

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE**

**Programa de Pós-Graduação em Física**



**Ajuste da magnetização e calor específico de ligas de íons terras raras na presença de campo elétrico cristalino**

**José Anselmo da Silva Santos**

**Orientador: Prof. Dr. Nelson Orlando Moreno Salazar**

Aracaju, Julho de 2016.

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE**

**Programa de Pós-Graduação em Física**

**Ajuste da magnetização e calor específico de ligas de íons terras raras na presença de campo elétrico cristalino**

**José Anselmo da Silva Santos**

*Dissertação apresentada ao programa de Pós Graduação em Física da Universidade Federal de Sergipe, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Física.*

**Orientador: Prof. Dr. Nelson Orlando Moreno Salazar**

Aracaju, Julho de 2016.

*Dedico este trabalho a minha mãe Maria Elze da Silva Santos, a meu pai Edinaldo Muniz Santos, aos meus irmãos Antônio Francisco, José Adelmo e Antônia Selma também aos meus sobrinhos Ana Elze, Daniel, Fellipe e Carlinha.*

---

---

# Agradecimentos

Agradeço:

Primeiramente a Deus.

Aos meus pais Maria Elze e Edinaldo, pois sempre estiveram do meu lado, mesmo nos momentos mais difíceis me auxiliaram financeiramente na medida do possível.

Aos meus irmãos Antônio Francisco, José Adelmo e Antônia Selma pelos incentivos, pois sempre torceram por mim, principalmente a Francisco pelos auxílios computacionais.

Aos meus sobrinhos Ana Elze, Daniel, Matheus e Carla e também a minha cunhada Claudia, pois sempre torceram por mim.

Ao meu orientador Professor Nelson Orlando Moreno, pois sem a sua ajuda não seria possível concluir esta tarefa árdua.

Ao professor André Maurício, pois sempre torceu por mim e sempre me ajudou na medida do possível.

Ao professor Rogério pelas valiosas aulas de programação avançada em C#, pois foi de suma importância para construção do sistema.

Ao professor Edson Plaza pelas valiosas explicações sobre ajustes de curvas de magnetização e pelos ensinamento de Fortran e ter me ajudado muito na elaboração e construção do sistema, o qual foi bastante usado na conclusão desta dissertação.

Ao colega Leonardo pelos incentivos e ter fornecido um valioso acervo literário.

Ao colega Álvaro pela torcida e auxílio nas tarefas burocráticas.

Aos colegas Vilton, Cochiran e Clifson pelos incentivos e torcida.

Aos meus colegas da sala 6A e também da sala 15, pelo incentivo naquelas horas mais difíceis, que tanto necessitamos.

Aos colegas e amigos do DMA-UFS pela torcida e incentivo.

A Capes/FAPTEC pelo auxílio financeiro.

Em fim, a todos os professores e funcionários do DFI-UFS que, direta ou indiretamente, tiveram um papel importante na minha formação.

---

---

# Sumário

<b>Agradecimentos</b>	<b>4</b>
<b>Resumo</b>	<b>15</b>
<b>Abstract</b>	<b>16</b>
<b>1 Introdução</b>	<b>17</b>
<b>2 Fundamentação Teórica</b>	<b>20</b>
2.1 Estados Eletrônicos do Átomo . . . . .	20
2.2 Momentos Magnéticos . . . . .	22
2.3 Classificação dos materiais magnéticos . . . . .	26
2.4 Estados não Cooperativos das Estruturas Magnéticas . . . . .	27
2.4.1 Diamagnetismo . . . . .	29
2.4.2 Paramagnetismo . . . . .	30
2.5 Estados Cooperativos das Estruturas Magnéticas . . . . .	35
2.5.1 Interação de Troca . . . . .	35
2.5.2 Ferromagnetismo . . . . .	37
2.5.3 Antiferromagnetismo . . . . .	39
2.5.4 Ferrimagnetismo . . . . .	42
2.6 Os Íons Terras Raras $R^{3+}$ . . . . .	44
2.7 Teoria do Campo Cristalino . . . . .	45
2.8 Operadores de Stevens . . . . .	48
2.9 Anisotropia Magnética . . . . .	51
2.10 O Modelo Computacional . . . . .	52

<b>3 Resultados</b>	<b>56</b>
3.1 A Família $RNi_5$ , ( $R = Dy, Er, Ho, Pr, Tb$ )	56
3.1.1 O Composto $DyNi_5$	57
3.1.2 O Composto $ErNi_5$	59
3.1.3 O Composto $HoNi_5$	61
3.1.4 O Composto $PrNi_5$	63
3.1.5 O Composto $TbNi_5$	65
3.2 A Família $RRhIn_5$ , onde ( $R = Ce, Er, Nd, Pr, Tm$ )	68
3.2.1 O Composto $CeRhIn_5$	69
3.2.2 O Composto $ErRhIn_5$	70
3.2.3 O Composto $NdRhIn_5$	73
3.2.4 O Composto $PrRhIn_5$	75
3.2.5 O Composto $TmRhIn_5$	77
3.3 A Família $R_3Co_4Sn_{13}$ , ( $R = La, Ce, Nd, Gd, Pr$ )	80
3.3.1 O Composto $Ce_3Co_4Sn_{13}$	81
3.3.2 O Composto $Pr_3Co_4Sn_{13}$	82
3.3.3 O Composto $Nd_3Co_4Sn_{13}$	84
3.3.4 O Sistema $HoZn$	86
3.3.5 O Sistema $TmCd$	88
<b>4 Conclusões</b>	<b>91</b>
<b>5 Perspectivas</b>	<b>93</b>
<b>A Níveis de Energia da Série <math>RNi_5</math></b>	<b>94</b>
Lista de Tabelas	94
<b>B Demonstração do Operador de Stevens <math>O_4^0</math></b>	<b>97</b>
<b>C Algoritmo de Levenberg Marquardt</b>	<b>100</b>
C.1 Aplicação do LMA	100
<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>102</b>

---

---

## Lista de Figuras

2.1	Ilustração de um elétron orbitando o núcleo de um átomo. . . . .	22
2.2	Representação pictórica da interação spin-órbita entre $\vec{S}$ , $\vec{L}$ , $\vec{\mu}_\ell$ e $\vec{\mu}_s$ , em volta do vetor $\vec{J}$ , adaptado de [3]. . . . .	24
2.3	Ilustração do comportamento da susceptibilidade magnética em função da temperatura para um material diamagnético. . . . .	30
2.4	Ilustração gráfica do comportamento da susceptibilidade de um material paramagnético em função da temperatura,[2]. . . . .	32
2.5	Ilustra o comportamento da susceptibilidade magnética de um material em função da temperatura dos seus respectivas desordens magnéticas. . . . .	34
2.6	Ilustração da magnetização espontânea em função da temperatura e $\chi^{-1} \times T$ para materiais ferromagnéticos simples. [3]. . . . .	37
2.7	Ilustração do ciclo de histerese de materiais ferromagnéticos. . . . .	38
2.8	Célula unitária do antiferromagnético. Na subrede A, os momentos magnéticos apontando para cima e na subrede B, os momentos apontando para baixo. . . . .	39
2.9	Ilustração de $\chi$ e de $\frac{1}{\chi}$ de um material antiferromagnético em função da temperatura, AF $\equiv$ antiferromagnético e P $\equiv$ ferromagnético, [6]. . . . .	41
2.10	Célula unitária do ferrimagneto, $GdCo_5$ , mostrando o arranjo dos momentos magnéticos. Os círculos azuis representam os íons magnéticos de Gd, os círculos vermelhos os íons de Co, nas suas respectivas subrede, [3]. . . . .	42
2.11	Ilustração da susceptibilidade magnética $\chi$ e o inverso $\chi^{-1}$ em função da temperatura para materiais ferrimagnéticos, [6]. . . . .	43

2.12	Ilustração da força do campo cristalino, sentida em um ponto $P$ , provocado pelos íons ligantes $q_j$ , em torno do íon central $q_i$ [12, 13]. . . . .	45
2.13	Ilustração do harmônico esférico $Y_n^m$ seus respectivos ângulos $\theta_i, \theta_j, \phi_i, \phi_j$ . [12, 13]. . . . .	47
2.14	Fluxograma do programa desenvolvido. . . . .	54
3.1	Estrutura cristalina do $\text{CaCu}_5$ nos três diferentes sítios: terra rara no sítio (1a), $\text{Ni}_1$ no sítio (2c) e $\text{Ni}_2$ no sítio (3g). . . . .	57
3.2	Simulação da magnetização do composto $\text{DyNi}_5$ nas três principais direções cristalográficas cujos dados experimentais foram digitalizados da ref. [17]. . . . .	58
3.3	Ajuste da entropia do sistema $\text{DyNi}_5$ , $S_{eq}$ mostra o equilíbrio do sistema, cujos dados experimentais foram digitalizados da ref. [17]. . . . .	58
3.4	Ajuste do calor específico do composto $\text{DyNi}_5$ obtido a partir dos dados simulados da entropia, cujos dados experimentais foram digitalizados da ref. [17]. . . . .	59
3.5	Simulação da magnetização do composto $\text{ErNi}_5$ nas três principais direções cristalográficas cujos dados experimentais foram digitalizados da ref. [17]. . . . .	60
3.6	Ajuste da entropia do sistema $\text{ErNi}_5$ , $S_{eq}$ mostra o equilíbrio do sistema cujos dados experimentais foram digitalizados da ref. [17]. . . . .	60
3.7	Ajuste do calor específico do sistema $\text{ErNi}_5$ cujos dados experimentais foram digitalizados da ref. [17]. . . . .	61
3.8	Simulação da magnetização do sistema $\text{HoNi}_5$ nas três principais direções cristalográficas cujos dados experimentais foram digitalizados da ref. [17]. . . . .	62
3.9	Ajuste da entropia do sistema $\text{HoNi}_5$ , $S_{eq}$ mostra o equilíbrio do sistema cujos dados experimentais foram digitalizados da ref. [17]. . . . .	62
3.10	Ajuste do calor específico do sistema $\text{HoNi}_5$ cujos dados experimentais foram digitalizados da ref. [17]. . . . .	63
3.11	Simulação da magnetização do sistema $\text{PrNi}_5$ nas três direções cristalográficas cujos dados experimentais foram digitalizados da ref. [17]. . . . .	64

3.12	Ajuste da entropia do sistema $\text{PrNi}_5$ , $S_{eq}$ mostra o equilíbrio do sistema cujos dados experimentais foram digitalizados da ref. [17]. . . . .	64
3.13	Ajuste do calor específico do sistema $\text{PrNi}_5$ cujos dados experimentais foram digitalizados da ref. [17]. . . . .	65
3.14	Simulação da magnetização do sistema $\text{TbNi}_5$ nas três direções cristalográficas cujos dados experimentais foram digitalizados da ref. [17]. . . .	66
3.15	Ajuste da entropia do sistema $\text{TbNi}_5$ , $S_{eq}$ mostra o equilíbrio do sistema cujos dados experimentais foram digitalizados da ref. [17]. . . . .	66
3.16	Ajuste do calor específico do sistema $\text{TbNi}_5$ cujos dados experimentais foram digitalizados da ref. [17]. . . . .	67
3.17	Estrutura cristalina dos compostos $\text{RRhIn}_5$ , onde (R são as Terras Raras), as flechas indicam a direção dos momentos magnéticos e os $J_0$ , $J_1$ e $J_2$ são as interações de troca magnética, [21]. . . . .	68
3.18	Ajuste de $\chi$ e $\frac{1}{\chi}$ com os dados do artigo de N. V. HIEU <i>et al.</i> e parâmetros de CEF do artigo A. D. Christianson <i>et al</i> do composto $\text{CeRhIn}_5$ cujos dados experimentais foram digitalizados da ref. [21]. . . . .	69
3.19	Ajuste da entropia a campo nulo do composto $\text{CeRhIn}_5$ cujos dados experimentais foram digitalizados da ref. [21]. . . . .	70
3.20	Ajuste do calor específico teórico do composto $\text{CeRhIn}_5$ cujos dados experimentais foram digitalizados da ref. [21]. . . . .	70
3.21	Ajuste da susceptibilidade magnética $\chi$ e seu respectivo inverso $\frac{1}{\chi}$ do composto $\text{ErRhIn}_5$ cujos dados experimentais foram digitalizados da ref. [21]. . . . .	71
3.22	Ajuste da magnetização nas duas principais direções cristalográficas do composto $\text{ErRhIn}_5$ cujos dados experimentais foram digitalizados da ref. [21]. . . . .	71
3.23	Ajuste da entropia do sistema $\text{ErRhIn}_5$ , dados experimentais digitalizados da ref. [21]. . . . .	72
3.24	Ajuste do calor específico do composto $\text{ErRhIn}_5$ , dados experimentais digitalizados da ref. [21]. . . . .	72
3.25	Ajuste de $\chi$ e $\frac{1}{\chi}$ nas duas direções cristalográficas do $\text{NdRhIn}_5$ cujos dados experimentais foram digitalizados da ref. [21]. . . . .	73

3.26	Ajuste da magnetização $M \times H$ nas duas direções cristalográficas do composto NdRhIn <sub>5</sub> cujos dados experimentais foram digitalizados da ref. [21]. . . . .	73
3.27	Ajuste da entropia do sistema NdRhIn <sub>5</sub> , dados experimentais digitalizados da ref. [21]. . . . .	74
3.28	Ajuste do calor específico do sistema NdRhIn <sub>5</sub> , dados experimentais digitalizados da ref. [21]. . . . .	74
3.29	Ajuste da magnetização $M \times H$ nas duas direções cristalográficas do composto PrRhIn <sub>5</sub> cujos dados experimentais foram digitalizados da ref. [21]. . . . .	75
3.30	Ajuste de $\chi$ e $\frac{1}{\chi}$ nas duas direções cristalográficas do composto PrRhIn <sub>5</sub> cujos dados experimentais foram digitalizados da ref. [21]. . . . .	76
3.31	Ajuste da entropia do composto PrRhIn <sub>5</sub> cujos dados experimentais foram digitalizados da ref. [21]. . . . .	76
3.32	Ajuste do calor específico do composto PrRhIn <sub>5</sub> cujos dados experimentais foram digitalizados da ref. [21]. . . . .	77
3.33	Ajuste da magnetização $M \times H$ nas duas direções cristalográficas do composto TmRhIn <sub>5</sub> cujos dados experimentais foram digitalizados da ref. [21]. . . . .	78
3.34	Ajuste de $\chi$ e $\frac{1}{\chi}$ nas direções cristalográficas [001] e [100] do composto TmRhIn <sub>5</sub> cujos dados experimentais foram digitalizados da ref. [21]. . . . .	78
3.35	Ajuste da entropia do sistema TmRhIn <sub>5</sub> cujos dados experimentais foram digitalizados da ref. [21]. . . . .	79
3.36	Ajuste do calor específico do composto TmRhIn <sub>5</sub> cujos dados experimentais foram digitalizados da ref. [21]. . . . .	79
3.37	Estrutura cristalográfica do R <sub>3</sub> M <sub>4</sub> Sn <sub>13</sub> , esferas amarelas representam o Sn, as azuis M e as verdes as terras raras, figura da ref. [15]. . . . .	80
3.38	Os círculos representam os dados experimentais digitalizados obtidos da ref. [15] e as linhas contínuas representam ajuste de $\chi$ e $\frac{1}{\chi}$ do composto Ce <sub>3</sub> Co <sub>4</sub> Sn <sub>13</sub> . . . . .	81
3.39	Ajuste da entropia do composto Ce <sub>3</sub> Co <sub>4</sub> Sn <sub>13</sub> com os dados experimentais digitalizados obtidos da ref. [15]. . . . .	82

3.40	Ajuste do calor específico do composto $\text{Ce}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$ cujos dados experimentais digitalizados obtidos da ref. [15] . . . . .	82
3.41	Dados experimentais de $\chi$ e $\frac{1}{\chi}$ digitalizados da ref. [15] e seus respectivos ajustes susceptibilidade obtidos via simulação da magnetização do composto $\text{Pr}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$ . . . . .	83
3.42	Ajuste da entropia do composto $\text{Pr}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$ cujos os dados experimentais digitalizados obtidos da ref. [15] . . . . .	83
3.43	Ajuste da entropia do composto $\text{Pr}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$ com dados experimentais digitalizados obtidos da ref. [15] . . . . .	84
3.44	Dados experimentais de $\chi$ digitalizados da ref. [15] e seus respectivos ajustes susceptibilidade obtidos via simulação da magnetização do composto $\text{Nd}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$ . . . . .	85
3.45	Os círculos representam os dados experimentais da entropia (digitalizados da ref. [15]) e a linha o respectivo ajuste do composto $\text{Nd}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$ . . . . .	85
3.46	Os círculos representam os dados experimentais do calor específico (digitalizados da ref. [15]) e a linha o respectivo ajuste do composto $\text{Nd}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$ . . . . .	86
3.47	Os círculos representam os dados experimentais obtidos da ref. [28] e a linha representa o ajuste da susceptibilidade magnética do $\text{HoZn}$ . . . . .	87
3.48	Os círculos representam os dados experimentais da ref. [28] e a linha representa o ajuste da entropia do $\text{HoZn}$ . . . . .	87
3.49	Os círculos representam os dados experimentais da ref. [28] e a linha representa o ajuste da entropia do $\text{HoZn}$ . . . . .	88
3.50	Os círculos representam os dados experimentais da ref. [29] de $\chi$ e a linha representa o respectivo ajuste do composto do $\text{TmCd}$ . . . . .	89
3.51	Os círculos representam os dados experimentais da ref. [29] para magnetização $M \times H$ e a linha representa o respectivo ajuste do composto do $\text{TmCd}$ . . . . .	89
A.1	Divisão dos níveis de energia do estado fundamental do $\text{Dy}^{3+}$ , indicando as suas respectivas transições de energias [17]. . . . .	94
A.2	Divisão dos níveis de energia do estado fundamental do $\text{Er}^{3+}$ , indicando as transições de energias observadas via espectroscopia de nêutrons, figura retirada de [17]. . . . .	95

---

A.3	Divisão dos níveis de energia do estado fundamental do $\text{Ho}^{3+}$ , indicando as transições de energias, ref. [17]. . . . .	95
A.4	Divisão dos níveis de energia do estado fundamental do $\text{Pr}^{3+}$ , indicando as transições de energias, ref. [17]. . . . .	96
A.5	Divisão dos níveis de energia do estado fundamental do $\text{Tb}^{3+}$ , indicando as transições de energias, ref. [17]. . . . .	96

---

---

# Lista de Tabelas

2.1	Íons de Terras Raras com suas respectivas configurações, [3] . . . . .	44
3.1	Parâmetros de CEF da ref. [17] para a família $RNi_5$ com simetria Hexagonal. . . . .	67
3.2	Parâmetros de CEF da ref. [21] para a família $RRhIn_5$ ( $R = Ce, Er, Nd, Pr, Tm$ ) com simetria Tetragonal . . . . .	80
3.3	Parâmetros de CEF das ref. [15, 28, 29] para simetria cúbica da série $R_3Co_4Sn_{13}$ , ( $R = Ce, Nd, Pr$ ) e dos compostos $HoZn$ e $TmCd$ . . . . .	90

---

---

# Resumo

Nesta dissertação modelamos as propriedades magnéticas e térmicas de compostos intermetálicos de terras raras magnéticos usando um modelo de campo molecular. Para este fim partimos de um hamiltoniano que considera a interação de campo elétrico cristalino e a interação de troca entre os íons de terra rara tratada na aproximação de campo molecular. Elaboramos um programa computacional para determinar os autovalores e autovetores com os quais encontramos a magnetização, energia interna e, por conseguinte o calor específico do sistema. Em princípio consideramos sistemas com magnetismo localizado devido a elétrons 4f e uma interação de troca anisotrópica. Para testar nosso programa realizamos ajustes de dados de magnetização e de calor específico para as três famílias de compostos intermetálicos  $RNi_5$  ( $R = Dy, Er, Ho, Pr, Tb$ ),  $RRhIn_5$  ( $R = Ce, Er, Nd, Pr, Tm$ ) e  $R_3Co_4Sn_{13}$  ( $R = La, Ce, Nd, Gd, Pr$ ) e mais os compostos  $HoZn$  e  $TmCd$ . Na família  $RNi_5$  que é ferromagnética conseguimos os melhores ajustes, na família  $RRhIn_5$  com ordem antiferromagnética conseguimos alguns bons ajustes mas as constantes de campo molecular diferiram muito dos valores encontrados na literatura. Na família  $R_3Co_4Sn_{13}$  antiferromagnética conseguimos ajustes razoáveis, enquanto que nos compostos  $TmCd$  e o  $HoZn$  conseguimos bons ajustes, isto por que eles são ferromagnéticos. Concluimos que mesmo com as limitações o modelo de campo molecular se mostra eficiente para compostos intermetálicos a base de terra rara ferromagnéticos.

Palavras Chaves: Campo elétricos cristalino, intermetálicos a base de terras raras, interação de campo molecular, magnetização, entropia, calor específico.

---

---

# Abstract

In this dissertation we have modeled the magnetic and thermal properties of rare-earth intermetallic compounds by using a molecular field model. For this purpose we begin with a Hamiltonian that considers the crystalline electric field interaction and the exchange interaction between the rare earth ions treated in the approach molecular field. We developed a computer program to determine the eigenvalues and eigenvectors with which determine the magnetization, internal energy and hence the specific heat of the system. In principle we have considered systems with localized magnetism due to 4f electrons and an anisotropic exchange interaction. To test our program we have performed fittings of magnetization and specific heat data for the three families of intermetallic compounds  $RNi_5$  ( $R = Dy, Er, Ho, Pr, Tb$ ),  $RRhIn_5$  ( $R = Ce, Er, Nd, Pr, Tm$ ) and  $R_3Co_4Sn_{13}$  ( $R = La, Ce, Nd, Gd, Pr$ ) and the HoZn and TmCd alloys. In  $RNi_5$  ferromagnetic family we got the best fittings, in  $RRhIn_5$  antiferromagnetic family the fittings provided molecular field constant very different much from the values found in the literature. In  $R_3Co_4Sn_{13}$  antiferromagnetic family we have gotten reasonable fits, while the TmCd and HoZn compounds the fits were very good, because they are ferromagnetic. We concluded that even with the limitations, the molecular field model is efficient to study ferromagnetic rare earth intermetallic compounds.

Keywords: Crystalline electric field, rare-earth intermetallic, molecular field interaction, magnetization, entropy, specific heat.

# CAPÍTULO 1

---

## Introdução

Compostos intermetálicos contendo elementos de terras raras têm sido objeto de estudo intensivo em virtude das suas propriedades físicas intrigantes. Eles apresentam magnetismo cooperativo, valência mista, comportamento de férmions pesados, efeito Kondo, efeitos magnetoelásticos e supercondutividade que coexiste com uma ordem magnética de longo alcance.

A existência de compostos intermetálicos e o motivo de sua formação representam um problema antigo na física, química e ciência de materiais, que ainda não são completamente resolvidos. Compostos intermetálicos são formados de acordo com a estabilidade termodinâmica de certos tipos de estruturas cristalinas, mas a física e química quântica é incapaz de prever a sua existência. A maioria dos estudos é realizada em ligas binárias e ternárias, mas ligas quaternárias também estão sendo sintetizadas e estudadas. Para um estudo das ligas a base de terras raras ler os artigos de revisão de Kichmayr e Poldy 1979, Buschow 1980, Szytula e Leciejewicz 1989, Szytula 1991.

As terras raras ocupam uma posição especial na tabela periódica, uma vez que correspondem ao preenchimento de elétrons 4f. Nos metais de terras raras, os elétrons 5d e 6s são itinerantes e dão origem à banda de condução. Por outro lado, os elétrons 4f permanecem localizados nos átomos e realmente não há sobreposição entre as funções de onda 4f centradas em dois átomos vizinhos, a camada 4f pode ser descrita como sendo do átomo livre. Os elétrons dos elementos Ce e Yb podem ter um comportamento itinerante devido a sua camada 4f estar quase cheia e muito próximo do nível de Fermi, assim havendo uma interação destes elétrons com os elétrons da banda de condução. Além disso, a configuração eletrônica mais frequente nos metais de terras

raras é  $4f^n 5d^1 6s^2$  e, portanto, a banda de condução contém três elétrons de condução.

Nos intermetálicos de terra raras onde o magnetismo é localizado as propriedades magnéticas podem ser modeladas com certo sucesso, desde que elas não apresentem os seguintes comportamentos: efeito Kondo, ou valência intermediária, isto realmente exclui compostos de Ce e Yb; supercondutividade ou coexistência de magnetismo; efeitos de acoplamento magneto elástico e interações quadrupolares.

Para modelar os intermetálicos de terra rara consideraremos basicamente duas interações, sendo elas: i) o campo elétrico cristalino (CEF) que é responsável pela anisotropia magnetocristalina e que, ao desdobrar os multipletos, determina o caráter de cada nível em particular a do estado fundamental. Esta CEF pode levar a modelar sistemas como Ising (um eixo fácil), Potts (vários eixos fáceis equivalentes) ou X-Y (plano fácil). (ii) A interação de troca isotrópica bilinear que, nestes materiais intermetálicos, é mediada por elétrons de condução. Este assim chamada de interação tipo RKKY é bem conhecido por ser de longo alcance e oscilatória com a distância. Neste trabalho a interação de troca entre os íons magnéticos é tratada na aproximação de campo molecular.

A proposta deste trabalho é modelar computacionalmente um sistema magnético de intermetálicos a base de terras raras e testar o programa para alguns sistemas. Assumindo que os íons  $4f$  são localizados e que as interações são as de campo cristalino e a interação entre os íons é a de campo molecular, e a interação dos momentos localizados com um campo magnético externo é fraca. Neste contexto o hamiltoniano consiste de dois termos um de campo cristalino e o segundo chamado de termo magnético. Elaboramos um programa computacional para diagonalizar este hamiltoniano e determinamos os autovalores com os quais encontramos a função de partição do sistema e com ela encontramos a magnetização, energia interna e por conseguinte o calor específico do sistema. Assim, podemos simular as ligas de terras raras. E para testar nosso modelo simulamos e comparamos dados experimentais de três famílias de intermetálicos reportadas na literatura, a família  $RNi_5$  ( $R=Dy, Er, Ho, Pr, Tb$ ) que possui estrutura hexagonal e ordem de longo alcance ferromagnética, a família  $RRhIn_5$  ( $R=Ce, Er, Nd, Pr, Tm$ ) com estrutura tetragonal e ordem antiferromagnética e a família  $R_3Co_4Sn_{13}$ , ( $R=La, Ce, Nd, Gd, Pr$ ) com estrutura cúbica que se ordena antiferromagneticamente. Também incluímos os compostos  $TmCd$  e  $HoZn$  ambos com estrutura cúbica e ordem

---

ferromagnética. Os compostos estudados estão na forma de monocristal o que permitiu determinar magnetização nas principais direções cristalográficas permitidas pela simetria da estrutura cristalina. Os parâmetros de campo cristalino usados na simulação foram extraídos de artigos publicados nos periódicos científicos da área.

Esta dissertação está dividida da seguinte forma: no capítulo 1 fazemos uma introdução a esta dissertação; no capítulo 2 denominado de fundamentação teórica descrevemos brevemente conceitos e tipos de magnetismo como também apresentamos as principais características das terras raras, a interação de troca, a interação de campo elétrico cristalino e descrevemos o modelo, a implementação computacional; no capítulo 3 denominado de resultados é onde apresentamos a simulação e ajuste dos dados experimentais da magnetização e do calor específico das três famílias estudadas. Neste capítulo também discutimos nossos resultados e fazemos comparações com ajustes de outros investigadores. No capítulo 4 escrevemos as conclusões e citamos algumas perspectivas para dar continuidade a este trabalho. Depois deste capítulo seguem as referências utilizadas nesta dissertação e por último incluímos três apêndices, o primeiro descreve os níveis de energia da família hexagonal  $RNi_5$ , o segundo mostramos a passagem do harmônico esférico  $Y_4^0$  para o operador de Stevens  $O_4^0$ .

# Fundamentação Teórica

Neste capítulo resumimos alguns aspectos teóricos, porém básicos, do magnetismo, numa breve discussão que a iniciaremos com origem do magnetismo, cuja finalidade é descrever alguns tipos de magnetismo como: diamagnetismo, paramagnetismo, ferromagnetismo, antiferromagnetismo e ferrimagnetismo. Faremos também um breve estudo de alguns conceitos relativos aos íons terras raras com único objetivo de descrever o Hamiltoniano usando os operadores,  $O_m^n$ , de Stevens e a partir daí obter as curvas de magnetização, susceptibilidade magnética e calor específico mediante ajuste de dados obtidos via conexão com a física estatística.

## 2.1 Estados Eletrônicos do Átomo

Cada elemento da tabela periódica fica caracterizado pelo seu número de elétrons distribuídos nos diferentes níveis de energia do correspondente átomo, os quais são chamamos de camadas eletrônicas, representados pelas letras K, L, M, N, O, P e Q, classificadas em ordem crescente, de acordo com sua respectiva distância ao núcleo atômico, [12].

O estado de um átomo fica completamente caracterizado pelos números quânticos, os quais descrevem as energias dos elétrons nos átomos e são definidos por:

- (I) *Número quântico principal,  $n$* : define o tamanho da órbita e a energia do elétron, assume valores inteiros positivos não nulos,

$$n = 1, 2, 3, \dots .$$

O número quântico  $n$  classifica em ordem crescente as órbitas eletrônicas, e além disto, quanto maior o valor de  $n$ , menor o valor da energia associada a respectiva camada.

- (II) *Número quântico do momento angular orbital (ou azimutal)*,  $\ell$ : descreve o momento angular orbital e caracteriza a forma orbital e as subcamadas de energia.<sup>1</sup> Fixado  $n$ , o número  $\ell$  só pode assumir inteiros positivos menores que  $n$ ,

$$\ell = 0, 1, 2, 3, \dots, (n - 1)$$

caracterizando suas respectivas camadas s, p, d, f, etc.

- (III) *Número quântico magnético*  $m_\ell$ : descreve a componente do momento angular orbital ao longo de uma direção privilegiada, é comum associar esta direção paralelo ao eixo-z. Para cada valor de  $\ell$ , existem  $2\ell + 1$  valores para  $m_\ell$ , que são dados por

$$m_\ell = \ell, (\ell - 1), \dots, 1, 0, -1, \dots, -(\ell - 1), -\ell$$

- (IV) *Número quântico de spin*  $m_s$ : descreve a componente do spin do elétron ao longo da direção-z, que será representada por  $S_z$ , o qual pode adquirir valores entre  $-s$  e  $+s$ , sendo que a variação de um extremo a outro se dá em unidades inteiras de  $\hbar$ . Os valores que  $m_s$  pode assumir são

$$m_s = s, (s - 1), \dots, 1, 0, -1, \dots, -(s - 1), -s$$

Nas camadas atômicas cheias ou vazias,  $S$  e  $L$  se anulam, nas preenchidas até a metade (exatamente), somente  $L$  se anula e nos outros casos,  $S$  e  $L$  ambos não se anulam, [12] e além disto quando fizermos a distribuição dos elétrons nos diferentes níveis de energia, cada nível poderá ser ocupado por no máximo  $N_e$  elétrons<sup>2</sup>

$$N_e = 2 \sum_{\ell=0}^{n-1} (2\ell + 1) = 2n^2 \quad (2.1)$$

e levando em consideração o princípio de exclusão de Pauli, o qual afirma que dois férmions quaisquer idênticos não podem ocupar o mesmo estado quântico simultaneamente, os estados de energia ficam bem compreendidos. Por exemplo: dados dois

<sup>1</sup>Estas subcamadas de energia são conhecidas a partir do diagrama de Linus Pauling.

<sup>2</sup>O fator 2 que antecede o somatório é porque a cada camada eletrônica pode receber até dois elétrons: um com spin-up e outro com spin-down

elétrons no mesmo nível de energia com os mesmos  $n$ ,  $\ell$  e  $m_\ell$ , não devem ter os mesmos  $m_s$ , isto significa que seus respectivos spins terão orientações opostas, onde  $\ell$  e  $s$  são os autovalores dos respectivos operadores  $\hat{\mathbf{L}}$  e  $\hat{\mathbf{S}}$  descritos abaixo.

$$\hat{\mathbf{L}}^2|\ell, m_\ell\rangle = \hbar^2\ell(\ell + 1)|\ell, m_\ell\rangle; \quad \hat{\mathbf{S}}^2|s, m_s\rangle = \hbar^2s(s + 1)|s, m_s\rangle \quad (2.2)$$

com  $\vec{\mathbf{L}} + \vec{\mathbf{S}}$  o momento magnético total, denotado por  $\vec{\mathbf{J}}$  e com autovalor  $j$  descrito por

$$\hat{\mathbf{J}}^2|j, m_j\rangle = \hbar^2j(j + 1)|j, m_j\rangle \quad (2.3)$$

Quando descrevemos a origem atômica do magnetismo, devemos considerar o momento angular orbital  $\hat{\mathbf{L}} = \sum_i \vec{\ell}_i$ , o momento magnético intrínseco do elétron  $\hat{\mathbf{S}} = \sum_i \vec{s}_i$  e também a interação entre eles.

## 2.2 Momentos Magnéticos

Em magnetismo o momento de dipolo magnético (ou simplesmente momento magnético) é a fonte mais simples de campo magnético. Classicamente associamos o momento magnético a um pequeno circuito, de corrente orientada, e com área  $dA$ . Se um circuito elementar é percorrido por uma corrente  $I$ , o elemento de momento magnético  $d\mu$  é definido por

$$d\mu = IdA \quad (2.4)$$

Consideremos um elétron de carga  $e$ , massa  $m_e$  orbitando o núcleo de um átomo com frequência angular  $\omega$ , tal que sua velocidade linear seja  $v = \omega r$ , onde  $r$  é o raio da órbita, considerada circular por simplicidade, conforme figura 2.1

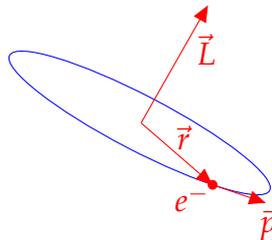


Figura 2.1: Ilustração de um elétron orbitando o núcleo de um átomo.

assim,

$$\mu = AI = \pi r^2 \frac{Q}{\Delta t} = \pi r^2 \frac{-e}{\frac{2\pi r}{v}} = \pi r^2 \frac{-e}{\frac{2\pi r}{\omega r}} = -\omega r^2 \frac{e}{2} \quad (2.5)$$

mas, o momento angular do elétron é definido por  $\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$ , onde  $\vec{p} = m_e \vec{v}$ , segue que

$$L = m_e r v = m_e r^2 \omega \quad (2.6)$$

substituindo  $\omega r^2 = \frac{L}{m_e}$  obtido de (2.6) em (2.5) obtemos

$$\mu = -\frac{e}{2m_e} L \quad (2.7)$$

para obter uma expressão quântica análoga a (2.7), devemos tomar o valor esperado de  $L$ ,  $\langle L \rangle = \hbar \sqrt{\ell(\ell+1)}$ , onde  $h = 2\pi\hbar$  é a constante de Planck e  $\ell$  é o número quântico azimutal, portanto o momento angular orbital fica definido por

$$\langle \mu_\ell \rangle = -\frac{e}{2m_e} \langle L \rangle = -\underbrace{\frac{e\hbar}{2m_e}}_{\mu_B} \sqrt{\ell(\ell+1)} = -\mu_B \sqrt{\ell(\ell+1)} \quad (2.8)$$

analogamente o valor esperado do momento magnético numa direção escolhida, por padrão a direção do eixo  $z$ , é definido e denotado por

$$\langle \mu_{\ell Z} \rangle = -\frac{e\hbar}{2m_e} m_\ell = -\mu_B m_\ell \quad (2.9)$$

sendo  $m_\ell$  o número quântico magnético e  $\mu_B$  é chamado de *magneton de Bohr*, cujo valor é estimado por

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} = 9,27 \cdot 10^{-24} \frac{J}{T} \equiv 9,27 \cdot 10^{-27} \frac{erg}{G} = 9,27 \cdot 10^{-27} emu \quad (2.10)$$

portanto, se um elétron está girando em torno de um núcleo com momento angular orbital  $\vec{L}$ , podemos associar a ele um momento magnético orbital, definido por

$$\vec{\mu}_L = -g_L \mu_B \vec{L} \quad (2.11)$$

$g_L$  é um fator espectroscópico intrínseco de cada material, mas o momento magnético intrínseco associado ao spin é dado pela equação

$$\vec{\mu}_S = -g_S \mu_B \vec{S} \quad (2.12)$$

onde

$$g_S = 2 \left( 1 + \frac{e^2}{2m_e \hbar} + \dots \right)$$

é um fator eletrônico<sup>3</sup>, no caso dos elétrons  $g_S = 2,002290716(10) \approx 2$  [3]. Finalmente podemos caracterizar os momentos magnéticos como:

<sup>3</sup>Este fator eletrônico também é conhecido como  $g_S$  é um fator de divisão espectroscópica, conforme [3]

- (I) o *momento magnético orbital* que está associado ao movimento dos elétrons em torno do núcleo;
- (II) o *momento magnético de spin* é uma característica intrínseca de cada partícula (em particular os elétrons), sendo de origem quântica relativística, sem análogo clássico.

$\hat{S}$  e  $\hat{L}$  se acoplam por meio da interação spin-órbita dando origem ao momento angular total denotado por  $\hat{J}$  e definido por

$$\hat{J} = \hat{L} + \hat{S} \quad (2.13)$$

este tipo de acoplamento é muito aplicado em átomos magnéticos, onde  $J \in [|L - S|, L + S]$ . O conjunto de todos estes níveis é o que chamamos de *multiplete* e o nível mais baixo é chamado de *estado fundamental*, a divisão entre os diferentes tipos de multipletos é devido a interação spin-órbita  $\lambda \hat{L} \cdot \hat{S}$ ,<sup>4</sup> a qual provoca um torque mútuo entre os vetores  $\vec{L}$  e  $\vec{S}$  fazendo com que eles precessem em torno do vetor  $\vec{J}$  conforme figura 2.2

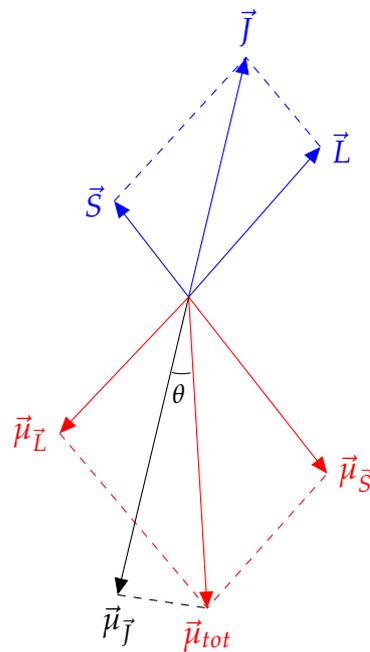


Figura 2.2: Representação pictórica da interação spin-órbita entre  $\vec{S}$ ,  $\vec{L}$ ,  $\vec{\mu}_L$  e  $\vec{\mu}_S$ , em volta do vetor  $\vec{J}$ , adaptado de [3].

onde  $\vec{\mu}_L = -g_L \mu_B \vec{L}$  e  $\vec{\mu}_S = -g_S \mu_B \vec{S}$  são respectivamente os momentos de dipolos orbital e intrínseco do elétron, definidos em (2.11) e (2.12), que também precessam em

<sup>4</sup> Esta constante  $\lambda$  é o que chamamos de constante de acoplamento

torno de  $\vec{J}$ , porém devemos observar que

$$\vec{\mu}_{tot} = \vec{\mu}_L + \vec{\mu}_S = \mu_B (g_L \vec{L} + g_S \vec{S}) \quad (2.14)$$

não tem a mesma direção que  $\vec{J}$ , somente a componente de  $\mu_J$  é observada sobre  $\vec{J}$ , enquanto que as componentes médias de  $\vec{\mu}_L$  e  $\vec{\mu}_S$  tendem para zero, pois a frequência de precessão em geral é muito alta. As grandezas magnéticas são determinadas em função do momento de dipolo total. Em efeito,

$$\vec{\mu}_{Tot} \cdot \vec{J} = \mu_B (g_L \vec{L} + g_S \vec{S}) \cdot \vec{J} = \mu_B (g_L \vec{L} \cdot \vec{J} + g_S \vec{S} \cdot \vec{J}) \quad (2.15)$$

mas, também podemos escrever  $\vec{\mu}_{Tot} \cdot \vec{J}$  da seguinte maneira,

$$\vec{\mu}_{Tot} \cdot \vec{J} = \mu_{Tot} J \cos \theta = \underbrace{\mu_{Tot} \cdot \cos \theta}_{\mu_J} \cdot J = \vec{\mu}_J \cdot \vec{J} = g_J \mu_B \vec{J} \cdot \vec{J} \quad (2.16)$$

e de (2.15) e de (2.16) vem que

$$g_J \vec{J}^2 = g_L \vec{L} \cdot \vec{J} + g_S \vec{S} \cdot \vec{J} \quad (2.17)$$

como  $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ , temos

$$\vec{L} \cdot \vec{J} = \vec{L}^2 + \vec{L} \cdot \vec{S}; \quad \vec{S} \cdot \vec{J} = \vec{S}^2 + \vec{S} \cdot \vec{L} \quad (2.18)$$

mas,

$$\vec{J}^2 = \vec{L}^2 + \vec{S}^2 + 2\vec{S} \cdot \vec{L} \Rightarrow \vec{S} \cdot \vec{L} = \frac{\vec{J}^2 - \vec{L}^2 - \vec{S}^2}{2} \quad (2.19)$$

agora substituindo (2.19) em (2.18) vem que

$$\begin{aligned} \vec{L} \cdot \vec{J} &= \vec{L}^2 + \frac{\vec{J}^2 - \vec{L}^2 - \vec{S}^2}{2} = \frac{\vec{J}^2 + \vec{L}^2 - \vec{S}^2}{2} \\ \vec{S} \cdot \vec{J} &= \vec{S}^2 + \frac{\vec{J}^2 - \vec{L}^2 - \vec{S}^2}{2} = \frac{\vec{J}^2 + \vec{S}^2 - \vec{L}^2}{2} \end{aligned} \quad (2.20)$$

finalmente, substituindo (2.20) em (2.17) segue

$$g_J \vec{J}^2 = g_L \frac{\vec{J}^2 + \vec{L}^2 - \vec{S}^2}{2} + g_S \frac{\vec{J}^2 + \vec{S}^2 - \vec{L}^2}{2} \quad (2.21)$$

tomando os respectivos autovalores dos operadores  $\hat{S}$ ,  $\hat{L}$  e  $\hat{J}$ , obtemos

$$g_J \cdot j(j+1) = g_L \frac{j(j+1) + \ell(\ell+1) - s(s+1)}{2} + g_S \frac{j(j+1) + s(s+1) - \ell(\ell+1)}{2} \quad (2.22)$$

e o fator espectroscópico de Landé,  $g_J$  é obtido tomando  $g_L = 1$  e  $g_S = 2$

$$g_J = 1 + \frac{j(j+1) + s(s+1) - \ell(\ell+1)}{2j(j+1)} \quad (2.23)$$

Dado um íon (ou átomo) livre no estado fundamental, a distribuição dos elétrons nas suas respectivas camadas eletrônicas é realizada de forma que obedeça as regras de Hund, descrita abaixo:

- (i) distribuir os elétrons nos estados de modo a maximizar o spin total  $\vec{S}$  para minimizar a energia, de acordo com o princípio de exclusão de Pauli;
- (ii) distribuir os elétrons nos orbitais de modo a maximizar o valor de  $\vec{L}$ , consistente com a primeira regra;
- (iii) Estabilizar o momento total  $\vec{J}$ 
  - a)  $J = |L - S|$  quando a camada estiver preenchida menos que a metade;
  - b)  $J = L + S$  quando a camada estiver preenchida mais que a metade.

É importante observar que nas camadas atômicas cheias ou vazias,  $S = L = 0$ , enquanto que nas preenchidas exatamente até a metade, somente  $L = 0$  e nos outros casos,  $S \neq 0$  e  $L \neq 0$  [9].

A partir das regras de Hund é possível dizer se o material apresenta ou não ordenamento magnético. Quando o átomo (ou íon) tem vários elétrons fora da última camada completa, seu comportamento magnético é determinado pelas propriedades desses elétrons, pois, numa camada cheia, os elétrons ocupam orbitais com todos os possíveis valores de  $m_l$ , positivos e negativos, bem como todos os de  $m_s$ . Assim o momento angular total de uma camada fechada é sempre nulo, anulando seu correspondente momento magnético, [12].

## 2.3 Classificação dos materiais magnéticos

Magnetizar um material significa produzir uma orientação organizada nos seus momentos de dipolos magnéticos. A orientação dos dipolos magnéticos em um material é o que chamamos de magnetização, denotamos por  $\vec{M}$  e definimos como sendo o momento magnético total por unidade de volume  $V$ ,

$$\vec{M} = \frac{N_a}{V} \sum_i \vec{\mu}_i \quad (2.24)$$

usualmente a escala que se mede  $M$  deve ser grande o suficiente para que uma média dos momentos magnéticos atômicos possa ser mensurada. Sob esta condição a magnetização pode ser considerado como um campo de vetores que varia suavemente, [4].

Ao aplicarmos um campo magnético em um material esperamos uma resposta do material ao meio, esta resposta é o que chamamos de indução magnética (ou densidade de fluxo magnético), denotado por  $\vec{B}$ . A relação entre  $\vec{B}$  e  $H$  é uma propriedade intrínseca de cada material, no sistema de unidades Gaussiano

$$\vec{B} = \vec{H} + 4\pi\vec{M} \quad (2.25)$$

De acordo com a resposta da magnetização à presença de um campo magnético podemos classificar os materiais como: diamagnéticos, paramagnéticos, ferromagnéticos, antiferromagnéticos ou ferrimagnéticos,

- (i) *diamagnéticos*, os seus momentos magnéticos induzidos não são alinhados, porém ao se aplicar um campo externo os seus momentos magnéticos responde contrário ao campo aplicado;
- (ii) *paramagnéticos*, os seus momentos magnéticos espontâneos não são alinhados, mas, quando se aplica um campo externo, os seus momentos magnéticos respondem se alinhando na mesma direção do campo aplicado;
- (iii) *ferromagnéticos*, os seus momentos magnéticos espontâneos já são alinhados paralelamente mesmo na ausência de campo magnético;
- (iv) *antiferromagnéticos*, os seus momentos magnéticos espontâneos já são alinhados antiparalelos com mesma magnitude mesmo na ausência de campo magnético;
- (v) *ferrimagnéticos*, os seus momentos magnéticos espontâneos já são alinhados antiparalelos com magnitude distintas, mesmo na ausência de campo magnético;

## 2.4 Estados não Cooperativos das Estruturas Magnéticas

Sabendo que os elétrons em um átomo também possuem momento angular orbital e de spin, então, se um elétron está na  $i$ -ésima posição a uma distância  $r_i$ , o seu momento angular orbital  $\hbar\vec{L}$  é dado por

$$\hbar\vec{L} = \sum_i \vec{r}_i \times \vec{p}_i \quad (2.26)$$

onde esta soma é tomada sobre todos os elétrons no átomo. Agora considere um átomo com Hamiltoniano  $\hat{H}_0$  dado por

$$\hat{H}_0 = \sum_{i=1}^Z \left( \frac{p_i^2}{2m} + V_i \right) \quad (2.27)$$

cada soma é tomada sobre os  $Z$  elétrons no átomo com energia cinética  $\frac{p_i^2}{2m_e}$  e energia potencial  $V_i$  (para o  $i$ -ésimo elétron). Assumindo que conhecemos todos os autovalores e autoestados de  $\hat{H}_0$  e adicionando o campo magnético  $\vec{\mathbf{B}}$  dado por

$$\vec{\mathbf{B}} = \nabla \times \vec{\mathbf{A}} \quad (2.28)$$

onde  $\vec{\mathbf{A}}$  é o potencial vetor magnético, nós escolhemos um gauge<sup>5</sup> de tal maneira que

$$\vec{\mathbf{A}}(\vec{\mathbf{r}}) = \frac{1}{2} \vec{\mathbf{B}} \times \vec{\mathbf{r}} \quad (2.29)$$

Uma vez que a carga do elétron é  $-e$ , a energia cinética deve ser alterada de acordo com a equação (2.30),

$$\frac{1}{2m_e} [\vec{\mathbf{p}}_i + e\vec{\mathbf{A}}(\mathbf{r}_i)]^2 \quad (2.30)$$

assim, podemos escrever a perturbação do Hamiltoniano<sup>6</sup> por

$$\begin{aligned} \mathcal{H} &= \mathcal{H}_0 + g\mu_B \vec{\mathbf{B}} \cdot \vec{\mathbf{S}} \\ &= \sum_{i=1}^Z \left( \frac{1}{2m_e} [\vec{\mathbf{p}}_i + e\vec{\mathbf{A}}(\mathbf{r}_i)]^2 + V_i \right) + g\mu_B \vec{\mathbf{B}} \cdot \vec{\mathbf{S}} \\ &= \sum_{i=1}^Z \left( \frac{\vec{\mathbf{p}}_i^2}{2m_e} + \frac{e}{2m_e} \vec{\mathbf{p}}_i \cdot \vec{\mathbf{B}} \times \vec{\mathbf{r}}_i + \frac{e^2}{2m_e} \frac{(\vec{\mathbf{B}} \times \vec{\mathbf{r}}_i)^2}{4} + V_i \right) + g\mu_B \vec{\mathbf{B}} \cdot \vec{\mathbf{S}} \\ &= \sum_{i=1}^Z \left( \frac{\vec{\mathbf{p}}_i^2}{2m_e} + V_i \right) + \frac{e}{2m_e} \vec{\mathbf{B}} \underbrace{\sum_{i=1}^Z \vec{\mathbf{r}}_i \times \vec{\mathbf{p}}_i}_{\hbar \vec{\mathbf{L}}} + g\mu_B \vec{\mathbf{B}} \cdot \vec{\mathbf{S}} + \frac{e^2}{2m_e} \frac{(\vec{\mathbf{B}} \times \vec{\mathbf{r}}_i)^2}{4} \\ &= \sum_{i=1}^Z \left( \frac{p_i^2}{2m_e} + V_i \right) + \mu_B \vec{\mathbf{B}} \cdot (\vec{\mathbf{L}} + g\vec{\mathbf{S}}) + \frac{e^2}{8m_e} \sum_i (\vec{\mathbf{B}} \times \vec{\mathbf{r}}_i)^2 \\ &= \mathcal{H}_0 + \mu_B (\vec{\mathbf{L}} + g\vec{\mathbf{S}}) \cdot \vec{\mathbf{B}} + \frac{e^2}{8m_e} \sum_i (\vec{\mathbf{B}} \times \vec{\mathbf{r}}_i)^2 \end{aligned} \quad (2.31)$$

<sup>5</sup>Para o campo magnético  $\vec{\mathbf{B}}$ , um potencial não está unicamente determinado, pois podemos adicionar a ele um gradiente de um potencial escalar e ainda obter o mesmo  $\vec{\mathbf{B}}$ . O melhor potencial escolhido que se adequa a nossa teoria é o que chamamos de **gauge**.

<sup>6</sup>No cálculo explícito do Hamiltoniano usamos o fato de que  $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e}$  e também usamos a propriedade cíclica de produto vetorial misto,  $\vec{\mathbf{p}} \cdot \vec{\mathbf{B}} \times \vec{\mathbf{r}} = -\mathbf{r} \cdot \vec{\mathbf{p}} \times \vec{\mathbf{B}} = \vec{\mathbf{B}} \cdot \vec{\mathbf{r}} \times \vec{\mathbf{p}}$ .

Nos materiais paramagnéticos o termo dominante da perturbação do Hamiltoniano  $\mathcal{H}_0$  é conhecido como termo paramagnético, dado por

$$\mu_B(\vec{L} + g\vec{S}) \cdot \vec{B} \quad (2.32)$$

já nos *materiais diamagnéticos* o termo dominante é

$$\frac{e^2}{8m_e} \sum_i (\vec{B} \times \vec{r}_i)^2 \quad (2.33)$$

conhecido como termo diamagnético, este termo é devido a variação na órbita eletrônica, [2].

### 2.4.1 Diamagnetismo

Todos os materiais apresentam algum grau de diamagnetismo, por mais fraco que seja<sup>7</sup>, e susceptibilidade magnética negativa, os íons constituintes dos diamagnéticos tem momento magnético orbital permanente, porém os momentos magnéticos intrínsecos são induzidos em presença de campo magnético[36]. Ao aplicarmos um campo, surge uma magnetização em sentido contrário ao campo aplicado, causando uma redução na indução magnética no interior do material, estando de acordo com a Lei de Lenz, pois variação de fluxo magnético num circuito, induz uma corrente com sentido de tal maneira que o fluxo induzido tende a se opor à variação do fluxo original, [2].

Supondo um sistema de  $N$  átomos por volume, cada um contendo  $Z$  elétrons de massa  $m$  e  $\langle r^2 \rangle$  é a distância quadrática média entre o núcleo e o elétron em um material, a magnetização pode ser escrita como

$$M = -\frac{NZe^2\mu H}{6m_e} \langle r^2 \rangle \quad (2.34)$$

e a susceptibilidade diamagnética pode ser calculada por

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial H} = -\frac{NZe^2\mu}{6m_e} \langle r^2 \rangle \quad (2.35)$$

---

<sup>7</sup>A componente diamagnética nos materiais é negativa, é da ordem de  $10^{-6}$  e independe da temperatura.

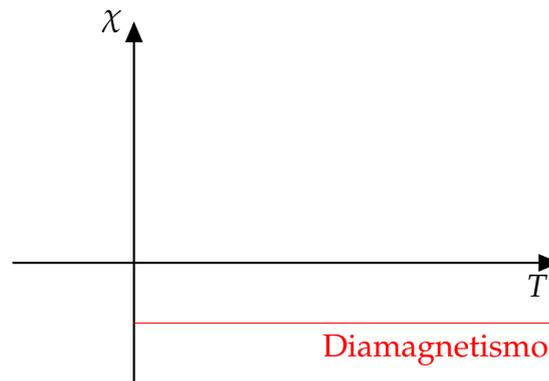


Figura 2.3: Ilustração do comportamento da susceptibilidade magnética em função da temperatura para um material diamagnético.

### 2.4.2 Paramagnetismo

Os momentos magnéticos dos íons nos materiais paramagnéticos são permanentes, porém com direções aleatórias mas com magnetização resultante nula. Quando se aplica um campo magnético externo a estes materiais os seus momentos magnéticos tendem a se alinharem no sentido do campo. Porém provocando um aumento de temperatura nestes materiais ocorrerá uma desorientação nos momentos magnéticos, pois a energia térmica aumentará significativamente em relação à energia magnética. Nestes materiais a magnetização pode ser calculada de acordo com a equação

$$M = Ng_j\mu_B \sum_{m_j} m_j P(m_j) \quad (2.36)$$

$P(m_j)$  (dada pela distribuição de Boltzmann), representa a probabilidade de ocupação de um subnível  $m_j$ . Assim,

$$M = Ng_j\mu_B \frac{\sum_{m_j} m_j e^{-\frac{E_{m_j}}{kT}}}{\sum_{m_j} e^{-\frac{E_{m_j}}{kT}}} \quad (2.37)$$

sendo  $E_{m_j} = g_j\mu_B m_j B$  é a energia magnética, a magnetização fica descrita por

$$M = Ng_j\mu_B \frac{\sum_{m_j} m_j e^{-\frac{g_j\mu_B m_j B}{kT}}}{\sum_{m_j} e^{-\frac{g_j\mu_B m_j B}{kT}}} \quad (2.38)$$

fazendo uma mudança de variável do tipo  $x = g_j \mu_B \frac{jB}{kT}$ , a magnetização fica descrita por

$$M = Ng_j \cdot j\mu_B \frac{\sum_{m_j} \frac{m_j}{j} e^{\frac{x}{j} m_j}}{\sum_{m_j} e^{\frac{x}{j} m_j}} \quad (2.39)$$

A experiência nos mostra que se conhecermos a soma  $\sum_{m_j} e^{\frac{x}{j} m_j}$  podemos escrever a magnetização de maneira mais conveniente, de fato,

$$Ng_j \cdot j\mu_B \frac{\frac{d}{dx} \left( e^{\frac{x}{j} m_j} \right)}{\sum_{m_j} e^{\frac{x}{j} m_j}} = Ng_j \cdot j\mu_B \frac{\frac{m_j}{j} e^{\frac{x}{j} m_j}}{\sum_{m_j} e^{\frac{x}{j} m_j}} = M \quad (2.40)$$

como  $\sum_{m_j} e^{\frac{x}{j} m_j} = \frac{\sinh \left( x + \frac{x}{2j} \right)}{\sinh \left( \frac{x}{2j} \right)}$ , podemos descrever a magnetização por

$$\begin{aligned} M &= Ng_j \cdot j\mu_B \frac{\frac{d}{dx} \left( \frac{\sinh \left( x + \frac{x}{2j} \right)}{\sinh \left( \frac{x}{2j} \right)} \right)}{\frac{\sinh \left( x + \frac{x}{2j} \right)}{\sinh \left( \frac{x}{2j} \right)}} \\ &= Ng_j \cdot j\mu_B \frac{\left( 1 + \frac{1}{2j} \right) \cosh \left( x + \frac{x}{2j} \right) - \frac{1}{2j} \coth \left( \frac{x}{2j} \right) \sinh \left( x + \frac{x}{2j} \right)}{\sinh \left( x + \frac{x}{2j} \right)} \\ &= Ng_j \cdot j\mu_B \left[ \left( 1 + \frac{1}{2j} \right) \coth \left( x + \frac{x}{2j} \right) - \frac{1}{2j} \coth \left( \frac{x}{2j} \right) \right] \end{aligned} \quad (2.41)$$

de fato, a maneira mais conveniente de descrever a magnetização de um material paramagnético é

$$M = Ng_j \cdot j\mu_B B_j(x) \quad (2.42)$$

onde

$$B_j(x) = \left( 1 + \frac{1}{2j} \right) \coth \left( x + \frac{x}{2j} \right) - \frac{1}{2j} \coth \left( \frac{x}{2j} \right) \quad (2.43)$$

é chamada de função de Brillouin.

Portanto, podemos descrever a magnetização tanto na forma explícita (2.37) ou usando a função de Brillouin (2.42) e no limite termodinâmico de altas temperaturas podemos expandir as funções  $\coth \left( x + \frac{x}{2j} \right)$  e  $\coth \left( \frac{x}{2j} \right)$  em série de Taylor para obter a magnetização numa forma simplificada

$$M = \frac{N\mu_B^2 g_j^2 j(j+1)}{3k_B} \frac{H}{T} \quad (2.44)$$

e se o material for isotrópico, a susceptibilidade paramagnética pode ser obtida por

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{\left( \frac{N\mu_B^2 g_j^2 j(j+1)}{3k_B} \frac{1}{T} \right)}{H} = \frac{N\mu_B^2 g_j^2 j(j+1)}{3k_B} \frac{1}{T}. \quad (2.45)$$

Dai, fica fácil ver que os materiais paramagnéticos tem sempre susceptibilidade positiva, mostrado na figura 2.4

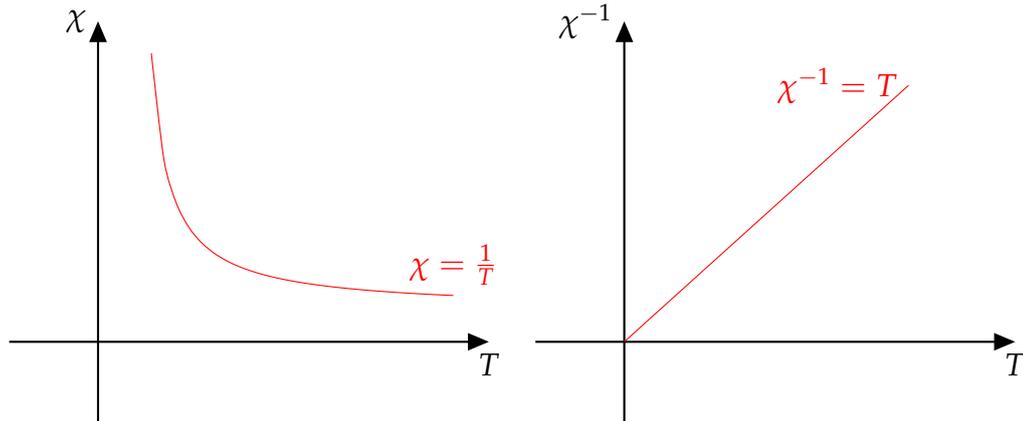


Figura 2.4: Ilustração gráfica do comportamento da susceptibilidade de um material paramagnético em função da temperatura,[2].

Assumindo que o momento efetivo de um material paramagnético seja

$$\mu_{\text{ef}}^2 = \mu_B^2 g_j^2 j(j+1) \quad (2.46)$$

podemos escrever a equação (2.45) de maneira mais conveniente por

$$\chi = \frac{C}{T} \quad (2.47)$$

onde  $C = \frac{N\mu_{\text{ef}}^2}{3k_B}$  é conhecida como a constante de Curie, de acordo com [6], [2] e [3].

### Paramagnetismo de Van Vleck

Se  $j = 0$ , é fácil ver que o efeito paramagnético se anula, pois  $\langle 0 | \vec{\mu} | 0 \rangle = g_j \mu_B \langle 0 | \vec{J} | 0 \rangle = 0$  e além disto vemos que a magnetização é nula, por que

$$M = N g_j \mu_B \cdot 0 \cdot B_0(0) = 0. \quad (2.48)$$

Isto nos diz que a energia do estado fundamental de um sistema paramagnético é invariante por aplicação de campo magnético, pois não existe susceptibilidade paramagnética, porém este resultado só é válido para perturbação de primeira ordem.

Pois, usando teoria de perturbação de segunda ordem podemos prevê uma variação na energia do estado fundamental,  $E_0$ , pois devemos considerar os estados excitados com  $J \neq 0$ . Neste caso a energia,  $E_0$ , do estado fundamental para um íon com  $J = 0$  é

$$\Delta E_0 = \sum_n \frac{|\langle 0 | (\vec{L} + g\vec{S}) \cdot \vec{B} | n \rangle|^2}{E_0 - E_n} + \frac{e^2}{8m_e} \sum_i (\vec{B} \times \vec{r}_i)^2 \quad (2.49)$$

onde o segundo termo é termo diamagnético e a soma é sobre todos os estados excitados, portanto, podemos calcula a susceptibilidade paramagnética por

$$\chi = \frac{N}{V} \left( 2\mu_B^2 \sum_n \frac{|\langle 0 | (L_z + gS_z) | n \rangle|^2}{E_n - E_0} - \frac{e^2\mu}{6m_e} \sum_{i=1}^Z \langle \vec{r}_i^2 \rangle \right) \quad (2.50)$$

como  $E_n - E_0 > 0$ , o termo  $\sum_n \frac{|\langle 0 | (L_z + gS_z) | n \rangle|^2}{E_n - E_0} > 0$  e é chamado de termo paramagnético de Van Vleck, já o termo  $\frac{e^2\mu}{6m_e} \sum_{i=1}^Z \langle \vec{r}_i^2 \rangle$  é a susceptibilidade diamagnética e está em conformidade com a equação (2.35)

### Paramagnetismo de Pauli

O spin do elétron pode assumir dois estados, *up* ou *down*, por este motivo há duas possibilidades para se preencher cada um dos k-estado em um metal. Quando aplicamos um campo magnético ocorre aumento ou redução de energia, devido a interação do campo aplicado com os momentos magnéticos permanentes (ou mais precisamente o spin do elétron). Esta variação na energia dá origem a uma susceptibilidade paramagnética do gás de elétrons <sup>8</sup>, este efeito é o que chamamos de paramagnetismo de Pauli.

<sup>8</sup>A expressão *gás de elétrons* (ou gás de Fermi), equivalente ao gás ideal clássico, é uma aproximação do modelo do elétron livre, pois, prediz que

1. os elétrons não interagem entre si, considera o elétron como uma partícula independente que se movimenta sem correlação com os demais;
2. os elétrons estão livres da ação de um potencial externo "no nosso caso, o potencial devido aos íons do cristal".

Muito embora sabemos que um elétron interage fortemente tanto com a rede quanto com os demais elétrons, mas a aproximação citada acima explica razoavelmente alguns metais (especialmente os alcalinos), pois nos íons alcalinos o fenômeno de blindagem impede que os íons interagem fortemente entre se, promovendo uma distribuição quase que uniforme dos elétrons de valência pelo cristal.

Supondo que o gap de energia devido a aplicação do campo magnético,  $gJ\mu_B B$  seja pequena de modo que o desdobramento das bandas de energia seja também pequeno, o número de elétrons em excesso por unidade de volume com spin-up é  $n_\uparrow = \frac{1}{2}g(E_F)\mu_B B$  e o déficit e com spin-down é  $n_\downarrow = \frac{1}{2}g(E_F)\mu_B B$ , assim a magnetização é

$$M = \mu_B(n_\uparrow - n_\downarrow) = g(E_F)\mu_B^2 B, \quad (2.51)$$

mas, o modelo do elétron livre prediz que, [2]

$$g(E_F) = \left( \frac{dn}{dE} \right)_{E=E_F} = \frac{3}{2} \frac{n}{E_F} \quad (2.52)$$

e portanto a susceptibilidade paramagnética de Pauli denotada por  $\chi_P$  é

$$\chi_P = \frac{M}{H} = \mu \frac{M}{B}, \quad (2.53)$$

ou

$$\chi_P = \frac{\mu g(E_F)\mu_B^2 B}{B} = \mu g(E_F)\mu_B^2 = \mu \frac{3}{2} \frac{n\mu_B}{E_F} = \frac{3}{2} \frac{n\mu\mu_B}{E_F}. \quad (2.54)$$

Claramente se vê que o paramagnetismo de Pauli independe da temperatura<sup>9</sup>, tem efeito muito pequeno comparado com outros tipos de paramagnetismo, devido a temperatura de Curie. Em resumo apresentamos a seguinte ilustração

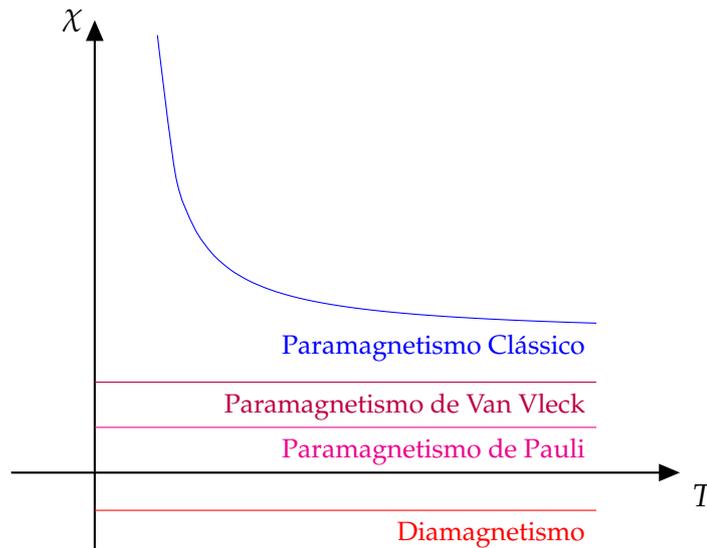


Figura 2.5: Ilustra o comportamento da susceptibilidade magnética de um material em função da temperatura dos seus respectivos desordens magnéticas.

<sup>9</sup>O para magnetismo de Pauli independe da temperatura por que desprezamos quaisquer efeito provocado pela superfície de Fermi, devido a temperaturas finitas.

## 2.5 Estados Cooperativos das Estruturas Magnéticas

A hipótese de que deva existir um campo magnético resultante da interação entre o campo magnético gerado pelos primeiros vizinhos<sup>10</sup> e os átomos do material, o qual tende a se alinhar na mesma direção, é devido a Pierre Weiss (1907), pois ele propôs que um material magnético fosse composto por pequenas regiões com magnetização espontânea, as quais chamamos de domínios magnéticos.

### 2.5.1 Interação de Troca

A primeira vista poderíamos pensar que a interação dipolar fosse responsável pelo alinhamento dos momentos magnéticos, pois a interação dipolar entre dois momentos magnéticos separados por uma distância  $r$  é

$$E = \frac{1}{r^3} \left[ \mu_1 \cdot \mu_2 - \frac{3}{2} (\mu_1 \cdot \vec{r})(\mu_2 \cdot \vec{r}) \right] \quad (2.55)$$

mas está longe de ser a interação responsável pelo alinhamento dos momentos magnéticos, pois a energia entre dois momentos magnéticos de intensidade  $\mu_B$  cada, separados por  $1 \text{ \AA}$  é de aproximadamente  $10^{-23} \text{ J}$  que equivale a  $1 \text{ K}$ , mas em muitos materiais a ordem magnética ocorre cerca de  $1000 \text{ K}$  [2]. A interação responsável pelos alinhamentos dos momentos magnéticos é a interação de troca.

A interação de troca ocorre quando as funções de onda dos elétrons desemparelhados de átomos próximos se sobrepõem. Quando este fenômeno ocorre tanto as posições das suas órbitas quanto a orientação dos seus spins influenciam diretamente na energia. Esta interação pode ser vista também como a ação direta do princípio de Pauli, que tem relação direta com a repulsão elétrica entre os átomos.

O Hamiltoniano de troca devido a Heisenberg é denotado por  $H_{TR}$ , pode ser calculado por

$$H_{TR} = - \sum_{i < j} 2J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (2.56)$$

onde  $S_i$  é o spin do íon no  $i$ -ésimo sítio,  $S_j$  é o spin do íon no  $j$ -ésimo sítio e  $J_{ij}$  é a integral de troca entre os íons vizinhos. Em efeito,  $J_{ij}$  indica o caráter ferromagnético ou antiferromagnético.

<sup>10</sup>Esta interação entre os primeiros vizinhos é a interação dipolar

- (i) se  $J_{ij} > 0$ , a energia é minimizada quando os íons vizinhos são alinhados paralelamente, isto configura o ferromagnetismo;
- (ii) se  $J_{ij} < 0$ , a energia é minimizada quando os íons vizinhos são alinhados antiparalelamente, isto configura o antiferromagnetismo;

### A origem da troca

Consideremos um sistema com duas partículas (idênticas e indistinguíveis, ou melhor dois elétrons) em  $\vec{r}_1$  e  $\vec{r}_2$ , respectivamente, então a função de onda do sistema pode ser escrita como produto de estados das partículas individuais. Assim, se o primeiro elétron está no estado  $\psi_a(\vec{r}_1)$  e o segundo elétron está no estado  $\psi_b(\vec{r}_2)$ , a função de onda do sistema fica determinada por  $\psi_a(\vec{r}_1)\psi_b(\vec{r}_2)$ , porém o produto dos estados não obedece simetria de troca, pois

$$\psi_a(\vec{r}_1)\psi_b(\vec{r}_2) \neq \psi_a(\vec{r}_2)\psi_b(\vec{r}_1) \quad (2.57)$$

mas, a função de onda do sistema de dois elétrons deve obedecer o princípio de exclusão de Pauli e portanto a função de onda do sistema deve ser antissimétrica, neste caso a função de onda do singlete ( $S = 0$ ) é

$$\Psi_S = (\psi_a(\vec{r}_1)\psi_b(\vec{r}_2) + \psi_a(\vec{r}_2)\psi_b(\vec{r}_1))\chi_S \quad (2.58)$$

e de tripleto é ( $S = 1$ ). Presupondo que  $\chi_S$  e  $\chi_T$  sejam estados normalizados, vem que

$$\Psi_T = (\psi_a(\vec{r}_1)\psi_b(\vec{r}_2) - \psi_a(\vec{r}_2)\psi_b(\vec{r}_1))\chi_T \quad (2.59)$$

A energia de cada um destes estado será

$$E_S = \int \Psi_S^* \hat{H} \Psi_S d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2; \quad E_T = \int \Psi_T^* \hat{H} \Psi_T d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2 \quad (2.60)$$

em efeito, o Hamiltoniano de dois elétrons é dado por

$$H = H_0(\vec{r}_1, s_1) + H_0(\vec{r}_2, s_2) + \frac{e^2}{\|\vec{r}_1 - \vec{r}_2\|} \quad (2.61)$$

mas para o singlete  $S_1 \cdot S_2 = -\frac{3}{4}$ , enquanto que para o tripleto  $S_1 \cdot S_2 = \frac{1}{4}$ , dai podemos escrever o hamiltoniano efetivo(devido a Dirac), por

$$H = \frac{1}{4}(E_S + 3E_T) - (E_S - E_T)\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 \quad (2.62)$$

A quantidade  $\frac{(E_S - E_T)}{2}$  é conhecida como a constante de troca, denotado por  $J$  e definido por

$$J = \frac{(E_S - E_T)}{2} = \int \psi_a^*(\vec{r}_1) \psi_b^*(\vec{r}_2) \frac{e^2}{\|\vec{r}_1 - \vec{r}_2\|} \psi_a(\vec{r}_2) \psi_b(\vec{r}_1) d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2 \quad (2.63)$$

decorre daí a equação (2.56)

Alguns materiais não tem momentos magnéticos permanentes, é o caso dos materiais diamagnéticos; outros apresentam momento magnético permanente. No caso dos materiais paramagnéticos, existem momentos magnéticos, mas a soma total se anula, porém há outros tipos de materiais em que os seus momentos magnéticos permanentes têm uma direção preferencial, são os casos dos materiais ferromagnéticos, antiferromagnéticos e ferrimagnéticos, entre outros.

## 2.5.2 Ferromagnetismo

Os materiais ferromagnéticos apresentam magnetização espontânea, mesmo na ausência de um campo magnético aplicado, pois em cada monodomínio todos os seus momentos magnéticos permanentes apontam numa mesma direção preferencial. Estes momentos magnéticos permanentes tem origem nas camadas eletrônicas incompletas  $d$  e  $f$ , porém acima da temperatura de Curie,  $T_c$ , tais momentos magnéticos permanentes se desalinham anulando a magnetização espontânea, [3].

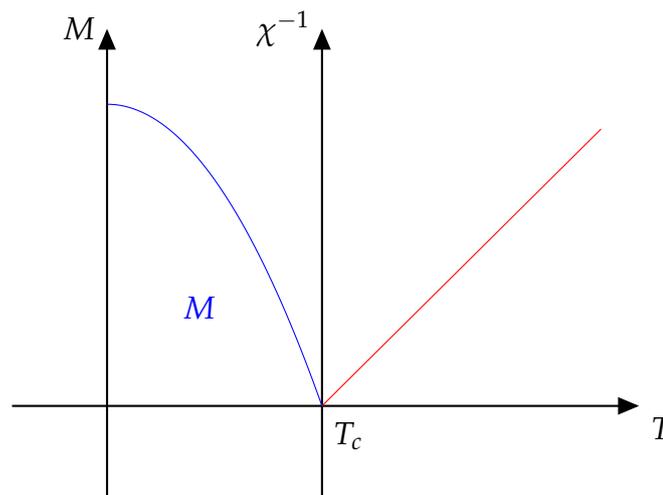


Figura 2.6: Ilustração da magnetização espontânea em função da temperatura e  $\chi^{-1} \times T$  para materiais ferromagnéticos simples. [3].

Submetendo um material ferromagnético a um campo magnético externo ele fica magnetizado ainda que se retire o campo. Este fenômeno é chamado de histerese mag-

nética, cuja curva de histerese é mostrada na figura 2.7,

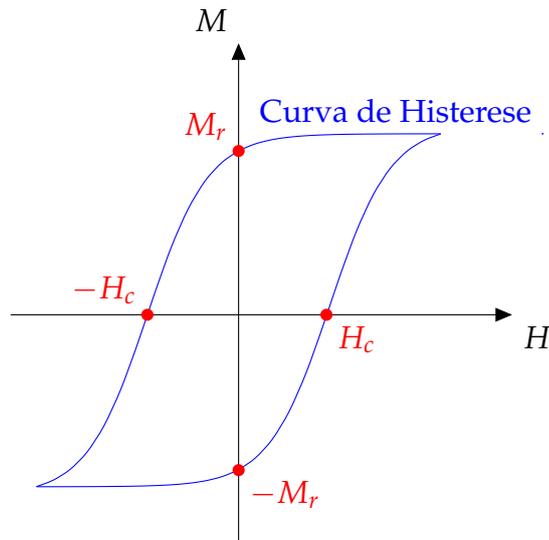


Figura 2.7: Ilustração do ciclo de histerese de materiais ferromagnéticos.

$M_r$  e  $H_c$  são respectivamente a magnetização remanente e o campo coercitivo.<sup>11</sup> O ciclo de histerese é uma característica intrínseca de cada material. Alguns materiais apresentam ciclo de histerese com largura estreita, neste caso o material é chamado de ferromagnético mole, e nos casos em que o ciclo de histerese é largo, o material é chamado de ferromagnético duro.

A fase ferromagnética pode ser tratada fenomenologicamente usando o campo molecular de Weiss, que considera o campo efetivo (total) experimentado pelos momentos magnéticos dado por  $H_{ef} = H_{tot} = H + H_m$ , onde  $H$  é o campo magnético aplicado,  $H_m = \lambda M$  é o campo molecular de Weiss,  $\lambda$  a constante de campo molecular e  $M$  a magnetização.

Para  $T \geq T_c$  o material sofre uma transição de fase do estado ferromagnético para o estado paramagnético. Portanto, podemos usar na aproximação de altas temperaturas, isto, na fase paramagnética a equação (2.47),

$$M = \frac{C}{T} H_{tot} = \frac{C}{T} (H + \lambda M) \quad (2.64)$$

finalmente

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{C}{T - \lambda C} \quad \text{ou} \quad \chi^{-1} = C^{-1}T - \lambda \quad (2.65)$$

<sup>11</sup>Magnetização residual ou remanente é a magnetização que o material retém ao retirarmos o campo aplicado. O campo coercitivo  $H_c$  é o campo que se deve aplicar, com a corrente oposta, capaz de remover a magnetização.

o termo  $\lambda C$  é conhecido como temperatura assintótica de Curie e a equação (2.65) é conhecida como lei de Curie-Weiss. E se  $\lambda > 0$  temos uma interação ferromagnética e um deslocamento da lei de Curie para direita, no gráfico  $\chi \times T$  ou  $\chi^{-1} \times T$  e se  $\lambda < 0$  temos uma interação antiferromagnética e um deslocamento da lei de Curie para esquerda [15].

### 2.5.3 Antiferromagnetismo

Um material antiferromagnético pode ser visto como uma composição de duas subredes magnéticas simples com os seus momentos magnéticos paralelos em suas respectivas redes, conforme vemos na fig. 2.8, os momentos magnéticos de cada uma das subredes são antiparalelos, consequentemente a magnetização total é nula.

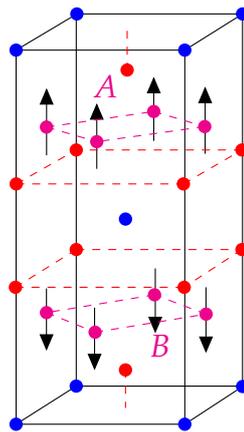


Figura 2.8: Célula unitária do antiferromagnético. Na subrede A, os momentos magnéticos apontando para cima e na subrede B, os momentos apontando para baixo.

O campo total que momentos magnéticos das subredes A e B sentem pode ser escrito como

$$\begin{aligned} H_A &= H + \lambda_{AA}M_A + \lambda_{AB}M_B \\ H_B &= H + \lambda_{BA}M_A + \lambda_{BB}M_B, \end{aligned} \quad (2.66)$$

onde  $H$  é o campo externo e os momentos magnéticos de cada subrede tem os mesmos módulos  $|M_A| = |M_B| = \frac{1}{2}N_a g \mu_B J$ . A constante molecular intra sub-rede é  $\lambda_{AA}$  e  $\lambda_{BB}$  e a constante molecular inter sub-rede é  $\lambda_{AB} = \lambda_{BA}$ . Portanto os momentos de cada subrede na região paramagnética ou de altas temperaturas se obtém substituindo (2.66) em

(2.64), é

$$\begin{aligned} M_A &= \frac{C_A}{T} (H + \lambda_{AA} M_A + \lambda_{AB} M_B) \\ M_B &= \frac{C_B}{T} (H + \lambda_{BA} M_A + \lambda_{BB} M_B) \end{aligned} \quad (2.67)$$

sendo  $C_A = C_B = \frac{1}{2}C = \frac{\frac{1}{2}N_a\mu_B g^2 J(J+1)\mu_B^2}{3k_B}$  agora reescrevendo o sistema acima na forma matricial, obtemos

$$\begin{bmatrix} 1 - \frac{C_A}{T}\lambda_{AA} & -\frac{C_A}{T}\lambda_{AB} \\ -\frac{C_B}{T}\lambda_{BA} & 1 - \frac{C_B}{T}\lambda_{BB} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} M_A \\ M_B \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{C_A}{T}H \\ \frac{C_B}{T}H \end{bmatrix} \quad (2.68)$$

e portanto<sup>12</sup>, terá infinitas soluções na vizinhança de  $M_A$  e  $M_B$ , quando

$$\begin{vmatrix} 1 - \frac{C_A}{T}\lambda_{AA} & -\frac{C_A}{T}\lambda_{AB} \\ -\frac{C_B}{T}\lambda_{BA} & 1 - \frac{C_B}{T}\lambda_{BB} \end{vmatrix} = 0 \quad (2.69)$$

resolvendo o determinante obtemos

$$(C_A\lambda_{AA}C_B\lambda_{BB} - C_A\lambda_{AB}C_B\lambda_{BA}) - (C_A\lambda_{AA} - C_B\lambda_{BB})T + T^2 = 0 \quad (2.70)$$

tomando  $\mathbf{A} = \begin{bmatrix} C_A\lambda_{AA} & C_A\lambda_{AB} \\ C_B\lambda_{BA} & C_B\lambda_{BB} \end{bmatrix}$  podemos escrever

$$\mathbf{Det}(\mathbf{A}) - \mathbf{Tr}(\mathbf{A})T + T^2 = 0 \quad (2.71)$$

A temperatura na qual a magnetização das subredes deixa de existir (chamada de temperatura de Néel) pode ser calculada por

$$T_N = \frac{\mathbf{Tr}(\mathbf{A}) + \sqrt{\mathbf{Tr}(\mathbf{A})^2 - 4\mathbf{Det}(\mathbf{A})}}{2} \quad (2.72)$$

e notando, que se  $|M_A| = |M_B| = \frac{1}{2}N_a g\mu_B J$ , segue que

$$C_A = C_B \quad (2.73)$$

<sup>12</sup>Aqui usamos a regra de Cramer, que diz que a solução de um sistema com  $n$  equações lineares nas variáveis  $x_1, x_2, \dots, x_n$  escrito na forma matricial  $[A_{n \times n}] \cdot X_{n \times 1} = B_{n \times 1}$  tem solução  $x_1 = \frac{D_{x_1}}{D}, x_2 = \frac{D_{x_2}}{D}, \dots, x_n = \frac{D_{x_n}}{D}$ , onde  $D$  é o determinante principal e  $D_{x_i}$  é o determinante que se obtém substituindo a coluna da variável  $x_i$  pela matriz solução do sistema.

e portanto,

$$T_N = C_A(\lambda_{AA} - \lambda_{AB}) = C_B(\lambda_{BB} - \lambda_{BA}) \quad (2.74)$$

concordando com a equação (4.3.10) da referência [3].

Se  $|\lambda_{AA}| < \lambda_{AB}$ , a  $T_N$  nos conduz a valores negativos para magnetização, isto é um absurdo, pois não faz sentido falar em densidade negativa, além de violar a lei zero da termodinâmica.

Para  $T > T_N$ , a magnetização de um material antiferromagnético é dada por

$$M = M_A + M_B = \frac{C_0}{T} \left( H + \frac{\lambda_{AA} + \lambda_{AB}}{2} M \right); \quad (2.75)$$

consequentemente a susceptibilidade magnética é

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{C_A}{T - \frac{C_A}{2}(\lambda_{AA} + \lambda_{AB})}; \quad (2.76)$$

tomando  $\theta_p = \frac{C_A}{2}(\lambda_{AA} + \lambda_{AB})$ , podemos escrever a equação (2.77) de maneira mais conveniente.

$$\chi = \frac{C_A}{T - \theta_p}; \quad (2.77)$$

A dependência da susceptibilidade magnética e seu inverso em função da temperatura de um material antiferromagnético típico, é mostrada na figura 2.9

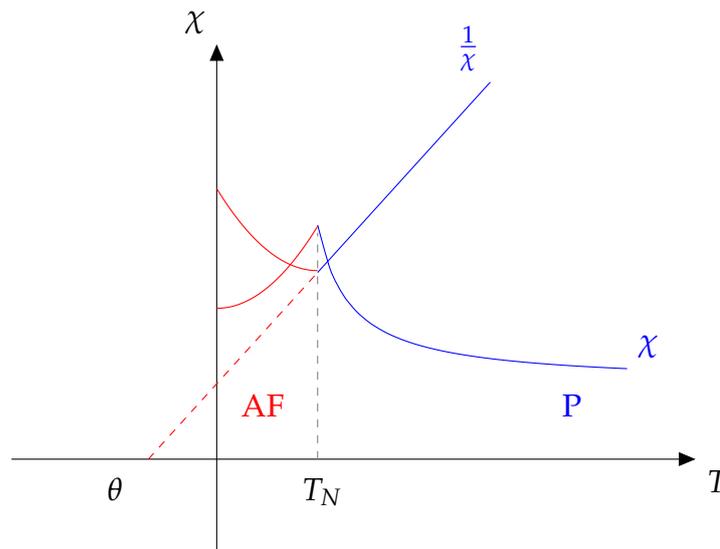


Figura 2.9: Ilustração de  $\chi$  e de  $\frac{1}{\chi}$  de um material antiferromagnético em função da temperatura, AF  $\equiv$  antiferromagnético e P  $\equiv$  ferromagnético, [6].

### 2.5.4 Ferrimagnetismo

Nos materiais ferrimagnéticos a interação de troca entre os primeiros vizinhos provoca alinhamento antiparalelo dos momentos magnéticos, porém estes primeiros vizinhos são íons magnéticos distintos, decorre daí que a soma total dos seus momentos magnéticos nunca se anulam. A figura 2.10 ilustra a célula unitária de um arranjo ferrimagnético do  $\text{GdCo}_5$ . Os momentos magnéticos do Co são menores que os momentos do Gd dando um momento resultante.

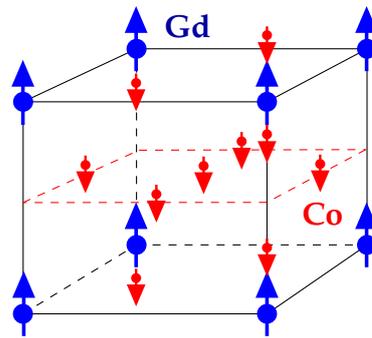


Figura 2.10: Célula unitária do ferrimagneto,  $\text{GdCo}_5$ , mostrando o arranjo dos momentos magnéticos. Os círculos azuis representam os íons magnéticos de Gd, os círculos vermelhos os íons de Co, nas suas respectivas sub-rede, [3].

Faremos agora uma descrição fenomenológica usando modelo de campo molecular em analogia ao antiferromagnetismo. Devido a simetria no arranjo das subredes podemos descrever o campo molecular para o ferrimagnetismo como:

$$\begin{aligned} M_A &= \frac{C_A}{T} (H + \lambda_{AA}M_A + \lambda_{AB}M_B) \\ M_B &= \frac{C_B}{T} (H + \lambda_{BA}M_A + \lambda_{BB}M_B) \end{aligned} \quad (2.78)$$

na vizinhança de  $M_A$  e  $M_B$ , temos

$$\begin{vmatrix} 1 - \frac{C_A}{T}\lambda_{AA} & -\frac{C_A}{T}\lambda_{AB} \\ -\frac{C_B}{T}\lambda_{BA} & 1 - \frac{C_B}{T}\lambda_{BB} \end{vmatrix} = 0 \quad (2.79)$$

desde que  $A = \begin{bmatrix} C_A\lambda_{AA} & C_A\lambda_{AB} \\ C_B\lambda_{BA} & C_B\lambda_{BB} \end{bmatrix}$ , fica fácil ver que

$$T_c = \frac{\text{Tr}(A) + \sqrt{\text{Tr}(A)^2 - 4\text{Det}(A)}}{2} \quad (2.80)$$

dai segue imediato que a temperatura crítica é

$$T_c = \frac{(C_A \lambda_{AA} + C_B \lambda_{BB}) \pm \sqrt{(C_A \lambda_{AA} - C_B \lambda_{BB})^2 + 4C_A C_B \lambda_{AB} \lambda_{BA}}}{2} \quad (2.81)$$

concordando também com a equação (4.4.14) da referência [3].

Neste caso, a magnetização total para um material ferrimagnético é dada por

$$M = M_A + M_B = \frac{C_A}{T} (H + \lambda_{AA} M_A + \lambda_{AB} M_B) + \frac{C_B}{T} (H + \lambda_{BA} M_A + \lambda_{BB} M_B) \quad (2.82)$$

Considerando que há  $n$  íons magnéticos idênticos por unidade de volume, com uma fracção  $\eta_a$  localizado nos sítios A e uma fracção  $\eta_b = 1 - \eta_a$  nos sítios B. Seja  $m_A$  e  $m_B$  o momento magnético médio de um íon A e um íon B, respectivamente, na direção do campo à temperatura T. Então as magnetizações das subredes A e B são:

$$M_A = n\eta_a \mu_a = \eta_a M_a; \quad M_B = n\eta_b \mu_b = \eta_b M_b \quad (2.83)$$

assumindo que  $C_A = C_B = C$  (constante de Curie) a expressão (2.82) se reduz a

$$M = \frac{C}{T} (H + \lambda_{AB} (\alpha \eta_a M_A + \eta_b M_B)) + \frac{C}{T} (H + \lambda_{AB} (\eta_a M_A + \beta \eta_b M_B)) \quad (2.84)$$

onde  $\alpha = \frac{\lambda_{AA}}{\lambda_{AB}}$  e  $\beta = \frac{\lambda_{BB}}{\lambda_{AB}}$ . Após alguns tediosos cálculos chegamos a expressão

$$\frac{M}{H} = \frac{CT - \lambda_{AB} C^2 \eta_a \eta_b (2 + \alpha + \beta)}{T^2 - \lambda_{AB} CT (\alpha \eta_a + \beta \eta_b) + \lambda_{AB}^2 C^2 \eta_a \eta_b (\alpha \beta - 1)} \quad (2.85)$$

escrevendo a o inverso da susceptibilidade em frações parciais, obtemos

$$\frac{1}{\chi} - \frac{1}{\chi_0} = \frac{T}{C} - \frac{b}{T - \theta} \quad (2.86)$$

com,  $\frac{1}{\chi_0} = \lambda_{AB} (2\eta_a \eta_b - \alpha \eta_a^2 - \beta \eta_b^2)$ ,  $b = \lambda_{AB}^2 C \eta_a \eta_b (\eta_a (1 + \alpha) - \eta_b (1 - \beta))^2$  e  $\theta = \lambda_{AB} C \eta_a \eta_b (2 + \alpha + \beta)$ , [6]. A figura 2.11 mostra a dependência com a temperatura da susceptibilidade e seu inverso para materiais ferrimagnéticos.

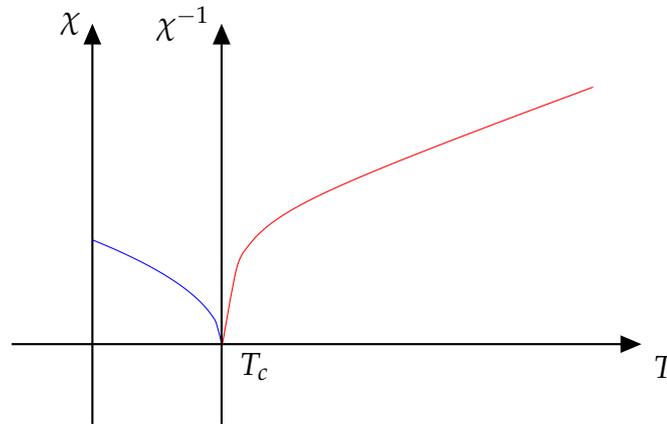


Figura 2.11: Ilustração da susceptibilidade magnética  $\chi$  e o inverso  $\chi^{-1}$  em função da temperatura para materiais ferrimagnéticos, [6].

## 2.6 Os Íons Terras Raras $R^{3+}$

Acreditam-se que os pioneiros a isolarem óxidos metálicos, os quais hoje conhecemos como Terras Raras, foram o mineralogista suíço A. F. Cronstedt, em 1751, que isolou o Cério a partir da cerita e Carl Axel Arrhenius que conseguiu segregar um minério escuro, o ytterbite(Yb), em 1787 na vila de Yterby Suécia, [13].

O grupo  $R^{3+}$  formado pelos Lantanídeos ( $Z=57$  até  $Z=71$ ), o Escândio ( $Z=21$ ) e o Ítrio ( $Z=39$ ) é conhecido como os *terras raras*. Estes elementos têm em comum o caroço do [Xe], e com exceção do La, Lu, Sc e Y os Terras Raras têm em comum a camada  $4f$  incompleta, conforme tabela 2.1.

Tabela 2.1: Íons de Terras Raras com suas respectivas configurações, [3]

$R^{3+}$	$4f^n$	S	L	J	$g_J$	$Jg_J$
Sc <sup>3+</sup>	0	0	0	0	—	—
Y <sup>3+</sup>	0	0	0	0	—	—
La <sup>3+</sup>	0	0	0	0	—	—
Ce <sup>3+</sup>	1	$\frac{1}{2}$	3	$\frac{5}{2}$	$\frac{6}{7}$	$\frac{15}{7}$
Pr <sup>3+</sup>	2	1	5	4	$\frac{4}{5}$	$\frac{16}{5}$
Nd <sup>3+</sup>	3	$\frac{3}{2}$	6	$\frac{9}{2}$	$\frac{8}{11}$	$\frac{23}{7}$
Pm <sup>3+</sup>	4	2	6	4	$\frac{3}{5}$	$\frac{12}{5}$
Sm <sup>3+</sup>	5	$\frac{5}{2}$	5	$\frac{5}{2}$	$\frac{2}{7}$	$\frac{5}{7}$
Eu <sup>3+</sup>	6	3	3	0	—	—
Gd <sup>3+</sup>	7	$\frac{7}{2}$	0	$\frac{7}{2}$	2	7
Tb <sup>3+</sup>	8	3	3	6	$\frac{3}{2}$	9
Dy <sup>3+</sup>	9	$\frac{5}{2}$	5	$\frac{15}{2}$	$\frac{4}{3}$	10
Ho <sup>3+</sup>	10	2	6	8	$\frac{5}{4}$	10
Er <sup>3+</sup>	11	$\frac{3}{2}$	6	$\frac{15}{2}$	$\frac{6}{5}$	9
Tm <sup>3+</sup>	12	1	5	6	$\frac{7}{6}$	7
Yb <sup>3+</sup>	13	$\frac{1}{2}$	3	$\frac{7}{2}$	$\frac{8}{7}$	4
Lu <sup>3+</sup>	14	0	0	0	—	—

Os íons de terras raras tem configuração eletrônica  $[Xe]4f^n5d^m6s^2$ , todos podem apresentar estado de valencia 3+, no entanto algumas terras raras podem ter valen-

cias  $2+$  e  $4+$ . Os raios da camada  $4f$  destes íons diminuem a medida que  $Z$  aumenta. Este fenômeno é conhecido como contração dos Lantanídeos, que vai do  $\underbrace{La^{3+}}_{1,06\text{Å}} \rightarrow \underbrace{Lu^{3+}}_{0,85\text{Å}}$  [19]. Como as camadas  $5d$  e  $6s$  blindam a camada  $4f$ , pois é mais interna, somente nos íons trivalentes os elétrons da camada  $4f$  participaram das ligações químicas. Nos lantanídeos os elétrons  $4f$  dão origem aos momentos magnéticos dos dipolos magnéticos  $\vec{\mu} = g_j \mu_B \vec{J}$ , onde  $\vec{J}$  é o operador momento magnético, cujos autovalores são  $\hbar \sqrt{J(J+1)}$  e  $g_j$  é o fator de Landé, estabelecido em (2.23), e  $J$ ,  $S$  e  $L$  ficam determinados pelas regras de Hund(2.2).

## 2.7 Teoria do Campo Cristalino

A teoria de campo cristalino nasceu com o trabalho de Bethe publicado em 1929, pois Bethe foi um dos pioneiros a considerar o campo eletrostático da rede em que o íon é imerso como uma perturbação eletrostática e reclassificou os novos níveis de energia como representações do grupo de simetria do campo cristalino, [14].

As propriedades eletrônicas dos materiais também podem ser estudadas sob o ponto de vista de teorias, como: *Teoria do Orbital Molecular*; *Teoria de Bandas de Energia*; mas este trabalho está focado na *Teoria do Campo cristalino*, que analisa o comportamento dos íons magnéticos em materiais considerando os ligantes como cargas pontuais, tais cargas gera um campo eletrostático sentido pelo íon magnético capaz de desdobrar os níveis de energia, [14].

O campo eletrostático gerado pelos elétrons desemparelhados dos primeiros íons vizinhos é o que chamamos de Campo Elétrico Cristalino (CEF) e os primeiros íons vizinhos que estão em volta do íon, em estudo, são chamamos de Ligantes.

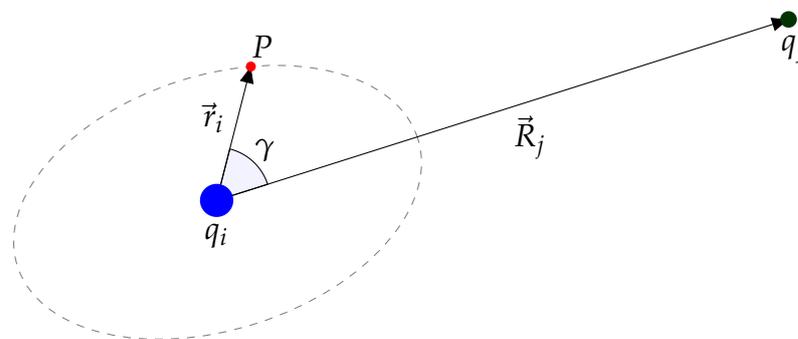


Figura 2.12: Ilustração da força do campo cristalino, sentida em um ponto  $P$ , provocado pelos íons ligantes  $q_j$ , em torno do íon central  $q_i$  [12, 13].

Se o íon tem carga  $q_i$  numa posição do espaço  $(x_i, y_i, z_i)$ , o íon ligante com carga  $q_j$  a uma distância  $R_j$  irá provocar uma perturbação na posição de um ponto  $P$  colocado a uma distância  $r_i$  do íon "magnético" então, o potencial devido ao campo elétrico cristalino fica determinado por

$$V(r_i, \theta_j, \phi_i) = \sum_j \frac{q_j}{\|\vec{R}_j - \vec{r}_i\|} \quad (2.87)$$

e a sua correspondente energia devido a força do campo elétrico cristalino é

$$H_{CEF} = - \sum_i q_i V(r_i, \theta_i, \phi_i) = \sum_i \sum_j \frac{q_i q_j}{\|\vec{R}_j - \vec{r}_i\|} \quad (2.88)$$

mas,

$$\frac{1}{\|\vec{R}_j - \vec{r}_i\|} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{r_i^n}{R_j^{n+1}} P_n^0(\cos \gamma), \quad R_j > r_i \quad (2.89)$$

onde  $\angle(\vec{R}_j, \vec{r}_i)$ . Substituindo (2.89) em (2.88) obtemos o Hamiltoniano em termos dos harmônicos esféricos, na forma

$$H_{CEF} = - \sum_i \sum_j \sum_{n=0}^{\infty} q_i q_j \frac{r_i^n}{R_j^{n+1}} P_n^0(\cos \gamma) \quad (2.90)$$

notando que o valor da carga do íon pode ser positiva ou negativa, então assumindo que  $q_j = |e|Z_j$ , onde  $|e|$  é o valor absoluto da carga elementar e os  $Z_j$  são as cargas dos ligantes (que podem ser positivas e negativas), daí segue imediato que

$$H_{CEF} = -e^2 \sum_i \sum_j \sum_{n=0}^{\infty} Z_j \frac{r_i^n}{R_j^{n+1}} P_n^0(\cos \gamma) \quad (2.91)$$

**Teorema 1** (Teorema da Adição para Harmônicos Esféricos). *Todo polinômio de Legendre pode ser escrito como soma de produto de Harmônicos esféricos, na seguinte forma;*

$$P_n^0(\cos \gamma) = \sum_{m=-n}^n \frac{4\pi}{2n+1} \bar{Y}_n^m(\theta_j, \phi_j) Y_n^m(\theta_i, \phi_i) \quad (2.92)$$

onde

$$Y_n^m(\theta, \phi) = \frac{(-1)^{\frac{m+|m|}{2}}}{\sqrt{2\pi}} \sqrt{\frac{(2n+1)(n-|m|)}{2(n+|m|)!}} P_n^m(\cos \theta) e^{im\phi}$$

e  $\bar{Y}_n^m$  é o complexo conjugado de  $Y_n^m$  e  $\theta_i, \theta_j, \phi_i, \phi_j$  são os ângulos mostrados na figura 2.13

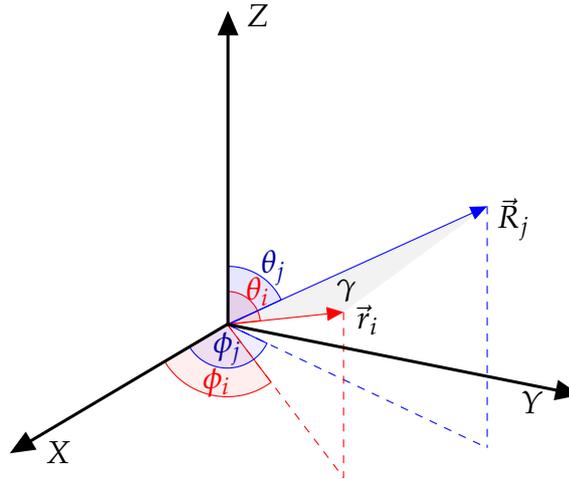


Figura 2.13: Ilustração do harmônico esférico  $Y_n^m$  seus respectivos ângulos  $\theta_i, \theta_j, \phi_i, \phi_j$ . [12, 13].

**Demonstração:** ver, [13]

Usando o teorema da adição podemos reescrever o  $H_{CEF}$  de (2.90) numa forma mais conveniente, conforme

$$H_{CEF} = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^n \underbrace{\frac{-4\pi}{2n+1} \sum_j \frac{e^2 Z_j}{R_j^{n+1}} \bar{Y}_n^m(\theta_j, \phi_j)}_{A_n^m} \sum_i r_i^n Y_n^m(\theta_i, \phi_i) \quad (2.93)$$

onde estes  $A_n^m$  são os coeficientes da expansão e dependem da estrutura cristalina considerada. Ou na forma mais conveniente

$$H_{CEF} = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^n A_n^m \sum_i r_i^n Y_n^m(\theta_i, \phi_i). \quad (2.94)$$

Os elementos da matriz de  $H_{CEF}$  podem ser escritos, a menos de alguns fatores multiplicativos, em termos da integral,

$$\int \psi^*(r_i, \theta_i, \phi_i) r_i^n Y_n^m(\theta_i, \phi_i) \psi(r_i, \theta_i, \phi_i) d^3 \vec{r}_i, \quad (2.95)$$

onde  $\psi$  é a função de onda dos elétrons  $4f$  que é escrita como  $\psi(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r) Y_l^m(\theta, \phi)$ , sendo  $R_{nl}$  os polinômios de Laguerre. Assim os elementos de matriz (2.95), podem ser reescritos como, [16]

$$\langle \psi | H_{CEF} | \psi \rangle \propto \langle r_i^n \rangle \int_0^\pi \int_0^{2\pi} Y_{l_1}^{m_1*}(\theta_i, \phi_i) Y_n^m(\theta_i, \phi_i) Y_{l_2}^{m_2}(\theta_i, \phi_i) d\Omega \quad (2.96)$$

onde  $\langle r_i^n \rangle = \int R_{nl_1}^*(r_i) r_i^n R_{nl_2}(r_i) dr_i$ . daí segue imediato algumas propriedades da matriz do Hamiltoniano, [1, 16]

- (i) os harmônicos esféricos  $Y_n^m$  não contém  $l_1 > 2\ell$  ( $\ell = 3$ ) (camada  $f$ ). Portanto, os elementos de matriz com  $n > 2l$  são nulos, implicando que o somatório em  $n$  do hamiltoniano (2.94) só pode ser expandido até sexta ordem;
- (ii) os elementos de matriz da Eq. (2.96) são nulos quando  $l_1 + l_2 + n$  for par e  $l_1$  distinto de  $l_2$  e, para  $l_1 = l_2$  o hamiltoniano não tem termos ímpares.

Apresentaremos agora uma maneira mais conveniente de escrever o hamiltoniano de campo cristalino, que é usando os operadores equivalentes de Stevens.

## 2.8 Operadores de Stevens

O teorema de Wigner-Eckart permite obter um novo operador invariante por rotação com as mesmas propriedades de transformação do potencial, estes novos operadores é o que chamamos de Operadores Equivalentes de Stevens [1].

O método dos operadores equivalentes de Stevens mesmo com suas limitações é o mais conveniente para se obter o Hamiltoniano campo cristalino, pois no formalismo quântico obtemos o Hamiltoniano  $H_{CEF}$  promovendo as coordenadas  $x$ ,  $y$  e  $z$  a operadores  $\hat{J}_x$ ,  $\hat{J}_y$  e  $\hat{J}_z$  respectivamente, via teorema de Wigner-Eckart.

No caso dos íons de terras raras o  $H_{CEF}$  está escrito na base dos harmônicos esféricos,  $Y_n^m(\theta_i, \phi_i)$  (que são operadores de posição), ao aplicarmos o teorema de Wigner-Eckart recebemos um novo  $H_{CEF}$  escrito na base dos operadores  $\hat{J}_x$ ,  $\hat{J}_y$  e  $\hat{J}_z$ , [20]. Como exemplo passaremos o harmônico esférico  $Y_2^0$  e  $Y_4^0$  para forma dos operadores de Stevens. Em efeito,

$$\begin{aligned} \sum_{n=1}^{n_f} Y_2^0 &\rightarrow \sum_{n=1}^{n_f} \frac{1}{4} \left(\frac{5}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} (3 \cos^2 \theta - 1), && \text{coordenadas esféricas} \\ \sum_{n=1}^{n_f} Y_2^0 &\rightarrow \sum_{n=1}^{n_f} \frac{1}{4r^2} \left(\frac{5}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} (3z^2 - r^2), && \text{coordenadas cartesianas} \end{aligned} \quad (2.97)$$

aplicando o teorema de Wigner-Eckart,  $z \rightarrow \hat{J}_z$ ,  $r^2 \rightarrow \hat{\mathbf{J}}^2$  ou em termos dos autovalores do operador  $\hat{\mathbf{J}}^2$  que são  $J(J+1)$

$$\sum_{n=1}^{n_f} Y_2^0 \rightarrow \underbrace{\frac{1}{4r^2} \left(\frac{5}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}}}_{\alpha_J \langle r^2 \rangle} \underbrace{(3\hat{J}_z^2 - \hat{\mathbf{J}}^2)}_{\hat{O}_2^0} = \alpha_J \langle r^2 \rangle \hat{O}_2^0 \quad (2.98)$$

$$\sum_{n=1}^{n_f} Y_4^0 \rightarrow \sum_{n=1}^{n_f} \frac{3}{16} \frac{1}{\pi^{\frac{1}{2}}} (35 \cos^4 \theta - 30 \cos^2 \theta + 3) = \sum_{n=1}^{n_f} \frac{3}{16\sqrt{\pi}r^4} (35z^4 - 30r^2z^2 + 3r^4) \quad (2.99)$$

fazendo alguns cálculos algébricos, ver apêndice (B), segue que

$$\begin{aligned} \sum_{n=1}^{n_f} Y_4^0 &\rightarrow \frac{3}{16\sqrt{\pi}r^4} \left( 35\hat{\mathbf{J}}_z^4 - 30\frac{1}{6} \left( 6J(J+1)\hat{\mathbf{J}}_z^2 + J(J+1) - 5\hat{\mathbf{J}}_z^2 \right) \right. \\ &\quad \left. + 3 \left( J^2(J+1)^2 - \frac{1}{3}J(J+1) \right) \right) \\ &\rightarrow \frac{3}{16\sqrt{\pi}r^4} \underbrace{\left( 35\hat{\mathbf{J}}_z^4 - 30J(J+1)\hat{\mathbf{J}}_z^2 + 25\hat{\mathbf{J}}_z^2 - 6J(J+1) + 3J^2(J+1)^2 \right)}_{\hat{O}_4^0} \\ &\rightarrow \beta_J \langle r^4 \rangle \hat{O}_4^0 \end{aligned} \quad (2.100)$$

outros exemplos de operadores de Stevens

$$\begin{aligned} \sum_{n=1}^{n_f} Y_2^2 &\rightarrow \sum_{n=1}^{n_f} \frac{1}{4} \sqrt{\frac{15}{2\pi}} \sin^2 \theta e^{2i\phi} \\ &\rightarrow \sum_{n=1}^{n_f} \frac{1}{4} \sqrt{\frac{15}{2\pi}} \left( (\sin^2 \theta \cos^2 \phi - \sin^2 \theta \sin^2 \phi) + i(2 \sin^2 \theta \sin \phi \cos \phi) \right) \\ &\rightarrow \sum_{n=1}^{n_f} \frac{1}{4r^2} \sqrt{\frac{15}{2\pi}} (x^2 - y^2) \end{aligned} \quad (2.101)$$

aplicando o teorema de Wigner-Eckart, usando as definições dos operadores  $\hat{\mathbf{J}}_x$  e  $\hat{\mathbf{J}}_y$ ,  $\hat{\mathbf{J}}_x = \frac{1}{2} (\hat{\mathbf{J}}_+ + \hat{\mathbf{J}}_-)$  e  $\hat{\mathbf{J}}_y = \frac{1}{2i} (\hat{\mathbf{J}}_+ - \hat{\mathbf{J}}_-)$  podemos escrever

$$\sum_{n=1}^{n_f} Y_2^2 \rightarrow \alpha_j \langle r^2 \rangle \frac{1}{2} (\hat{\mathbf{J}}_+^2 + \hat{\mathbf{J}}_-^2) = \alpha_j \langle r^2 \rangle \hat{O}_2^2 \quad (2.102)$$

$$\begin{aligned} \sum_{n=1}^{n_f} Y_4^4 &\rightarrow \sum_{n=1}^{n_f} \frac{3}{16} \sqrt{\frac{35}{\pi}} \sin^4 \theta e^{4i\phi} \\ &\rightarrow \sum_{n=1}^{n_f} \frac{3}{16} \sqrt{\frac{35}{\pi}} \sin^4 \theta \left( (\cos^4 \phi + \sin^4 \phi - 6 \sin^2 \phi \cos^2 \phi) \right. \\ &\quad \left. - i(\sin \phi \cos^3 \phi - \cos \phi \sin^3 \phi) \right) \\ &\rightarrow \sum_{n=1}^{n_f} \frac{3}{16r^4} \sqrt{\frac{35}{\pi}} (x^4 + y^4 - 6x^2y^2) \end{aligned} \quad (2.103)$$

aplicando o teorema de Wigner-Eckart, vem que.

$$\sum_{n=1}^{n_f} Y_4^4 \rightarrow \beta_J \langle r^4 \rangle \frac{1}{2} (\hat{\mathbf{J}}_+^4 + \hat{\mathbf{J}}_-^4) = \beta_J \langle r^4 \rangle \hat{O}_4^4 \quad (2.104)$$

quando os harmônicos esféricos  $Y_n^m$  são complexos usamos os harmônicos tesserais e aplicamos o teorema de Wigner-Eckart, de acordo com [1].

A grande vantagem de se trabalhar com os operadores equivalentes de Stevens é que elimina a necessidade de se fazer a soma sobre os  $n_f$  termos, desta maneira reescrevemos a equação (2.94) por

$$H_{CEF} = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^n A_n^m \Theta_n^m \langle r^n \rangle \hat{O}_n^m, \quad (2.105)$$

onde  $\Theta_n^m$  são os elementos reduzidos da matriz que depende do  $J$  e no caso das terras raras,  $\Theta_n^m$  pode assumir os valores  $\alpha_J$ ,  $\beta_J$  ou  $\gamma_J$  para  $n = 2, 4$  ou  $6$ , [1, 3]. Tomando  $A_n^m \Theta_n^m \langle r^n \rangle = B_n^m$  escrevemos o  $H_{CEF}$  de (2.105) de maneira mais conveniente,

$$H_{CEF} = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^n B_n^m \hat{O}_n^m, \quad (2.106)$$

onde os  $B_n^m$  são os coeficientes dos operadores equivalentes de Stevens ou parâmetros de campo cristalino.

$$\begin{aligned} \hat{O}_2^0 &= (3\hat{j}_z^2 - \hat{j}^2) \\ \hat{O}_2^2 &= \frac{1}{2}(\hat{j}_+^2 + \hat{j}_-^2) \\ \hat{O}_4^0 &= (35\hat{j}_z^4 - 30\hat{j}^2 \cdot \hat{j}_z + 25\hat{j}_z^2 - 6\hat{j}^2 + 3\hat{j}^4) \\ \hat{O}_4^2 &= \frac{1}{4}[(7\hat{j}_z^2 - \hat{j}^2 - 5 * \hat{\mathbf{i}})(\hat{j}_+^2 + \hat{j}_-^2) + (\hat{j}_+^2 + \hat{j}_-^2)(7\hat{j}_z^2 - \hat{j}^2 - 5I)] \\ \hat{O}_4^3 &= \frac{1}{4}[\hat{j}_z(\hat{j}_+^3 + \hat{j}_-^3) + (\hat{j}_+^3 + \hat{j}_-^3)\hat{j}_z] \\ \hat{O}_4^4 &= \frac{1}{2}(\hat{j}_+^4 + \hat{j}_-^4) \\ \hat{O}_6^0 &= (231\hat{j}_z^6 - 315\hat{j}^2\hat{j}_z^4 + 735\hat{j}_z^4 + 105\hat{j}^4\hat{j}_z^2 - 525\hat{j}^2\hat{j}_z^2 + 294\hat{j}_z^2 - 5\hat{j}^6 + 40\hat{j}^4 - 60\hat{j}^2) \\ \hat{O}_6^2 &= \frac{1}{4}[(33\hat{j}_z^4 - (18\hat{j}^2 + 123\hat{\mathbf{i}})\hat{j}_z^2 + \hat{j}^4 + 10\hat{j}^2 + 102I)(\hat{j}_+^2 - \hat{j}_-^2) \\ &\quad + (\hat{j}_+^2 - \hat{j}_-^2)(33\hat{j}_z^4 - (18\hat{j}^2 + 123\hat{\mathbf{i}})\hat{j}_z^2 + \hat{j}^4 + 10\hat{j}^2 + 102\hat{\mathbf{i}})] \\ \hat{O}_6^3 &= \frac{1}{4}[(11\hat{j}_z^3 - 3\hat{j}_z\hat{j}^2 - 59\hat{j}_z)(\hat{j}_+^3 + \hat{j}_-^3) + (\hat{j}_+^3 + \hat{j}_-^3)(11\hat{j}_z^3 - 3\hat{j}_z\hat{j}^2 - 59\hat{j}_z)] \\ \hat{O}_6^4 &= \frac{1}{4}[(11\hat{j}_z^2 - \hat{j}^2 - 38I)(\hat{j}_+^4 + \hat{j}_-^4) + (\hat{j}_+^4 + \hat{j}_-^4)(11\hat{j}_z^2 - \hat{j}^2 - 38\hat{\mathbf{i}})] \\ \hat{O}_6^6 &= \frac{1}{2}(\hat{j}_+^6 + \hat{j}_-^6) \end{aligned} \quad (2.107)$$

Cada simetria possuem os seus correspondentes  $B_n^m$  convenientes e o número de operadores equivalentes de Stevens do  $H_{CEF}$  será minimizado a medida que tivermos forte simetria cristalina. Em termos dos operadores equivalentes listaremos os Hamiltonianos para as sete simetrias.

**Simetria Cúbica**  $H_{CEF} = B_4^0(\hat{O}_4^0 + 5\hat{O}_4^4) + B_6^0(\hat{O}_6^0 - 21\hat{O}_6^4)$  [35, 1];

**Simetria Tetragonal**  $H_{CEF} = B_2^0\hat{O}_2^0 + B_4^0\hat{O}_4^0 + B_4^4\hat{O}_4^4 + B_6^0\hat{O}_6^0 + B_6^4\hat{O}_6^4$  [21];

**Simetria Hexagonal**  $H_{CEF} = B_2^0\hat{O}_2^0 + B_4^0\hat{O}_4^0 + B_6^0\hat{O}_6^0 + B_6^6\hat{O}_6^6$  [17, 16];

**Simetria trigonal**  $H_{CEF} = B_2^0\hat{O}_2^0 + B_4^0\hat{O}_4^0 + B_4^3\hat{O}_4^3 + B_6^0\hat{O}_6^0 + B_6^3\hat{O}_6^3 + B_6^6\hat{O}_6^6$  [18];

**Simetria Ortorrômbica**  $H_{CEF} = \sum_{i=0}^1 B_2^{2i}\hat{O}_2^{2i} + \sum_{i=0}^2 B_4^{2i}\hat{O}_4^{2i} + \sum_{i=0}^3 B_6^{2i}\hat{O}_6^{2i}$  [23];

**Simetria Monoclínica**  $H_{CEF} = \sum_{i=-1}^1 B_2^{2i}\hat{O}_2^{2i} + \sum_{i=-2}^2 B_4^{2i}\hat{O}_4^{2i} + \sum_{i=-3}^3 B_6^{2i}\hat{O}_6^{2i}$  [23];

**Simetria Triclínica**  $H_{CEF} = \sum_{i=-2}^2 B_2^i\hat{O}_2^i + \sum_{i=-4}^4 B_4^i\hat{O}_4^i + \sum_{i=-6}^6 B_6^i\hat{O}_6^i$  [23].

## 2.9 Anisotropia Magnética

O estudo da interação do campo cristalino,  $H_{CEF}$ , e de troca,  $H_{TR}$ , tem muita importância na determinação das direções dos momentos magnéticos (ou seja anisotropia magnética). Podemos estudar esta anisotropia por aproximação do íon estudado e depende crucialmente das relações existentes entre  $H_{CEF}$  e  $H_{TR}$ .

- (i) Quando  $H_{CEF} \ll H_{TR}$  podemos tratar a interação de campo cristalino como sendo uma perturbação em comparação com a interação de troca, pois a energia do campo cristalino afeta muito pouco a divisão dos níveis eletrônicos do estado fundamental. Neste caso a energia de anisotropia magnetocristalina pode ser calculada por

$$E_A = K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta + \dots \quad (2.108)$$

e os momentos magnéticos atingem o máximo em  $g_j J$ , onde  $K_1$  e  $K_2$  são constantes de anisotropia e  $\theta$  é o ângulo entre a direção fácil de magnetização e o eixo c.

A *direção preferencial de magnetização* está intimamente relacionado com a estrutura cristalina por meio dos parâmetros  $B_{nm}$  e o formato dos orbitais dos elétrons 4f estão fortemente relacionados com coeficientes Stevens  $\alpha_J, \beta_J$  e  $\gamma_J$ .

- (ii) Quando  $H_{CEF} \gg H_{TR}$ , neste caso as interações magnéticas tem energia menores que o primeiro estado excitado, o comportamento magnético fica dominado pela anisotropia do CEF. Isto ocorre frequentemente nos compostos a base de terras raras, [11];
- (iii) Quando  $H_{CEF} \approx H_{TR}$ , pode ocorrer vários comportamentos magnéticos anômalos, por exemplo: a redução da temperatura provoca decréscimo na população dos níveis excitados, podendo ocorrer uma competição entre os termos de anisotropia do CEF e a entropia. Por isto não devemos fazer nenhuma aproximação clássica do Hamiltoniano,  $H_{CEF} + H_{TR}$  e sim diagonaliza-lo, mas, ainda assim a simetria local das *terras raras* sempre deixa um parâmetro de maior relevância.

## 2.10 O Modelo Computacional

Quando um íon magnético, cujos estados estão definidos por  $J \neq 0$ , é inserido em um ambiente cristalino, ele fica sujeito às interações como: interação coulombiana, spin-órbita, troca, Zeeman caso esteja submetido interações externas, portanto a energia de todas estas interações fica determinada pelo Hamiltoniano total, que pode ser calculado por

$$H_{Tot} = H_{CC} + H_{SO} + H_{CEF} + H_{TR} + H_Z, \quad (2.109)$$

em que,  $H_{CC}$  é o Hamiltoniano devido a interação de campo central,  $H_{SO}$  devido a interação spin-órbita,  $H_{CEF}$  devido a interação campo cristalino,  $H_{TR}$  devido a interação de troca e  $H_Z$  é devido a interação Zeeman. Para nosso estudo de íons 4f consideramos que a interação de campo cristalino é menor que a interação spin-órbita e que a interação Zeeman é fraca, isto é, menor que a interação de campo cristalino.

Para descrever a magnetização e calor específico dos compostos intermetálicos de terra rara partimos de um Hamiltoniano que considera a interação de campo elétrico cristalino (CEF), a interação de troca entre os íons magnéticos tratada na aproximação

de campo molecular e a interação Zeeman. Consideramos a seguinte hierarquia

$$\begin{aligned}
 H_{TOT} &= H_{CEF} + H_{TR} + H_Z \\
 &= H_{CEF} + H_{MAG} \\
 &= \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^n B_n^m \hat{O}_n^m - g_J \mu_B (\vec{n}_\alpha \vec{H} + \lambda_\alpha \vec{M}_{0\alpha}) \cdot \hat{\mathbf{J}}_\alpha,
 \end{aligned} \tag{2.110}$$

onde  $\vec{H} = \vec{i} + \vec{j} + \vec{k}$ ,  $\alpha = x, y, z$ ,  $\lambda_\alpha$  é a constante de campo molecular<sup>13</sup> com  $\vec{n}_x = A\vec{i}$ ,  $\vec{n}_y = B\vec{j}$  e  $\vec{n}_z = C\vec{k}$ .

Os operadores equivalentes de Stevens foram implementados via teorema de Wigner-Eckart, pois a partir das coordenadas  $x, y, z$  obtivemos os operadores  $\hat{\mathbf{J}}_x, \hat{\mathbf{J}}_y, \hat{\mathbf{J}}_z$ , que são invariantes por rotação e implementamos os  $\hat{O}_n^m$  por substituição direta conforme (2.107).

O procedimento foi diagonalizar o Hamiltoniano total descrito em (2.110) e determinamos os seus autovalores e autovetores, de posse destes calculamos a função de partição do sistema dada por

$$Z = \sum_n e^{\frac{E_n}{k_B T}}, \tag{2.111}$$

onde os  $E_n$  são os autovalores recebidos do sistema computacional,  $T$  é a temperatura do sistema e  $k_B$  é a constante de Boltzmann. A partir daí calculamos a magnetização pela expressão

$$M = N g_J \mu_B \frac{\sum_n |\langle n | \hat{\mathbf{J}}_i | n \rangle| e^{-\frac{E_n}{k_B T}}}{Z} \tag{2.112}$$

onde  $N$  é o número de átomos ou íons,  $g_J$  é o fator de Landé e  $\hat{\mathbf{J}}_i$  é a componente de momento angular. A entropia magnética  $S_{MAG}$  pode ser derivada da energia

$$S_{mag} = \int_0^T \frac{C_{mag}}{T} \tag{2.113}$$

em que  $C_{mag}$  é o calor específico magnético

$$C_{mag} = \frac{\partial E_{CEF}}{\partial T} \tag{2.114}$$

donde  $E_{CEF} = \langle E_n \rangle = \frac{1}{Z} \sum_n E_n e^{-\frac{E_n}{k_B T}}$  é a energia média de campo cristalino. Apresentaremos agora o fluxograma e em seguida o correspondente algoritmo do programa desenvolvido.

<sup>13</sup>A dimensão da grandeza física  $\lambda$  no CGS é  $\frac{mol}{G \cdot emu}$

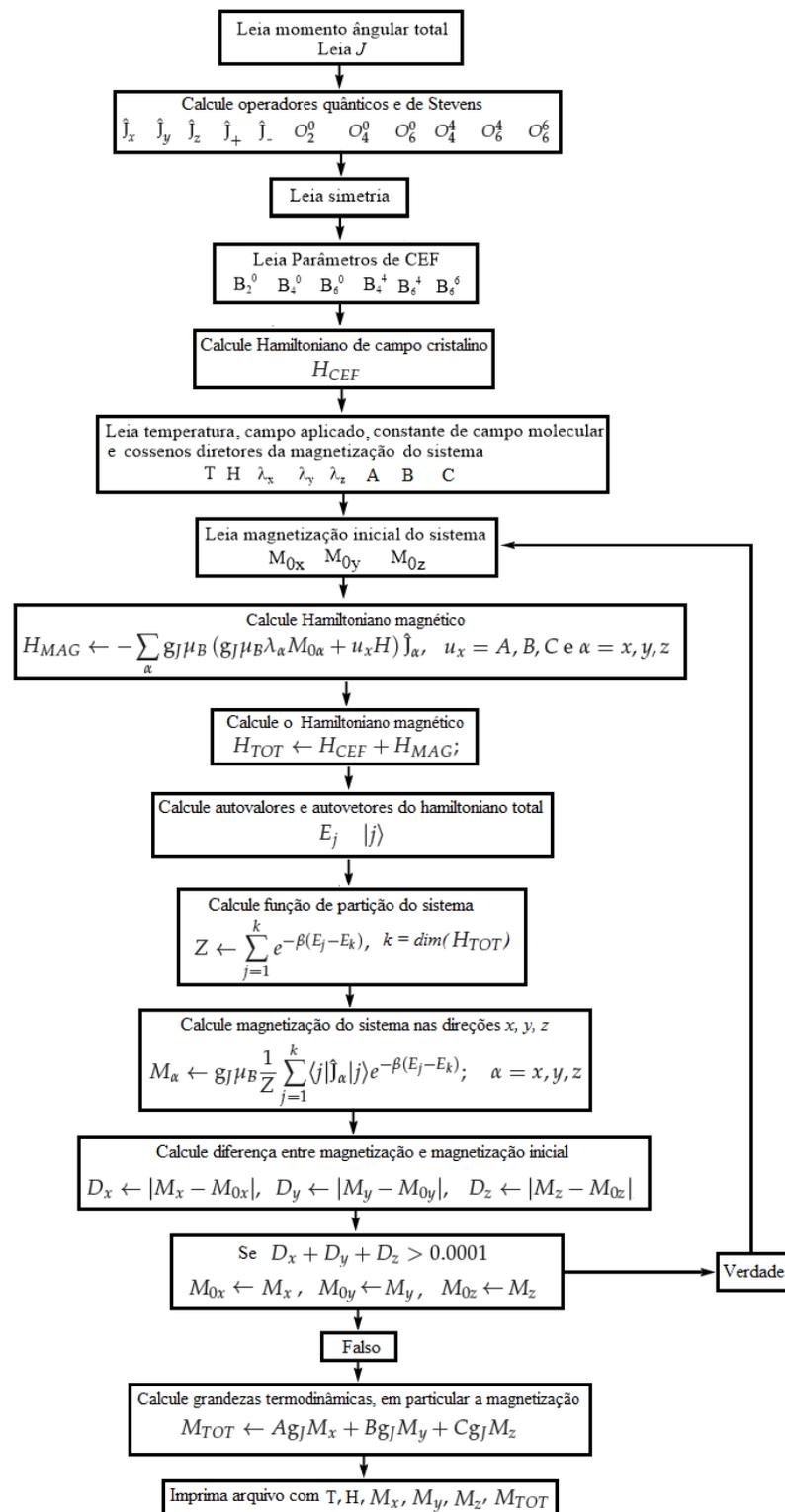


Figura 2.14: Fluxograma do programa desenvolvido.

**inicio**

**Entrada:** Digite íon para determinar  $J$

calcule os operadores quânticos,  $\hat{J}_+, \hat{J}_-, \hat{J}_x, \hat{J}_y, \hat{J}_z$ ;

calcule os operadores de Stevens,  $\hat{O}_2^0, \hat{O}_4^0, \hat{O}_6^0, \hat{O}_4^4, \hat{O}_6^4, \hat{O}_6^6$ ;

**Entrada:** leia simetria: cúbica, tetragonal ou hexagonal;

**Entrada:** leia parâmetros de CEF,  $B_2^0, B_4^0, B_6^0, B_4^4, B_6^4, B_6^6$ ;

calcule o Hamiltoniano de campo cristalino  $\hat{H}_{CEF} \leftarrow \sum_0^\infty \sum_{m=-n}^n B_n^m \hat{O}_n^m$ ;

**Entrada:** leia constante de campo molecular  $\lambda_x, \lambda_y, \lambda_z$ ;

**Entrada:** leia temperatura  $T$  e campo magnético aplicado  $H$  do sistema;

**Entrada:** leia cossenos diretores  $A, B, C$ ;

**Entrada:** leia magnetização inicial do sistema  $M_{0x}, M_{0y}, M_{0z}$ ;

calcule Hamiltoniano magnético

$H_{MAG} \leftarrow - \sum_{\alpha=x,y,z} g_J \mu_B \left( g_J \mu_B \lambda_\alpha M_{0\alpha} + \vec{H} \vec{n}_\alpha \right) \hat{J}_\alpha$ , onde  $\vec{H} = H(\vec{i} + \vec{j} + \vec{k})$ ,

$\alpha = x, y, z$  e  $\vec{n}_x = A\vec{i}, \vec{n}_y = B\vec{j}$  e  $\vec{n}_z = C\vec{k}$ ;

calcule Hamiltoniano total  $H_{TOT} \leftarrow H_{CEF} + H_{MAG}$ ;

calcule autovalores,  $E_j$  e autovetores,  $|E_j\rangle$  do Hamiltoniano total  $H_{TOT}$ ;

calcule função de partição  $Z \leftarrow \sum_{j=1}^k e^{-\beta(E_j - E_k)}$ , onde  $k$  é a dimensão de  $H_{TOT}$ ;

calcule a magnetização do sistema nas direções  $x, y, z$

$M_\alpha \leftarrow g_J \mu_B \frac{1}{Z} \sum_{j=1}^k \langle E_j | \hat{J}_\alpha | E_j \rangle e^{-\beta(E_j - E_k)}$ ;  $\alpha = x, y, z$

calcule a diferença entre a magnetização e a magnetização inicial do sistema nas direções  $x, y, z$

$D_x \leftarrow |M_x - M_{0x}|, D_y \leftarrow |M_y - M_{0y}|, D_z \leftarrow |M_z - M_{0z}|$ ;

**if**  $D_x + D_y + D_z > 0.0001$  **then**

|  $M_{0x} \leftarrow M_x, M_{0y} \leftarrow M_y, M_{0z} \leftarrow M_z$  e recomece lendo a magnetização inicial do sistema com os novos valores;

**else**

| continue;

**end**

calcule a magnetização total do sistema  $M_{TOT} \leftarrow A g_J M_x + B g_J M_y + C g_J M_z$ ;

**Saída:** Arquivo com temperatura, campo aplicado e Magnetização.

**fin**

## Resultados

O modelo de campo molecular descrito em (3.1)

$$\begin{aligned} H_{Tot} &= H_{CEF} + H_Z + H_{MAG} \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^n B_n^m O_n^m - g_J \mu_B (\hat{u}_x \cdot \vec{H} + \lambda_i \vec{M}) \cdot \hat{\mathbf{j}}_i \quad i = x, y, z \end{aligned} \quad (3.1)$$

mesmo com suas limitações o modelo de campo molecular se mostrou eficaz em ajustes na região paramagnética, em conformidade com [21]. Agora aplicaremos o modelo descrito acima para ajustar as famílias  $RNi_5$  ( $R = Dy, Er, Ho, Pr, Tb$ ) com simetria hexagonal,  $RRhIn_5$  ( $R = Ce, Er, Nd, Pr, Tb$ ) com simetria é tetragonal,  $RCO_4Sn_{13}$  ( $R = Ce, Nd, Pr$ ) com simetria cúbica e os compostos  $HoZn$  e  $TmCd$  cuja simetria é cúbica. Agora descreveremos cada uma das famílias.

### 3.1 A Família $RNi_5$ , ( $R = Dy, Er, Ho, Pr, Tb$ )

A estrutura cristalográfica da família  $RNi_5$  foi estudada pela primeira vez por Wernick e Geller em 1959, porém as primeiras medidas magnéticas foram reportadas em 1962 por Nesbitt, neste artigo ele calcula o momento magnético de níquel como função da diferença entre a magnetização espontânea e do valor teórico do momento magnético do íon de terra rara [17]. Esta família é conhecida na literatura por ser isoestrutural à família  $RCO_5$  e por cristalizar numa estrutura hexagonal do tipo  $CaCu_5$  do grupo espacial ( $P6/mmm$ ) [25, 17].

A família  $RNi_5$  tem ordenamento ferromagnético em baixas temperatura [17], cuja célula unitária está descrita na figura 3.1

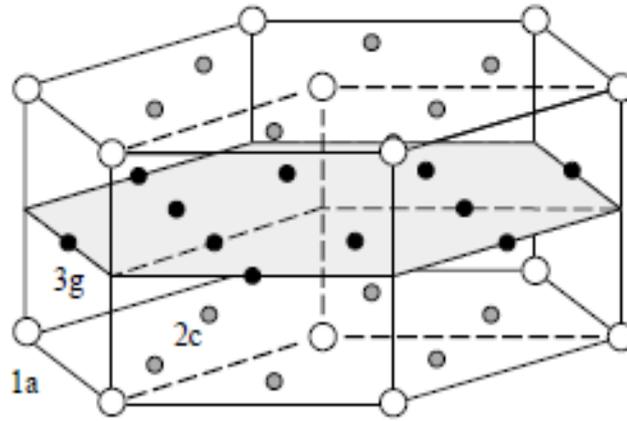


Figura 3.1: Estrutura cristalina do  $CaCu_5$  nos três diferentes sítios: terra rara no sítio (1a),  $Ni_1$  no sítio (2c) e  $Ni_2$  no sítio (3g).

para o ajuste desta família usamos o Hamiltoniano descrito em (3.6)

$$H_{TOT} = (B_2^0 \hat{O}_2^0 + B_4^0 \hat{O}_4^0 + B_6^0 \hat{O}_6^0 + B_6^6 \hat{O}_6^6) - g_J \mu_B (H + \lambda_i M_i) \hat{J}_i \quad (3.2)$$

onde

$$B_2^0 \hat{O}_2^0 + B_4^0 \hat{O}_4^0 + B_6^0 \hat{O}_6^0 + B_6^6 \hat{O}_6^6 \quad (3.3)$$

é a contribuição de campo cristalino para Simetria Hexagonal,

$$-g_J \mu_B H \hat{J}_i \quad (3.4)$$

a contribuição da interação Zeeman e

$$-g_J \mu_B \lambda_i \vec{M}_i \hat{J}_i \quad (3.5)$$

é a contribuição da interação de campo molecular.

### 3.1.1 O Composto $DyNi_5$

O sistema monocristalino  $DyNi_5$  tem direção fácil de magnetização [120], se ordena ferromagneticamente abaixo de 12K, tem forte anisotropia magnética e em 6,5 K sofre uma reorientação dos momentos da direção [100] para o eixo [120] do plano hexagonal [17].

Os ajustes do sistema monocristalino  $DyNi_5$  foram realizados com base nos dados experimentais digitalizados da ref. [17], com os parâmetros de campo cristalino

$$B_2^0 = 2,7 \text{ K}, \quad B_4^0 = 0,003 \text{ K}, \quad B_6^0 = 14,0 \cdot 10^{-6} \text{ K} \quad B_6^6 = 200,0 \cdot 10^{-6} \text{ K}$$

da ref. [17, 16]. Realizamos simulações de magnetização  $M \times H$  em três direções cristalográficas a  $T = 1,5$  K, os melhores ajustes foram obtidos com as constantes de campo molecular  $\lambda_x = \lambda_y = \lambda_z = 0,6249 \frac{\text{mol} \cdot \text{Oe}}{\text{emu}}$  conforme figura 3.2

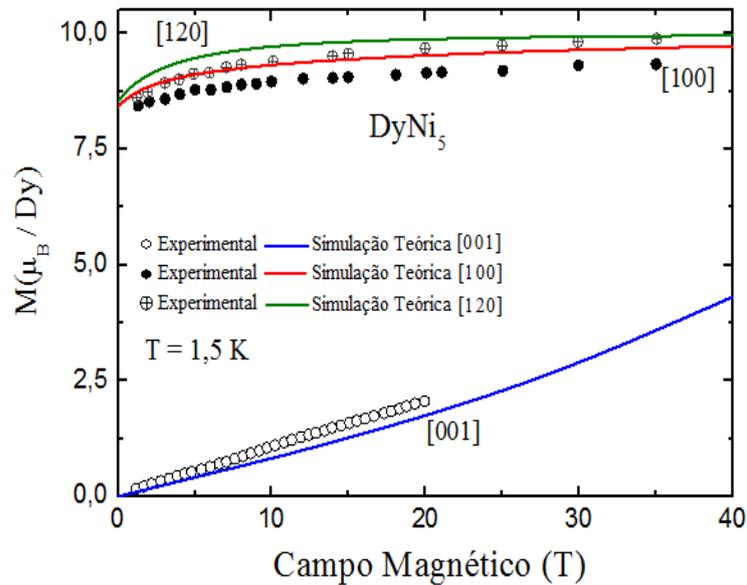


Figura 3.2: Simulação da magnetização do composto  $DyNi_5$  nas três principais direções cristalográficas cujos dados experimentais foram digitalizados da ref. [17].

já a entropia foi simulada a campo magnético nulo e percebemos que está de acordo com a ref. [17], conforme mostrado na figura 3.3.

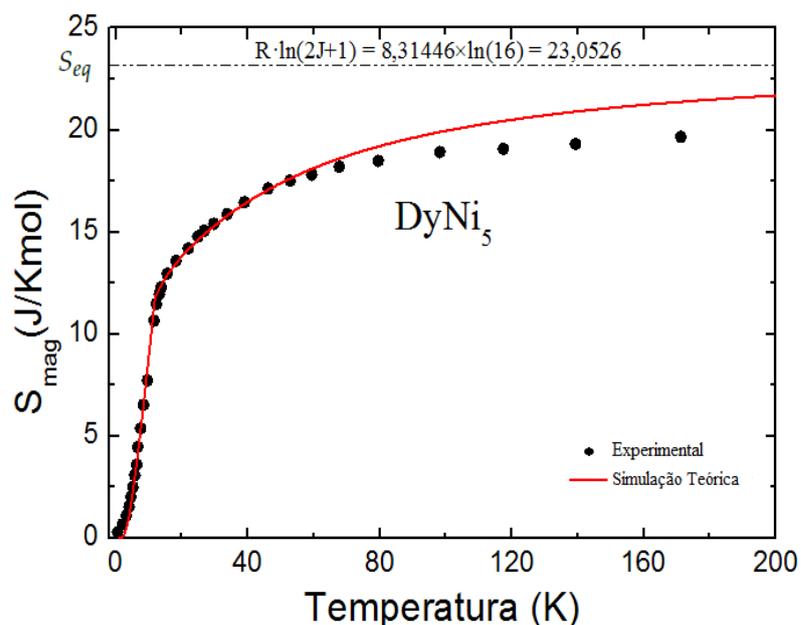


Figura 3.3: Ajuste da entropia do sistema  $DyNi_5$ ,  $S_{eq}$  mostra o equilíbrio do sistema, cujos dados experimentais foram digitalizados da ref. [17].

o calor específico foi obtido a partir dos dados simulados da entropia usando o fato de que  $S(T) = \int_0^T \left( \frac{C}{T'} \right) dT'$  de acordo com a figura 3.4.

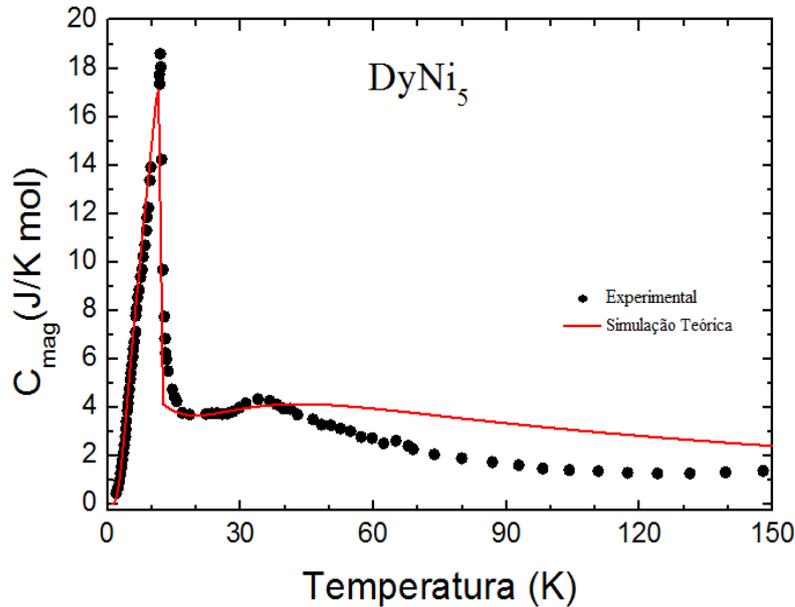


Figura 3.4: Ajuste do calor específico do composto  $DyNi_5$  obtido a partir dos dados simulados da entropia, cujos dados experimentais foram digitalizados da ref. [17].

a proposta dos parâmetros de campo cristalino reportado em [17] conduz a seguinte divisão dos níveis de energia do estado fundamental do íon de  $DyNi_5$ , de acordo com a figura A1 do apêndice A.

### 3.1.2 O Composto $ErNi_5$

Kayzel [1997] reporta que o  $ErNi_5$  se ordena magneticamente abaixo de 8 K, mas as medidas de magnetização realizadas por Escudier *et al* [1977] revelaram que o composto  $ErNi_5$  tem ordem ferrimagnética abaixo de 9 K. Nós observamos que o sistema  $ErNi_5$  tem direção fácil de magnetização [001].

Ajustamos o sistema monocristalino  $ErNi_5$  a partir dos dados experimentais digitalizados da [17, 16], com os parâmetros de campo cristalino

$$B_2^0 = -0,88 \text{ K}, \quad B_4^0 = -1,07 \text{ K}, \quad B_6^0 = 14,4 \cdot 10^{-6} \text{ K}, \quad B_6^6 = 329,0 \cdot 10^{-6} \text{ K},$$

reportados em [17, 16], porém as constantes de campo molecular que conduziram aos melhores ajustes da magnetização nas três principais direções cristalográficas a  $T = 1,5 \text{ K}$  foram  $\lambda_x = \lambda_y = \lambda_z = 0,3317 \frac{\text{mol} \cdot \text{Oe}}{\text{emu}}$ , mostrado na figura 3.5

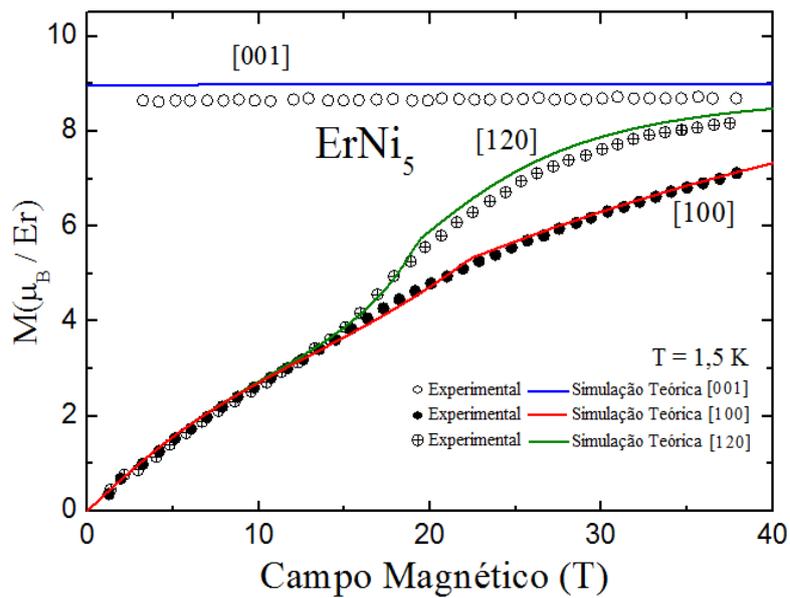


Figura 3.5: Simulação da magnetização do composto  $ErNi_5$  nas três principais direções cristalográficas cujos dados experimentais foram digitalizados da ref. [17].

simulamos a entropia a campo magnético nulo, mostrando um bom acordo com a ref. [17], ver figura 3.6

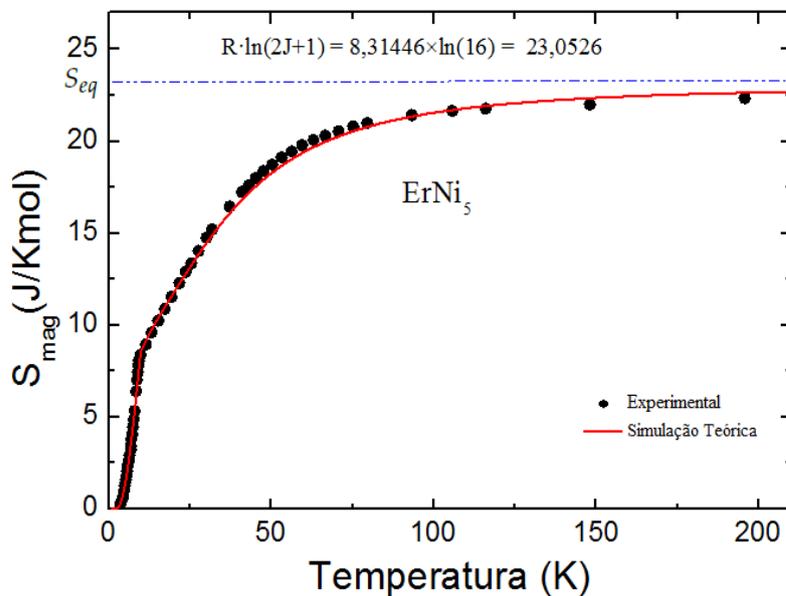


Figura 3.6: Ajuste da entropia do sistema  $ErNi_5$ ,  $S_{eq}$  mostra o equilíbrio do sistema cujos dados experimentais foram digitalizados da ref. [17].

o calor específico foi obtido a partir dos dados simulados da entropia e também observamos que está de acordo com a ref. [17], conforme figura 3.7

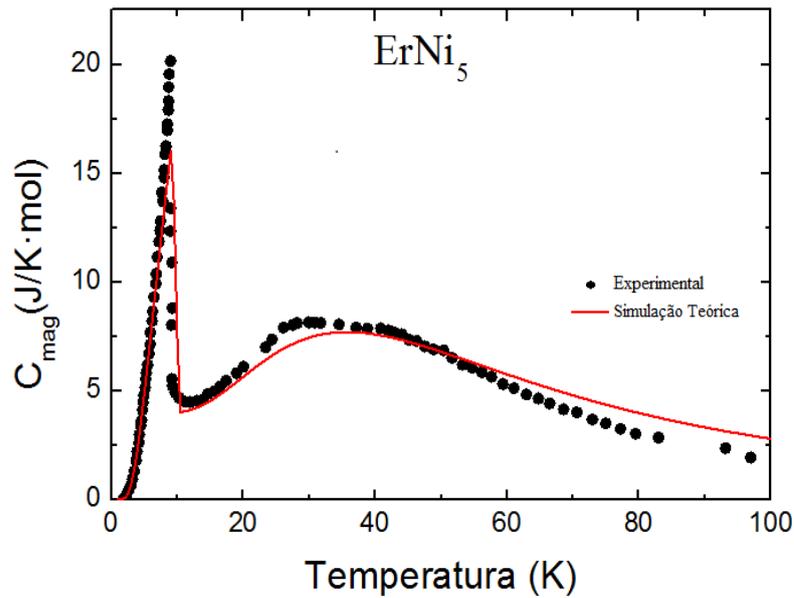


Figura 3.7: Ajuste do calor específico do sistema  $ErNi_5$  cujos dados experimentais foram digitalizados da ref. [17].

Segundo Kayzel [1997] as medidas de magnetização a campo alto ao longo da direção cristalográfica [001] em combinação com dados de calor específico conduzem a um conjunto de parâmetros de campo cristalino que leva ao estado fundamental  $|\pm \frac{15}{2}\rangle$ , como ilustra a figura A2 do apêndice A.

### 3.1.3 O Composto $HoNi_5$

O composto  $HoNi_5$  cristaliza em uma estrutura hexagonal, se ordena ferromagneticamente abaixo de 4.8 K, tem direção fácil de magnetização [100] e mostra forte anisotropia magnetocristalina.

Os ajustes da magnetização do sistema  $HoNi_5$  foram realizados a partir dos dados experimentais digitalizadas da ref. [17, 16], via simulação computacional. Com os parâmetros de campo cristalino

$$B_2^0 = 0,77 \text{ K}, \quad B_4^0 = 0,0012 \text{ K}, \quad B_6^0 = -2,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}, \quad B_6^6 = -230,0 \cdot 10^{-6} \text{ K},$$

citados por [17, 16]. Realizamos simulações de magnetização  $M \times H$  nas três principais direções cristalográficas a temperatura de 1,5 K, porém alcançamos o sucesso nos ajustes do sistema  $HoNi_5$  com constantes de campo molecular  $\lambda_x = \lambda_y = \lambda_z = 0,5338 \frac{\text{mol} \cdot \text{Oe}}{\text{emu}}$ , conforme mostrados na figura 3.8

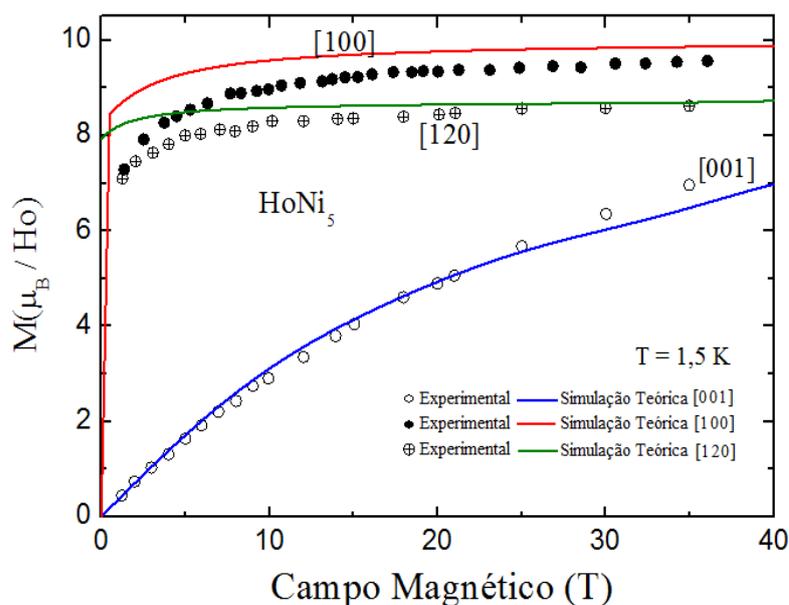


Figura 3.8: Simulação da magnetização do sistema  $HoNi_5$  nas três principais direções cristalográficas cujos dados experimentais foram digitalizados da ref. [17].

também simulamos computacionalmente a entropia e verificamos que o ajuste concorda com [17] e [16], figura 3.9

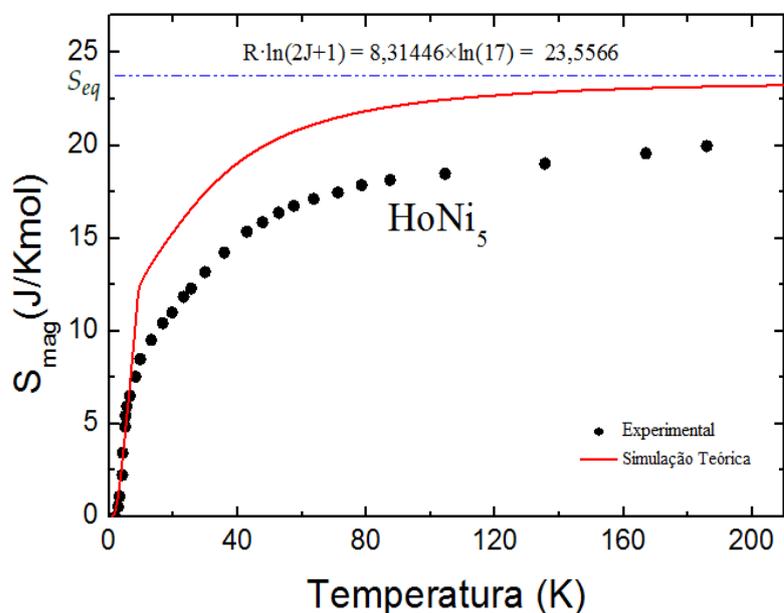


Figura 3.9: Ajuste da entropia do sistema  $HoNi_5$ ,  $S_{eq}$  mostra o equilíbrio do sistema cujos dados experimentais foram digitalizados da ref. [17].

para o composto  $HoNi_5$  não conseguimos reproduzir o pico do calor específico, pois seria necessário implementar outras interações não preestabelecido no modelo, por exemplo: Interação RKKY, quadrupolar, conforme figura 3.10

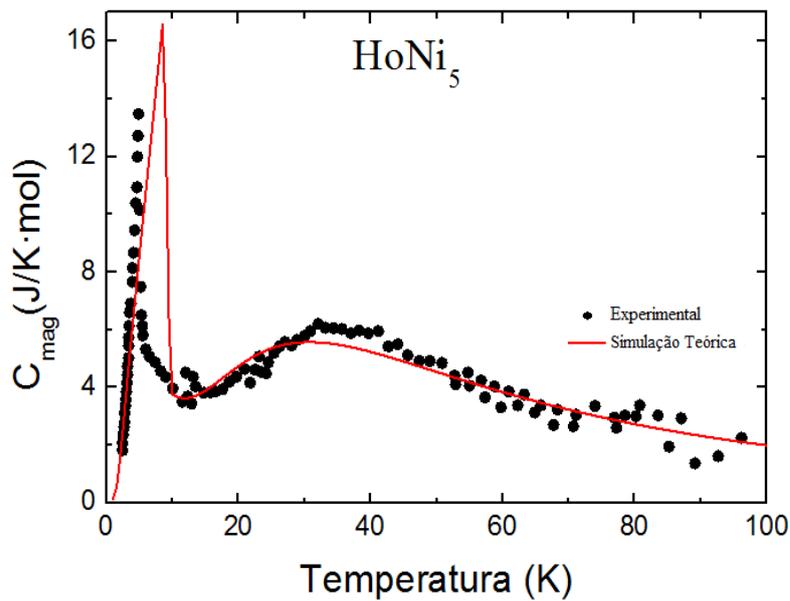


Figura 3.10: Ajuste do calor específico do sistema  $HoNi_5$  cujos dados experimentais foram digitalizados da ref. [17].

Kayzel [1997] reporta que a diagonalização do Hamiltoniano  $H_{TOT}$  do sistema  $HoNi_5$  conduziu a um conjunto de parâmetros CEF que levou ao estado fundamental  $|\pm 3\rangle$ , como se ver na figura A3 do apêndice A.

### 3.1.4 O Composto $PrNi_5$

O sistema  $PrNi_5$  é muito interessante, pois é o único composto da família  $RNi_5$  ( $R = Dy, Er, Ho, Pr, Tb$ ) que não se ordena magneticamente em baixas temperaturas. Esta ausência de ordem magnética é provocado pelo aparecimento de um singlete não magnético no estado fundamental, que é devido a presença do campo elétrico cristalino. O sistema  $PrNi_5$  apresenta [120] como direção fácil de magnetização.

Simulamos a magnetização do sistema monocristalino  $PrNi_5$ , após ter digitalizados os dados experimentais de [17], a uma temperatura 4,2 K e com os parâmetros de CEF

$$B_2^0 = 5,75 \text{ K}, \quad B_4^0 = 0,05 \text{ K}, \quad B_6^0 = 820,0 \cdot 10^{-6} \text{ K}, \quad B_6^6 = 29800,0 \cdot 10^{-6} \text{ K},$$

da ref. [17, 16] e constantes de campo molecular  $\lambda_x = \lambda_y = 8,8615 \frac{\text{mol}\cdot\text{Oe}}{\text{emu}}$  e  $\lambda_z = 8,8615 \frac{\text{mol}\cdot\text{Oe}}{\text{emu}}$ , cujos melhores ajustes são reportados na figura 3.11, para as três principais direções cristalográficas

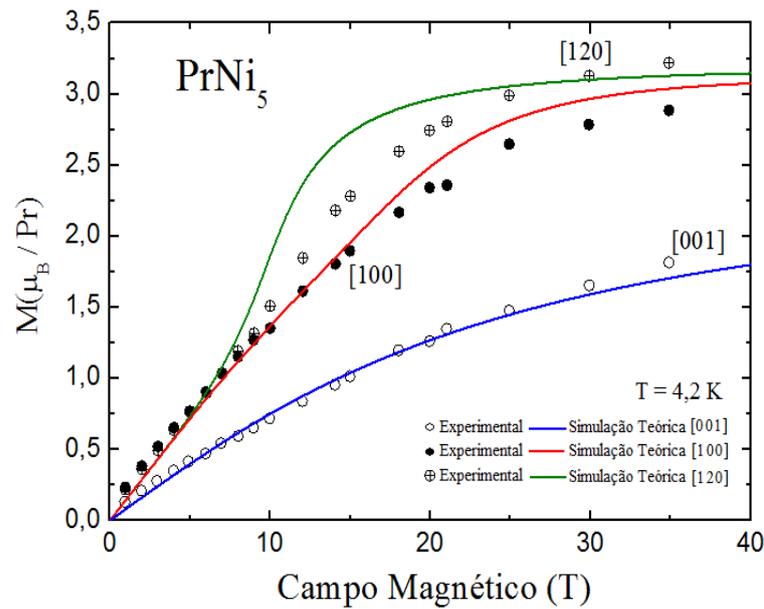


Figura 3.11: Simulação da magnetização do sistema  $PrNi_5$  nas três direções cristalográficas cujos dados experimentais foram digitalizados da ref. [17].

com respeito a entropia digitalizamos os dados experimentais da ref. [17] e simulamos a campo nulo e o melhor ajuste foi alcançado com os parâmetros citados na tabela 3.1, conforme vemos na figura 3.12

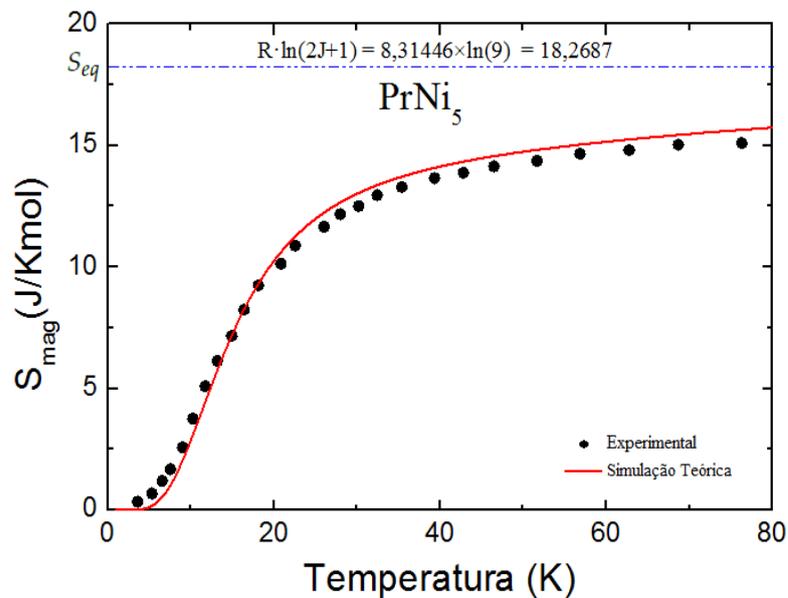


Figura 3.12: Ajuste da entropia do sistema  $PrNi_5$ ,  $S_{eq}$  mostra o equilíbrio do sistema cujos dados experimentais foram digitalizados da ref. [17].

o calor específico foi obtido a partir dos dados simulados e o melhor dos ajustes está mostrado na figura 3.13

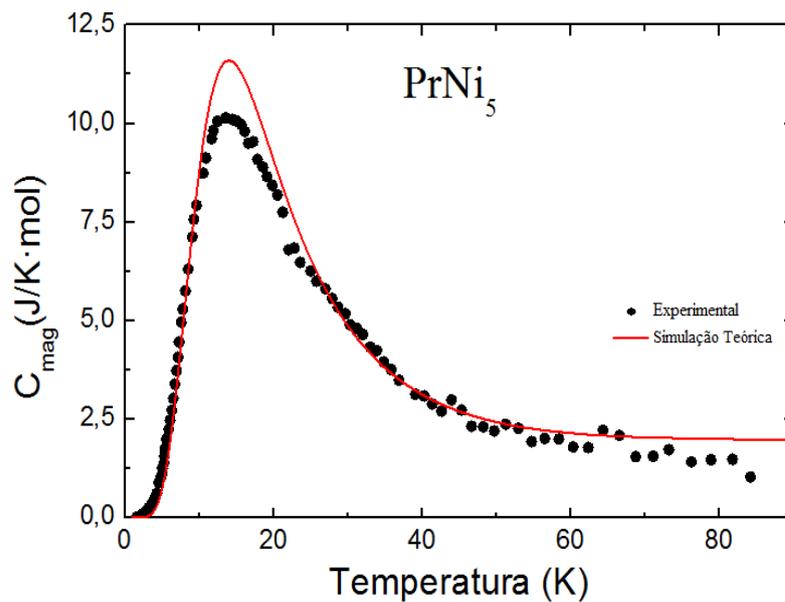


Figura 3.13: Ajuste do calor específico do sistema  $PrNi_5$  cujos dados experimentais foram digitalizados da ref. [17].

a diagonalização do Hamiltoniano  $H_{TOT}$ , obtido com o conjunto de parâmetros de campo cristalino da ref. [17] para o sistema  $PrNi_5$  levou a divisão dos níveis de energia apresentados na figura A4 do apêndice A.

### 3.1.5 O Composto $TbNi_5$

As primeiras medidas magnéticas do composto  $TbNi_5$  foram realizadas por Nesbitt *et al* [1962], Kayzel [1997] reporta que o  $TbNi_5$  se ordena ferromagneticamente abaixo de 23 K e tem [100] como direção de fácil de magnetização.

Fizemos varias simulações da magnetização do sistema monocristalino  $PrNi_5$ , com os dados experimentais digitalizados a partir de [17, 16] a uma temperatura de 1,4 K. De todos os ajustes que fizemos os melhores foram obtidos com os parametros de campo cristalino

$$B_2^0 = 3,84 \text{ K}, \quad B_4^0 = -0,0024 \text{ K}, \quad B_6^0 = -40,0 \cdot 10^{-6} \text{ K} \quad B_6^6 = -400,0 \cdot 10^{-6} \text{ K},$$

da ref. [17, 16] e constantes de campo molecular  $\lambda_x = \lambda_y = \lambda_z = 1,4303 \frac{\text{mol} \cdot \text{Oe}}{\text{emu}}$ , para as três principais direções cristalográficas, mostrado na figura 3.14

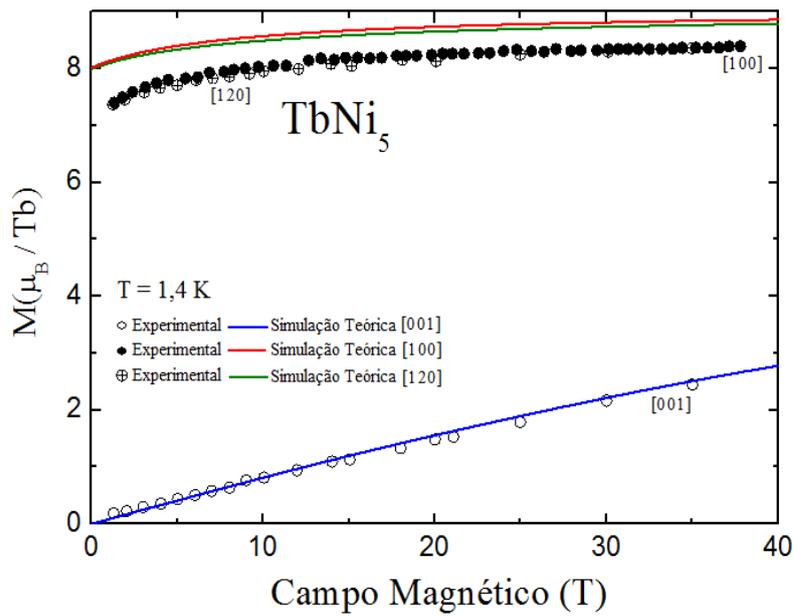


Figura 3.14: Simulação da magnetização do sistema  $TbNi_5$  nas três direções cristalográficas cujos dados experimentais foram digitalizados da ref. [17].

simulamos a entropia a campo magnético nulo com os mesmos parâmetros que simulamos a magnetização, de acordo com a figura 3.15

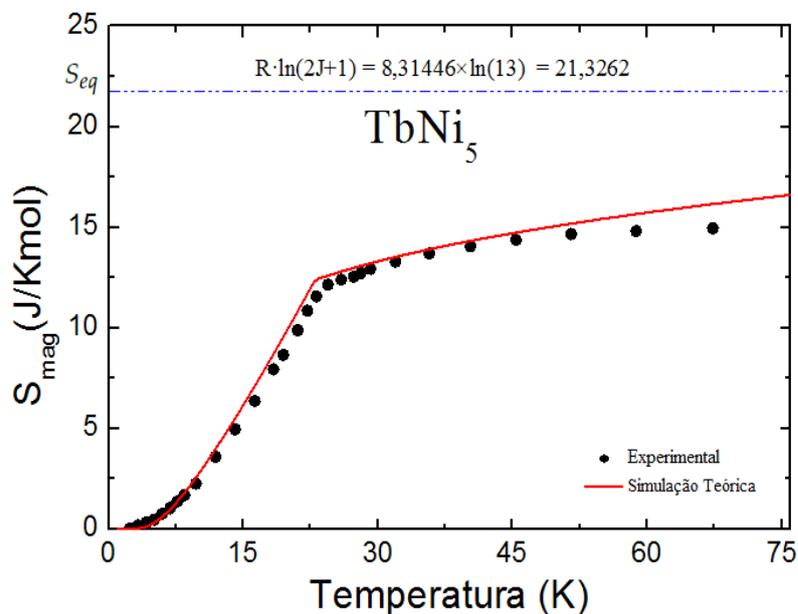


Figura 3.15: Ajuste da entropia do sistema  $TbNi_5$ ,  $S_{eq}$  mostra o equilíbrio do sistema cujos dados experimentais foram digitalizados da ref. [17].

o calor específico mostrado na figura 3.16 foi obtido a partir dos dados simulados da entropia usando o fato de que  $\frac{dS}{dT} = \frac{C}{T}$ ,

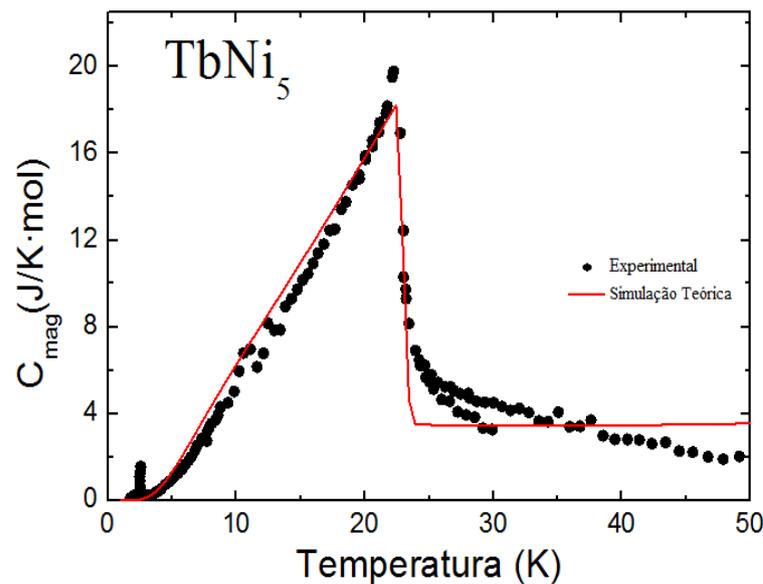


Figura 3.16: Ajuste do calor específico do sistema TbNi<sub>5</sub> cujos dados experimentais foram digitalizados da ref. [17].

Os parâmetros de CEF do sistema TbNi<sub>5</sub> mostrados na tabela 3.1 leva a divisão dos níveis de energia do estado fundamental, reportados na figura A5 do apêndice A.

A tabela 3.1 mostra uma comparação dos resultados referente aos dos parâmetros de campo molecular deste trabalho com o resultados das ref. [16].

Tabela 3.1: Parâmetros de CEF da ref. [17] para a família RNi<sub>5</sub> com simetria Hexagonal.

Parâmetros	DyNi <sub>5</sub>	ErNi <sub>5</sub>	HoNi <sub>5</sub>	PrNi <sub>5</sub>	TbNi <sub>5</sub>
$B_2^0(K)$	2,7	-0,88	0,77	5,75	3,84
$B_4^0(K)$	0,003	-1,07	0,0012	0,050	-0,0024
$B_6^0(K)$	0,000014	0,0000144	-0,0000025	0,00082	-0,000040
$B_6^6(K)$	0,0002	0,000329	-0,00023	0,029800	-0,000400
Resultados da ref. [16]					
$\lambda_x \left( \frac{mol \cdot Oe}{emu} \right)$	0,6249	0,3348	0,5285	—	1,4303
$\lambda_y \left( \frac{mol \cdot Oe}{emu} \right)$	0,6249	0,3348	0,5285	—	1,4303
$\lambda_z \left( \frac{mol \cdot Oe}{emu} \right)$	0,6249	0,3348	0,5285	—	1,4303
Resultados determinados neste trabalho					
$\lambda_x \left( \frac{mol \cdot Oe}{emu} \right)$	0,6249	0,3317	0,5338	8,8615	1,4303
$\lambda_y \left( \frac{mol \cdot Oe}{emu} \right)$	0,6249	0,3317	0,5338	8,8615	1,4303
$\lambda_z \left( \frac{mol \cdot Oe}{emu} \right)$	0,6249	0,3317	0,5338	8,8615	1,4303

a partir da tabela 3.1 concluímos que os nossos ajustes estão de acordo com a ref. [16]. Esta concordância deve-se ao fato de que programa se ajusta melhor à sistemas ferromagnéticos, que é o caso da família  $RNi_5$ .

### 3.2 A Família $RRhIn_5$ , onde ( $R = Ce, Er, Nd, Pr, Tm$ )

Esta família é conhecida na literatura por cristalizar na estrutura cristalina tetragonal com camadas empilhadas alternadas de  $RIn_3$  e  $RhIn_2$  ao longo da direção  $[001]$ , os compostos da família  $RRhIn_5$  tem ordenamento antiferromagnético em baixas temperaturas, com exceção do  $PrRhIn_5$  que não tem ordenamento magnético a baixas temperaturas

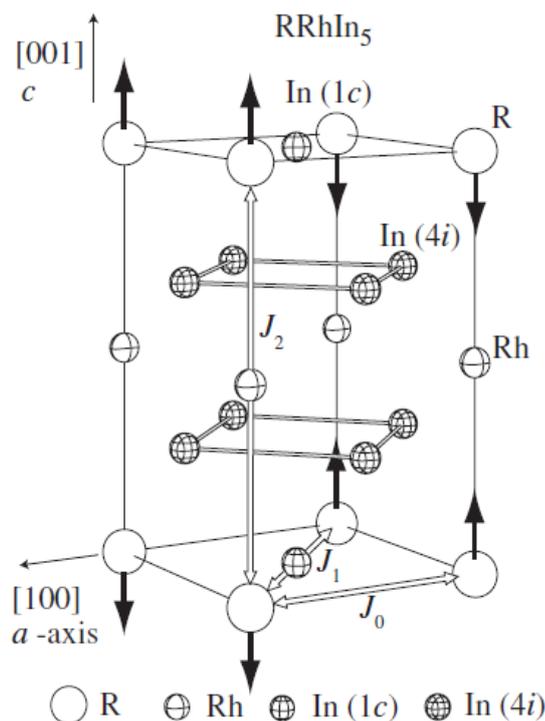


Figura 3.17: Estrutura cristalina dos compostos  $RRhIn_5$ , onde ( $R$  são as Terras Raras), as flechas indicam a direção dos momentos magnéticos e os  $J_0, J_1$  e  $J_2$  são as interações de troca magnética, [21].

para o ajuste desta família usamos o Hamiltoniano descrito abaixo

$$H_{TOT} = B_2^0 \hat{O}_2^0 + B_4^0 \hat{O}_4^0 + B_4^4 \hat{O}_4^4 + B_6^0 \hat{O}_6^0 + B_6^4 \hat{O}_6^4 - g_J \mu_B (H + \lambda_i M_i) \hat{J}_i \quad (3.6)$$

onde  $H_{CEF} = B_2^0 \hat{O}_2^0 + B_4^0 \hat{O}_4^0 + B_4^4 \hat{O}_4^4 + B_6^0 \hat{O}_6^0 + B_6^4 \hat{O}_6^4$  é a contribuição de campo cristalino para Simetria Tetragonal,  $H_Z = -g_J \mu_B H \hat{J}_i$ , a contribuição da interação Zeeman e  $H_{CM} = -g_J \mu_B \lambda_i M_i \hat{J}_i$  da interação de campo molecular.

### 3.2.1 O Composto $CeRhIn_5$

O composto  $CeRhIn_5$  é um composto muito intrigante, pois é antiferromagnético abaixo de  $T_N = 3,8$  K, porém se torna supercondutor sob pressão, com temperatura de supercondução  $T_{sc} = 2,2$  K, é considerado um Heavy-Fermion e tem forte contribuição Schottky, cujos momento magnético efetivo nas respectivas direções são respectivamente  $\mu_{eff}^{[100]} = 2,41\mu_B$  e  $\mu_{eff}^{[001]} = 2,56\mu_B$  [21].

Com os dados experimentais digitalizados da ref. [21, 24] simulamos a magnetização  $M \times T$  para os conjuntos de parâmetros dos respectivos artigos, [21] e [24], mas os melhores resultados foram obtidos com os parâmetros da ref. [24],

$$B_2^0 = -11,9526 \text{ K}, \quad B_4^0 = 0,511 \text{ K}, \quad B_4^4 = 1,4157 \text{ K},$$

e constantes de campo molecular  $\lambda_{xy} = -45,5 \frac{\text{mol}\cdot\text{Oe}}{\text{emu}}$  e  $\lambda_z = -34,5 \frac{\text{mol}\cdot\text{Oe}}{\text{emu}}$ , pois forneceram os melhores ajustes reportados na figura 3.18, para duas principais direções cristalográficas

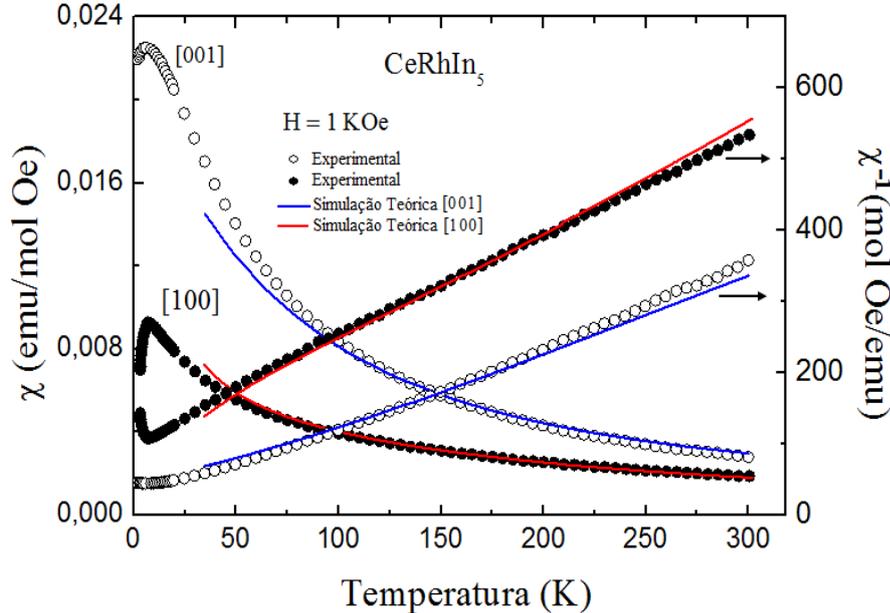


Figura 3.18: Ajuste de  $\chi$  e  $\frac{1}{\chi}$  com os dados do artigo de N. V. HIEU *et al.* e parâmetros de CEF do artigo A. D. Christianson *et al* do composto  $CeRhIn_5$  cujos dados experimentais foram digitalizados da ref. [21].

simulamos também a entropia a campo nulo com os mesmos parâmetros que foi simulada a magnetização e plotamos no gráfico da figura 3.19 o melhor dos ajustes,

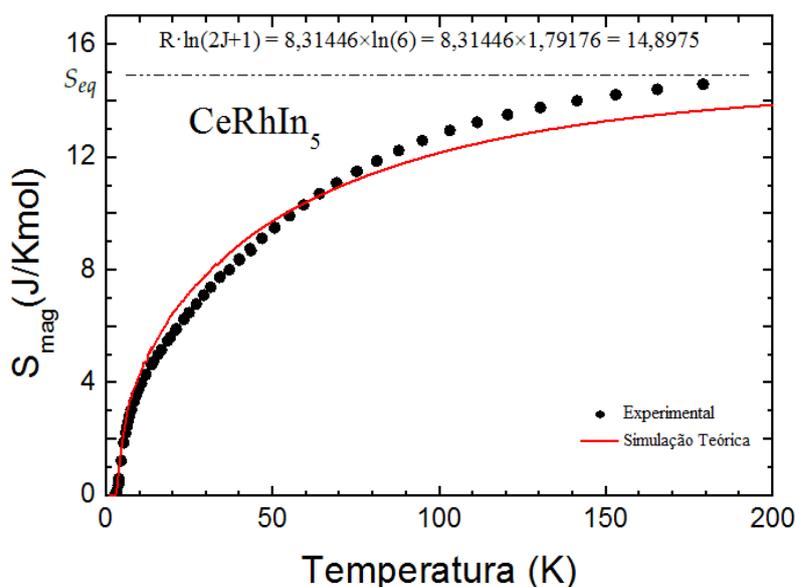


Figura 3.19: Ajuste da entropia a campo nulo do composto  $CeRhIn_5$  cujos dados experimentais foram digitalizados da ref. [21].

o ajuste do calor específico foi obtido a partir da derivada dos dados da entropia multiplicado pelas suas respectivas temperaturas, mostrado na figura 3.20

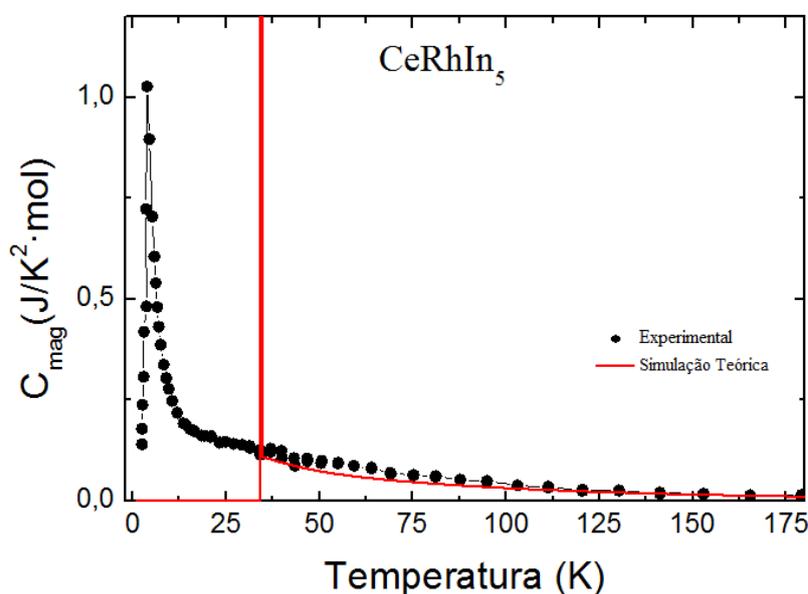


Figura 3.20: Ajuste do calor específico teórico do composto  $CeRhIn_5$  cujos dados experimentais foram digitalizados da ref. [21].

### 3.2.2 O Composto $ErRhIn_5$

O composto  $ErRhIn_5$  é conhecido na literatura por ser antiferromagnético abaixo de 2,9 K, tem momentos magnéticos efetivos nas respectivas direções são respectivamente

$\mu_{eff}^{[100]} = \mu_{eff}^{[001]} = 9,4\mu_B$  [21]. Para  $ErRhIn_5$  testamos o programa para susceptibilidade,  $\chi \times T$  nas duas principais direções cristalográficas [001] e [100],<sup>1</sup>

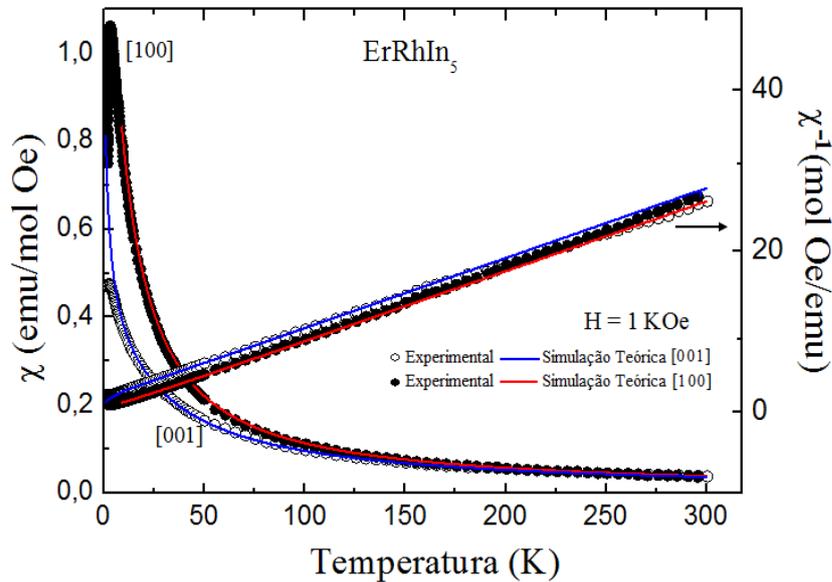


Figura 3.21: Ajuste da susceptibilidade magnética  $\chi$  e seu respectivo inverso  $\frac{1}{\chi}$  do composto  $ErRhIn_5$  cujos dados experimentais foram digitalizados da ref. [21].

porém o sucesso ocorreu com os parâmetros de CEF da ref. [21]  $B_2^0 = 0,25$  K,  $B_4^0 = 0,0004$  K,  $B_4^4 = 0,00001$  K,  $B_6^0 = 0,0$  K  $B_6^4 = 0,0$  K e constantes de campo molecular  $\lambda_x = \lambda_y = \lambda_z = -0,5934 \frac{\text{mol}\cdot\text{Oe}}{\text{emu}}$ , de acordo com a figura 3.21,

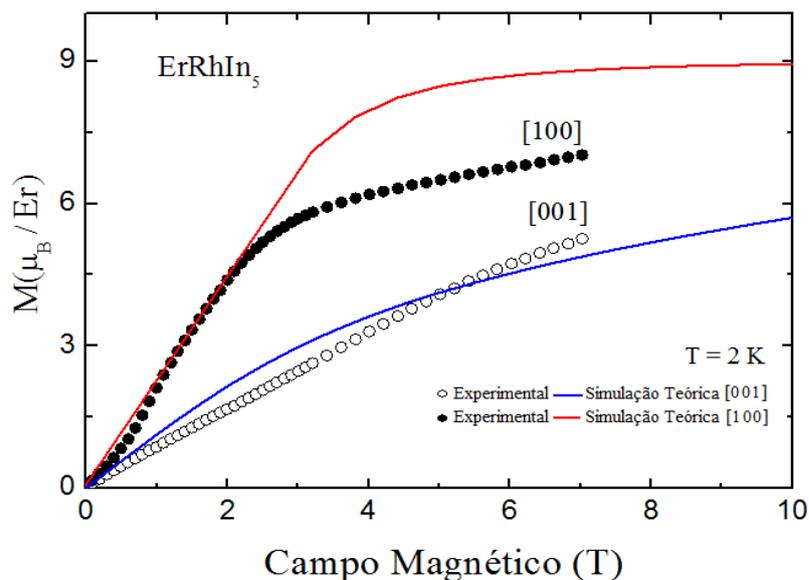


Figura 3.22: Ajuste da magnetização nas duas principais direções cristalográficas do composto  $ErRhIn_5$  cujos dados experimentais foram digitalizados da ref. [21].

<sup>1</sup>[100] é a direção de magnetização fácil do sistema  $ErRhIn_5$ .

Na figura 3.22 mostramos o ajuste da curva de magnetização  $M \times H$ , concordando com a ref. [21]. Simulamos a entropia a campo nulo e praticamente obtemos a mesma configuração da ref. [21], mostrados na figura 3.23,

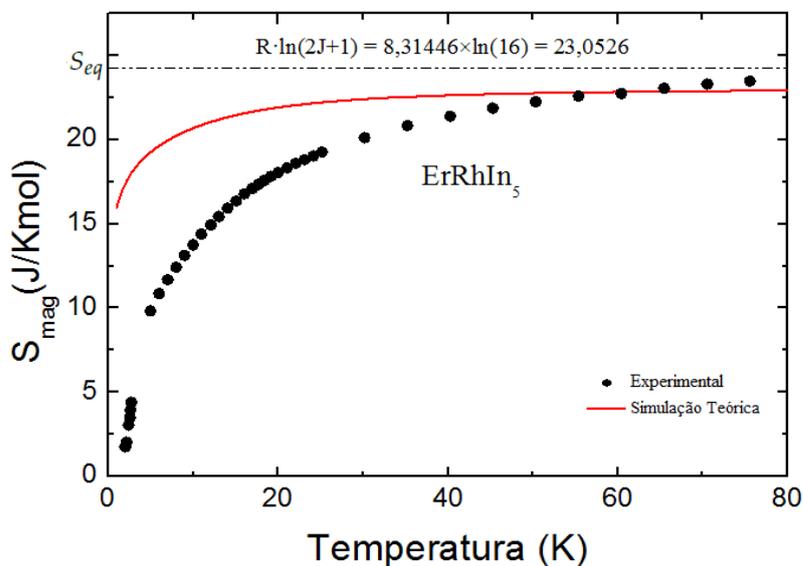


Figura 3.23: Ajuste da entropia do sistema  $ErRhIn_5$ , dados experimentais digitalizados da ref. [21].

já o calor específico experimental apresentou um pico em baixas temperaturas, que pode ser indicativo de uma anomalia do tipo Schottky e com os mesmos parâmetros de campo cristalino e constante de campo molecular, conseguimos reproduzir teoricamente o pico razoavelmente bem, apresentado na figura 3.24

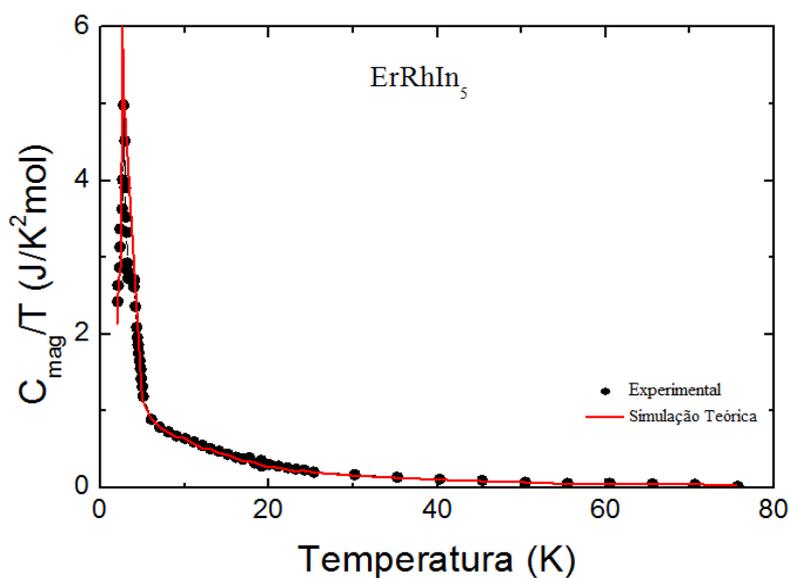


Figura 3.24: Ajuste do calor específico do composto  $ErRhIn_5$ , dados experimentais digitalizados da ref. [21].

### 3.2.3 O Composto $NdRhIn_5$

O composto  $NdRhIn_5$  é antiferromagnético abaixo de 11,2 K, os seus momentos saturam facilmente a  $2,5\mu_B/Nd$  ao longo da direção [001], ref. [21]. Simulamos a magnetização a  $T = 1,3$  K e os melhores ajustes de  $\chi(T)$  apresentados na figura 3.25

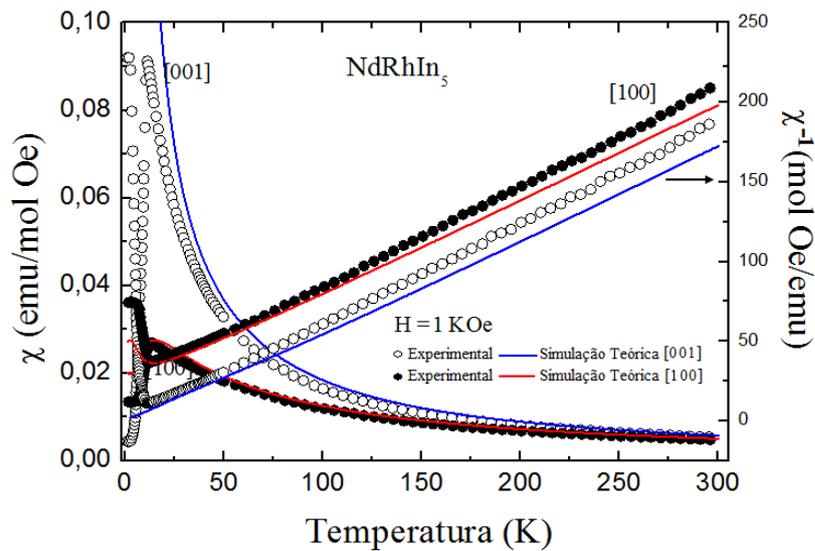


Figura 3.25: Ajuste de  $\chi$  e  $\frac{1}{\chi}$  nas duas direções cristalográficas do  $NdRhIn_5$  cujos dados experimentais foram digitalizados da ref. [21].

foram obtidos com os parâmetros  $B_2^0 = -1,21$  K,  $B_4^0 = -0,013$  K,  $B_4^4 = 0,03$  K,  $B_6^0 = 0,0019$  K,  $B_6^4 = -0,003$  K da ref. [21], e  $\lambda_{xy} = -7,05 \frac{\text{mol}\cdot\text{Oe}}{\text{emu}}$  e  $\lambda_z = -1,05 \frac{\text{mol}\cdot\text{Oe}}{\text{emu}}$ ,

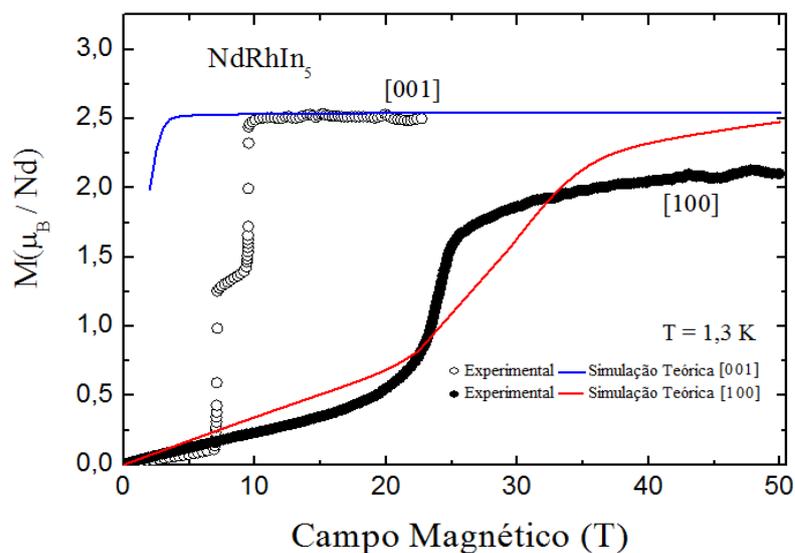


Figura 3.26: Ajuste da magnetização  $M \times H$  nas duas direções cristalográficas do composto  $NdRhIn_5$  cujos dados experimentais foram digitalizados da ref. [21].

E com os mesmos parâmetros citados simulamos as curvas de magnetização  $M \times H$  mostradas figura 3.26. Simulamos também a entropia a campo nulo, mesmo com as limitações do modelo de campo molecular seguiu a forma dos dados experimentais, conforme figura 3.27

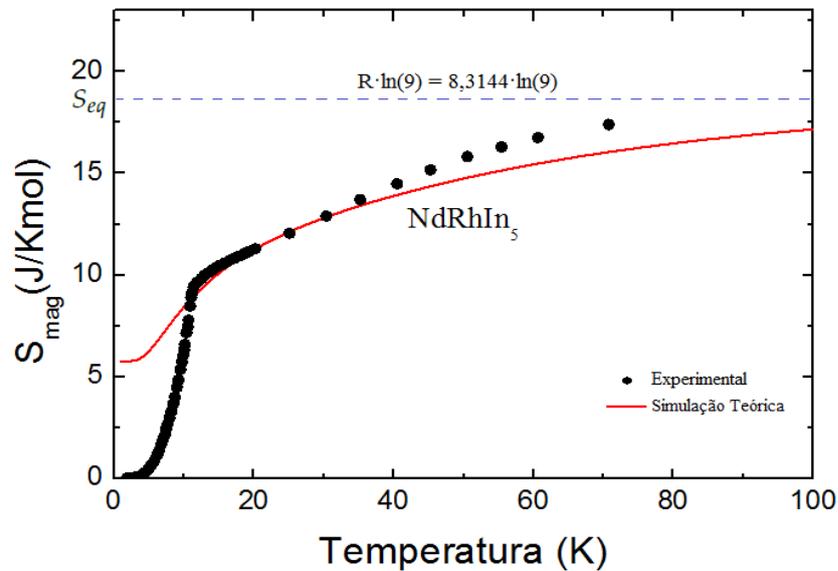


Figura 3.27: Ajuste da entropia do sistema  $NdRhIn_5$ , dados experimentais digitalizados da ref. [21].

já o calor específico mostrado na figura 3.28 não conseguimos reproduzir os dados experimentais,

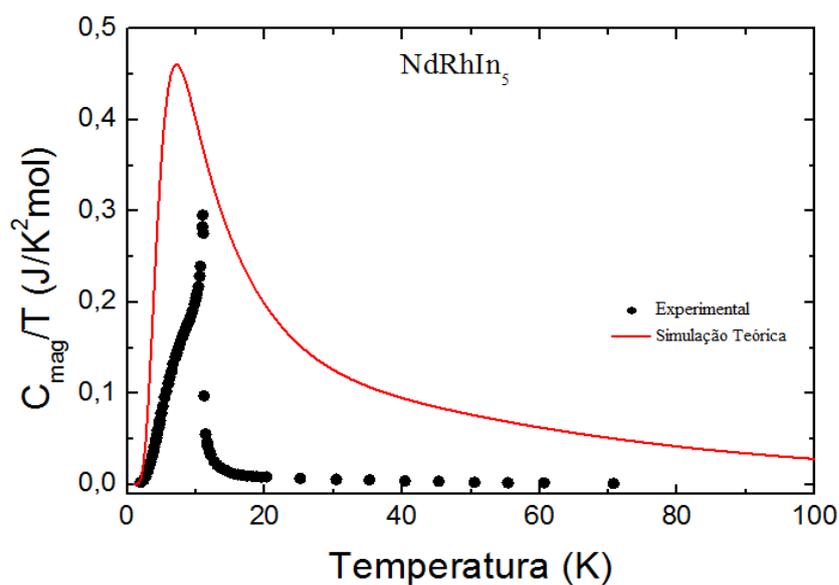


Figura 3.28: Ajuste do calor específico do sistema  $NdRhIn_5$ , dados experimentais digitalizados da ref. [21].

É óbvio que os ajustes acima nos mostra que o modelo de campo molecular não é adequado para ajustar compostos como o  $NdRhIn_5$ , pois seria necessário um outro Hamiltoniano mais sofisticado, por exemplo, o autor da ref. [21] alcançou o sucesso com o Hamiltoniano efetivo de Ising.

### 3.2.4 O Composto $PrRhIn_5$

O composto  $PrRhIn_5$  não apresenta ordenamento magnético a baixas temperaturas<sup>2</sup> e à altas temperaturas tem comportamento paramagnético, seu eixo fácil de magnetização é [001].

A magnetização foi simulada a  $T = 1,3$  K com os parâmetros de CEF da ref. [21]

$$B_2^0 = -4,1 \text{ K}, \quad B_4^0 = -0,025 \text{ K}, \quad B_4^4 = 0,45 \text{ K}, \quad B_6^0 = 0,0002 \text{ K}, \quad B_6^4 = 0,01 \text{ K},$$

e constantes de campo molecular  $\lambda_x = \lambda_y = -0,311 \frac{\text{mol}\cdot\text{Oe}}{\text{emu}}$  e  $\lambda_z = -0,415 \frac{\text{mol}\cdot\text{Oe}}{\text{emu}}$  obtivermos a mesma configuração da ref. [21], nas duas direções cristalográficas, [100] e [001]

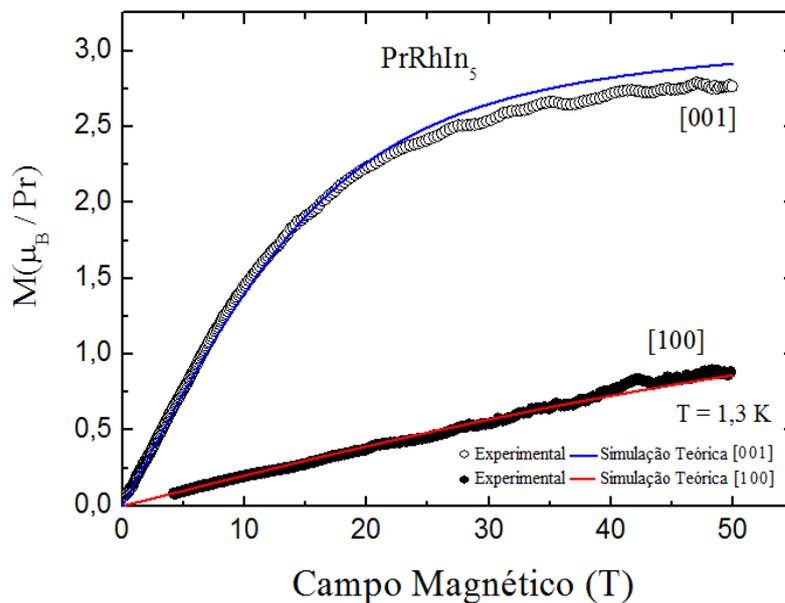


Figura 3.29: Ajuste da magnetização  $M \times H$  nas duas direções cristalográficas do composto  $PrRhIn_5$  cujos dados experimentais foram digitalizados da ref. [21].

o ajuste da susceptibilidade magnética foi obtido multiplicando cada dado simulado da curva de magnetização  $M \times T$  pelo fator  $5584,939/1000$ , a fim de recuperar a uni-

<sup>2</sup>em baixas temperatura tem comportamento de *paramagnetismo de Van Vleck*

dade de susceptibilidade magnética, as figuras 3.29 e 3.30 mostram a concordância entre o nosso ajuste a o da ref. [21]

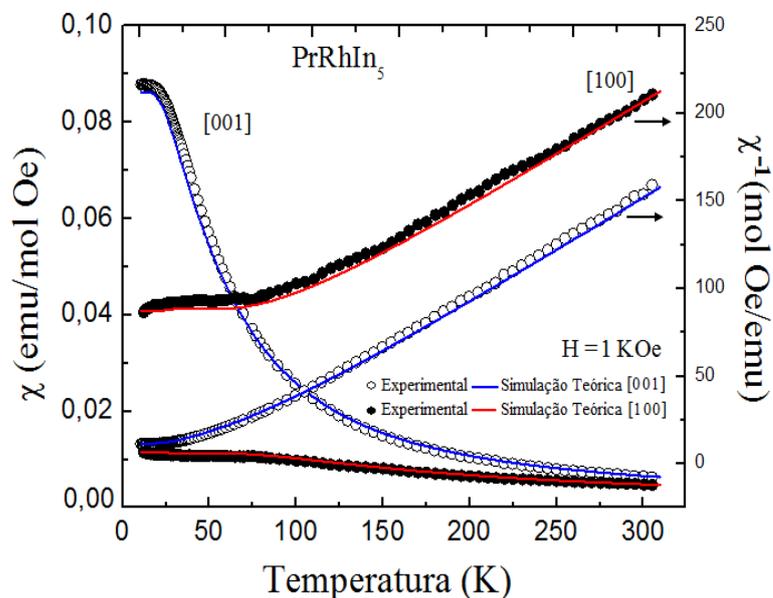


Figura 3.30: Ajuste de  $\chi$  e  $\frac{1}{\chi}$  nas duas direções cristalográficas do composto  $PrRhIn_5$  cujos dados experimentais foram digitalizados da ref. [21].

Simulamos também a entropia a campo nulo e obtivemos a mesma configuração dos ajustes da ref. [21],

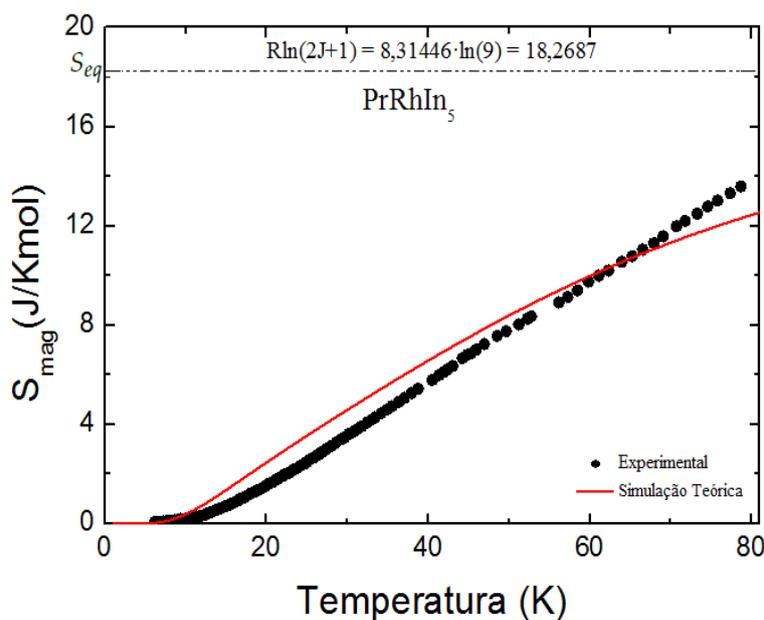


Figura 3.31: Ajuste da entropia do composto  $PrRhIn_5$  cujos dados experimentais foram digitalizados da ref. [21].

a partir dos dados simulados da entropia simulamos o calor específico usando o fato de que  $\frac{dS}{dT} = \frac{C}{T}$ .

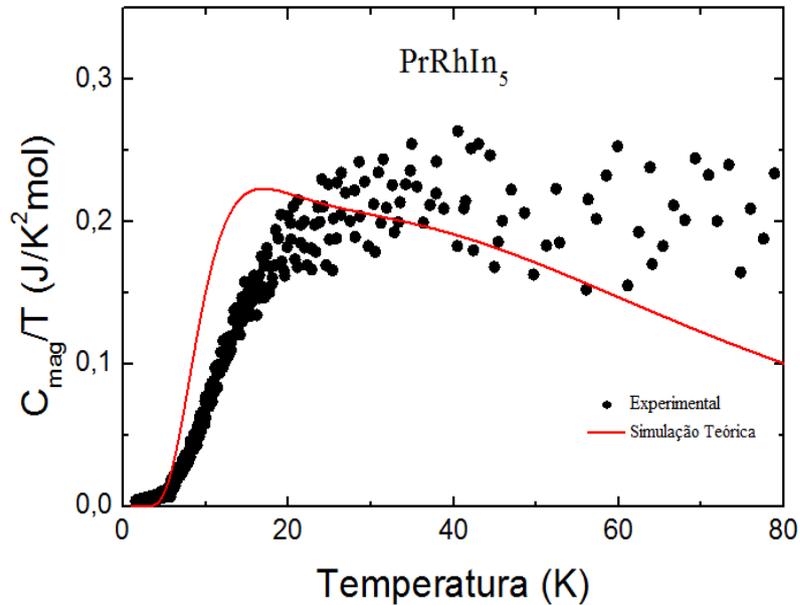


Figura 3.32: Ajuste do calor específico do composto  $PrRhIn_5$  cujos dados experimentais foram digitalizados da ref. [21].

### 3.2.5 O Composto $TmRhIn_5$

O sistema  $TmRhIn_5$  é um composto que se ordena antiferromagneticamente abaixo  $T_N = 3,6$  K e à altas temperaturas tem comportamento paramagnético, apresenta eixo fácil [100].

Simulamos as curvas  $M \times H$  a  $T = 2$  K com os parâmetros de campo cristalino

$$B_2^0 = 1,4 \text{ K}, \quad B_4^0 = 0,004 \text{ K}, \quad B_4^4 = 0,001 \text{ K}, \quad B_6^0 = 0,00 \text{ K}, \quad B_6^4 = 0,00 \text{ K},$$

apresentados na ref. [21] e variando as constantes de campo molecular procuramos um melhor ajuste, mas o sucesso foi alcançado com os mesmos valores de  $\lambda_x = \lambda_z = -0,15$  K, da ref. [21], obtendo a mesma configuração nas duas principais direções cristalográficas, [100] e [001], mostrados figura 3.33

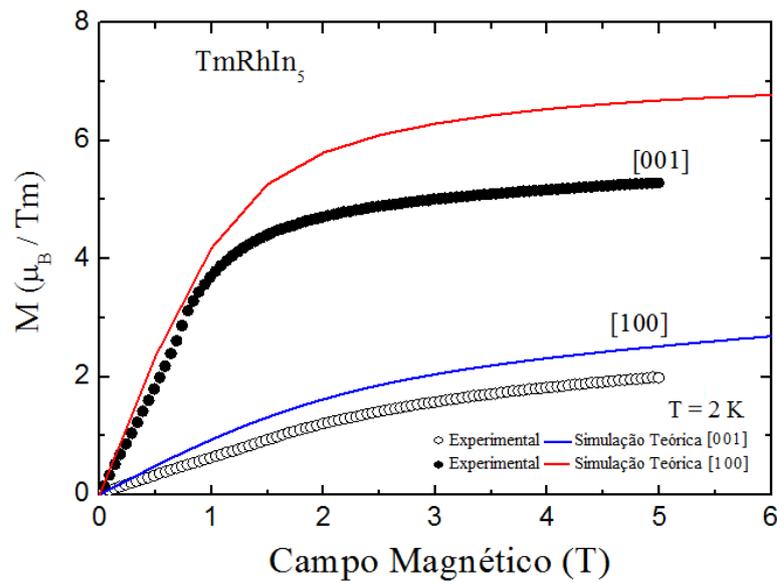


Figura 3.33: Ajuste da magnetização  $M \times H$  nas duas direções cristalográficas do composto  $TmRhIn_5$  cujos dados experimentais foram digitalizados da ref. [21].

A susceptibilidade magnética foi ajustada com a mesma metodologia usada para o ajuste do  $NdRhIn_5$ , simulada com os mesmos parâmetros de campo cristalino e coincidentemente os melhores ajustes foram obtidos também com  $\lambda_x = \lambda_z = -0,15$  K, como era de se esperar.

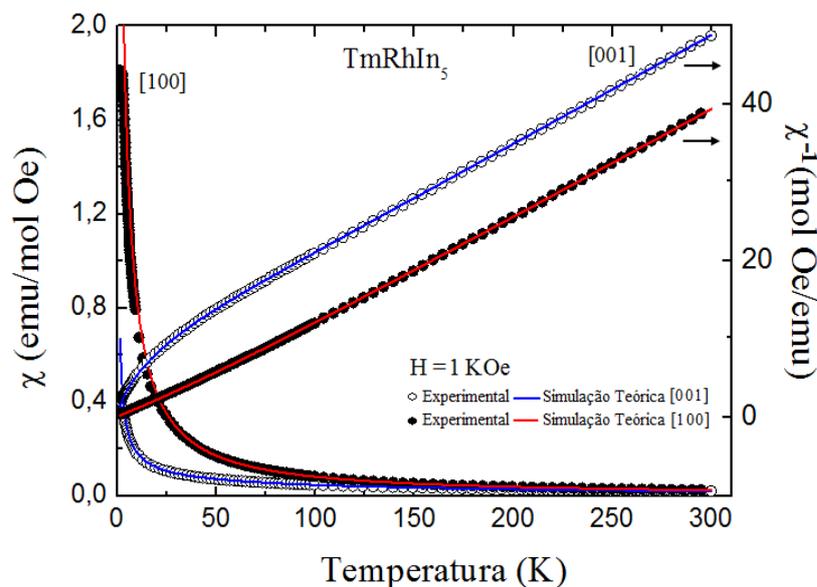


Figura 3.34: Ajuste de  $\chi$  e  $\frac{1}{\chi}$  nas direções cristalográficas [001] e [100] do composto  $TmRhIn_5$  cujos dados experimentais foram digitalizados da ref. [21].

Simulamos também a entropia para o sistema  $ErRhIn_5$  com os mesmos parâmetros de CEF reportados não conseguimos um bom ajuste, mas está de acordo com a ref.

[21], mostrado na figura 3.35

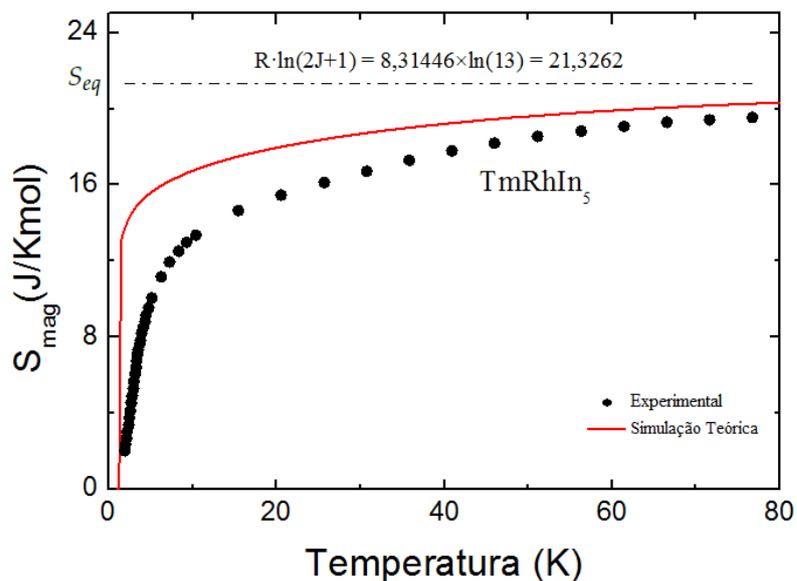


Figura 3.35: Ajuste da entropia do sistema  $TmRhIn_5$  cujos dados experimentais foram digitalizados da ref. [21].

O gráfico do calor específico experimental apresenta um pico em baixas temperaturas, que é característico de uma transição antiferromagnética, na nossa simulação não conseguimos reproduzir com fidelidade o pico, conforme figura 3.36.

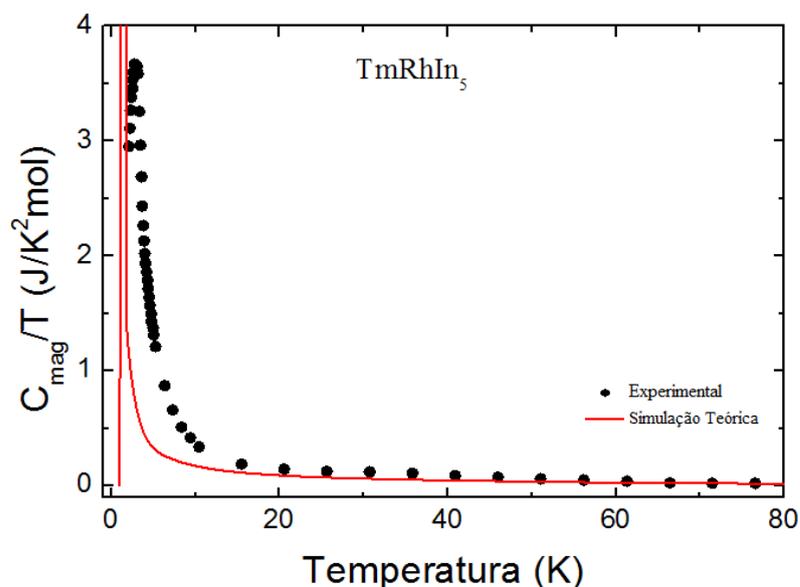


Figura 3.36: Ajuste do calor específico do composto  $TmRhIn_5$  cujos dados experimentais foram digitalizados da ref. [21].

A tabela 3.2 mostra uma comparação dos parâmetros de campo molecular deste trabalho com o resultados das ref. [21].

Tabela 3.2: Parâmetros de CEF da ref. [21] para a família  $RRhIn_5$  ( $R = Ce, Er, Nd, Pr, Tm$ ) com simetria Tetragonal

Parâmetros	$CeRhIn_5$	$ErRhIn_5$	$NdRhIn_5$	$PrRhIn_5$	$TmRhIn_5$
$B_2^0(K)$	-11,9526	0,25	-1,21	-4,10	1,40
$B_4^0(K)$	0,511	0,0004	-0,013	-0,025	0,004
$B_4^4(K)$	1,4157	0,00001	0,03	0,45	0,001
$B_6^0(K)$	—	0,00	0,0019	0,0002	0,00
$B_6^4(K)$	—	0,00	-0,003	0,01	0,00
Resultados da ref. [21]					
$\lambda_{xy} \left( \frac{mol \cdot Oe}{emu} \right)$	—	-0,65	-7,5	-3,0	-0,15
$\lambda_z \left( \frac{mol}{emu \cdot Oe} \right)$	-36,00	-0,65	-4,0	-3,8	-0,15
Este trabalho					
$\lambda_{xy} \left( \frac{mol \cdot Oe}{emu} \right)$	-45,50	-0,59	-7,05	-0,31	-0,15
$\lambda_z \left( \frac{mol \cdot Oe}{emu} \right)$	-34,50	-0,59	-1,05	-0,42	-0,15

### 3.3 A Família $R_3Co_4Sn_{13}$ , ( $R = La, Ce, Nd, Gd, Pr$ )

Esta família é caracterizada por cristalizar em uma simetria cúbica do grupo espacial  $Pm-3n$  [15]. A figura 3.37 mostra a estrutura cristalográfica dos compostos  $R_3Co_4Sn_{13}$ .

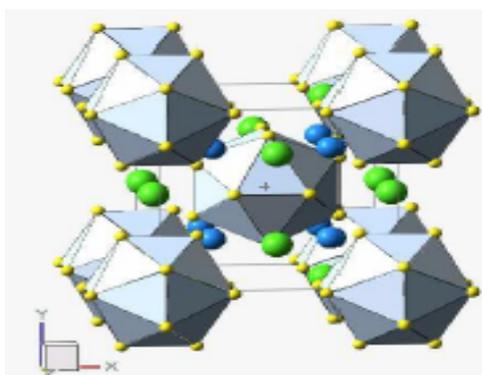


Figura 3.37: Estrutura cristalográfica do  $R_3M_4Sn_{13}$ , esferas amarelas representam o Sn, as azuis M e as verdes as terras raras, figura da ref. [15].

Neste trabalho só consideramos os compostos  $Ce_3Co_4Sn_{13}$ ,  $Nd_3Co_4Sn_{13}$  e  $Pr_3Co_4Sn_{13}$ , pois o  $La_3Co_4Sn_{13}$  tem comportamento do tipo paramagnetismo de Pauli ( $\chi(T)$  constante) e o  $Gd_3Co_4Sn_{13}$  por que o íon de  $Gd^{3+}$  não tem nenhum efeito associado a população dos níveis de campo cristalino, pois o momento angular orbital ( $L = 0$ ), [15].

O Hamiltoniano descrito na equação (3.7) foi considerado nos ajuste da família  $R_3Co_4Sn_{13}$

$$H_{TOT} = B_4^0(O_4^0 + 5O_4^4) + B_6^0(O_6^0 - 21O_6^4) - g_J\mu_B(H + \lambda_i M_i)\vec{J}_i \quad (3.7)$$

onde  $H_{CEF} = B_4^0(O_4^0 + 5O_4^4) + B_6^0(O_6^0 - 21O_6^4)$  é a contribuição de campo cristalino para Simetria cubica,  $H_Z = -g_J\mu_B H\vec{J}_i$ , a contribuição da interação Zeeman e  $H_{CM} = -g_J\mu_B\lambda_i M_i\vec{J}_i$  da interação de campo molecular. Descreveremos agora as propriedades de cada um dos compostos que estudamos para esta simetria.

### 3.3.1 O Composto $Ce_3Co_4Sn_{13}$

O composto  $Ce_3Co_4Sn_{13}$  tem comportamento antiferromagnético abaixo de aproximadamente  $T \approx 30$  K e momento efetivo  $2,4\mu_B$  [15]. Simulamos a curva de magnetização  $M \times T$  a partir dos dados digitalizados e em seguida ajustamos a susceptibilidade,  $\chi \times T$  na direção cristalográfica [001] com o parâmetro de campo cristalino  $B_4^0 = -0,16$  K da ref.[15], após vários ajustes o sucesso foi obtido com a constante de campo molecular  $\lambda_x = \lambda_y = \lambda_z = -20,5 \frac{mol \cdot Oe}{emu}$ , mostrado na figura 3.38.

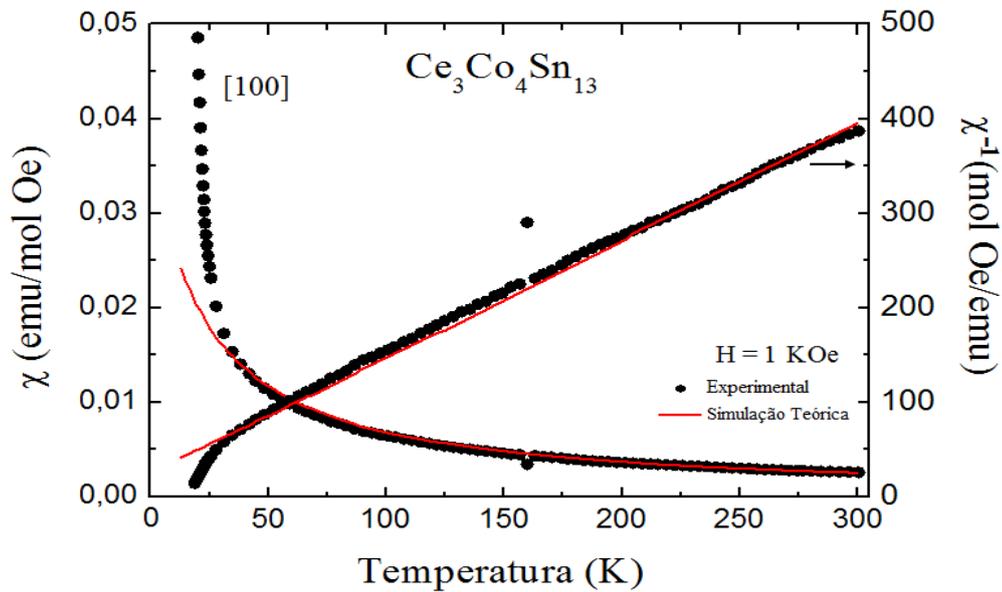


Figura 3.38: Os círculos representam os dados experimentais digitalizados obtidos da ref. [15] e as linhas contínuas representam ajuste de  $\chi$  e  $\frac{1}{\chi}$  do composto  $Ce_3Co_4Sn_{13}$ .

Simulamos também a entropia, com os mesmos parâmetros, mas não obtivemos sucesso, conforme mostramos na figura 3.39

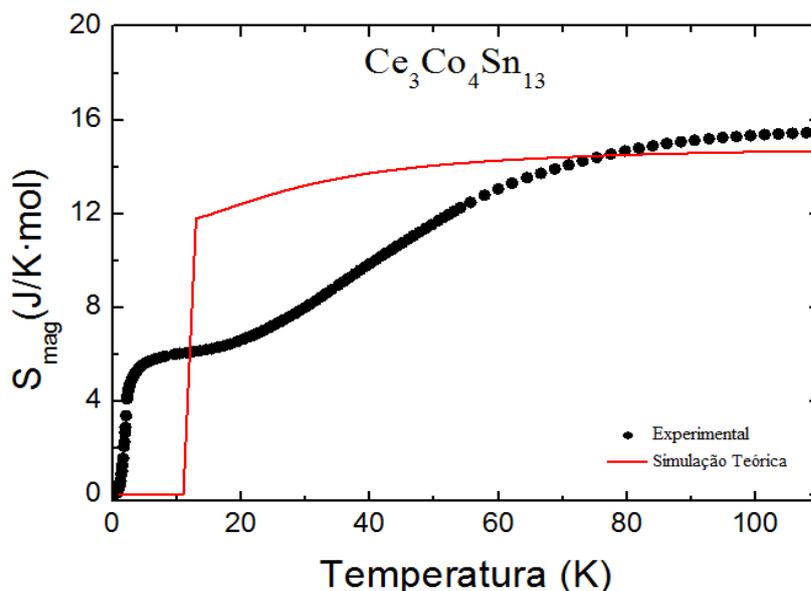


Figura 3.39: Ajuste da entropia do composto  $\text{Ce}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$  com os dados experimentais digitalizados obtidos da ref. [15].

o calor específico experimental apresentou um pico em baixas temperaturas, com o modelo de campo molecular não conseguimos reproduzir fielmente o pico, porém conseguimos reproduzir acima de  $T = 20$  K como se pode ver na figura 3.40

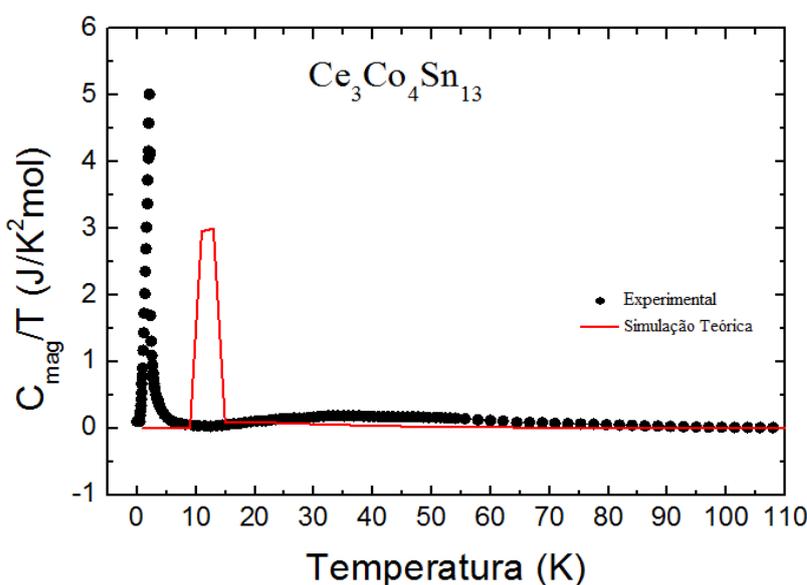


Figura 3.40: Ajuste do calor específico do composto  $\text{Ce}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$  cujos dados experimentais digitalizados obtidos da ref. [15]

### 3.3.2 O Composto $\text{Pr}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$

O composto  $\text{Pr}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$  é conhecido na literatura por não ter ordenamento magnético em baixas temperatura devido a presença de um dubleto não magnético [15].

O melhor ajuste da susceptibilidade está mostrado na figura 3.41 foi obtido com os

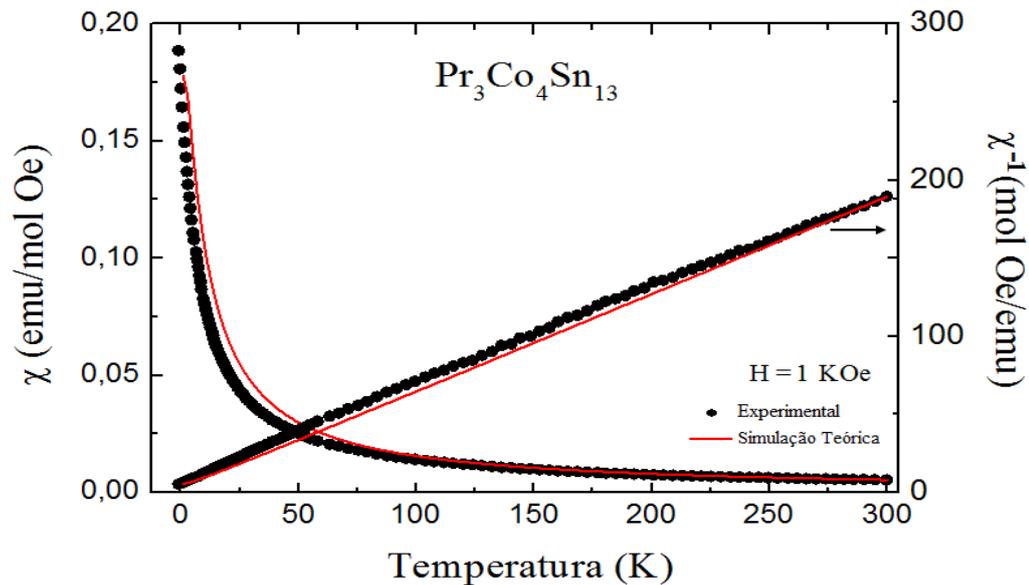


Figura 3.41: Dados experimentais de  $\chi$  e  $\frac{1}{\chi}$  digitalizados da ref. [15] e seus respectivos ajustes susceptibilidade obtidos via simulação da magnetização do composto  $Pr_3Co_4Sn_{13}$ .

parâmetros de campo cristalino  $B_4^0 = -0,01K$ ,  $B_6^0 = -0,0002K$  e constante de campo molecular  $\lambda = -5,4672 \frac{mol \cdot Oe}{emu}$ .

Simulamos também a entropia com os mesmos parâmetros de campo cristalino e não obtivemos sucesso no ajuste, como vemos na figura 3.42.

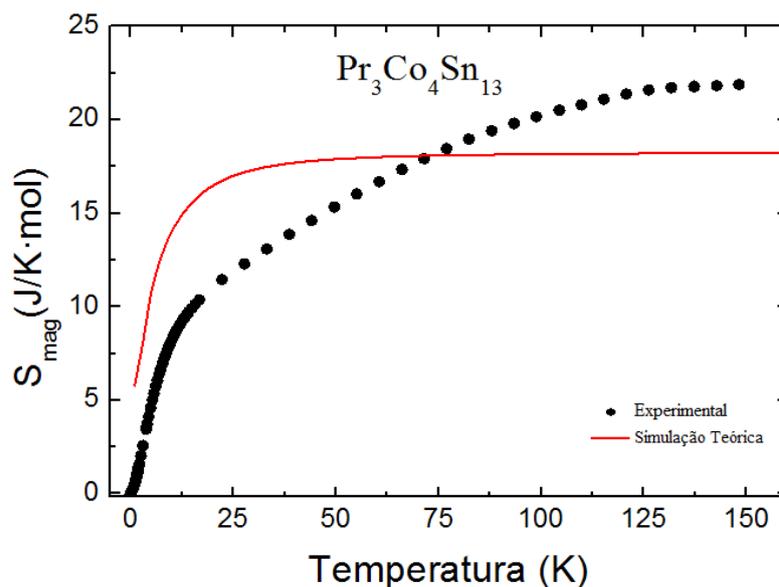


Figura 3.42: Ajuste da entropia do composto  $Pr_3Co_4Sn_{13}$  cujos os dados experimentais digitalizados obtidos da ref. [15]

já o calor específico foi simulado a partir da entropia usando o fato de que  $\frac{C}{T} = \frac{dS}{dT}$  mostra boa concordância com o ajuste apresentado na ref. [15], cuja figura 3.43 mostra o melhor ajuste

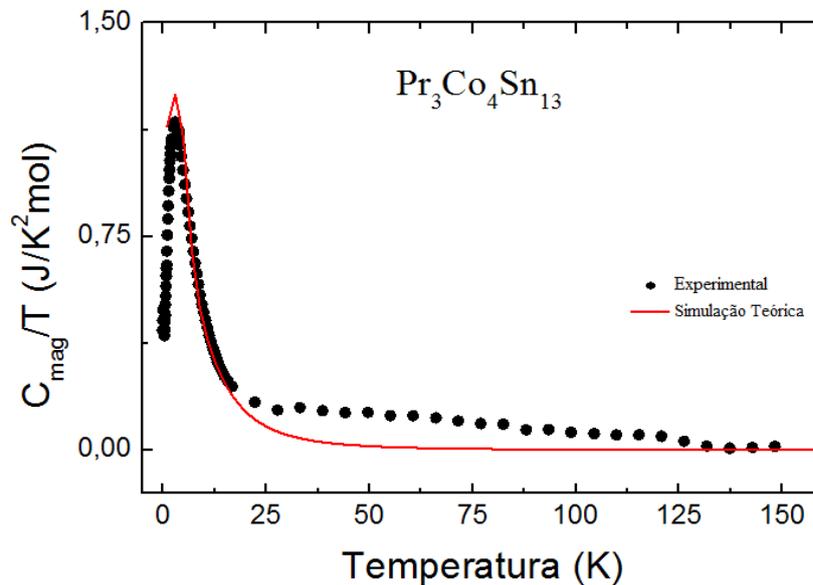


Figura 3.43: Ajuste da entropia do composto  $Pr_3Co_4Sn_{13}$  com dados experimentais digitalizados obtidos da ref. [15]

### 3.3.3 O Composto $Nd_3Co_4Sn_{13}$

O composto  $Nd_3Co_4Sn_{13}$  é conhecido na literatura por ter um comportamento anti-ferromagnético abaixo de  $T_N = 2,5$  K e momento efetivo teórico igual a  $3,8\mu_B$ , [15].

Simulamos a curva de magnetização  $M \times T$ , com os parâmetros de campo cristalino

$$B_4^0 = -0,006 \text{ K}, B_6^0 = 0,0007 \text{ K}$$

da ref. [15] e após varias tentativas variando a constante de campo molecular obtemos o melhor ajuste da susceptibilidade magnética com  $\lambda = -0,2332 \frac{\text{mol} \cdot \text{Oe}}{\text{emu}}$ , cujo gráfico está mostrado figura 3.44

Muito embora nós simulamos a curva de magnetização  $M \times T$  com o modelo de campo molecular apresentado na equação (2.110) que é menos sofisticado que o modelo usado pelo autor da ref. [15], o modelo considerado neste trabalho se mostrou eficiente.

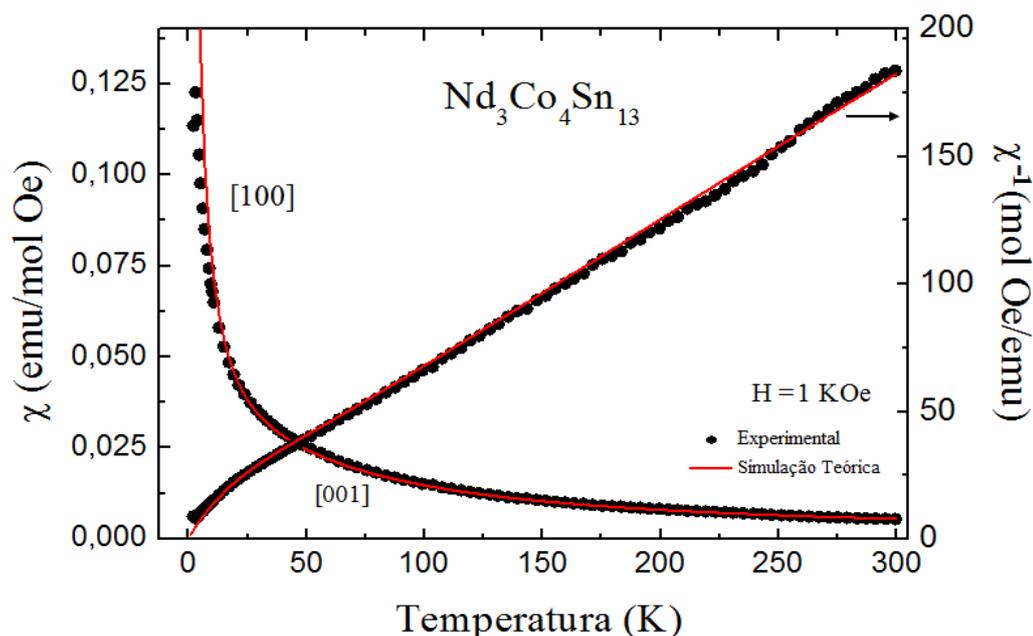


Figura 3.44: Dados experimentais de  $\chi$  digitalizados da ref. [15] e seus respectivos ajustes susceptibilidade obtidos via simulação da magnetização do composto  $Nd_3Co_4Sn_{13}$ .

A entropia foi simulada com os mesmos parâmetros que a simulação da magnetização, não obtemos um excelente ajuste e sim um resultado satisfatório, pois a curva simulada segue a forma dos dados experimentais, como vemos na figura 3.45,

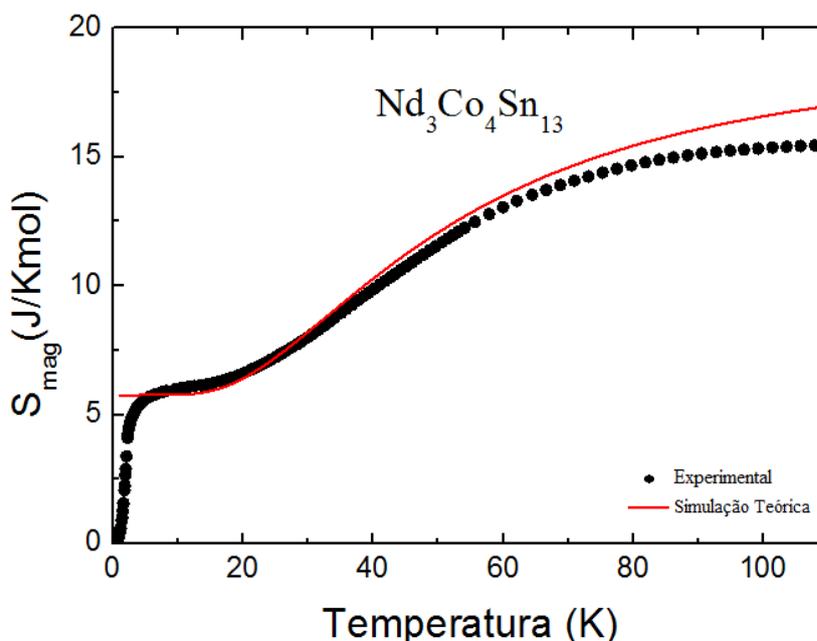


Figura 3.45: Os círculos representam os dados experimentais da entropia (digitalizados da ref. [15]) e a linha o respectivo ajuste do composto  $Nd_3Co_4Sn_{13}$ .

a simulação do calor específico foi realizado derivando os dados simulados da entropia, embora não tenhamos reproduzido o pico do calor específico, mas conseguimos

um bom ajuste para  $T > 10$  K, conforme figura 3.46.

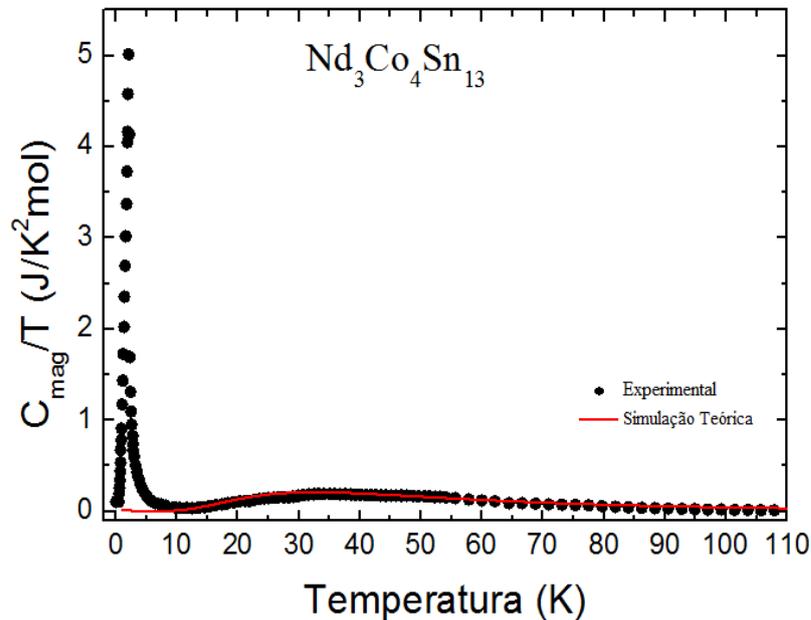


Figura 3.46: Os círculos representam os dados experimentais do calor específico (digitalizados da ref. [15]) e a linha o respectivo ajuste do composto  $Nd_3Co_4Sn_{13}$ .

### 3.3.4 O Sistema HoZn

O HoZn possui duas transições magnéticas sucessivas, uma ferromagnética a  $T_C = 72$  K e a outra de reorientação de spin a  $T_{SR} = 26$  K. HoZn é conhecido na literatura por ser um candidato promissor para a refrigeração magnética entre 30 K a 90 K, pois exibe um grande efeito magnético calórico; [37].

Os dados experimentais de susceptibilidade magnética de uma amostra policristalina de HoZn foram ajustados com base nos dados digitalizados da ref. [28] via simulação computacional da magnetização  $M \times T$ , os dados simulados foram multiplicados pelo fator 5584,939/1000, a fim de recuperar a unidade de susceptibilidade. Com os parâmetros de CEF

$$B_4^0 = 0,02233 \text{ K e } B_6^0 = 0,0000476 \text{ K}$$

obtido da ref. [27], variamos a constante de campo molecular até obter o melhor dos ajustes que foi alcançado com  $\lambda_z = 5,8403 \frac{\text{mol} \cdot \text{Oe}}{\text{emu}}$ , mostrado na figura 3.47.

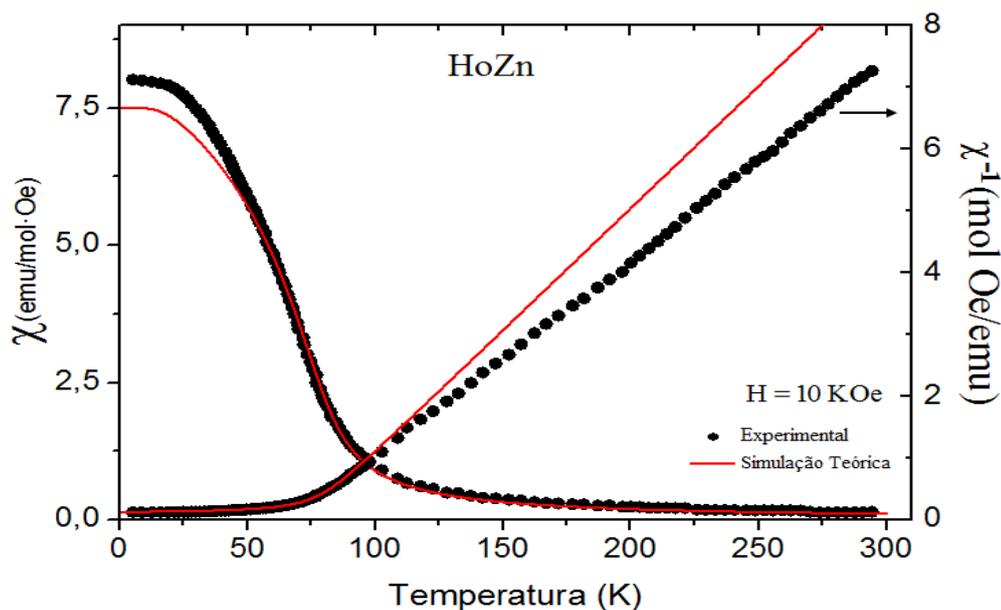


Figura 3.47: Os círculos representam os dados experimentais obtidos da ref. [28] e a linha representa o ajuste da susceptibilidade magnética do HoZn.

Simulamos entropia com os mesmos parâmetros de CEF e constante de campo molecular e obtemos um resultado satisfatório, pois a entropia simulada segue a forma dos dados experimentais, mostrados na figura 3.48

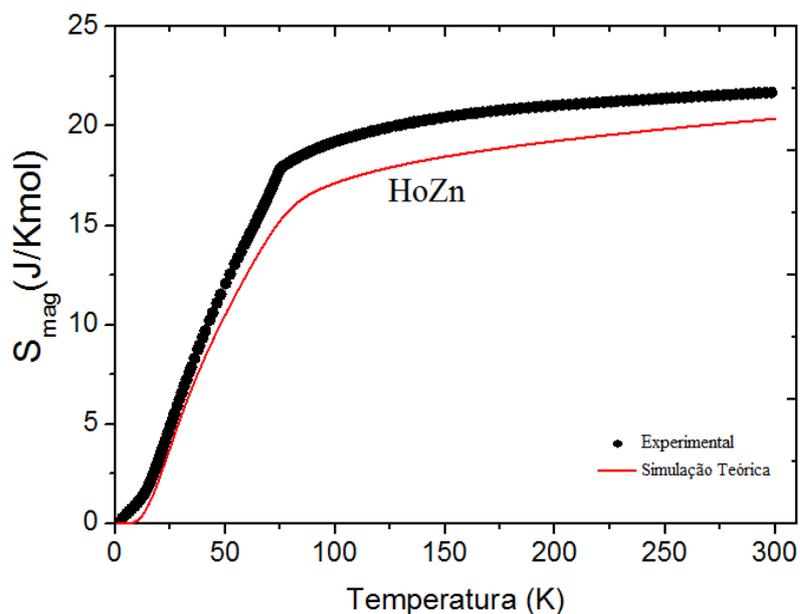


Figura 3.48: Os círculos representam os dados experimentais da ref. [28] e a linha representa o ajuste da entropia do HoZn.

já o calor específico foi ajustado a partir dos dados simulados da entropia usando o fato de que  $\frac{dS}{dT} = \frac{C}{T}$ , cujo melhor ajuste é mostrado na figura 3.49

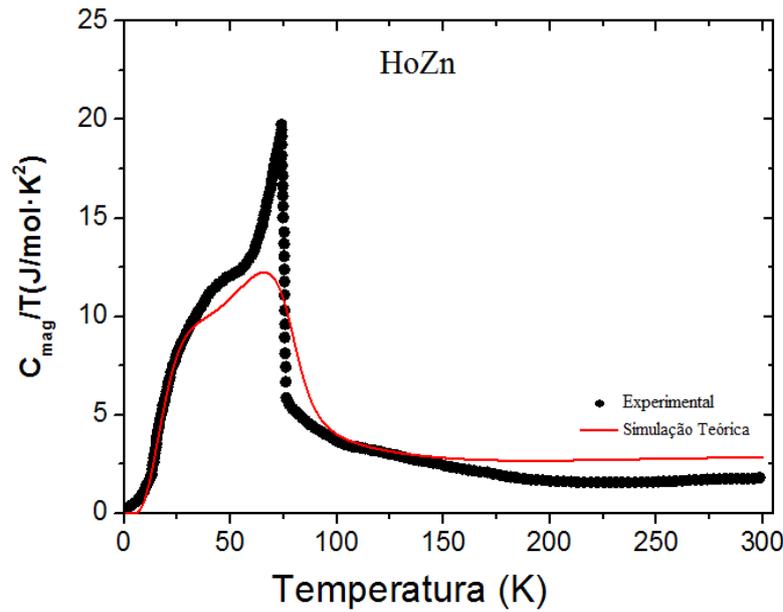


Figura 3.49: Os círculos representam os dados experimentais da ref. [28] e a linha representa o ajuste da entropia do HoZn.

### 3.3.5 O Sistema TmCd

O composto TmCd cristaliza em uma estrutura cúbica do tipo CsCl, se ordena ferromagneticamente abaixo de  $T_C = 8,12$  K [29].

Para ajustar os dados experimentais de magnetização da ref. [29] digitalizamos e em seguida simulamos a magnetização  $M \times H$  a uma temperatura fixa de 1,5 K com os parâmetros de CEF  $W = 0,95$  K e  $x = -0,335$  da ref. [29], conforme notação (LLW)<sup>3</sup>

$$\begin{aligned} B_4^0 &= \frac{Wx}{F_4} = \frac{0,95 \cdot (-0,335)}{60} = -0,0053K \\ B_6^0 &= \frac{W(1 - |x|)}{F_6} = \frac{0,95 \cdot (1 - |-0,335|)}{7560} = 0,00008356K \end{aligned} \quad (3.8)$$

variando a constante de campo molecular na tentativa de obter o melhor ajuste, mas não alcançamos o sucesso na descrição da magnetização do TmCd com os parâmetros de (3.8), porém com os parâmetros de CEF  $B_4^0 = -0,0053$  K e  $B_6^0 = 0,00004558$  K obtidos por um feliz erro do  $F_6$  para o composto TmCd obtemos os valores

$$\begin{aligned} B_4^0 &= \frac{Wx}{F_4} = \frac{0,95 \cdot (-0,335)}{60} = -0,0053K \\ B_6^0 &= \frac{W(1 - |x|)}{F_6} = \frac{0,95 \cdot (1 - |-0,335|)}{13860} = 0,00004556K \end{aligned} \quad (3.9)$$

<sup>3</sup>A notação LLW foi introduzida por: K. R. LEA, M. J. M. LEASK e W. P. WOLF, [35].

e variando a constante de campo molecular alcançamos o sucesso no ajuste da magnetização do sistema TmCd com  $\lambda = 0,2462 \frac{\text{mol} \cdot \text{Oe}}{\text{emu}}$ , a figura 3.50 mostra o ajuste.

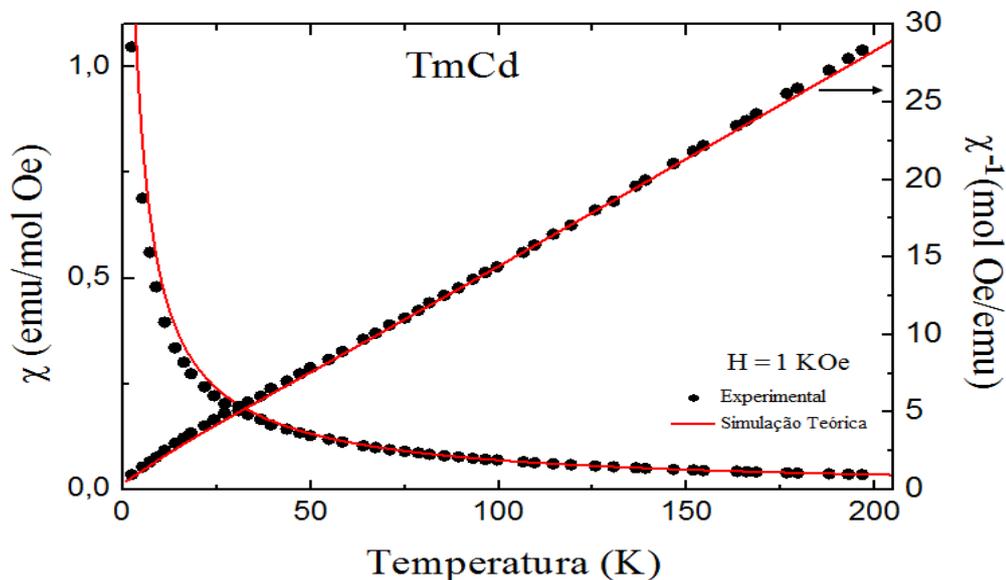


Figura 3.50: Os círculos representam os dados experimentais da ref. [29] de  $\chi$  e a linha representa o respectivo ajuste do composto do TmCd.

Simulamos a curva de magnetização  $M \times T$  a campo magnético fixo  $H = 10k$  Oe e obtvemos um conjunto de dados, multiplicamos pelo fator 5,584939 e recuperamos a unidade de susceptibilidade magnética, cujo gráfico é mostrado na figura 3.51.

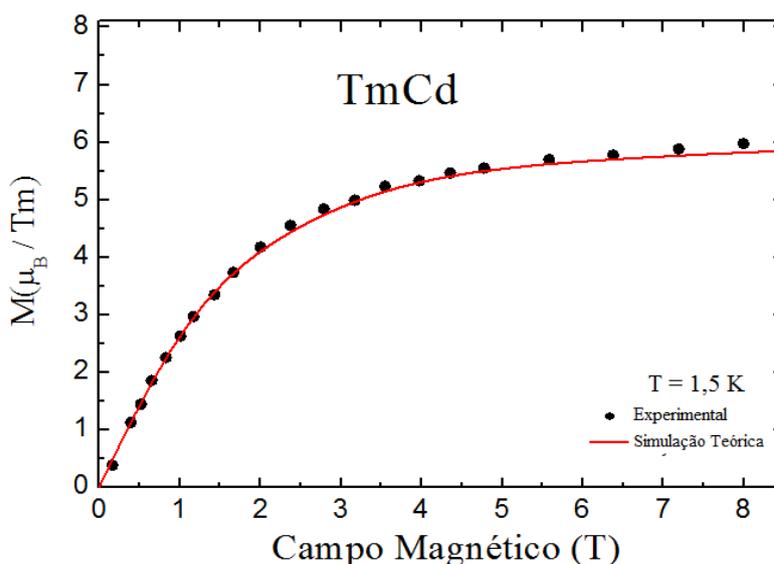


Figura 3.51: Os círculos representam os dados experimentais da ref. [29] para magnetização  $M \times H$  e a linha representa o respectivo ajuste do composto do TmCd.

A tabela 3.3 mostra os parâmetros de CEF obtidos da ref. [15, 28, 29] e os resultados dos parâmetros de campo molecular.

Tabela 3.3: Parâmetros de CEF das ref. [15, 28, 29] para simetria cúbica da série  $R_3Co_4Sn_{13}$ , ( $R = Ce, Nd, Pr$ ) e dos compostos HoZn e TmCd

Parâmetros	$Ce_3Co_4Sn_{13}$	$Pr_3Co_4Sn_{13}$	$Nd_3Co_4Sn_{13}$	HoZn	TmCd
$B_4^0(K)$	-0,16	-0,01	-0,006	0,02233	-0,0053
$B_6^0(K)$	—	-0,0002	0,0007	0,0000476	0,0000836
$\lambda_z \left( \frac{mol \cdot Oe}{emu} \right)$	-20,5	-5,4672	-0,2332	5,8403	0,2462

Ressaltamos que o autor da ref. [15] não informou as constantes de campo molecular por que ele trabalhou com outro modelo usando a interação RKKY e os autores da ref. [27], [30] e [29] não apresentaram constantes de campo molecular.

### Conclusões

Neste trabalho desenvolvemos um programa computacional em linguagem Fortran90 para simular curvas experimentais de magnetização e calor específico em função da temperatura e do campo magnético. Para testar este programa modelamos um sistema magnético de íons localizados incluindo interações de campo cristalino, interação Zeeman e interação de troca via aproximação de campo molecular. Este programa foi usado para estudar três famílias de três simetrias distintas de compostos intermetálicos.

A família  $RNi_5$ , foi a família que conseguimos os melhores ajustes, além de obter uma boa concordância das constantes de campo molecular comparado com outros trabalhos na literatura. Dos compostos analisados somente houve divergência nas constantes de campo molecular do  $ErNi_5$  e do  $HoNi_5$  em cerca de 1%.

A família  $RRhIn_5$  apresenta uma simetria tetragonal, muito embora tenhamos conseguido bons ajustes para  $CeRhIn_5$ ,  $ErRhIn_5$ ,  $PrRhIn_5$  e  $TmRhIn_5$ , porém para o  $NdRhIn_5$  não obtemos bons ajustes, isto ocorreu porque o nosso modelo não se adequa a sistemas antiferromagnéticos, principalmente os que tem reorientação de spins como o  $NdRhIn_5$ . Por este motivo é que só houve concordância da constantes de campo molecular para o composto  $TmRhIn_5$ ;

A família  $R_3Co_4Sn_{13}$ , embora tenhamos obtido bons ajustes para curvas de susceptibilidade magnética dos compostos desta série não obtivemos sucesso para ajustar as curvas de calor específico e entropia do  $Ce_3Co_4Sn_{13}$ , da entropia do  $Pr_3Co_4Sn_{13}$  e do calor específico do  $Nd_3Co_4Sn_{13}$ . Já os compostos  $HoZn$  e  $TmCd$  conseguimos reproduzir satisfatoriamente o comportamento dos dados para as curvas de magnetização,

calor específico e entropia. Isto ocorreu por que os compostos tem comportamento ferromagnético.

Mesmo com as limitações o modelo de campo molecular implementado computacionalmente, o nosso programa consegue simular satisfatoriamente curvas de magnetização, calor específico de alguns materiais antiferromagnéticos, porém alcançamos o sucesso na descrição de curvas de magnetização  $M \times T$ ,  $M \times H$  e entropia  $S \times T$  de sistemas ferromagnéticos.

### Perspectivas

Como perspectivas para ajustes de curvas de magnetização de calor específico, pretendemos implementar a opção do ajuste das curvas no programa em Fortran90 usando o algoritmo de Lavenberg Marquardt cedido pelo professor Rogério Machado e testar em novos compostos e com outras simetrias.

Implementação do modelo de duas subredes e estudar sistemas antiferromagnéticos com simetrias não estudadas neste trabalho.

Implementação computacional da interação RKKY e a interação quadrupolar para ajustar ou simular compostos intermetálicos que não foram ainda modelados.

Elaborar e estudar modelos mais sofisticados que permita ajustar uma boa parte dos materiais ferromagnéticos, antiferromagnéticos e ferrimagnéticos.

Finalizar a implementação do sistema computacional em CSharp, cuja interface é mais amigável e que possa ser utilizada facilmente por outros membros do grupo de magnetismo.

# APÊNDICE A

## Níveis de Energia da Série $RNi_5$

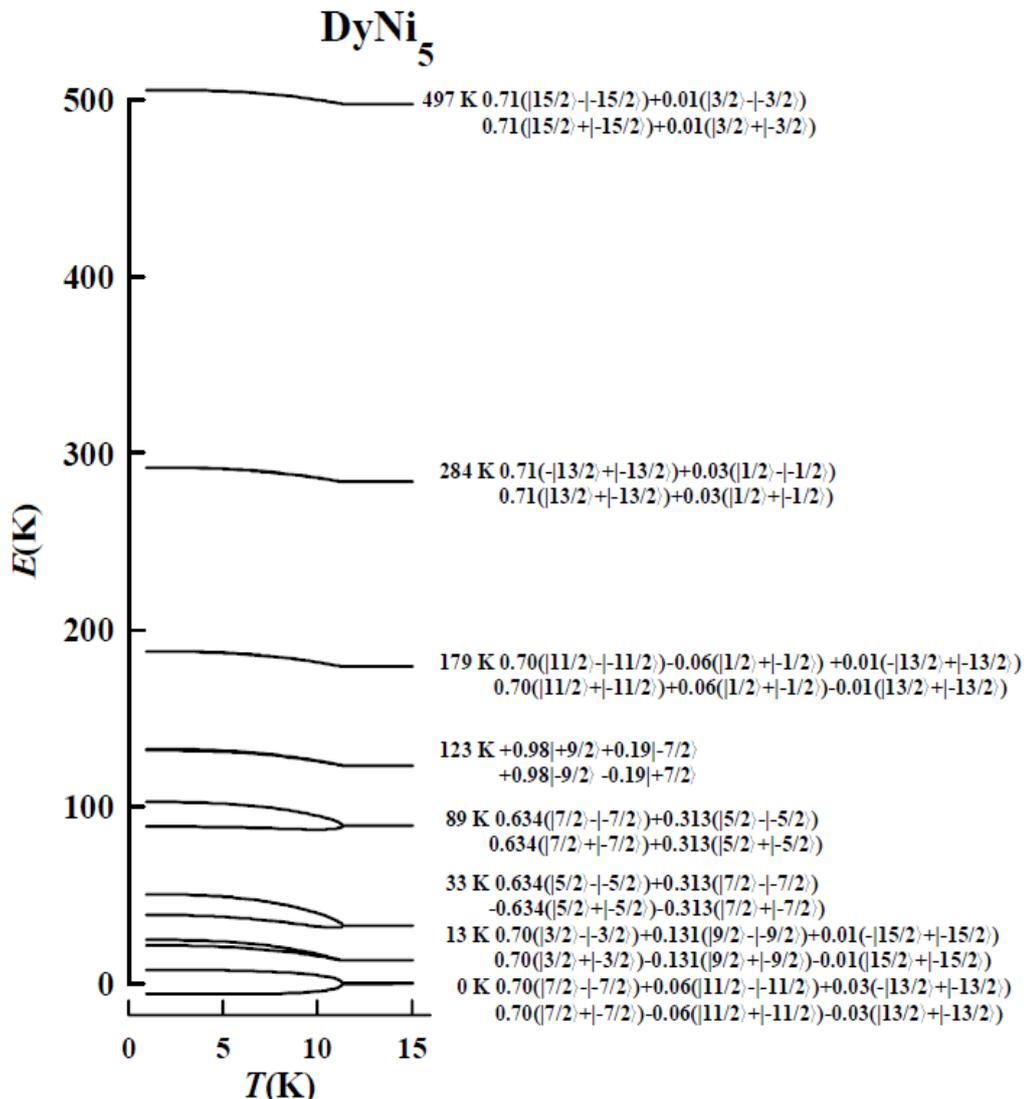


Figura A.1: Divisão dos níveis de energia do estado fundamental do  $Dy^{3+}$ , indicando as suas respectivas transições de energias [17].

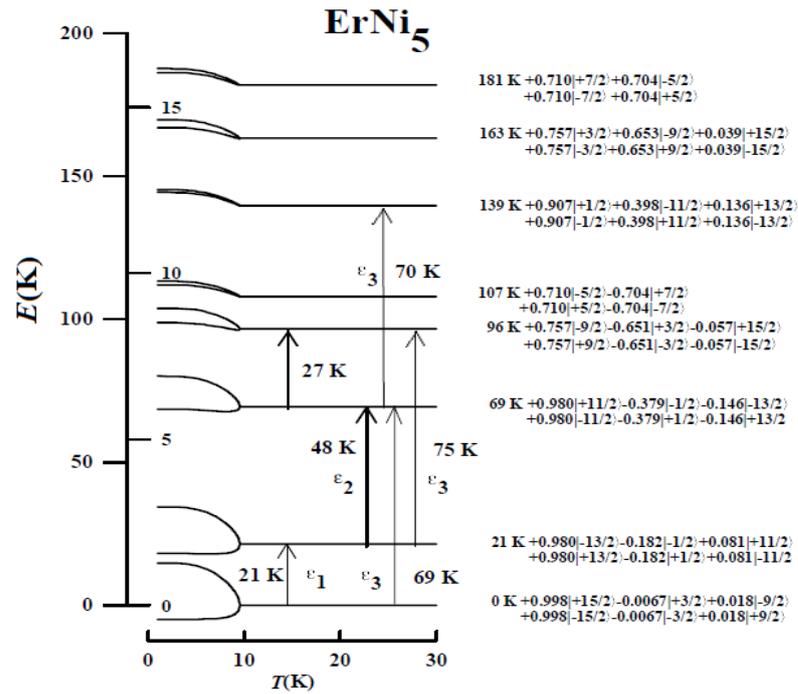


Figura A.2: Divisão dos níveis de energia do estado fundamental do  $\text{Er}^{3+}$ , indicando as transições de energias observadas via espectroscopia de nêutrons, figura retirada de [17].

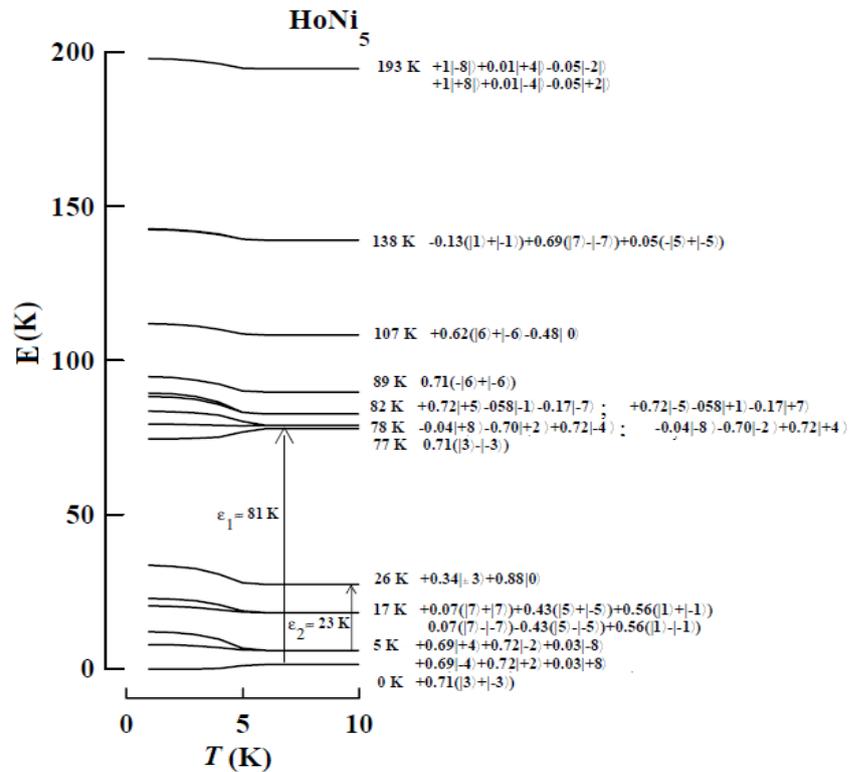


Figura A.3: Divisão dos níveis de energia do estado fundamental do  $\text{Ho}^{3+}$ , indicando as transições de energias, ref. [17].

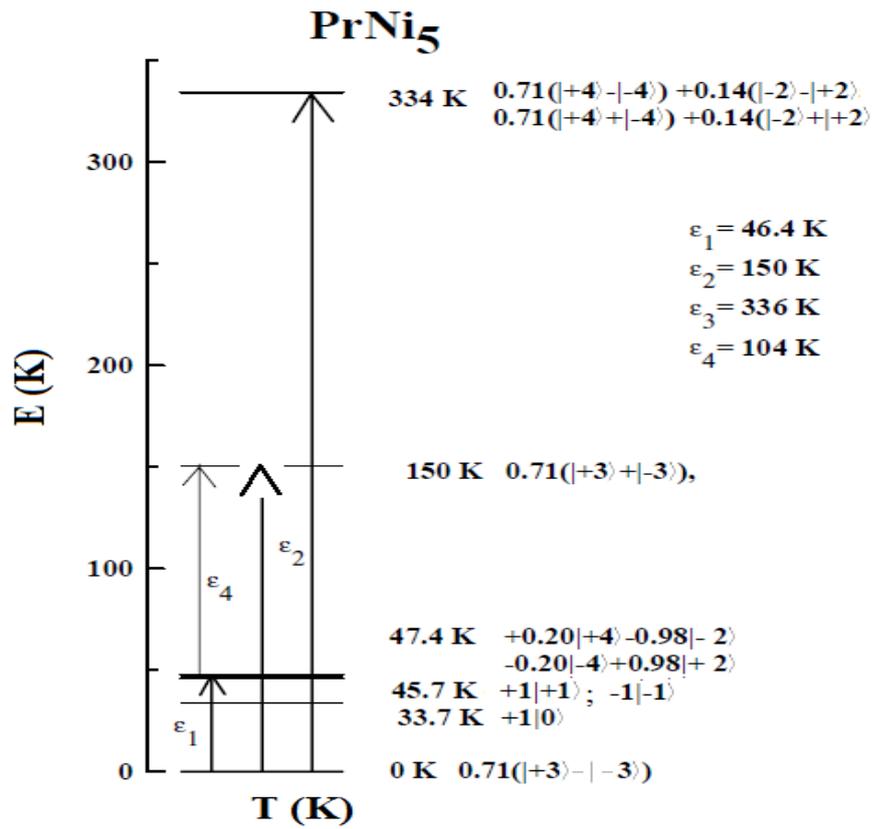


Figura A.4: Divisão dos níveis de energia do estado fundamental do  $\text{Pr}^{3+}$ , indicando as transições de energias, ref. [17].

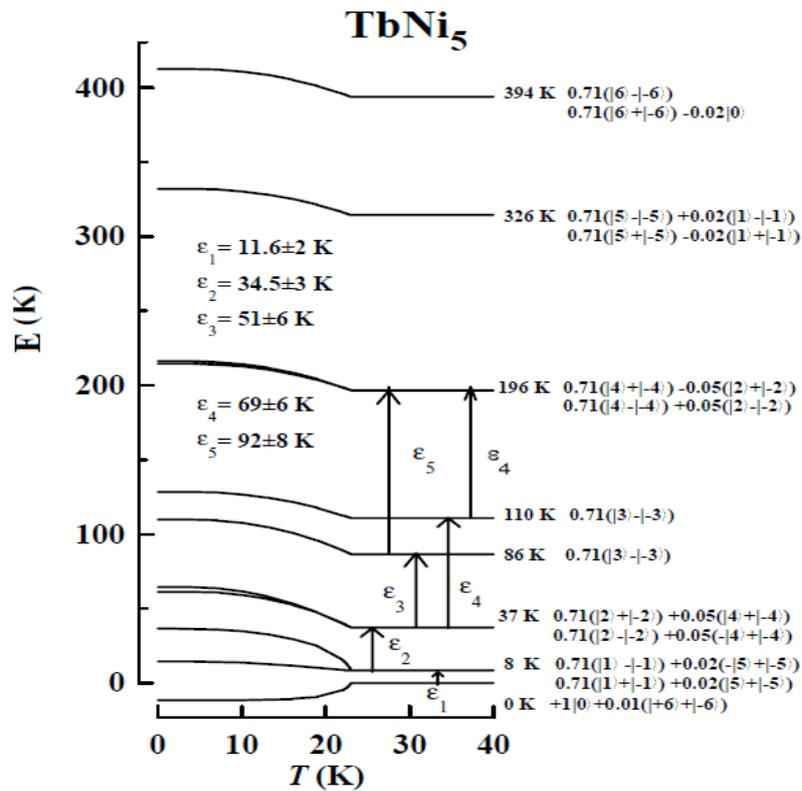


Figura A.5: Divisão dos níveis de energia do estado fundamental do  $\text{Tb}^{3+}$ , indicando as transições de energias, ref. [17].

## APÊNDICE B

### Demonstração do Operador de Stevens

$$O_4^0$$

$$Y_4^0 = \frac{3}{16} \frac{1}{\pi^{\frac{1}{2}}} (35 \cos^4 \theta - 30 \cos^2 \theta + 3) = \frac{3}{16\sqrt{\pi}r^4} (35z^4 - 30r^2z^2 + 3r^4) \quad (\text{B.1})$$

agora vamos notar que

$$r^2z^2 = x^2z^2 + y^2z^2 + z^4 \quad (\text{B.2})$$

em efeito,

$$x^2z^2 = \frac{1}{6} (x^2z^2 + z^2x^2 + xzxz + xzzx + +zxxz + zxxz) \quad (\text{B.3})$$

aplicando agora o teorema de Wigner-Eckart  $x \rightarrow \hat{J}_x$ , vem que

$$x^2z^2 = \frac{1}{6} (\hat{J}_x^2 \hat{J}_z^2 + \hat{J}_z^2 \hat{J}_x^2 + \hat{J}_x \hat{J}_z \hat{J}_x \hat{J}_z + \hat{J}_x \hat{J}_z \hat{J}_z \hat{J}_x + \hat{J}_z \hat{J}_x \hat{J}_z \hat{J}_x + \hat{J}_z \hat{J}_x \hat{J}_x \hat{J}_z) \quad (\text{B.4})$$

usando as relações de comutações

$$\begin{aligned} [\hat{J}_x, \hat{J}_y] &= \hat{J}_x \hat{J}_y - \hat{J}_y \hat{J}_x = i\hat{J}_z \\ [\hat{J}_y, \hat{J}_z] &= \hat{J}_y \hat{J}_z - \hat{J}_z \hat{J}_y = i\hat{J}_x \\ [\hat{J}_x, \hat{J}_z] &= \hat{J}_x \hat{J}_z - \hat{J}_z \hat{J}_x = -i\hat{J}_y \end{aligned} \quad (\text{B.5})$$

podemos escrever

$$\hat{J}_x \hat{J}_z \hat{J}_x \hat{J}_z = \hat{J}_x (i\hat{J}_y + \hat{J}_x \hat{J}_z) \hat{J}_x = i\hat{J}_x \hat{J}_y \hat{J}_z + \hat{J}_x^2 \hat{J}_z^2 \quad (\text{B.6})$$

$$\begin{aligned}
\hat{J}_x \hat{J}_z \hat{J}_z \hat{J}_x &= \hat{J}_x \hat{J}_z (i \hat{J}_y + \hat{J}_x \hat{J}_z) = i \hat{J}_x \hat{J}_z \hat{J}_y + i \hat{J}_x \hat{J}_y \hat{J}_z + \hat{J}_x^2 \hat{J}_z^2 \\
&= i \hat{J}_x (\hat{J}_y \hat{J}_z - i \hat{J}_x) + i \hat{J}_x \hat{J}_y \hat{J}_z + \hat{J}_x^2 \hat{J}_z^2 \\
&= 2i \hat{J}_x \hat{J}_y \hat{J}_z + \hat{J}_x^2 + \hat{J}_x^2 \hat{J}_z^2
\end{aligned} \tag{B.7}$$

$$\begin{aligned}
\hat{J}_z \hat{J}_x \hat{J}_z \hat{J}_x &= \hat{J}_z (\hat{J}_x \hat{J}_z - i \hat{J}_y) \hat{J}_x \\
&= \hat{J}_z^2 \hat{J}_x^2 - i \hat{J}_z \hat{J}_y \hat{J}_x \\
&= \hat{J}_z^2 \hat{J}_x^2 - i \hat{J}_z (\hat{J}_x \hat{J}_y - i \hat{J}_z) \\
&= \hat{J}_z^2 \hat{J}_x^2 - i \left[ (\hat{J}_x \hat{J}_z + i \hat{J}_y) \hat{J}_y - i \hat{J}_z^2 \right] \\
&= \hat{J}_z^2 \hat{J}_x^2 - i \left[ \hat{J}_x (\hat{J}_y \hat{J}_z + i \hat{J}_x) + i \hat{J}_y^2 - i \hat{J}_z^2 \right] \\
&= \hat{J}_z^2 \hat{J}_x^2 - i \hat{J}_x \hat{J}_y \hat{J}_z - \hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2 - \hat{J}_z^2
\end{aligned} \tag{B.8}$$

$$\begin{aligned}
\hat{J}_z \hat{J}_x \hat{J}_x \hat{J}_z &= \hat{J}_z \hat{J}_x (\hat{J}_x \hat{J}_z - i \hat{J}_y) \\
&= \hat{J}_z^2 \hat{J}_x^2 - i \hat{J}_x \hat{J}_y \hat{J}_z - \hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2 - \hat{J}_z^2 - i (i \hat{J}_y + \hat{J}_x \hat{J}_z) \hat{J}_y \\
&= \hat{J}_z^2 \hat{J}_x^2 - i \hat{J}_x \hat{J}_y \hat{J}_z - \hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2 - \hat{J}_z^2 + \hat{J}_y^2 - i \hat{J}_x (\hat{J}_y \hat{J}_z - i \hat{J}_x) \\
&= \hat{J}_z^2 \hat{J}_x^2 - 2i \hat{J}_x \hat{J}_y \hat{J}_z - 2\hat{J}_x^2 + 2\hat{J}_y^2 - \hat{J}_z^2
\end{aligned} \tag{B.9}$$

substituindo (B.9), (B.8), (B.7) e (B.6) em (B.4) vem que

$$\begin{aligned}
x^2 z^2 &= \frac{1}{6} \left( \hat{J}_x^2 \hat{J}_z^2 + \hat{J}_z^2 \hat{J}_x^2 + i \hat{J}_x \hat{J}_y \hat{J}_z + \hat{J}_x^2 \hat{J}_z^2 + 2i \hat{J}_x \hat{J}_y \hat{J}_z + \hat{J}_x^2 + \hat{J}_x^2 \hat{J}_z^2 \right. \\
&\quad \left. + \hat{J}_z^2 \hat{J}_x^2 - i \hat{J}_x \hat{J}_y \hat{J}_z - \hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2 - \hat{J}_z^2 + \hat{J}_z^2 \hat{J}_x^2 - 2i \hat{J}_x \hat{J}_y \hat{J}_z - 2\hat{J}_x^2 + 2\hat{J}_y^2 - \hat{J}_z^2 \right) \\
&= \frac{1}{6} \left( 3\hat{J}_x^2 \hat{J}_z^2 + 3\hat{J}_z^2 \hat{J}_x^2 - 2\hat{J}_x^2 + 3\hat{J}_y^2 - 2\hat{J}_z^2 \right)
\end{aligned} \tag{B.10}$$

análogamente temos

$$\begin{aligned}
y^2 z^2 &= \frac{1}{6} \left( 3\hat{J}_y^2 \hat{J}_z^2 + 3\hat{J}_z^2 \hat{J}_y^2 - 2\hat{J}_y^2 + 3\hat{J}_x^2 - 2\hat{J}_z^2 \right) \\
x^2 y^2 &= \frac{1}{6} \left( 3\hat{J}_x^2 \hat{J}_y^2 + 3\hat{J}_y^2 \hat{J}_x^2 - 2J(J+1) + 5\hat{J}_z^2 \right)
\end{aligned} \tag{B.11}$$

substituindo (B.10), (B.11) em (B.2) e notando que  $z^4 = \hat{J}_z^4$  obtemos

$$\begin{aligned}
r^2 z^2 &= x^2 z^2 + y^2 z^2 + z^4 \\
&= \frac{1}{6} \left( 3\hat{J}_x^2 \hat{J}_z^2 + 3\hat{J}_z^2 \hat{J}_x^2 - 2\hat{J}_x^2 + 3\hat{J}_y^2 - 2\hat{J}_z^2 3\hat{J}_y^2 \hat{J}_z^2 + 3\hat{J}_z^2 \hat{J}_y^2 - 2\hat{J}_y^2 + 3\hat{J}_x^2 - 2\hat{J}_z^2 + \hat{J}_z^4 \right) \\
&= \frac{1}{6} \left( 6J(J+1)\hat{J}_z^2 + J(J+1) - 5\hat{J}_z^2 \right)
\end{aligned} \tag{B.12}$$

ora, mas,

$$\begin{aligned} r^4 &= (x^2 + y^2 + z^2)(x^2 + y^2 + z^2) \\ &= x^4 + y^4 + z^4 + 2(x^2y^2 + y^2z^2 + x^2z^2) \end{aligned} \quad (\text{B.13})$$

de (B.10), (B.11) e de (B.13) obtemos

$$\begin{aligned} r^4 &= \left( \hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2 + \hat{J}_z^2 + 2(3\hat{J}_x^2\hat{J}_y^2 + 3\hat{J}_y^2\hat{J}_z^2 - 2J(J+1) + 5\hat{J}_z^2) \right. \\ &\quad \left. + 2(3\hat{J}_y^2\hat{J}_z^2 + 3\hat{J}_z^2\hat{J}_y^2 - 2\hat{J}_y^2 + 3\hat{J}_x^2 - 2\hat{J}_z^2) + 2(3\hat{J}_x^2\hat{J}_z^2 + 3\hat{J}_z^2\hat{J}_x^2 - 2\hat{J}_x^2 + 3\hat{J}_y^2 - 2\hat{J}_z^2) \right) \\ &= J^2(J+1)^2 - \frac{1}{3}J(J+1) \end{aligned} \quad (\text{B.14})$$

finalmente substituindo (B.14), (B.12) em (B.15) vem que

$$\begin{aligned} Y_4^0 &= \frac{3}{16\sqrt{\pi}r^4} \left( 35\hat{J}_z^4 - 30\frac{1}{6} \left( 6J(J+1)\hat{J}_z^2 + J(J+1) - 5\hat{J}_z^2 \right) + 3(J^2(J+1)^2 - \frac{1}{3}J(J+1)) \right) \\ &= \frac{3}{16\sqrt{\pi}r^4} \left( 35\hat{J}_z^4 - 30J(J+1)\hat{J}_z^2 + 25\hat{J}_z^2 - 6J(J+1) + 3J^2(J+1)^2 \right) \\ &= \beta_J \langle r^4 \rangle O_4^0 \end{aligned} \quad (\text{B.15})$$

# APÊNDICE C

---

## Algoritmo de Levenberg Marquardt

O Algoritmo de Levenberg Marquardt(LMA) foi desenvolvido em 1944 por Levenberg e melhorado em 1963 por Marquardt. É um método iterativo para busca de mínimo de uma função com erro dado pelo método dos mínimos quadrados(MMQ), é uma composição dos métodos Steepest Descent e Gauss-Newton e se comporta como

**Steepest Descent** quando o chute inicial,  $x_0$ , está longe da solução;

**Gauss-Newton** quando o chute inicial,  $x_0$ , está próximo da solução.

### C.1 Aplicação do LMA

Considere uma amostra  $(x_0, y_0); (x_1, y_1); \dots; (x_n, y_n)$  com suas respectivas incertezas  $\sigma_0, \sigma_1, \dots, \sigma_n$ , assim formamos o seguinte conjunto de triplas

$$(x_0, y_0, \sigma_0); (x_1, y_1, \sigma_1); \dots; (x_n, y_n, \sigma_n) \quad (\text{C.1})$$

Suponhamos que desejamos ajustar os dados em (C.1) pelo modelo não linear caracterizado pela função(não linear)  $f(x)$  com erro  $\sigma_i$ , assim,

$$f(x_k, \sigma_k) = y_k - R^2(x_k, \sigma_k) \quad (\text{C.2})$$

onde  $R^2(x_k, \sigma_k) = \frac{(\hat{x} - x_k)^2}{\sigma_k^2}$ . E se o número de dados for  $N$ , o erro quadratico médio  $\chi^2$  devido a todas as medidas fica determinado por

$$\chi^2 = \sum_k^N R^2(x_k, \sigma_k) = \sum_k^N \frac{(\hat{x} - x_k)^2}{\sigma_k^2} \quad (\text{C.3})$$

A cada iteração o vetor  $\vec{\sigma} = (\sigma_0, \sigma_1, \dots, \sigma_n)$  terá uma nova estimativa  $\sigma + \delta$ , da seguinte maneira

$$(\vec{\mathbf{J}}\vec{\mathbf{J}}) \cdot \delta = J^t[y - f(\sigma)] \quad (\text{C.4})$$

onde  $\vec{\mathbf{J}}$  é o jacobiano de  $f$  com relação a  $\sigma$ ,

$$\vec{\mathbf{J}} = \frac{\partial(f_0, f_1, \dots, f_n)}{\partial(\sigma_0, \sigma_1, \dots, \sigma_n)} \quad (\text{C.5})$$

para o caso de uma função de uma variável  $\vec{\mathbf{J}} = \frac{df}{d\sigma}$ .

A adição do parametro de amortecimento  $\lambda$  introduzido por Levenberg permite alternar entre os métodos Steepest e Gauss-Newton

$$[\vec{\mathbf{J}}\vec{\mathbf{J}} - \lambda I] \delta = J^t[y - f(\sigma)] \quad (\text{C.6})$$

já a contribuição de Marquardt foi estudar o que aconteceria quando se troca a matriz  $I$  pela matriz  $D = \text{diag}(\vec{\mathbf{J}}\vec{\mathbf{J}})$ ,

$$[\vec{\mathbf{J}}\vec{\mathbf{J}} - \lambda D] \delta = J^t[y - f(\sigma)] \quad (\text{C.7})$$

---

---

## Referências Bibliográficas

- [1] Hutchings M. T., Point-Charge Calculations of Energy Levels of Magnetic Ions in Crystalline Electric Fields, Yale University, New Haven, Connecticut 1963.
- [2] Blundell, Stephen. Magnetism in Condensed Matter, Oxford University Press Inc., Published 2001, New York
- [3] K. J. H. Buschow, F. R. de Boer, Physics of Magnetism and Magnetic Materials, Kluwer Academic Published New York, 2004.
- [4] Getzlaff, Mathias. Fundamentals of Magnetism, Springer Verlag Berlin Heidelberg, 2008.
- [5] Guimarães Filho, Alberto Passos. Magnetismo e Ressonância Magnética em Sólidos; Exercícios: Ivan S. Oliveira. Editora Usp-São Paulo, 2009.
- [6] B. D. Cullity, C. D. Graham. Introduction to Magnetic Materials, Institute of Electrical and Electronics Engineers, Ed. Wiley, 2009.
- [7] Salinas, Silvio R. A. Introdução à Física Estatística/Silvio R. A. Salinas- 2ªEd. 1ªReimp.-São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2005, São Paulo-Brasil.
- [8] Bassalo, José Maria Filardo, Mauro Sergio Dorsa Cattani, Teoria de Grupos, Editora Livraria da física-São Paulo, São Paulo 2008, pag. 148.
- [9] Ashcroft, Neff W., N. David Mermin, joint author. Solid State Physics, Saunders College and Harcourt College Publishers, EUA, 1976
- [10] Edmonds, A. R., Angular momentum in quantum mechanics. Nova Jersey: Princeton University Press, 1957.

- [11] SZYTULA, A. Handbook of magnetic Materials, Vol. 6, Institute of Physics Jagellonian University 30-059 Kraków, Reymonta 4, Poland; Ed. K. H. J. Buschow Elsevier Science Publishers B. V. 1991.
- [12] Silva, Jonas Cegelka da, Caracterização magnética dos sistemas DyRhIn<sub>5</sub> e Dy<sub>2</sub>RhGa<sub>8</sub>, DFI-UFS, São Cristóvão-Se, 2011.
- [13] Oliveira, Yuri Álisson Rodrigues de, Estudo sistemático de parâmetros de campo cristalino em complexos de íons Eu<sup>3+</sup>, DFI-UFS, São Cristóvão-Se, 2011.
- [14] Pedro, Sandra da Silva. Propriedades ópticas, magnéticas e estruturais de monocristais Cs<sub>2</sub>NaAlF<sub>6</sub> dopados com cromo trivalente / UERJ, Instituto de Física Armando Dias Tavares. RJ, 2011.
- [15] Bittar, Eduardo Matzenbacher. Estudo das propriedades magnéticas de novos compostos intermetálicos de terras raras / Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física "Gleb Wataghin". Campinas, SP:[s.n.], 2006.
- [16] Souza, Vinícius da Silva Ramos de. Estudo do efeito magnetocalórico em sistemas magnéticos com Terras Raras. Tese (Doutorado)-Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Instituto de Física Armando Dias Tavares. Rio de Janeiro, 2010.
- [17] Kayzel, F. E. Magnetic and Thermodynamic properties of RNi<sub>5</sub> compounds. ISBN 9074795692. PhD thesis Faculty Faculty of Science, Institute Van der Waals-Zeeman Institute (WZI). 1997.
- [18] Mercena, Samuel Gomes de. Estudo das propriedades estruturais e magnéticas dos compostos intermetálicos TRNi<sub>3</sub>Al<sub>9</sub>? (TR = Er, e Tb) e Er(Ni<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>)<sub>3</sub>Al<sub>9</sub>?. Dissertação de mestrado, DFI-UFS, São Cristóvão-Se, 2016.
- [19] Junior, Luiz de Souza Santos. Termoquímica dos quelatos de 2,2,6,6-tetrametil-3, 5-Heptanodiona com elementos lantanídicos, Tese de Doutorado, pag. 18. Unicamp-SP, 1992.
- [20] Stevens, K. W. H., Matrix Elements and Operator Equivalents Connected with the Magnetic Properties of Rare Earth Ions, The Clarendon Laboratory, Oxford, 1951.

- [21] Hieu, N. V. *et al.*, Magnetic Properties and Crystal Electric Field Scheme in  $\text{RRhIn}_5$  (R: Rare Earth), Journal of the Physical Society of Japan, Vol 76. N° 6, June. 2007.
- [22] Christianson, N. V. *et al.*, Physical Review B, Vol 63, 054426, DOI: 10.1103/PhysRevB.63.054426, PACS numbers!: 75.50.Ee, 75.30.Gw, 75.10.Dg, 75.20.En.
- [23] Pawel Gnutek, Czeslaw Rudowicz, Modeling in Spectroscopy Group, Institute of Physics, Szczecin University of Technology [SUT], Diagonalization of second-rank crystal field terms for  $3d^N$  and  $4f^N$  ions at triclinic or monoclinic symmetry sites-case study:  $\text{Cr}^{4+}$  in  $\text{Li}_2\text{MgSiO}_4$  and  $\text{Nd}^{3+}$  in  $\text{b-BaB}_2\text{O}_4$ , Journal Optical Materials, 2008.
- [24] A. D. Christianson *et al.*, Neutron scattering study of crystal fields in  $\text{CeRhIn}_5$ : Princeton University Press, Colorado State University, Fort Collins CO 80523, July 26, 2013
- [25] P. J. von Ranke, M. A. Mota, D. F. Grangeia, A. Magnus G. Carvalho, F. C. G. Gandra, A. A. Coelho, A. Caldas, N. A. de Oliveira e S. Gama. Magnetocaloric effect in the  $\text{RNi}_5$  (R=Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Ho, Er) series, PHYSICAL REVIEW B 70, 134428. The American Physical Society, 2004.
- [26] Liu, Zhaosen. Investigations on the specific heats and ordered magnetic moments of  $\text{NdPd}_2\text{Al}_3$  and  $\text{NdPd}_2\text{Ga}_3$  with mean-field theory and CEF model. Physica B 262 (1999) 348-354.
- [27] Morin, P. J. Pierre, and J. Chaussy. Specific Heat in  $\text{TbZn}$  and  $\text{HoZn}$  Compounds. phys. stat. sol. (a) 24, 425 (1974).
- [28] Li, Lingwei. Ye Yuan, Yikun Zhang, Rainer Pöttgen, Shengqiang Zhou. Magnetic phase transitions and large magnetic entropy change with a wide temperature span in  $\text{HoZn}$ , Journal of Alloys and Compounds 643 (2015) 147-151.
- [29] Aleonard, R. and P. Morin,  $\text{TmCd}$  quadrupolar ordering and magnetic interactions, Physical Review B, Volume 19, Number 8, 1979.
- [30] Luthi, B. and M. E. Mullen, Experimental Investigation of the Cooperative Jahn-Teller Effect in  $\text{TmCd}$ , Physical Review B, Volume 8, Number 6, 1973.

- [31] Kirchmayr, H.R. and C.A. Poldy, 1979, in: Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Vol. 2, eds K.A. Gschneidner Jr. and L.Eyring (North-Holland, Amsterdam) ch. 14, p. 55
- [32] Szymła, A. and J. Leciejewicz, 1989, in: Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Vol. 12, eds K.A. Gschneidner Jr. and L. Eyring (North-Holland, Amsterdam) p. 133.
- [33] Szytula, A., 1991, in: Handbook of Magnetic Materials, Vol. 6, ed. K.H.J. Buschow (North-Holland, Amsterdam) ch. 2, p. 85 Buschow, K.H.J., 1980, in: Ferromagnetic Materials, Vol. 1, ed. E.P. Wohlfarth (North-Holland, Amsterdam) p. 297.
- [34] Escudier, P. *et al.* Crystal Fields Effects in  $\text{ErNi}_5$ , Laboratoire de Magnétisme C.N.R.S. 166X, 38042 et Institut Laue-Langevin, 156X, 38042, Grenoble-Cedex, France, 1997.
- [35] Lea, K. R. *et al.* The Raising of Angular Momentum Degeneracy of f-electron Terms By Cubic Crystal Fields, J. Phys. Chem. Solids, Pergamon Press 1962. Vol. 23, pp. 1381-1405. Printed in Great Britain, Clarendon Laboratory, Oxford, 1962.
- [36] Ribeiro, Giuliano Augustus Pavan. As Propriedades Magnéticas da Matéria: um Primeiro Contato. Revista Brasileira de Ensino de Física, vol. 22, no. 3. Departamento de Física, UFSCar. Setembro, 2000.
- [37] Li L W, Yuan Y, Zhang Y, Pöttgen R and Zhou S 2015 J. Alloys Compd. 643 147