\alpha,j}$ e $\omega_{\mu\nu}$ na eq. (3.15) envolvem também os operadores tensoriais Q_2^m que provêm de termos quadráticos e de ordem superiores nas deformações na expansão da interação do campo cristalino com as deformações da rede. Não explicitaremos estes termos no presente trabalho. Estes termos contudo, poderão dar contribuições importantes e explicar eventualmente alguns efeitos magnetoelásticos.

Como já observamos na Sec.(2.8), os termos envolvendo o tensor de rotação, $\omega_{\mu\nu}$, foram aqui acrescentados devido as observações de Southern e Goodings (1973) de que tais termos são necessários e que poderão dar efeitos magnetoelásticos observáveis. Estes termos devem aparecer apenas em problemas envolvendo efeitos magnetoelásticos na propagação de ondas elásticas de deformação, polarizadas transversalmente.

Para podermos escrever a hamiltoniana $\mathcal{H}_{me}^{I,4}$, (eq. (3.14)), numa notação de teoria de grupo, devemos classificar os harmônicos esféricos de ordem superior a $l=2$, de acordo com as representações irredutíveis nas quais eles se transformam (no caso presente as representações do grupo D_6). Isto torna-se fácil usando as tabelas apresentadas por Bradley e Cracknell (1972). Podemos então escrever (ver Kale (1976)):

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{me}^{I,4} = & - (B_1^{\alpha,4} e_1^\alpha + B_2^{\alpha,4} e_2^\alpha) Q_4^0(\vec{r}) - B_1^{\tau,4} (e_1^\tau Q_{42}^+(\vec{r}) + e_2^\tau Q_{42}^-(\vec{r})) \\ & - B_2^{\tau,4} (e_1^\tau Q_{44}^+(\vec{r}) - e_2^\tau Q_{44}^-(\vec{r})) - B_1^{\epsilon,4} (e_1^\epsilon Q_{41}^-(\vec{r}) + e_2^\epsilon Q_{41}^+(\vec{r})) \\ & + \sqrt{20} P_4^0(\omega_{23} Q_{41}^-(\vec{r}) + \omega_{13} Q_{41}^+(\vec{r})) + (\text{termos de} \\ & \text{ordem superior em } e_i^{\tau,j} \text{ e } \omega_{\mu\nu}) \end{aligned} \quad (3.16)$$

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{me}^{I,6} = & - (B_1^{\alpha,6} e_1^\alpha + B_2^{\alpha,6} e_2^\alpha) Q_6^0(\vec{r}) - B_1^{\tau,6} (e_1^\tau Q_{62}^+(\vec{r}) + e_2^\tau Q_{62}^-(\vec{r})) \\ & - B_2^{\tau,6} (e_1^\tau Q_{64}^+(\vec{r}) - e_2^\tau Q_{64}^-(\vec{r})) - B_1^{\epsilon,6} (e_1^\epsilon Q_{61}^-(\vec{r}) + e_2^\epsilon Q_{61}^+(\vec{r})) \\ & - B_2^{\epsilon,6} (e_1^\epsilon Q_{63}^-(\vec{r}) - e_2^\epsilon Q_{63}^+(\vec{r})) - (B_3^{\alpha,6} e_1^\alpha + B_4^{\alpha,6} e_2^\alpha) Q_{66}^+(\vec{r}) \\ & + \sqrt{42} P_6^0(\omega_{23} Q_{61}^-(\vec{r}) + \omega_{13} Q_{61}^+(\vec{r})) - \sqrt{12} P_6^4(\omega_{23} Q_{63}^-(\vec{r}) - \omega_{13} Q_{63}^+(\vec{r})) \\ & - 12 P_6^6 \omega_{12} Q_{66}^-(\vec{r}) + (\text{termos ordem sup em } e_i^{\tau,j} \text{ e } \omega_{\mu\nu}) \end{aligned}$$

Devemos agora apresentar a fórmula explícita para

$\mathcal{H}_{me}^{II}$. Vamos escrever uma expressão fenomenológica para esta hamiltoniana que descreve a interação magnetoelástica correspondente a dois íons. Nesta hamiltoniana são incluídos termos de interação das deformações com a energia de troca (exchange) isotrópica e termos representando a dependência da deformação com a troca anisotrópica. Vamos em seguida escrever esta hamiltoniana, levando em consideração apenas o desenvolvimento até $l=2$, considerando apenas termos lineares nas deformações e não incluindo termos dependentes do tensor de rotação ω_{uv} . Faremos uso também da hipótese de campo molecular. Nesta forma podemos escrever:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{me}^{II} = & J(G_1^{\alpha\alpha} e_1^\alpha + G_2^{\alpha\alpha} e_2^\alpha) \vec{\sigma} \cdot \vec{J} + J(G_1^{\alpha\gamma} e_1^\alpha + G_2^{\alpha\gamma} e_2^\alpha) (\vec{J} \pm \vec{J}_z - \vec{\sigma} \cdot \vec{J}) \\ & + JG^{\gamma 2} \{ e_1^\gamma (J_x \sigma_x - J_y \sigma_y) + e_2^\gamma (J_x \sigma_x + J_y \sigma_y) \} \\ & + JG^{\epsilon 2} \{ e_1^\epsilon (J_y \sigma_z + J_z \sigma_y) + e_2^\epsilon (J_z \sigma_z + J_x \sigma_x) \} \end{aligned} \quad (3.18)$$

Nesta equação, os coeficientes $G_i^{\Gamma,j}$ são relacionados com os coeficientes D_{ij}^{Γ} usados na eq.(2.18).

Nos falta agora escrever explicitamente a hamiltoniana

$\mathcal{H}_e$. Esta hamiltoniana representa interações puramente estáticas. Além das parcelas apresentadas na eq.(2.16), vamos incluir termos de terceira ordem nas constantes elásticas. (ver Huntington (1958). Poderíamos então escrever

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_e = & \frac{1}{2} C_{11}^\alpha (e_1^\alpha)^2 + C_{12}^\alpha e_1^\alpha e_2^\alpha + \frac{1}{2} C_{22}^\alpha (e_2^\alpha)^2 \\ & + \frac{1}{2} C^\gamma \{ (e_1^\gamma)^2 + (e_2^\gamma)^2 \} + \frac{1}{2} C^\epsilon \{ (e_1^\epsilon)^2 + (e_2^\epsilon)^2 \} \\ & + \frac{1}{6} \sum_{ijk} C_{ijk} e_i e_j e_k \end{aligned} \quad (3.19)$$

A parcela correspondente aos termos de terceira ordem, adaptada para a simetria das terras raras, pode ser escrita sob a forma

$$\begin{aligned}
 \mathcal{H}_c^{(3)} = \frac{1}{6} \bigg\{ & C_{111}(e_1^3 + 2e_1e_2^2 - \frac{3}{2}e_1e_6^2 + \frac{3}{2}e_2e_6^2) + \\
 & C_{112}(3e_1^2e_2 + 3e_1e_2^2 + \frac{3}{4}e_1e_6^2 - \frac{3}{4}e_2e_6^2) \\
 & + C_{113}(3e_1^2e_3 + 3e_2^2e_3 + \frac{3}{2}e_3e_6^2) + C_{123}(6e_1e_2e_3 - \frac{3}{2}e_3e_6^2) \\
 & + C_{133}(3e_1e_3^2 + 3e_2e_3^2) + C_{144}(3e_1e_4^2 + 3e_2e_6^2 - 3e_4e_5e_6) \\
 & + C_{155}(3e_1e_5^2 + 3e_2e_4^2 + 3e_4e_5e_6) + C_{222}(e_2^3 - 3e_1e_2^2 + \frac{3}{4}e_1e_6^2 \\
 & - \frac{3}{4}e_2e_6^2) + C_{333}e_3^3 + C_{344}(3e_3e_4^2 + 3e_3e_5^2) \bigg\} \quad (3.2c)
 \end{aligned}$$

Na representação do momento angular onde J_z é representado por uma matriz diagonal, J_y é representado por uma matriz cujos coeficientes são complexos. No intuito de evitar o uso de matrizes complexas no computador, resolvemos trabalhar no plano XZ. Com isto não poderemos estudar, por exemplo, a componente da magnetização na direção do eixo Y.

Para cada elemento que quisermos estudar, podemos calcular os operadores $Q_2^0(\vec{J})$, $Q_4^0(\vec{J})$..., que são representados por matrizes de ordem $(2J+1) \times (2J+1)$, sendo $\vec{J}$ o operador momento angular total, representado também por uma matriz de mesma ordem.

É importante ressaltar que a hamiltoniana que usamos, descreve somente o mais baixo nível em J, e que nenhuma das interações que consideramos é capaz de passar para níveis mais elevados.

Nossos cálculos numéricos serão feitos levando em consideração o desenvolvimento até $l=2$ na eq.(3.14). Esta limitação está vinculada unicamente ao restrito conhecimento que se tem das constantes magnetoelásticas $B_i^{I,l}$. Para $l=2$ necessitamos do conhecimento de dez constantes magnetoelásticas (incluindo aquelas em $\mathcal{H}_{me}^{II}$). Incluindo os termos em $l=4$ e $l=6$, teríamos umas quarenta constante magnetoelásticas! Resta esperar que as contribuições das hamiltonianas $\mathcal{H}_{me}^{I,4}$ e $\mathcal{H}_{me}^{I,6}$ não sejam importantes.

Em nossos cálculos numéricos não levaremos em consideração a parte da hamiltoniana $\mathcal{H}_e$ que depende das constantes elásticas de terceira ordem. Ao que tudo indica, não foram ainda medidas as constantes elásticas de terceira ordem para as terras raras. Existe porém, um cálculo teórico, devido a Pamji (1975), para as constantes elásticas de terceira ordem para o Er.

Milton Torikachvili* em suas experiências com o Térbio, encontrou uma dependência anômala das constantes elásticas C_{44} e C_{66} com a direção de aplicação do campo magnético no plano basal. Na tentativa de explicar teoricamente este comportamento anômalo, incorporou um termo incluindo constantes elásticas de terceira ordem. O ajuste que obteve concorda bastante bem com seus resultados experimentais. O termo que ele inclui contendo as constantes elásticas de terceira ordem estão dentro da ordem de grandeza dos valores citados por Pamji para o Erbio.

* Comunicação privada.

Com o objetivo de simplificar futuras citações, vamos escrever a hamiltoniana total que usaremos

$$\begin{aligned}
 \mathcal{H} = & g \mu_B (H_x + \Gamma_x \sigma_x) J_x + g' \mu_B (H_x + \Gamma_x \sigma_x) J_x \\
 & + g \mu_B \Gamma (2\sigma_x J_z - \sigma_x J_x) + P_2^0 Q_2^0(\vec{J}) + P_4^0 Q_4^0(\vec{J}) \\
 & + P_6^0 Q_6^0(\vec{J}) + P_6^4 Q_6^4(\vec{J}) - (B_1^{\alpha,2} e_1^\alpha + B_2^{\alpha,2} e_2^\alpha) Q_2^0(\vec{J}) \\
 & - B^{\gamma,2} e_1^\gamma Q_2^4(\vec{J}) - B^{\epsilon,2} e_2^\epsilon Q_2^4(\vec{J}) + J \sigma_x \{ (\mathcal{G}_1^{\alpha,0} - \mathcal{G}_1^{\alpha,2}) e_1^\alpha \\
 & + (\mathcal{G}_2^{\alpha,0} - \mathcal{G}_2^{\alpha,2}) e_2^\alpha + \mathcal{G}_1^{\gamma,2} e_1^\gamma \} J_x + J \sigma_z \{ (\mathcal{G}_1^{\alpha,0} + 2 \mathcal{G}_1^{\alpha,2}) e_1^\alpha \\
 & + (\mathcal{G}_2^{\alpha,0} + 2 \mathcal{G}_2^{\alpha,2}) e_2^\alpha \} J_z + \mathcal{H}_e
 \end{aligned} \tag{3 21}$$

Escreveremos esta hamiltoniana mais uma vez em forma simplificada. Sejam

$$\begin{aligned}
 A = & - (B_1^{\alpha,2} e_1^\alpha + B_2^{\alpha,2} e_2^\alpha) \\
 B = & - B^{\gamma,2} e_1^\gamma \\
 C = & - B^{\gamma,2} e_2^\gamma \\
 D = & - B^{\epsilon,2} e_2^\epsilon \\
 E = & - B^{\epsilon,2} e_1^\epsilon \\
 P = & (\mathcal{G}_1^{\alpha,0} - \mathcal{G}_1^{\alpha,2}) e_1^\alpha + (\mathcal{G}_2^{\alpha,0} - \mathcal{G}_2^{\alpha,2}) e_2^\alpha + \mathcal{G}_1^{\gamma,2} e_1^\gamma \\
 Q = & (\mathcal{G}_1^{\alpha,0} + 2 \mathcal{G}_1^{\alpha,2}) e_1^\alpha + (\mathcal{G}_2^{\alpha,0} + 2 \mathcal{G}_2^{\alpha,2}) e_2^\alpha
 \end{aligned} \tag{3 22}$$

Levando em consideração a interação de troca anisotrópica, podemos escrever Γ_x e Γ_z da eq.(3.21) como sendo $\Gamma_x = \Gamma - \Gamma_1$ e $\Gamma_z = \Gamma + 2\Gamma_1$. Seja $\mathcal{H}_0$ a hamiltoniana não perturbada do sistema. Podemos pois escrever

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_0 = & \left\{ g \mu_B H_x + (\Gamma - \Gamma_1) \sigma_x + \bar{P} J \sigma_x \right\} J_x \\ & + \left\{ g \mu_B H_z + (\Gamma + 2\Gamma_1) \sigma_z + \bar{Q} J \sigma_z \right\} J_z + (P_2^0 + \bar{A}) Q_2^0(\vec{J}) \\ & + P_4^0 Q_4^0(\vec{J}) + P_6^0 Q_6^0(\vec{J}) + P_6^c Q_6^c(\vec{J}) \end{aligned} \quad (3.23)$$

Nesta expressão $\bar{A}$, $\bar{P}$ e $\bar{Q}$ são dados pela eq.(3.22) usando porém, as deformações de equilíbrio.

A hamiltoniana perturbativa será escrita sob a forma

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{mc}^{int} = & A Q_2^0(\vec{J}) + B Q_{22}^+(\vec{J}) + C Q_{22}^-(\vec{J}) + D Q_{21}^+(\vec{J}) \\ & + E Q_{21}^-(\vec{J}) + J \sigma_x P J_x + J \sigma_z Q J_z \end{aligned} \quad (3.24)$$

É conveniente salientar aqui que estamos usando dois conjuntos de constantes magnetoelásticas. Um primeiro conjunto aparece em $\mathcal{H}_0$ (eq.(3.23)) e é caracterizado pela magnetoestrição estática. O outro conjunto corresponde à parte dinâmica.

3.3 Processo de Autoconsistência

Em nosso modelo teórico, fazemos uso de muitos parâmetros. Isto pode ser confirmado observando a eq.(3.21). Alguns destes parâmetros, principalmente Γ , Γ_1 , Γ_2^0 e P_4^0 , são ajustados inicialmente de modo que se obtenha na região paramagnética, os melhores valores para as temperaturas paramagnéticas de Curie e as curvas de magnetização reduzida versus temperatura, para diversos campos aplicados.

Para todos os elementos que estudamos, encontramos na literatura valores para P_2^0 , P_4^0 , P_6^0 , P_6^6 e algumas outras constantes. É lícito ressaltar mais uma vez que quase todos estes parâmetros são determinados com uma grande margem de erro experimental. Isto explica a grande discrepância de valores apresentados pelos diversos grupos experimentais. Para isto basta comparar os resultados obtidos por Rhyne (1973), Feron et al (1970), Aleonard et al (1969). Por este motivo não hesitamos em fazer modificações nos valores destes parâmetros, na tentativa de obter boa concordância de $\sigma(T,H)$ e $\theta_{p||}$ e $\theta_{p\perp}$ com os resultados experimentais. Após este ajuste inicial, não modificamos mais os valores das constantes que alteram a magnetização reduzida e as temperaturas paramagnéticas de Curie.

Através de nosso programa de computador, efetuamos a diagonalização da hamiltoniana (3.21). Obtivemos desta forma os autoestados $|n\rangle$ e os autovalores E_n . A partir daí, podemos calcular, as componentes da magnetização reduzida, por meio das expressões

$$\sigma_x = - \frac{\sum_n \langle n | J_x | n \rangle \exp(-E_n/T)}{JZ} \quad (3.25)$$

$$\sigma_z = - \frac{\sum_n \langle n | J_z | n \rangle \exp(-E_n/T)}{JZ}$$

sendo

$$Z = \sum_n \exp(-E_n/T) \quad (3.26)$$

a função de partição. No intuito de evitar complicações no uso de números muito pequenos no computador, já consideramos a hamiltoniana (3.21) dividida pela constante de Boltzmann. Portanto, a nossa unidade de energia é k/ion .

Acontece que inicialmente não conheceremos os valores - de σ_x e σ_z que deverão entrar na hamiltoniana (3.21). Por este motivo resolveremos autoconsistentemente nosso problema, de modo que os valores de σ_x e σ_z contidos em $H_x + \Gamma_x \sigma_x$ e $H_z + \Gamma_z \sigma_z$ - são determinados pelo computador, de tal maneira que coincidam com os valores calculados através das eqs.(3.25), dentro de uma precisão previamente estipulada (10^{-6} a 10^{-10}). Após encontrar esta precisão o sistema sai do ciclo de autoconsistência.

3.4 Deformações de Equilíbrio

Nosso interesse é voltado agora para a determinação das deformações de equilíbrio. Sob a ação apenas da energia magnetoelástica (que é caracterizada pela eq.(3.1), excluída a hamiltoniana estática $\mathcal{H}_e$), o cristal se deformaria indefinidamente. Acontece porém, que esta energia magnetoelástica é contrabalancada pela energia elástica proveniente da hamiltoniana $\mathcal{H}_e$. Vemos agora determinar os valores das deformações que permitem o equilíbrio destas duas ações.

A expressão para a hamiltoniana $\mathcal{H}_e$ é dada na eq. (3.19). Vamos escrever agora a relação entre as constantes elásticas de simetria e as constantes elásticas cartesianas. Temos (Donoho(1975))

$$C_{11}^{\alpha} = \frac{1}{9} (2C_{11} + 2C_{12} + 4C_{13} + C_{33})$$

$$C_{12}^{\alpha} = \frac{1}{9} (-C_{11} - C_{12} + C_{13} + C_{33})$$

$$C_{22}^{\alpha} = \frac{1}{18} (C_{11} + C_{12} - 4C_{13} + 2C_{33}) \quad (3.22)$$

$$C^{\gamma} = \frac{1}{2} (C_{11} - C_{12})$$

$$C^{\epsilon} = C_{44}$$

As deformações de simetria estão relacionados com as deformações cartesianas da seguinte maneira (Donoho (1975))

$$\begin{aligned}
 e_1^\alpha &= e_{xx} + e_{yy} + e_{zz} \\
 e_2^\alpha &= 3e_{zz} - e_1^\alpha \\
 e_1^\gamma &= e_{xx} - e_{yy} \\
 e_2^\gamma &= e_{xy} + e_{yz} \\
 e_1^\epsilon &= e_{yz} + e_{zy} \\
 e_2^\epsilon &= e_{xz} + e_{zx}
 \end{aligned} \tag{3.28}$$

A energia livre de Helmholtz é dada pela expressão

$$F = -T \ln \sum_n \exp(-E_n/T) \tag{3.29}$$

As deformações estão contidas na expressão de E_n . A condição de equilíbrio é obtida pela relação.

$$\frac{\partial F}{\partial e_i^\gamma} = 0,$$

isto é,

$$\frac{1}{Z} \sum_n \frac{\partial E_n}{\partial e_i^\gamma} e^{-\frac{E_n}{T}} = 0 \tag{3.30}$$

Vamos inicialmente fazer o cálculo analítico destas derivadas. Na realidade escolheremos uma delas, por exemplo $\frac{\partial F}{\partial e_1^\alpha}$, as demais seguem do mesmo modo. Com vista na eq.(3.22), podemos escrever

$$\frac{\partial F}{\partial e_1^\alpha} = \frac{\partial F}{\partial A} \frac{\partial A}{\partial e_1^\alpha} + \frac{\partial F}{\partial P} \frac{\partial P}{\partial e_1^\alpha} + \frac{\partial F}{\partial Q} \frac{\partial Q}{\partial e_1^\alpha} + C_{11}^\alpha e_1^\alpha + C_{12}^\alpha e_2^\alpha$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial F}{\partial e_1^\alpha} = & -B_1^{\alpha,2} \frac{\partial F}{\partial A} + (G_1^{\alpha,0} - G_1^{\alpha,2}) J \sigma_x \frac{\partial F}{\partial P} + (G_1^{\alpha,0} + 2G_1^{\alpha,2}) J \sigma_z \frac{\partial F}{\partial Q} \\ & + C_{11}^\alpha e_1^\alpha + C_{12}^\alpha e_2^\alpha \end{aligned} \quad (3.31)$$

De um modo inteiramente semelhante obtemos as demais derivadas de F com relação às outras deformações.

Para todos os elementos que estamos interessados estudar, vale a condição $C_{11}^\alpha \gg C_{12}^\alpha$. (Por exemplo, para o Dy temos, $C_{11}^\alpha = 98050$ K/ion e $C_{12}^\alpha = 942$ K/ion). Portanto as deformações de equilíbrio que nos interessam calcular se escrevem imediatamente

$$\bar{e}_1^\alpha = \frac{1}{C_{11}^\alpha} \left\{ B_1^{\alpha,2} \frac{\partial F}{\partial A} - J(G_1^{\alpha,0} - G_1^{\alpha,2}) \sigma_x \frac{\partial F}{\partial P} - J(G_1^{\alpha,0} + 2G_1^{\alpha,2}) \sigma_z \frac{\partial F}{\partial Q} \right\}$$

$$\bar{e}_2^\alpha = \frac{1}{C_{12}^\alpha} \left\{ B_2^{\alpha,2} \frac{\partial F}{\partial A} - J(G_2^{\alpha,0} - G_2^{\alpha,2}) \sigma_x \frac{\partial F}{\partial P} - J(G_2^{\alpha,0} + 2G_2^{\alpha,2}) \sigma_z \frac{\partial F}{\partial Q} \right\}$$

$$\bar{e}_1^\gamma = \frac{1}{C^\gamma} \left\{ B^{\gamma,2} \frac{\partial F}{\partial B} + J G^{\gamma,2} \sigma_x \frac{\partial F}{\partial P} \right\}$$

$$\bar{e}_2^\epsilon = \frac{1}{C^\epsilon} B^{\epsilon,2} \frac{\partial F}{\partial D} \quad (3.32)$$

A título de exemplo, vamos considerar sumariamente o cálculo de $\frac{\partial F}{\partial A}$. Considera-se a hamiltoniana dada na eq.(3.21), diagonaliza-se e calcula-se o valor de F por meio da eq.(3.29). Faz-se $F = F_0$. Dã-se um acréscimo à hamiltoniana anteriormente calculada, de modo que

$$\bar{H} = H + \delta Q_z^0(J)$$

Diagonaliza-se esta hamiltoniana e através da eq.(3.29), obtém-se um novo valor para F. Faz-se a operação

$$\frac{E - E_0}{\delta}$$

sendo δ muito pequeno ($\delta \sim 10^{-6}$), esta expressão se aproxima bastante de $\frac{\partial F}{\partial A}$. Procede-se de igual modo para as demais derivadas.

3.5 Correções de Primeira e Segunda Ordem para a Energia

Grande parte de nosso interesse futuro, está ligado ao cálculo das derivadas segundas da energia interna com relação às diversas deformações. Veremos que as contribuições magneto-elásticas às constantes elásticas estão relacionadas com convenientes combinações destas derivadas segundas da energia interna.

Os autovalores da hamiltoniana não perturbada,

$$\mathcal{H}_0 |n\rangle = E_0 |n\rangle \quad (3.33),$$

são lineares nas diversas deformações, como facilmente se pode observar. Para que possamos ter derivadas segundas diferentes de zero, devemos calcular perturbativamente até segunda ordem as correções para os autovalores de $\mathcal{H}_0$. As correções de primeira e segunda ordem são dadas respectivamente pelas expressões

$$E'_n = \langle n | \mathcal{H}_{me}^{(int)} | n \rangle$$

$$E''_n = \sum_{m \neq n} \frac{\langle n | \mathcal{H}_{me}^{(int)} | m \rangle \langle m | \mathcal{H}_{me}^{(int)} | n \rangle}{E_n - E_m}$$

(3.34),

sendo $\mathcal{H}_{me}^{(int)}$ a hamiltoniana de interação magnetoelástica, dada pela expressão

$$\mathcal{H}_{me}^{(int)} = A Q_2^0(\vec{J}) + B Q_{22}^+(\vec{J}) + C Q_{22}^-(\vec{J}) + D Q_{21}^+(\vec{J}) + E Q_{21}^-(\vec{J}) + J \sigma_x P J_x + J \sigma_z Q J_z \quad (3.35)$$

Dada a multiplicidade de parcelas nesta hamiltoniana (Ver definição dos operadores $Q_{ij}^{\pm}(\vec{J})$ no apêndice C) é de se esperar que a expressão analítica para E_n' seja bastante extensa. A expressão analítica para E_n'' é então umas quantas vezes maior. Não reproduziremos aqui estas expressões.

3.6 Derivadas Segundas de Potenciais Termodinâmicos

Nossa tarefa agora constitui um dos pontos centrais de todo nosso trabalho, pois os resultados teóricos aqui obtidos, - quando convenientemente manipulados, nos permitirão comparações diretas com resultados experimentais. Vamos calcular derivadas segundas de alguns potenciais termodinâmicos com relação as diversas deformações elásticas. Simbolizemos por $\bar{n}$ um potencial termodinâmico qualquer. O valor esperado deste operador pode ser escrito sob a forma

$$\langle R \rangle = \frac{\sum_n R_n e^{-\frac{E_n}{T}}}{\sum_n e^{-\frac{E_n}{T}}} \quad (3.36)$$

sendo

$$E_n = \langle n | \mathcal{H}_0 | n \rangle + \langle n | \mathcal{H}_{me}^{(int)} | n \rangle + \sum_{m \neq n} \frac{\langle n | \mathcal{H}_{me}^{(int)} | m \rangle \langle m | \mathcal{H}_{me}^{(int)} | n \rangle}{E_n - E_m}$$

Como exemplo, a energia interna do sistema será:

$$U = \langle E \rangle \quad (3.37)$$

A derivada primeira de $\langle R \rangle$ com relação a temperatura, se escreve imediatamente

$$\frac{\partial \langle R \rangle}{\partial T} = \frac{\langle RE \rangle - \langle R \rangle \langle E \rangle}{T^2} \quad (3.35)$$

Vamos indicar genericamente por β quaisquer das variáveis correspondentes a qualquer das deformações irreduzíveis $e_i^{r,j}$, ou $A, B, \dots, P, Q$ definidos na eq.(3.22). A derivada primeira de $\langle R \rangle$ com relação a β se escreve

$$\frac{\partial \langle R \rangle}{\partial \beta} = \langle R' \rangle - \frac{1}{T} \{ \langle RE' \rangle - \langle R \rangle \langle E' \rangle \} \quad (3.39)$$

sendo

$$\langle R' \rangle = \frac{\sum_n \frac{\partial R_n}{\partial \beta} e^{-\frac{E_n}{T}}}{\sum_n e^{-\frac{E_n}{T}}} \quad (3.40)$$

$$E' = \frac{\partial E_n}{\partial \beta}$$

Conhecendo a energia livre de um sistema, $F = -T \ln Z$, podemos determinar a entropia do mesmo por meio da relação

$$S = - \frac{\partial F}{\partial T} \Big|_{H, \beta}$$

ou

$$S = \frac{\langle E \rangle}{T} + \ln Z \quad (3.41)$$

Consideremos agora as derivadas primeiras de $\langle R \rangle$ com relação a β , mantendo constante a entropia. Temos

$$\begin{aligned} \frac{\partial \langle R \rangle}{\partial \beta} \Big|_S &= \frac{\langle RE \rangle - \langle R \rangle \langle E \rangle}{T} \cdot \frac{\langle EE' \rangle - \langle E \rangle \langle E' \rangle}{\langle E' \rangle - \langle E \rangle^2} + \langle R' \rangle \\ &\quad - \frac{1}{T} \{ \langle RE' \rangle - \langle R \rangle \langle E' \rangle \} \end{aligned} \quad (3.42)$$

Particularizando para a energia interna, podemos escrever:

$$\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \beta} \Big|_S = \frac{\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2}{T} \cdot \frac{\langle EE' \rangle - \langle E \rangle \langle E' \rangle}{\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2} + \langle E' \rangle - \frac{1}{T} \{ \langle EE' \rangle - \langle E \rangle \langle E' \rangle \}$$

Isto é

$$\frac{\partial U}{\partial \beta} \Big|_S = \langle E' \rangle \quad (3.43)$$

A derivada segunda da energia interna, com relação aos parâmetros β e mantendo a entropia constante é

$$\frac{\partial^2 U}{\partial \beta^2} \Big|_S = \frac{(\langle EE' \rangle - \langle E' \rangle \langle E \rangle)^2}{T(\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2)} + \langle E'' \rangle - \frac{1}{T} (\langle E'^2 \rangle - \langle E' \rangle^2) \quad (3.44)$$

A mesma derivada segunda, mantendo fixa a temperatura tem agora a expressão

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 U}{\partial \beta^2} \Big|_T &= \langle E'' \rangle - \frac{2}{T} (\langle E'^2 \rangle - \langle E' \rangle^2) - \frac{1}{T} (\langle EE'' \rangle - \langle E \rangle \langle E'' \rangle) \\ &+ \frac{1}{T^2} (\langle EE'^2 \rangle - \langle E \rangle \langle E'^2 \rangle + 2 \langle E \rangle \langle E' \rangle^2 - 2 \langle E' \rangle \langle EE' \rangle) \end{aligned} \quad (3.45)$$

A derivada primeira da energia livre com relação a β e mantendo fixa a temperatura é

$$\frac{\partial F}{\partial \beta} \Big|_T = \langle E' \rangle \quad (3.46)$$

Nas mesmas condições, a derivada segunda se escreve

$$\frac{\partial^2 F}{\partial \beta^2} \Big|_T = \langle E'' \rangle - \frac{1}{T} (\langle E'^2 \rangle - \langle E' \rangle^2) \quad (3.47)$$

Na secção 3.7 e capítulo 5, quando calculamos as contribuições magnéticas às constantes elásticas, faremos uso de certas combinações lineares de derivadas segundas da energia interna com relação às diversas deformações, mantendo fixa a temperatura, eq. (3.45). Toda esta parte de nosso trabalho foi desenvolvida desta -

maneira. Recentemente o Prof. Donoho* admitiu que este procedimento não é de todo correto. Se deveria considerar derivadas da energia interna com entropia constante, ou derivadas da energia livre. Repetindo os cálculos com estes tipos de derivadas não me foi possível reproduzir a curva experimental de c_{33} versus temperatura. Fig.(5.3). Só consegui explicar corretamente parte desta curva experimental, usando uma determinada combinação linear de derivadas segundas da energia interna, mantendo a temperatura constante.

*Comunicação privada

3.7 Contribuições Magnéticas às Constantes Elásticas

Na teoria da elasticidade, a energia elástica de um cristal comum, é dada por meio da expressão

$$U_e = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j C_{ij} e_i e_j \quad (3.47)$$

sendo C_{ij} as constantes elásticas e e_i as deformações. Nesta equação é adotada a seguinte convenção para os índices.

$$1 \equiv xx, 2 \equiv yy, 3 \equiv zz, 4 \equiv yz, 5 \equiv zx, 6 \equiv xy$$

Conhecendo-se U_e , por meio da eq.(3.47), podemos determinar as constantes elásticas. Estas são dadas pela equação genérica.

$$C_{ij} = \frac{\partial^2 U_e}{\partial e_i \partial e_j} \quad (3.48)$$

Na realidade não nos interessa analisar as contribuições puramente elásticas. Estaremos interessados nas contribuições à energia interna devidas a termos magnéticos na hamiltoniana. Admitiremos contudo, a mesma definição para as contribuições magnéticas às constantes elásticas.

Vimos no Cap.2 que a parte magnetoelástica da hamiltoniana usada por Callen e Callen é linear nas deformações. Por outro lado, limitando-se a correções magnetoelásticas de primei

ra ordem, como é feito no tratamento de Callen e Callen, não poderemos ter contribuições magnéticas às constantes elásticas.

Southern e Goodings, como vimos no capítulo 2, introduzem termos com a finalidade de tornar a hamiltoniana do sistema, um variante por meio de rotação do cristal e campo magnético como um todo. Este tratamento se baseia na teoria das deformações finitas, desenvolvida por Toupin (1956), Tiersten (1964) e Brown (1965). Nosso método de cálculo consiste num tratamento perturbativo até segunda ordem.

Voltando agora à eq.(3.48), para determinarmos as contribuições magnéticas às constantes elásticas, vamos considerar a energia interna U , de um cristal que apresente propriedades magnéticas. As contribuições magnéticas para as constantes elásticas serão dadas pela expressão

$$\Delta C_{ij} = \frac{\partial^2 (U - U_0)}{\partial e_i \partial e_j}$$

$$\Delta C_{ij} = \frac{\partial^2 U}{\partial e_i \partial e_j} - \frac{\partial^2 U_0}{\partial e_i \partial e_j}$$

Podemos ainda escrever esta expressão sob a forma

$$\Delta C_{ij}(\vec{H}) = \frac{\partial^2 U(\vec{H})}{\partial e_i \partial e_j} - \frac{\partial^2 U(\vec{H}=0)}{\partial e_i \partial e_j} \quad (3.49)$$

$\vec{H}$ é o campo magnético externo. Nesta equação, salientamos apenas a dependência da energia interna com o campo magnético, porque é o único parâmetro que nos interessa ressaltar aqui.

Indicando com os índices a, b, c a direção do campo magnético externo segundo os eixos do cristal, podemos escrever as diversas contribuições magnéticas às constantes elásticas, segundo as diversas direções do campo externo, conforme assinalado:

$$\begin{aligned} \Delta C_{ii}^{a,b}(\vec{H}) = & (B_1^{\alpha,2} - B_2^{\alpha,2})^2 DAA \pm 2 B^{\gamma,2} (B_1^{\alpha,c} - B_2^{\alpha,2}) DAB \\ & - 2(B_1^{\alpha,2} - B_2^{\alpha,2}) \{ (G_1^{\alpha,o} - G_1^{\alpha,2}) - (G_2^{\alpha,o} - G_2^{\alpha,2}) \pm G^{\gamma,2} \} DAP \\ & + (B^{\gamma,2})^2 DBB \mp 2 B^{\gamma,2} \{ (G_1^{\alpha,o} - G_1^{\alpha,2}) - (G_2^{\alpha,o} - G_2^{\alpha,2}) \pm G^{\gamma,2} \} DBP \\ & + \{ (G_1^{\alpha,o} - G_1^{\alpha,2}) - (G_2^{\alpha,o} - G_2^{\alpha,2}) \pm G^{\gamma,2} \}^2 DPP \end{aligned} \quad (3.50)$$

$$\begin{aligned} \Delta C_{ii}^c(\vec{H}) = & (B_1^{\alpha,2} - B_2^{\alpha,2})^2 DAA + 2 B^{\gamma,2} (B_1^{\alpha,2} - B_2^{\alpha,2}) DAB \\ & - 2(B_1^{\alpha,2} - B_2^{\alpha,2}) \{ (G_1^{\alpha,o} + 2G_1^{\alpha,2}) - (G_2^{\alpha,o} + 2G_2^{\alpha,2}) \} DAQ \\ & + (B^{\gamma,2})^2 DBB - 2 B^{\gamma,2} \{ (G_1^{\alpha,o} + 2G_1^{\alpha,2}) - (G_2^{\alpha,o} + 2G_2^{\alpha,2}) \} DBQ \\ & + \{ (G_1^{\alpha,o} + 2G_1^{\alpha,2}) - (G_2^{\alpha,o} + 2G_2^{\alpha,2}) \}^2 DQQ \end{aligned} \quad (3.51)$$

Nestas duas últimas equações usamos a notação

$$\begin{aligned} DAA &= \frac{\partial^2 U(\vec{H})}{\partial A^2} - \frac{\partial^2 U(\vec{H}=0)}{\partial A^2} \\ D\Gamma Q &= \frac{\partial^2 U(\vec{H})}{\partial \Gamma \partial Q} - \frac{\partial^2 U(\vec{H}=0)}{\partial \Gamma \partial Q} \end{aligned} \quad (3.52)$$

sendo A,...P,Q definidos na eq.(3.22). Na eq.(3.50), quando temos o duplo sinal $\pm$, o superior refere-se à direção a e o inferior à direção b.

Vamos escrever agora as contribuições magnéticas para a constante elástica C_{33} . Temos

$$\begin{aligned} \Delta C_{33}^a(\vec{H}) &= \Delta C_{33}^b(\vec{H}) = (B_1^{\alpha,2} + 2 B_2^{\alpha,2})^2 DAA \\ &\quad - 2(B_1^{\alpha,2} + 2 B_2^{\alpha,2}) \{ (G_1^{\alpha,0} - G_1^{\alpha,2}) - 2(G_2^{\alpha,0} - G_2^{\alpha,2}) \} DAP \\ &\quad + \{ (G_1^{\alpha,0} - G_1^{\alpha,2}) + 2(G_2^{\alpha,0} - G_2^{\alpha,2}) \}^2 DPP \end{aligned} \quad (3.53)$$

$$\begin{aligned} \Delta C_{33}^c(\vec{H}) &= (B_1^{\alpha,2} + 2 B_2^{\alpha,2})^2 DAA \\ &\quad - 2(B_1^{\alpha,2} + 2 B_2^{\alpha,2}) \{ (G_1^{\alpha,0} + 2 G_1^{\alpha,2}) + 2(G_2^{\alpha,0} + 2 G_2^{\alpha,2}) \} DAQ \\ &\quad + \{ (G_1^{\alpha,0} + 2 G_1^{\alpha,2}) + 2(G_2^{\alpha,0} + 2 G_2^{\alpha,2}) \}^2 DQQ \end{aligned} \quad (3.54)$$

Existem contribuições magnéticas para as outras constantes elásticas, mas não estaremos interessados nestas constantes elásticas em nosso trabalho.

CAPÍTULO 4

DISPROSIO (Dy^{66})

4.1) Introdução

As terras raras apresentam a camada eletrônica 4f inter_ na às camadas 6s e 5p. Isto faz com que os elétrons 4f sejam blin_ dados pelos elétrons das camadas 5p e 6s. Por este motivo, usual_ mente se considera que não existe efeito de troca direta, como no caso dos metais de transição, entre os elétrons da camada 3d. Foi então proposto um mecanismo de troca indireta envolvendo os elê_ trons de condução, Ruderman e Kittel (1954) e Yoshida (1957).

O ordenamento magnético das terras raras é de um modo geral muito complicado. Graças contudo, à técnica de difração de neutrons, tornou-se possível o conhecimento destes ordenamentos magnéticos, Koeler (1965).

4.2 Características Gerais

O disprosio tem uma estrutura HCP com a razão $c/a=1,574$. Vemos assim que este valor é levemente menor do que o calculado usando-se a hipótese de que a estrutura HCP é formada por esferas rígidas ($c/a=1,633$). A configuração dos elétrons deste metal no estado fundamental é $Xe+5d^1 6s^2 4f^9$. Na fase sólida, os átomos tornam-se triplamente ionizados, adquirindo a configuração $Yb+5d^1 4f^8$. Touboro et al (1975). No estado fundamental o íon Dy^{3+} tem momento angular total J igual a 7,5.

A magnetização de saturação do Dy, obtida extrapolando os valores de $\sigma(T,H)$, para o mais alto valor de H, isto é, $\sigma(T,\infty)$, é de 350 e.m.u/g. A magnetização espontânea, $(\sigma(0,0))$ é estimada em 346,4 e.m.u/g. O eixo de fácil magnetização é o eixo a(11 $\bar{2}$ 0). Os spins são forçados a permanecerem no plano basal por uma forte anisotropia uniaxial. Behrendt et al (1958). Esta anisotropia uniaxial é evidenciada pela diferença da ordem de 50 K que existe entre as temperaturas paramagnéticas de Curie. Os valores destas temperaturas serão dados logo a seguir.

A campo externo nulo, o Dy sofre uma transição de fase, mudando o ordenamento ferromagnético para o antiferromagnético (helical), à temperatura de Curie $T_C = 85$ K. Esta mudança de fase também acarreta uma distorção na estrutura do cristal. Rhyne(1973). Aumentando-se a temperatura, aparece uma outra mudança de fase, de antiferromagnético passa para paramagnético, à temperatura de Néel, $T_N = 178$ K. Acima da temperatura de 300K o Dy obedece à lei de Curie-Weiss. Craik e Tebble (1969).

De acordo com Behrendt et al (1958) as temperaturas paramagnéticas de Curie para o Dy são $\theta_{p_{II}} = 121$ K $\theta_{p_I} = 169$ K. Aleonard et al (1969) encontraram os seguintes valores $\theta_{p_{II}} = 109$ K e $\theta_{p_I} = 167$ K. Ajustamos nosso modelo para reproduzir os valores encontrados por Behrendt et al, porque estes valores em nosso modelo, reproduzem melhor outros resultados experimentais.

A seguir reproduziremos a curva de magnetização reduzida versus temperatura, para diversos campos magnéticos externos aplicados, a fim de comparar nosso resultado teórico com o experimental. Figs.(4.1,2). Naturalmente o nosso modelo deve concordar razoavelmente bem com os resultados experimentais na região paramagnética.

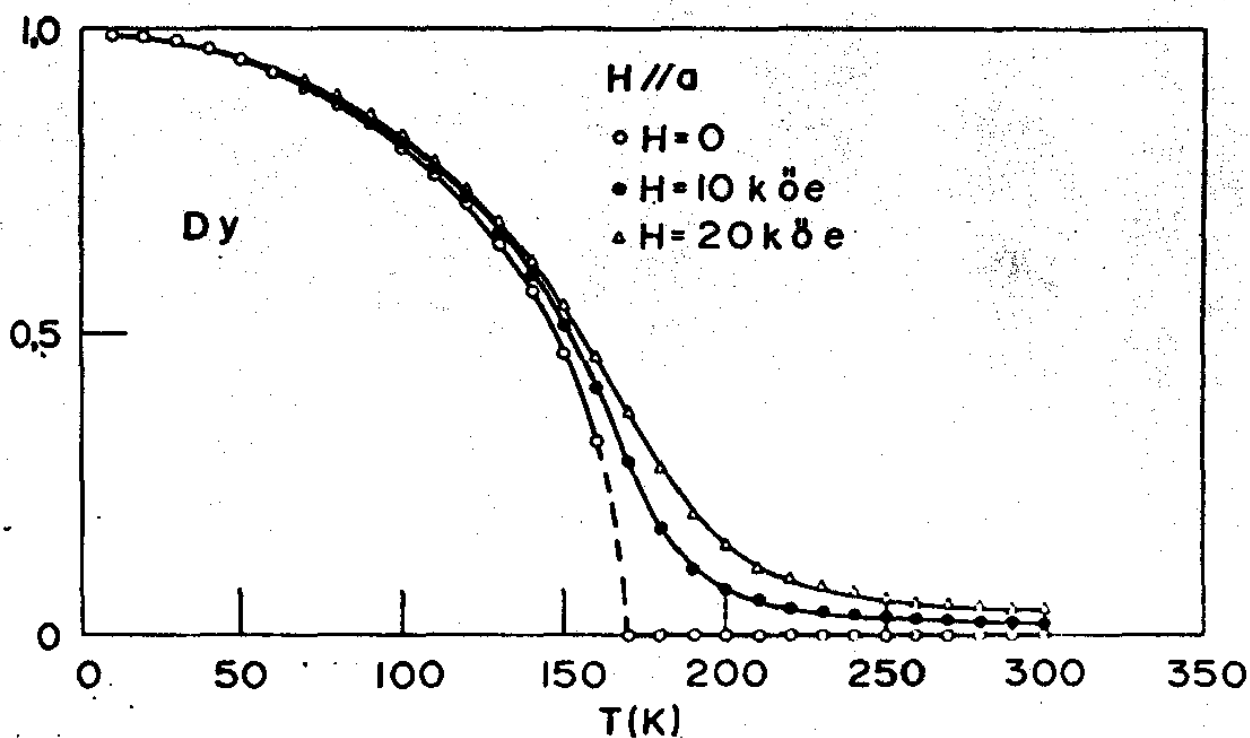


Fig.(4.1) Curvas de $\sigma(H) \times T$ para o Dy., obtidas com nosso modelo teórico. Estes valores devem ser comparados com os da Fig.(4.2).

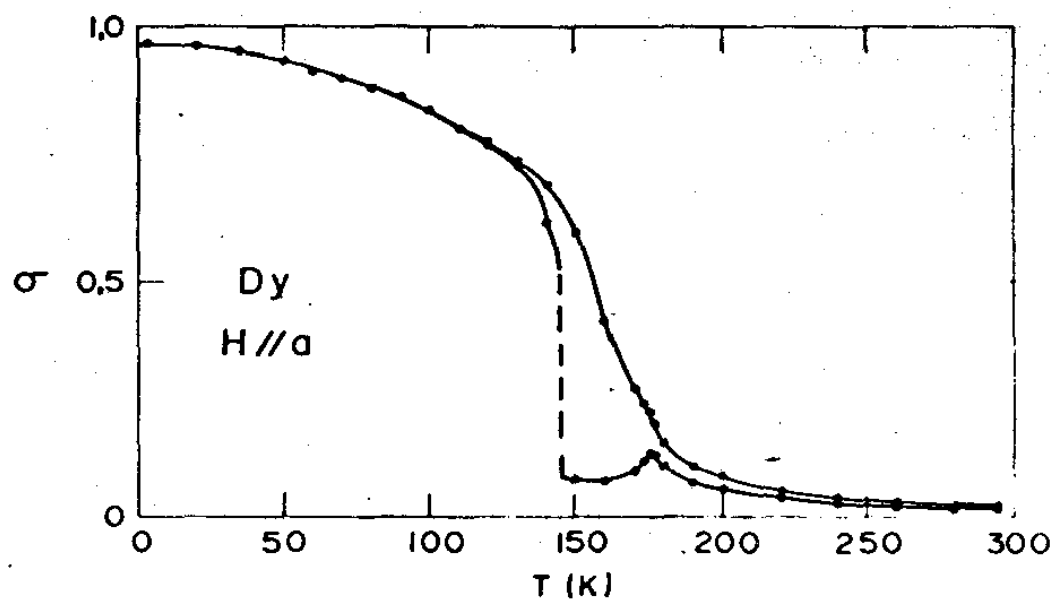


Fig.(4.2) Curvas experimentais de $\sigma(H) \times T$ para o Dy., para $H=8\text{kOe}$ e $H=12\text{kOe}$. (Behrendt et al (1958)).

4.3 Energia de Anisotropia

Com exceção do Gadolínio, a energia de anisotropia das terras raras é causada predominantemente pela interação a um íon. Rhyne (1973). Devida a alta anisotropia observada no Dy, Behrendt et al (1958), o momento magnético é desviado do plano basal de apenas alguns graus; mesmo à temperatura de 4 K e usando campos magnéticos muito altos, aplicados na direção do eixo de difícil magnetização (Ver Sec.(4.4)). Por este motivo a medida convencional de torque angular é de pouca utilidade no estudo das terras raras. O melhor procedimento a se seguir neste caso é usar medidas de magnetização em função de campos magnéticos aplicados na direção de difícil magnetização. Destes dados, pode-se tirar o ângulo que a magnetização faz com os eixos cristalinos, Rhyne (1973).

Vamos escrever a energia de anisotropia, eq.(1.5), sob a forma

$$F_A = K_2^0 P_2(\cos\theta) + K_4^0 P_4(\cos\theta) + K_6^0 P_6(\cos\theta) + K_6^6 \sin^6\theta \cos 6\varphi \quad (4.1)$$

$P_\ell(x)$ são os polinômios de Legendre de ordem ℓ .

A energia livre do sistema será dada pela expressão

$$F = F_A - \vec{H} \cdot \vec{M} \quad (4.2)$$

$-\vec{H} \cdot \vec{M}$ é a energia de interação entre o campo magnético externo e a amostra magnetizada. F representa apenas a energia dada ao sistema, necessária para tornar a amostra magnetizada, quando a direção de magnetização se desloca da direção de fácil magnetização. Conhecidos os ângulos para diversos campos magnéticos aplicados, poderemos determinar as constantes de anisotropia, minimizando a energia livre para cada valor do ângulo, isto é, considerando

$$\frac{\partial E_A}{\partial \theta} - \frac{\partial}{\partial \theta} (\vec{H} \cdot \vec{M}) = 0 \quad (4.3)$$

Devemos observar contudo, que em medidas de anisotropias muito altas, a incerteza experimental é razoavelmente grande. Por este facto, o procedimento dos mínimos quadrados que é frequentemente usado para um ajuste das constantes de anisotropia a partir de dados de torque ou mesmo de momento magnético, pode resultar em valores não únicos destas constantes, principalmente para valores mais altos de l . Isto explica os diferentes valores de K_2^m , que aparecem na literatura, conforme já observamos.

Sendo

$$\frac{\partial E_A}{\partial \theta} = \pm |\vec{H} \times \vec{M}| \quad (4.4),$$

onde $\vec{H} \times \vec{M}$ o torque magnético, podemos escrever

$$K_2^0 P_2' + K_4^0 P_4' + K_6^0 P_6' + 6 K_2^6 \sin^5 \theta \cos 6\varphi = \pm (\vec{H} \times \vec{M})_y \quad (4.5)$$

onde P_l' é a derivada de P_l com relação a θ . Usamos apenas a componente y do torque porque no nosso caso, H está na direção de Z e M está contido no plano XZ .

4.4 Mudança de Fase a Baixas Temperaturas

Conforme já observamos, o Dy apresenta uma forte anisotropia uniaxial. Isto faz com que a direção do eixo de fácil magnetização (a temperaturas abaixo daquela de Néel) permaneça no plano basal (eixo a , isto é, (1120)). Um estudo feito por Rhyne et al (1968), mostrou que é necessário a aplicação de campos magnéticos muito altos na direção de difícil magnetização do cristal de Dy a fim de que se consiga deslocar a direção de fácil magnetização do

plano basal mesmo de um ângulo muito pequeno. Foi observado que a componente da magnetização na direção do eixo c , cresce linearmente, aumentando-se gradativamente o campo magnético nesta direção. Quando o campo magnético atinge o valor aproximado de 70 kOe cessa o crescimento linear antes observado. Aumentando-se ainda mais o campo, continua o aumento não linear da componente da magnetização na direção do eixo c , Fig.(4.3). Dizemos então, que com um campo magnético da ordem de 74 kOe, aplicado na direção c do cristal de disprósio, este sofre uma mudança de fase magnética, passando a ter este eixo como eixo de fácil magnetização do cristal.

Medidas do momento magnético com grandes campos magnéticos aplicados na direção do eixo c , do cristal nos mostram que há uma apreciável redução da anisotropia uniaxial. Medidas com campos magnéticos pulsados de até 360 kOe aplicados na direção do eixo c nos mostram uma mudança de sinal na energia de anisotropia. Tal comportamento pode ser consistente com o aparecimento de imensas deformações internas e mudanças na rede cristalina causadas por efeitos magnetoestrictivos, Rhyne et al (1968).

Recentemente Liebermann e Graham mostraram que existe uma deformação plástica no cristal de disprósio, quando o mesmo é submetido a um campo magnético externo variando entre 70 a 90 kOe e na direção do eixo c . Segundo estes autores, o mecanismo responsável por esta deformação plástica é um entrançamento (twinning) entre as direções $\langle 10\bar{1}2 \rangle$ e $\langle 10\bar{1}1 \rangle$. Obviamente, as propriedades magnéticas do cristal são alteradas permanentemente com esta deformação. Acreditam Liebermann e Graham que a força causadora desta deformação mecânica seja uma diminuição da energia magnética das tranças (twins), as quais são orientadas, com a direção de fácil magnetização, paralelas ao campo externo, $\langle 10\bar{1}0 \rangle$. Liebermann e Graham sugerem também uma outra hipótese quanto ao

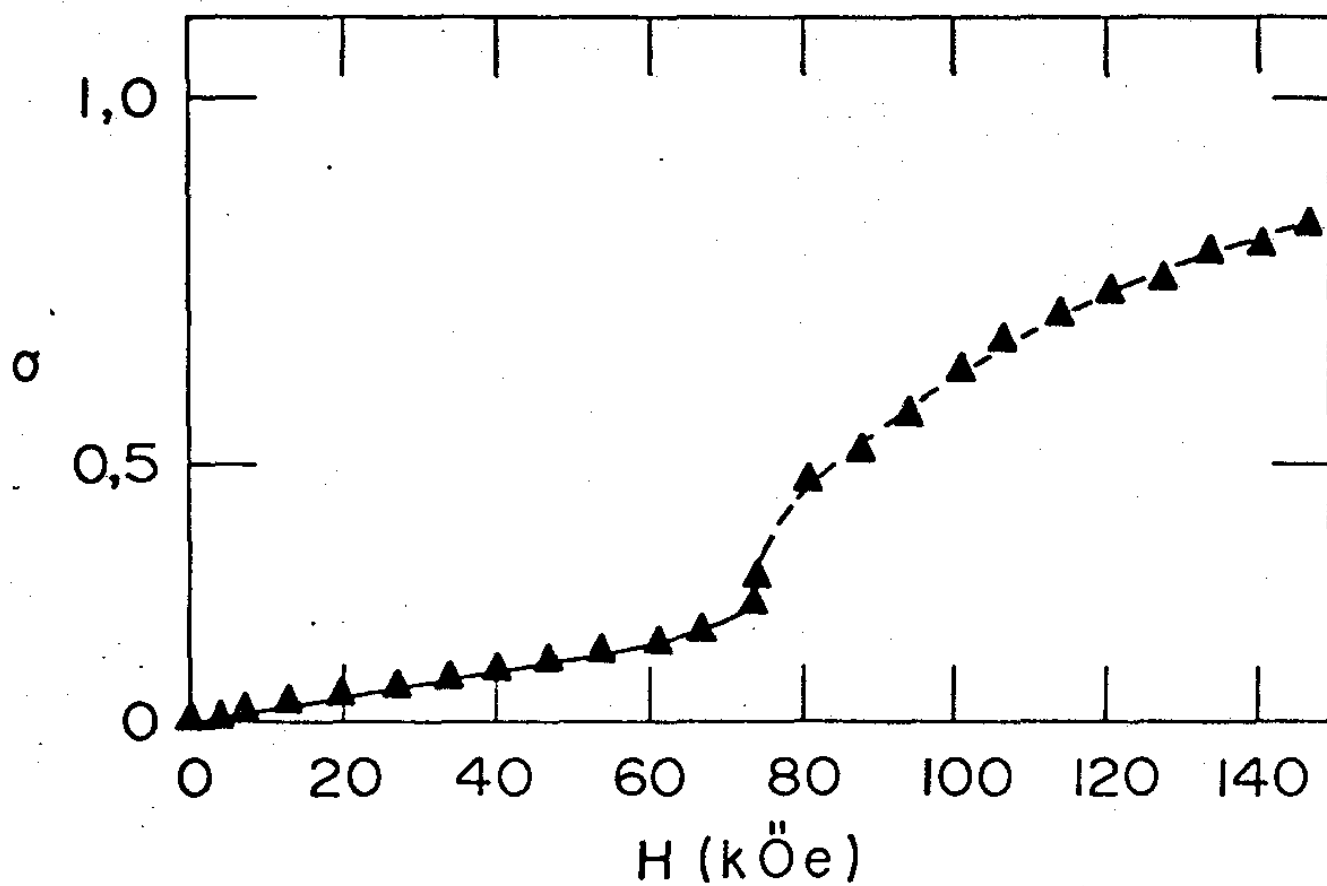


Fig.(4.3) Mudança de Fase no Dy a temperatura de 4,2 K. Rhyne et al (1968).

possível agente que produz esta deformação. Acreditam que a força de deformação magnetoestrutiva seja suficientemente alta, chegando a exceder as forças elásticas do cristal, deformando-o.

Nosso modelo teórico não leva em consideração nenhum tipo de deformação plástica do cristal. Nosso modelo inclui corretamente as contribuições magnetoelásticas do disprosio. Acreditamos que as forças que produzem esta mudança de fase no Dy sejam portanto, de natureza magnetoestrutivas.

Nosso procedimento para determinar a mudança de fase consiste no seguinte: Através de um programa de computadores, entrando com uma temperatura de 5K e fazendo o campo magnético na direção do eixo c do cristal, variar de 40kOe até 240kOe, calculamos a energia livre em função do campo magnético. Fizemos um gráfico da energia livre versus campo magnético. Procedemos a seguir variando o campo magnético no sentido inverso, de 240kOe até 40kOe. Os valores da energia livre foram também colocados em um gráfico, Fig.

(4.4). O ponto onde estes dois gráficos se encontram representa o valor do campo magnético onde se dá a mudança de fase no Dy. Este é o único ponto nos dois processos considerados em que as energias livres são iguais. Conforme se pode ver na Fig.(4.4), encontramos o valor de 73kOe para o campo magnético crítico, isto é, o campo que induz a mudança de fase. Para as constantes efetivas do campo cristalino, usamos os valores

$$P_2^0 = 0,5, P_4^0 = -2 \cdot 10^{-3}, P_6^0 = 4,7 \cdot 10^{-7}, P_6^6 = -9,77 \cdot 10^{-9}$$

todas em unidades K/ion.

Com a finalidade de descobrirmos a natureza desta mudança de fase, analisamos o comportamento da energia livre para alguns valores da componente x da magnetização reduzida σ_x , para diversos valores do campo magnético externo, na direção c do cristal, quan-

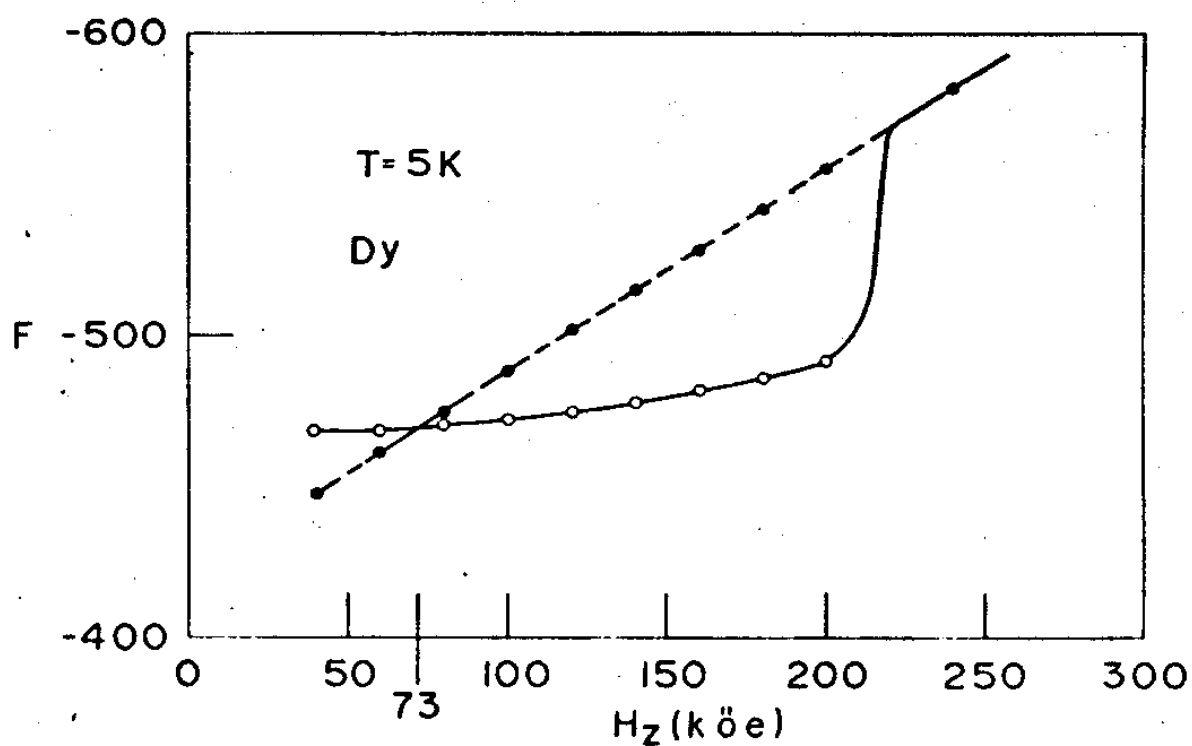


Fig.(4.4) Gráfico da energia livre versus campo magnético na direção de difícil magnetização do Dy.

do damos valores de entrada para σ_x entre zero e um*. Na Fig.(4.5) apresentamos estes resultados. As curvas interrompidas nesta figura, são feitas apenas para ligar valores de σ_x que correspondem ao mesmo valor do campo magnético externo. Iniciamos com um campo de 40kØe e fomos variando de 20kØe, até atingir o valor de 240kØe. Observando a Fig.(4.5) vemos que a mudança de fase é de primeira ordem e se dá para valores do campo magnético entre 60 e 80kØe. Na Fig.(4.6) refinamos a variação do campo magnético de 2kØe. Podemos então constatar que a mudança de fase se dá para o valor do campo magnético entre 72kØe e 74kØe.

Entre outros resultados de nosso programa de computador, obtivemos também o ângulo que a magnetização faz com o eixo a do cristal, a medida que aumentamos o campo magnético na direção do eixo de difícil magnetização. Na Fig.(4.7) colocamos os nossos valores teóricos obtidos para este ângulo, para diversos valores do campo magnético. Na experiência de Phyne et al (1968), o valor deste ângulo, para $H_z=40kØe$ é aproximadamente de 5° .

Procuramos também analisar a variação do campo magnético crítico com mudanças na razão P_2^0/P_4^0 . Sendo P_i^0 as constantes efetivas, do campo cristalino. Nosso resultado está resumido na Fig. (4.8). É interessante ressaltar que $P_4^0 < 0$, pois caso contrário, não poderíamos explicar a mudança de fase ora descrita para o disnó-sio.

Quizemos também saber como varia o campo magnético crítico com a temperatura. Observando a Fig.(4.9) podemos constatar que até uma temperatura de 25 K não temos variação no valor de H_c . Atinando a temperatura de 100 K cessa todo processo, não se observando mais nenhuma mudança de fase. Este resultado é bastante inte

*Meus agradecimentos ao Prof. Mário Foglio por me ter sugerido esta possibilidade.

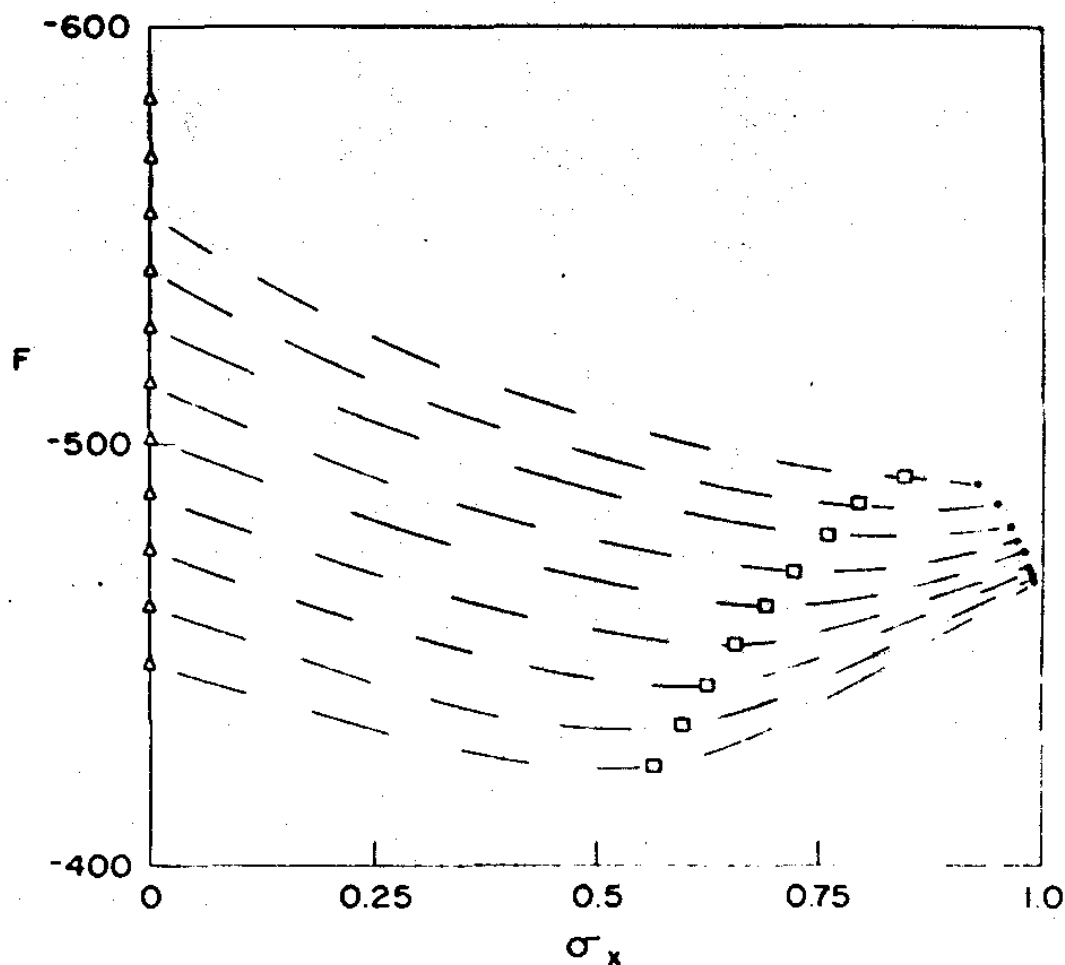


Fig.(4.5) Variação da energia livre com a variação do valor do σ_x para diversos campos magnéticos aplicados na direção c do Dy. As curvas interrompidas linam valores de σ_x para um mesmo valor do campo magnético sendo que este varia de 40kØe até 240kØe de 20 em 20kØe, de baixo para cima nesta figura.

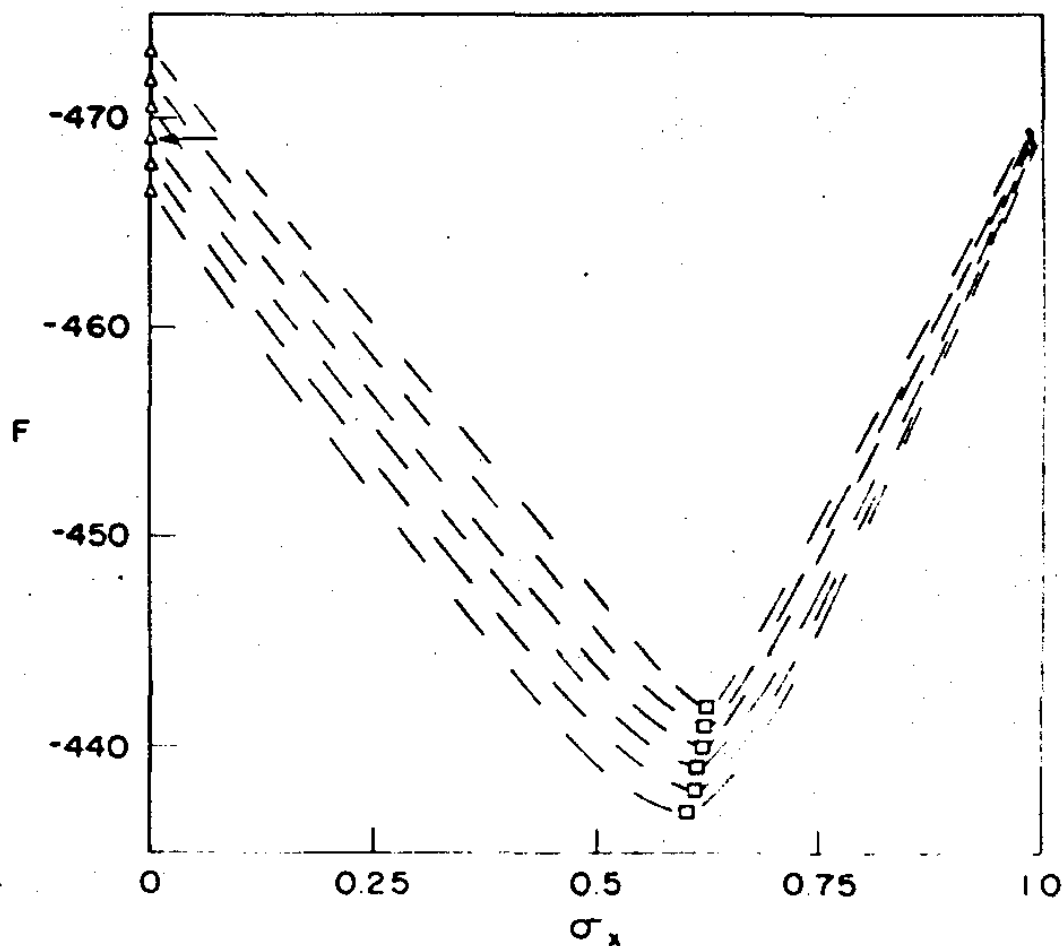


Fig.(4.6) Variação da energia livre com a variação do valor de σ_x , como no caso da figura anterior. O campo magnético externo vamos agora de 68kOe até 78kOe de 2 em 2kOe e a mudança de fase se dá para valores do campo magnético entre 72 e 74kOe.

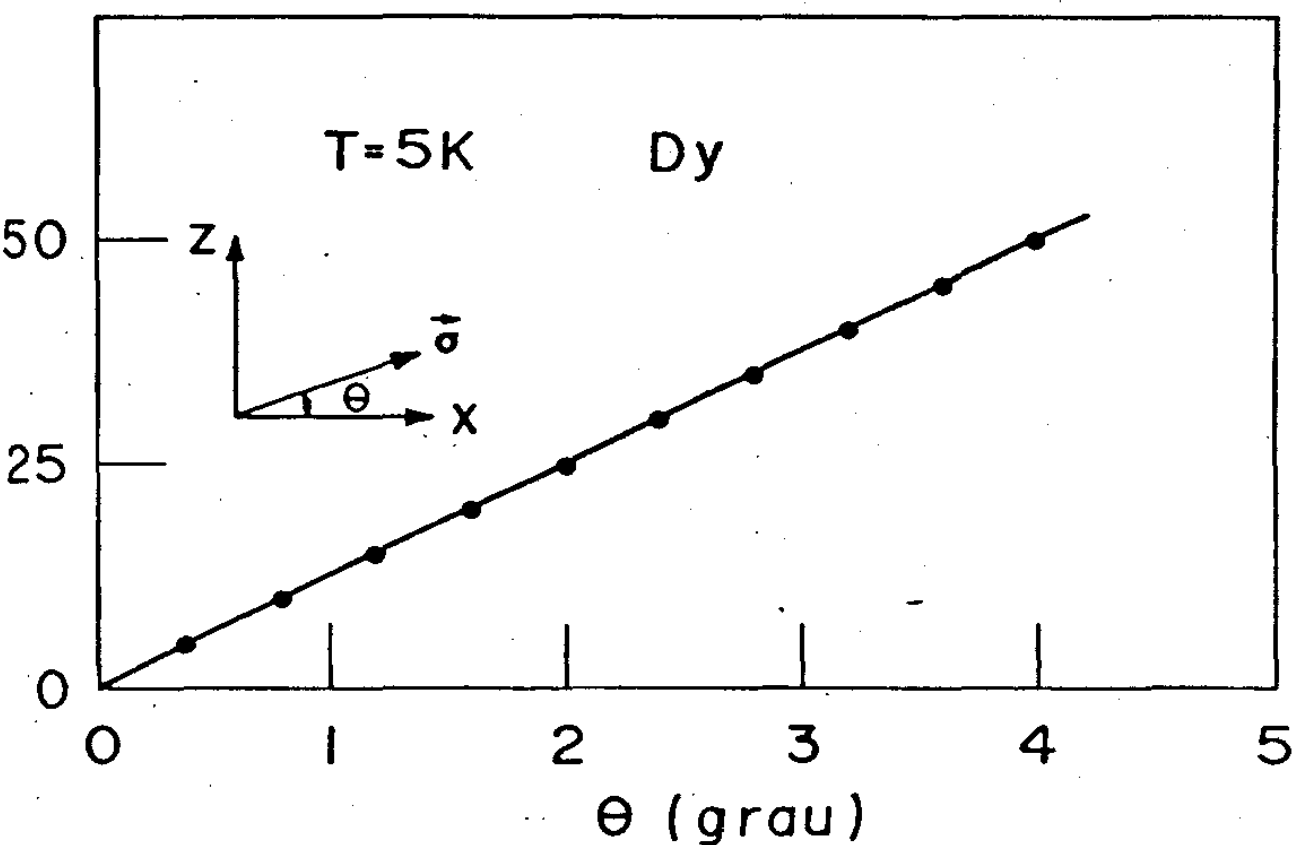


Fig.(4.7) Valores teóricos do ângulo que a magnetização reduzida faz com o eixo Oz (eixo C) no Dy .
O valor experimental do ângulo a 40 kGé é da ordem de 5° .

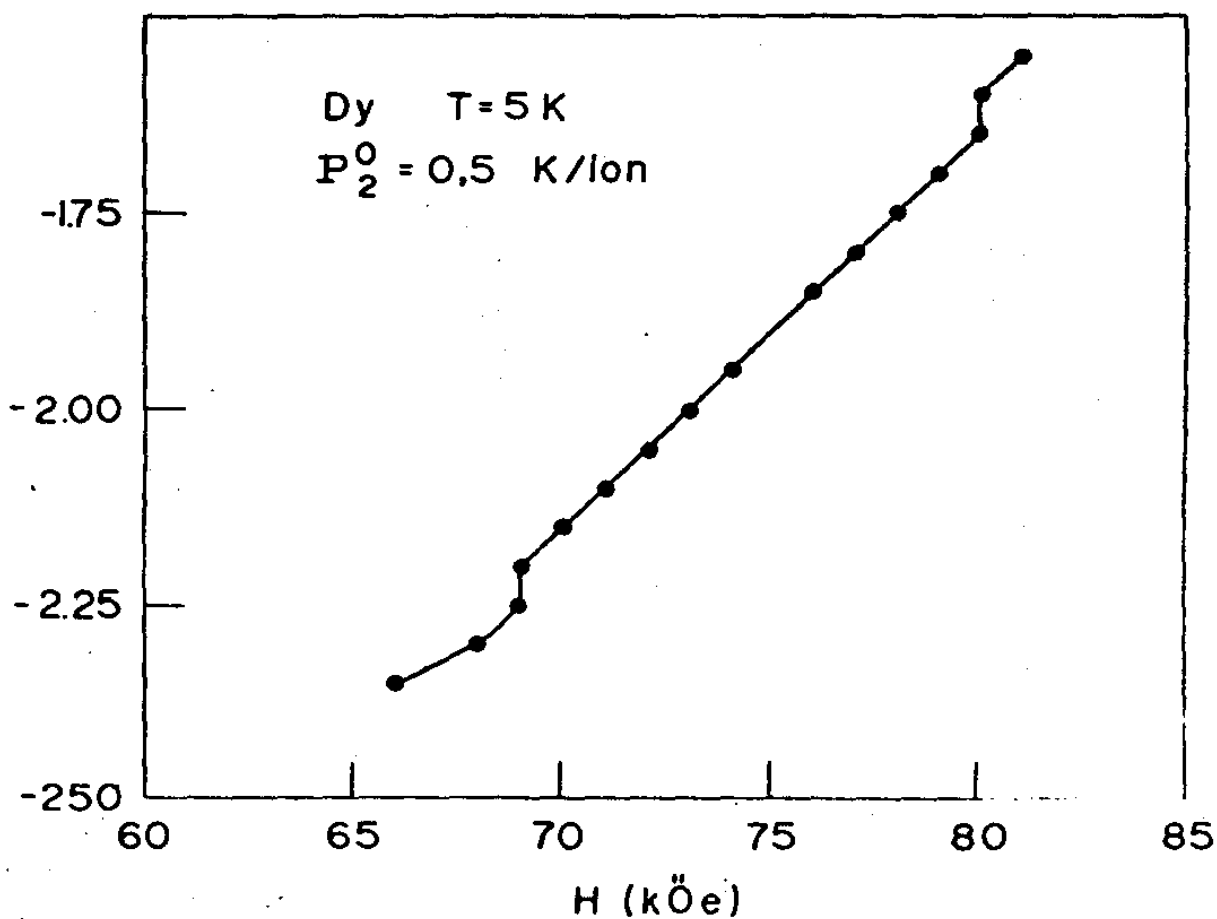


Fig.(4.8) Variação do campo magnético crítico com a variação de P_4^0 (Ver texto)

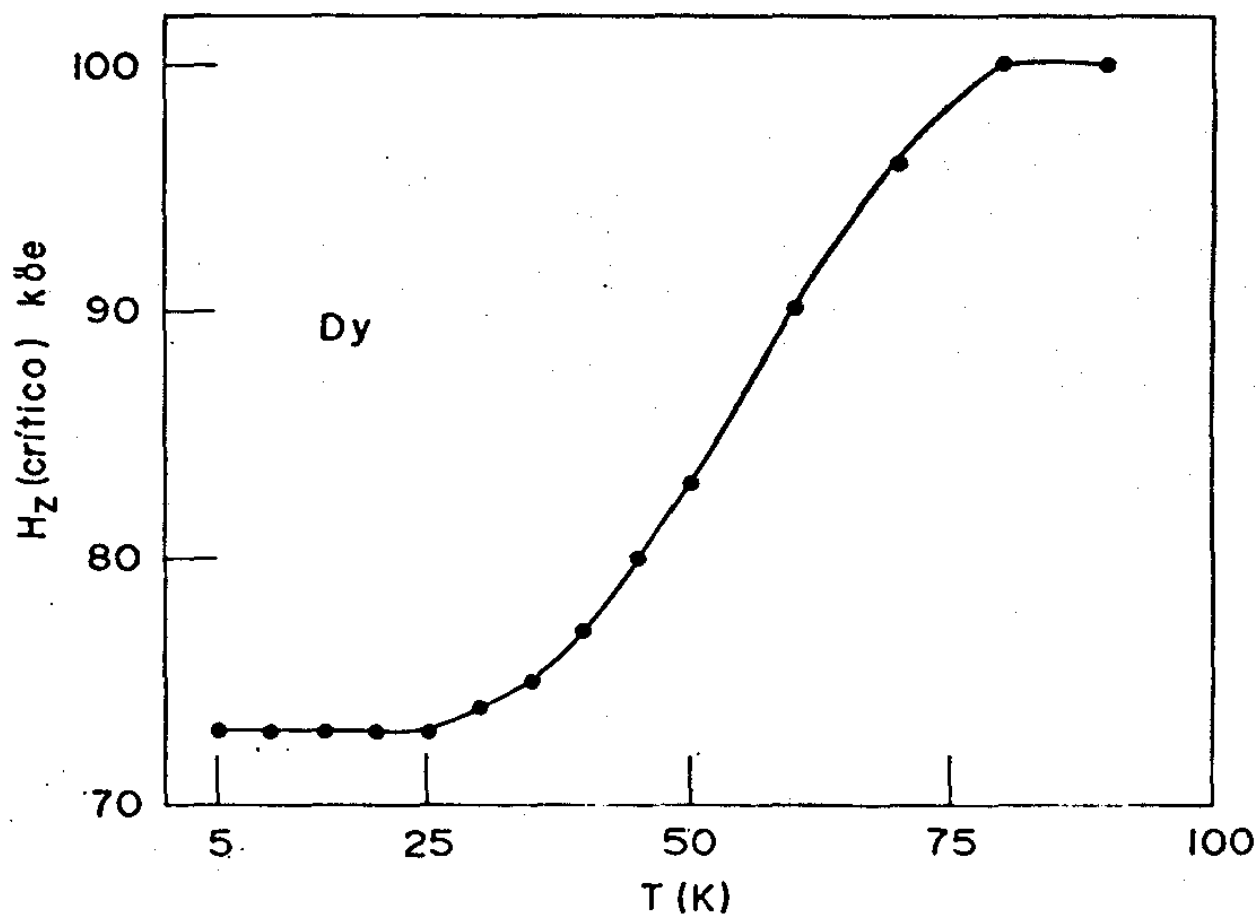


Fig.(4.9) Variação do campo magnético crítico com a temperatura.

ressante e gostaríamos de conhecer qual é o comportamento experimental.

Como é sabido pelo trabalho de Rhyne et al (1968) o Têrbio não apresenta a mudança de fase semelhante à do disprósio a baixas temperaturas. Adotamos para os coeficientes de campo cristalino os valores: $P_2^0 = 1,08 \text{ K/ion}$, $P_4^0 = 4,0 \cdot 10^{-4} \text{ K/ion}$, $P_6^0 = 0$, $P_6^6 = -2,77 \cdot 10^{-4} \text{ K/ion}$ e os demais parâmetros característicos do Têrbio, usados por Torikachivili (1977). Consideramos estes valores em nosso programa de computador, com o intuito de observar o comportamento deste metal a baixas temperaturas. Não observamos nenhuma mudança de fase, usando campos magnéticos até 520kOe, Fig. (4.10). Na Fig.(4.11) indicamos o valor teórico do ângulo que a magnetização faz com o eixo de difícil magnetização do Tb (que é também o eixo c). O valor experimental do ângulo, determinado por Rhyne et al (1968) é de $8,6^\circ$ com um campo magnético de 70kOe e a temperatura de 4 K. (Ver Rhyne (1973)).

Em conclusão, podemos afirmar que nosso modelo teórico é compatível com a hipótese sugerida por Rhyne et al e Liebermann e Graham de que as forças causadoras da mudança de fase observada no Dy é de natureza magnetoestrutiva. Nossos cálculos teóricos não incluem nada que possa caracterizar uma deformação plástica do cristal de Dy. Portanto, nada podemos dizer a respeito da confirmação experimental de Liebermann e Graham de que o cristal de Dy sofre um entrancamento das direções $\langle 10\bar{1}2 \rangle$ e $\langle 10\bar{1}1 \rangle$.

É interessante ressaltar que a Fig.(4.4) não representa uma histerese real.

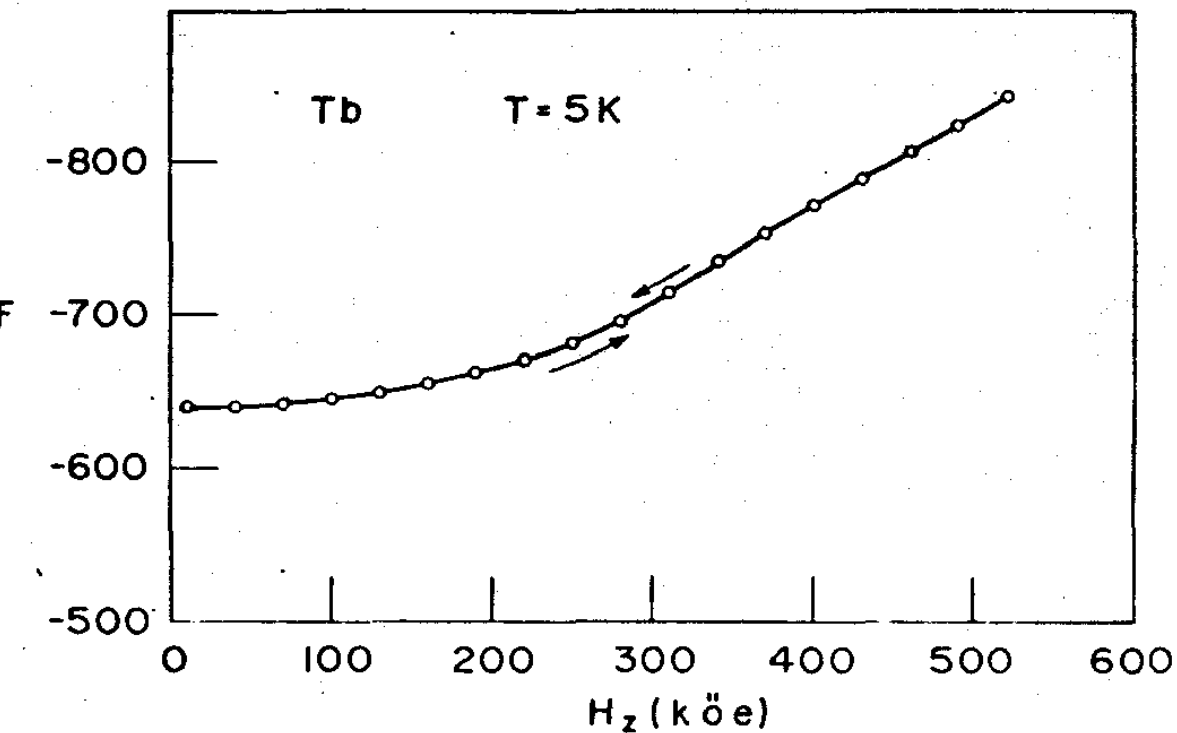


Fig.(4.10) Comprovação da não existência da mudança de fase do Tb a 5K (Ver texto)

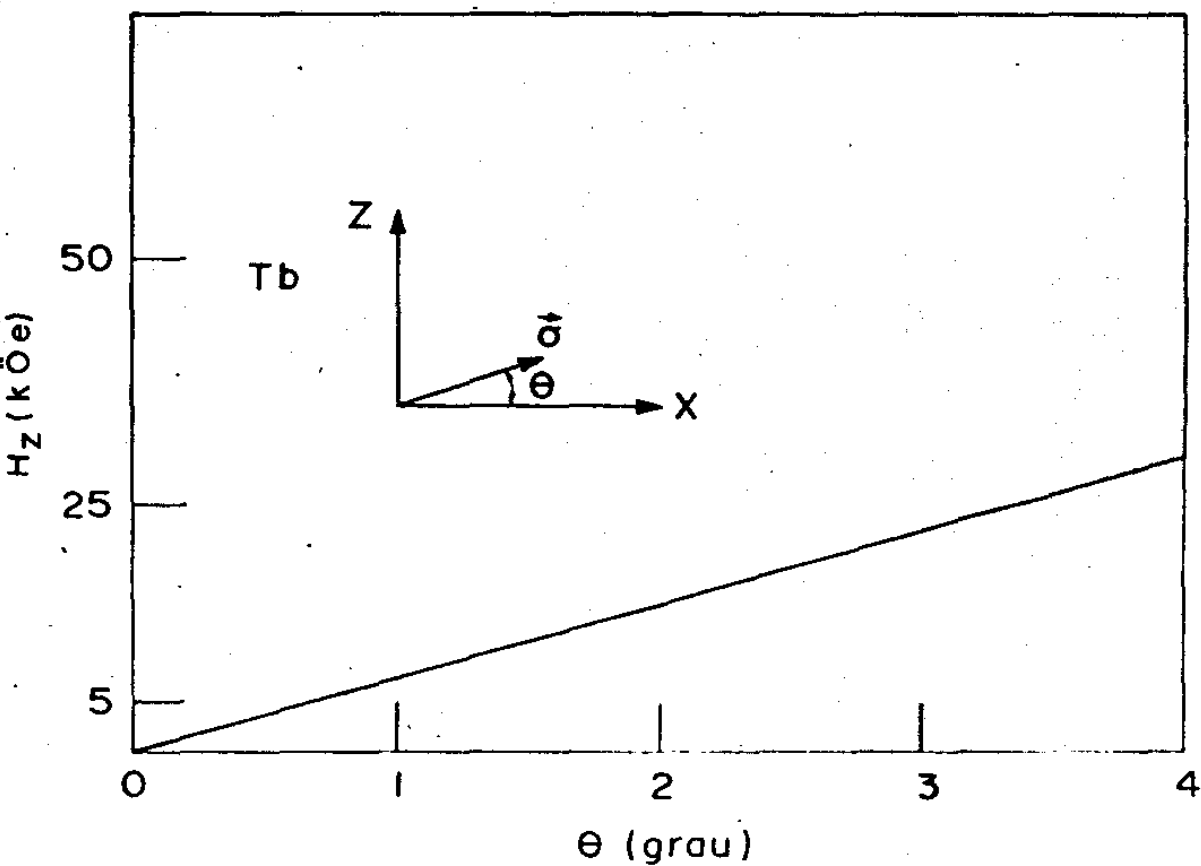


Fig.(4.11) Valores teóricos do ângulo que a magnetização reduzida faz com o eixo OZ (eixo C) no Tb. O valor experimental para este ângulo, a 70kOe é de aproximadamente $8,6^\circ$ (Phyne(1973)).

CAPÍTULO 5

Erbio (Er^{68})

5.1 Características Gerais

O momento de quadrupolo da camada 4f do Er, possui sinal trocado comparado com a mesma grandeza para os metais Dy, Tb e Ho. Por este motivo, o eixo de fácil magnetização do Er tem aproximadamente a direção do eixo c, formando um ordenamento cônico, tendo o eixo c como eixo do cone. A magnetização de saturação é de 267 uem/c. Este metal possui também estrutura HCP e a razão c/a = 1,572. A configuração de elétrons do Er no estado fundamental é $\text{Xe} + 5d^1 6s^2 4f^{11}$. Na fase sólida, os átomos tornam-se triplamente ionizados. No estado fundamental, o íon Er^{3+} tem momento angular total igual a 7,5.

Resultados da difração de neutrons, Cable et al (1961), indicam um ordenamento magnético senoidal da componente c do momento magnético, da temperatura de Néel (85 K) até aproximadamente 53 K, não sendo detectada nenhuma ordem magnética no plano basal, neste intervalo de temperatura. A partir de 53 K, começa um ordenamento magnético no plano basal. Este ordenamento é helicoidal, formando também as componentes dos momentos sobre o eixo c um domínio antiparalelo. Abaixo de 20 K os momentos magnéticos se ordenam em um cone, cujo ângulo é de aproximadamente 60° . Este ângulo de equilíbrio, reflete os efeitos de competição entre a energia de anisotropia e a energia de troca, para minimizar o estado de energia livre. A aplicação de campos magnéticos paralelos ao eixo c tende a diminuir o

ângulo do cone.

As temperaturas paramagnéticas de Curie são $\theta_{pH} = 61,7$ K e $\theta_{pI} = 32,5$ K (Green et al (1961)). A grande diferença entre estas temperaturas indica, como nos casos anteriores, uma forte anisotropia uniaxial. Na Fig.(5.1) apresentamos a curva teórica da magnetização reduzida versus a temperatura e na Fig.(5.2) mostramos o gráfico experimental correspondente.

5.2 Efeitos da Anisotropia sobre a Configuração de Spins

Conforme dissemos anteriormente, usamos em nosso modelo teórico, a hipótese do campo molecular de Weiss. Esta hipótese naturalmente é justificada na região paramagnética das terras raras que estamos estudando. Estas terras raras possuem, abaixo da temperatura de Néel, um ordenamento magnético muito rico e variado.

Naturalmente temos pretensões que nosso modelo teórico, quando devidamente complementado, seja suficientemente geral em suas características básicas, de modo a nos permitir estudar também algumas destas regiões de ordenamento magnético. No presente trabalho iremos nos limitar a uma extensão do modelo, a fim de estudar algumas características na região de ordenamento magnético do Er., nas vizinhanças da temperatura de Néel.

Nagamiya (1967) realizou um detalhado estudo teórico dos diversos tipos de ordenamento helical. Em seu tratamento, ele empregou a função de Brillouin,

$$B_J(x) = \frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{2J+1}{2J} x\right) - \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{x}{2J}\right) \quad (5.1)$$

sendo $x = \frac{g\mu_B JH}{kT}$ e usou também a aproximação do campo molecular, a

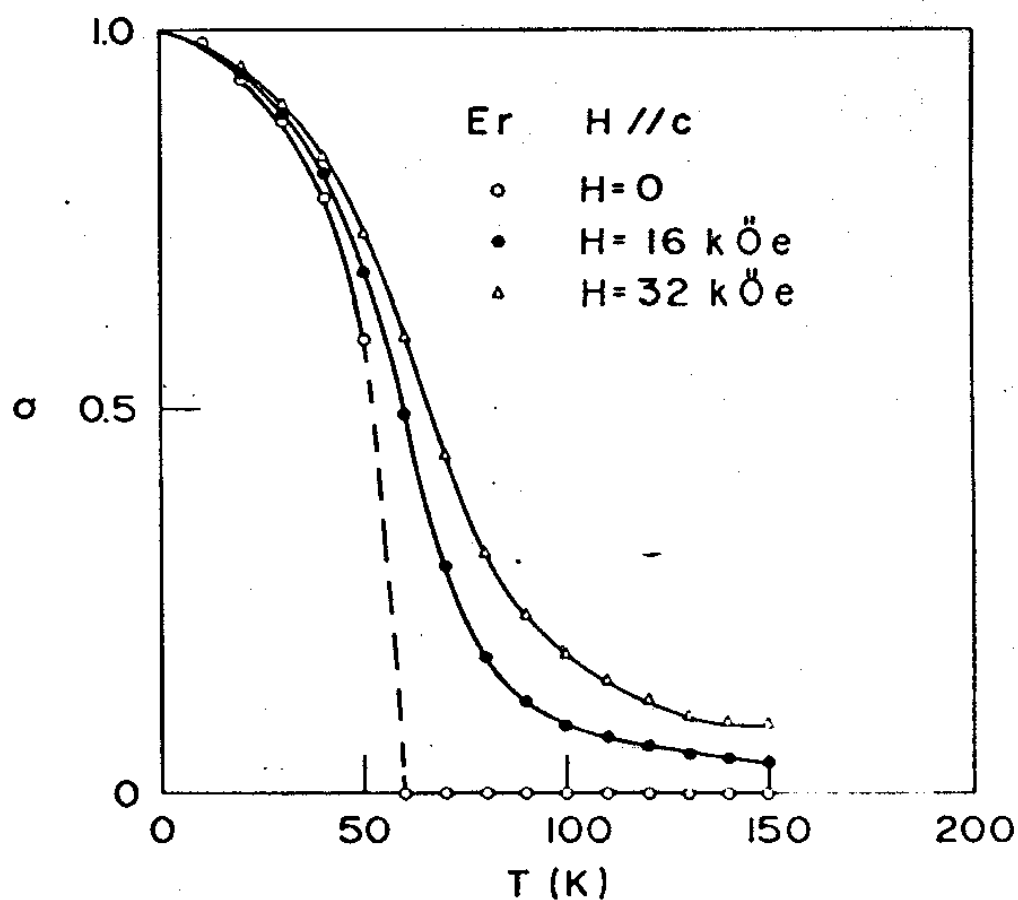


Fig.(5.1) Curvas de $\sigma(H) \times T$ para o Er., obtidas com nosso modelo teórico. Estes valores devem ser comparados com os da Fig.(5.2).

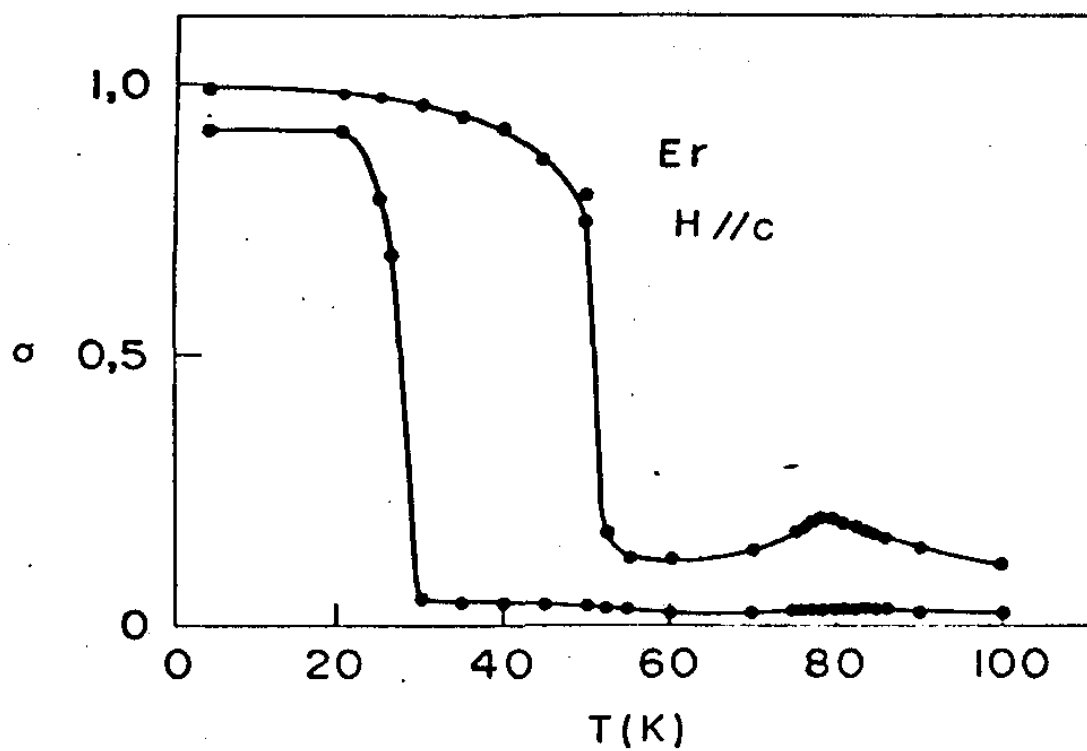


Fig.(5.2) Curvas experimentais de $\sigma(H) \times T$ para o Er. para $H = 3$ kOe e $H = 17$ kOe (Green et al (1961)).

fim de tratar o problema a temperaturas diferentes de zero. O campo efetivo por ele considerado não é suficientemente geral para descrever as propriedades magnetoelásticas das terras raras. Por este motivo, devemos generalizar parte do seu formalismo para que possamos adaptá-lo ao nosso interesse. Vamos considerar o efeito da energia de anisotropia sobre a configuração de spins. Estudaremos o caso de anisotropia uniaxial com um eixo de fácil magnetização.

Consideraremos aqui um sumário da primeira parte do Cap. III do citado estudo de Nagamiya. Suponhamos que o eixo de fácil orientação dos spins seja o eixo Z. Vamos considerar a anisotropia dada por sua expressão mais simples

$$\omega(J_z) = D \left\{ J_z^2 - \frac{1}{3} J(J+1) \right\} \quad (5.2)$$

O campo de troca (exchange) atuando no enésimo spin será dado pela expressão:

$$H_{ni} = 2 \sum_m J(R_{mn}) \langle J_{mi} \rangle, \quad i = x, y, z \quad (5.3)$$

onde omitimos o fator $-(g\mu_B)^{-1}$. Nesta expressão $J(R_{mn})$, são os coeficientes de troca (exchange) e $\langle A \rangle$ é a média estatística de A. Por outro lado, podemos escrever

$$J\sigma_{mi} = \langle J_{mi} \rangle \quad (5.4)$$

$i = x, y, z$

sendo σ_{mi} a componente i-ésima da magnetização reduzida do m-ésimo íon.

Por definição de média estatística temos

$$J\sigma_{mi} = \frac{\text{Tr}(J_{mi} e^{-\beta \epsilon_{mi}})}{\text{Tr}(e^{-\beta \epsilon_{mi}})} \quad (5.5),$$

sendo $\text{Tr}A$ o traço da matriz A e $\beta = \frac{1}{kT}$, onde k a constante de Boltzman. Com a aproximação do campo molecular podemos escrever:

$$\epsilon_{ni} = - \vec{H}_{ni} \cdot \vec{J}_i + \omega(J_z)$$

sendo $\vec{H}_{ni}$, como vimos, proporcional ao campo molecular. Deste modo a eq.(5.5) se escreve

$$J\sigma_{ni} = \frac{\text{Tr} \{ J_i \exp \beta (H_{nz} J_z + H_{nx} J_x + H_{ny} J_y - \omega(J_z)) \}}{\text{Tr} \{ \exp \beta (H_{nz} J_z + H_{nx} J_x + H_{ny} J_y - \omega(J_z)) \}} \quad (5.6)$$

Admitindo que o campo esteja apenas na direção do eixo z , podemos escrever ($H_{nx} = H_{ny} = 0$)

$$J\sigma_{nz} = \frac{\text{Tr} J_z e^{\beta (H_{nz} J_z - \omega(J_z))}}{\text{Tr} e^{\beta (H_{nz} J_z - \omega(J_z))}} \quad (5.7)$$

Admitindo ainda mais que o campo de troca H_{nz} seja pequeno, e expandindo as exponenciais, temos

$$J\sigma_{nz} = \frac{\beta H_{nz} \text{Tr}(J_z^2 e^{-\beta \omega}) + \frac{1}{2} \beta^3 H_{nz}^3 \text{Tr}(J_z^4 e^{-\beta \omega}) + \dots}{\text{Tr} e^{-\beta \omega} + \frac{1}{2} \beta^2 H_{nz}^2 \text{Tr}(J_z^2 e^{-\beta \omega}) + \dots} \quad (5.8)$$

Considerando apenas os termos lineares em H_{nz} , obtemos:

$$J\sigma_{nz} = \frac{\beta H_{nz} \text{Tr}(J_z^2 e^{-\beta \omega})}{\text{Tr}(e^{-\beta \omega})} \quad (5.9)$$

Usando as eqs. (5.3 e 4) na eq. (5.9) encontramos

$$\sigma_{nz} = 2\beta \frac{\sum J(R_{mn}) \sigma_{nz} \text{Tr}(J_z^2 e^{-\beta\omega})}{\text{Tr}(e^{-\beta\omega})} \quad (5.10)$$

Vamos agora supor que esta equação admita

$$\sigma_{nz} = \sigma_z \cos(\vec{q} \cdot \vec{R}_n + \alpha) \quad (5.11)$$

como solução. Utilizando a transformação de Fourier:

$$J(\vec{q}) = \sum_m J(\vec{R}_m) e^{-i\vec{q} \cdot \vec{R}_m}$$

e usando o fato de ser $R_m = R_{mn} + R_n$, podemos escrever a eq. (5.10) sob a forma

$$1 = 2\beta \frac{J(\vec{q}) \text{Tr}(J_z^2 e^{-\beta\omega})}{\text{Tr}(e^{-\beta\omega})} \quad (5.12)$$

Por meio desta equação, podemos determinar a temperatura de Néel para a componente z dos spins. A maior temperatura de Néel é obtida quando se maximiza $J(\vec{q})$. Seja $\vec{Q}$ o valor de $\vec{q}$ que satisfaz a esta condição. Temos então:

$$kT_N = 2 J(\vec{Q}) \frac{\text{Tr}(J_z^2 e^{-\frac{\omega}{kT_N}})}{\text{Tr}(e^{-\frac{\omega}{kT_N}})} \quad (5.13)$$

Abaixo da temperatura de Néel somente a componente z pode oscilar para outra temperatura crítica, porque pode-se mostrar

que as temperaturas de Néel, calculadas para as componentes x e y são sempre inferiores ao valor dado em (5.13).

Imediatamente abaixo da temperatura de Néel, podemos admitir as soluções oscilantes:

$$\sigma_{nz} = \sigma_z \cos(\vec{Q} \cdot \vec{R}_n + \alpha) \quad (5.14)$$

$$H_{nz} = J(\vec{Q}) J \sigma_z \cos(\vec{Q} \cdot \vec{R}_n + \alpha)$$

Na realidade deveríamos incluir termos de mais alta ordem, em σ_{nz} e H_{nz} , tendo em vista a presença de H_{nz}^3 e de termos de mais alta ordem na eq.(5.8). Desprezando termos de ordem superior a H_{nz}^3 na eq.(5.8) e usando (5.14) nesta, podemos escrever:

$$J \sigma_{nz} = \beta H_{nz} \varphi_1(T) - \frac{1}{6} \beta^3 H_{nz}^3 \varphi_3(T) \quad (5.15)$$

sendo

$$\varphi_1(T) = \frac{\text{Tr}(J_z^2 e^{-\beta \omega})}{\text{Tr}(e^{-\beta \omega})} \quad (5.16)$$

$$\varphi_3(T) = 3 \frac{(\text{Tr} J_z^2 e^{-\beta \omega})^2}{(\text{Tr} e^{-\beta \omega})^2} - \frac{\text{Tr}(J_z^4 e^{-\beta \omega})}{\text{Tr}(e^{-\beta \omega})} \quad (5.17)$$

Desta forma podemos obter

$$\sigma_z^2 = \frac{2}{(J J(Q))^2} \left\{ \frac{(kT)^3}{\varphi_3(T)} \frac{d}{dT} \left(-\frac{\varphi_1(T)}{kT} \right) \right\}_{T=T_N} (T_N - T) \quad (5.18)$$

mostrando que σ_z varia com $\sqrt{T_N - T}$, como é de se esperar numa teoria onde é usada a hipótese do campo molecular.

Procederemos agora com algumas modificações dos resultados anteriores, no sentido de generaliza-los, a fim de que possamos, não só incluir uma energia de anisotropia mais geral, como

também adaptar estes resultados ao nosso programa de computador.

Para energia de anisotropia, vamos usar a expressão

$$\omega(J) = P_2^0 Q_2^0(\vec{J}) + P_4^0 Q_4^0(\vec{J}) + P_6^0 Q_6^0(\vec{J}) \quad (5.19)$$

O valor de $J(Q)$ é determinado através da eq.(5.13), já que entramos com o valor conhecido da temperatura de Néel. Das terras raras que estamos estudando, a única que apresente a direção de fácil magnetização na direção do eixo c é o Érbio. Por este motivo, as modificações que efetuamos são adequadas apenas para este elemento.

σ_z em (5.18) representa a amplitude de oscilação da magnetização reduzida em cada plano cristalográfico, paralela ao eixo c . Naturalmente não estamos interessados na contribuição correspondente a um único valor de σ_z . Estamos interessados nas contribuições que se obtêm quando se introduz valores entre $+\sigma_z$ e $-\sigma_z$ para cada temperatura e faz-se a média destes resultados pelo número de valores em que foi dividido o intervalo (σ_z — $-\sigma_z$). A maneira de proceder para obter esta média é a seguinte: Após calcular o valor de σ_z para a temperatura mais afastada de $T_H(\sigma_z(T_H)=0)$, subdivide-se o intervalo $-\sigma_z$ — σ_z em um certo número de partes. Depois disto, faz-se a média de cada uma das derivadas segundas. Este valor médio é que vai entrar no cálculo das contribuições magnéticas às constantes elásticas.

5.3 Comparação com os Resultados Experimentais

Conforme se pode verificar observando as Figs. (1.9 a 20), o comportamento das constantes elásticas das terras raras de um modo geral, é por vezes profundamente alterado quando se passa por uma transição de fase de ordenamento magnético. Nos propusemos explicar teoricamente, uma parte da curva experimental da constante elástica c_{33} do Er, versus temperatura, Fig. (1, 19), da região de temperatura onde este metal é paramagnético até a temperatura de 66K, onde ele possui um ordenamento a partir de 86K. É interessante salientar aqui que esta é a primeira tentativa teórica que se faz para tratar o comportamento das constantes elásticas próximo da região de ordenamento magnético mesmo a campo magnético nulo. A concordância de nossos resultados com a curva experimental é muito boa, como se pode verificar, observando a Fig.(5.3).

Usamos os seguintes valores para os coeficientes de anisotropia: $P_2^0 = -3,12 \cdot 10^{-1}$, $P_4^0 = 2,734 \cdot 10^{-4}$, $P_6^0 = 7,572 \cdot 10^{-7}$, $P_6^6 = +1,7 \cdot 10^{-6}$ e para os coeficientes de magnetoestricção, consideramos inicialmente, os valores: $B_1^\alpha = 2,4$, $B_2^\alpha = 2,4$, $B^\gamma = -6,7$, $B^E = 7,0$, $G_1^{\alpha,0} = 0$, $G_1^{\alpha,2} = 0$, $G_2^{\alpha,0} = 0$ e $G_2^{\alpha,2} = 0$ (todos em unidades K/ion). O gráfico de c_{33} versus temperatura, para valores desta nas vizinhanças (à esquerda) de T_H , está representado na Fig.(5.3). Obtêm-se resultados bem mais concordantes com os valores experimentais, quando se variam convenientemente os valores dos coeficientes de magnetoestricção $G_i^{\alpha,j}$. Por exemplo, com todos os demais coeficientes iguais aos anteriormente citados e pondo $G_1^{\alpha,0} = -5,0$ e $G_1^{\alpha,2} = -3,5$, obtêm-se uma melhor concordância com os resultados experimentais, como se pode ver também na Fig.(5.3).

Conseguimos uma boa concordância com a curva experimental considerando uma conveniente combinação linear de de-

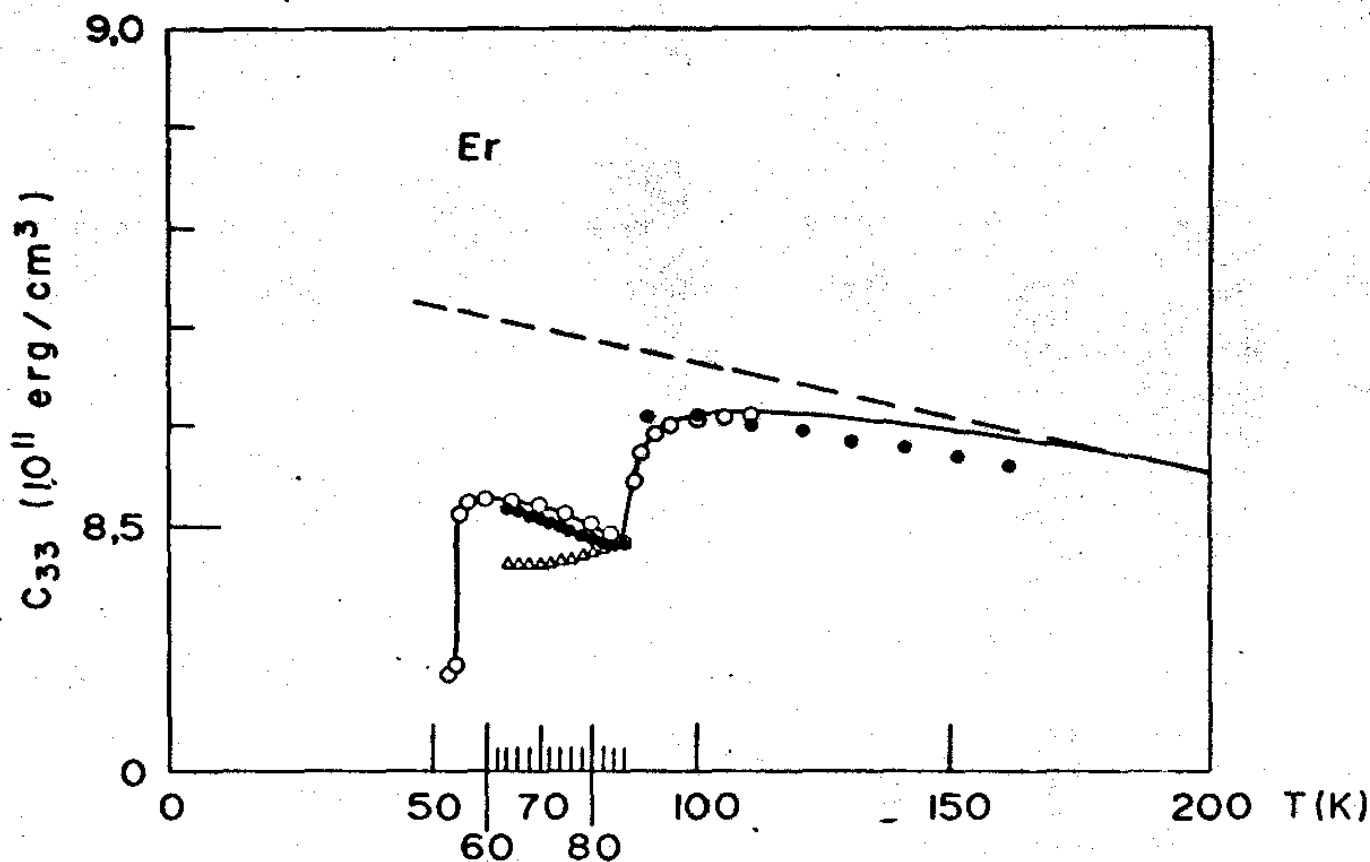


FIG.(5.3) Comparação de c_{33} nas vizinhanças de T_N com os resultados experimentais Hubbel et al. Δ curva obtida com todos $G_i^{\alpha,j} = 0$.

derivadas segundas da energia interna do sistema, com relação às diversas deformações eq.(3.54). Conforme observado no capítulo 3, o Prof. Donoho apontou que este tipo de derivadas não é de todo adequada para o cálculo das contribuições magnéticas às constantes elásticas. Deve-se-ia considerar a correspondente combinação linear de derivadas segundas de outros potenciais - termodinâmicos. Segundo o Prof. Donoho, talvez, o potencial mais conveniente fosse a energia livre. Usando uma modificação do programa de computador, feita pelo Dr. B.H. Kale*, obtive resultados que de nenhuma maneira conseguem explicar a parte da curva experimental, Fig.(5.3), mesmo variando os coeficientes de magnetoestrição $G_i^{\alpha,j}$ num intervalo muito grande.

5.4 Conclusões Finais

Neste dois últimos capítulos vimos algumas conclusões extraídas do nosso modelo teórico, descrito no capítulo 3, que estão em perfeita concordância com os resultados experimentais. Inicialmente retomemos o caso da mudança de fase magnética do Dy com campos magnéticos externos, a baixas temperaturas. Já mostramos no capítulo 4 que o valor teórico do campo externo, para esta mudança de fase, está em perfeita concordância com o valor experimental obtido por Rhyne (1968), ou Liebermann e Graham (1977). O nosso procedimento para calcular o valor do campo magnético crítico consiste em encontrar a energia livre do sistema como função do campo magnético externo. Na hamiltoniana de ordem zero, eq.(3.23), estão incluídos os termos de energia de troca (isotrópico e anisotrópico), termo de Zeeman, de campo cristalino e termos de magnetoestrição. Alterando-se o campo magnético externo, novos valores de E_0^T são obtidos e introduzidos na hamiltoniana de ordem zero, através dos termos

*Meus agradecimentos por me ter permitido o uso deste programa de computador.

em $\bar{A}$, $\bar{P}$ e $\bar{Q}$, (eq.(3.22)). Isto faz com que o sistema, de certa forma simule um cristal real com as modificações do valor da magnetoestrição devidas à variação do campo magnético externo. Por este motivo, acreditamos que as forças responsáveis pela produção desta mudança de fase sejam de natureza magnetoestrictiva.

No caso do comportamento da constante elástica - c_{33} do Er, na região de ordenamento magnético, próximo da temperatura de Néel, calculamos as contribuições magnéticas a esta - constante elástica, usando uma combinação linear de derivadas segundas da energia interna com respeito às deformações. Como pode mos verificar pela Fig.(5.3) nossos resultados estão de pleno acordo com os resultados experimentais.

Poderíamos imaginar outras extensões do exaustivo tratamento de Nagamiya (1967) para outras terras raras, para diversos valores da temperatura na região de ordenamento magnéti co destes metais.

EPILOGO

Qual è 'l geometra che tutto s'affige
 per misurar lo cerchio, e non ritrova,
 pensando, quel principio ond'elli indige,
 tal era io aquella vista nova:
 veder volea come si convenne
 l'imgo al cerchio e come vi s'indova;
 ma non eran da ciò le proprie penne:
 se non che la mia mente fu percossa
 da un fulgore in che sua voglia venne.
 A l'alta fantasia qui mancò possa;
 ma già volgeva il mio disio e il velle,
 sì come rota ch'igualmente è mossa,
 l'amor che move il sole e l'altre stelle.

REFERENCIAS

- Abramowitz, M. e Stegun, I.A. (1965) Handbook of Mathematical Functions.
- Aleopard, R.; Boutron, P. e Bloch, N. (1969) J. Phys. Chem. Solids 30 2277.
- Alstad, J.K. e Legvold, S. (1964) J. Appl. Phys. 35 1752.
- Becker, R., Döring, W. (1939) Ferromagnetismus Verlag Julius Springer Berlin.
- Behrent, D.R., Legvold, S. e Spedding, F.H. (1958) Phys. Rev. 109 1544.
- Bradley, C.J. e Cracknell, A.P. (1972) The "athematical Theory of Symmetry in Solids. Oxford Clarendon Press.
- Brown, W.F. Jr. (1965) Jour. Appl. Phys. 36 994.
- Buckmaster, H.A. (1962) Can. J. Phys. 40 1670.
- Cable, J.W., Wollan, E.O., Koehler, W.C. e Wilkinson, M.K. (1961) J. Appl. Phys. 32 498.
- Cable, J.W. e Wollan, E.O. (1968) Phys. Rev. 165 733.
- Callen, E.R. e Callen, H.B. (1960) J. Phys. Chem. Solids 16 310
- Callen, E.R. e Callen, H.B. (1963) Phys. Rev. 129 578.
- Callen, E.R.; Clark, A.E.; Desavane, B.; Coleman, M. e Callen, H.B. (1963) Phys. Rev. 130 1735.
- Callen, E.R. e Callen, H.B. (1965) Phys. Rev. 139 A455.
- Callen, E.R. e Callen, H.B. (1966) J. Phys. Chem. Solids 27 1271.
- Callen, H.B. e Shtrikman, S. (1965) Sol. State Comm. 3, 5.
- Corner, W.D.; Roe, W.C. e Taylor, K.N.R. (1962) Proc. Phys. Soc. 80 921.
- Craik, D.J., Tebble, R.S. (1969) Magnetic Materials. John Wiley & Sons.

Dohm, V. e Fulde, P. (1975) Z. Physik B21 369.

Donoho, P.L. (1975) Dynamic Magnetoelastic Properties of Rare Earth. Material não publicado.

Eastman, D.E. (1966) Phys. Rev. 148 530.

Elliot, R.J. (1972) em Magnetic Properties of Rare Earth Metals. Plenum Press N.Y. pg.10.

Féron, J.L.; Hug, G. e Pauthenet, R. (1970). Les Elements des Terres Rares II, 17 Colloques Inter. du C.R.N.S. nº 180.

Freyne, F. (1972) Phys. Rev. B5 1327.

Goodings, D.A. (1977) Zeit.fur Phys. B26 37.

Green, R.W.; Legvold, S. e Spedding, F.H. (1961) Phys. Rev. 122 827.

Hegland, D.F.; Legvold, S. e Spedding, F.H. (1963) Phys. Rev. 131 158.

Houmann, J.G.; Jensen, J. e Touborg, P. (1975) Phys. Rev. B12 332.

Hubbell, W.C.; Salama, K.; Melcher, C.L. e Donoho, P.L. (1973) A.I.P. Conf. Proc. 18 1263.

Hubbell, W.C.; Donoho, P.L. e Brotzen, F.R. Não publicado.

Huntington, H.B. (1958) Sol. State Physics, 7 213.

Jackson, J.D. (1962) Classical Electrodynamics New York: John Wiley & Sons.

Jensen, J.; Houmann, J.G. e Moller, H.B. (1975a) Phys. Rev. B12 303.

Jensen, J. e Houmann, J.G. (1975b) Phys. Rev. B12 320.

- Kale, B.M. (1974) Tese de Mestrado: Magnetoelastic Coupling in Paramagnetic Dysprosium. Rice University.
- Kale, B.M. (1976) Tese de Doutorado: Magnetoelastic Contributions to the Elastic Constants of Dysprosium. Rice University.
- Kaplan, T.A. e Lyons, D.H. (1963) Phys. Rev. 129 2072.
- Kasuya, T. (1966) Magnetism. Editores Rado, G.T. e Suhl, H. Academic Press N.Y. Vol. IIB.
- Keffer, F. (1955) Phys. Rev. 100 1692.
- Kittel, C. (1971) Introduction to Solid State Physics. John Wiley & Sons Inc. N.Y. 4ª Edição.
- Landau, L.D. e Lifshitz, E.M. (1959) Statistical Physics - Pergamon Press (London).
- Legvold, S., Alstad, J. e Rhyne, J. (1963) Phys. Rev. Lett. 10 509
- Liebermann, H.H. e Graham, C.D. Jr. (1977) AIP Conf. Proc. 29 598.
- Lindgard Per-Anker (1976) Phys. Rev. Lett. 36 385.
- Long, M. Jr.; Wazzan, A.R. e Stern, V.R. (1969) Phys. Rev. 178 775.
- Mason, W.P. (1951) Phys. Rev. 82 715.
- Mason, W.P. (1954) Phys. Rev. 96 302.
- Melcher, R.L. (1970) Phys. Rev. Lett. 25 1201.
- Melcher, R.L. (1972) Phys. Rev. Lett. 28 165.
- Nagamiya, T. (1967) Solid State Physics 20 305.
- Nickolow, R.M.; Wakabayashi, N.; Wilkinson, M.K. e Reed, R.E. (1971) Phys. Rev. Lett. 27 334.
- Nigh, H.E.; Legvold, S. e Spedding, F.H. (1963) Phys. Rev. 132 1092.

- Ramji, R.R. (1975) Acta Cryst. A31 267.
- Rhyne, J.J. (1973) Magnetic Properties of Rare Earth Metals:
Editor: Elliot; R.J. Plenum Press N.Y..
- Rhyne, J.J.; Foner, S.; McNiff, E.J. e Doclo, R. (1968)
J. Appl. Phys. 39 892.
- Rhyne, J.J. e Legvold, S. (1965) Phys. Rev. 138 A507.
- Rodríguez, G.P.; Meyer, H. e Jones, R.V. (1960) J. Appl. Phys.
31 3765.
- Rose, M.E. (1957) Elementary Theory of Angular Momentum.
John Wiley & Sons Inc. N.Y.
- Rosen, M. e Klimker, H. (1970) Phys. Rev. B1 3748.
- Ruderman, H.A.; Kittel, C. (1954) Phys. Rev. 99 99.
- Salama, K. Brotzen, F.P. e Donoho, P.L. (1972) J. Appl. Phys. 43
3254.
- Salama, K., Brotzen, F.P. e Donoho, P.L. (1973) J. Appl. Phys.
44 180.
- Southern, B.W. e Goodings, D.A. (1973) Phys. Rev. B7 534.
- Specht, F. (1967) Phys. Rev. 162 389.
- Stevens, K.W.H. (1952) Proc. Phys. Soc. A65 209.
- Tiersten, H.F. (1964) J. Math. Phys. 5 1298.
- Torikachivili, M. (1977) Valores usados em sua tese de doutoramento, que se acha em preparação.
- Touborg, P. e Hog, J. (1975) Phys. Rev. B11 2660.
- Toupin, R.A. (1956) J. Ratl. Mach. Anal 5 849.
- Van Vleck, J.H. (1959) J. Phys. Radium 20 128.

Watanabe, H. (1966) Operator Methods in Ligand-Field. Prentice Hall, Englewood Cliffs.

Wolf, W.P. (1957) Phys. Rev. 108 1152.

Yosida, K. (1957) Phys. Rev. 106 893.

APÊNDICE A

Neste apêndice apresentamos uma tabela que nos mostra o isomorfismo que existe entre os harmônicos esféricos, as componentes das deformações elásticas, os operadores de spin a um íon e os operadores de spin a dois íons.

Na Eq.(A.1) apresentamos a relação entre as deformações de simetria e_i^γ e as deformações cartesianas e_{ij} . Na eq.(A.2) mostramos as relações entre constantes elásticas de simetria e as constantes elásticas cartesianas.

$$e_1^\alpha = e_{xx} + e_{yy} + e_{zz}$$

$$e_2^\alpha = \frac{\sqrt{3}}{2}(e_{zz} - \frac{1}{3}e_1^\alpha)$$

$$e_1^\gamma = \frac{1}{2}(e_{xx} - e_{yy})$$

$$e_2^\gamma = e_{xy} ; e_1^\epsilon = e_{yz} , e_2^\epsilon = e_{xz}$$

(A. 1)

$$C_{11}^\alpha = \frac{1}{9}(2C_{11} + 2C_{12} + 4C_{13} + C_{33})$$

$$C_{12}^\alpha = \frac{2}{3\sqrt{3}}(-C_{11} - C_{12} + C_{13} + C_{33})$$

$$C_{22}^\alpha = \frac{2}{3}(C_{11} + C_{12} - 4C_{13} + 2C_{33})$$

(A. 2)

$$C_1^\gamma = 2(C_{11} - C_{12}) ; C_1^\epsilon = 4C_{44}$$

TABELA 1

Polinômios Clássicos Harmônicos Esféricos	Funções de Deformação	Operadores Tenso- riais a um íon	Operadores Tenso- riais a dois íons
$\sqrt{4\pi} Y_0^0 = 1$	$e_1^\alpha = e_{xx} + e_{yy} + e_{zz}$	$\sqrt{2S+1} Y_0^0 = 1$	$\vec{S}_f \cdot \vec{S}_g$
$\frac{\sqrt{3}}{2}(z^2 - \frac{1}{3}) = c Y_2^0$	$\frac{\sqrt{3}}{2}(e_{zz} - \frac{1}{3} e_1^\alpha)$	$\frac{\sqrt{3}}{2}(S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1)) = \frac{1}{\sqrt{2}n_2} Y_2^0$	$\frac{\sqrt{3}}{2}(S_f^z S_g^z - \frac{1}{3} \vec{S}_f \cdot \vec{S}_g)$
$\frac{1}{2}(x^2 - y^2) = \frac{c}{\sqrt{2}}(Y_2^2 + Y_2^{-2})$	$\frac{1}{2}(e_{xx} - e_{yy})$	$\frac{1}{2}(S_x^2 - S_y^2) = \frac{1}{\sqrt{2}n_2}(Y_2^2 + Y_2^{-2})$	$\frac{1}{2}(S_f^x S_g^x + S_f^y S_g^y)$
$xy = -\frac{ic}{\sqrt{2}}(Y_2^2 - Y_2^{-2})$	e_{xy}	$\frac{1}{2}(S_x S_y + S_y S_x) = -\frac{i}{2n_2}(Y_2^2 - Y_2^{-2})$	$\frac{1}{2}(S_f^x S_g^y + S_f^y S_g^x)$
$yz = \frac{ic}{\sqrt{2}}(Y_2^1 + Y_2^{-1})$	e_{yz}	$\frac{1}{2}(S_y S_z + S_z S_y) = \frac{i}{2n_2}(Y_2^1 + Y_2^{-1})$	$\frac{1}{2}(S_f^y S_g^z + S_f^z S_g^y)$
$xz = -\frac{c}{\sqrt{2}}(Y_2^1 - Y_2^{-1})$	e_{xz}	$\frac{1}{2}(S_x S_z + S_z S_x) = -\frac{i}{2n_2}(Y_2^1 - Y_2^{-1})$	$\frac{1}{2}(S_f^x S_g^z + S_f^z S_g^x)$

APÊNDICE B

Expansão do Potencial Cristalino com Simetria Hexagonal

Admitindo um íon fixo no ponto de coordenadas (r, θ, φ) , o potencial eletrostático devido dos outros íons nas posições $(r_i, \theta_i, \varphi_i)$ é:

$$V(r, \theta, \varphi) = \sum_i \frac{e_i}{|\vec{r}_i - \vec{r}|} \quad (\text{B.1})$$

Expandindo $\frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}|}$ em harmônicos esféricos (Jackson (1962)) temos:

$$V(r, \theta, \varphi) = 4\pi \sum_i \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m=-\ell}^{\ell} \frac{1}{2\ell+1} \frac{r_i^{\ell}}{r^{\ell+1}} Y_{\ell}^{m*}(\theta_i, \varphi_i) Y_{\ell}^m(\theta, \varphi) \quad (\text{B.2})$$

$r_>$ é o maior valor de $|\vec{r}|$ e $|\vec{r}_i|$, enquanto $r_<$ é o menor destes valores.

Naturalmente, devemos efetuar aproximações na eq.(B.2).

Inicialmente vamos escrevê-la sob a forma

$$V(r, \theta, \varphi) = \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m=-\ell}^{\ell} A_{\ell}^m Y_{\ell}^m(\theta, \varphi) \quad (\text{B.3})$$

sendo

$$A_{\ell}^m = \frac{4\pi}{2\ell+1} \frac{r_i^{\ell}}{r^{\ell+1}} \sum_i e_i Y_{\ell}^{m*}(\theta_i, \varphi_i) \quad (\text{B.4})$$

Se pudermos determinar os parâmetros do campo cristalino A_{ℓ}^m por meio da experiência, teremos obtido uma imensa simplificação de cálculo. As simplificações tornam-se mais evidentes, quando, usando certas regras de seleção, pudermos mostrar que apenas uns poucos termos na eq.(B.3) são diferentes de zero. Estes termos

serão chamados de campo cristalino efetivo.

O termo de ordem mais baixa em λ e m , isto é A_0^0 , geralmente é feito igual a zero, pois ele representa apenas um deslocamento na origem da energia.

Os íons de terras raras possuem a simetria pontual do grupo hexagonal D_6 . Os elétrons da camada 4f não cheia, tem $L=3$, portanto λ , pelas regras de Hund pode no máximo ser igual a 6 e m em princípio pode assumir 13 valores.

Vamos mostrar agora que λ deve ser par. Consideremos o elemento de matriz $\langle \alpha | V(r, \theta, \varphi) | \beta \rangle$. Este elemento de matriz é uma quantidade escalar e portanto deve ser invariante com a escolha do sistema de coordenadas. Em particular, deve ser invariante por uma inversão. Dado que $|\alpha\rangle$ e $|\beta\rangle$ tem a mesma paridade, segue-se que $V(r, \theta, \varphi)$ deve ser de paridade par sob inversão de coordenadas. Isto implica que λ deve ser par. $V(r, \theta, \varphi)$ deve ser também invariante com relação às operações do grupo a que pertence a rede em estudo. Para simetria hexagonal, que é o caso que nos interessa, somente A_2^0 , A_4^0 , A_6^0 e A_6^6 são diferentes de zero. Elliot (1972).

Podemos assim escrever

$$V(r, \theta, \varphi) = A_2^0 Y_2^0 + A_4^0 Y_4^0 + A_6^0 Y_6^0 + \frac{1}{2} A_6^6 (Y_6^6 + Y_6^{-6}) \quad (B.5)$$

Se quisermos calcular a energia de anisotropia, poderemos proceder encontrando inicialmente o valor esperado da hamiltoniana. Devemos assim conhecer a função de onda total. A parte radial desta função de onda pode ser calculada numericamente. Calculando as autofunções da representação $|LSJM_j\rangle$ em termo das funções de onda de um único elétron, nos daria a parte angular da função de onda total. Realizar um cálculo semelhante, para elétrons na camada 4f, é um trabalho muito grande, Kasuya (1966). Felizmente exis

te uma outra maneira muitíssimo menos trabalhosa. Esta maneira foi sugerida por Steavens (1952).

O teorema de Wigner-Eckart (Rose (1957)) relaciona os elementos de matriz de $Y_{\ell}^m(\theta, \varphi)$ com os elementos de matriz de operadores tensoriais irredutíveis. Isto é, podemos escrever:

$$\langle j, m | Y_{\ell}^m(\theta, \varphi) | j', m' \rangle \propto \langle j | T_{\ell} | j' \rangle \quad (B.6)$$

O fator de proporcionalidade é um determinado coeficiente de Clebsch-Gordon. $\langle j | T_{\ell} | j' \rangle$ é chamado elemento de matriz reduzido do conjunto de operadores tensoriais T_{ℓ}^m . Segundo a definição de operador tensorial dada por Racah, este deve obedecer às seguintes regras de comutação:

$$[J_{\pm}, T_{\ell}^m] = \sqrt{(\ell \mp m)(\ell \pm m + 1)} T_{\ell}^{m \pm 1} \quad (B.7)$$

$$[J_z, T_{\ell}^m] = m T_{\ell}^m$$

sendo $J_{\pm} = J_x \pm i J_y$.

O teorema de Wigner-Eckart nos mostra que podemos relacionar os elementos de matriz dos harmônicos esféricos com os elementos de matriz reduzidos, de sorte que obtemos assim uma completa independência de m e m' .

Os operadores tensoriais irredutíveis, são polinômios nas componentes do operador momento angular total. Seus elementos de matriz são de fácil obtenção.

APÊNDICE C

Operadores Tensoriais Hermitianos

Neste apêndice daremos a definição dos operadores tensoriais em função do operador momento angular e suas componentes.

Desde o seu aparecimento na literatura, Stevens (1952), muitas tem sido as definições adotadas dos operadores tensoriais irreduzíveis. Muitas destas definições diferem apenas em alguns fatores constantes. Uma das definições mais usadas tem sido a adotada por Buckmaster (1962), cuja notação é $\bar{O}_l^m$. Como em nosso trabalho adotamos uma definição levemente diferente da adotada por Buckmaster, usaremos a notação Q_l^m , para realçar esta diferença. Seguimos Watanabe (1966) na definição destes operadores. A vantagem desta definição reside no fato de que para um dado momento angular total J , todos os operadores de ordem l podem ser formados a partir da definição de Q_l^l e uma relação de recorrência. Como dissemos anteriormente estes operadores podem ser calculados numericamente por meio de multiplicação de matrizes.

Os operadores tensoriais irreduzíveis de ordem l se transformam sob rotação como os $(2l + 1)$ harmônicos esféricos (Ver Rose (1957)). Por este motivo escolhemos os rótulos $l (> 0)$ e $m (-l \leq m \leq l)$ para caracterizar estes operadores. Para um dado valor de l , $Q_l^l(\vec{J})$ é definido por meio da relação:

$$Q_l^l(\vec{J}) = (-1)^l (J_+)^{-l}$$

sendo $J_{\pm} = J_x \pm iJ_y$. Os outros operadores tensoriais de ordem l podem ser calculados por meio da fórmula de recorrência

$$Q_l^{m-1}(\vec{J}) = \sqrt{l(l+1) - m(m-1)} [J_-, Q_l^m(\vec{J})] \quad (C.1)$$

Os operadores tensoriais de segunda ordem são 5, isto é

$$\begin{aligned} Q_2^0(\vec{J}) &= \sqrt{\frac{2}{3}} (3 J_z^2 - J(J+1)) \\ Q_2^1(\vec{J}) &= -J_+(2J_z+1) \quad , \quad Q_2^{-1}(\vec{J}) = J_-(2J_z-1) \quad (C.2) \\ Q_2^2(\vec{J}) &= J_+^2 \quad , \quad Q_2^{-2}(\vec{J}) = J_-^2 \end{aligned}$$

Exceto para o operador com $m=0$, estes operadores não são hermitianos. Por este motivo devemos formar combinações lineares destes operadores de modo a obter operadores hermitianos como são usados na hamiltoniana. Estes operadores tensoriais hermitianos são definidos como segue

$$\begin{aligned} Q_{\ell m}^+(\vec{J}) &= \frac{1}{2} \{ (-1)^m Q_{\ell}^m(\vec{J}) + Q_{\ell}^{-m}(\vec{J}) \} \\ Q_{\ell m}^-(\vec{J}) &= \frac{1}{2i} \{ (-1)^m Q_{\ell}^m(\vec{J}) - Q_{\ell}^{-m}(\vec{J}) \} \end{aligned} \quad (C.3)$$

Portanto os operadores tensoriais hermitianos de segunda ordem, além de Q_2^0 já definido na eq.(C.2), são:

$$\begin{aligned} Q_{21}^+(\vec{J}) &= J_x J_z + J_z J_x \quad , \quad Q_{21}^-(\vec{J}) = J_y J_z + J_z J_y \\ Q_{22}^+(\vec{J}) &= J_x^2 - J_y^2 \quad , \quad Q_{22}^-(\vec{J}) = J_x J_y + J_y J_x \end{aligned} \quad (C.4)$$

Os outros operadores tensoriais hermitianos que aparecem na hamiltoniana do nosso sistema são

$$\begin{aligned} Q_4^0(\vec{J}) &= \sqrt{\frac{2}{35}} [35 J_z^4 - 3 J(J+1) J_z^2 + 25 J_z^2 + 3 J^2(J+1)^2 - 6 J(J+1)] \\ Q_4^6(\vec{J}) &= \sqrt{\frac{1}{231}} [231 J_z^6 - 315 J(J+1) J_z^4 + 735 J_z^4 + 105 J^2(J+1)^2 J_z^2 \\ &\quad - 525 J(J+1) J_z^2 + 294 J_z^2 - 5 J^3(J+1)^3 + 40 J^2(J+1)^2 \\ &\quad - 60 J(J+1)] \end{aligned}$$

$$Q_{40}^+(\vec{J}) = \frac{1}{2} (J_+^6 + J_-^6) \quad (C.5)$$

APÊNDICE D

Neste apêndice apresentamos uma cópia dos programas e sub-rotinas usadas em nosso trabalho, com o intuito apenas de facilitar nossas referências.

MAIN PROGRAM FOR ELASTIC CONSTANT CALCULATION

```

IMPLICIT REAL*8(A-H,J,O-Z)
COMMON/MISBLK/T,J,N,N1,N2,N6/JBLK/JZ(17),J2(17),J4(17),J6(17),
1JX(16),J21P(16),J22P(15),J66P(11)/GBLK/Q,GX,GZ/SHBLK/SX,SZ,HX,
1HZ,AX,AZ,U,F,Z/HOBLK/HO(17),H1(16),H2(15)/CHLK/C1A,C2A,CG,CE
1/HBLK/B1A,B2A,BG,BE/G2BLK/G1A0,G2A0,G1A2,G2A2,GG/PBLK/P2,P4,P6,
1P66/EBLK/EE(4)/FBLK/F1(5)/HMBLK/H(17,17)/DIABLK/E(17),EX(17),
1A(17,17)/CRBLK/DIV(153),ET(23,17)/SUMBLK/SC(5,4),SD(18,2),
1 SE(10,2)/DERBLK/DER(18,25)/IZBLK/IZ/DJBLK/DJ(16)
COMMON/SDCHLK/DC(5)
COMMON/ITBLK/TV,II,DT,NT/FIBLK/FI1,FI3,SIZ
COMMON/HDBLK/NDADO
COMMON/NXZBLK/NXZ
DIMENSION DO(18),FO(5),DC0(5),CD(5,25),EE0(4),EEP(4)
1,HP(25),SP(25),THP(25),CP(25),EP(4,25),DEP(18,25),DI(18)
1,D(18,25)
1,C11(18,25),C33(18,25),C12(18,25),C13(18,25),C14(18,25)
102 FORMAT(1H1)
CALL ERRSET(0)
TYPE 133
133 FORMAT(// ' WANT STANDARD VALUES? 1=YES, 2=NO')
ACCEPT 133,NDATA
139 FORMAT(1G)
TYPE 134
134 FORMAT(// ' WANT ORDERED PHASE??? 1=YES,2=NO')
ACCEPT 1340,NDADO
1340 FORMAT(1G)
IF(NDADO.EQ.1)TYPE 1355
1355 FORMAT(// ' GIVE # OF LAYERS!!!')
IF(NDADO.EQ.1) ACCEPT 1356,NI
1356 FORMAT (G)
IF(NDADO.EQ.1)TYPE 135
135 FORMAT(// ' THE LAST TEMPERATURE MUST BE TN!!!')
GO TO (901,902),NDATA
901 CALL STDER
G=Q/6.718735415D-2
GO TO 951
902 CALL PNT(1)
ACCEPT 103, J
103 FORMAT(1G)
104 FORMAT(// ' J = ',F5.1)
951 CALL JCALC
DO 111=1,4
11 EE(1)=0
GO TO (952,800),NDATA
800 CALL PNT (2)
ACCEPT 105, G,GX,GZ
105 FORMAT(3G)
Q=6.718735415D-2*G
106 FORMAT(// ' G-FACTOR = ',F10.5,' EXCHANGE CONSTANTS: GX = ',F10.5
1,' GZ = ',F10.5)
901 CALL PNT(3)
ACCEPT 107, P2,P4,P6,P66
107 FORMAT(4G)
952 DO 132I=1,N
DO 132K=1,N
132 H(I,K)=0
DO 131 I=1,N6
131 H(I,I+6)=P66*J66P(I)
GO TO (805,802),NDATA

```

```

108  FORMAT(/ ' CRYSTAL-FIELD: P2 = ',1PD12.5,' P4 = ',D12.5,' P6
1. = ',D12.5,' P66 = ',D12.5)
802  CALL PNT(4)
    ACCEPT 107, C1A,C2A,CG,CE
110  FORMAT(/ ' ELASTIC CONSTANTS: C1A = ',1PD12.5,' C2A = ',D12.5,'
1    CG = ',D12.5,' CE = ',D12.5)
803  CALL PNT(5)
    ACCEPT 107, B1A,B2A,BG,BE
112  FORMAT(/ ' ONE-ION ME CONSTANTS: B1A = ',1PD12.5,' B2A = ',D12.5,
1'   BG = ',D12.5,' BE = ',D12.5)
804  CALL PNT(6)
    ACCEPT 113, G1A0,G2A0,G1A2,G2A2,GG,GE
113  FORMAT(6G)
114  FORMAT(/ ' TWO-ION ME CONSTANTS: G1A0 = ',1PD12.5,' G2A0 = ',D12.5
1/23X,'G1A2 = ',D12.5,' G2A2 = ',D12.5,' GG = ',D12.5,' GE =
1',D12.5)
805  WRITE(6,102)
      WRITE(6,104)J
      WRITE(6,106)G,GX,GZ
      WRITE(6,108)P2,P4,P6,P66
      WRITE(6,110)C1A,C2A,CG,CE
      WRITE(6,112)B1A,B2A,BG,BE
      WRITE(6,114)G1A0,G2A0,G1A2,G2A2,GG,GE
      CALL PNT(7)
400  ACCEPT 201, T0,DT,NT,HQ,DH,NH,NXZ,NC,TL
201  FORMAT(9G)
      T=T0-DT
      DO 1001 IT=1,NT
      T=T+DT
      SX=1
      GO TO(401,402),NXZ
401  CONTINUE
      SZ=0
      HZ=0
      DHZ=0
      HX=HQ-DH
      DHX=DH
      WRITE(6,1401)T,HZ,TL
1401  FORMAT('1TEMP = ',F6.0,' HZ = ',F6.0,' MAGTOL = ',
1 1PD12.5/)
      WRITE(6,1901)
1901  FORMAT(' HX ',7X,'SIGMA',11X,'THETA',11X,'I 5/2',13X,'E1A',
1 13X,'E2A',13X,'E1G',13X,'E2E'/)
      GO TO 403
402  SX=0
      SZ=1
      HX=0
      DHX=0
      HZ=HQ-DH
      DHZ=DH
      WRITE(6,1402)T,HX,TL
1402  FORMAT('1TEMP = ',F6.0,' HX = ',F6.0,' MAGTOL = ',
1 1PD12.5/)
      WRITE(6,1902)
1902  FORMAT(' HZ ',7X,'SIGMA',11X,'THETA',11X,'I 5/2',13X,'E1A',
1 13X,'E2A',13X,'E1G',13X,'E2E'/)
403  DO 404 K=1,5
404  F0(K)=0
      DO 405 K=1,18
405  D0(K)=0

```

```

DO 601 K=1,4
  EE(K)=EE0(K)
601  EE0(K)=0
  DO 1000 K=1,NH
    IF(NDADO.EQ.1)CALL ANTIF(A,B,C,D)
    IF(NDADO.EQ.2)GO TO 1120
    DO 1121 IZ=1,NI
      AB=(NI-1)
      SIZ1=SI2-(2/AB)*(IZ-1)*SI2
      SZ=SI21
      TYPE 2000,SIZ1
2000  FORMAT('    SIZ=',G)
1120  HZ=HZ+DHZ
      HX=HX+DHX
      AX=Q*HX+GA*SX
      AZ=Q*HZ+GZ*SZ
      IF(NDADO.EQ.1)GO TO 2012
      CALL MAGSTR(TL,HXZ)
      GO TO 2013
2012  DO 1765 L=1,N
1765  H0(L)=P2*J2(L)+P4*J4(L)+P6*J6(L)
      DO 1767 I=1,16
1767  H(I,I)=H0(I)+AZ*J2(I)
      CALL SIGMA
2013  CALL ENCOR(NXZ)
      CALL SUMCAL
      CALL DERCAE
      IF(NDADO.EQ.2)GO TO 1122
C      WRITE(6,1910)
      WRITE(6,1304) HP(IZ),(DER(IZ,M),M=1,9)
C      WRITE(6,1920)
C      WRITE(6,1304) HP(IZ),(DER(IZ,M),M=10,16)
1121  CONTINUE
      DO 1222 L=1,18
        DI(L)=0
1222  DJ(L)=0
        DO 1223 M=1,18
          DO 1123 L=1,NI
            DI(M)=DI(M)+DER(L,M)
1123  CONTINUE
1223  CONTINUE
        DO 1125 L=1,18
          DJ(L)=DI(L)/NI
1125  GO TO 1127
1122  DO 1126 L=1,18
          IF(NDADO.EQ.2)DJ(L)=DER(IZ,L)
1126  CONTINUE
1127  DO 406 L=1,5
          F1(L)=F1(L)-F0(L)
          IF(K.EQ.1)F0(L)=F1(L)
406  CONTINUE
          DO 407 L=1,18
            DJ(L)=DJ(L)-DO(L)
            IF(K.EQ.1)DO(L)=DJ(L)
407  CONTINUE
          DO 710 L=1,4
            EEP(L)=EE(L)-EE0(L)
            IF(K.EQ.1)EE0(L)=EE(L)
710  CONTINUE
          IF(NDADO.EQ.1)SZ=SI2

```

```

SIG=DSORT(SX*SX+SZ*SZ)
TH=57.29577951*DATAN(SZ/SX)
  HW=HX
  IF (HXZ.EQ.2)HW=HZ
  HP(K)=HW
  SP(K)=SIG
  THP(K)=TH
  CALL I52(SIG,CA)
  CP(K)=CA
  DO 990 L=1,4
990    EP(L,K)=EEP(L)
  DO 991 L=1,18
991    DEP(L,K)=DJ(L)
  TYPE 999,IT,K,T,HX,HZ
999    FORMAT(2G,F8.0,F8.0,F9.0)
1000  CONTINUE
  DO 1301 I=1,NH
1301    WRITE(6,1302)HP(I),SP(I),THP(I),CP(I),(EP(K,I),K=1,4)
1302    FORMAT(F6.0,1P7D16.5)
  WRITE (6,1910)
1910  FORMAT('      H ',7X,'JAA',11X,'UAA',11X,'UAD',11X,'UAP',11X,
1    'UAQ',11X,'UBB',11X,'UBD',11X,'UBP',11X,'UBQ'/' )
  DO 1303 I=1,NH
1303    WRITE(6,1304) HP(I),(DEP(L,I),L=1,9)
1304    FORMAT(F6.0,1P9D14.5)
  WRITE(6,1920)
1920  FORMAT('      H ',7X,'UDD',11X,'UDP',11X,'UDQ',11X,'UPP',11X,
1    'UPQ',11X,'UDD',11X,'UCC',11X,'UCE',11X,'UEE'/' )
  DO 1305 I=1,NH
1305    WRITE(6,1304)HP(I),(DEP(L,I),L=10,14)
  GO TO(1800,1305)NDADD
1800  WRITE(6,1801)
1801  FORMAT(/12X,' F11',11X,'F13',11X,'S1Z')
  WRITE(6,1803) F11,F13,S1Z
1803  FORMAT(5X,1P3D15.5)
1805  IF(HAZ.NE.1)GO TO 1702
  WRITE(6,1703)
1703  FORMAT(//'      H',9X,'DC11(H//A)',7X,'DC33(H//A)',8X,
1    'DC44A(H//A)',8X,'DC44B(H//A)',7X,'DC66(H//A)'/' )
  GO TO 1707
1702  WRITE(6,1704)
1704  FORMAT(//'      H',9X,'DC11(H//C)',7X,'DC33(H//C)',8X,
1    'DC44A(H//C)',8X,'DC44B(H//C)',7X,'DC66(H//C)'/' )
1707  DO 1705 K=1,NH
  CALL SDC(NDADD)
  DO 1701 L=1,5
1701  CD(L,K)=DC(L)
1705  WRITE(6,1706)HP(K),(CD(L,K),L=1,5)
1706  FORMAT(F5.0,1P5D18.5)
1001  CONTINUE
  GO TO(400,500),NC
500  STOP
END

```

```

C      HOUSEHOLDER TRIDIAGONALIZATION OF SYMMETRIC MATRIX
      SUBROUTINE TRED
      IMPLICIT REAL*8(A-H,O-Z)
      COMMON /HMBLK/A(17,17)/DIABLK/D(17),E(17),Z(17,17)
      1 /HISBLK/T,TT,N,N1,N2,H6
      DO 10 I=1,N
      DO 10 J=I,N
      Z(I,J)=A(I,J)
10     Z(J,I)=Z(I,J)
      DO 20 II=2,N
      I=N+2-II
      L=I-2
      F=Z(I,I-1)
      G=0
      IF(L.EQ.0)GO TO 21
      DO 30 K=1,L
30     G=G+Z(I,K)**2
21     H=G+F*F
      IF(G.GT.1.32D-23)GO TO 101
      E(I)=F
      H=0
      GOTO102
101    L=L+1
      E(I)=DSORT(H)
      IF(F.GE.0)E(I)=-E(I)
      G=E(I)
      H=H-F*G
      Z(I,I-1)=F-G
      F=0
      DO 50 J=1,L
      Z(J,I)=Z(I,J)/H
      G=0
      DO 60 K=1,J
60     G=G+Z(J,K)*Z(I,K)
      JJ=J+1
      IF(L.LT.JJ)GO TO 71
      DO 70 K=JJ,L
70     G=G+Z(K,J)*Z(I,K)
71     E(J)=G/H
50     F=F+G*Z(J,I)
      HH=F/(H+H)
      DO 80 J=1,L
      F=Z(I,J)
      E(J)=E(J)-HH*F
      G=E(J)
      DO 90 K=1,J
90     Z(J,K)=Z(J,K)-F*E(K)-G*Z(I,K)
80     CONTINUE
102    D(I)=H
20     CONTINUE
      D(1)=0
      E(1)=0
      DO 100 I=1,N
      L=I-1
      IF(D(1).EQ.0.OR.L.EQ.0)GO TO 98
      DO 120 J=1,L
      G=0
      DO 121 K=1,L
121    G=G+Z(I,K)*Z(K,J)
      DO 122 K=1,L

```

```
122  Z(K,J)=Z(K,J)-G*Z(K,I)
120  CONTINUE
98   D(I)=Z(I,I)
     Z(I,I)=1
     IF(L.EQ.0)GOTO100
     DO123 J=1,L
     Z(I,J)=0
123  Z(J,I)=0
100  CONTINUE
     RETURN
     END
```

```

C      QL ALGORITHM FOR EIGENVALUES AND EIGENVECTORS OF SYMMETRIC MATRIX
      SUBROUTINE TOL
      IMPLICIT REAL*8(A-H,O-Z)
      COMMON/DIABLK/D(17),E(17),Z(17,17)/MISBLK/T,U,N,N1,N2,N6
      DO 10 I=2,N
10     E(I-1)=E(I)
      E(N)=0
      B=0
      F=0
      DO 20 L=1,N
      J=0
      H=1.11D-16*(DABS(D(L))+DABS(E(L)))
      IF(B.LT.H)B=H
      DO 30 M=L,N
      IF(DABS(E(M)).LE.B)GO TO 31
30     CONTINUE
31     CONTINUE
      IF(M.EQ.L)GO TO 32
40     CONTINUE
      IF(J.EQ.30)GO TO 1000
      J=1+J
      G=D(L)
      P=(D(L+1)-G)/(2*E(L))
      R=DSQRT(1+P*P)
      X=P-R
      IF(P.GT.0)X=P+R
      D(L)=E(L)/X
      H=G-D(L)
      IF(L.EQ.N)GO TO 51
      LL=L+1
      DO 50 I=LL,N
50     D(I)=D(I)-H
51     F=F+H
      P=D(M)
      C=1
      S=0
      IF((M-1).LT.L)GO TO 61
      MM=M-1
      DO 60 II=L,MM
      I=MM-II+L
      G=C*E(I)
      H=C*P
      IF(DABS(P).LT.DABS(E(I)))GO TO 100
      C=E(I)/P
      R=DSQRT(1+C*C)
      E(I+1)=S*P*R
      S=C/R
      C=1/R
      GO TO 101
100    C=P/E(I)
      R=DSQRT(1+C*C)
      E(I+1)=S*E(I)*R
      S=1/R
      C=C/R
101    P=C*D(I)-S*G
      D(I+1)=H+S*(C*G+S*D(I))
      DO 70 K=1,N
      H=Z(K,I+1)
      Z(K,I+1)=S*Z(K,I)+C*H
70    Z(K,I)=C*Z(K,I)-S*H

```

```

60  CONTINUE
61  E(L)=S*P
    D(L)=C*P
    IF(DABS(E(L)).GT.D)GOTO40
32  D(L)=D(L)+F
20  CONTINUE
    DO 200 I=1,N
    K=I
    P=D(I)
    IF(I.EQ.N)GO TO 211
    JJ=1+I
    DO 210 J=JJ,N
    IF(D(J).GE.P)GO TO 210
    K=J
    P=D(J)
210  CONTINUE
211  CONTINUE
    IF(K.EQ.I)GO TO 230
    D(K)=D(I)
    D(I)=P
    DO 240 J=1,N
    P=Z(J,I)
    Z(J,I)=Z(J,K)
240  Z(J,K)=P
230  CONTINUE
200  CONTINUE
    RETURN
1000 WRITE(6,1001)
1001 FORMAT(1H1'EIGENVALUE ROUTINE FAILED')
    STOP
    END

```

```

C  CALCULATION OF J OPERATORS
    SUBROUTINE JCALC
    IMPLICIT REAL*8(A-H,J,O-Z)
    COMMON/JSBLK/JZ(17),J2(17),J4(17),J6(17),JX(16),J21P(15),J22P(15),
    J66P(11)/MISBLK/T,J,N,N1,N2,N6
    N=2+J+1.01
    JS=J*(J+1)
    N1=N-1
    N2=N-2
    N6=N-6
    DO 10 I=1,N
    R=J+1-1
    R2=R*R
    R4=R2*R2
    JZ(I)=R
    J2(I)=3*R2-JS
    J4(I)=35*R4-(30*JS-25)*R2+3*JS*(JS-2)
    J6(I)=R4*(231*R2-315*JS+735)+R2*(105*JS*(JS-5)+294)-5*JS*(JS*(JS-6)
    1)+12)
    IF(1.NE.N)JX(I)=DSQRT(JS-R*(N-1))/2
10  CONTINUE
    DO 20 I=1,N2
    J22P(I)=JX(I)*JX(I+1)*2
    DO 30 I = 1, N6
    J66P(I)=4*J22P(I)*J22P(I+2)*J22P(I+4)
    DO 40 I= 1,N1
    J21P(I)=JX(I)*(JZ(I)+JZ(I+1))
40  RETURN
    END

```

```

C      CALCULATION OF MAGNETIZATION AND MAGNETOSTRICTION
      SUBROUTINE MAGSTR(TL, NXZ)
      IMPLICIT REAL*8(A-H, J, O-Z)
      COMMON/SHBLK/SX, SZ, HX, HZ, AX, AZ, U, F, Z/HDBLK/H0(17), H1(16), H2(15)
      1/GBLK/U, GX, GZ/CBLK/C1A, C2A, CG, CE/HBLK/H1A, H2A, BG, BE/G2BLK/G1A0
      1, G2A0, G1A2, G2A2, GG/PBLK/P2, P4, P6, P66/MISBLK/I, J, N, N1, N2, N6/
      1JBLK/JZ(17), J2(17), J4(17), J6(17), JX(16), J21P(16), J22P(15), J66P(11)
      1/EBLK/E1A, E2A, E1G, E2E/FBLK/FA, FH, FO, FP, FQ/HAMBLLK/H(17, 17)
      COMMON/FIBLK/FI1, FI3, SI2/NDDBLK/NDADO
      FD=0
      FP=0
      FQ=0
      G1H=G1A0-G1A2
      G2H=G2A0-G2A2
      G1P=G1A0+2*G1A2
      G2P=G2A0+2*G2A2
      DEL=1.D-6
      NT=0
      IF(DABS(H1A).LT.1.D-6)NT=1
      GZ0=GZ
      GX0=GX
100    P2P=P2-H1A*E1A-H2A*E2A
      P22=-HG+E1G
      P21=-HE+E2E
      GX=GX0+J*(G1H*E1A+G2H*E2A+GG*E1G)
      GZ=GZ0+J*(G1P*E1A+G2P*E2A)
10    H0(I)=P2P*J2(I)+P4*J4(I)+P6*J6(I)
      DO 11 I=1, N1
11    H1(I)=P21*J21P(I)
      DO 12 I=1, N2
12    H2(I)=P22*J22P(I)
      CALL CONV(NT, NXZ)
      IF(NT)14, 14, 15
14    FO=F
      DO20I=1, N
20    H(I, I)=H(I, I)+DEL*J2(I)
      CALL SIGMA
      FA=(F-FO)/DEL
      DO 21 I=1, N
21    H(I, I)=H(I, I)-DEL*J2(I)
      IF(NXZ.EQ.1)GO TO 450
      DO 451 I=1, N
451   H(I, I)=H(I, I)+DEL*JZ(I)
      CALL SIGMA
      FQ=J*SZ*(F-FO)/DEL
      DO 22 I=1, N
22    H(I, I)=H(I, I)-DEL*JZ(I)
450    CONTINUE
      IF(NXZ.NE.3)GO TO 452
      DO 23 I=1, N1
23    H(I, I+1)=H(I, I+1)+DEL*J21P(I)
      CALL SIGMA
      FD=(F-FO)/DEL
      DO 88 I=1, N1
88    H(I, I+1)=H(I, I+1)-2*DEL*J21P(I)
      CALL SIGMA
      FD=.5*(FD-(F-FO)/DEL)
      DO 24 I=1, N1
24    H(I, I+1)=H(I, I+1)+DEL*J21P(I)

```

```

452  CONTINUE
      IF(NXZ.EQ.2)GO TO 453
      DO 454 I=1,N1
454  H(I,I+1)=H(I,I+1)+DEL*JX(I)
      CALL SIGMA
      FP=J*SX*(F-F0)/DEL
      DO 25 I=1,N1
25  H(I,I+1)=H(I,I+1)-DEL*JX(I)
453  DO 26 I=1,N2
26  H(I,I+2)=H2(I)+DEL*J22P(I)
      CALL SIGMA
      FB=(F-F0)/DEL
      E1A1=(B1A*FA-G1M*FP-G1P*FQ)/C1A
      E2A1=(B2A*FA-G2M*FP-G2P*FQ)/C2A
      E1G1=(BG*FB-GG*FP)/CG
      E2E1=BE*FD/CE
      D=DMAX1(DABS(E1A1-E1A),DABS(E2A1-E2A),DABS(E1G1-E1G),DABS(E2E1-E2E
1))
      E1A=E1A1
      E2A=E2A1
      E1G=E1G1
      E2E=E2E1
      DD=DMAX1(DABS(E1A),DABS(E2A),DABS(E1G),DABS(E2E)) + 1.E-6
      NT=1
      IF((D/DD).GT.TL)NT=0
      GO TO 100
15  GX=GX0
      GZ=GZ0
      IF(DABS(E1A).LT.1.D-6)E1A=0
      IF(DABS(E2A).LT.1.D-6)E2A=0
      IF(DABS(E1G).LT.1.D-6)E1G=0
      IF(DABS(E2E).LT.1.D-6)E2E=0
      RETURN
      END

```

```

C      CALC. OF EQUILIBRIUM SUMS
      SUBROUTINE SUMCAL
      IMPLICIT REAL*8(A-H,J,O-Z)
      COMMON/SHBLK/DA(6),U,F,Z/CRBLK/DB(153),ET(23,17)/DIABLK/E(17),
1EX(17),DC(289)/HISBLK/T,J,N,M1,N2,M6/SUMBLK/SC(5,4),SD(16,2),
1SE(10,2)
      DO 10 I=1,5
        S1=0
        S2=0
        S3=0
        S4=0
        DO 11 K=1,N
          X=ET(I,K)
          Y=X*X
          W=E(K)
          V=EX(K)
          S1=S1+V*X
          S2=S2+V*Y
          S3=S3+V*W*X
11      S4=S4+V*W*Y
          SC(I,1)=S1/Z
          SC(I,2)=S2/Z
          SC(I,3)=S3/Z
10      SC(I,4)=S4/Z
        DO 20 I=1,18
          L=1+5
          S1=0
          S2=0
          DO 21 K=1,N
            X=ET(L,K)
            V=EX(K)
            S1=S1+V*X
21      S2=S2+V*X*E(K)
            SD(1,1)=S1/Z
20      SD(I,2)=S2/Z
          LL=0
          DO 30 I=1,4
            M=I+1
            DO 30 F=M,5
              LL=LL+1
              S1=0
              S2=0
              DO 31 L=1,N
                V=EX(L)
                W=ET(I,L)*ET(K,L)
                S1=S1+V*W
31      S2=S2+V*W*E(L)
              SE(LL,1)=S1/Z
30      SE(LL,2)=S2/Z
          RETURN
      END

```

```

C      CONVERGENCE OF FIELD VS SIGMA
      SUBROUTINE CONV(NT,NXZ)
      IMPLICIT REAL*8(A-H,J-Z)
      COMMON/SHBLK/SX,SZ,HX,HZ,AX,AZ,U,F,Z/4096X/40(17),H1(16),H2(15)
1    /GBLK/U,GX,GZ/HABLK/H(17,17)/HISBLK/T,J,N,N1,N2,N6/JBLK/JZ
      1(17),DU(S1),JX(16),DD(42)
      COMMON/FIBLK/FI1,FI3,SIZ/NDBLK/NDADD
      FQ(SX)=(AX-Q*HX)/GX-SX
      FW(SZ)=(AZ-Q*HZ)/GZ-SZ
      D=1.D-6
      DO 3 I=1,N2
3      H(I,I+2)=H2(I)
      TL=1.D-6
      IF(NT.NE.0)TL=1.D-10
      GO TO (200,300,100),NXZ
100   DO 20 I=1,N
20    H(I,I)=H0(I)+AZ+JZ(I)
      DO 21 I=1,N1
21    H(I,I+1)=H1(I)+AX+JX(I)
101   CALL SIGMA
      FX=FQ(SX)
      FZ=FW(SZ)
      IF(DABS(FX).LE.TL.AND.DABS(FZ).LE.TL)RETURN
      DO 30 I=1,N
30    H(I,I)=H(I,I)+D*JZ(I)
      AZ=AZ+D
      CALL SIGMA
      FX1=FQ(SX)
      FZ1=FW(SZ)
      DO 40 I=1,N
40    H(I,I)=H(I,I)-D*JZ(I)
      AZ=AZ-D
      DO 41 I=1,N1
41    H(I,I+1)=H(I,I+1)+D*JX(I)
      AX=AX+D
      CALL SIGMA
      FX2=FQ(SX)
      FZ2=FW(SZ)
      AX=AX-D
      FXZ=(FX1-FX)/D
      FXX=(FX2-FX)/D
      FZX=(FZ2-FZ)/D
      FZZ=(FZ1-FZ)/D
      DEN=FXX+FZZ-FXZ+FZX
      D2=(FXZ+FZ-FZZ*FX)/DEN
      D1=(FZX*FX-FXX*FZ)/DEN
      AX=AX+D2
      AZ=AZ+D1
      GO TO 100
200   DO 70 I=1,N
70    H(I,I)=H0(I)
201   DO 71 I=1,N1
71    H(I,I+1)=H1(I)+AX+JX(I)
      CALL SIGMA
      FX=FQ(SX)
      IF(DABS(FX).LE.TL)RETURN
      DO 72 I=1,N
72    H(I,I+1)=H(I,I+1)+D*JX(I)
      AX=AX+D
      CALL SIGMA

```

```

      FX1=FX(SX)
      D1=D*FX/(FX-FX1)
      AX=AX+D1-D
      GO TO 201
300   DO 80 I=1,N1
80    H(I,1+1)=H1(I)
301   DO 81 I=1,N
81    H(I,1)=H0(I)+AZ+JZ(I)
      CALL SIGMA
      FZ=FW(SZ)
      IF(DABS(FZ).LE.TL)RETURN
      AZ=AZ+D
      DO 82 I=1,N
82    H(I,1)=H(I,1)+D*JZ(I)
      CALL SIGMA
      FZ1=FW(SZ)
      D1=D*FZ/(FZ-FZ1)
      AZ=AZ+D1-D
      GO TO 301
      END

```

```

C      CALCULATION OF MAGNETIZATION AND THERMODYNAMIC FUNCTIONS
      SUBROUTINE SIGMA
      IMPLICIT REAL*8(A-H,J,D-Z)
      COMMON/SHBLK/SX,SZ,IX,HZ,AX,AZ,U,F,Z/DIABLK/E(17),EX(17),A(17,17)
      1/HAMBLK/H(17,17)/HISBLK/T,J,N,N1,N2,N6/JBLK/JZ(17),JX(16)
      1,DV(42)
      COMMON/FIBLK/FI1,FI3,SIZ/NDBLK/NDADD
      DIMENSION XP(17),ZP(17),G(17)
      CALL TRED
      CALL TOL
C      TYPE 1234,(E(I),I=1,16)
1234   FORMAT(1P4D14.5)
      DO 10 I=1,N
      S1=0
      S2=0
      DO20K=1,N
20     S1=S1+JZ(K)*A(K,I)**2
      ZP(I)=-S1/J
      DO 30 K=1,N1
30     S2=S2+JX(K)*A(K,I)*A(K+1,I)
10     XP(I)=-2*S2/J
      S1=0
      S2=0
      S3=0
      S4=0
      DO 40 I=1,N
      V=DEXP((E(1)-E(I))/T)
      EX(I)=V
      S1=S1+V
      S2=S2+E(I)*V
      S3=S3+ZP(I)*V
40     S4=S4+XP(I)*V
      Z=S1
      U=S2/S1
      SX=S4/S1
      SZ=S3/S1
C      TYPE 123,SX,SZ
123   FORMAT('SX=',1P7D14.5,'SZ=',1P7D14.5)
      F=E(1)-T*DLOG(Z)
      IF(DABS(SX).LT.1.D-10)SX=0
      IF(DABS(SZ).LT.1.D-10)SZ=0
      RETURN
      END

```

```

C  CALC. OF FIRST AND SECOND ORDER ENERGY CORRECTIONS
    SUBROUTINE ENCOR(NXZ)
    IMPLICIT REAL*8(A-H,J,O-Z)
    COMMON/JBLK/JZ(17),J2(17),J4(17),J6(17),JX(16),J21P(16),J22P(15),
    1J66P(11)/DIABLK/E(17),EX(17),A(17,17)/CRBLK/DIV(153),ET(23,17)/41
    1SBLK/T,J,N,N1,N2,N6/SHBLK/SX,SZ,HX,HZ,AX,AZ,J,F,Z
    COMMON/FIBLK/FI1,FI3,SIZ/NDDBLK/NDADO
    DIMENSION JA(153),JB(153),JC(153),JD(153),JE(153),JP(153),JJ(153)
    DIV(1)=0
    DO 10 K=2,N
    M=(K*(K-1))/2
    L=K-1
    DIV(K+M)=0
    DO 10 I=1,L
10  DIV(I+M)=1/(E(I)-E(K))
    DO 20 K=1,N
    M=(K*(K-1))/2
    DO 21 I=1,K
    IK=I+M
    S1=0
    S2=0
    S3=0
    S4=0
    S5=0
    S6=0
    S7=0
    DO 22 L=1,N
    P=A(L,I)*A(L,K)
    IF(NXZ.NE.1)S1=S1+P*JZ(L)
22  S2=S2+P*J2(L)
    JA(IK)=S2
    IF(NXZ.NE.1)J4(IK)=J*S2*S1
    DO 23 L=1,N1
    P=A(L,I)*A(L+1,K)
    Q=A(L+1,I)*A(L,K)
    IF(NXZ.NE.2)S3=S3+JX(L)*(P+Q)
    S4=S4+J21P(L)*(P+Q)
23  S5=S5+J21P(L)*(Q-P)
    IF(NXZ.NE.2)JP(IK)=S3*J*SX
    JD(IK)=S4
    JE(IK)=S5
    DO 24 L=1,N2
    P=A(L,I)*A(L+2,K)
    Q=A(L+2,I)*A(L,K)
    S6=S6+J22P(L)*(P+Q)
24  S7=S7+J22P(L)*(Q-P)
    JB(IK)=S6
21  JC(IK)=S7
    ET(1,K)=S2
    ET(2,K)=S6
    ET(3,K)=S4
    IF(NXZ.NE.2)ET(4,K)=S3*J*SX
    IF(NXZ.NE.1)ET(5,K)=S1*J*SZ
20  CONTINUE
    CALL COR1 (6,JA)
    CALL COR1 (11,JB)
    CALL COR1 (15,JD)
    CALL COR1 (21,JC)
    CALL COR1 (23,JE)
    IF(NXZ.NE.2)CALL COR1 (18,JP)

```

```

      IF(NXZ.NE.1)CALL COR1 (20,JQ)
      CALL COR2 (7,JA,JB)
      CALL COR2 (8,JA,JD)
      IF(NXZ.NE.2)CALL COR2 (9,JA,JP)
      IF(NXZ.NE.1)CALL COR2 (10,JA,JQ)
      CALL COR2 (12,JS,JD)
      IF(NXZ.NE.2)CALL COR2 (13,JB,JP)
      IF(NXZ.NE.1)CALL COR2 (14,JB,JQ)
      IF(NXZ.NE.2)CALL COR2 (16,JD,JP)
      IF(NXZ.NE.1)CALL COR2 (17,JD,JQ)
      IF(NXZ.EQ.3)CALL COR2 (19,JP,JQ)
      CALL COR2 (22,JC,JE)
      RETURN
      END

```

C SECOND ORDER CORRECTIONS FOR EQUAL OPERATORS

```

SUBROUTINE COR1(4,J)
  IMPLICIT REAL *8(A-H,J,O-Z)
  COMMON/CRBLK/DIV(153),ET(23,17)/4ISBLK/T,2,N,N1,N2,N6
  DIMENSION J(153)
  DO 10 I=1,N
    S=0
    IF(I.EQ.1)GO TO 11
    L=I-1
    DO 12 K=1,L
      MK=K+(I*(I-1))/2
12  S=S+DIV(MK)*J(MK)**2
11  CONTINUE
    IF(I.EQ.N)GO TO 13
    L=I+1
    DO 14 K=L,N
      MK=I+(K*(K-1))/2
14  S=S+DIV(MK)*J(MK)**2
13  ET(N,1)=S
10  CONTINUE
      RETURN
      END

```

C SECOND ORDER ENERGY CORRECTIONS FOR UNEQUAL OPERATORS

```

SUBROUTINE COR2(4,J1,J2)
  IMPLICIT REAL*8(A-H,J,O-Z)
  COMMON/CRBLK/DIV(153),ET(23,17)/4ISBLK/T,J,N,N1,N2,N6
  DIMENSION J1(153),J2(153)
  DO 10 I=1,N
    S=0
    IF (I.EQ.1)GO TO 11
    L=I-1
    DO 12 K=1,L
      MK=K+(I*(I-1))/2
12  S=S+DIV(MK)*J1(MK)*J2(MK)
11  CONTINUE
    IF(I.EQ.N)GO TO 13
    L=I+1
    DO 14 K=L,N
      MK=I+(K*(K-1))/2
14  S=S+DIV(MK)*J1(MK)*J2(MK)
13  ET(N,1)=2*S
10  CONTINUE
      RETURN
      END

```

```

REAL*8 FUNCTION F1(L,M)
IMPLICIT REAL*8(A-H,J,O-Z)
COMMON/SUMBLK/SC(5,4),SD(18,2),SE(10,2)/SHBLK/D(6),U,F,Z/MISBLK/
IT,J,N1,N2,N3,N4
U1=1+U/T
T2=T*T
F1 = 2*(SD(L,1)*U1-SD(L,2)/T+(SC(N,1)*2*U1-SC(N,2))/T-SC(N,1)
1*SC(N,3)/T2+(SC(4,4)-U*SC(4,2))/(2*T2))
RETURN
END

```

```

REAL*8 FUNCTION F2(L,M,N,K)
IMPLICIT REAL*8(A-H,J,O-Z)
COMMON/SUMBLK/SC(5,4),SD(18,2),SE(10,2)/SHBLK/D(6),J,F,Z/MISBLK/
IT,J,N1,N2,N3,N4
U1=1+U/T
T2=T*T
F2 = SD(L,1)*U1-SD(L,2)/T+2*(SC(N,1)*SC(N,1)*U1-SE(K,1))/T
1-(SC(N,1)*SC(N,3)+SC(N,1)*SC(1,3))/T2+(SE(K,2)-SE(K,1)*J)/T2
RETURN
END

```

```

SECOND DERIVS. OF INTERNAL ENERGY
SUBROUTINE DERCAE
IMPLICIT REAL*8(A-H,J,O-Z)
COMMON/SUMBLK/SC(5,4),SD(18,2),SE(10,2)/SHBLK/D(6),U,F,Z/DERBLK/DER(18,21)/IZBLK/IZ
U1=1+U/T
T2=T*T
DER(1,IZ)=F1(1,1)
DER(6,IZ)=F1(6,2)
DER(10,IZ)=F1(10,3)
DER(13,IZ)=F1(13,4)
DER(15,IZ)=F1(15,5)
DER(16,IZ)=2*(SD(16,1)*U1-SD(16,2)/T)
DER(18,IZ)=2*(SD(18,1)*U1-SD(18,2)/T)
DER(2,IZ)=F2(2,1,2,1)
DER(3,IZ)=F2(3,1,3,2)
DER(4,IZ)=F2(4,1,4,3)
DER(5,IZ)=F2(5,1,5,4)
DER(7,IZ)=F2(7,2,3,5)
DER(8,IZ)=F2(8,2,4,6)
DER(9,IZ)=F2(9,2,5,7)
DER(11,IZ)=F2(11,3,4,8)
DER(12,IZ)=F2(12,3,5,9)
DER(14,IZ)=F2(14,1,5,10)
DER(17,IZ)=SD(17,1)*U1-SD(17,2)/T
RETURN
END

```

SUBROUTINE STDER

IMPLICIT REAL*8(A-H,J,O-Z)

COMMON/CBLK/C1A,C2A,CG,CE/BBLK/B1A,B2A,BG,BE/CBLK/Q,GX,GZ

1 /G2BLK/G1A0,G2A0,G1A2,G2A2,GG/MISBLK/T,J,N,N1,N2,N6

1 /PBLK/P2,P4,P6,P66

J=7.5

G=1.2

Q=G*6.718736415D-2

GX=14.5

GZ=16.6

P2=-0.312

P4=2.734D-04

P6=7.572D-07

P66=-1.7D-06

C1A=97000

C2A=24254

CG=61870

CE=62986

G1A0=-5

G1A2=-3.5

G2A0=0

G2A2=0

GG=0

GE=0

B1A=2.6

B2A=2.4

BG=-6.7

BE=7

RETURN

END

SUBROUTINE PNT(N)

GO TO (1,2,3,4,5,6,7),N

1 TYPE 10

10 FORMAT(/' ENTER J'/)

RETURN

2 TYPE 20

20 FORMAT(/' ENTER G, GX, GZ'/)

RETURN

3 TYPE 30

30 FORMAT(/' ENTER P2, P4, P6, P66'/)

RETURN

4 TYPE 40

40 FORMAT(/' ENTER C1A, C2A, CG, CE'/)

RETURN

5 TYPE 50

50 FORMAT(/' ENTER B1A, B2A, BG, BE'/)

RETURN

6 TYPE 60

60 FORMAT(/' ENTER G1A0, G2A0, G1A2, G2A2, GG, GE'/)

RETURN

7 TYPE 70

70 FORMAT(/' ENTER T0, DT, NT, HQ, DH, NH, NXZ, NC, TL'/)

RETURN

END

```

SUBROUTINE IS2(S,F)
IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
IF (S.LT.1.D-3)GO TO 20
X0=3.*S
10 V=DEXP(-2.D0*X0)
C=(1.D0+V)/(1.D0-V)-1.D0/X0-S
D=1.D0/X0**2-4.D0*V/((1.D0-V)**2)
DEL=-C/D
X0=X0+DEL
IF(1.D-10.LT.((DABS(DEL)/X0))GO TO 10
F=1.D0-3.D0*S/X0
RETURN
20 F=0.6D0*S**2
RETURN
END

```

```

SUBROUTINE SDC(MDADJ)
IMPLICIT REAL*8(A-H,J,O-Z)
COMMON/DJBLK/D(18)/BBLK/B1A,B2A,BG,BE/G2BLK/G1A0,
1 G2A0,G1A2,G2A2,GG/SHBLK/SX,SZ,HX,HZ,AX,AZ,U,F,Z/
1 MISBLK/T,J,Y,Y1,Y2,Y6/PBLK/P2,P4,P6,P66
COMMON/SDCBLK/DC(5)/FIBLK/FI1,FI3,SIZ
COMMON/HXZBLK/HXZ
G1M=G1A0-G1A2
G2M=G2A0-G2A2
G1P=G1A0+2.D0*G1A2
G2P=G2A0+2.D0*G2A2
IF(HXZ.EQ.2)GO TO 1
DC(1)=((B1A-B2A)**2)*D(1)+BG*BG*D(6)+2.D0*BG*
1 (B1A-B2A)*D(2)+((G1M-G2M+GG)**2)*D(13)-2.D0
2 *(B1A-B2A)*(G1M-G2M+GG)*D(4)-2.D0*BG*(G1M-G2M
3 +GG)*D(8)
DC(2)=((B1A+2.D0*B2A)**2)*D(1)+((G1M+2.D0*G2M)
1 **2)*D(13)-2.D0*(B1A+2.D0*B2A)*(G1M+2.D0*
2 G2M)*D(4)
GO TO 2
1 DC(1)=((B1A-B2A)**2)*D(1)+BG*BG*D(6)+((G1P-G2P)
1 **2)*D(15)+2.D0*BG*(B1A-B2A)*D(2)-2.D0*(B1A-
2 B2A)*(G1P-G2P)*D(5)
DC(2)=((B1A+2.D0*B2A)**2)*D(1)+((G1P+2.D0*G2P)**2
1 )*D(15)-2.D0*(B1A+2.D0*B2A)*(G1P+2.D0*G2P)*D(5)
2 DC(3)=(BE**2)*D(10)
DC(4)=(BE**2)*D(18)
DC(5)=BG*BG*D(16)
RETURN
END

```

C SUBROTINA PARA CALCULAR FI1, FI3 E SIZ

SUBROUTINE ANTIF(JQK,XK,CO,DFIT)

IMPLICIT REAL*8(A-H,J,O-Z)

COMMON/MISBLK/I,J,N,N1,N2,N6/JBLK/JZ(17),J2(17),

1J4(17),J6(17),JX(16),J21P(16),J22P(15),J66P(11)

COMMON/PBLK/P2,P4,P6,P66/SHBLK/SX,SZ,4X,HZ,

1AX,AZ,U,F,Z

COMMON/ITBLK/TN,IT,DT,NT/FIBLK/FI1,FI3,SIZ

T1=T

FIA=0

FIB=0

FIC=0

TEL=1.D-06

IC=0

IF(IT.EQ.1)TN=T+DT*(NT-1)

IF(IT.EQ.1)T1=TN

DO 2 K=1,N

R=J+1-K

R2=R*R

R4=R2*R2

EXP0=DEXP(-P2*J2(K)/T1)

EXP1=DEXP(-P4*J4(K)/T1)

EXP2=DEXP(-P6*J6(K)/T1)

EXP=EXP0*EXP1*EXP2

FIA=FIA+R2*EXP

FIB=FIB+EXP

FIC=FIC+R4*EXP

FI1=FIA/FIB

FI3=3.D0*(FI1**2)-FIC/FIB

FIT=-FI1/T1

IF(IC.EQ.2)GO TO 12

IF(T1.EQ.TN)FTN=FIT

IF(T1.EQ.TN)FII=FI3

IF(T1.EQ.TN)FNI=FI1

IF(IC.EQ.1)FDN=FIT

IF(T1.NE.TN)IC=1

IF(IC.EQ.1)GO TO 4

IC=IC+1

T1=TN-TEL

FIA=0

FIB=0

FIC=0

GO TO 11

JQK=.5D0*TN/FN1

XK=DSQRT((TN**3)/FII)

CO=1.41421356/(JQK*J)

DFIT=(FTN-FDN)/TEL

DEL=DSQRT(TN-T)

SIZ=CO*XK*DSQRT(DFIT)*DEL

IF(IT.NE.1)GO TO 12

T1=T

IC=IC+1

GO TO 11

RETURN

END