INTERAÇÃO QUADRUPOLAR EM COMPOSTOS CÚBICOS À BASE DE PRASEODÍMEO

Nilva Lúcia Lombardi Sales

USP/IFSC/SBI

8-2-001429

ىلا

Dissertação apresentada ao Instituto de Física de São Carlos, da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Mestre em Ciências: Física Aplicada

Orientador: Prof. Dr. Valter Luiz Líbero

São Carlos 2001



Caixa Postal 369 13560-970 São Carlos, SP Av. Trabalhador São-carlense, 400, 13566-590 São Carlos, SP

Fone/Fax 16 273 9777 www.if.sc.usp.br wladerez@if.sc.usp.br

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE MUCICI LOMBUROI SULES, APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA, ÁREA DE CONCENTRAÇÃO FÍSICA APLICADA, DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 14/09/2001.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. VALTER LUEZ LÍBERO (Orientador) – IFSC/USP

Prof. Dr. ROBERTO NICOLAU ONODY – IFSC/USP

Prof. Dr. ADILSON JESUS APARECIDO DE OLIVEIRA - UFSCar

À minha primeira orientadadora Rosemary Sanches, pelos ensinamentos e pelo apoio em minhas escolhas.

Agradecimentos:

Em primeiro lugar gostaria de agradecer ao professor Valter por ter aceitado me orientar num momento de indecisão. Seu apoio foi fundamental para a conclusão desta etapa de minha carreira.

Quero agradecer também a Dona Vera, Seu Nivaldo, Joni e Zé, minha família pelo apoio e compreensão na distância e correria neste perído tão conturbado.

Agora vem a parte mais difícil, agradecer aos amigos, que felizmente são muitos. Vou esforçar-me para não esquecer ninguém, porém sei que será impossível. Vamos começar como a turma da biofisica, meu primeiro e inesquecível ambiente de trabalho. Bel, Beto os grandes técnicos que sempre me socorreram, Sueli, a secretária mais eficiente e amiga que já conheci, o que seria de mim sem esse trio? Nalvinha, minha primeira veterana, Jabáh, quem me apresentou ao grupo, Nakaema, meu companheiro de laboratório, com quem aprendi muito, Patri, Ciça, Rosinha amigas de trabalho e de todas as horas. A todos vocês meu muito obrigado pelo companherismo de sempre, sem vocês eu não teria sobrevivido naqueles laboratórios.

Chego agora ao meu atual grupo de trabalho, ambiente onde encontrei novos amigos e colegas de trabalho: Vivaldo, colega de graduação, companheiro de churrascos e provas e João Vitor, sempre tão prestativo; grandes companheiros de sala, pessoas que sempre me ajudaram, apoiaram e ainda permitiram que eu atrapalhasse o silêncio que reina na sala! Aos demais alunos da teoria, que prefiro não citar nomes para não correr o risco de esquecer alguém, agradeço pela amizade.

Por fim alguns nomes importantes que deixei para o final, pois além de "amigos da fisica", estas pessoas são amigos verdadeiros, e sem vocês eu não teria chegado até aqui. Helena, a irmãzinha que a fisica me deu, a grande amiga em todas as horas, você sabe o quanto lhe devo e o quanto é dificil agradecer, mas meu muuuito obrigado por estar sempre comigo. E, claro, Matheus, que tornou-se um bom amigo sempre pronto a ajudar. Claudia Pio a amiga das palavras certas na hora exata; e antes de se aposentar, a grande companheira das baladas. Também não tenho palavras para agradecer, mas espero que você saiba o quanto a admiro. O grande trio, Sandra, Silvia e X-ponja, que eu não poderia separar, não é mesmo? Cada um de vocês, a sua maneira, esteve ao meu lado na hora certa e representou o apoio que precisei nos momentos de desânimo e firaqueza. Mas não posso deixar de agradecer em especial a Sandra, a amiga experiente e

tranquilizadora. Mesmo nas horas de desentendimento, você manteve-se minha amiga: obrigada por me aturar. Zé Fernando, também amigo desde a graduação, que neste período esteve sempre disposto a resolver meus "probleminhas técnicos" com o computador. Fer, sem sua ajuda, essa dissertação não seria a mesma. Valeu! E a galerinha das baladas, dos altos papos, companheiros de feriados e fins de semana nesta cidade tão desanimada: Patt, Célia, Fernanda, Susana, Andressa, Carol, Cícero e Rita. Todos vocês entraram na minha vida num dos momentos mais conturbados e me mostraram que existia uma saida. Lembram da frase: "No final tudo dá certo..."? É... acho que cheguei ao final sim, pois parece que tudo deu certo mesmo. A todos vocês quero agradecer pelo apoio e conselhos que sempre recebi de cada um na hora certa. Vocês foram meu alicerce! Olha só quantos alicerces eu tive!!!! Realmente sou uma pessoa de sorte e devo isso a todos os citados aqui, da primeira a úlitma linha deste texto tão "meloso".

Não posso também deixar de citar os amigos do Coeducar, em especial a Roseli e a Luciana, duas grandes amigas que me acolheram e ensinaram muito e a Maria Silvia pelo apoio que sempre me deu. E claro, Sergio Miranda, o grande amigo desde a graduação, e quem me deu a oportunidade de conhecer o Coeducar e mudar minha vida.

Ao amigos que não foram citados aqui, meu pedido de desculpas pelo esquecimento. Errar é humano, mas com certeza vocês sabem que lhes sou grata!

Este trabalho teve o apoio financeiro da FAPESP e CAPES.

Sumário

Lista de figuras	iii
Resumo	v
Abstract	vi
1 – Apresentação	01
1.1– Introdução	01
1.2 - Operadores de Stevens	04
1.3 - Interação RKKY	07
1.4 - Interação quadrupolar	09
1.5 - Organização da dissertação	12
2 – Campo Elétrico Cristalino	
2.1– Cálculo clássico do potencial gerado pelo campo elétrico cris	
2.2 - Operadores equivalentes de Stevens	17
2.3 - Cálculo dos auto-estados	20
3 – Hamiltoniano de interação e aproximação de campo médio	
3.1 —Interação de troca	25
3.2 - Interação RKKY	26
3.3 - Aproximação de campo médio	31
3.4 - Hamiltoniano perturbado	33
3.5 - Magnetização	34
3.6 - Energia livre	38
3.7 - Análise da ordem das transições	38
3.8 - Resultados encontrados	42

4 – Interação Quadrupolar	47
4.1— Interação quadrupolar: justificativa simplista	48
4.2 - Hamiltoniano total: Interação de troca e quadrupolar	52
4.3- cálculo dos parâmetros de ordem magnético e quadrupolar	53
4.4 - Energia livre	57
4.5 - Resultados encontrados	57
4.6 - Propostas para trabalhos futuros	63
Anexos	
Apêndice A - Cálculo dos termos do potencial gerado pelo campo elétrico	
cristalino para uma rede tipo fcc	64
Apêndice B - O teorema de Wigner-Eckart	68
Apêndice C - Programa feito no Maple 5 para o cálculo da temperatura	
crítica e da ordem das transições de fase dos compostos cúbicos à base de	
praseodímeo	71
Referências bibliográficas	76

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Rede cúbica de face centrada de um composto de praseodímeo 03
Figura 2 - Gráfico de temperatura crítica versus acoplamento magnético09
Figura 3 - Diagrama entre os acoplamentos magnético e quadrupolar11
Figura 4 - Rede cúbica de face centrada dos compostos de praseodímeo e sistema
de cordenadas para o cálculo do potencial eletrostático15
Figura 5 - Representação dos dois primeiros níveis dos compostos de praseodímeo
em simetria cúbica23
Figura 6 - Interação de troca entre um elétron itinerante e um spin localizado28
Figura 7 - Interação de troca indireta entre dois spins localizados via elétron
itinerante29
Figura 8 - Auto-estados calculados com a interação RKKY36
Figura 9 - Magnetização versus temperatura para $\eta = 2,0$ 39
Figura 10 - Comportamento da energia livre em função da magnetização para
diferentes valores de temperatura para um acoplamento magnético $\eta=2,0$ 39
Figura 11 - Magnetização versus temperatura para $\eta=2,5$ 41
Figura 12 - Comportamento da energia livre em função da magnetização para
diferentes valores de temperatura para um acoplamento magnético $\eta=2,5$ 41
Figura 13 - Temperatura crítica versus acoplamento magnético43
Figura 14 - Curva de Magnetização em unidades de μ _B em função da temperatura
em kelvin para o PrAl ₂ 44
Figura 15 - Curva de Magnetização em unidades de un em função da temperatura

em kelvin para o PrMg ₂ 4	1 5
Figura 16 - Diagrama de estados fundamentais no plano η-γ5	56
Figura 17 - Acoplamento magnético versus acoplamento quadrupolar. Tipos de	
transição de fase obtidos5	59
Figura 18 - Magnetização normalizada pela magnetização de saturação em função	
da temperatura absoluta para o PrMg2	59
Figura 19 - Possível configuração do cristal cúbico de face centrada como um	
arranjo anti-ferroquadrupolar	61

Resumo

Este trabalho segue os passos históricos, descritos na literatura, das interações normalmente consideradas nos sistemas intermetálicos de terras raras. O capítulo 2 considera o efeito do campo elétrico gerado pela distribuição de cargas no cristal, por isso denominado de campo elétrico cristalino. Já o capítulo 3 descreve o passo seguinte que é considerar uma interação entre dois íons vizinhos do cristal. Essa interação ocorre por mediação de elétrons itinerantes e é conhecida como interação de Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida, ou interação RKKY. Considerando-se apenas estas duas interações já é possível explicar boa parte do comportamento magnético dos compostos intermetálicos de terras raras. O PrMg2 é uma excessão para o qual a interação quadrupolar tem sido sugerida na literatura. A adição desta interação é o principal objetivo deste trabalho e tema do capítulo 4.

A dependência dos parâmetros de ordem magnético e quadrupolar com a temperatura são estudados com a aproximação de campo médio. A estabilidade destes parâmetros é analisada através da energia livre na aproximação de campo médio (ao contrário da expansão de Landau, uma aproximação comum na literatura). Um diagrama de fases é obtido mostrando natureza do estado fundamental do Hamiltoniano de campo médio e o tipo de transição de fase (primeira ou segunda ordem) em função dos acoplamentos magnético e quadrupolar. É mostrado que o PrMg2 tem uma transição de fase de segunda ordem, como observado experimentalmente, após a inclusão de um acoplamento antiferroquadrupolar do tipo Heisenberg.

Os cálculos numéricos foram feitos usando o programa Maple 5, e os códigos usados são mostrados nos apêndices A e C.

Abstract

This work considers the presence of interactions in rare earth intermetallic compounds with cubic symmetry. In chapter 2 the cystalline electric field is taken into account and in chapter 3 an RKKY interaction between nearest neighbours is introduced in order to obtain magnetic order in the crystal. These interactions alone are sufficient to explain magnetic behaviour of several based Pr compounds, with PrMg2 an exception for what a quadrupolar interaction has been proposed in the literature; the addition of this interaction constitutes the principal goal of this work and is developed in chapter 4.

The temperature dependence of the magnetic- and quadrupolar-order parameters is studied under the mean-field approximation. The stability of those parameters are analysed by means of an exact mean-field free energy (as opposed of a Landau expansion, an approximation common in the literature). A phase diagrama is obtained relating the magnetic and quadrupolar couplings with the nature of the ground state mean-field Hamiltonian and the kind of the phase transitions (first or second). It is showed that the PrMg2 undergoes a second order phase transition, as observed experimentally, after an inclusion of a Heisenberg like antiferroquadrupolar coupling.

The numerical calculations were performed using the Maple software and the codes are listed in the appendix.

Capítulo 1

Apresentação

Esta dissertação tem por objetivo estudar a influência da interação quadrupolar nas transições de fase ferromagnética-paramagnéticas dos compostos intermetálicos de praseodímeo com simetria cúbica. Este primeiro capítulo apresenta a motivação para este trabalho, resume o procedimento desenvolvido e apresenta brevemente os principais resultados.

1.1 - Introdução

Antes da segunda guerra mundial os compostos intermetálicos receberam pouca atenção dos físicos. Eles eram considerados apenas como curiosidades de laboratório, no entanto sem grandes aplicações. Nas últimas décadas, o interesse em sistemas intermetálicos, principalmente aqueles contendo terras raras, tem crescido tanto que hoje tais sistemas ganharam a atenção de físicos, químicos e cientistas de materiais.

Compostos intermetálicos à base de terras raras são interressantes de se estudar por várias razões. Primeiro porque as terras raras conseguem se ligar a elementos de quase todos os grupos da tabela periódica, o que permite uma grande diversidade de

estruturas moleculares e estequiométricas. Outra razão de interresse é que as terras raras apresentam estruturas magnéticas exóticas, efeitos claros de campo cristalino e algumas propriedades magnéticas que podem torná-las sistemas viáveis para aplicações em aparelhos eletromecânicos⁽¹⁾. Em adição a esses pontos de interesse, ainda vale citar que sistemas à base de terras raras apresentam muitas semelhanças entre si. Assim, é sempre possível o estudo de uma série fechada de compostos isoestruturais diferentes apenas na natureza da terra rara, ou do composto ligado a ela (que é o caso deste trabalho).

O estudo das propriedades magnéticas das terras raras datam da década de 1960. Os primeiros trabalhos nesta linha são de Nesbitt et al em 1959⁽²⁾, Hubbard et al⁽³⁾ e Nassau e al⁽⁴⁾, ambos em 1960, que abordaram sistemas de terras raras ligadas à metais de transição 3d. A partir destes estudos iniciais, as propriedades magnéticas deste e de vários outros sistemas de terras raras têm sido exaustivamente investigadas. A maioria dos estudos iniciais focaram principalmente dois aspectos, as características estruturais e magnéticas destes compostos. Apenas nas últimas décadas alguns trabalhos têm se voltado para as suas propriedades térmicas^(5,6).

Para se estudar o magnetismo de um composto é preciso conhecer suas principais interações magnéticas. Existem duas classes de elementos que têm um papel importante no estudo do magnetismo: o grupo do ferro (caracterizado por elétrons de valência do tipo 3d) e as terras raras (elétrons de valência do tipo 4f). Esses grupos são importantes porque os orbitais semi-preenchidos não são os mais externos. Em compostos, onde os orbitais semi-preenchidos são os mais externos, estes podem ser completados por elétrons covalentes ou cedidos, tornando-os não-magnéticos.

Para entender as vantagens de se estudar o magnetismo das terras raras é importante, então, conhecer algumas de suas propriedades estruturais. As terras raras são os elementos químicos do grupo dos lantanídeos, caracterizados por apresentarem como orbital de valência o 4f. Os orbitais mais externos destes elementos são o 6s, normalmente completo com dois elétrons, e o 5d, em geral com apenas um elétron. Assim a configuração eletrônica típica destes elementos é $4f^n$ $5d^l$ $6s^2$, onde $n \le 14$ elétrons. No estado metálico os níveis 5d e 6s são misturados formando uma banda de condução. Por outro lado, os orbitais 4f são altamente localizados e não existe uma superporsição de funções de onda 4f centradas em sítios vizinhos. Esta é, então, a grande vantagem ao se estudar estes compostos, pois os orbitais 4f destes podem ser descritos como os de átomos livres, mesmo fazendo parte de algum composto, devido à sua alta localização.

Quanto à estrutura cristalina, a maioria das terras raras se ordena em estruturas hexagonais fechadas. Mas existem outras formas de cristalização, como é o caso do praseodímeo, que se cristaliza em uma estrutura cúbica de face centrada, como mostra a figura 1.

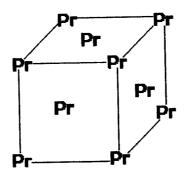


Figura 1 - estrutura cristalina dos compostos à base de praseodímeo. Este tipo de estrutura é conhecida como estrutura cúbica de face centrada (fcc).



1.2 O campo elétrico cristalino

A teoria do campo cristalino foi desenvolvida por Van Vleck⁽⁷⁾, que foi o primeiro a mostrar que a compreensão das propriedades de cristais paramagnéticos pode ser obtida pela suposição que os íons são fortemente influenciados por campos elétricos gerados pelos outros íons do arranjo.

Uma vez que os compostos analisados aqui apresentam estrutura cristalina, é de se esperar que esse campo elétrico do cristal seja relevante. De fato, os experimentos mostram que várias propriedades físicas das terras raras intermetálicas, como os mecanismos magnéticos e termodinâmicos⁽¹⁾, são significativamente influenciados pela interação eletrostática entre os íons vizinhos no arranjo cristalino. As características magnéticas de sistemas intermetálicos de terras raras são determinadas quase que exclusivamente pelos elétrons do átomo central, ou localizados. Os elétrons não-localizados, ou itinerantes apenas aumentam o paramagnetismo de Pauli, que é insignificante perto do magnetismo originado pelos localizados. Tais elétrons são de orbitais 4f e, por isso, são altamamente localizados e podem ser muito bem caracterizados pelo momento orbital e o spin. Tais elétrons são fortemente influenciados por perturbações geradas pelo potencial eletrostático, V, gerado pelos outros íons da rede cristalina. Essa é, então, a origem da interação do campo elétrico cristalino, que é o objeto de estudo do Cap. 2 desta dissertação.

Essa interação será tratada por um modelo no qual os elétrons 4f são considerados localizados na vizinhança do núcleo da terra rara e os íons vizinhos são considerados como cargas pontuais também bem localizadas. Este modelo é conhecido como aproximação de cargas pontuais e foi desenvolvido por Hutchings

em 1964⁽⁸⁾. A primeira abordagem feita a essa interação é na forma de um cálculo clássico do potencial coulombiano gerado num certo ponto do cristal devido ao campo elétrico de sua distribuição de cargas. Entretanto, como esse modelo clássico não é suficiente para explicar as propriedades magnéticas que se busca entender neste trabalho, será nescessário fazer uma abordagem quântica, determinando o Hamiltoniano que descreve o sistema. Para se fazer essa passagem é preciso usar o teorema de Wigner-Eckart (Apêndice B), que muda as coordenadas cartesianas para operadores, e ainda o método de operadores equivalentes de Stevens⁽⁹⁾. O método desenvolvido por Stevens é capaz de calcular, de uma forma simples, o efeito do campo elétrico cristalino sobre o momento angular *J* do íon magnético. Neste método os termos do potencial eletrostático são trocados por operadores adequados do momento angular que se transformam da mesma maneira. O Hamiltoniano obtido com este método já é bem conhecido na literatua e é mostrado a seguir

$$H_{CC} = B_4^0 (O_4^0 + 5O_4^4) + B_6^0 (O_6^0 - 21O_6^4),$$

onde B_4^0 e B_6^0 são constantes que contém informações da rede cristalina e os O_m^n são os operadores equivalentes de Stevens, que são definidos como combinações lineares do operador momento angular total, J^2 , e de sua componente, J_z . (Ver Eqs. 9).

Como os elétrons 4f são bem localizados, pode-se considerá-los como se estivessem num íon livre, mesmo fazendo parte de um composto. Por isto o momento angular total é um bom número quântico para descrevê-lo. No caso do prasedímeo, tem-se J=4 o que gera um multipleto fundamental com 2J+1=9 estados degenerados. O efeito do campo elétrico cristalino é, então, levantar essa

degenerescência, separando esse multipleto em um estado singleto, um dubleto e dois tripletos.

Bethe em $1929^{(10)}$ estudou a interação do campo cristalino, porém, com uma abordagem de teoria de grupos, que leva aos mesmos resultados mencionados anteriormente. Nesta dissetação, não será considerada a abordagem de Bethe em detalhes, mas ela é importante pois é a origem da nomeclatura usual para os estados resultantes do tratamento com os operadores equivalentes de Stevens. Esses estados são conhecidos na literatura como: singleto, Γ_I ; dubleto, Γ_3 ; e os tripletos, Γ_4 e Γ_5 . Esta nomeclatura é comum em trabalhos espectroscópicos e também será usada nesta dissertação.

Os efeitos do campo elétrico cristalino em compostos cúbicos de praseodímeo são bem conhecidos na literatura^(11, 12). Experimentos de espalhamento inelástico de neutrôns mostram que o estado fundamental é o dubleto Γ_3 , que não é magnético, e o primeiro estado excitado é o tripleto Γ_4 . Desta estrutura de níveis não se espera obter um ordenamento magnético em baixas temperaturas. No entanto, o $PrAl_2$, por exemplo, tem um estado fundamental ferrromagnético e apresenta uma transição de fase de 2^a ordem em 34 K. Ou seja, só o campo elétrico cristalino não é capaz de explicar todas as características magnéticas dos compostos intermetálicos de praseodímeo. Por isso, é necessário acrescentar-se outras interações ao problema. Entretanto, os auto-estados do Hamiltoniano do campo cristalino serão utilizados para escrever os Hamiltonianos de interação. Uma última consideração relevante é que, como se buscam informações de propriedades magnéticas a baixa temperatura, será usado um esquema de níveis reduzidos, comum na literatura^(13,14), onde se

considera apenas os dois primeiros estados, Γ_3 e Γ_4 . Essa aproximação é possível pois a separação energética entre os estados de maior energia é relativamente grande. Por exemplo, para o $PrAl_2$, a separação entre o primeiro e o segundo estado excitado é da ordem de 60~K, enquanto que sua transição acontece na casa de 30~K, que é a ordem da separação entre o estado fundamental e o primeiro excitado. Vale lembrar que as energias citadas acima são da ordem de dezenas de MeV.

1.3 A interação RKKY

Existem vários tipos de interações entre íons dependendo da terra rara considerada⁽¹⁵⁾. No caso de sistemas com orbitais 4f altamente localizados, como é o caso do praseodímeo, as interações entre esses orbitais se dá indiretamente através de elétrons de condução. Assim como os outros tipos de interações de troca (a direta ou a supertroca), a interação de troca indireta tem origem eletrostática. Um spin S_i , localizado em um átomo i, interage com um elétron de condução alterando sua polarização de spin. Então, este spin de condução polarizado interage com outro spin, S_i , localizado num átomo j. Isso gera uma interação indireta entre os spins localizados S_i e S_j , via elétron de condução. Essa interação, que é bem conhecida, foi introduzida por Ruderman e Kittel e desenvolvida por Kasuya e Yosida, e por isso é denominada interação Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida (RKKY). No caso deste trabalho, cada elétron de condução s interage com spins S_n dos elétrons 4f localizados.

No capítulo 3 essa interação é descrita através de um Hamiltoniano tipo Heisenberg, em termos do operador momento angular total, J, de cada momento magnético localizado. Esse Hamiltoniano é escrito como

$$H_{ex} = -j_m \sum_{i,j} \vec{J}_i \cdot \vec{J}_j,$$

sendo j_m um parâmetro de acoplamento.

Vários trabalhos^(11, 16, 17) mostram que a aproximação de campo médio dá uma boa descrição da dependência com a temperatura dos parâmetros de ordem, do calor específico e da resistividade. Essa aproximação é usada para levar em conta a interação entre todos os íons da rede cristalina de forma efetiva.

A inclusão da interação RKKY gera um novo conjunto de auto-estados, agora com propriedades magnéticas. O objetivo do capítulo 3 é, então, estudar as possíveis transições de fase dos compostos intermetálicos de praseodímeo em função do acoplamento magnético, η , que é um parâmetro adimensional definido por: $\eta=48b^2(g\mu_{\scriptscriptstyle B})^2 \int_{-\Delta}^{j_m}$. Nesta definição usou-se $b=2\sqrt{\frac{7}{3}}\,$ e Δ é a separção energética entre o estado fundamental e primeiro excitado. Para isto, é necessário obter uma expressão para o parâmetro de ordem magnética, \overline{m} , em função da temperatura, e analisar a energia livre do sistema, pois é ela que ajuda na determinação da ordem da transição de fase. A figura 2 mostra o principal resultado obtido no capítulo 3 em um diagrama de fases do acoplamento magnético, η , em função da temperatura, t. Neste diagrama pode-se ver que existe um ponto tricrítico (η = 2,2) a partir do qual deixam de existir transições de primeira ordem para existirem transições de segunda ordem. Este diagrama foi obtido primeiramente por Lima e Líbero⁽¹⁸⁾ e nesta dissertação ele foi usado para testar a confiabilidade do programa desenvolvido com o software Maple para o cálculo das temperaturas críticas e ordem das transições de fase quando se inclui o quadrupolo.

Apesar desse diagrama reproduzir bem a transição de fase ferroparamagnética de vários compostos de prasedímeo, existem ainda, algumas exceções.

O PrMg₂, por exemplo, que apresenta uma transição de segunda ordem, apareceria neste diagrama com uma transição de primeira ordem. Por isso, alguns autores^(19,20) tem sugerido que a interação quadrupolar deve ser relevante para alguns compostos e o próximo passo é, portanto, considerá-la.

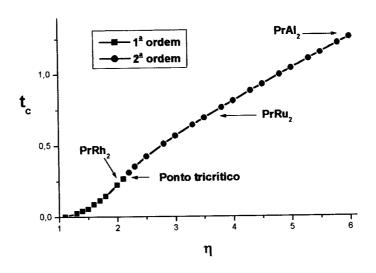


Figura 2 — gráfico da temperatura crítica versus acoplamento magnético. Este gráfico mostra todas as transições que este modelo prevê. Note a presença de um ponto tricítico que divide o gráfico em regiões onde as transições são de primeira ordem e regiões em que as transições são de segunda ordem.

1.4 A interação quadrupolar

Como já foi mencionado, as propriedades magnéticas de terras raras intermetálicas dependem basicamente do campo elétrico cristalino e de interações magnéticas. Entretanto, existem alguns compostos intermetálicos nos quais a interação quadrupolar pode ser tão importante quanto as duas primeiras⁽¹⁹⁾. A

inclusão da interação quadrupolar em sistemas de terras raras é recente, datando basicamente da década de $90^{(20,\,21)}$.

A interação quadrupolar considerada aqui, assim como a interação RKKY, tem origem eletrostática e não representa necessáriamente uma interação elétrica entre quadrupolos. O seu nome, na verdade, é conveniente pelo fato desta interação gerar uma ordem quadrupolar ao sistema. O mesmo foi feito no capítulo 3 quando chamou-se a interação RKKY de interação magnética, simplesmente pelo fato de ela gerar uma ordem magnética ao sistema. Um vasto estudo da interação quadrupolar foi feito por Ray e Sirvadiere⁽²²⁾.

O capítulo 4 segue os mesmos passos do capítulo 3, com a diferença de agora serem considerados dois acoplamentos, o magnético, η , e quadrupolar, γ . A partir da inclusão do Hamiltoniano quadrupolar, mostrado abaixo, recalculou-se o parâmetro de ordem magnético, \overline{m} , e calculou-se um parâmetro de ordem quadrupolar, \overline{q} . Este último não foi incluído no capítulo 3, pois na ausência da interação quadrupolar, ele não traria nenhuma informação extra relevante. O Hamiltoniano da interação quadrupolar também é do tipo Heisenberg, e é dado por

$$H_{Q} = -j_{q} \sum_{i,j} Tr(\hat{Q}_{i} \cdot \hat{Q}_{j}).$$

Deve-se salientar que os operadores de quadrupolo são tensores e por isso é necessário o cálculo do traço de seu produto escalar. Assim como o Hamiltoniano da interação RKKY, mostrado na página 9, este também é complicado o suficiente para justificar o uso da aproximação de campo médio.

O objetivo do capítulo 4 também é a determinação da temperatura crítica e da ordem das transições de fase para os diferentes valores de acoplamentos magnético, η , e o quadrupolar, γ . Os principais resultados desta dissertação são mostrados na figura 3, um diagrama do acoplamento quadrupolar versus o acoplamento magnético. Neste diagrama é mostrada a natureza do estado fundamental do sistema em função do par (η, γ) escolhido.

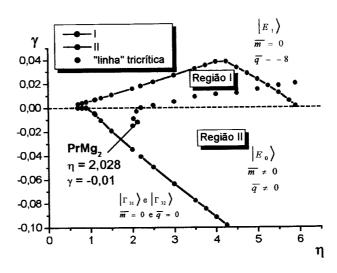


Figura 3 - Acoplamento quadrupolar γ versus acoplamento magnético η . Os pontos verdes são pontos tricríticos separando a região de transições de primeira ordem, I, e transições de segunda ordem, I.. Neste diagrama aparecem os valores de acoplamentos necessários para reproduzir a transição do $PrMg_2$, ponto azul. As linhas I e II separam regiões nas quais diferentes auto-estados se tornam estado fundamental. Estes auto-estados são indicados na figura.

Além disso, os pontos verdes da Fig. 3 representam a linha tricrítica que separa regiões de transições de 1ª ordem (Região I) e de 2ª ordem (Região II), ambas simultâneas nos dois parâmetros de ordem, \overline{m} e \overline{q} . Por esta figura perceber-se também que acoplamentos quadrupolares negativos são possíveis. Isto significa que o sistema pode estar arranjado tanto em uma ordem ferroquadrupolar ($\gamma > 0$) como antiferroquadrupolar ($\gamma < 0$) sem que isso altere as principais equações do sistema.

Por fim, considerando-se $\eta=2.028$ e $\gamma=-0.01$, ponto azul da Fig. 3, é possível reproduzir a transição de fase de segunda ordem do $PrMg_2^{[19]}$. O Cap. 4 mostra uma discussão detalhada destes resultados.

1. 5 Organização da dissertação

Finalizando este capítulo, mostrar-se-á a estrutura desta dissertação.

No Capítulo 2 é analisado o efeito do campo elétrico cristalino: como obter o Hamiltoniano e os auto-estados do sistema.

No Capítulo 3 é considerada a interação RKKY junto ao campo cristalino. Lá é mostrada a interpretação física desta interação e como se obtém seu Hamiltoniano. Neste capítulo também se descreve como são analisadas as ordens das trasições de fase ferro-paramagnéticas e se obtém suas temperaturas críticas usando-se um programa feito no Maple. São mostrados alguns resultados.

No capítulo 4 acrescenta-se a interação quadrupolar ao Hamiltoniano do Capítulo 3 e faz-se uma análise semelhante a este capítulo. No Capítulo 4 também procura-se descrever uma interpretação simplista da interação quadrupolar. Neste capítulo são mostrados os principais resultados desta dissertação, além de propostas para futuros trabalhos.

Os Apêndices A e C mostram os códigos dos programas feitos no Maple ao longo deste trabalho. Enquanto que o Apêndice B descreve o teorema de Wigner-Eckart.

Capítulo 2

Campo Elétrico Cristalino

Experimentos mostram que várias propriedades físicas de terras raras intermetálicas, assim como propriedades de transporte (condutividade elétrica) são significativamente influenciadas pela interação eletrostática de um íon da terra rara com os elétrons dos íons vizinhos, o chamado campo elétrico cristalino (CEF - Cristalline Electric field).

Para descrever essa interação será calculado o potencial eletrostático gerado num ponto r na rede cristalina em questão. A primeira abordagem desse problema será feita de forma clássica, ou seja, o campo elétrico cristalino será tratado como uma interação Coulombiana típica de duas cargas. Entretanto, apenas o tratamento clássico seria muito simplista para este problema, de forma que a partir da expressão clássica obtida para a energia potencial constrói-se um Hamiltoniano para descrever o sistema. Essa passagem do formalismo clássico para o quântico será feita seguindo as idéias de Hutchings⁽⁸⁾, usando o teorema de Wigner-Eckart (Apêndice B) e os operadores de Stevens⁽⁹⁾.

2.1 - Cálculo clássico do potencial gerado pelo campo elétrico cristalino

Antes de começar o cálculo do potencial é possível fazer uma breve análise e saber a forma esperada para este. Por exemplo, por se tratar de um potencial eletrostático espera-se que satisfaça a equação de Laplace, o que significa dizer este harmônicos esféricos, dos termos potencial pode ser escrito em $V = \sum_{l=1}^{m} C_l^m r^l Y_l^m(\theta, \varphi)$. Como se pretende, a partir do potencial, obter um Hamiltoniano que descreva o sistema, são esperados elementos de matriz do tipo $\langle \phi | V | \phi \rangle \approx \int Y_{l_1,m_1}^* Y_{l_2m_2} Y_{l_3m_3} d\Omega$, uma vez que as funções de onda, ϕ , do sistema também podem ser expressas em termos dos harmônicos esféricos. O cálculo destes elementos de matriz na verdade envolve fazer uma soma de momentos angulares, operação esta que só gera elementos não nulos caso se respeite as seguintes regras de seleção:

- 1) $|l_1 l_3| \le l_2 \le |l_1 + l_3|$;
- 2) $l_1 + l_2 + l_3$ deve ser um número par;
- 3) $m_2 = m_1 m_3$.

No caso do praseodímeo, elemento de estudo deste trabalho, o nível de valência é o 4f, logo l_1 e l_3 valem 3. Assim pelas regras acima tem-se que $l_2 \le 6$. Como o potencial apresenta termos do tipo r^l , apenas aqueles com potências menores ou iguais a 6 precisam ser considerados.

O cálculo que se segue é um exemplo de como se calcular a interação entre os íons de praseodímeo da rede, não se tratando de um cálculo mais rigoroso por não considerar o metal ligante a terra rara. A energia devido ao campo cristalino é dada por:

$$W = \sum_{k} \sum_{i} q_i V_k(x_i, y_i, z_i), \qquad (1)$$

onde $q_i \equiv e$ é a carga de um elétron na posição (x_i, y_i, z_i) e V_k (x_i, y_i, z_i) é o potencial nesse ponto devido às 12 cargas da k-ésima célula convencional da rede fcc:

$$V_{k}(\vec{r}) = \sum_{j=1}^{14} \frac{q}{\left|\vec{R}_{j} - \vec{r}\right|}.$$
 (2)

Nesta soma apenas os elétrons interiores à k-ésima célula são considerados, isto é, r < a, sendo a o parâmetro de rede. Os demais entram quando se considera a próxima célula. As cargas q dos íons nos vértices da rede são consideradas pontuais.

Uma vez que os compostos de interesse deste trabalho apresentam simetria cúbica, a figura 4 mostra a estrutura de uma rede fcc e a geometria usada no cálculo do potencial eletrostático, V_k .

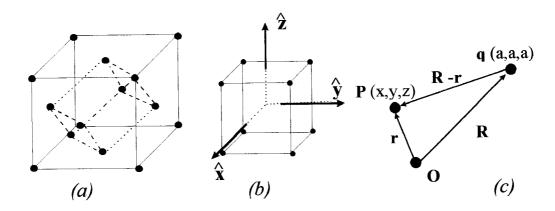


Figura 4 - (a) Rede cúbica de face centrada (FCC) dos compostos de praseodímeo de interesse neste trabalho. Cada ponto preto representa um íon de praseodímeo. (b) Sistema de coordenadas para o cálculo do potencial eletrostático em uma simetria cúbica (eightfold cubic coordination). As cargas q dos íons estão dispostas nas coordenadas A (a,a,a), B (a,a,a), C (a,a,a), D (a,a,a), E (a,a,a), E (a,a,a), E (a,a), E (a), E (a), E (a), E (a), E0 geometria usada no cálculo do potencial gerado num ponto E1, E2, E3, E4, E4, E5, E6, E6, E7, E8, E8, E9, E

O potencial gerado pela carga q, localizada em A (a,a,a), num ponto P(x,y,z) interno ao cubo é

$$V_A = \frac{q}{\left[(a-x)^2 + (a-y)^2 + (a-z)^2 \right]^{1/2}}.$$
 (3)

A idéia é fazer uma expansão desse potencial para r < a, até o termo de ordem 6 (r^6) , conforme consideração anterior. Levando em conta a simetria da configuração em uso, o potencial da carga localizada em B (-a, a, a) é igual ao potencial da carga localizada em A (a,a,a) bastando trocar a coordenada x por -x. As outras cargas estão localizadas em C (-a,a,-a), D (a,a,-a), E (a,-a,a), F (-a,-a,a), G (-a,-a,-a) e H (a,-a,-a). Então, o potencial gerado por elas também é similar ao gerado pela carga em A bastando trocar o sinal das componentes x, y ou z convenientemente. Assim, ao se considerar todas as cargas, os termos de potências ímpares em qualquer uma das dimensões (tais como: xy, x^2yz) serão cancelados. Já os termos de potências pares serão somados, uma vez que são iguais. Outra consideração a ser feita também baseada na simetria mostrada na figura 1 é que o potencial é invariante ao se trocar $x \rightarrow y$, $x \rightarrow z$ ou $y \rightarrow z$. Assim a forma geral de V_k , a menos de constantes, é:

$$V(x,y,z) = C_1'(x^4 + y^4 + z^4 - \frac{3}{5}r^4) + C_2'(x^6 + y^6 + z^6 - \frac{15}{14}r^6) + C_3'(x^2y^4 + x^2z^4 + x^4y^2 + x^4z^2 + y^2z^4 + y^4z^2)$$
(4)

Perceba que na expressão acima não aparece um termo do tipo $x^2 + y^2 + z^2$ que também respeita as simetrias já descritas. Entretando, deve-se lembrar que o pontencial tem que satisfazer a equação de Laplace, $\nabla^2 V = 0$, o que não aconteceria se fosse adicionado o termo $x^2 + y^2 + z^2$. No Apêndice A são encontrados detalhes de como calcular as constantes que aparecem na Eq. (4) para o caso específico da rede fcc para o modelo de cargas pontuais⁽⁸⁾ até então considerado. No entanto, para um

determinação de seus coeficientes. Assim, as constantes C₁, C₂, C₃, C₄ e C₅ serão tidas como constantes arbitrárias. Isso não será um problema, pois, mais adiante será mostrado que não é necessário o cálculo exato dessas constantes para o caso específico desse estudo. Dessa forma, então, a energia do campo cristalino se escreve:

$$W_{i} = \sum_{k} \sum_{i} A(x_{i}^{4} + y_{i}^{4} + z_{i}^{4} - \frac{3}{5}r^{4}) + B[(x_{i}^{6} + y_{i}^{6} + z_{i}^{6}) + \frac{15}{4}(x_{i}^{2}y_{i}^{4} + x_{i}^{2}z + y^{2}x^{4} + y^{2}z^{4} + z^{2}x^{4} + z^{2}y^{4}) - \frac{15}{4}r^{6}],$$
(5)

onde A e B são constantes que dependem das cargas e do parâmetro de rede. Vale lembrar que a soma em *i* é sobre os elétrons da k-ésima célula.

O próximo passo agora é a obtenção de um Hamiltoniano partindo da expressão obtida para a energia potencial eletrostática mostrada na Eq. 5.

2. 2 - Operadores equivalentes de Stevens

A passagem da expressão clássica do potencial (Eq. 5) para o formalismo quântico nada mais é do que passar de coordenadas x, y e z para operadores X, Y e Z. Entretanto, no caso das terras raras, os estados do sistema são descritos por funções de onda que podem ser expandidas nas autofunções do operador momento angular J. Então, a melhor escolha é trabalhar na base destas autofunções. Assim , é conveniente também passar do operador posição \vec{R} para o operador momento angular \vec{J} . Essa mudança pode ser feita usando o teorema de Wigner-Eckart (Apêndice B). Este teorema mostra que os elementos de matriz destes dois operadores são proporcionais, através da relação:

$$\langle J, m | R_n | J, m' \rangle = a(j) \langle J, m | J_n | J, m' \rangle, \tag{6}$$

onde $\alpha(j)$ é uma constante que não depende de m e o índice n representa a componente do operador em uso $(J_x, J_y \ ou \ J_z)$. O mais conveniente é trabalhar com uma combinação linear das componentes x e y, e por isso definem-se os operadores: $R_{\pm} = X \pm i Y$ e $J_{\pm} = J_x \pm i J_y$. Desta forma o índice n poderá representar ou a componente z ou a componente + ou a componente - do operador em questão.

Finalmente, para obter o Hamiltoniano partindo da Eq. 5, é preciso substituir as coordenadas x, y e z pelos operadores J_x , J_y , e J_z , e em seguida trocar as expressões envolvendo J_x e J_y por aquelas envolvendo J_+ e J_- . Porém, é importante lembrar da não comutatividade dos operadores J_x , J_y , e J_z que por esta razão, os produtos envolvendo x, y ou z devem ser simetrizados. Por exemplo, o produto x. y deve ser trocado por uma expressão que leve em conta as diferentes combinações de J_x e J_y , dividindo pelo número de combinações existentes, que neste caso seria $XY \rightarrow \frac{J_x J_y + J_y J_x}{2}$.

Este método foi desenvolvido por Stevens em 1952 ⁽⁹⁾, que mostrou como transformar os diversos termos que aparecem na energia potencial (Eq. 5) em operadores. Por isto este método ficou conhecido como o método dos operadores equivalentes de Stevens. Abaixo são mostrados alguns exemplos de transformações:

$$\sum_{i} \left(3z_i^2 - r_i^2\right) \equiv \alpha \left[3J_z^2 - J^2\right] \equiv \alpha O_2^0 \tag{7a}$$

$$\sum_{i} z \left(x_{i}^{2} - 3x_{i} y_{i}^{2} \right) \equiv \beta \frac{11}{4} \left[J_{z} \left(J_{+}^{3} + J_{-}^{3} \right) + \left(J_{+}^{3} + J_{-}^{3} \right) J_{z} \right] \equiv \beta O_{4}^{3}$$
 (7b)

$$\sum_{i} \left(x_i^6 - 15 x_i^4 y_i^2 + 15 x_i^2 y_i^4 - y_i^6 \right) \equiv \gamma \frac{1}{2} \left[J_+^6 + J_-^6 \right] \equiv \gamma O_6^6$$
 (7c)

onde os símbolos " \equiv " servem para definir os operadores de Stevens O_n^m .

As constantes α , β e γ dependem de J e podem ser determinadas através do método de integração direta para a determinação de elementos de matriz. Hutchings⁽⁸⁾, usando o modelo de cargas pontuais para os íons da rede calculou e tabelou tanto as constantes como os próprios operadores de Stevens para os diversos termos do potencial Coulombiano em várias simetrias. Novamente é importante lembrar que os valores explícitos destas constantes não serão necessários.

Para o caso explícito da energia potencial mostrada na Eq. 5, a transformação para operadores de Stevens resulta em (vale lembrar que esta tarefa não é fácil pois exige a simetrização de todos dos termos da Eq. (5):

$$W \to B_4^0 \left[O_4^0 + 5 O_4^4 \right] + B_6^0 \left[O_6^0 - 21 O_6^4 \right] \equiv H_{CC},$$
 (8)

o que define o Hamiltoniano de campo cristalino para simetria cúbica H_{CC} , onde:

$$O_4^0 = 35J_z^4 - 30J(J+1)J_z^2 + 25J_z^2 - 6J(J+1) + 3J^2(J+1)^2$$
(9a)

$$O_4^4 = \frac{1}{2}(J_+^4 + J_-^4) \tag{9b}$$

$$O_6^0 = 231J_z^6 - 315J(J+1)J_z^4 + 735J_z^4 + 105J^2(J+1)^2J_z^2 + 294J_z^2 - 525J(J+1)J_z^2 - 5J^3(J+1)^3 + 40J^2(J+1)^2 - 60J(J+1)$$
(9c)

$$O_6^4 = \frac{1}{4} \Big[\Big(11J_z^2 - J(J+1) - 38 \Big) \Big(J_+^4 + J_-^4 \Big) + \Big(J_+^4 + J_-^4 \Big) \Big(11J_z^2 - J(J+1) - 38 \Big) \Big] (9d)$$

Note que os coeficientes B_4^0 e B_6^0 englobam as contantes anteriores A e B da Eq. (5) e α , β e γ das Eq. (7). Estas constantes contêm informações da parte radial da função de onda. Alguns estudos sobre estas constantes são encontrados nas Referências (10) e (23).

2.3 - Cálculo dos auto-estados

Agora que se conhece o Hamiltoniano, pode-se calcular sua matriz, lembrando que a base escolhida é a das autofunções comuns dos operadores J^2 e J_z , ou seja, $|j,m\rangle$. Como para o Praseodímeo J=4 e $-J \le m \le +J$, esta será uma matriz 9x9. É sempre útil lembrar como cada um dos operadores que aparecem no Hamiltoniano atuam na base $|j,m\rangle$:

$$J_{\pm}|j,m\rangle = \hbar\sqrt{j(j+1) - m(m\pm 1)}|j,m\pm 1\rangle, \tag{10a}$$

$$J^{2}|j,m\rangle = j(j+1)\hbar|j,m\rangle, \qquad (10b)$$

$$J_z |j,m\rangle = m\hbar |j,m\rangle. \tag{10c}$$

Note que devido à ortogonalidade da base, os elementos de matriz que envolvem os operadores J_2 e J^2 $\left(O_4^0 \text{ e } O_6^0\right)$ serão nulos fora da diagonal principal, enquanto que aqueles envolvendo os operadores J_+ e $J_ \left(O_4^4 \text{ e } O_6^4\right)$ serão não nulos apenas em algumas posições fora da diagonal. A matriz obtida é:

$$H_{CC} = \begin{pmatrix} c & h \\ h & c \\ & b & g \\ & g & d \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & \\ & & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & \\ & & & \\ & & \\ & & & \\ & &$$

A sequência dos vetores da base foi escolhida para já obter a matriz na forma bloco-diagonal e assim facilitar o processo de diagonalização. É importante ressaltar que não foi necessária nenhuma operação matemática neste processo, apenas uma permuta entre linhas e colunas. A diagonalização desta matriz agora se resume a diagonalizar duas matrizes 2x2 e uma 3x3. Isso pode ser feito até mesmo analiticamente (por exemplo usando o Maple). Em princípio, as auto-energias e os auto-estados dependem explicitamente dos parâmetros B_n^m , que não são conhecidos.

Os autovetores obtidos na diagonalização da matriz H_{cc} são mostrados a seguir e foi usada a notação $\left|\Gamma_{\alpha,\beta}\right\rangle$ que é tradição em textos que usam teoria de grupo (24). Como se vê nenhum dos autovetores depende das constantes B_n^m , e é por esta razão que a determinação explicita destas não foi uma preocupação anteriormente. Os autovalores, os λ_i , no entanto, dependem das duas constantes, o que não será um problema conforme mostra a abordagem usando teoria de grupos descrita a seguir.

$$\lambda_{1} \Rightarrow \left\{ \left| \Gamma_{1,1} \right\rangle = \sqrt{\frac{7}{12}} \left[\left| 0 \right\rangle + \sqrt{\frac{5}{14}} \left(\left| 4 \right\rangle + \left| -4 \right\rangle \right) \right]$$

$$\lambda_{3} \Rightarrow \left\{ \left| \Gamma_{3,1} \right\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\left| 2 \right\rangle + \left| -2 \right\rangle \right)$$

$$\left| \Gamma_{3,2} \right\rangle = \sqrt{\frac{5}{12}} \left[-\left| 0 \right\rangle + \sqrt{\frac{7}{10}} \left(\left| 4 \right\rangle + \left| -4 \right\rangle \right) \right]$$

$$\lambda_{4} \Rightarrow \left\{ \left| \Gamma_{4,1} \right\rangle = \frac{1}{\sqrt{8}} \left(\left| -3 \right\rangle + \sqrt{7} \left| 1 \right\rangle \right)$$

$$\left| \Gamma_{4,2} \right\rangle = \frac{1}{\sqrt{8}} \left(\left| 3 \right\rangle + \sqrt{7} \left| -1 \right\rangle \right)$$

$$\left| \Gamma_{4,3} \right\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\left| 4 \right\rangle - \left| -4 \right\rangle \right)$$

$$\lambda_{5} \Rightarrow \left\{ \left| \Gamma_{5,1} \right\rangle = \frac{1}{\sqrt{8}} \left(\left| 1 \right\rangle - \sqrt{7} \left| -3 \right\rangle \right)$$

$$\left| \Gamma_{5,2} \right\rangle = \frac{1}{\sqrt{8}} \left(\left| 1 \right\rangle - \sqrt{7} \left| 3 \right\rangle \right)$$

A diagonalização de H_{CC} pode ser bastante simplificada ao se usar alguns conceitos de teoria de grupos⁽¹⁰⁾. Os compostos estudados aqui, devido a sua simetria cúbica, pertencem ao grupo de rotações O. Este grupo tem 24 operações de simetria (24 rotações que levam o cubo da figura 4 nele mesmo) e pode ser decomposto nas representações irredutíveis Γ_i . Pelo teorema da dimensionalidade⁽²⁵⁾, essa decomposição é descrita por uma representação unidimensional, Γ_1 , que representa um estado singleto; uma representação bidimensional, Γ_3 , que representa um estado dubleto e duas tridimensionais, Γ_4 e Γ_5 , representando estados tripletos.

Pode ser mostrado⁽²⁵⁾ que quando cada representação Γ_i ocorre apenas uma única vez na decomposição, que é o caso deste trabalho, os vetores que descrevem cada estado Γ_i serão auto-estados tanto dos termos de quarta ordem, B_4^0 , como dos termos de sexta ordem, B_6^0 , ou seja, esses estados independem dos B's. Isso facilita a diagonalização da matriz de H_{cc} pois pode-se fazer um dos B's nulo. Porém, é importante lembrar que o cálculo poderia ser feito sem essa consideração; seria apenas um pouco mais trabalhoso.

O que se observa pelos auto-estados determinados na pag. 21 é que o campo elétrico cristalino quebra a degenerescência do multipleto inicial (os nove estados degenerados) em um singleto, um dubleto e dois tripletos.

Embora se conheçam os autovetores, nem a diagonalização explícita nem a teoria de grupos são capazes de dizer a ordem em energia com que esses estados aparecem. O cálculo explícito das constantes B_n^m poderia dar esta informação, porém, isto seria feito baseado no modelo de cargas pontuais e portanto não seria um

emp_{er} some of the some of the some

resultado realístico. Assim, recorre-se a resultados experimentais, e a técnica de espalhamento de nêutrons⁽¹³⁾ indica o dubleto Γ_3 como estado fundamental e o tripleto Γ_4 como primeiro estado excitado. A diferença de energia entre esses dois estados, Δ , é da ordem de 30 K para o PrAl₂. O próximo estado excitado está acima de 60 K. Para facilitar a álgebra que se segue, a abordagem será restringida à temperaturas menores que $\Delta \sim 30 K$, desconsiderando-se, assim, os níveis acima de Γ_4 .

A matriz do Hamiltoniano campo cristalino, que agora é 5x5, pode então ser reescrita na base dos autovetores de Γ_3 e Γ_4 e em termos da diferença energética entre estes dois estados, Δ , tem-se que $H_{CC} = \Delta \sum_{k=1}^{3} \left| \Gamma_{4k} \right| \left\langle \Gamma_{4k} \right|$, ou na forma matricial,



A magnetização, que será descrita no próximo capítulo, $M=g\mu_{B}\left\langle J_{z}\right\rangle$. O dubleto Γ_{3} possui $\left\langle J_{z}\right\rangle =0$, logo, somente a interação de campo cristalino não é suficiente para explicar como o estado fundamental do PrAl2 é magnético. A inclusão de uma interação entre íons magnéticos de Pr faz com que os estados Γ_3 e Γ_4 deixem de ser auto-estados e da superposição dos mesmos espera-se obter um novo estado fundamental que seja magnético. No próximo capítulo são mostrados detalhes deste cálculo.

Capítulo 3

Hamiltoniano de interação e Aproximação de Campo Médio.

O campo elétrico cristalino sozinho não explica as transições magnéticas que ocorrem em terras raras. O $PrAl_2$, por exemplo, torna-se ferromagnético abaixo da temperatura de 34 K. Para entender esses processos é preciso acrescentar ao C.E.F a interação de troca entre os íons de terra-rara. Assim, o Hamiltoniano que descreve o sistema em questão será da forma $H = H_{cc} + H_{ex}$.

Neste capítulo será feita uma descrição teórica da interação, H_{ex} , no sentido de entender o processo físico envolvido. Em seguida será descrita a aproximação de campo médio usada para obter a expressão matemática do H_{ex} . A partir deste ponto será descrito o procedimento para obter curvas de magnetização em função da temperatura com o objetivo de se determinar a temperatura e a ordem das transições de fase obtidas para os diferentes acoplamentos magnéticos. Esses resultados já são conhecidos na literatura⁽¹⁸⁾ de maneira que servirão para testar a confiabilidade do programa Maple elaborado aqui e que depois será usado com a interação quadrupolar (objetivo maior deste trabalho). No final deste capítulo será mostrado que para o $PrAl_2$, por exemplo, a aproximação de campo médio sem quadrupolo já é boa para se explicar os resultados experimentais. Já para o $PrMg_2$ será mostrado que apenas a interação de Heisenberg não é suficiente.

3.1 – Interações de troca

Existem três tipos de acoplamentos de troca normalmente descritos na literatura. São eles:

- A- Troca Direta (Direct exchange) é o acoplamento de spins de átomos suficientemente separados para poderem ser considerados com átomos livres. A teoria de Heisenberg para o ferromagnetismo é um exemplo de aplicação deste tipo de interação.
- B- Super troca (superexchange) é o acoplamento de spins de átomos vizinhos separados por átomos não magnéticos. Krames foi o primeiro a desenvolver este conceito que tem servido como a base para explicações das propriedades magnéticas dos materiais isolantes.
- C- Troca indireta (indirect exchange RKKY) é o acoplamento de spins de orbitais atômicos não preenchidos em metais através da interação destes spins com os elétrons de condução (elétrons itinerantes). Esta idéia foi sugerida por Ruderman e Kittel, mas também foi usada por Kasuya e Yosida, por isso ficou conhecida por interação RKKY. Este é o modelo mais usando nas terras raras.

Como os elétrons 4f são altamente localizados e a superposição destes orbitais pode ser desprezada, uma interação de troca direta pode ser desconsiderada. Neste caso, a interação de troca indireta via elétrons de condução (interação RKKY) se torna importante sendo a principal responsável pelas propriedades magnéticas dos compostos intermetálicos de terras raras.

3.2 - Interação RKKY

A importância da interação de troca entre spins de condução e momentos magnéticos localizados tem sido reconhecida por algum tempo. Esta interação, na verdade, acontece em duas etapas: no primeiro momento ocorre uma interação entre o spin de condução e o primeiro momento localizado, a seguir o spin de condução passa a interagir com o segundo momento localizado. Assim pode-se dizer que ocorre um acoplamento indireto entre os momentos magnéticos localizados mediado pelo spin de condução. Para se obter um Hamiltoniano que descreva essa interação de troca indireta, deve-se começar olhando o modelo de Zener⁽²⁶⁾ que considera a interação entre elétrons do orbital *d* localizados num sítio atômico e elétrons de orbital *s* que são itinerantes. Este modelo funciona bem para os compostos a base de terras raras pois seus elétrons 4f também são bem localizados. O formalismo que será descrito a seguir é baseado no artigo do Kondo⁽²⁵⁾ onde se pode encontrar mais detalhes. Aqui serão mencionados apenas os passos principais para se obter o hamiltoniano da interação RKKY. O Hamiltoniano de elétrons de condução pode ser escrito como

$$H = \sum_{k,s} \varepsilon_k a_{ks}^+ a_{ks}^- , \qquad (11)$$

onde a_{ks}^+ e a_{ks} são os operadores de criação e destruição atuando em um elétron com vetor de onda \vec{k} , spin s, e energia ε_k . O próximo passo é escrever a função de onda para um elétron. Esta será composta de uma parte espacial e outra parte de spin. A função de onda de spin é dada por $\chi(\zeta)$, sendo ζ a coordenada de spin, que representa os estados de spin para cima ou spin para baixo. Para a parte espacial é

preciso considerar a função de onda do elétron de condução numa posição \vec{r} , $\phi_k(\vec{r})$, e outra função de onda para um elétron também localizado em \vec{r} mas pertencente ao orbital atômico centrado em \vec{R}_n , $\phi_L(\vec{r}-\vec{R}_n)$. Desta maneira a função de onda de um elétron é

$$\Psi(\vec{r},\zeta) = \sum_{k,s} \phi_k(\vec{r}) \chi_s(\zeta) a_{ks} + \sum_{n,s} \phi_L(\vec{r} - \vec{R}_n) \chi_s(\zeta) a_{ns}, \qquad (12)$$

Os coeficientes da combinação linear acima, a_{ks} e a_{ns} , são operadores de destruição na linguagem da segunda quantização. A interação elétron-elétron é do tipo

$$\int ... \int \Psi^*(\vec{r}_1, \zeta_1) \Psi^*(\vec{r}_2, \zeta_2) V(r_{12}) \Psi(\vec{r}_1, \zeta_1) \Psi(\vec{r}_2, \zeta_2) dv_1 dv_2 d\zeta_1 d\zeta_2 , \qquad (13)$$

sendo $V(r_{12})$ o potencial Coulombiano.

Ao se substituir a Eq. (12) na Eq. (13) deve-se levar em conta apenas os termos do tipo $a_{ks}^+ a_{k's'} a_{ns''}^- a_{ns''}^-$ por serem aqueles que representam o espalhamento de elétrons de condução sem mudança de sítio do elétron localizado. Vale lembrar que tal consideração é justificada pelo alto custo energético para se conseguir uma mudança no número de elétrons localizados (da ordem de 10 eV, acima dos valores de energia usados neste trabalho). Com a consideração anterior e ainda admitindo que o orbital descrito por $\phi_L(\vec{r} - \vec{R}_n)$ estará sempre ocupado por um elétron, o que significa dizer que $a^ta + aa^t = I$, obtém-se o Hamiltoniano

$$H_{Zener} = -J \sum_{n} \vec{s}_{n} \cdot \vec{S}_{n} \tag{14}$$

onde $\vec{s}_n = \sum_{kk'\mu\nu} a_{k\mu}^+ \vec{\sigma}_{\mu\nu} a_{k'\nu}$ e $\vec{S}_n = \sum_{\mu,\nu} a_{n\mu}^+ \vec{\tau}_{\mu\nu} a_{n\nu}$ representam os operadores spin para o

elétron de condução e para o elétron localizado, respectivamente; $\vec{\sigma}$ e $\vec{\tau}$ são as matrizes de Pauli também para o elétron de condução e o localizado nesta ordem. A

constante J é denominada de integral de troca e é dada pela expressão $J=N\langle kn|k'n\rangle e^{-i(\vec{k}'-\vec{k})\cdot\vec{R}_n}$, ou seja depende da superposição das funções de onda $|kn\rangle$ e $|k'n\rangle$. As figuras 6a e 6b mostram como são estes espalhamentos. Quando um elétron de condução com spin \vec{s}_n se aproxima de um elétron localizado com spin \vec{S}_i , ele pode sair sofrendo ou não uma inversão no seu spin (figuras 6b e 6a respectivamente). Em ambos os casos é respeitada a conservação do momento total.

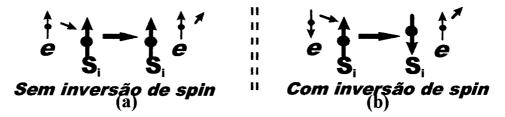


Figura 6 - Interação de troca entre um elétron itinerante, \vec{S}_n , e um spin localizado, \vec{S}_i . Em (a) é mostrado o caso em que após a intreação o elétron sai sem alterar seu estado de spin, enquanto que em (b) é mostrado o caso de um espalhamento com inversão dos spins. Em ambas as figuras a seta vermelha indica o momento seguinte à interação.

Lembrando que o objeto de estudo deste trabalho são compostos de praseodímeo em uma rede cúbica de face centrada, a pergunta que surge é como descrever uma interação entre dois íons nesta rede cristalina. Na verdade, como os elétrons de valência das terras raras ocupam orbitais 4f que são bem localizados, não existe um interação direta entre eles. Entretanto, os elétrons de condução podem mediar uma interação indireta neste caso. A figura 7 mostra duas possíveis situações desta interação indireta.

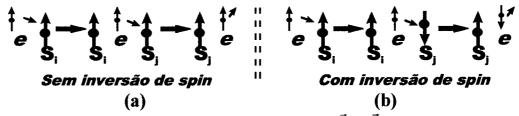


Figura 7 - Interação de troca indireta entre dois spins localizados, \vec{S}_i e \vec{S}_j via elétron itinerante. Tanto na parte a como na parte b da figura, ao ser espalhado pelo spin \vec{S}_i o elétron não sofre inversão de spin. Já no segundo espalhamento, agora com o spin \vec{S}_j , em (a) novamente não ocorre inversão do spin e em (b) o elétron sai com spin invertido. Em todas as interações é respeitada a conservação do momento.

Esta figura mostra um elétron de condução, e, interagindo com o spin localizado \vec{S}_i sem sofrer inversão de spin. Isto é visto tanto na Fig. 7a como na 7b e é exatamente o caso discutido na Fig. 6a. Num momento seguinte este elétron de condução irá interagir com um segundo spin localizado, \vec{S}_j , novamente podendo ser espalhado com (Fig 7b) ou sem (Fig. 7a) inversão de spin. Note que o que acontecerá no segundo espalhamento dependerá do que ocorreu no primeiro, e isto leva a uma correlação entre os spins \vec{S}_i e \vec{S}_j . A este tipo de interação dá-se o nome de interação de troca indireta via elétron itinerante.

O modelo de Zener, descrito anteriormente, se restringe à interação entre um elétron itinerante e outro localizado (Fig. 6). Para chegar à interação mostrada na Fig. 7 Ruderman e Kittel⁽²⁷⁾ apartir da Eq. (14) calcuraram a energia de spins localizados usando teoria de perturbação de segunda ordem (onde o H_{zener} é a perturbação). Cálculo semelhante foi feito também por Kasuya⁽²⁸⁾ e Yosida⁽²⁹⁾ usando o modelo Zener. Como resultado destes trabalhos este modelo ficou conhecido como interação de Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida, ou interação RKKY. Neste modelo, admite-se dois tipos de processos de segunda ordem: excitação do elétron $\vec{k}s$ para um

estado \vec{k} 's vazio e a excitação do elétron $\vec{k}s$ para o estado $\vec{k}'-s$. Como resultado, é obtito o Hamiltoniano

$$H_{RKKY} = -j_m \sum_{i,j} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j , \qquad (15)$$

sendo \vec{S}_i e \vec{S}_j os operadores de spin para dois spins localizados. É importante ressaltar que, assim como os outros tipos de interação de troca, a troca indireta via elétron itinerante tem origem eletrostática e não magnética.

Vale lembrar que este procedimento está sendo feito para que se entenda as interações ocorridas no cristal. Mas o passo importante nesta etapa do trabalho é calcular a magnetização do sistema considerando a interação RKKY. Para isto, é preciso lembrar que a magnetização é dada tanto em termos do operador spin, \vec{S} como do operador momento angular, \vec{L} , pelas seguintes expressões: $\vec{M} = g_0 \mu_B \vec{S}$ e $\vec{M} = \mu_B \vec{L}$, onde μ_B é o magneton de Bohr e o fator g_0 é da ordem de 2. Então, levando em conta que o momento angular orbital total também contribiu como fonte de momento magnético, o melhor operador para se usar aqui é o momento angular total, $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$. Desta maneira, o momento magnético total será dado por $\vec{M} = \mu_B (\vec{L} + g_0 \vec{S})^{(30)}$. Note que pela expressão obtida não é óbvio fazer a substituição dos operadores \vec{L} e \vec{S} pelo operador \vec{J} . Para tanto é preciso, mais uma vez, usar o teorema de Wigner-Eckart (Apêndice B) que mostra que estes dois operadores, \vec{M} e \vec{J} , são proporcionais através da seguinte relação:

$$\langle JLSJ_z | \vec{L} + g_0 \vec{S} | JLSJ_z' \rangle = g \langle JLSJ_z | \vec{J} | JLSJ_z' \rangle,$$
 (16)

onde a constante de proporcionalidade g , conhecido como fator de Landé, é dada por:

$$g(JLS) = \frac{3}{2} + \frac{1}{2} \left[\frac{S(S+1) - L(L+1)}{J(J+1)} \right]$$

e não depende de J_z . Desta maneira a interação RKKY (Eq.15) será escrita de forma equivalente à energia de interação de Heisenberg, diferindo deste apenas no parâmetro de acoplamento:

$$H_{ex} = -j_m \sum_{i,j} \vec{J}_i \cdot \vec{J}_j \tag{17}$$

Note que, o sinal negativo é necessário para obedecer a convenção que se o parâmetro de acoplamento j_m (que é função da separação relativa entre os sítios) é positivo, a configuração na qual os momentos \vec{M}_i e \vec{M}_j são paralelos é energeticamente favorável. Usando ainda que $\vec{M} = g\mu_B \vec{J}$, a equação (17) se torna

$$H_{ex} = -j\sum_{i,j} \vec{M}_i \cdot \vec{M}_j, \qquad (18)$$

sendo considerados apenas os vizinhos próximos.

Por fim obteve-se então um Hamiltoniano para a interação de troca indireta via elétron itinerante que leva em conta apenas um produto escalar das magnetizações dos íons em questão.

3.3 - Aproximação do campo médio:

Os momentos \vec{J}_i estão localizados em uma rede tridimensional cúbica de face centrada nos compostos de praseodímeo estudados aqui. Isto dificulta enormemente a diagonalização do Hamiltoniano total $H=H_{CEF}+H_{ex}$. Neste ponto será feita uma

aproximação, sobre H_{ex} , que tornará H mais simples. Considerar-se-á que o valor do campo, \vec{M}_j , seja expresso por seu valor médio mais sua respectiva flutuação: $\vec{M}_j = \overline{\vec{M}}_j + \Delta \vec{M}_j$. A aproximação consiste em manter apenas os termos de primeira ordem em $\Delta \vec{M}_j$ no Hamiltoniano H_{ex} :

$$\vec{M}_{i} \cdot \vec{M}_{j} = \left(\overrightarrow{\vec{M}} + \vec{M}_{i} - \overrightarrow{\vec{M}} \right) \cdot \left(\overrightarrow{\vec{M}} + \vec{M}_{j} - \overrightarrow{\vec{M}} \right) = \left(\overrightarrow{\vec{M}} + \Delta \vec{M}_{i} \right) \cdot \left(\overrightarrow{\vec{M}} + \Delta \vec{M}_{j} \right)$$

$$= \overrightarrow{\vec{M}}^{2} + 2\Delta \vec{M}_{i} \cdot \overrightarrow{\vec{M}} + \left(\Delta \vec{M}_{i} \right)^{2}$$

Desprezando-se as flutuações de segunda ordem, $\left(\Delta\vec{M}_i\right)^2$, chega-se a:

$$\vec{M}_i \cdot \vec{M}_j \cong 2\vec{M}_i \cdot \overline{\vec{M}} - \overline{\vec{M}}^2 \,. \tag{19}$$

Considerando que a direção preferencial de magnetização nos compostos em questão é ao longo do eixo cristalino principal \hat{z} , pode-se fazer as seguintes substituições: $\vec{M}_i \Rightarrow (M_z)_i$ e como $\vec{M}_i = g\mu_B \vec{J}_i \Rightarrow (M_z)_i = g\mu_B (J_z)_i$, onde μ_B é o magneton de Bohr e g é o fator de Landé .

Finalmente, obtém-se o Hamiltoniano da interação de troca substituindo-se a Eq. (19) na Eq. (18) e fazendo-se a soma em *j*:

$$H_{ex} = -J_m \sum_{i} 12(2g\mu_B \overline{M}(J_z)_i - \overline{M}^2), \qquad (20)$$

onde 12 é o número de vizinhos mais próximos do i-ésimo sítio. O coeficiente $J_m \cdot 12 \cdot 2 \cdot \overline{M}$ equivale a um campo magnético médio atuando no momento magnético $g\mu_B(J_z)_i$. Veja que esse campo médio é proporcional à magnetização média \overline{M} do sistema, daí o nome de aproximação de campo médio para esse procedimento.

3.4 - Hamiltoniano perturbado

Com a aproximação de campo médio obtém-se um Hamiltoniano de um corpo, isto é, que depende de apenas um operador, \vec{M}_i , e é da forma $H = \sum_i H_i$. Então, juntando-se o termo de interação de troca ao do campo cristalino, pode-se escrever H_i na seguinte forma:

$$H_{i} = \left(H_{cc} + H_{ex}\right)_{i} = \Delta \sum_{k=1}^{3} \left|\Gamma_{4k}\right\rangle \left\langle\Gamma_{4k}\right| + BJ_{z} + A, \qquad (21)$$

sendo Δ a separação de energia entre o estado fundamental e o primeiro excitado, $A = 12 j_m \overline{M}^2 \text{ e } B = -24 g \mu_B j_m \overline{M} \text{ . Os operadores em } H_i \text{ atuam nos estados do sítio } i.$

Os autovalores de H podem ser obtidos diagonalizando-se H_i . Escrevendo-se H_i na forma matricial, usando como base os auto-estados $\left|\Gamma_3\right>$ e $\left|\Gamma_4\right>$ determinados na página 21, obtêm-se:

$$\begin{vmatrix} \Gamma_{3,2} \rangle & \left| \Gamma_{4,3} \rangle & \left| \Gamma_{4,1} \rangle & \left| \Gamma_{4,2} \rangle & \left| \Gamma_{3,1} \rangle \right| \\ H_i = \begin{pmatrix} A & \text{bB} & 0 & 0 & 0 \\ bB & \Delta + A & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \Delta + A + \frac{1}{2}B & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \Delta + A - \frac{1}{2}B & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & A \end{pmatrix},$$

onde $b = 2\sqrt{\frac{7}{3}}$ por conveniência. A sequência da base foi escolhida para obter uma matriz na forma de blocos, facilitando assim sua diagonalização.

Os autovalores E_n e os auto-estados $\left|E_n\right>$ resultantes da diagonalização desta matriz são mostrados a seguir.

$$E_{0} = \frac{2A + \Delta - \sqrt{\Delta^{2} + 4b^{2}B^{2}}}{2} \quad \Rightarrow \quad \left| E_{0} \right\rangle = \frac{1}{\sqrt{1 + \left(\frac{E_{0} - A}{bB}\right)^{2}}} \left[\left| \Gamma_{3,2} \right\rangle + \frac{E_{0} - A}{bB} \left| \Gamma_{4,3} \right\rangle \right]$$

$$E_{1} = A \quad \Rightarrow \quad \left| E_{1} \right\rangle = \left| \Gamma_{3,1} \right\rangle$$

$$E_{2} = \Delta + A + \frac{1}{2}B \quad \Rightarrow \quad \left| E_{2} \right\rangle = \left| \Gamma_{4,1} \right\rangle$$

$$E_{3} = \Delta + A - \frac{1}{2}B \quad \Rightarrow \quad \left| E_{3} \right\rangle = \left| \Gamma_{4,2} \right\rangle$$

$$E_{4} = \frac{2A + \Delta + \sqrt{\Delta^{2} + 4b^{2}B^{2}}}{2} \quad \Rightarrow \quad \left| E_{4} \right\rangle = \frac{1}{\sqrt{1 + \left(\frac{E_{4} - A}{bB}\right)^{2}}} \left[\left| \Gamma_{3,2} \right\rangle + \frac{E_{4} - A}{bB} \left| \Gamma_{4,3} \right\rangle \right]$$

Note que o valor de cada auto-valor depende explicitamente da magnetização média \overline{M} . Como o objetivo deste trabalho é estudar o comportamento do magnetismo das terras raras, é necessário agora determinar uma expressão que mostre o comportamento da magnetização do sistema em função da temperatura, uma vez que se conheça as auto-energias do mesmo.

3.5 - Magnetização

A magnetização média \overline{M} é expressa em termos das energias E_n da seguinte forma

$$\overline{M} = \langle M_z \rangle = \langle g\mu_B J_z \rangle = \frac{1}{Z} \sum_n \langle E_n | g\mu_B J_z | E_n \rangle e^{-\beta E_n} = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial Z}{\partial B}, \qquad (22)$$

sendo
$$Z = \sum_{n} e^{-\beta E_n}$$
 a função de partição e $\beta = \frac{1}{k_B T}$.

Observe que as energias E_n são funções de \overline{M} , pois A e B também os são. Isso implica numa determinação autoconsistente para \overline{M} . Usando as energias E_n já calculadas tem-se que:

$$Z = e^{-\beta A} \left(1 + 2e^{-\frac{\beta}{2}} \cosh\left(\frac{\beta \alpha}{2}\right) + 2e^{-\beta} \cosh\left(\frac{\beta B}{2}\right) \right), \tag{23}$$

$$\overline{m} = \frac{\overline{M}}{g\mu_B} = \frac{\frac{-4b^2B}{\alpha}e^{-\frac{\beta}{2}}senh(\frac{\beta\alpha}{2}) - e^{-\beta}senh(\frac{\beta\beta}{2})}{1 + 2e^{-\frac{\beta}{2}}cosh(\frac{\beta\alpha}{2}) + 2e^{-\beta}cosh(\frac{\beta\beta}{2})},$$
(24)

onde $\alpha=\sqrt{1+4(bB)^2}$, e os parâmetros A e B foram redefinidos como: $B\equiv B/\Delta$ e $A\equiv A/\Delta$. Assim, tanto as auto-energias como a temperatura estão expressas em unidades de Δ : $t\equiv \frac{k_BT}{\Delta}$.

Uma vez que esta é uma equação transcendental pois $\overline{m}=f(\overline{m},t)$, é conveniente olhar os limites dessa equação. Um limite que pode ser útil é quando a temperatura absoluta tende a zero. Neste caso $\beta=\frac{1}{t}\to\infty$ e $e^{-\beta}\to 0$, e a magnetização média vale

$$\overline{m}_0 = \frac{b(\eta^2 - 1)^{\frac{1}{2}}}{\eta}, \qquad (25)$$

onde

$$\eta = 48b^2 (g\mu_B)^2 \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \tag{26}$$

é um parâmetro adimensional que mede o acoplamento j_m em unidades de Δ . Em outras palavras, η mede a competição entre o acoplamento entre os ions vizinhos, dado por j_m , e o campo cristalino, dado por Δ .

Existe uma segunda interpretação para o limite obtido na Eq. 25, que seria pensar que ao levar a temperatura para zero apenas o estado fundamental sobrevive, assim, $\overline{m}_0 = \left\langle E_0 \middle| J_z \middle| E_0 \right\rangle$. Desta maneira seria muito mais fácil o cálculo do limite, porém é preciso conhecer a ordem das auto-energias obtidas anteriormente. Este problema foi resolvido por Lima e Líbero através da análise de um gráfico das

auto-energias em função do acomplamento magnético η em T=0. A figura 8 reproduz o gráfico obtido por eles onde se vê que para $\eta \le I$ os estados E_0 e E_1 permanecem degenerados da mesma forma que os estados E_2 , E_3 e E_4 . Mas para $\eta > I$ o auto-estado E_0 é sempre o estado fundamental.

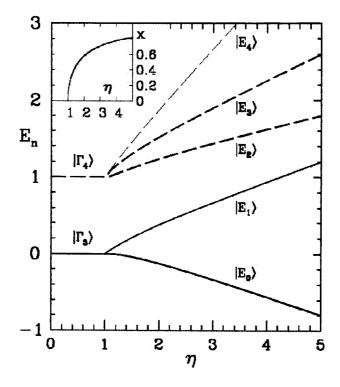


Figura 8 - Auto-estados obtidos pela diagonalização da Eq. (21) em função do acoplamento admensional, η , na temperatura zero. Para $\eta \leq 1$ o estado fundamental é o dubleto $\left|\Gamma_3\right>$ e o estado excitado é o tripleto $\left|\Gamma_4\right>$. Para $\eta > 1$ o estado fundamental passa a ser sempre $\left|E_0\right>$. O gráfico inserido mostra a dependência do coeficiente de superposição entre os estados $\left|\Gamma_{3,2}\right>$ e $\left|\Gamma_{4,3}\right>$ que compõe $\left|E_0\right>$ $x=(1-\alpha)/2bB$ com η . Esta figura é reproduzida da referência 18.

Voltando à análise da Eq. 25, note que $\eta=I$ leva a $\overline{m}_0=0$, ou seja existe um valor mínimo de acoplamento entre os íons abaixo do qual não há ordenamento magnético. Isto é consequência de o estado fundamental dubleto não ser magnético,

tendo o magnetismo sua origem na excitação para o estado tripleto, o que é possível apenas através da interação entre os momentos localizados.

Como a solução analítica da equação (24) é muito dificil partiu-se para a procura de uma solução numérica com o uso do programa Maple V. O código do programa usado encontra-se no Apêndice C. Este programa determina um valor de magnetização dado um acoplamento, η , e uma temperatura, t. Um teste feito para avaliar a confiabilidade do programa era conseguir obter o valor de \overline{m}_0 (Eq. 25) para qualquer valor de η uma vez que a temperatura fosse baixa o suficiente (esse resultado já é atingido fazendo-se $T \approx \Delta/10$).

Além da temperatura da transição também é preciso saber a sua ordem. Existem dois tipos de transições de fase:

- Transições de primeira ordem: são aquelas que ocorrem através de uma descontinuidade do parâmetro de ordem na temperatura crítica. Na realidade esse tipo de transição apresenta duas possíveis soluções para a magnetização (além da trivial, m = 0), sendo uma estável e a outra instável. Isso é que gera a descontinuidade da transição.
- Transições de segunda ordem: são aquelas em que a magnetização varia continuamente até anular-se na temperatura crítica. Esse tipo de transição apresenta apenas a solução estável, além da trivial $\overline{m} = 0$.

A determinação precisa da temperatura crítica numa transição de fase de primeira ordem olhando-se apenas o comportamento da magnetização não é uma tarefa fácil por se tratar de uma curva descontínua, ao contrário das transições de

segunda ordem. Nesse contexto a energia livre do sistema será uma ferramenta muito útil para o estudo da estabilidade das soluções da Eq. (24).

3.6 – Energia livre

A energia livre numa temperatura t e magnetização média \overline{m} qualquer (não necessariamente a de equilíbrio) é definida por: $f(\overline{m},t) = -\frac{1}{\beta}(\ln Z(\overline{m},t) - \ln Z(0,t))$, onde por conveniência escolheu-se subtrair a energia livre com $\overline{m} = 0$. Substituindo a função de partição obtém-se:

$$f(\overline{m},t) = -\frac{1}{\beta} \ln \left[\frac{1 + 2e^{-\beta} \cosh(\frac{\beta B}{2}) + 2e^{-\beta/2} \cosh(\frac{\beta \alpha}{2})}{(2 + 3e^{-\beta})e^{\beta A}} \right]$$
(27)

3.7 - Análise da ordem das transições

Agora serão mostrados alguns diagramas da magnetização e energia livre em função da temperatura construídos para mostrar as diferenças entre cada tipo de transição.

Começa-se com $\eta=2$. As figuras 9 e 10 representam curvas de $\overline{m}(t)$ e $f(\overline{m},t)$, respectivamente, para uma transição de primeira ordem. Primeiro, observando-se a Fig. 9 nota-se a existência de duas soluções para temperaturas abaixo de t_c . Essas duas soluções também são observadas na Fig. 10. As curvas que representam as temperaturas t_2 e t_c apresentam tanto um máximo local como um mínimo local (nesta análise não se considera a parte simétrica da curva da energia livre). A solução de maior energia (máximo) é a considerada instável, enquanto que a de menor energia (mínimo global) é a estável. Essas soluções são representadas na Fig. 9 pelos pontos vermelhos e pretos respectivamente. A temperatura crítica é o ponto em que a energia livre da solução estável é nula, sem que essa solução se anule.

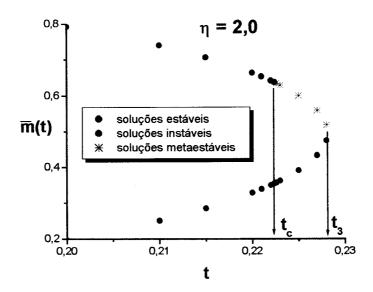


Figura 9 – Magnetização em função da temperatura para um acoplamento $\eta=2,0$. Essa figura mostra a descontínuidade de \overline{m} na temperatura crítica, caracterizando uma transição de primeira ordem. As temperaturas indicadas são: $t_c=0,2224$ e $t_2=0,2280$.

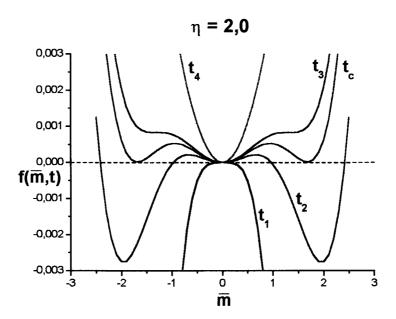


Figura 10 – Comportamento da energia livre em função da magnetização para diferentes valores de temperatura para um acoplamento $\eta=2,0$. As temperaturas usadas estão em unidades de Δ e valem: $t_1=0.1000;\ t_2=0.2100;\ t_c=0.2225;\ t_3=0.2280;\ t_4=0.3000$. Estas curvas mostram a evolução de uma transição de fase de segunda ordem.

Acima dessa temperatura, t_c , aparece outra solução correspondente a um mínimo local de $f(\overline{m},t)$ (veja curva de t_3 na Fig. 10) mas com energia livre positiva. Essa solução é chamada de metaestável, Veja que para uma temperatura infinitesimalmente maior que t_c a energia livre é positiva e a solução \overline{m} de equilíbrio passa de um valor finito que tem em t_c para o valor $\overline{m}=0$ que é onde a energia livre é nula. Isso causa então a descontinuidade de \overline{m} em t_c . Note que se a análise for feita no sentido em que a temperatura diminui e a transição pode ocorrer em qualquer temperatura entre t_c e t_3 . Esse efeito é conhecido como histerese térmica, processo caracterizado por possuir diferentes temperaturas de transição quando as medidas são feitas numa curva de aquecimento ou resfriamento. Um exemplo corriqueiro de equilíbrio metaestável é o da cerveja congelada que, dependendo da maneira que é retirada do congelador, pode ou não induzir uma mudança de fase.

Aumenta-se agora o acoplamento magnético para $\eta=2,5$. As figuras 11 e 12 mostram resperctivamente as curvas $\overline{m}(t)$ e $f(\overline{m},t)$ para uma transição de segunda ordem. A análise dessas curvas é bem mais simples que no primeiro caso. Veja pela Fig. 11 que existe apenas uma solução durante todo o processo(além da trivial $\overline{m}=0$). Pela Fig. 12 conclui-se que esta solução é a estável pois aparece como o ponto de mínimo global. A medida que a magnetização tende a zero a energia livre também tende a anular-se continuamente. Assim mais uma vez a temperatura crítica é aquela em que a energia livre é nula só que aqui a magnetização também se anula.

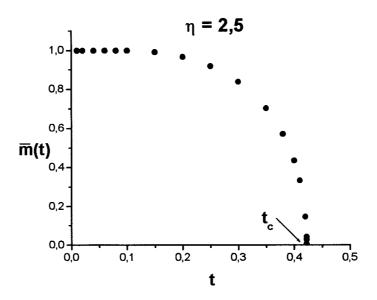


Figura 11 — Magnetização em função da temperatura para um acoplamento $\eta=2.5$. Essa figura mostra que m vai a zero continuamente na temperatura crítica, o que caracteriza uma transição de segunda ordem. A temperatura indicada é $t_c=0.42218$.

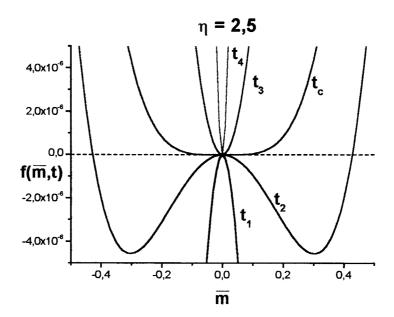


Figura 12 - Comportamento da energia livre em função da magnetização para diferentes valores de temperatura e um acoplamento $\eta=2,5$. As temperaturas usadas estão em unidades de Δ e valem: $t_1=0,3000,\ t_2=0,4210;\ t_c=0,42218;\ t_3=0,4300$ e $t_4=0,6000$. Essas curvas mostram a evolução de uma transição de fase de segunda ordem.

3.8 – Resultados encontrados

Finalizando esta etapa do projeto, uma vez que se pode caracterizar bem as duas ordem possíveis de transição de fase, basta então colecionar gráficos semelhantes aos mostrados no item 3.5 (figuras 9 e 11) e tabelar para os diversos valores de acoplamento η a temperatura crítica e a ordem da transição. No caso de transições de primeira ordem como é dificil definir a temperatura exata da transição, adotou-se como sendo a temperatura crítica do sistema aquela onde a energia livre troca de sinal. Entretanto, é importante dizer que do ponto de vista experimetal, a dificuldade é maior na determinação da temperatura crítica das transições de segunda ordem, pois não é fácil acompanhar a queda do valor da magnetização a zero.

Agora que já se tem todas as ferramentas para se estudar as transições de fase dos compostos cúbicos intermetálicos de Praseodímeo, passa-se a etapa de apresentação de resultados. O programa mostrado no Apêndice C segue os seguintes passos:

- 1) entra-se com um valor de η ;
- 2) entra-se com um valor para a temperatura;
- 3) obtem-se o valor de \overline{m} ;
- 4) obtem-se o valor de $f(\overline{m})$.

A partir daí repete-se os passos de 2 a 4 até se encontrar a temperatura crítica. Com isso construiu-se um gráfico das temperaturas críticas em função dos acoplamentos magnéticos (figura 13). Neste gráfico estão todas as possíveis transições de acordo com este modelo. Em η =2.225 e t = 0,322 temos um ponto

chamado de tricrítico, que separa a linha das transições de primeira ordem da linha das de segunda ordem.

Algumas das transições observadas na literatura aparecem na Fig. 13, é o caso dos compostos $PrAl_2$ ($t_c = 1,20$, transição de segunda ordem), $PrRu_2$ ($t_c = 0,73$, transição de segunda ordem) e o $PrRh_2$ ($t_c = 0,27$, transição de primeira ordem)⁽¹⁸⁾. Entretanto, uma outra transição conhecida na literatura não aparece aqui, é a do $PrMg_2$, pois neste caso acredita-se que as interações quadrupolares são importantes e elas não foram levadas em conta neste modelo. Então, o próximo passo é acrescentar ao Hamiltoniano da equação (21) um termo de interação quadrupolar.

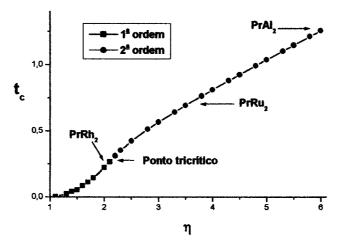


Figura 13 – Temperatura crítica, t_o versus acoplamento magnético, η . Este gráfico mostra todas as transições que este modelo prevê para os compostos intermetálicos de praseodímeo em rede cúbica.

Não é comum encontrar na literatura a análise das transições de fase ferroparamagnéticas usando curvas da energia livre e magnetização como foi feito aqui. Por esta razão, decidiu-se verificar se a maneira usada aqui reproduzia os resultados encontrados nas referências 21 e 24. Tais referências mostram gráficos da magnetização M em unidades de μ_B em função da temperatura dada em kelvin, para o

 $PrAl_2$ e para o $PrMg_2$. Tais resultados são obtidos por tecnica de espalhamento de neutôns, mas nenhumas das referências mostra algum detalhe do experimento. Os resultados obtidos neste trabalho mostram a magnetização \overline{M} em unidades de $g\mu_B$, e a temperatura em unidades da separação entre os estados Γ_3 e Γ_4 , Δ . Por isso o primeiro passo foi buscar na literatura o valor da separação energética, A, e a temperatura crítica de cada composto, determinando-se, então, a temperatura crítica em unidades de Δ para cada um. Com t_c e com base na figura 13, determinou-se o acoplamento magnético, η , da transição. Falta ainda a determinação do fator de Landé, g, para cada composto. Este fator é igual a 4/3 quando se considera o praseodímeo como ion livre, podendo ser alterado pelo arrajo cristalino. Este fator foi determinado comparando-se a magnetização na temperatura experimental $^{(24)}$, M_0 , e o obtido pelo programa em Maple usado neste trabalho, $M_0/g\mu_B$ e dado pela Eq. (25) em função de η . Os resultados são mostrados nas figuras 14 e 15.

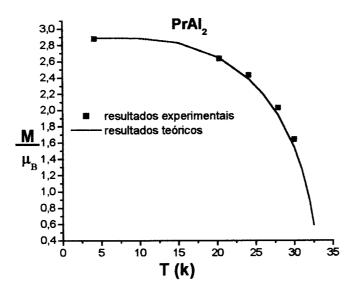


Figura 14 - Curva da magnetização em unidades do magneton de Bohr em função da temperatura absoluta para o $PrAl_2$. Os pontos pretos são resultados experimentais encontrados na literatura $^{(24)}$ e a linha vermelha mostra os resultados obtidos usando o programa em Maple desonvolvido neste trabalho. Os resultados ajustam muito bem os pontos experimentais

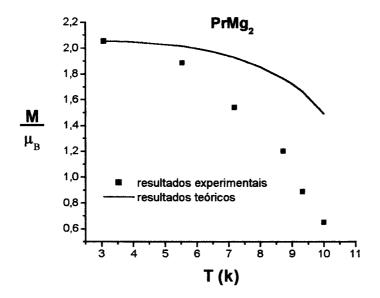


Figura 15 - Curva da magnetização em unidades do magneton de Bohr em função da temperatura absoluta para o PrMg₂. Os pontos pretos são resultados experimentais encontrados na literatura⁽²⁴⁾ e a linha vermelha mostra os resultados obtidos usando o programa em Maple desonvolvido neste trabalho. A curva teórica não reproduz os pontos experimentais.

A Fig. 14 mostra os resultados encontrados para o PrAl₂, onde a curva teórica de fato ajusta muito bem os pontos experimentais. Ao contrário da Fig. 15, que mostra os resultados para o PrMg₂, onde a curva teórica não consegue se ajustar aos pontos experimentais. Aliás como já era esperado, conforme discutido anteriormente. Estas figuras mostram que o método de se considerar o efeito da interação RKKY descrito até aqui é coerente com os resultados da literatura para alguns compostos. Entretanto deve-se levar em conta ainda a interação quadrupolar nos mesmos moldes da anterior, na expectativa de obter-se um melhor ajuste para o PrMg₂. Esse é o assunto do próximo capítulo.

Existe ainda uma outra observação importante a ser feita; sabe-se que o $PrAl_2$ apresenta uma transição de segunda ordem. O que de acordo com o modelo proposto aqui, acontece quando a magnetização vai a zero continuamente. Entretanto os pontos experimentais da Fig. 14 param antes de M=0. O mesmo acontece com o $PrMg_2$. Então entende-se que, deve ser dificil obter experimentalmente pontos mais próximos à temperatura crítica e assim a ordem da transição deve ser determinada pela maneira como é o decaimento da curva de M(T). Decaimentos mais suaves representam transições de segunda ordem, enquanto que os mais abruptos representam as transições de primeira ordem.

Capítulo 4

Interação quadrupolar

Neste capítulo será seguido o mesmo formalismo descrito no capítulo 3, porém, acrescentando-se a interação quadrupolar. Pretende-se aqui incluir essa interação no Hamiltoniano obtido no capítulo anterior e com isso obter um diagrama de transições de fase mais completo para os compostos de praseodimeo. A primeira etapa será a descrição matemática da interação quadrupolar para se obter o termo usado no Hamiltoniano. Em seguida serão determinadas expressões para os parâmetros de ordem magnética, \overline{m} , e quadrupolar, \overline{q} , em função da temperatura, t. Como nas primeiras etapas deste trabalho o acoplamento quadrupolar não estava sendo considerado, não havia necessidade de se usar um parâmetro de ordem quadrupolar, uma vez que este não traria nenhuma informação diferente das obtidas com o parâmetro de ordem magnético. Nesse ponto do trabalho ele se tornará importante pois através de um fator de acoplamento quadrupolar, γ , (análogo ao acoplamento η) a interação quadrupolar será comparada à interação RKKY. Os resultados obtidos serão mostrados por meio de gráficos e diagramas de transição de fase magnética.

4.1 - Interação quadrupolar: justificativa simplista.

Para se acrescentar a interação quadrupolar no Hamiltoniano obtido no Cap. 3 é preciso primeiro entender a natureza desta interação. O caminho seguido para se obter tal interação é semelhante ao usado na determinação da interação RKKY (item 3.2). Pode-se começar pelo cálculo da energia eletrostática clássica, W, para uma distribuição de cargas $\rho(x)$, sujeito a um potencial $\phi(x)$, ou seja, $W = \int \rho(x)\phi(x)d^3x$. O potencial pode ser expandido em uma série de Taylor em torno de uma origem apropriadamente escolhida, desde que este potencial varie lentamente na região onde existe $\rho(x)$. Assim, obtém-se

$$\phi(x) = \phi(0) + \vec{x} \cdot \nabla \phi(x) + \frac{1}{2} \sum_{k} \sum_{l} x_{k} x_{l} \frac{\partial \phi(0)}{\partial x_{k} \partial x_{l}} + \dots$$
 (28)

Lembrando que $\vec{E} = -\nabla \phi$, os últimos termos poderm ser reescritos como*

$$\phi(x) = \phi(0) - \vec{x} \cdot \vec{E}(0) - \frac{1}{2} \sum_{k} \sum_{l} x_k x_l \frac{\partial E(0)}{\partial x_k} + \dots$$
 (29)

Uma vez que $\nabla \cdot \vec{E} = 0^1$ para o campo externo, pode-se subtrair o fator $\frac{1}{6}r^2\nabla \cdot \vec{E}$ do último termo para finalmente obter-se

$$\phi(x) = \phi(0) - \vec{x} \cdot \vec{E}(0) - \frac{1}{6} \sum_{k} \sum_{l} (3x_{k}x_{l} - r^{2}\delta_{kl}) \frac{\partial E_{l}(0)}{\partial x_{k}} + \dots$$
 (30)

Substituindo-se o potencial acima na integral da energia potencial, * W, e usando as definições de carga total, momento de dipolo e de quadrupolo, chega-se a:

$$W = q\phi(0) - \vec{p} \cdot \vec{E}(0) - \frac{1}{6} \sum_{k} \sum_{l} Q_{kl} \frac{\partial E_{l}}{\partial x_{k}} + \dots$$
 (31)

48

^{*} É possível usar $\nabla \cdot E = 0$ pois considera-se uma distribuição de cargas pontuais e o potencial é calculado em uma posição fora destas cargas.

onde $\vec{p} = \int \vec{x} \rho(\vec{x}) d^3 x$ é a definição de momento de dipolo e $Q_{kl} = \int (3x_k x_l - r^2 \delta_{kl}) \rho(\vec{x}) d^3 x$ é a definição do momento de quadrupolo⁽³¹⁾.

É importante perceber que a interação de quadrupolo, assim como a interação RKKY, também tem uma origem eletrostática. A Eq. (31) mostra como seria uma interação entre uma distribuição de cargas e um campo externo; entretanto, para as redes cristalinas que se estuda aqui, é conveniente interpretar E não como um campo externo atuando em um sítio do cristal, mas sim um campo gerado pelas próprias cargas do cristal. Neste caso, o último termo da Eq. (31), que é o que vai gerar a interação quadrupolar desejada, deve ser reescrito como

$$W_{Q} = \sum_{i} \sum_{k} \sum_{l} Q_{lk} \nabla_{k} E_{l} , \qquad (32)$$

onde o índice i está representando um sítio da rede. Note que $G_{kl} \equiv \nabla_k E_l$ e Q_{lk} são componentes de tensores, e a soma em l acima corresponde a tomar o traço do produto desses tensores, o que torna o resultado escalar, como deve ser o potencial $\phi(x)$. Assim, a interação definida na Eq. (32) pode ser resumida na forma $W_Q = \sum_i Tr(\hat{Q}(i) \cdot \hat{G}(i))$. O gradiente do campo que gerou o tensor \hat{G} deve ser entendido como uma interação efetiva das outras cargas da rede com a a carga do sítio i, isto é, vamos considerar que $\hat{G}(i)$ seja proporcional a todos os momentos de quadrupolo dos vizinhos ao sítio i: $\hat{G}(i) = -j_q \sum_j \hat{Q}_j$. Esta é uma abordagem bem semelhante àquela feita na descrição da interação RKKY, onde se considerou uma interação efetiva entre os spins da rede. Com esta analogia, é possível escrever a

interação quadrupolar resultante, também, de forma semelhante ao Hamiltoniano de Heisenberg

$$H_{Q} = -j_{q} \sum_{i,j} Tr(\hat{Q}_{i} \cdot \hat{Q}_{j}). \tag{33}$$

Assim como foi feito no ítem 3.3, aqui também será usada a aproximação de campo médio, uma vez que a interação quadrupolar também foi tomada como uma interação efetiva. Este procedimento consiste em expressar a interação por seu valor médio mais a sua respectiva flutuação, $\hat{Q}_i = \overline{\hat{Q}} + \Delta \hat{Q}_i$, e manter apenas os termos de primeira ordem na flutuação.

$$\begin{split} \hat{Q}_{i} \cdot \hat{Q}_{j} &= \left(\overline{\hat{Q}} + \hat{Q}_{i} - \overline{\hat{Q}}\right) \cdot \left(\overline{\hat{Q}} + \hat{Q}_{j} - \overline{\hat{Q}}\right) = \left(\overline{\hat{Q}} + \Delta \hat{Q}_{i}\right) \cdot \left(\overline{\hat{Q}} + \Delta \hat{Q}_{j}\right) \\ &\cong \overline{\hat{Q}}^{2} + \overline{Q} \cdot \left(\Delta \hat{Q}_{i} \cdot \Delta \hat{Q}_{j}\right) \end{split}$$

Portanto,

$$Tr \sum_{\langle i,j \rangle} \hat{Q}_{i} \cdot \hat{Q}_{j} = Tr \sum_{\langle i,j \rangle} \left(\overline{\hat{Q}}^{2} + 2 \overline{\hat{Q}} \Delta \hat{Q}_{i} \right) =$$

$$= 12 Tr \sum_{i} \left(\overline{\hat{Q}}^{2} + 2 \overline{\hat{Q}} \Delta \hat{Q}_{i} \right) =$$

$$= 12 Tr \sum_{i} \left(2 \overline{\hat{Q}} \hat{Q}_{i} - \overline{\hat{Q}}^{2} \right)$$
(34)

onde foi considerado que cada íon está cercado de 12 vizinhos (lembre-se que a estrutura é um cubo de face centrada) e que em cada sítio há um quadrupolo médio $\overline{\hat{Q}}$.

Ainda em analogia com o capítulo 3, será definido um parâmetro de ordem quadrupolar, \overline{Q} , o equivalente de \overline{M} . No caso do quadrupolo, deve-se lembrar de seu caráter tensorial, portanto ele será escrito na forma matricial respeitando-se a propriedade de ter o traço nulo:

$$\vec{\hat{Q}} = \begin{pmatrix} -\frac{\overline{Q}}{2} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{\overline{Q}}{2} & 0 \\ 0 & 0 & \overline{Q} \end{pmatrix} \qquad \hat{Q}_{i} = \begin{pmatrix} Q_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & Q_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & Q_{zz} \end{pmatrix},$$

com
$$\hat{Q}_{xx} + \hat{Q}_{yy} + \hat{Q}_{zz} = 0$$
 e $\overline{Q} = \langle Q_{zz} \rangle$.

Pode-se definir o tensor quadrupolo do sítio *i* como uma matriz diagonal por considerar que o quadrupolo estaria "orientado" segundo seus eixos principais. Isto é análogo a dizer que a magnetização tem um eixo preferencial, que no caso, é o eixo *z*. Usando as matrizes acima, pode-se reescrever a Eq. (34) como:

$$12Tr\sum_{i}\left(2\overline{\hat{Q}}\hat{Q}_{i}-\overline{\hat{Q}}^{2}\right)=12Tr\sum_{i}\begin{bmatrix}2\left(-\frac{\overline{Q}}{2} & 0 & 0\\ 0 & -\frac{\overline{Q}}{2} & 0\\ 0 & 0 & \overline{Q}\end{bmatrix}\left(Q_{xx} & 0 & 0\\ 0 & Q_{yy} & 0\\ 0 & 0 & Q_{zz}\right)-\begin{bmatrix}\overline{Q}^{2} & 0 & 0\\ 0 & \overline{Q}^{2} & 0\\ 0 & 0 & \overline{Q}^{2}\end{bmatrix}\right]=$$

$$=36\sum_{i}\left(\overline{Q}Q_{zz}-\frac{1}{2}\overline{Q}^{2}\right)$$

$$(35)$$

onde foi usado que $Q_{xx} + Q_{yy} = -Q_{zz}$.

Usando o Teorema de Wigner-Eckart (Apêndice B), os operadores de quadrupolo que foram definidos em termos das componentes do vetor posição \vec{r} , podem ser redefinidos em termos das componentes do operador momento angular total, J. Na equação anterior, precisa-se apenas de Q_{zz} , logo,

$$Q_{zz} = \int (3z^2 - r^2) \rho d^3 r \Rightarrow \mu_q (3J_z^2 - J^2), \tag{36}$$

onde μ_q é proporcional às integrais radiais das funções de onda do íon no sítio do cristal. Essa constante é análoga à constante α definida no Apêndice B. O

desconhecimento de μ_q leva ao cálculo do parâmetro de ordem quadrupolar em unidades de μ_q .

O Hamiltoniano da interação quadrupolar será, portanto, dado por

$$H_{Q} = -36 j_{q} \sum_{i} \left[\mu_{q} \overline{Q} \left(3J_{z}^{2} - J^{2} \right) - \frac{1}{2} \overline{Q}^{2} \right]. \tag{37}$$

4.2 - Hamiltoniano total: Interação de troca e quadrupolar.

Juntando-se $H_{\mathcal{Q}}$ ao Hamiltoniano da Eq. (21), onde era considerado o campo elétrico cristalino e a interação de troca, obtém-se finalmente o Hamiltoniano total considerando as três interações descritas até agora, isto é, $H=H_{cc}+H_{ex}+H_{\mathcal{Q}}$:

$$H_{i} = \left(H_{cc} + H_{ex}\right)_{i} = \Delta \sum_{k=1}^{3} \left| \Gamma_{4k} \right\rangle \left\langle \Gamma_{4k} \right| + A + BJ_{z} + C(3J_{z}^{2} - J^{2}), \tag{38}$$

sendo $A=12j_m\overline{M}^2+18j_q\overline{Q}^2$, $B=-24g\mu_bj_m\overline{M}$ e $C=-36j_q\mu_q\overline{Q}$. Os operadores acima estão atuando no sítio i.

Mais uma vez, pode-se escrever esse Hamiltoniano na forma matricial, diagonalizá-lo e obter seus auto-estados. A matriz é mostrada a seguir, e a base continua sendo a mesma do capítulo 3, ou seja, os autovetores $|\Gamma_3\rangle$ e $|\Gamma_4\rangle$ de H_{cc} (Eq. 08).

$$\begin{vmatrix} \Gamma_{3,2} \rangle & \left| \Gamma_{4,3} \right\rangle & \left| \Gamma_{4,1} \right\rangle & \left| \Gamma_{4,2} \right\rangle & \left| \Gamma_{3,1} \right\rangle \\ H = \begin{pmatrix} A+8C & bB & 0 & 0 & 0 \\ bB & \Delta+A+28C & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \Delta+A+\frac{1}{2}B-14C & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \Delta+A-\frac{1}{2}B-14C & 0 \\ 0 & 0 & 0 & A-8C \end{pmatrix}$$

A matriz já foi escrita na forma bloco diagonal para facilitar a sua diagonalização. Os auto-estados obtidos pela diagonalização são mostrados a seguir, onde denotou-se $2\sqrt{\frac{7}{3}}$ por b.

$$E_{0} = \frac{2A + 36C + \Delta - \sqrt{(20C + \Delta)^{2} + 4(bB)^{2}}}{2} \Rightarrow \left| E_{0} \right\rangle = \frac{1}{\sqrt{1 + \left(\frac{E_{0} - A - 8C}{bB}\right)^{2}}} \left[\left| \Gamma_{3,2} \right\rangle + \frac{E_{0} - A - 8C}{bB} \left| \Gamma_{4,3} \right\rangle \right]$$

$$E_{1} = A - 8C \qquad \Rightarrow \left| E_{1} \right\rangle = \left| \Gamma_{3,1} \right\rangle$$

$$E_{2} = \Delta + A + \frac{1}{2}B - 14C \qquad \Rightarrow \left| E_{2} \right\rangle = \left| \Gamma_{4,1} \right\rangle$$

$$E_{3} = \Delta + A - \frac{1}{2}B - 14C \qquad \Rightarrow \left| E_{3} \right\rangle = \left| \Gamma_{4,2} \right\rangle$$

$$E_{4} = \frac{2A + 36C + \Delta + \sqrt{(20C + \Delta)^{2} + 4(bB)^{2}}}{2} \Rightarrow \left| E_{4} \right\rangle = \frac{1}{\sqrt{1 + \left(\frac{E_{4} - A - 8C}{bB}\right)^{2}}} \left[\left| \Gamma_{3,2} \right\rangle + \frac{E_{4} - A - 8C}{bB} \left| \Gamma_{4,3} \right\rangle \right]$$

Note que fazendo $j_q=0$, esses estados recaem naqueles obtidos na página 34.

4.3- Cálculo dos parâmetros de ordem magnética e quadrupolar.

A próxima etapa do trabalho consiste em calcular as expressões para os parâmetros de ordem de magnetização e de quadrupolo em função da temperatura. Para isto é preciso lembrar de como foi feito este cálculo no ítem 3.5, e seguir o mesmo procedimento para o quadrupolo. A magnetização média foi definida como:

$$\overline{M} = \langle M_z \rangle = \langle g \mu_B J_z \rangle = \frac{1}{Z} \sum_n \langle E_n | g \mu_B J_z | E_n \rangle e^{-\beta E_n} = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial Z}{\partial B},$$

onde $Z=\sum_n e^{-\beta E_n}$ é a função de partição e $\beta\equiv \frac{1}{t}=\frac{\Delta}{k_BT}$. Usando as energias determinadas no item anterior obtém-se os seguintes resultados para a função de partição e para a magnetização média

$$Z = e^{-\beta A} \left[e^{8\beta C} + 2e^{-\beta(1-14C)} \cosh(\frac{\beta B}{2}) + 2e^{-\frac{\beta}{2}(36C+1)} \cosh(\frac{\beta \alpha}{2}) \right], \quad (39)$$

$$\overline{m} = \frac{\frac{-4b^2B}{\alpha}e^{-\frac{\beta}{2}(36C+1)}senh\left(\frac{\beta\alpha}{2}\right) - e^{-\beta(1-14C)}senh\left(\frac{\beta B}{2}\right)}{e^{8\beta C} + 2e^{-\frac{\beta}{2}(36C+1)}\cosh\left(\frac{\beta\alpha}{2}\right) + 2e^{-\beta(1-14C)}\cosh\left(\frac{\beta B}{2}\right)},$$
(40)

onde $\alpha = \sqrt{(20C+1)^2 + 4(bB)^2}$, e os parâmetros A, B e C foram redefinidos como: $C \equiv C/\Delta$, $B \equiv B/\Delta$ e $A \equiv A/\Delta$. Isso foi feito para que tanto as auto-energias como a temperatura fiquem expressas em unidades de Δ , separação entre o dubleto e o tripleto de H_{CC} . Fazendo $j_q = 0$ retorna-se a Eq. (24).

De maneira equivalente será definido o parâmetro de ordem quadrupolar médio:

$$\overline{q} = \frac{\overline{Q}}{\mu_q} = \left\langle \frac{\overline{Q}_{zz}}{\mu_q} \right\rangle = \frac{1}{Z} \sum_n \left\langle E_n \middle| 3J_z^2 - J^2 \middle| E_n \right\rangle e^{-\beta E_n} = -\frac{1}{\beta Z} \frac{\partial Z}{\partial C}, \tag{41}$$

sendo Z a função de partição já calculada na Eq. (39). Usando as energias obtidas na página 53 chega-se a:

$$\overline{q} = \frac{-8e^{8\beta C} - 28e^{-\beta(1-14C)}\cosh(\frac{\beta B}{2}) + e^{-\frac{\beta}{2}(36C+1)} \left[36\cosh(\frac{\beta \alpha}{2}) - 20(\frac{1}{\alpha})(20C+1)senh(\frac{\beta \alpha}{2}) \right]}{e^{8\beta C} + 2e^{-\frac{\beta}{2}(36C+1)}\cosh(\frac{\beta \alpha}{2}) + 2e^{-\beta(1-14C)}\cosh(\frac{\beta B}{2})}$$
(42)

Note que as equações obtidas além de serem transcendentais, ainda são funções de duas variáveis, pois $\overline{m}=f(\overline{m},\overline{q})$ e $\overline{q}=g(\overline{m},\overline{q})$, o que torna a busca por soluções analíticas praticamente impossível, a não ser em alguns casos particulares em temperaturas baixas. Como as variáveis B e C presentes nas equações (40) e (42) dependem de \overline{m} e \overline{q} , um cálculo autoconsistente é necessário, o que é feito automaticamente pelo programa Maple.

4.4 - Energia livre

Uma vez obtida uma solução numérica das Eqs. (40) e (42), é preciso saber se ela é estável, instável ou metaestável. Isso é decidido analisando-se a energia livre dada por $f(\overline{m}, \overline{q}, t) = -\frac{1}{\beta} \Big(\ln Z(\overline{m}, \overline{q}, t) - \ln Z(0, 0, t) \Big)$, que resulta na equação:

$$f(\overline{m},t) = -\frac{1}{\beta} \ln \left[\frac{e^{8\beta C} + 2e^{-\beta(1-14C)} \cosh(\frac{\beta B}{2}) + 2e^{-\frac{\beta}{2}(36C+1)} \cosh(\frac{\beta \alpha}{2})}{(2+3e^{-\beta})e^{\beta A}} \right]$$
(46)

Uma observação importante nesse ponto é que a função $A(\overline{m}, \overline{q})$ não aparece nas equações para \overline{m} e \overline{q} uma vez que representa um termo comum a todos os autovalores E_n . No entanto, como se vê essa função é relevante no estudo da energia livre.

Normalmente, quando se ouve falar de campo médio logo associasse-se a idéia de uma energia livre expandida em potências do parâmetro de ordem. Esse é o tratamento de Landau. Aqui no entanto usa-se uma expressão exata para a energia livre, claro, exata no contexto da aproximação de campo médio.

A próxima seção apresenta os principais resultados deste trabalho.

4.5 - Resultados encontrados

O programa Maple utilizado no Cap. 3 (Apêndice C) foi generalizado pela inclusão da interação quadrupolar. O objetivo do programa continua sendo o mesmo, buscar a temperatura crítica e a ordem de transições em compostos de praseodímeo dependendo dos valores dos acoplamentos magnéticos e quadrupolares. Toda a análise feita no capítulo 3 sobre como obter a temperatura crítica e caracterizar as transições de fase será usada aqui.

Primeiramente deseja-se caracterizar o tipo de estado fundamental em função dos acoplamentos η e γ . Para isso, fixao-se a temperatura em $t=10^{-8}$, ou $T=10^{-8}\Delta$, que é o menor valor aceito pelo Maple, e estudou-se os valores de E_n para cada par η - γ . Como $E_4 > E_0$ e $E_3 > E_2$, os únicos candidatos a estado fundamental são E_0 , E_1 e E_2 .

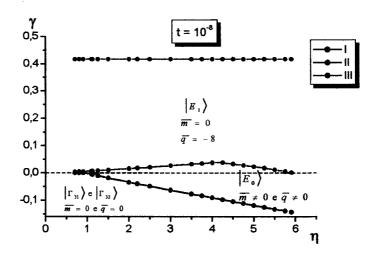


Figura 16 - Diagrama de estados fundamentais no plano η - γ . Os pontos são soluções estáveis das Eqs. (40) e (42) para uma temperatura de $10^8 \Delta$. O tipo de estado fundamental e os correspondentes parâmetros de ordem são indicados em cada região do diagrama.

A figura 16 ilustra os resultados no plano η - γ . Os pontos correspondem à soluções estáveis das equações (40) e (42). Abaixo da linha I, a única solução é a trivial $\overline{m}_0=0$ e $\overline{q}_0=0$, com $|E_0\rangle$ se transformando em $|\Gamma_{32}\rangle$ e $|E_1\rangle$, que é $|\Gamma_{31}\rangle$, degenerando-se com $|E_0\rangle$ e assim formando o dubleto não magnético $|\Gamma_3\rangle$ (que também não tem quadrupolo médio). Acima dessa linha o estado fundamental passa a ser $|E_0\rangle$ e tem-se então $\overline{m}_0\neq 0$ e $\overline{q}_0\neq 0$, dados por

$$\overline{m}_o = \left\langle E_0 \middle| J_z \middle| E_0 \right\rangle = \frac{b}{n - 10\gamma} \sqrt{(\eta - 10\gamma)^2 - (1 - 18\gamma)^2} \tag{43}$$

$$\overline{q}_0 = \left\langle E_0 \middle| 3J_z^2 - J^2 \middle| E_0 \right\rangle = \frac{18\eta - 10}{\eta - 10\gamma},$$
 (44)

onde y é o acoplamento quadrupolar adimensional definido por

$$\gamma = \frac{720j_q \mu_q^2}{\Delta} \,. \tag{45}$$

e η , o acoplamento magnético adimensional, continua sendo dado pela Eq. (26),

$$\eta = 48b^2 (g\mu_B)^2 \int_{\Delta}^{j_m} \Delta.$$

A linha I corresponde ao menor valor de γ , para um dado η , em que E_{θ} deixa de ser degenerado com E_{I} . Esse valor mínimo, γ_{mim} , é obtido da condição $E_{\theta}=E_{I}$ e é solução da equação

$$16\gamma (18\eta - 10)[8\gamma - 32 \cdot 4\gamma^2 \eta - \eta] = 5\eta^2 [\eta^2 + 224\gamma^2 - 20\gamma\eta + 36\gamma - 1]$$

Entre as linhas II e III o estado $\left|E_1\right> = \left|\Gamma_{31}\right>$ é o fundamental e então $\overline{m}_o = \left\langle E_1 \middle| J_z \middle| E_1 \right\rangle = 0$ e $\overline{q}_0 = \left\langle E_1 \middle| 3J_z^2 - J^2 \middle| E_1 \right\rangle = -8$. Nessa região, como $\overline{m} = 0$, $\left|E_2\right>$ é degenerado com $\left|E_3\right>$. Não foi possível obter uma curva analítica para descever os pontos da linha II, a linha tracejada sobre esses pontos é apenas para visualização. A linha II nunca cruza a abscissa mesmo para valores grandes de η , consistente com a solução já conhecida da Ref. 18. Ou seja, E_0 é sempre o estado fundamental para $\gamma = 0$.

Na linha III $|E_1\rangle$ se degenera com $|E_2\rangle$ que continua degenerado com $|E_3\rangle$ já que ainda tem-se $\overline{m}=0$. A linha III corresponde ao maior valor de gama, para um

dado η , em que $|E_1\rangle$ ainda não é degenerado com $|E_2\rangle$. Esse valor máximo, γ_{max} , é obtido da condição $E_2=E_1$, com $\overline{m}=0$ e $\overline{q}=-8$, resultando em $\gamma_{max}=0,416666$. Acima desse valor não se encontra nenhuma solução além da trivial $\overline{m}=0$ e $\overline{q}=0$. Assim, $|E_2\rangle$ nunca é estado fundamental sozinho.

O próximo passo sem dúvida seria mapear no plano η - γ as regiões onde as transições são de primeira ou segunda ordem, para \overline{m} ou \overline{q} . Isso, no entanto, é uma tarefa árdua em vista da complexidade das equações para $\overline{m}(t)$ e $\overline{q}(t)$ e ainda tendo em vista que é necessário estudar a estabilidade das soluções usando a energia livre. A isso soma-se o fato de apenas olhando para a magnetização e para o quadrupolo fica dificil em muitas situações decidir se de fato uma dada transição é de segunda ordem ou de primeira ordem com pequena queda dos parâmetros de ordem em t_c . Essa análise pode ser complementada estudando-se em detalhe a curvatura da energia livre na origem, $\overline{m} = \overline{q} = 0$. O fato de existirem dois parâmetros de ordem complica substancialmente essa análise, como deixa claro a Ref.(32), e por isso um estudo mais profundo nessa direção será deixado para o futuro.

Mesmo assim, procurou-se delinear as regiões onde existem transições simultâneas para \overline{m} e \overline{q} , e a figura 17 mostra no plano η - γ a linha denominada tricrítica, separando as transições de primeira ordem, região I, das de segunda ordem, região II. É importante ressaltar que o ponto tricrítico determinado na Fig. 13, Cap. 3, com $\eta = 2.2$ e $\gamma = 0$ é reproduzido aqui. Um efeito não observado aqui é a inversão da ordem das transições em relação ao ponto tricrítico. Tal resultado já foi encontrado por Líbero e Cox⁽²¹⁾ mas usando compostos de terras raras em simetria

hexagonal. Entretanto o diagrama mostra que com a inclusão do quadrupolo passam a existir mais transições de primeira ordem na região de γ positivos do que era observado na Fig 13. As transições de segunda ordem passam a acontecer com mais frequência na região de γ negativo.

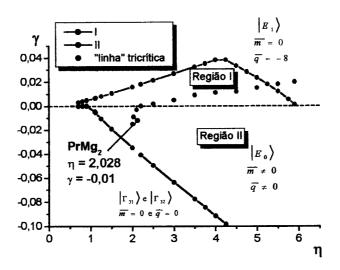


Figura 17 - Acoplamento quadrupolar γ versus acoplamento magnético η . Os pontos verdes são pontos tricríticos separando a região de transições de primeira ordem, I, e transições de segunda ordem, II. Note que o o ponto tricrítico com $\eta=2,2$ e $\gamma=0$ Já mostrado na Fig. 13 é reproduzido aqui. Neste diagrama aparecem os valores de acoplamentos necessários para reproduzir a transição do $PrMg_2$.

Como resultado final, e um dos mais importantes deste trabalho, é mostrar que para o $PrMg_2$ a inclusão da interação quadrupolar transforma a transição de primeira ordem prevista por campo médio com $\gamma=0$ (ver Fig. 15, cap. 3) em uma transição de segunda ordem como observada experimentalmente⁽²⁴⁾. Na figura 18 pode-se comparar os resultados experimentais, círculos pretos, com um ajuste utilizando $\eta=2.028$ e $\gamma=-0.01$. Esses valores foram encontrados de forma a reproduzir a temperatura crítica, 10k, e a magnetização de saturação, $2.055/\mu_B$. Para não envolver

um terceiro parâmetro, o fator de Lande g, normalizou-se a magnetização pelo valor de saturação. O maior desvio, para $T \cong 7 \ k$, é da ordem de 10%, que pode ser considerado bom em se tratando de uma simples teoria de campo médio.

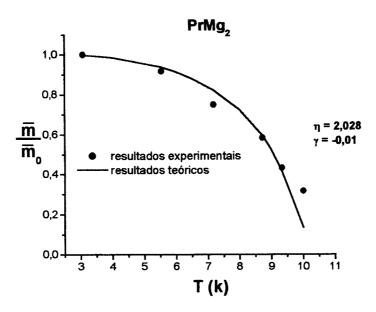


Figura 18 - Magnetização normalizada pela magnetização de saturação em função da temperatura absoluta para o PrMg₂. Os pontos pretos são resultados experimentais encontrados na literatura⁽²⁴⁾ e a linha vermelha mostra os resultados obtidos neste trabalho com a inclusão da interação quadrupolar. O ajuste é bem melhor que o obtido na Fig. 15 onde não se considerou o quadrupolo.

É necessário comentar, então, o significado do sinal do acoplamento quadrupolar γ. Quando positivo está se considerando que o sistema esteja configurado de maneira a ser um sistema "ferroquadrupolar". Pensando em termos de uma interação magnética, que é mais simples e serve como analogia, é o caso de todos os momentos estarem "alinhados" (com uma mesma fase) numa mesma direção e sentido. O acoplamento quadrupolar negativo então, representa a configuração antiferroquadrupolar. Uma maneira de visualizar esta configuração é mostrada na figura

19, onde os íons centrais tem um quadruopolo negativo enquanto os íons dos vértices tem quadrupolo positivo.

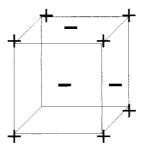


Figura 19 - Possível configuração do cristal cúbico de face centrada como um arranjo anti-ferroquadrupolar. O ordenamento quadrupolar se alterna entre os íons centrais e os íons dos vértices do cubo.

Vale lembrar que o quadrupolo é um tensor, o que dificulta esta visualização.

O que muda em cada íon da rede é a maneira de se definir o quadrupolo, ou seja,

$$\overline{\hat{Q}} = \begin{pmatrix} -\frac{\overline{Q}}{2} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{\overline{Q}}{2} & 0 \\ 0 & 0 & \overline{Q} \end{pmatrix}, \text{ para os sinais positivos e } \overline{\hat{Q}} = \begin{pmatrix} \overline{Q} & 0 & 0 \\ 0 & \overline{Q} & 0 \\ 0 & 0 & -\overline{Q} \end{pmatrix} \text{ para os sinais}$$

negativos. Considerar esta configuração muda a contagem no número de vizinhos feita na Eq (34). Para a estrutura cúbica fec ferroquadrupolar, sabe-se que os 12 vizinhos próximos de cada sítio tem quadrupolo médio positivo. Já no arranjo antiferroquadrupolo tem-se quatro vizinhos de sinal contrário e oito de mesmo sinal. Com esta consideração, porém, não se alteram a Eq. (36) e nem o Hamiltoniano da Eq. (37), apenas a relação em γ e j_q é que se altera para $\gamma = \frac{240 j_q \mu_q^2}{\Delta}$. Com isso fica claro que as mesmas equações anteriores são válidas quer se tenha γ positivo ou negativo.

Resultados de ajustes de transições de fase de terras raras com a interação quadrupolar são encontrados em três principais artigos. O primeiro, Sivardiére (34) mostra um cálculo minucioso mas para estados Γ_3 - Γ_3 não podendo ser comparado diretamente aos resultados desta dissertação. O segundo, Loid (25), é um artigo experimental que serviu de subsídio para construção das figuras 15 e 18; não mostra detalhes da álgebra, apenas citando que a interação quadrupolar resolve o problema. Ele não faz nenhuma análise da estabilidade das soluções, deixando dúvida se foram usadas apenas soluções estáveis no ajuste dos pontos experimentais. O último, Ranke (21) usa a mesma simetria desta dissertação, Γ_3 - Γ_4 , porém usa uma aproximação injustificada e desnecessária, em que os elementos de matriz $\left\langle \Gamma_{4k} \middle| 3J_z^2 - J^2 \middle| \Gamma_{4k} \right\rangle$ são nulos quando na verdade eles valem -14 para k=1,2 e 28 para k=3. Além disso, a expressão para \overline{q} lá obtida não satisfaz limites conhecidos, por exemplo, ao se desligar as interações magnética e quadrupolar (fazer $\eta=0$ e $\gamma=0$) deve-se anular o valor médio de \overline{q} .

Pode-se, então, concluir que este trabalho atingiu os seus objetivos ao explicar a transição de segunda ordem do PrMg₂ com a inclusão da interação quadrupolar. Acredita-se que a análise feita ao longo deste trabalho, embora ainda incompleta, deixa bem subsidiada qualquer abordagem futura mais detalhada.

4.6 - Propostas para trabalhos futuros

Existem alguns pontos que devem ser analisados com mais atenção para se ter uma teoria mais fechada deste trabalho. São eles:

⇒Devido à dificuldade de se encontrar as soluções próximo da temperatura crítica e também à dificuldade em caracterizar a ordem das transições, é necessário a escolha de um critério melhor que simplesmente olhar se a magnetização vai a zero na temperatura crítica. Uma idéia é expandir as equações dos parâmetros de ordem perto de zero e olhar os coeficentes desta expansão. Estes coeficientes estão relacionados com a curvatura da energia livre na temperatura crítica. Quando se tem apenas um parâmetro de ordem, como é o caso do Cap. 3, esta análise e simples e reproduz os resultados apresentados lá. Entretanto, no caso de dois parâmetros de ordem, como no Cap. 4, esta análise se torna mais delicada e trabalhosa. Um estudo preliminar pode ser feito seguindo o livro Tolédano e Tolédano⁽³²⁾.

⇒ Neste trabalho foi usadoa sempre a teoria de campo médio para se escrever os Hamiltonianos de interação tanto RKKY como quadrupolar. Para melhorar os resultados seria o caso de se tentar uma teoria mais realista. Aqui a técnica de monte carlo seria uma boa escolha, mas em análises prévias mostrou-se muito complicada para estas simetrias. Contudo, vale a pena um melhor estudo a respeito deste ponto ⇒O objetivo do trabalho só foi atingido ao se colocar uma interação antiferroquadrupolar. Isto é perfeitamente aceitavél no contexto deste trabalho, mas mereceria um estudo mais detalhado para entender sua natureza e porque esta orientação é tão relevante.

Apêndice A

Cálculo dos termos do potencial gerado pelo Campo Elétrico Cristalino para uma rede tipo FCC

Este cálculo foi feito seguindo-se a referência (8), porém sem o uso de manipulações algébricas diretas. O procedimento seguido aqui leva em conta a simetria da estrutura de uma rede FCC e usa o Maple como ferramenta auxiliar no cálculo das constantes numéricas que aparecem na equação. O caminho seguido por Hutchings em sua época era o melhor por não se dispor de máquinas que facilitavam o cálculo de derivadas de até sexta ordem, que eram inviáveis para o cálculo manual. Entretanto, hoje em dia pode-se simplificar o problema com o uso de programas de manipulação simbólica.

A estrutura da rede fcc consiste de um cubo simples mais um octaedro inscrito. A notação mais conhecida para a soma das duas estruturas é o "sixfold" adicionado ao "eightfold coordination".

A forma do potencial obtido simplesmente com argumentos de simetria é:

$$V(x,y,z) = C_1(x^4 + y^4 + z^4) + C_2(x^2y^2 + x^2z^2 + y^2z^2) + C_3(x^6 + y^6 + z^6) + C_4(x^2y^4 + x^2z^4 + x^4y^2 + x^4z^2 + y^2z^4 + y^4z^2) + C_5(x^2y^2z^2)$$

Onde os C_i 's são constantes. Termos do tipo $(x^2 + y^2 + z^2)$ não aparecem pois é necessário que $\nabla^2 V = 0$.

Note que a expressão acima nada mais é que uma expansão do potencial em uma série de Taylor. Assim as constantes numéricas C₁, C₂, C₃, C₄ e C₅ serão calculadas como sendo os coeficientes de Taylor. Abaixo é mostrada a rotina escrita para o programa Maple V que permite o cálculo destas constantes.

#Cálculo feito para o octaedro:

#Expansão em série do potencial V(x,y,z) = Vx + Vy + Vz

#parâmetro de rede: a = 1

> restart:

#Definição da função potencial exata.

$$> Vx := (x,y,z) -> 1/sqrt(x^{**}2+y^{**}2+z^{**}2+1-2^{*}x) + \\ 1/sqrt(x^{**}2+y^{**}2+z^{**}2+1+2^{*}x);$$

$$> Vy := (x,y,z) -> 1/sqrt(x^{**}2+y^{**}2+z^{**}2+1-2^{*}y) + \\ 1/sqrt(x^{**}2+y^{**}2+z^{**}2+1+2^{*}y);$$

$$> Vz := (x,y,z) -> 1/sqrt(x^{**}2+y^{**}2+z^{**}2+1-2^{*}z) + \\ 1/sqrt(x^{**}2+y^{**}2+z^{**}2+1+2^{*}z);$$

$$> f := Vx + Vy + Vz;$$

Cálculo das constantes:

> c1 := D[1](D[1](D[1](D[1](f))))/24:

> c2 := D[1](D[1](D[2](D[2](f))))/4:

> c3 := D[1](D[1](D[1](D[1](D[1](D[1](f)))))/720:

> c4:= D[1](D[1](D[1](D[1](D[2](D[2](f)))))/48:

> c5 := D[1](D[1](D[2](D[2](D[3](D[3](f)))))/8:

Para obter a mesma expressão do artigo do Hutchings é preciso fazer as seguintes substituições:

$$2(x^2y^2 + x^2z^2 + y^2z^2) = r^4 - (x^4 + y^4 + z^4)$$
 e

 $6(x^2y^2z^2) = r^6 - (x^6 + y^6 + z^6) - 3(x^2y^4 + x^2z^4 + x^4y^2 + x^4z^2 + y^2z^4 + y^2z^4)$ Com isso chega-se à expressão:

$$V(x,y,z) = \frac{q}{a} \left\{ 6 + \frac{35}{4} \left(x^4 + y^4 + z^4 + \frac{3}{5} r^4 \right) - \frac{21}{2} \left[x^6 + y^6 + z^6 + \frac{15}{4} \left(x^2 y^4 + x^2 z^4 + x^4 y^2 + x^4 z^2 + y^4 z^2 + y^4 z^2 \right) - \frac{15}{4} r^6 \right] \right\}$$

Agora será mostrado o cálculo feito para a simetria cúbica. A rotina usada é mostrada a seguir.

Definição da função potencial exata.

> V1 :=
$$(x,y,z)$$
 -> 1./sqrt($(1-x)^2 + (1-y)^2 + (1-z)^2$) + 1./sqrt($(-1-x)^2 + (1-y)^2 + (1-z)^2$):

> V2 :=
$$(x,y,z)$$
 -> 1./sqrt($(1-x)^2 + (-1-y)^2 + (1-z)^2 + 1$./sqrt($(1-x)^2 + (1-z)^2 + (1-z$

> V3 :=
$$(x,y,z)$$
 -> 1./sqrt($(1-x)^2 + (-1-y)^2 + (-1-z)^2 + 1$./sqrt($(-1-x)^2 + (-1-y)^2 + (-1-z)^2 = (1-y)^2 + (-1-z)^2 = (1-y)^2 =$

> V4 :=
$$(x,y,z)$$
 -> 1./sqrt($(-1-x)^2 + (-1-y)^2 + (1-z)^2 + 1$./sqrt($(-1-x)^2 + (-1-y)^2 + (-1-z)^2$):

$$> f := V1 + V2 + V3 + V4$$
:

Cálculo das constantes numéricas como coeficientes de Taylor.

$$> c1 := D[1](D[1](D[1](D[1](f)))/24:$$

$$> c2 := D[1](D[1](D[2](D[2](f)))/4:$$

> c3 := D[1](D[1](D[1](D[1](D[1](D[1](f)))))/720:

> c4:= D[1](D[1](D[1](D[1](D[2](D[2](f)))))/48:

> c5 := D[1](D[1](D[2](D[2](D[3](D[3](f)))))/8:

Usando as substituições já descritas na primeira parte do programa, chega-se

a:

$$V(x,y,z) = \left(\frac{-70q}{9d^5}\right) \left[(x^4 + y^4 + z^4) - \frac{3}{5}r^4 \right] + \left(\frac{-224q}{9d^7}\right) \left[(x^6 + y^6 + z^6) - \frac{15}{14}r^6 + (x^2y^4 + x^2z^4 + y^2x^4 + y^2z^4 + z^2x^4 + z^2y^4) \right]$$

onde $d = \sqrt[3]{a}$, que é o parâmetro de rede.

Outra maneira de se obter esse resultado usando o programa Maple é usar diretamente a função "mtaylor" que já calcula a expansão em taylor de uma função dada. Neste caso também é importante lembrar de fazer as substituições mostradas anteriormente para se obter a mesma equação final mostrada acima.

Somando-se o potencial obtido para o cubo e o potencial obtido para o octaedro obtém-se o potencial mostrado na Eq. (4).

Apêndice B

O teorema de Wigner-Eckart

Para entender este teorema é preciso primeiro conhecer o que é um operador vetor. Por definição, um observável V será um vetor se suas componentes V_x , V_y e V_z satisfizerem as seguintes relações de comutação:

$$\begin{bmatrix} J_x, V_x \end{bmatrix} = 0
\begin{bmatrix} J_x, V_y \end{bmatrix} = i\hbar V_z
\begin{bmatrix} J_x, V_z \end{bmatrix} = -i\hbar V_y$$
(1)

e mais as outras obtidas pelas permutações cíclicas dos índices x, y e z.

Alguns exemplos de operadores vetores são: o próprio operador momento angular total J, o operador momento angular orbital L, o operador posição R, e o operador momento linear P. Entretanto operadores do tipo L^2 ou $L \cdot S$ não são operadores vetoriais. Estas definições são encontradas na Ref. (33)

O objetivo aqui é mostrar como é possível passar da base do operador posição R para a base do operador J. Esta tarefa será mais fácil como o uso dos operadores J_{\pm} e R_{\pm} definidos por $J_{\pm} = J_x \pm i J_y$ e $R_{\pm} = X \pm i Y$. Isto é necessário para se conseguir as relações de comutação da Eq. (1). Usando as estas relações de comutação é fácil ver que:

$$[J_x, R_{\pm}] = \mp \hbar Z \quad [J_y, R_{\pm}] = -i\hbar Z \quad [J_z, R_{\pm}] = \pm \hbar R_{\pm}$$
 (2)

e a partir destas pode-se obter as desejadas relações de comutação entre J_{\pm} e R_{\pm} :

$$\begin{bmatrix} J_+, R_+ \end{bmatrix} = 0; \quad \begin{bmatrix} J_+, R_- \end{bmatrix} = 2\hbar Z; \quad \begin{bmatrix} J_-, R_+ \end{bmatrix} = -2\hbar Z; \quad \begin{bmatrix} J_-, R_- \end{bmatrix} = 0.$$

Considere, agora, um elemento de matriz de R na sua base padrão. Como R é um operador hermitiano, vão existir vários elementos de matriz nulos. Primeiramente os elementos de matriz $\langle j,m|Z|j',m'\rangle$ serão nulos se $m\neq m'$. Esta conclusão é baseado no fato de Z comutar com J_z (Eq. 1). Para os elementos de matriz do tipo $\langle j,m|R_\pm|j',m'\rangle$, pode-se mostrar que só serão diferentes de zero se $m-m'\neq \pm 1$. Abrindo-se o comutador de J_z com R_\pm tem-se $J_zR_\pm=R_\pm J_z\pm\hbar R_\pm$. Aplicando-se o ket $|j',m'\rangle$ nos dois lados desta equação,

$$J_{z}(R_{\pm}|j',m'\rangle) = R_{\pm}(J_{z}|j',m'\rangle) \pm \hbar(R_{\pm}|j',m'\rangle) = m'\hbar(R_{\pm}|j',m'\rangle) \pm \hbar(R_{\pm}|j',m'\rangle)$$

$$J_{z}(R_{\pm}|j',m'\rangle) = (m'\pm 1)\hbar(R_{\pm}|j',m'\rangle)$$
(3)

Ou seja, $R_{\pm}|j',m'\rangle$ é um autovetor de J_z com autovalor $(m\pm 1)\hbar$ Como dois autovetores de um operador hermitiano (J_z) associados a diferentes autovalores são ortogonais, segue que $\langle j,m|R_{\pm}|j',m'\rangle=0$ se $m-m'\neq\pm 1$. Então os elementos de matriz de R seguem as seguintes regras para não serem nulos:

$$Z \implies \Delta m = m - m' = 0$$
 e $R_{\pm} \implies \Delta m = m - m' = \pm 1$.

Por estes resultados vê-se que os elementos de matriz com Z serão nulos fora da diagonal principal, enquanto que aqueles associados com R_{\pm} se anulam na diagonal principal.

O próximo passo é buscar uma relação de proporcionalidade entre os elementos de matriz com os operadores R e J dentro do subespaço $\varepsilon(j,m)$. usando o

fato de o elemento de matriz formado entre o bra $\langle j,m+2|$ e o ket $|j,m\rangle$ do comutador $[J_+R_+]=0$, pode-se escrever

$$\langle j, m+2 | J_{+}R_{+} | j, m \rangle = \langle j, m+2 | R_{+}J_{+} | j, m \rangle.$$
 (4)

Incluindo-se a relação de completeza $\sum_{j',m'} |j',m'\rangle\langle j',m'|$ nos dois lados da equação acima (note que o somatório será desnecessário pois, devido as regras obtidas acima, só sobreviverão os termos com m=m' e j=j')

$$\langle j, m+2 | J_{+} | j, m+1 \rangle \langle j, m+1 | R_{+} | j, m \rangle = \langle j, m+2 | R_{+} | j, m+1 \rangle \langle j, m+1 | J_{+} | j, m \rangle$$
, (5) isto pode ser rescrito como:

$$\frac{\left\langle j,m+1\middle|R_{+}\middle|j,m\right\rangle}{\left\langle j,m+1\middle|J_{+}\middle|j,m\right\rangle} = \frac{\left\langle j,m+2\middle|R_{+}\middle|j,m+1\right\rangle}{\left\langle j,m+2\middle|J_{+}\middle|j,m+1\right\rangle}.$$
 (6)

Note que esta igualdade é satisfeita para qualquer valor de m (desde que respeitando a condição de existência do elemento de matriz). Isso significa que essa razão não depende de m, podendo então ser chamada de $\alpha(j)$. Assim obtém-se:

$$\langle j, m+1|R_+|j, m\rangle = \alpha(j)\langle j, m+1|J_+|j, m\rangle.$$
 (7)

Este resultado mostra que os elementos de matriz de R_+ dentro do subespaço $\varepsilon(j,m)$ são proporcionais aos elementos de J_+ e $\alpha(j)$ é a constante de proporcionalidade. Resultados análogos podem ser obtidos para as outras componentes destes operadores (R_- com J_- e Z com J_z). Enfim, este teorema é útil ao mostrar a proporcionalidade entre os elementos de matriz de dois operadores vetoriais.

Apêndice C

Programa feito no Maple 5 para o cálculo da temperatura crítica e da ordem das transições de fase dos compostos cúbicos à base de praseodímeo

Este apêndice traz os códigos dos programa feitos no Maple V(release 5) usados na determinação da temperatura crítica da transição de fase para diferentes valores de acoplamentos magnético e quadruupolar. Na primeira parte desse texto são consideradas as equações realativas ao capítulo 3, onde considerou-se apenas a interação RKKY junto ao campo elétrico cristalino. Como esse programa é posssível reproduzir os resultados do capítulo 3. Na segunda parte são consideradas as equações obtidas no capítulo 4 levando-se em conta também a interção quadrupolar. Com este programa pode-se reproduzir os resultados do capítulo respectivo.

C.1 - Apenas com a interção RKKY

Este programa serve para determinar tanto a temperatura crítica como a ordem da transição de fase de compostos de praseodímeo em simetria cúbica, considerando-se o campo elétrico cristalino e a interação RKKY. O primeiro passo é definir os parâmetos do Hamiltoniano da Eq. (23) em função do acoplamento admensional magnético, η .

```
> restart;
> B := m -> -0.5*eta*m/b^2:
> C := m -> sqrt(1.+(2*b*B(m))**2):
> b:=2*sqrt(7./3.):
> A := m -> eta*m**2/(4.*b^2):

# Definindo a magnetização média e a energia livre
> num := m -> -4.*b**2*B(m)/C(m) * exp(beta/2.) * sinh(beta*C(m)/2) - sinh(beta*B(m)/2.):
> den := m -> exp(beta) + 2 * exp(beta/2)*cosh(beta*C(m)/2) + 2*cosh(beta*B(m)/2):
> fun := m -> num(m)/den(m):
> free := m-> -t*ln( exp(-beta*A(m)) *den(m)/(3.+2*exp(beta)) ):
#Teste de soluções para temperatura crítica:
```

É neste item que se escolhe o valor da temperatura e do acoplamento magnético.

```
> t:= 0.4: beta:=1./t:

> eta:=2.5:

> ms1 := fsolve(m-fun(m)=0,m=0.01 .. 3.);

> free(ms1);
```

Agora basta ir variando a temperatura, monitorando o valor da magnetização e da energia livre. Se for o caso é possível criar um "loop" para gerar uma tabela de pontos para a construção de gráficos de *mxt*.

C.2 - Considerando a interação RKKY e a interação Quadrupolar

Este programa serve para determinar tanto a temperatura crítica como a ordem da transição de fase de compostos de praseodímeo em simetria cúbica, considerando-se o campo elétrico cristalino, a interação RKKY e a intaração quadrupolar.

O primeiro passo é definir os parâmetos do Hamiltoniano da Eq. (37) em função dos acoplamentos admensionais, magnético, η , e quadrupolar, γ .

```
> restart: Digits:=50: eta:=6: gama:=0.1 t:= 0,00000001
```

#Definindo as constantes do hamiltoniano (em unidades da separação de energia):

```
> beta:= 1./t: b:= 2*sqrt(7./3.):

> A:=(m,q) -> ((eta*m^2)/(4*b^2) + (gamma*q^2)/40):

> B:=(m) -> -((eta*m)/(2*b^2)):

> C:=(q) -> -(gamma*q/20):

> d:=(m,q) -> (sqrt(4*b^2*B(m)^2 + (20*C(q)+1)^2)):

# Função de Partição (a menos da exponencial de beta * A):

> Z:=(m,q)->(exp(8*beta*C(q))+2*exp(-beta*(1-14*C(q)))*

cosh(beta*B(m)/2) + 2*exp(-beta*(36*C(q)+1)/2)*cosh(beta*d(m,q)/2)):

#Magnetização

> num:=(m,q)->(-4*b^2*B(m)/d(m,q)*exp(-beta*(36*C(q)+1)/2)

* sinh(beta*d(m,q)/2) - exp(-beta*(1-14*C(q)))* sinh(beta*B(m)/2)):

> mag:=(m,q) -> (num(m,q)/Z(m,q)):
```

#Quadrupolo

Este ítem é importante por duas razões, saber a ordem de magnetude dos parâmetros de ordem e verificar que o cálcuo com temperaturas baixas está coerente.

Ordenamento dos níveis para quando $|E_0\rangle$ for estado fundamental

```
> E0 : = (2*A(m0,q0) + 36*C(q0) + 1 - d(m0,q0))/2;

> E1: = A(m0,q0) - 8*C(q0);

> E2: = A(m0,q0) + 1 + B(m0)/2 - 14*C(q0);

> E3: = A(m0,q0) + 1 - B(m0)/2 - 14*C(q0);

> E4: = (2*A(m0,q0) + 36*C(q0) + 1 + d(m0,q0))/2;

#Resolvendo as equações de magnetização e do quadrupolo:

> eqnset:= {m-mag(m,q)=0., q-qdp(m,q)=0.}: varset: = {m,q}:

> SolutionSet:= fsolve(eqnset, varset, {m=0...3.5, q=0...21});

> assing (SolutionSet): temp:= t; mag:= m; quad:= q; Free:=F(m,q);
```

Pode-se criar um "loop" aqui para fazer como o programa gere uma tabela de pontos para se construir gráicos de mxt ou qxt.

Normalizando pelo valor a t = 0 (válido para quando $\left|E_{\rm 0}\right>$ for estado fundamental)

>mag:=
$$m/M[0]$$
 (eta,gamma); quad:= $q/Q[0]$ (eta, gamma);

Ordenamento geral dos níveis

Este ítem é importante para determinar o novo ordenamento dos níveis para fazer uma busca mais precisa no diagrama η - γ .

Referências Bibliográficas

- (1) Wallace, W.E; Rare Earth Intermetallics, Academic Press New York and London (1973)
- (2) Nesbitt, E.A.; Wernick, J.H.; Corenzwit, E.; J. Appl. Phys. 30, 365-367 (1959)
- (3) Hubbard, W.M.; Adams, E.; Gilfrich, J.V.; J. Appl. Phys. 31S, 368-369 (1960)
- (4) Nassau, K.; Cherry, L.V.; Wallace, W.E.; J. Phys. Chem. Solids 16, 131-137 (1960)
- (5) Pecharshy, V.K.; Gschneidner, Jr. K.A.; Phys Rev Lett. 78, 4494 (1997)
- (6) Gschneidner, Jr. K.A; Pecharshy, V.K; Rare Earth: Scienci, technology and applications III, editado por R.c. Bautista, C. O. Bounds, T. V. Ellis e B.T. Kilbourn, Warrndale, P.A. p. 209 (1997)
- (7) Van vleck, J.H.; The theory of electric and magnetic susceptibilities, Oxford Univ. Press London and New York (1932)
- (8) Hutchings, M. T., Sol. St. Physicis 16, 227 (1964)
- (9) Stevens, K.W.H., Proc. Phys. Soc. (London) A65, 209 (1952)
- (10) Bethe, H., Ann Physik 3, 133 (1929)
- (11) Frauenheim, Th.; Matz, W.; Feller, G.; solid State commun. 29, 805 (1979)
- (12) Greidanus, F.J.A.M.; Jongh, L.J.; Huiskamp, W.J., Furrer, A.; Bushow, H.J; Physica 115B, 137 (1983)
- (13) Palermo, L; von Ranke, P.J.; da Silva, X.A.; Physica Scripta 44, 620 (1991)
- (14) Palermo, L.; von Ranke, P.J., Caldas, A.; Phys. Stat. Sol. B 169, K99 (1992)
- (15) Morin, P.; Schimitt, D.; Quadrupolar interactions and magneto-elastic effects in rare earth intermetallic compounds, editado por K.H.J. Buschow e E. P. Wohlfarth, North-Holland, vol. V, p. 216 (1990)
- (16) Palermo, L.; von Ranke, P.J., Caldas, A.; Solid State Commun. 89, 865 (1994)
- (17) Palermo, L.; von Ranke, P.J., Caldas, A.; Physica Scripta, 47, 603 (1993)
- (18) Lima, N. A. e Libero, V.L., Phys. Review B, 61, 5, 3425 (2000)
- (19) Loid, a.; Knorr, K.; Mullner, M. Buschow, K.H.J; J. Appl. Phys. 52, 1433 (1981)

- (20) von Ranke, P.J., Caldas, A.; de Oliveira, N.A; Palermo, L.; J. Phys. Chem. Solids, 58, 7, 1137-1141 (1997)
- (21) Líbero, V.L. e Cox, D.L.; Physical Review B, 48, 6, 3783-3791 (1993)
- (22) Ray, D. e Sivardiere, J.; J. Phys. Review B 18, 1401, (1978)
- (23) Elliott, R. J. e Stevens K. W. H. Proc. Roy. Soc. A215, 437 (1952)
- (24) Lea, R.R., Leask, M.J.M. e Wolf, W.P. J. Phys. Cem. Solids 23, 1381 (1962)
- (25) Tinkham, M, Group Theory and Quantum Mechanics, (McGraw-Hill, New York, 1964, Cap. 3
- (26) Kondo, J., Solid state physics, 23, eds. F. Sltz, D. Turnbull & H. Ehrenich, p. 183, N.Y. Academic Press, (1969)
- (27) Ruderman, M. A. e Kittel, C., Phys. Rev. 96, 99 (1954)
- (28) Kasuya, T., Progr. Theoret. Phys. (Kyoto) 16, 45 (1956)
- (29) Yosida, K. Phys. Rev. 106, 893 (1957)
- (30) Ashcroft, Neil W., Solid state physics, International edition, 1976
- (31) Jackson, J. D. Eletrodinâmica Clássica, Editora Guanabara Dois, 1983
- (32) Toledano, J-C e Tolédano, P. Landau thoery of phase transitions: application of structural, incommensurate, magnetic and crystal systems, Singapore, Word Scientific, 1987.
- (33) Cohen-Tannoudji, C., *Quantum Mechanics*, Wiley-Interscience Publication, 1977, Complemento D_x .