

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Instituto de Física

FT 75.10.3  
ACOPLAMENTO RKKY NO GADOLÍNIO  
COM INTERAÇÃO DE TROCA BLINDADA

Alfredo Aveline

Dissertação realizada sob a orientação do Dr. Arno Holz e do Dr. Arnildo Bristoti para obtenção do título de Mestre pelo Instituto de Física da UFRGS

Trabalho parcialmente financiado pelas seguintes instituições:  
Coordenação do Aperfeiçoamento do Pessoal de Nível Superior,  
Banco Nacional do Desenvolvimento Econômico e Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul.

Esse trabalho é resultado da valiosa contribuição de muitos amigos; a quem expresso meus agradecimentos.

No entanto, desejo citar de modo especial, os professores Per Olov Löwdin e Jean Louis Calais por terem me proporcionado uma visão mais ampla e objetiva da Física.

Agradeço também a Anildo Bristoti e Arno Holz pela maneira com que me guiaram na realização dessa Dissertação.

## SUMÁRIO

	páginas
AGRADECIMENTOS . . . . .	II
RESUMO . . . . .	III
INTRODUÇÃO . . . . .	1
Capítulos	
	páginas
I - TEORIA GERAL . . . . .	3
A - Metais Terras Raras . . . . .	3
B - Fundamentos gerais do magnetismo . . . . .	8
1. Fenômeno do magnetismo e materiais magnéticos . . . . .	8
2. Teorias de Weiss, Langevin e Brillouin . . . . .	11
3. Interação de troca como origem do magnetismo . . . . .	19
C - Magnetismo nos metais Terras Raras . . . . .	27
II- MODELO-RKKY COM INTERAÇÃO DE TROCA BLINDADA . . . . .	36
A - Introdução . . . . .	36
B - Cálculo da integral de troca $J(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$ . . . . .	40
C - Energia de interação magnética - I . . . . .	55
D - Energia de interação magnética - II . . . . .	64
CONCLUSÕES . . . . .	78
BIBLIOGRAFIA . . . . .	81

## RESUMO

Propõe-se o estudo do modelo de interação magnética por mecanismo de troca indireta (RKKY) admitindo-se blindagem de troca.

O efeito de blindagem é avaliado, é feita a análise da integral de troca  $J(\underline{k}, \underline{k}')$  e da energia de interação magnética  $J_{mn}(r)$  utilizando-se um potencial blindado para a interação eletrôn de condução-eletron localizado.

Utiliza-se para esse estudo o modelo de eletrons livres, para os eletrons de condução, e funções de onda  $4f$ , para os eletrons localizados. A integral de troca  $J(\underline{k}, \underline{k}')$  nessa aproximação é comparada com a obtida na aproximação do fator de forma; há o aparecimento de anisotropia com relação ao ângulo entre  $\underline{k}$  e  $\underline{k}'$  e o surgimento de dependência com a distância interatômica.

A energia de interação magnética é determinada em duas aproximações e comparada à fórmula de Rudermann-Kittel. Para  $r \rightarrow 0$  obtém-se uma interação finita, ao contrário da RKKY. A importância da inclusão de blindagem é também demonstrada pelo seu efeito sobre o comportamento oscilatório da energia de interação.

Conclui-se que a blindagem do potencial de interação eletrôn de condução-eletron localizado é um aspecto importante da teoria. Tem como consequência, possíveis contribuições à dependência da temperatura de Curie e polarização magnética, dos terras raras, com a pressão e impurezas.

## Introdução

A polarização magnética dos elétrons de condução em ligas, metais puros e compostos intermetálicos que contenham momentos magnéticos eletrônicos localizados, tem sido objeto de uma extensa investigação experimental nos últimos anos. Básico para o entendimento dessas observações é o, já familiar, modelo de Rudermann-Kittel-Kasuya-Yosida (RKKY)<sup>1,2,3</sup> o qual, em sua forma analítica original, fez uso de um certo número de aproximações importantes. Já que desvios consideráveis surgiram entre as previsões teóricas e os dados experimentais, muitas questões sobre a validade das aproximações utilizadas foram levantadas.

Inicialmente considerava-se a função susceptibilidade como principal fonte dos desvios da função polarização, e, como consequência, durante certo tempo maior atenção concentrou-se a esse aspecto da teoria<sup>4,5,6</sup>.

Nos últimos dez anos, muitos trabalhos tem sido desenvolvidos<sup>7,8,9,10,11</sup> no sentido de encontrar uma expressão mais realística para a integral de troca, que pudesse ter melhor resultado qualitativo e que apresentasse, entre outras coisas, dependência com a distância interatômica.

Invariavelmente, o caminho utilizado com esse objetivo tem sido o de tornar mais realísticas as funções de onda<sup>7,8,9,10,11</sup>, tanto dos elétrons de condução como dos elétrons localizados; o sucesso tem sido limitado e as dificuldades de cálculo muito grandes e sempre crescentes. A teoria RKKY é, apenas, levemente dependente da distância interatômica

ca enquanto que em experiências com metais terras raras pesadas observa-se variações mais pronunciadas.

No presente trabalho nos propomos a estudar em detalhe a natureza do acoplamento de troca entre momentos localizados e eletrons de condução, ou seja, nos propomos a estudar o efeito que dá origem a polarização dos eletrons de condução. Após extendermos os resultados obtidos ao cálculo e análise da energia da interação magnética de ions de Gd puro.

Nossa investigação sobre a integral de troca tem por objetivo analisar a possibilidade, de a inclusão de uma blindagem finita na interação  $e^2/r_{12}$ , produzir uma melhora qualitativa de  $J(\underline{k}, \underline{k}')$ . Para isso sugerimos uma nova função interação, que substituindo  $e^2/r_{12}$ , leve em conta a blindagem finita e possibilite um cálculo analítico simples.

## I - TEORIA GERAL

### A - Materiais Terras Raras

Dos 92 elementos sub-urânicos da tabela periódica, mais de 60 são metálicos. Excluindo os elementos que são tratados aqui, os demais possuem muitas propriedades físicas interessantes; essas propriedades ocorrem em vários ramos da física (mecânica, térmica, magnética, etc) e estão distribuídas de modo razoavelmente aleatório na tabela periódica. Nos elementos da série das Terras Raras, entretanto, há provavelmente um número maior de propriedades interessantes do que em qualquer outra série de elementos.

A história das Terras Raras começa em 1794 com a descoberta do Yttrium por J. Gadolin<sup>12</sup>. Os elementos restantes foram todos isolados e suas propriedades básicas exploradas, nos 150 anos que se seguiram.

Desde 1935 com a descoberta das propriedades ferromagnéticas do Gadolínio por Tronbe, e mais recentemente, desde a década de 1950-1960 quando houve uma crescente disponibilidade de metais puros, o interesse para a pesquisa desse grupo cresceu muito. A motivação por trás desse crescimento é variada e parcialmente associada com o interesse geral nos materiais de valor tecnológico relacionados a eletrônica, e parcialmente com tentativas de entender as propriedades físicas por si mesmas e pelas suas relações com as de outros elementos, em particular a variedade de estruturas magnéticas (fer-

romagnetismo, antiferromagnetismo, magnetismo helicoidal etc).

As propriedades físicas das terras raras podem ser melhor examinadas com base na estrutura eletrônica dos íons e na configuração no metal.

### Características iônicas

Lantânio ( $Z = 57$ ) é o primeiro elemento da série com uma estrutura eletrônica composta da do xenônio ( $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6$ ) e mais  $4f^0 5d^1 6s^2$ . A energia da camada  $4f$  nesse elemento é maior do que a do estado  $5d^1$  e está portanto desocupada. A adição de um elétron (e um próton) para formar o elemento Cério se dará ao estado  $4f$ , iniciando então a ocupação progressiva do nível  $4f$  que define toda a série.

Referindo-se a estrutura atômica normal, a camada  $4f$  tem momento angular  $\ell = 3$  e conseqüentemente 14 estados eletrônicos disponíveis (ou seja  $2(2\ell + 1)$  estados), e é o preenchimento desses estados de  $4f^0$  para o Lantânio ( $Z = 57$ ) até  $4f^{14}$  para o Lutécio ( $Z = 71$ ) que caracteriza a série das Terras Raras. Enquanto isso ocorre as camadas eletrônicas externas permanecem essencialmente estáveis. A estrutura eletrônica é dada em geral por

$$Xe (1s \rightarrow 4d) 4f^n 5s^2 5p^6 5d^{(1)} 6s^{(2)}$$

$$n = 0 \rightarrow 14$$



O parêntesis para o estado 5d, é usado para indicar que em muitos dos elementos, quando a camada 4f contém elétrons, o elétron 5d é transferido para a camada 4f. Há também uma tendência à estabilidade quando a camada está com a primeira metade preenchida como pode ser visto na tabela (1.A.1), na qual é dada a configuração eletrônica dos elementos; o Gadolínio retém o termo 4f<sup>7</sup> do Európio e o elétron adicional aparece no estado 5d<sup>1</sup>, similarmemente para o Lutécio em 4f<sup>14</sup>

TABELA 1.A.1.

Elemento	Nº Atômico	Átomo Neutro	Ion Trivalente
La	57	4f <sup>0</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup> 4f <sup>0</sup>
Ce	58	4f <sup>2</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup>	5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup> 4f <sup>1</sup>
Pr	59	4f <sup>3</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup>	4f <sup>2</sup>
Nd	60	4f <sup>4</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup>	4f <sup>3</sup>
Pm	61	4f <sup>5</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup>	4f <sup>4</sup>
Sm	62	4f <sup>6</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup>	4f <sup>5</sup>
Eu	63	4f <sup>7</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup>	4f <sup>6</sup>
Gd	64	4f <sup>7</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	4f <sup>7</sup>
Tb	65	4f <sup>9</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup>	4f <sup>8</sup>
Dy	66	4f <sup>10</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup>	4f <sup>9</sup>
Ho	67	4f <sup>11</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup>	4f <sup>10</sup>
Er	68	4f <sup>12</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup>	4f <sup>11</sup>
Tm	69	4f <sup>13</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup>	4f <sup>12</sup>
Yb	70	4f <sup>14</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup>	4f <sup>13</sup>
Lu	71	4f <sup>14</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	4f <sup>14</sup>

No estado metálico os eletrons externos  $5d^1$  e  $6s^2$  tornam-se imediatamente eletrons de condução, dando origem a um ion trivalente. O eletron  $5d$  que tenha se transferido para a camada  $4f$  no caso atômico também torna-se eletron de condução, no estado metálico.

Uma das propriedades mais incomuns dessas estruturas eletrônicas é a variação do raio das funções  $4f$  com o aumento do nº atômico. Como os eletrons são adicionados a camada  $4f$ , o aumento simultâneo na carga nuclear resulta no aparecimento de um grande decréscimo de energia na vizinhança do núcleo, e isso causa o arrastamento dos eletrons  $4f$  em direção ao interior do átomo. Para o Lantânio a camada vazia  $4f$  está situada fora das camadas  $5s^2$ ,  $5p^6$ , mas para o restante da série os eletrons  $4f$  situam-se internamente a essas camadas. Esse fenômeno é conhecido como "lanthanide contraction" e surge porque a distribuição eletrônica na camada  $4f$  é tal que um eletron adicionado nessa camada não pode blindar os eletrons restantes da carga positiva adicionada. Como consequência o raio das camadas externas decresce devido ao aumento da atração eletrostática.

Essa contração tem importantes consequências em muitas das propriedades dos Terras Raras. Os eletrons  $4f$  é que dão origem às propriedades magnéticas dos ions e o aparecimento de ferromagnetismo em elementos pesados dos Terras Raras. Entretanto, por causa do pequeno raio orbital, os eletrons  $4f$  estão profundamente incrustados no átomo e o mecanismo de acoplamento

mento entre ions diferentes, necessário para a ordenação magnética existir; não pode ocorrer por suposição direta das funções de onda dos eletrons da camada 4f (como ocorre, em certo grau, nos metais 3d, Ferro, Cobalto, Niquel). Nesse caso o mecanismo de interação é o de "troca indireta".

## B - Fundamentos gerais do Magnetismo

### 1. Fenômeno do magnetismo e materiais magnéticos

Nos parágrafos que se seguem serão descritos alguns aspectos do magnetismo de modo a fornecer um embasamento geral ao desenvolvimento do trabalho.

Todos materiais tem propriedades magnéticas, podendo ser diamagnéticos, paramagnéticos ou ferromagnéticos em qualquer de suas fases dependendo de como interagem com um campo magnético externo. Quando um material é colocado em um campo magnético a densidade de fluxo magnético  $\mathfrak{B}$  dentro do material depende do campo magnético  $\mathfrak{H}$  segundo a relação  $\mathfrak{B} = \mu \mathfrak{H}$ . A permeabilidade magnética é dada por  $\mu = 1 + \chi_m$  onde  $\chi_m$  é a susceptibilidade magnética do material. Para materiais diamagnéticos,  $\mu < 1$  e  $\chi_m < 0$ . Para materiais paramagnéticos,  $\mu > 1$  e  $\chi_m > 0$ . Desde que  $\mu$  e  $\chi_m$  são constantes, uma relação linear existe entre  $\mathfrak{B}$  e  $\mathfrak{H}$  para ambos os casos. Uma densidade de fluxo muito maior é exibida em materiais ferromagnéticos do que em materiais paramagnéticos típicos. Nem  $\mu$  nem  $\chi_m$  são constantes e uma relação típica entre  $\mathfrak{B}$  e  $\mathfrak{H}$  é uma curva de histerese.

Há várias fases do fenômeno de ferromagnetismo, conhecidas como magnetismo helical, anti-ferromagnetismo, ferromagnetismo, etc. Aqui nessa atenção será concentrada na origem do magnetismo do ponto de vista atômico e da mecânica quântica.

O magnetismo, em condições apropriadas ao acoplamento de Russell-Saunders, é devido aos elétrons que possuem mo-

mento de dipolo magnético permanente como resultado do seu movimento orbital e de spin. Os momentos angulares orbitais dos eletrons individuais em um átomo acoplam-se para originar um momentum angular orbital  $L\hbar$ , o qual tem associado um momento magnético  $\mathcal{M}_L$  dado por  $\mathcal{M}_L = \frac{e\hbar}{2m_e c} \sqrt{\ell(\ell+1)}$ , onde  $\mathcal{M}_B = \frac{e\hbar}{2m_e c} = .927 \times 10^{-20}$  erg/gauss é o magneton de Bohr e forma uma unidade natural para a medida dos momentos magnéticos atômicos.

De modo semelhante os momentos angulares de spin individuais acoplam-se para formar um momento angular de spin total  $S\hbar$ , que tem um momento magnético  $\mathcal{M}_S = 2\sqrt{S(S+1)} \frac{e\hbar}{2m_e c}$ . As magnitudes de  $L$  e  $S$  são quantizadas segundo as relações  $L = \sqrt{\ell(\ell+1)}$  e  $S = \sqrt{S(S+1)}$ , respectivamente. Onde  $\ell$  é um inteiro e  $s$  deve ser um multipolo inteiro de  $\frac{1}{2}$ .

Em um campo magnético fraco esses vários momentos magnéticos não atuam independentemente. O vetor momentum angular orbital acopla-se com o vetor momentum angular de spin para dar um momentum angular resultante  $J\hbar$  de todos os eletrons. Os eletrons movendo-se em um campo elétrico radial do núcleo, veem em seu sistema de referência um campo magnético que se origina da transformação de Lorentz. O spin orienta-se segundo esse campo magnético dando origem ao acoplamento spin-orbita ou Russell-Saunders. A magnitude de  $J$  é quantizada de acordo com  $J = \sqrt{j(j+1)}$  onde  $j$  é inteiro ou semi-inteiro. O vetor  $J$  pode ser visualizado como precessionando em torno da direção do campo magnético externo e sua projeção  $m_J$  na direção do campo adquire um dos seguintes valores permitidos.

$$m_J = -j, -j+1, \dots, j-1, j$$

O momento magnético resultante  $\mu_j$  para todos os elétrons em um dado átomo é  $\mu_j = g \sqrt{j(j+1)} \mu_B$  e correspondentemente, o momento magnético resultante na direção do campo é  $\mu_Z = m_J g \frac{e\hbar}{2m_e c}$ .  $g$  é o fator de separação espectroscópico de Landé cujo valor é

$$g = 1 + \frac{j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)}{2j(j+1)}$$

O material diamagnético é caracterizado pela ausência de dipolos magnéticos elementares na ausência de campo magnético aplicado. Paramagnetismo surge quando átomos ou ions tem momentum angular orbital ou de spin resultantes, originando um momento de dipolo magnético atômico. Na ausência de campos magnéticos aplicados externamente, os momentos magnéticos dos átomos individuais ou ions estarão distribuídos aleatoriamente como resultado da agitação térmica. Se um campo magnético externo for aplicado, os dipolos magnéticos tenderão a se alinhar paralelamente ao campo, dando origem a uma magnetização resultante.

A distinção entre um material paramagnético e um ferromagnético reside na interação entre os dipolos magnéticos de ions magnéticos vizinhos. Em um material ferromagnético, os átomos ou ions que tem um momento magnético permanente possuem

um mecanismo de interação entre si que ocasiona o alinhamento de todos. Como consequência desse comportamento, o material ferromagnético apresenta magnetização espontânea  $M_s$  por unidade de volume. Esse momento magnético espontâneo se chama magnetização de saturação e é uma função da temperatura. Existe uma temperatura crítica  $T_c$ , chamada Temperatura Curie ferromagnética, acima da qual a interação magnética não é suficientemente forte para manter o alinhamento na presença da agitação térmica e o metal ferromagnético torna-se paramagnético.

## 2. Teorias de Weiss, Langevin, Brillouin

O primeiro passo importante no desenvolvimento de teorias modernas de magnetismo foi a teoria estatística do paramagnetismo de Langevin para explicação da dependência com a temperatura do comportamento magnético de um gás.

Langevin considerou um gás paramagnético no qual em cada molécula há um momento magnético permanente,  $\mu$ . Sem um campo externo, os dipolos serão orientados aleatoriamente e o gás como um todo não terá momento de dipolo resultante. Um campo magnético externo exercerá um torque sobre cada dipolo e tentará alinhar os dipolos na sua direção. Essa tendência é perturbada pela agitação térmica de tal modo que o momento magnético por unidade de volume ou seja, a magnetização  $M$ , é dada por

$$M = N\mu \langle \cos\theta \rangle \quad (1.B.1)$$

onde  $N$  é o número de moléculas por unidade de volume e  $\langle \cos \theta \rangle$  é o valor médio do cosseno do ângulo entre os momentos permanentes e a direção do campo, calculado sobre uma distribuição em equilíbrio térmico.  $\mu$  é o momento permanente das moléculas. O potencial  $V$  de uma molécula de momento magnético  $\mu$  na presença de um campo  $H$  é

$$V = -\underline{\mu} \cdot \underline{H} = -\mu H \cos \theta \quad (1.B.2)$$

De acordo com a lei de Maxwell-Boltzmann, a probabilidade de encontrar uma molécula em um elemento de ângulo  $d\Omega$  é proporcional a  $\exp[-V/KT]$ , e

$$\langle \cos \theta \rangle = \frac{\int e^{-V/KT} \cos \theta d\Omega}{\int e^{-V/KT} d\Omega}$$

onde  $K$  é a constante de Boltzmann.

Integrando obtém-se finalmente

$$\langle \cos \theta \rangle = \coth x - \frac{1}{x} \equiv L(x) \equiv L\left(\frac{\mu H}{KT}\right) \quad (1.B.3)$$

onde  $L(x)$  é chamada função de Langevin. A magnetização é obtida substituindo-se (1.B.3) em (1.B.1):

$$M = \mu N L\left(\frac{\mu H}{KT}\right) \quad (1.B.4)$$



Para

$$\frac{\mu H}{kT} \ll 1, \quad M = \frac{N\mu^2}{3kT} H \quad (1.B.5)$$

A resposta de um material a um campo magnético aplicado é caracterizado pela susceptibilidade  $\chi$ , na relação  $M = \chi H$ . Então  $\chi$  pode ser dado por

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{N\mu^2}{3kT} = \frac{C}{T} \quad (1.B.6)$$

onde  $C$  é a temperatura de Curie. Essa relação é conhecida como a "Lei de Curie". A não ser em casos de campos muito grandes e ou temperaturas muito baixas as rels. (1.B.5) e (1.B.6) podem ser usadas. Nos casos extremos a relação (1.B.4) deve ser usada preferivelmente à (1.B.5).

A lei de Curie tem descrito corretamente o comportamento paramagnético da maioria dos gases bem como de alguns sólidos, e funciona muito bem para sais do grupo das Terras Raras.

Nessa dedução de Langevin da Lei de Curie, não foi levada em conta a interação entre o momento magnético de cada ion com os demais ou com o campo interno que poderia existir no cristal.

Como foi mencionado antes, bem acima da temperatura de Curie, os materiais ferromagnéticos comportam-se paramagneticamente. Tais materiais obedecem a uma forma da lei de Curie

conhecida como Lei de Curie-Weiss, que é

$$\chi = \frac{C}{T - T_p} \quad (1.B.7)$$

onde  $T_p$  é chamada temperatura de Curie paramagnética. A temperatura de Curie ferromagnética,  $T_c$  (temperatura crítica abaixo da qual o material é ferromagnético) é de modo geral levemente mais baixa do que  $T_p$ .

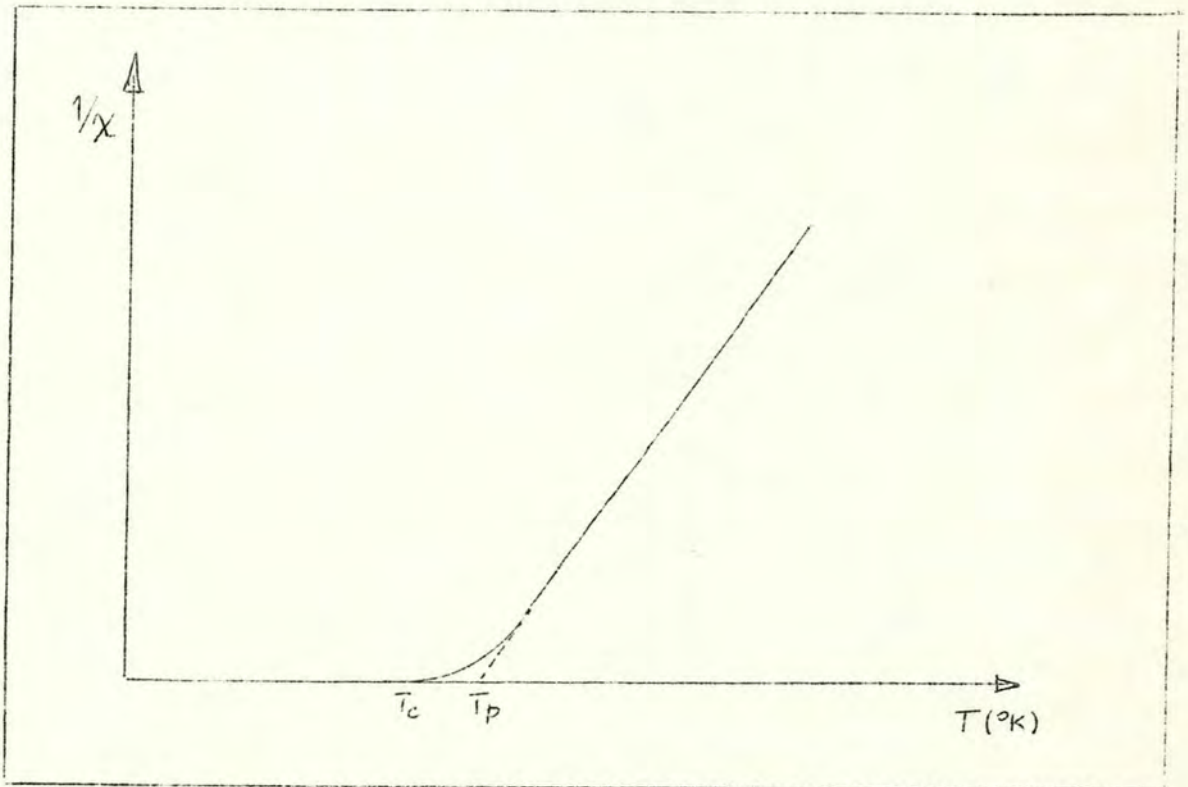


Fig. 1.B.1 - Susceptibilidade magnética como função da temperatura.

Para interpretar o fenômeno da magnetização espontânea nos metais ferromagnéticos, Pierre Weiss<sup>13</sup> em 1907 lançou a hipótese que um forte "campo molecular", ou campo interno local existe dentro do material e é a causa do alinhamento dos momentos magnéticos atômicos. Para levar em conta o fato que mesmo abaixo do ponto de Curie numa amostra ferromagnética não existe grande magnetização, Weiss assumiu uma segunda hipótese que uma região macroscópica da amostra pode conter, se  $T < T_c$ , um número de subregiões (domínios), cada uma das quais espontaneamente magnetizada em direções diferentes. Para obter uma descrição fenomenológica, Weiss assumiu que o campo interno,  $H_i$  é proporcional a magnetização

$$H_i = \tilde{J} M \quad (1.B.8)$$

$\tilde{J}$  é chamado de constante do campo molecular. O campo efetivo é agora a soma do campo interno  $H_i$  com o campo aplicado  $H$ .

$$H_{ef} = H_i + H \quad (1.B.9)$$

Substituindo essa relação na equação de Langevin para magnetização

$$M = \mu N \mathcal{L} \left( \frac{\mu}{kT} (H + \tilde{J}M) \right) \quad (1.B.10)$$

A altas temperaturas, onde os efeitos de saturação podem ser negligenciados, podemos usar novamente a expressão a

proximativa para a função de Langevin

$$M = \frac{\mu^2 N}{3kT} (H + JM) \quad (1.B.11)$$

A susceptibilidade será dada por

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{C}{T - T_c} \quad (1.B.12)$$

onde

$$C = \frac{N\mu^2}{3k}, \quad T_c = JM$$

A teoria de Weiss não distingue entre temperatura de Curie paramagnética e ferromagnética. Para  $T < T_c$  o campo interno é suficientemente forte para sobrepor-se ao efeito de desordem da agitação térmica e alinhar os dipolos elementares.

A eq. (1.B.12) certamente não vale para  $T \leq T_c$ , quando então a susceptibilidade passa por um polo e torna-se negativa. A presença desse polo sugere a possibilidade de que possa ocorrer magnetização espontânea.

Precisamos agora considerar o problema da origem do campo interno.

Primeiramente vamos fazer uma estimativa do campo molecular necessário para o alinhamento. A energia de um dipolo atômico nesse campo deve ser da ordem de  $kT$ , ou seja

$$\mu H_i \simeq kT \quad (1.B.13)$$

Para a temperatura de Curie  $T_c \simeq 1000^\circ\text{K}$  tem-se  $H_i \simeq 10^7$  gauss. Disso conclue-se imediatamente que o campo interno não é devido a uma simples interação clássica entre dipolos vizinhos porque tais campos seriam da ordem de  $10^3$  gauss.

A origem do campo de Weiss permaneceu sem explicação até a utilização da mecânica quântica.

A mecânica quântica foi introduzida na teoria de Langevin da susceptibilidade de um gás paramagnético. No cálculo de Langevin para a magnetização assumiu-se que os dipolos elementares poderiam ter qualquer orientação no espaço. No entanto, considerações quânticas mostram que os momentos elementares podem alinhar-se só em certos ângulos discretos relativos a direção do campo magnético aplicado. Stern e Gerlach mostraram experimentalmente essa quantização espacial de átomos sob a influência de um campo magnético aplicado.

O cálculo da magnetização de um material paramagnético com auxílio da M.Q. é realizado substituindo-se o momento magnético  $\mu \cos \theta$  pela relação

$$\mu_z = m_J g \mu_B \quad (1.B.14)$$

Também as integrais da rel. (1.B.3) devem ser substituídas por somatórios sobre todos estados permitidos.

Realizando-se as somas necessárias:

$$M = N g \mu_B \bar{B}_J(a) \text{ com } a \equiv \frac{g \mu_B H}{kT} \quad (1.B.15)$$

c

$$B_J(a) = \frac{2j+1}{2j} \coth\left(\frac{2j+1}{2j}a\right) - \frac{1}{2j} \coth\left(\frac{a}{2j}\right) \quad (1.B.16)$$

Para  $a \ll 1$ :

$$M = \frac{N g^2 j(j+1) \mu_B^2}{3kT} H \quad (1.B.17)$$

e a susceptibilidade quântica

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{N g^2 j(j+1) \mu_B^2}{3kT} \quad (1.B.18)$$

Por inspeção vê-se que (1.B.18) e (1.B.6) tornam-se idênticas se

$$\mu = g \sqrt{j(j+1)} \mu_B \quad (1.B.19)$$

A quantidade  $g \sqrt{j(j+1)}$  é chamada de número efetivo de magnetons de Bohr.

Na teoria do campo molecular,  $H_{\text{off}}$  é substituído por tal que  $a = \frac{g j \mu_B}{kT} (H + \gamma M)$ . (1.B.20)

Para temperaturas acima de  $T_c$  a magnetização espontânea é zero. A aplicação de um campo magnético produzirá uma magnetização. Desde que  $H$  seja suficientemente pequeno os efeitos de saturação podem ser negligenciados, a magnetização é dada pela substituição de

$$B_J(a) \approx \frac{j+1}{3j} a \quad (1.B.21)$$

na equação (1.B.15),

$$M = \frac{1}{3} N g \mu_B (j+1) a \quad (1.B.22)$$

As eqs. (1.B.22) e (1.B.20) podem ser resolvidas para a susceptibilidade,

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{N g^2 \mu_B^2 j(j+1) / 3K}{T - \frac{N g^2 \mu_B^2 j(j+1) \mathcal{J}}{3K}} \quad (1.B.23)$$

A comparação da eq. (1.B.23) com a lei de Curie-Weiss dá

$$T_p = \frac{N g^2 \mu_B^2 j(j+1) \mathcal{J}}{3K} \quad (1.B.24)$$

### 3. Interação de troca como origem do magnetismo

Em geral o tratamento teórico de qualquer fenômeno cooperativo requer, primeiro, a escolha de um modelo para descrever as interações responsáveis pelo comportamento cooperativo e, segundo um tratamento com mecânica estatística de um sistema de muitos corpos sujeitos a essas interações. Já mencionamos a hipótese de Weiss que a magnetização espontânea é devida a interações entre ions magnéticos, notamos também que as inte

rações dipolares magnéticas sugeridas são muito pequenas para serem responsáveis pelas temperaturas de transição observadas experimentalmente. Esse impasse se prolongou até ao surgimento da teoria quântica quando então Heisenberg<sup>14</sup> mostrou que essas interações tem origem quântica. Evidentemente, o mecanismo específico que dá origem a interação de troca ferromagnética é questão aberta. Todas teorias quânticas do ferromagnetismo atribuem a interação de troca o alinhamento espontâneo dos dipolos atômicos em um sólido mas nem todas seguem diretamente o tratamento de Heisenberg. Essas teorias se valen de diversos modelos que são aproximações simplificativas, das condições complexas que existem no estado sólido, para permitir a realização de alguns cálculos aproximados.

### Teoria de Heisenberg

A interação de troca de Heisenberg é uma consequência direta das restrições que o princípio de Pauli impõe às funções de onda; esse princípio impõe que as funções de onda de dois elétrons sejam antissimétricas com respeito a troca das suas coordenadas de posição e spin; essa restrição estabelece a dependência dos auto-valores de energia à orientação do spin dos elétrons. Essa dependência pode ser interpretada em termos de uma interação que tende a orientar os momentos angulares de spin e consequentemente os momentos magnéticos dos átomos.



O acoplamento de troca ocorre entre os eletrons de uma camada ão preenchida de um ion e seu correspondente no ion vizinho.

O exemplo mais simples desse efeito pode ser visto considerando-se um sistema atômico que consiste de dois eletrons pertencentes a dois núcleos vizinhos.

O hamiltoniano para o sistema é

$$H = -\frac{\hbar^2 \nabla_1^2}{2m} - \frac{\hbar^2 \nabla_2^2}{2m} + V(1) + V(2) + \frac{e^2}{r_{12}} = H^0 + \frac{e^2}{r_{12}} \quad (1.B.25)$$

Calculando as funções de onda antissimétricas para o hamiltoniano ão perturbado  $H^0$  e após introduzindo a interação intereletrônica para calcular as energias dos estados singlet e triplet em teoria de perturbação de 1.ª ordem tem-se:

$$\begin{aligned} E_S &= E^0 + C_{ij} + J_{ij} && \text{(singlet)} \\ E_T &= E^0 + C_{ij} - J_{ij} && \text{(triplet)} \end{aligned} \quad (1.B.26)$$

onde

$$J_{ij} = \int \psi_i^*(1) \psi_j^*(2) \frac{e^2}{r_{12}} \psi_i(2) \psi_j(1) d\tau \quad (1.B.27)$$

é a energia de troca de dois eletrons nos estados i e j.

Portanto a energia dos estados singlet e triplet são diferentes e o sinal de  $J_{ij}$  é que vai determinar a orientação de spin do estado fundamental. Haverá ferromagnetismo se o es-

tado fundamental for triplet ou seja, se  $J_{ij}$  for positivo.

As dificuldades inerentes ao cálculo de  $J_{ij}$  são tais que é extremamente difícil obter uma estimativa apurada de seu sinal ou magnitude. Como consequência, a existência e interpretação da integral de troca tem sido tópicos de grande debate. Várias aproximações teóricas tem sido feitas para observar propriedades ferro e anti-ferronagnéticas em materiais que apresentam alinhamento. O fato que ferronagnetismo é exibido por poucos elementos foi explicado por Slater<sup>15,16</sup> por ser a integral de troca criticamente dependente da razão entre a distância interatômica e o raio atômico da camada responsável pelo momento magnético do átomo. Sommerfeld e Bethe<sup>17</sup> e Van Vleck<sup>18</sup> discutiram qualitativamente as bases quânticas da regra de Slater.

#### Relação entre a integral de troca e a temperatura de Curie

A magnitude das interações magnéticas entre átomos vizinhos em cristais, pode ser medida pela temperatura de Curie na qual a ordem ferronagnética decai no estado paramagnético desordenado. Em 1928, Dirac<sup>19</sup> mostrou que para o caso especial de eletrons localizados em orbitais ortogonais, o efeito do princípio de antissimetria de Pauli poderia ser levado em conta adicionando ao hamiltoniano um termo da forma

$$\sum_{i < j} -J_{ij} \left[ \frac{1}{2} + 2 \vec{s}_i \cdot \vec{s}_j \right] \quad (1.B.28)$$

Por sua vez, as contribuições a energia, dependentes da orientação de spin e provenientes do princípio de Pauli podem ser representadas por uma interação direta spin-spin da forma

$$\mathcal{H} = -2 \sum_{i < j} J_{ij} \vec{s}_i \cdot \vec{s}_j \quad (1.B.29)$$

Essa relação foi obtida por Van Vleck (1945)<sup>18</sup> que considerou válidas as propriedades de ortogonalidade das funções de onda mesmo para funções de ondas de ions vizinhos.

Se considerarmos apenas os átomos mais próximos obtemos da rel. (1.B.29), em primeira aproximação

$$\mathcal{H} \approx -2JzS^2 \quad (1.B.30)$$

onde  $z$  é o número de vizinhos mais próximos e  $s$  é o número quântico total de spin.

A energia de acoplamento (1.B.30) deve ser igual a energia de interação de um momento magnético  $g\mu_B$  com o campo molecular de Weiss  $\tilde{J}M$ ,

$$-2JzS^2 = -\tilde{J}\mu_B \tilde{J}M$$

mas  $\tilde{J} = \frac{3kT_c}{Ng^2j(j+1)\mu_B^2}$  e  $M = Ng\mu_B$  então

$$J = \frac{3kT_c j}{2Z S^2 (j+1)} \quad (1.B.31)$$

Sem utilizar a aproximação para poucos vizinhos podemos obter a temperatura de Curie utilizando o mesmo raciocínio anterior

$$-2 \sum_{i < j} J_{ij} \underline{S}_i \cdot \underline{S}_j = -g_j \mu_B \tilde{M}$$

$$-2 \sum_{i < j} J_{ij} \underline{S}_i \cdot \underline{S}_j = -\frac{g_j \mu_B 3kT_c N g_j \mu_B}{N g^2 j (j+1) \mu_B^2} = -\frac{3kT_c j}{(j+1)}$$

e finalmente

$$T_c = \frac{2}{3} \frac{(j+1)}{K_j} \sum_{i < j} J_{ij} \underline{S}_i \cdot \underline{S}_j \quad (1.B.32)$$

Interações de troca

Como já foi mencionado, há uma séria questão se o Hamiltoniano de Heisenberg pode ser justificado para cristais onde as condições restritivas dos cálculos de Dirac e Van Vleck (rel. (1.B.29) claramente não são satisfeitas.

Quando Heisenberg lançou a primeira teoria de ferromagnetismo baseada em interações de "exchange", supoz que os elétrons envolvidos estavam localizados, permanecendo a maior

parte do tempo ligados a um dado núcleo, Heisenberg aplicou ao cristal a aproximação utilizada por Heitler-London nos seus trabalhos sobre estruturas moleculares. Nesse modelo, a localização é um modo de representar os efeitos de correlação, no movimento dos eletrons, devido a repulsão Coulombiana.

Basicamente há dois métodos empregados em Estado Sólido para tratar o problema de muitos corpos que é o de eletrons interagindo com ions em um cristal: o modelo de bandas e o já mencionado modelo de Heitler-London de eletrons localizados. Ambas aproximações são muito restritivas de tal modo que muito trabalho foi desenvolvido no sentido de encontrar teorias, a partir dessas, que levasssem em conta ambos efeitos. (Herring (1966)<sup>20</sup> realizou um resumo histórico da presente situação e da controvérsia entre a teoria de bandas e a dos eletrons localizados).

Da teoria de bandas surgiu o modelo coletivo para o ferromagnetismo<sup>21,22,23,24,25,26,27</sup>. Nesse tratamento para o ferromagnetismo, os eletrons na camada não preenchida de um átomo devem ser representados por funções de onda das bandas, em lugar de funções de onda orbitais. Nessa teoria, no primeiro grupo dos metais de transição, o ferromagnetismo ocorre como resultado de uma interação entre a banda 3d (estrita) e a 4s (larga). Van Vleck<sup>28</sup> indicou que para pequenas distâncias interatômicas ou bandas largas, o modelo coletivo é um modelo físico melhor, enquanto que para distâncias interatômicas grandes, ou bandas estritas, uma teoria de eletrons localizados é

mais precisa.

Outro modelo é o modelo de Heisenberg generalizado. Van Vleck<sup>28</sup>, nesse modelo, tentou levar em conta o número fracionário de elétrons 3d encontrado no primeiro grupo de metais de transição. A configuração  $3d^{9.4}4s^{0.6}$  do nickel é explicada assumindo-se uma redistribuição contínua de elétrons 3d entre os átomos; 40% dos átomos estão no estado  $3d^{10}$  e 60% no estado  $3d^9$ .

Dentre os modelos para o ferromagnetismo resta ainda o da interação de troca indireta.

O modelo da interação de troca indireta foi primeiramente proposto por Zener (1951)<sup>29,30,31,32,33</sup> para metais de transição, e sugere um mecanismo de interação que é o seguinte: Os spins dos elétrons de condução são polarizados por um átomo magnético por meio de uma interação de troca localizada. Como resultado dessa interação estabelece-se uma nuvem com densidade de spin resultante, centrada em torno do átomo magnético e decaindo exponencialmente ou de uma forma oscilatória a longas distâncias. Um segundo átomo magnético interage com essa nuvem polarizada e dessa forma estabelece-se uma interação indireta entre os átomos. Essa interação desempenha papel importante em muitos fenômenos; por exemplo, em processos de relaxação de absorção ressonante de microondas e em resistência anômala de metais de transição.

Esse mesmo mecanismo de interação é utilizado para explicar os efeitos cooperativos nos metais terras raras.

## C.- Magnetismo nos metais Terras Raras

Provavelmente, as propriedades dos metais terras raras que mais foram estudados são as referentes a suas diversas estruturas de ordenação magnética, que tem mostrado ser de natureza extremamente complexa e seu entendimento é ainda uma tarefa difícil tanto no campo experimental como no teórico.

Três dos elementos, o Lantânio, Itrébio e o Lutécio são paramagnéticos tendo uma susceptibilidade independente da temperatura. Na forma metálica, o Lantânio e o Lutécio estão em um estado trivalente com zero e 14 eletrons respectivamente. O Itérbio entretanto, é divalente, tendo um eletron de valencia a menos e a camada 4f completa.

Com a adição sucessiva de eletrons 4f ao Lantânio para irmos do Cério ao Lutécio, surge um momento magnético ionico que pode ser determinado pelas regras de Hund. As regras de Hund são as seguintes; o módulo do vetor momento magnético originado de uma camada ionica incompleta é dado por (i) uma disposição dos spins eletrônicos tal que o ion tenha o número máximo de eletrons não pareados que seja permitido pelo princípio de exclusão de Pauli, e (ii) uma combinação de momentos orbitais que dê origem ao valor máximo de L permitidos pela condição (i) e pelo princípio de Pauli. O momento total é então dado por  $J = L - S$  para uma camada com menos da metade dos eletrons e  $J = L + S$  para uma camada com mais da metade. Desde que os níveis 4f mais baixos sejam bem separados, a susceptibilidade magnética de um sólido contendo esses ions pode ser dada pela rel. (1.B.18).

Se entretanto, a separação dos níveis não for suficientemente grande, ocorrerá excitação dos eletrons a níveis mais altos fazendo-se necessário considerar termos de mais alta ordem.

Se os momentos ionicos observados experimentalmente para os Terras Raras são comparados com os obtidos da rel. (1.B.32), vê-se que em geral um tratamento simples do momento ionico é adequado para descrever a susceptibilidade observada; no entanto no caso de Samário e Európio, é necessário considerar estados excitados.

Abaixo da temperatura ambiente, para onze metais terras raras puros, manifestam-se fases cooperativas. Os cinco metais leves, Cério, Praseodímio, Neodímio, Samário e Európio tomam a ordenação antiferromagnética, enquanto que os seis metais pesados do Gadolínio ao Túlio, mostram a existência tanto de ferromagnetismo como anti-ferromagnetismo e magnetismo helicoidal, dependendo da temperatura. Gadolínio é puramente ferromagnético com temperatura de Curie de  $293^{\circ}\text{K}$  e um momento de saturação de  $7.55 \mu_{\text{B}}$ . Os cinco elementos restantes mostram várias modificações no tipo de ordenação com uma variação complexa da magnetização com a temperatura.

Estudos das configurações magnéticas dos T.R. por meio de difração de neutrons revelam uma situação muito mais complexa do que poderia esperar-se. Na fase não ferromagnética a estrutura mais comum é a helicoidal (fig. 1.B.2). Neste estado ordenado, que é encontrado por exemplo no Terbio e no Dispró -



sio, os momentos magnéticos dos ions em qualquer dos planos da estrutura  $k e p$  são alinhados ferromagneticamente (i.e. os momentos magnéticos ionicos são paralelos). No entanto a direção desses momentos com respeito a rede cristalina muda de plano para plano com um ângulo constante  $\omega$  entre os spins dos planos sucessivos. Esse ângulo de giro, é dependente da temperatura e decresce com o aumento de temperatura. A existência do ângulo de giro origina uma variação oscilatória da direção do momento no cristal, cuja periodicidade, em geral, não é um múltiplo do parâmetro de rede.

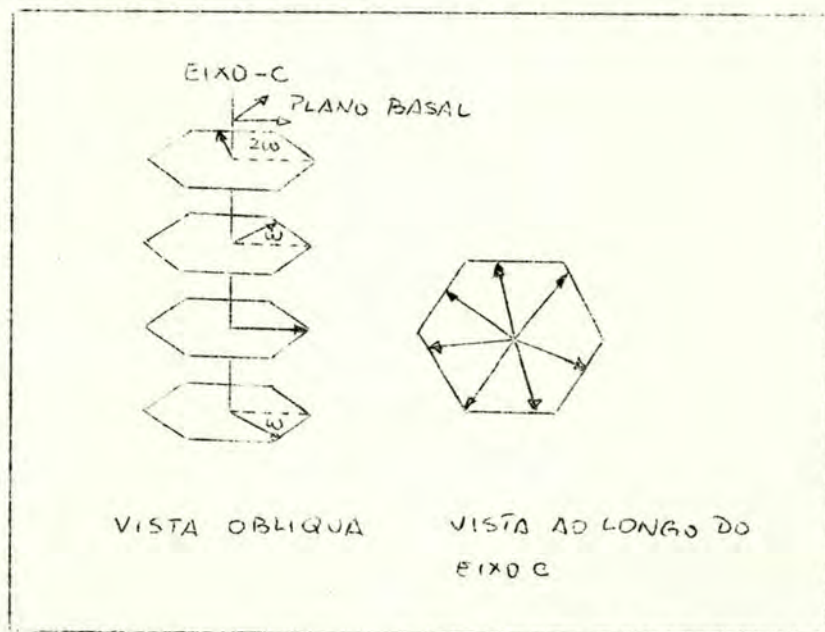


Fig. (1.B.2)

A existência de estruturas do tipo helical podem ser interpretadas com simplicidade em termos de uma interação de troca cuja magnitude é uma função oscilatória da distância. Uma

interação do tipo

$$H_{ij} = -J_{ij}(r) \underline{S}_i \cdot \underline{S}_j$$

onde  $J_{ij}(r)$  é uma função oscilatória, alinhará os spins paralelamente para  $J_{ij}(r) > 0$  e antiparalelamente para  $J_{ij}(r) < 0$ . Um mecanismo de troca que satisfaz essa condição é o mecanismo de "troca indireta" inicialmente proposto por Zener<sup>29,30,31,32,33</sup> (1951) para explicar o efeito cooperativo nos metais de transição. O formalismo foi desenvolvido originalmente por Rudermann e Kittel (1954)<sup>1</sup> para o tratamento da interação hiperfina de dois núcleos em conexão com trabalhos em ressonância nuclear magnética. O formalismo para descrever o efeito cooperativo, nas terras raras foi desenvolvido por Kasuya (1956)<sup>2</sup> e De Gennes (1958)<sup>34</sup>, e por Yosida (1957)<sup>3</sup> que estendeu o modelo para o acoplamento em outros sistemas.

#### Interação RKKY (Rudermann-Kittel-Kasuya-Yosida)

Vamos agora tratar o efeito cooperativo nos terras raras sob um ponto de vista mais rigoroso segundo o formalismo desenvolvido por Kasuya (1956)<sup>2</sup>; para isso, é necessário inicialmente estabelecer as premissas sobre as quais esse trabalho se baseou.

Assume-se que:

(i) Os elétrons de condução são quase-livres, as camadas internas não preenchidas são localizadas e a interação

dos elementos da camada não preenchida entre si é pequena.

(ii) O momento orbital dos eletrons da camada não preenchida é "quenched". Essa afirmação é válida para metais de transição porque nesses metais o campo cristalino é muito forte. Nos metais terras-raras entretanto, o acoplamento L - S é mais importante do que o campo cristalino e  $j$  é um bom número quântico; o único elemento do grupo das terras raras para o qual vale essa afirmação é o Gd.

(iii) a configuração orbital dos eletrons da camada não preenchida é fixa. Os efeitos da configuração excitada são pequenos.

Com essas premissas, Kasuya (1956)<sup>2</sup>, partindo do hamiltoniano inicial

$$H = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \sum_n \sum_i V_0(|r_n, r_n|) + \sum_{\langle ij \rangle} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (1.B.34)$$

obteve, em segunda quantização, o hamiltoniano efetivo  $H_s$ , dependente da orientação de spin dos ions da rede e do estado quântico orbital ( $t$  e  $t'$ ) dos eletrons

$$H_s = \sum_t \sum_v \epsilon_t a_{tv}^* a_{tv} - N^{-1} \sum_t \sum_{t'} \sum_n J(t,t') e^{i(k_t - k_{t'}) \cdot R_n} *$$

$$* \left\{ (a_{t_+}^* a_{t_+} - a_{t_-}^* a_{t_-}) S_n^z + a_{t_+}^* a_{t_-} S_n^- + a_{t_-}^* a_{t_+} S_n^+ \right\}$$

onde  $a_{t_+}^*$ ,  $a_{t_+}$  são, respectivamente, operadores criação e destruição de eletrons no estado  $|k_{t_+}\rangle$  e  $S_n^z$ ,  $S_n^-$ ,  $S_n^+$  são operadores de spin dos eletrons localizados.  $N$  é o número de pontos de rede magnéticos por unidade de volume e

$$J(t, t') = N \iint d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \Psi_{dn}^*(\mathbf{r}_1) \Psi_t^*(\mathbf{r}_2) \frac{\hbar^2}{2m} *$$

$$* \Psi_{dn}(\mathbf{r}_2) \Psi_t(\mathbf{r}_1) \exp [i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{R}_n]$$

(1.B.36)

onde  $\Psi_{dn}(\mathbf{r}_1)$  e  $\Psi_t(\mathbf{r}_2)$  são, respectivamente, as funções de onda dos eletrons localizados e dos eletrons de condução.

Utilizando o modelo de eletrons livres para os estados orbitais  $t$  e  $t'$  temos:

$$H_s = \sum_{\mathbf{k}} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} (a_{\mathbf{k}+}^* a_{\mathbf{k}+} + a_{\mathbf{k}-}^* a_{\mathbf{k}-}) - N^{-1} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{k}'} \sum_n$$

$$J(\mathbf{k}, \mathbf{k}') * \exp [i(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \cdot \mathbf{R}_n] * \left\{ (a_{\mathbf{k}+}^* a_{\mathbf{k}'+} - a_{\mathbf{k}-}^* a_{\mathbf{k}'-}) S_n^z + a_{\mathbf{k}+}^* a_{\mathbf{k}'-} S_n^- + a_{\mathbf{k}'-}^* a_{\mathbf{k}+} S_n^+ \right\}$$

(1.B.37)

onde

$$S_z = \sum_n S_n^z \quad ; \quad G_z = \sum_i G_i^z = \sum_k (a_{k+}^* a_{k+} - a_{k-}^* a_{k-})$$

A energia em teoria de perturbação de primeira ordem é:

$$H^{(1)} = -N^{-1} J(0) G_z S_z$$

A energia em 2a. ordem é dada por

$$H^{(2)} = -N^{-2} \left[ \sum_k \sum_{k'} \sum_n \sum_m \frac{J^2(\tilde{k}_n - \tilde{k}'_m) \exp[i(\tilde{k}_n - \tilde{k}'_m) \cdot R_n]}{t^2/2m (\tilde{k}_n^2 - \tilde{k}'_m^2)} \right] *$$

$$* \left\{ \left[ (f^+(\tilde{k}'_m)(1-f^+(\tilde{k}_n)) + f^-(\tilde{k}_n)(1-f^+(\tilde{k}'_m))) \right] S_n^z S_m^z + \right.$$

$$\left. + f^-(\tilde{k}'_m)(1-f^+(\tilde{k}_n)) S_m^+ S_n^- + f^+(\tilde{k}'_m)(1-f^-(\tilde{k}_n)) S_m^- S_n^+ \right\} \Big|_{\tilde{k} \neq \tilde{k}'} \quad (1.B.38)$$

As funções  $f^\pm(k')$  são funções distribuição de Fermi para orientações de spins  $\pm$ . No entanto, a temperatura de  $0^\circ\text{K}$ , a distribuição de Fermi é igual a 1 para  $k \leq k_f$  e zero para  $k > k_f$ . Temos então:

$$\left\{ f^+(k) + f^-(k) \right\} = \begin{cases} 2 & k < k_f \\ 0 & k > k_f \end{cases} \quad (1.B.39)$$

o termo  $\left\{ f^+(k)[1-f^+(k')] + f^-(k)(1-f^-(k')) \right\}$  expressa o fato que os estados inicial e final devem estar ocupado e desocupado respectivamente, para cada orientação de spin.

Substituindo a rel. (1.B.38) na (1.B.37) temos:

$$H^{(2)} = -N^{-2} \sum_{k'=k_f}^{\infty} \sum_{k=0}^{k_f} \sum_{m \neq n} \frac{2m}{\hbar^2} \frac{J^2(k-k')}{(k^2 - k'^2)} * \quad (1.B.40)$$

$$* \exp \left[ i \cdot (k - k') \cdot R_n \right] * Z \left[ S_n^z S_m^z + (S_n^x S_m^x + S_n^y S_m^y) \right] + CC$$

em forma mais compacta temos:

$$H^{(2)} = -N^{-2} \sum_{m \neq n} Z S_n \cdot S_m \sum_{k'=k_f}^{\infty} \sum_{k=0}^{k_f} \frac{2m}{\hbar^2} \frac{J^2(k-k')}{(k^2 - k'^2)} *$$

$$* \exp \left[ i \cdot (k - k') \cdot R_n \right] + CC$$

(1.B.41)

Transformando as somas em  $k$  e  $k'$  em integrais temos

$$H^{(2)} = -N^{-2} \sum_{m \neq n} Z S_n \cdot S_m \int_0^{k_f} dk e^{-i k \cdot R_n} \int_0^{\infty} dk' \frac{J^2(k-k')}{(k^2 - k'^2)} e^{i k' \cdot R_n} + CC \quad (1.B.42)$$

Como  $H^{(2)}$  é antissimétrico na troca de  $\underline{k}$  por  $\underline{k}'$ , temos que

$$\int_0^{k_f} d^3k \int_0^{k_f} d^3k' \frac{J^2(k-k')}{(k^2 - k'^2)} e^{-i(k-k') \cdot R_n} + cc = 0$$

e podemos então levar o limite inferior da integração em  $k'$  da rel. (1.B.41) até  $k' = 0$ . Dessa forma obtemos

$$H^{(2)} = -N^{-2} \sum_{m \neq n} 2 S_m \cdot S_n \left( \frac{2m}{h} \right) \int_0^{k_f} d^3k e^{-i(k-k') \cdot R_n} \int_0^{k_f} d^3k' \frac{J^2(k-k')}{(k^2 - k'^2)} e^{-i(k-k') \cdot R_n} + cc \quad (1.B.43)$$

Essa é a expressão fundamental, ponto inicial das investigações sobre o acoplamento magnético via interação de troca indireta. Dessa expressão percebe-se o papel fundamental que a integral de troca  $J(\underline{k}, \underline{k}')$  desempenha no entendimento desse mecanismo de interação magnética. A partir dessa expressão, toda a investigação que se desenvolver terá por objetivo uma avaliação mais realística da forma de  $J(\underline{k}, \underline{k}')$ .

É também possível estudar o mecanismo de interação magnética usando-se para isso em lugar da energia  $H^{(2)}$ , a função polarização magnética no cristal (Watson-Freeman)<sup>9,10</sup>, quando então a investigação terá por objetivo a função susceptibilidade magnética ou a integral de exchange  $J(\underline{k}, \underline{k}')$  que tem se revelado de grande importância no entendimento desse mecanismo de interação magnética.

## II - MODELO RKKY COM INTERAÇÃO DE TROCA BLINDADA

### A - Introdução

No estudo dos fenômenos magnéticos em metais terras raras, o modelo de Rudermann-Kittel-Kasuya-Yosida (RKKY)<sup>1,2,3</sup> desempenha papel fundamental pois é a base teórica para o entendimento do efeito cooperativo entre os momentos magnéticos iônicos em cristais desse grupo de elementos.

O modelo RKKY foi introduzido tendo por base física a interação magnética entre momentos localizados via eletrons de condução por meio de um mecanismo de troca indireto. A idéia central do modelo, ou seja, o mecanismo de troca indireta, é hoje reconhecido como o responsável pelo acoplamento dos momentos magnéticos, no entanto, em sua formulação original foram incluídas muitas aproximações importantes. Já que desvios também importantes surgiram entre as previsões teóricas e os dados experimentais, muitas questões sobre a validade das aproximações utilizadas foram levantadas.

Segundo a teoria RKKY, a densidade de spin induzida por um momento magnético iônico centrado na origem, é da forma

$$\rho(r) = \frac{2c}{\pi k_F} \int_0^\infty dk' \int_0^{k_F} dk \frac{J(k, k')}{k^2 - k'^2} e^{-i(\underline{k} - \underline{k}') \cdot \underline{r}} + cc \quad (2.A.1)$$

onde  $c$  é uma constante negativa,  $k_F$  é o vetor de Fermi e  $J(\underline{k}, \underline{k}')$  é a integral de troca de eletrons localizados com os eletrons de condução:



$$J(\underline{k}, \underline{k}') = N \iint e^{-i(\underline{k} - \underline{k}') \cdot \underline{r}} \phi_{\underline{k}'}^*(\underline{r}_1) \psi_{4f}(\underline{r}_2) \frac{e^2}{r_{12}} \phi_{\underline{k}}(\underline{r}_2) \psi_{4f}(\underline{r}_1) d^3r_1 d^3r_2 \quad (2.A.2)$$

Supondo-se que  $J(\underline{k}, \underline{k}')$  é função apenas de  $\underline{q} = \underline{k}' - \underline{k}$ , trocando-se as variáveis de integração e integrando sobre  $\underline{k}$ , obtém-se a muito conhecida função densidade de spin

$$\beta(\lambda) = c \int_{-\infty}^{\infty} J(\underline{q}) \chi(\underline{q}) e^{i\underline{q} \cdot \underline{r}} d^3q + c e \quad (2.A.3)$$

onde  $\chi(\underline{q})$  é a função susceptibilidade.

Os trabalhos que se seguiram procuraram melhorar a teoria RKKY tornando mais realística a avaliação da função susceptibilidade<sup>4,5,6</sup>, posteriormente a atenção concentrou-se sobre a integral de troca  $J(\underline{k}-\underline{k}')$ , que na teoria RKKY é aproximada para  $J(\underline{q})$  (v. rel. (2.A.2), (2.A.3))<sup>8,9,10,11</sup>.

Entre os trabalhos referentes a integral de troca  $J(\underline{k}, \underline{k}')$ , o caminho invariavelmente utilizado foi o de tornar mais realísticas as funções de onda tanto as dos eletrons de condução como as dos eletrons localizados; utilizou-se funções de onda 4f para os eletrons localizados e PW, OPW, funções de Bloch com caracter s e d para os eletrons de condução<sup>8,9,10,11</sup>.

Nesse trabalho nos propomos a investigar a importância da inclusão de blindagem na interação Coulombiana  $e^2/r_{12}$  de  $J(\underline{k}, \underline{k}')$ , ou seja, estudaremos o efeito da inclusão de uma

interação de alcance finito sobre o comportamento de  $J(k, k')$  e da energia de interação magnética interiônica  $J_{mn}(r)$ . Os trabalhos existentes sobre o assunto, ou superestimam a blindagem e utilizam a aproximação da função  $\xi^{35}$  ou subestimam e não incluem qualquer blindagem<sup>7,8,9,10,11</sup>.

A constante de blindagem de Thomas-Fermi  $q_{TF}$ , da interação blindada  $e^2/r_{12} e^{-q_{TF}r_{12}}$ , no modelo de elétrons livres, é dada por  $q_{TF} = (4k_F/\pi a_0)^{1/2}$  onde  $k_F$  é o vetor de onda da superfície de Fermi e  $a_0$  é a distância interatômica. Para o Gd,  $q_{TF} \simeq 1.58 k_F \simeq 2.206 \text{ \AA}^{-1}$ . Isso significa que a região fisicamente importante da função interação  $e^2/r_{12} e^{-q_{TF}r_{12}}$  é  $0 \leq r_{12} \leq \frac{1}{q_{TF}}$  ou seja  $r_{12}(\text{MAX}) \simeq .634 \text{ \AA}$ . Sendo a menor distância interatômica do Gd  $a = 3.62 \text{ \AA}$ , vê-se que o efeito de blindagem é muito importante e justifica o trabalho a que nos propomos.

Nesse estudo que vamos realizar sobre o efeito da inclusão dessa blindagem no comportamento de  $J(k, k')$  e  $J_{mn}(r)$ , vamos substituir  $e^2/r_{12} e^{-q_{TF}r_{12}}$  por um potencial quadrado, de modo a podermos observar, o efeito qualitativo da inclusão da blindagem e evitar um cálculo excessivamente extenso e envolvido, desnecessário nessa fase do estudo.

Explicitamente a aproximação é

$$\frac{e^2}{r_{12}} e^{-q_{TF}r_{12}} \sim \begin{cases} e & ; r_{12} \leq a & ; a \simeq \frac{1}{q_{TF}} \\ 0 & ; r_{12} > a \end{cases} \quad (2.A.4)$$

Para o cálculo de  $J(\underline{k}, \underline{k}')$  utilizaremos funções de onda 4f obtidas por Freeman e Watson (1962)<sup>36</sup> e para os elétrons de condução usaremos funções de onda de elétrons livres. A justificativa para o uso de funções de onda de elétrons livres para os elétrons de condução é a simplicidade que permitem aos cálculos. Muitos trabalhos tem sido feitos utilizando aproximações melhores, no entanto, como estamos interessados não em obter resultados quantitativos melhores e sim avaliar a possibilidade de a inclusão da blindagem melhorar o comportamento qualitativo vamos utilizar essa aproximação simplificada que foi muito usada nos primeiros trabalhos nesse campo.

B - Cálculo da Integral de exchange  $J(\underline{k}, \underline{k}')$

A definição da integral de exchange  $J(\underline{k}, \underline{k}')$  é

$$J(\underline{k}, \underline{k}') = \frac{N}{V} e^{i(\underline{k} - \underline{k}') \cdot \underline{r}_2} \iint e^{i\underline{k} \cdot \underline{r}_1 - i\underline{k}' \cdot \underline{r}_2} \phi_{4f}^*(\underline{r}_2) \phi_{4f}(\underline{r}_1) f(\underline{r}_{12}) d\Omega_1 d\Omega_2$$

(2.B.1)

onde os eletrons de condução já estão representados por eletrons livres e os eletrons localizados pelas funções de onda  $4f$ .

$f(\underline{r}_{12})$  é a função aproximativa da interação  $e^2/r_{12}$  e  $e^{-q_{TF} r_{12}}$ .

Para desenvolver o cálculo da integral (2.B.1), vamos inicialmente fazer uma transformação de variável  $(\underline{r}_2, \underline{r}_1) \rightarrow (\underline{x}, \underline{r}_1)$  onde  $\underline{r}_2 = \underline{r}_1 + \underline{x}$  e  $|\underline{x}| \ll 1$  já que o efeito de blindagem é muito grande. Com essa troca de variável a função  $\phi_{4f}(\underline{r}_2)$  torna-se  $\phi_{4f}(\underline{r}_1 + \underline{x})$ . Expandindo essa função em serie de Taylor temos:

$$\phi_{4f}^*(\underline{r}_2) = \phi_{4f}^*(\underline{r}_1 + \underline{x}) = \phi_{4f}^*(\underline{r}_1) + \underline{x} \cdot \underline{\nabla} \phi_{4f}^*(\underline{r}_1) + \dots (2.B.2)$$

Utilizando essa expansão no cálculo da integral, após uma série de etapas obtemos:

$$J(\underline{k}, \underline{k}') = \frac{2\bar{n}cN}{v} e^{i(\underline{k}' - \underline{k}) \cdot \underline{R}_0} \left\{ \left( \frac{a^2}{k} - \frac{1}{k^3} \right) \sin ka + \frac{a}{k^2} \cos ka + \right. \\ \left. + \frac{k \cdot k'}{k^5} \left[ (3 - k^2 a^2) \sin ka - 3ka \cos ka \right] \right\} J_{FF}(\varphi)$$

(2.B.3)

$J_{FF}(\varphi)$  é a expressão de  $J(\underline{k}, \underline{k}')$  na aproximação da função delta ou do fator de forma<sup>35</sup> e é definida pela integral

$$J_{FF}(\varphi) = \int d^3r e^{i\varphi \cdot \underline{r}} |\phi_{FF}(\underline{r})|^2 \quad (2.B.4)$$

Na expressão (2.B.3) de  $J(\underline{k}, \underline{k}')$  vamos expandir as funções  $\sin(ka)$  e  $\cos(ka)$ , em série de potências de  $(ka)$  e tomar os dois primeiros termos de cada expansão.  $(ka)^4 \ll 1$ , pois a blindagem é muito intensa, e isso justifica a aproximação. Temos então:

$$J(\underline{k}, \underline{k}') = \frac{2\bar{n}cN}{v} \left\{ \left( \frac{a^2}{k} - \frac{1}{k^3} \right) \left( ka - \frac{1}{6} k^3 a^3 \right) + \frac{a}{k^2} \left( 1 - \frac{1}{2} k^2 a^2 \right) \right. \\ \left. + \frac{k \cdot k'}{k^5} \left[ (3 - k^2 a^2) \left( ka - \frac{k^3 a^3}{6} \right) - 3ka \left( 1 - \frac{1}{2} k^2 a^2 \right) \right] \right\} J_{FF}(\varphi)$$

(2.B.5)

e finalmente

$$J(\underline{k}, \underline{k}') = \frac{2\pi cN}{v} \frac{a^3}{6} (4 + a^2 \underline{k} \cdot \underline{k}') J_H(q) \quad (2.B.6)$$

$$J(\underline{k}, \underline{k}') = \frac{2\pi cN}{v} \frac{a^3}{6} \left[ (4 - a^2 k^2) + a^2 \underline{k} \cdot \underline{k}' \right] J_H(q) \quad (2.B.7)$$

De imediato notam-se vários aspectos importantes nas relações (2.B.6) e (2.B.7); trata-se da dependência de  $J(\underline{k}, \underline{k}')$  com  $|\underline{k}|$  e  $|\underline{k}'|$  e com sua orientação angular relativa, com o volume da cela unitária  $v$ , com a extensão de blindagem  $a$  e com a intensidade da interação  $c$ .

A intensidade de interação  $c$  é determinada pela normalização das interações  $e^2/r_{12}$  e  $e^{-q_{TF}r_{12}}$  e  $f(r_{12})$ , de tal modo que

$$e^2 \int_0^\infty \frac{e^{-q_{TF}r}}{r} r^2 dr = c \int_0^a r^2 dr \quad ; \quad c = \frac{3e^2}{q_{TF}^2 a^3} \quad (2.B.8)$$

onde  $q_{TF}$  é a constante de blindagem de Thomas-Fermi.

A dependência de  $J(\underline{k}, \underline{k}')$  com a extensão de blindagem  $\underline{a}$ , é na realidade uma dependência a concentração de eletrons de condução e ao volume da cela unitária, como se pode ver a seguir no tratamento de Thomas-Fermi (2.B.9). Fenomenologicamente espera-se esse comportamento já que estando o cristal sob efeito de pressão hidrostática, a diminuição do volume da cela unitária acarreta um aumento da concentração  $\underline{N}$  de eletrons de condução por unidade de volume e acarreta uma diminuição do comprimento de blindagem  $\underline{a}$ .

Utilizando para o cálculo de  $\underline{a}$  o tratamento de Thomas-Fermi para blindagem por eletrons livres, temos

$$a \approx \frac{1}{q_{TF}} = \left( \frac{4 k_F}{\pi a_0} \right)^{-\frac{1}{2}} = \left( \frac{4}{\pi a_0} (3\pi^2 N)^{\frac{1}{3}} \right)^{-\frac{1}{2}} = \frac{(\pi a_0)^{\frac{1}{2}}}{2} \left( \frac{V}{54 \pi^2} \right)^{\frac{1}{6}} \quad (2.B.9)$$

onde se usou  $N = \frac{6 \times 3}{V} = \frac{18 \text{ eletrons}}{V(\text{cela unit.})}$ , resultado que é válido para os terras raras.

Esses resultados confirmam a dependência prevista de  $\underline{a}$  com o volume da cela unitária  $V$ .

Substituindo os valores de  $\underline{a}$  e  $\underline{c}$ , obtidos nas rels. (2.B.9) e (2.B.8), na expressão (2.B.6) de  $J(\underline{k}, \underline{k}')$ , a dependência dessa função com o volume da cela unitária torna-se mais explícita.

$$J(\underline{k}, \underline{k}') = \left( \frac{\pi}{2\sqrt{2}} \right)^{\frac{4}{3}} k^2 a_0^2 J_{TF}(q) \left[ (4 - a^2 k^2) + a^2 \underline{k} \cdot \underline{k}' \right] \quad (2.B.10)$$

O vetor de onda dos eletrons de condução está nas proximidades da superfície de Fermi, portanto justifica-se aproximarmos  $\underline{k} \simeq \underline{k}_F$ . Podemos então reduzir a dependência com a distância interatômica média à expressão

$$J(\underline{k}, \underline{k}') \sim d^{-8} (d^{-\frac{1}{2}} + a_1 d^{\frac{1}{2}}) \quad (2.B.11)$$

onde  $d$ , distância interatômica média, é definida por  $V = d^3$  e  $a_1$  é um coeficiente positivo, dependente de  $|\underline{k}|$  e  $|\underline{k}'|$  e de sua orientação angular relativa.

Há vários aspectos importantes a considerar no que se refere a dependência de  $J(\underline{k}, \underline{k}')$  com a distância interatômica.

A normalização das funções de onda dos eletrons de condução na cela unitária influencia decisivamente o comportamento de  $J(\underline{k}, \underline{k}')$ . Utilizando-se argumentos fenomenológicos pode-se compreender e interpretar a natureza desse comportamento. Aplicando-se pressão hidrostática sobre o cristal, a cela unitária será deformada e terá seu volume reduzido. Mesmo na hipótese de que a energia de troca dentro da cela unitária permaneça a mesma;  $J(\underline{k}, \underline{k}')$ , que é a energia de troca por unidade de volume, deve aumentar. No entanto também a energia de troca aumentará já que os eletrons de condução e os eletrons localizados estarão a uma distância média menor, e a interação  $e^2/r_{12}$  se fará sentir com maior intensidade. Esse efeito predomina mesmo levando-se em conta que a blindagem  $e^{-q_{TF}r_{12}}$  sobre a in-



teração  $\frac{e^2}{r_{12}}$  aumenta com o aumento da pressão hidrostática, e o comprimento de blindagem  $a$  diminui, contribuindo para amenizar o crescimento da energia de troca por unidade de volume.

Voltando novamente as rels. (2.B.6) e (2.B.7), resta-nos analisar a dependência de  $J(\underline{k}, \underline{k}')$  com  $|\underline{k}|$  e  $|\underline{k}'|$  e com sua orientação angular relativa, no entanto as dependências com  $\underline{k}$  e  $\underline{k}'$  estão intimamente relacionadas com a dependência em  $q$ . Vamos então, primeiro, calcular  $J_{FF}(q)$ .

Cálculo de  $J_{FF}(q)$

Da rel. (2.B.4) temos:

$$J_{FF}(q) = \int d^3x e^{i\vec{q}\cdot\vec{x}} |\phi_{4f}(x)|^2 ; \quad q = \underline{k}' - \underline{k} \quad (2.B.12)$$

As funções de onda  $4f$  que utilizaremos no cálculo de  $J_{FF}(q)$  são funções de onda obtidas pelo método de Hartree-Fock e em contrapartida a sua simplicidade, apresentam duas desvantagens básicas. Não são funções de onda relativísticas nem levam em consideração a interação spin-orbita.

Explicitamente, essas funções de onda para o  $Gd^{+3}$  são dadas por<sup>36</sup>

$$R_{4f}(x) = R_{4f}(r) = \sum_{l=1}^4 C_l r^l e^{-Z_l r} \quad (2.B.13)$$

onde  $Z_i$  e  $C_i$  são dados na tabela abaixo

Tabela (2.B.1)

$i$	$Z_i (au^{-1})$	$C_i (au^{-9/2})$
1	12.554	1923.8151
2	7.046	329.66724
3	4.697	43.2748
4	2.578	1.50474

( $au = .529 \text{ \AA}$ )

Integrando a relação (2.B.12) sobre as variáveis angulares e após substituindo no resultado as funções de onda  $4f$  (2.B.13) temos:

$$\begin{aligned}
 J_{ff}(q) &= \frac{4\pi}{q^4} \int_0^\infty \sum_{ij} C_i C_j (qr)^3 \exp\left[-\frac{(Z_i + Z_j)}{q} qr\right] \frac{\sin qr}{qr} d(qr) \\
 &= \frac{4\pi}{q} \sum_{ij} C_i C_j \left\{ 7! \left( \frac{x_{ij}}{x_{ij}^2 + 1} \right)^8 \right\}_{0 \leq 2l \leq 7} (-1)^l \binom{8}{2l+1} \binom{1}{x_{ij}}^{2l+1}
 \end{aligned}
 \tag{2.B.14}$$

onde

$$x_{ij} = \frac{Z_i + Z_j}{q}$$

Rearranjando a expressão (2,B.14) temos finalmente

$$J_{FF}(q) = 4\pi \sum_{i,j=1}^4 c_i c_j 7! \left[ \frac{z_i + z_j}{(z_i + z_j)^2 + q^2} \right]^8 \frac{1}{z_i + z_j} \left\{ 8 - 56 \frac{q^2}{(z_i + z_j)^2} + \right. \\ \left. + 56 \frac{q^4}{(z_i + z_j)^4} - 8 \frac{q^6}{(z_i + z_j)^6} \right\} \quad (2.B.15)$$

Vemos então que  $J_{FF}(q)$  depende apenas de  $|q|^2 = |\underline{k}' - \underline{k}|^2$  e não apresenta dependência com a orientação relativa de  $\underline{k}$  e  $\underline{k}'$  para  $|q|$  constante.

Voltando a relação (2.B.10)

$$J(\underline{k}, \underline{k}') = \left( \frac{\sqrt{4}}{2\sqrt{2}} e^{2a_0} \right)^{4/3} \frac{1}{\sqrt{5/2}} \left[ (4 - a^2 k^2) + a^2 \underline{k} \cdot \underline{k}' \right] J_{FF}(q)$$

vemos que a dependência angular, expressa no produto escalar  $\underline{k} \cdot \underline{k}'$ , é incluída como uma correção de segunda ordem da função isotrópica  $J_{FF}(q)$ . A dependência angular é uma das consequências físicas da inclusão de uma interação de alcance finito pois para  $a \rightarrow 0$ , que significa interação puntual, a dependência angular desaparece restando apenas a função isotrópica.

Os vetores de onda  $\underline{k}$  e  $\underline{k}'$  representam eletrons de condução que como tal tem probabilidade dominante de estarem próximos a superfície de Fermi. A análise da dependência angular de  $J(\underline{k}, \underline{k}')$ , a seguir, será feita com base nas configurações

mais prováveis para  $\underline{k}$  e  $\underline{k}'$ . O vetor de onda  $\underline{k}$  do eletrôn incidente terá, na aproximação de eletrons livres, seu valor numérico  $|\underline{k}| = k_F$  e o vetor de onda  $\underline{k}'$  do eletrôn espalhado terá seu valor numérico igual ou maior ao de  $|\underline{k}|$ . (Ver figs.(2.B.1) e (2.B.2)).

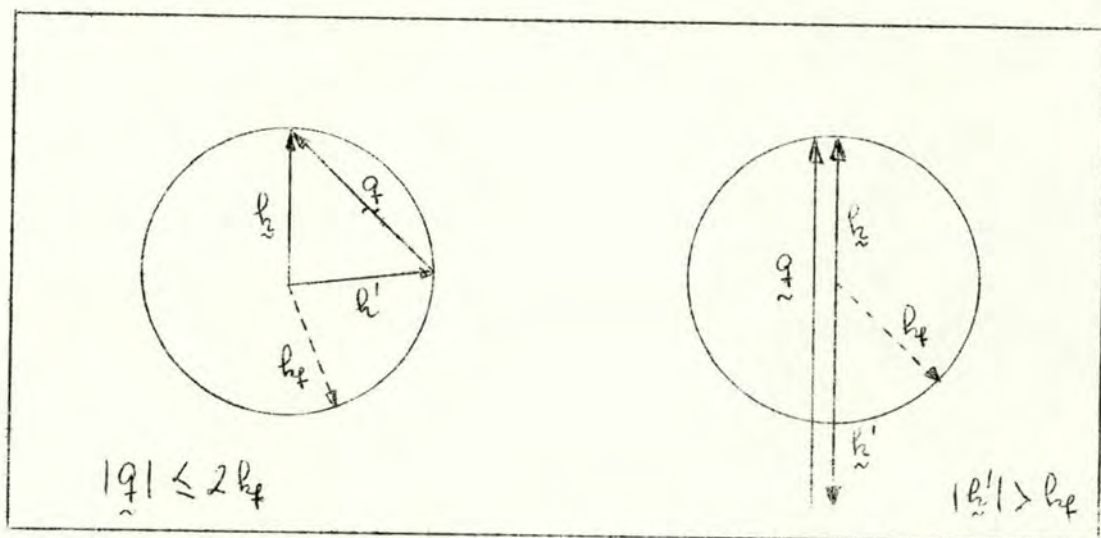


Fig. (2.B.1)

Fig. (2.B.2)

Inicialmente vamos analisar  $J(\underline{k}, \underline{k}')$  para  $|\underline{k}| = |\underline{k}'| = k_F$ , isso significa que os vetores de onda  $\underline{k}$  e  $\underline{k}'$  estão próximos a superfície de Fermi como realmente ocorre em metais.

Transformando-se a expressão (2.B.7), de  $J(\underline{k}, \underline{k}')$ , com auxílio da rel. (2.B.9) temos

$$J(\underline{k}, \underline{k}') = \frac{2\pi e N}{v} \frac{q^3}{6} \left[ 4 - \frac{\pi A_0}{4 k_F} k_F^2 + \frac{\pi A_0}{4 k_F} k_F^2 \cos \xi \right] J_{HF}(q)$$

onde  $\cos \xi$  é o cosseno do ângulo entre  $\underline{k}$  e  $\underline{k}'$ .

Como estamos interessados apenas na dependência angular, após simplificações obtemos

$$J(\underline{k}, \underline{k}') \sim \left[ 1 - \frac{\pi a_0 k_f}{16} (1 - \cos \xi) \right] J_{ff}(\varphi) \quad (2.B.16)$$

A aproximação de primeira ordem de  $J(\underline{k}, \underline{k}')$  é isotrópica com referência a orientação relativa de  $\underline{k}$  e  $\underline{k}'$  pois depende apenas de  $|\underline{q}|$ . Em segunda ordem, aparece a dependência com  $\xi$ . Vê-se então, que para tornar-se clara a dependência de  $J(\underline{k}, \underline{k}')$  com  $\xi$  não é necessário considerar-se a parte angular das funções de onda  $\psi_f$  mas é fundamental que a função interação tenha um alcance finito, o que não ocorre na aproximação do fator da forma.

Para  $|\underline{k}| \simeq k_f$  e  $|\underline{k}'| \geq k_f$ . (v. fig. (2.B.2)). Temos:

$$J(\underline{k}, \underline{k}') = \frac{2\pi CN}{v} \frac{a^3}{6} \left[ 4 - \frac{\pi a_0}{4k_f} k_f^2 + \frac{\pi a_0}{4k_f} k_f k' \cos \xi \right] J_{ff}(\varphi)$$

onde em lugar de  $|\underline{k}|$  já se tomou  $k_f$  e  $\cos \xi$  é o cosseno do ângulo entre  $\underline{k}$  e  $\underline{k}'$ .

Rearranjando a expressão anterior e considerando apenas a dependência angular, temos:

$$J(\underline{k}, \underline{k}') \sim \left[ 1 - \frac{\pi a_0 k_f}{16} \left( 1 - \frac{k'}{k_f} \cos \xi \right) \right] J_{ff}(\varphi) \quad (2.B.17)$$

A diferença entre essa expressão e a anterior é que agora a contribuição da anisotropia depende também do valor numérico de  $k'$ . Para  $|k'| = k_F$  a anisotropia dará sempre contribuição negativa. Para  $|k'| > k_F$  a contribuição será positiva ou negativa dependendo do ângulo entre  $k$  e  $k'$ . A análise gráfica de  $J(k, k')$  (para o Gadolínio) para  $|k| = k_F$  e  $|k'|/k_F = 1.0, 1.3$  e  $2.0$  é apresentada a seguir, e comparada com  $J_{FF}(q)$  de modo a melhor se observar a contribuição da dependência angular. Essa análise é repetida para vários valores de  $k_F$  ( $k_F = 1.0, 1.3, 1.4$ ) porque o valor de  $k_F$  obtido por meio do modelo de elétrons livres não pode ser tomado como o melhor já que esse modelo é demasiado primitivo para os Terras Raras. Toma-se valores menores do que o obtido para elétrons livres ( $k_F = 1.4 \text{ \AA}^{-1}$ ) porque o obtido por teoria de bandas também é bastante menor.

Os gráficos das figs. (2.B.3), (2.B.4) e (2.B.5) se referem aos esquemas das figs. (2.B.1) e (2.B.2), e representam apenas a variação de  $J(k, k')$  com a orientação angular relativa de  $k$  e  $k'$  já que  $|k|$  e  $|k'|$  assumem valores constantes. Os valores que  $|q| = |k - k'|$  pode assumir são tais que  $|k'| + |k| \geq |q| \geq |k'| - |k|$  por isso quando  $|k'| > |k|$  as curvas correspondentes não iniciam em  $|q| = 0$ .

Desses gráficos vê-se claramente que a dependência angular incluída como correção, aumenta o peso da integral de troca para os valores de  $|q|$  pequenos, ou seja, torna mais importante a região em torno de  $|q| = |k'| - |k|$  sendo esse efeito tanto mais intenso quanto maior for  $|k'|$  em relação a  $|k|$ .

$J(\underline{k}, \underline{k}')$

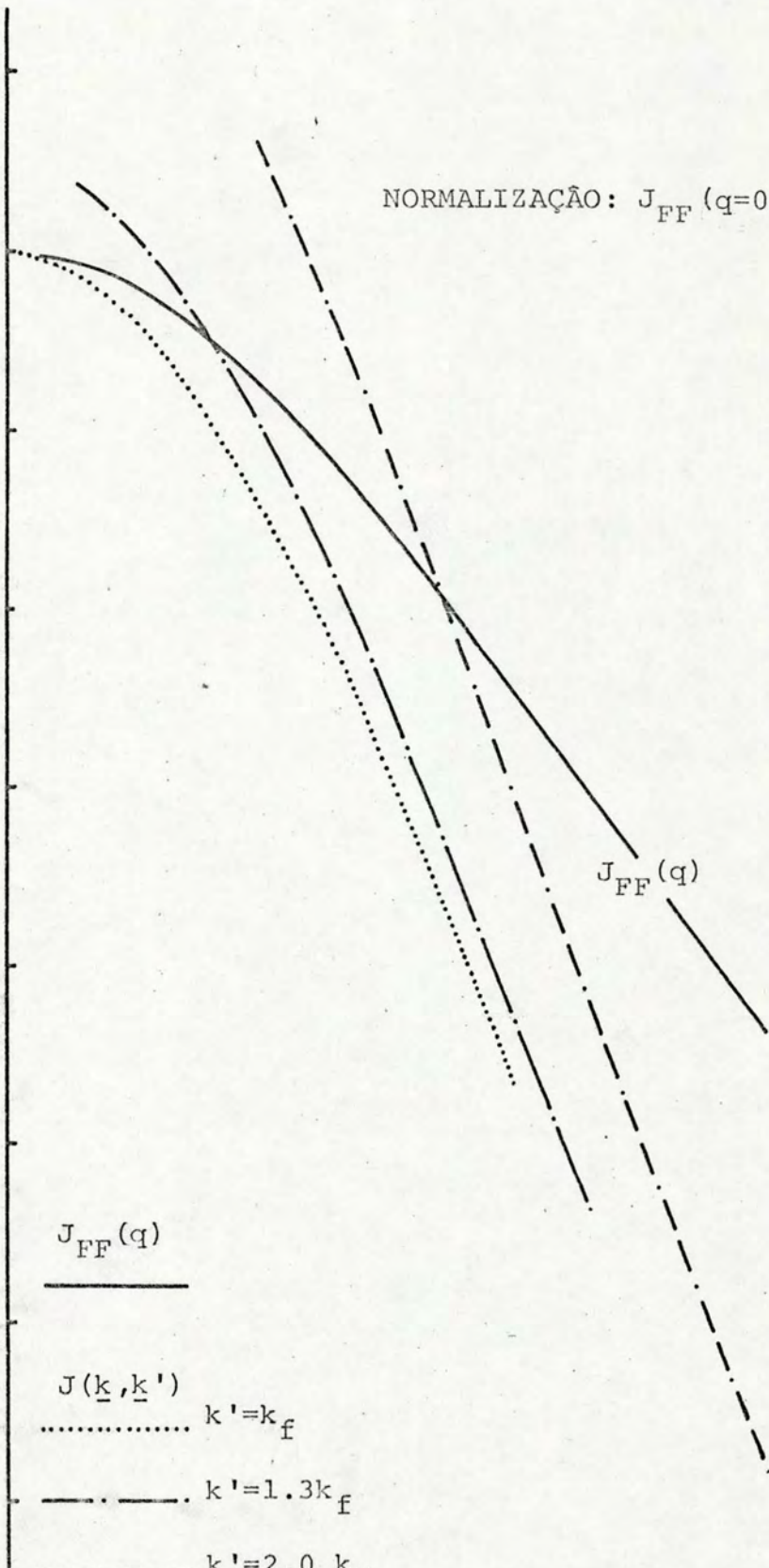
NORMALIZAÇÃO:  $J_{FF}(q=0)=1$

1.000

.600

$J_{FF}(q)$

- $J_{FF}(q)$   
—————
- $J(\underline{k}, \underline{k}')$   
.....  $k' = k_f$
- $k' = 1.3 k_f$
- $k' = 2.0 k_f$



$J(\underline{k}, \underline{k}')$

NORMALIZAÇÃO:  $J_{FF}(q=0) = 1$

1.000

.600

$J_{FF}(q)$

$J_{FF}(q)$

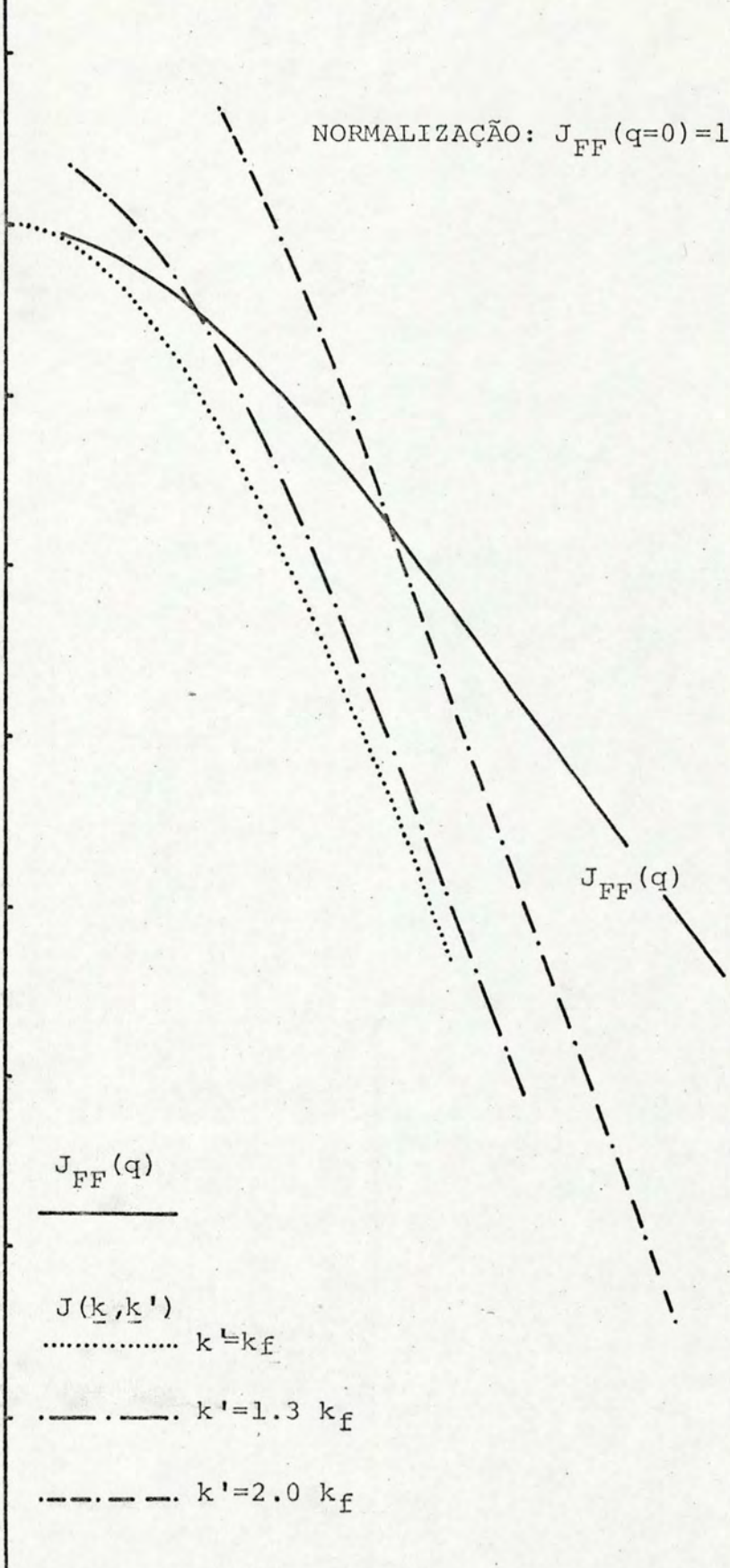
$J(\underline{k}, \underline{k}')$

.....  $k' = k_f$

-.-.-.  $k' = 1.3 k_f$

-.-.-.-  $k' = 2.0 k_f$

$q(\text{\AA}^{-1})$





$J(\underline{k}, \underline{k}')$

NORMALIZAÇÃO:  $J_{FF}(q=0)=1$

1.000

.600

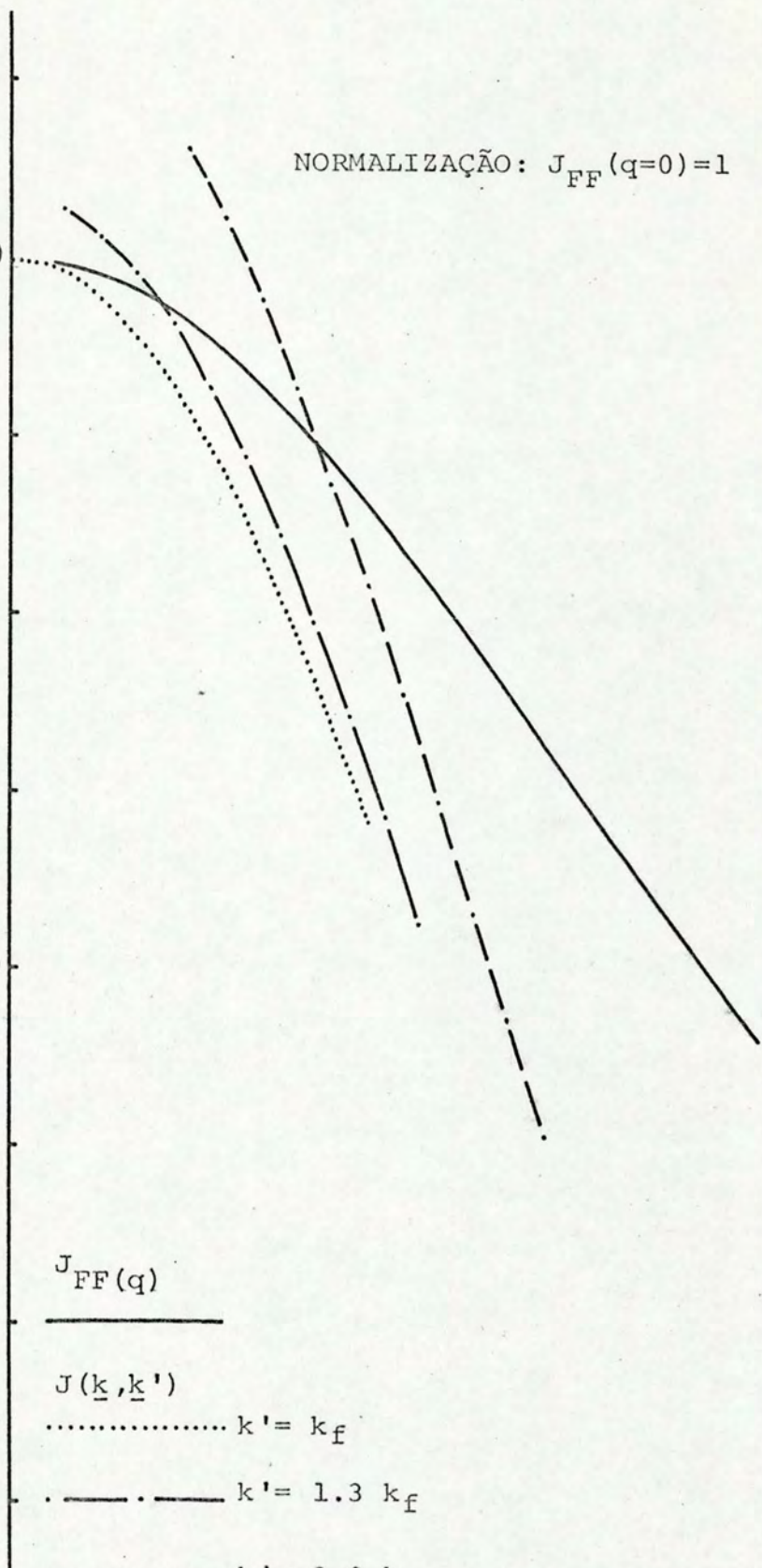
$J_{FF}(q)$

$J(\underline{k}, \underline{k}')$

.....  $k' = k_f$

-. - . - .  $k' = 1.3 k_f$

- . - . - .  $k' = 2.0 k_f$



A dependência de  $J(\underline{k}, \underline{k}')$  com  $k_f$ , como pode ser vista parcialmente através das rels. (2.B.16) e (2.B.17) e expressa nos gráficos anteriores, deve ser interpretada como uma dependência com a própria superfície de Fermi, expressa através de  $k_f$  por estarmos usando o modelo de eletrons livres, em que basta o vetor de onda para descrever toda a superfície.

O efeito da variação de  $k_f$  torna-se sensível pela modificação que acarreta no intervalo de variação de  $|\underline{q}|$ , pela variação da sensibilidade de  $J(\underline{k}, \underline{k}')$  com a dependência angular, como pode ser visto pela rel. (2.B.17), para  $|\underline{k}'|$  múltiplo de  $k_f$ , e também pela comparação das figs. (2.B.3) e (2.B.5).

Como se pode ver das rels. (2.B.9) e (2.B.10), a dependência angular de  $J(\underline{k}, \underline{k}')$  é função da extensão de blindagem  $\underline{a}$ , que por sua vez no modelo de eletrons livres é claramente função da concentração eletrônica e portanto do volume da cela unitária. Assim, a integral de exchange é susceptível à impurezas no cristal que alterem a concentração de eletrons livres e também é susceptível à pressão hidrostática que modifique a distância interatômica, como também pode ser visto na rel. (2.B.11).

A variação percentual da integral de troca devido a dependência angular pode ser considerada importante e por si só justifica a inclusão de uma interação de alcance finito blindado.

C - Energia de interação magnética - I

Uma vez tendo-se obtido resultados significativos para  $J(\underline{k}, \underline{k}')$  na aproximação proposta, vamos a seguir estender o estudo à energia de ordenação magnética entre ions de  $Gd^{+3}$  para determinar como essa energia é alterada pela nova expansão de  $J_{\underline{k}\underline{k}'}$ . Vamos calcular essa energia de ordenação em diversas aproximações e posteriormente faremos um estudo comparativo dos resultados com os obtidos em outros trabalhos no campo.

A energia de interação de um ion com os demais ions magnéticos da rede é dada por:

$$J(\underline{x}) = \frac{1}{2} \sum_{\text{rede}} (S_{\underline{m}} - S_{\underline{m}'}) J_{\underline{m}\underline{m}'}(\underline{x}), \quad (2.C.1)$$

onde

$$J_{\underline{m}\underline{m}'}(\underline{x}) = \frac{2m^*}{(2\pi)^6} \int_0^{k_F} d^3k \int_0^\infty d^3k' \frac{e^{-i(\underline{k}-\underline{k}')\cdot\underline{x}}}{k^2 - k'^2} |J(\underline{k}, \underline{k}')|^2 + cc \quad (2.C.2)$$

Utilizando a expressão  $J(\underline{k}, \underline{k}')$  da rel. (2.B.3) temos:

$$J_{\underline{m}\underline{m}'}(\underline{x}) = \frac{2m^*}{(2\pi)^6} \frac{(4\pi^2 e^2 N^2)}{v^2} \int_0^{k_F} d^3k \int_0^\infty d^3k' \frac{e^{-i(\underline{k}-\underline{k}')\cdot\underline{x}}}{k^2 - k'^2} |J_{FF}(\underline{k})|^2 *$$

$$* \left\{ \left( \frac{a^2}{k} - \frac{1}{k^3} \right) \sin ka + \frac{a}{k^2} \cos ka - \frac{k' \cos k'}{k^4} \left( (3 - k'^2 a^2) \sin ka - 3ka \cos ka \right) \right\}^2 + cc \quad (2.C.3)$$

Levando em conta termos até  $(ak_F)^3$  (o que é justificado pela constante de blindagem razoavelmente grande;  $a \sim \frac{1}{q_{TF}}$ ,  $q_{TF} = 1.58 k_F$ ). Modificando os limites e uma variável de integração ( $k' = q + k$ ), temos:

$$\begin{aligned} \int_{mn}(\lambda) = & - \frac{N^2 e^2 a^6 m^*}{144 \pi^3 v^2} \int_{-\infty}^{\infty} d^3 q \left| J_{H}(-q) \right|^2 e^{i q \cdot r} * \\ & * \frac{1}{q} \left\{ \int_{-k_F}^{k_F} \frac{\frac{1}{2} 4 d^3 k}{(2k - q + q^2)} + \int_{-k_F}^{k_F} \frac{\frac{1}{2} 2q^2 (k - q) d^3 k}{(2k - q + q^2)} + \right. \\ & \left. + \int_{-k_F}^{k_F} \frac{a^4}{4} \frac{1}{2} \frac{(k - q)^{1/2} d^3 k}{(2k - q + q^2)} \right\} + c.c. \quad (2.C.4) \end{aligned}$$

Nenhum significado físico deve ser atribuído aos valores negativos de  $k$  ou  $q$  na eq. (2.C.4), há porém uma conveniência matemática em expressar os resultados em termos de trajetórias que sejam simétricas em torno da origem<sup>37</sup>.

As integrações que se seguem, sobre  $d^3 k$  e  $d^3 q$ , incluem naturalmente toda a dependência angular entre  $k$  e  $k'$ , expressa aqui como dependência entre  $k$  e  $q$ . Após integrar sobre  $d^3 k$  e sobre as variáveis angulares de  $q$ , temos

$$\int_{mn}(\lambda) = - \frac{\Lambda_{mn}}{(-i\lambda)} \int_{-\infty}^{\infty} q dq e^{i q \cdot r} \left| J_{H}(q) \right|^2 \sum_{j=1}^3 f_j(q) + c.c. \quad (2.C.5)$$

onde

$\Delta_{m,n} = \frac{N^2 c^2 a^6 m^x}{4^2 \pi^2 v^2}$  e as funções  $f_1(q)$ ,  $f_2(q)$  e  $f_3(q)$  são dadas por

$$f_1(q) = k_f + \frac{1}{q} (k_f^2 - \frac{1}{4} q^2) \ln \left| \frac{q + 2k_f}{q - 2k_f} \right|;$$

$$f_2(q) = \frac{2}{3} \pi a^2 k_f^3 - \frac{1}{4} \pi a^2 k_f q^2 - \frac{\pi a^2}{4} q (k_f^2 - \frac{1}{4} q^2) \ln \left| \frac{q + 2k_f}{q - 2k_f} \right|;$$

$$f_3(q) = \frac{\pi a^4 k_f}{64} q^4 - \frac{\pi k_f^3 a^4 q^2}{24} + \frac{\pi a^4}{64} q^3 (k_f^2 - \frac{1}{4} q^2) \ln \left| \frac{q + 2k_f}{q - 2k_f} \right|.$$

(2.C.6)

Nos cálculos que se seguem usaremos  $|J_{FF}(q)|^2 = J^2$  constante. Trata-se de uma aproximação bastante restritiva, já que  $J_{FF}(q)$  além de depender sensivelmente de  $q$  ( $J_{FF}(q) \sim \frac{1}{q}$ ), possui polos de 16<sup>a</sup>. ordem em  $q = 2iZ_{ij}$ . No entanto essa aproximação é menos restritiva do que a usada comumente que é  $|J(k, k')|^2 = J_0^2$  constante, e justifica-se como uma avaliação preliminar. A integral (1.C.5) será realizada segundo uma trajetória no plano complexo que exclui as descontinuidades em  $q = \pm 2 k_F$ <sup>37</sup>; portanto o integrando é analítico na região de integração e a integral sobre o contorno fechado anula-se.

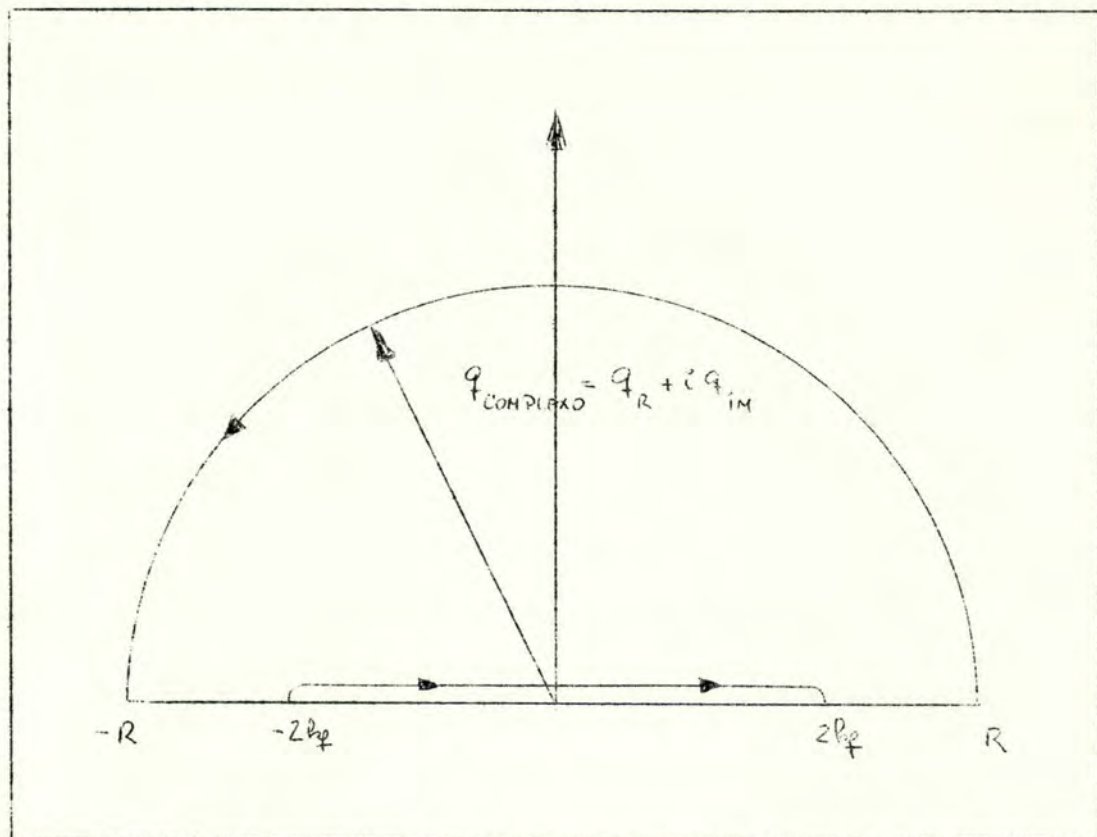


Fig. 1.C.1 - Trajetórias para integração no plano complexo

Antes de iniciarmos a integração será necessário mo  
 dificar o integrando. Para o nosso caminho de integração te -  
 mos:

$$\ln \left| \frac{q+2h_f}{q-2h_f} \right| = \ln \left( \frac{q+2h_f}{q-2h_f} \right) - i\pi g \quad 34$$

$$g = \begin{cases} 0 & ; q > 2h_f \text{ ou } q < -2h_f \\ 1 & ; 2h_f < q < -2h_f \end{cases}$$

Substituindo em 1.C.5 temos:

$$\begin{aligned} \int_{mn}(\lambda) &= -\frac{\Delta_{mn}}{i\lambda} \int_0^2 \int_{-\infty}^{\infty} q dq e^{iq\lambda} \sum_{j=1}^3 f'_j(q) - \\ &- (-i\pi) \frac{\Delta_{mn}}{i\lambda} \int_0^2 \int_{-\infty}^{\infty} q dq e^{iq\lambda} \frac{1}{q} \left( b^2 - \frac{1}{4} q^2 \right) \left( 1 - \frac{\pi a^2 q^2}{4} + \frac{\pi a^4}{64} q^4 \right) + cc \end{aligned} \quad (2.C.7)$$

Para o caminho de integração escolhido temos

$$\oint_{\Gamma} = \int_{-R}^R + \int_{\Gamma} = 0 \rightarrow \int_{-R}^R = - \int_{\Gamma} \quad (2.C.8)$$

Portanto:

$$\int_{-R}^R q dq e^{iq\lambda} \sum_{j=1}^3 f'_j(q) = - \int_{\Gamma} q dq e^{iq\lambda} \sum_{j=1}^3 f'_j(q) \quad (2.C.9)$$

Mas  $\lim_{\lambda \rightarrow \infty} \sum_{j=1}^3 f'_j(q) \times q e^{iq\lambda} = 0$  pois a exponencial com  $q$  complexo força a convergência.

Levando a expressão (1.C.9) ao limite para  $\lambda \rightarrow \infty$  temos:

$$\int_{-\infty}^{\infty} q dq e^{iq\lambda} \sum_{j=1}^3 f'_j(q) = - \lim_{\lambda \rightarrow \infty} \int_{\Gamma} q dq e^{iq\lambda} \sum_{j=1}^3 f'_j(q) = 0 \quad (2.C.10)$$

Por consequência a nova expressão para  $J_{mn}(r)$  é:

$$J_{mn}(r) = \frac{\pi A_{mn} J_0^2}{r} \int_{-2k_f}^{2k_f} dq e^{iqr} \left( k_f^2 - \frac{1}{4} q^2 \right) \left( 1 - \frac{\pi a^2 q^2}{4} + \frac{\pi a^4}{64} q^4 \right) + cc \quad (2.C.11)$$

Somando ao complexo conjugado e integrando temos:

$$J_{mn}(r) = \frac{A_{mn} \pi J_0^2}{r} 4k_f^3 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{B_{2n} 2n!}{(2k_f r)^{2n+1}} \left\{ \sum_{k=0}^n \frac{(-1)^k (2k_f r)^{(2n-2k)}}{(2n-2k)!} \sin 2k_f r + \sum_{k=0}^{n-1} \frac{(-1)^k (2k_f r)^{(2n-2k-1)}}{(2n-2k-1)!} \cos (2k_f r) \right\} \quad (2.C.12)$$

As constantes  $B_{2n}$  são

$$B_0 = 1$$

$$B_2 = -(1 + \pi (a k_f)^2)$$

$$B_4 = \pi (a k_f)^2 \left( 1 + \frac{1}{4} (a k_f)^2 \right) \quad (2.C.13)$$

$$B_6 = -\frac{\pi}{4} (a k_f)^4$$

Note-se que  $\sum_{n=0}^{\infty} B_{2n} = 0$ .



Tomando o 1º coeficiente de sen  $2k_f r$  ( $p/k=0$ ) temos:

$$\sum_{n=0}^3 z_n! \frac{(2k_f r)^{2n}}{z_n!} \sin 2k_f r \frac{B_{2n}}{(2k_f r)^{2n+1}} = \frac{\sin 2k_f r}{2k_f r} \sum_{n=0}^3 B_{2n} = 0$$

Utilizando-se dessa propriedade e reagrupando temos:

$$J_{mn}(r) = \frac{N^2 c^2 a^6 m^* \int_0^{2l_f} l_f^4}{18\pi V^2} \left\{ \frac{\alpha(r) \sin 2k_f r - 2k_f r \beta(r) \cos 2k_f r}{(2k_f r)^4} \right\}$$

$$\begin{aligned} \alpha(r) \\ \beta(r) \end{aligned} = \sum_{n=1}^3 B_{2n} \sum_{k=1}^n \frac{(-1)^k (2n)!}{(2k_f r)^{2(k-1)}} * \begin{cases} 1/(2n-2k)! \\ 1/(2n-2k+1) \end{cases} \quad (2.C.14)$$

Note-se a semelhança dessa relação com a obtida por Rudermann-Kittel<sup>1</sup>. Apenas a amplitude e o comportamento oscilatório tornaram-se agora funções de  $k_f$  e  $a$ .

A energia de interação magnética entre um ion ( $n$ ) da rede com outro ( $m$ ) é dada por

$$J_{mn}(r) = \int_{mn} (r) S_m \cdot S_n \quad (2.C.15)$$

Uma análise inicial de  $J_{mn}(r)$ , dado pela rel.(2.C.14) revela a dependência da amplitude dessa função com a distância interatômica, por meio dos parâmetros  $N$ ,  $c$ ,  $a$ ,  $k_f$  e  $V$ ; essa dependência também é exercida nas funções  $\alpha(r)$  e  $\beta(r)$  de modo que, além da amplitude, o comportamento oscilatório de  $J_{mn}(r)$

e conseqüentemente a ordenação ferromagnética também são susceptíveis à aplicação de pressão hidrostática no cristal.

As funções  $\chi(r)$  e  $\beta(r)$  representam o efeito da inclusão de uma interação de alcance finito blindada na energia de interação  $J_{mn}(r)$ . Na etapa atual do desenvolvimento desse trabalho o fato de termos aproximado  $J_{FF}(q) \rightarrow J_0$  não significa que nessa aproximação tenha se reduzido à de Rudermann-Kittel. A contribuição introduzida no cálculo de  $J(k, k')$ , pela utilização de uma função interação blindada com alcance finito, está presente como um fator multiplicativo à  $J_{FF}(q)$ , como pode ser visto na rel. (2.B.10), e foi incluída no cálculo de  $J_{mn}(r)$ . Assim, uma comparação gráfica entre  $J_{mn}(r)$  da (2.C.14) com a função correspondente de Rudermann-Kittel<sup>1</sup> revelará claramente a contribuição da nova interação blindada.

As expressões de  $\chi(r)$  e  $\beta(r)$  nos mostram que a extensão da blindagem a exerce papel decisivo no comportamento oscilatório da nova função.

No caso limite para  $a \rightarrow 0$  temos  $B_4 = B_6 = 0$  e  $B_2 = -1$ , como pode ser visto da rel. (2.C.13). Como consequência

$$\chi(r) = B_2 \frac{(-1)^1 (2)_0!}{(2k_f r)^{(0)}} \times \frac{1!}{0!} = 2$$

e

$$\beta(r) = B_2 \frac{(-1)^1 (2\cdot)_1!}{(2k_f r)^{(0)}} \times \frac{1!}{1!} = 2$$

e

$$J_{mn}(r) \sim \frac{\sin 2k_f r - 2k_f r \cos 2k_f r}{(2k_f r)^4}$$

que é justamente a expressão de Rudermann-Kittel<sup>1</sup>.

A dependência de  $J_{mn}(r)$  com  $a$  e com  $k_f$  pode ser associada a dependência com a concentração eletrônica na cela unitária e com a própria topologia da superfície de Fermi que no modelo de elétrons livres é totalmente representada por  $k_f$  constante.

Das figs. (1.C.2) a (1.C.4) vê-se que o efeito da nova aproximação sobre o caráter oscilatório da função energia de interação só é importante para valores de  $r$  que correspondem às distâncias dos ions mais próximos. Para valores de  $r$  maiores as funções  $\alpha(r)$  e  $\beta(r)$  tendem a constantes e a função energia de interação magnética na nova aproximação torna-se idêntica a da aproximação RKKY.

Como toda a contribuição da nova função energia de interação magnética depende decisivamente da extensão da blindagem  $a$ , vê-se que o efeito da inclusão de blindagem na interação  $e^2/r_{12}$  não deve ser relevado no tratamento desse problema, o que justifica o presente trabalho.

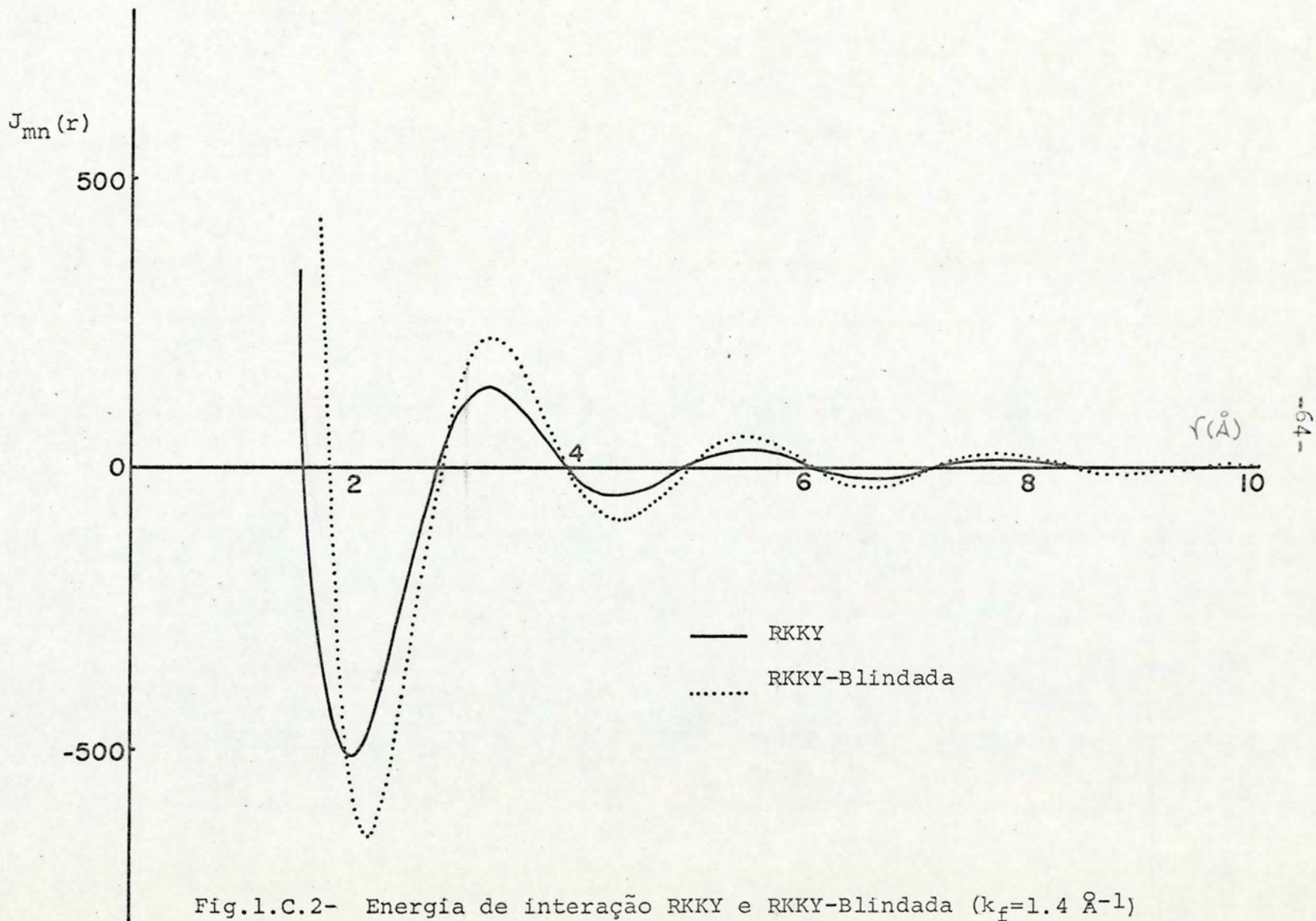


Fig.1.C.2- Energia de interação RKKY e RKKY-Blindada ( $k_f=1.4 \text{ \AA}^{-1}$ )

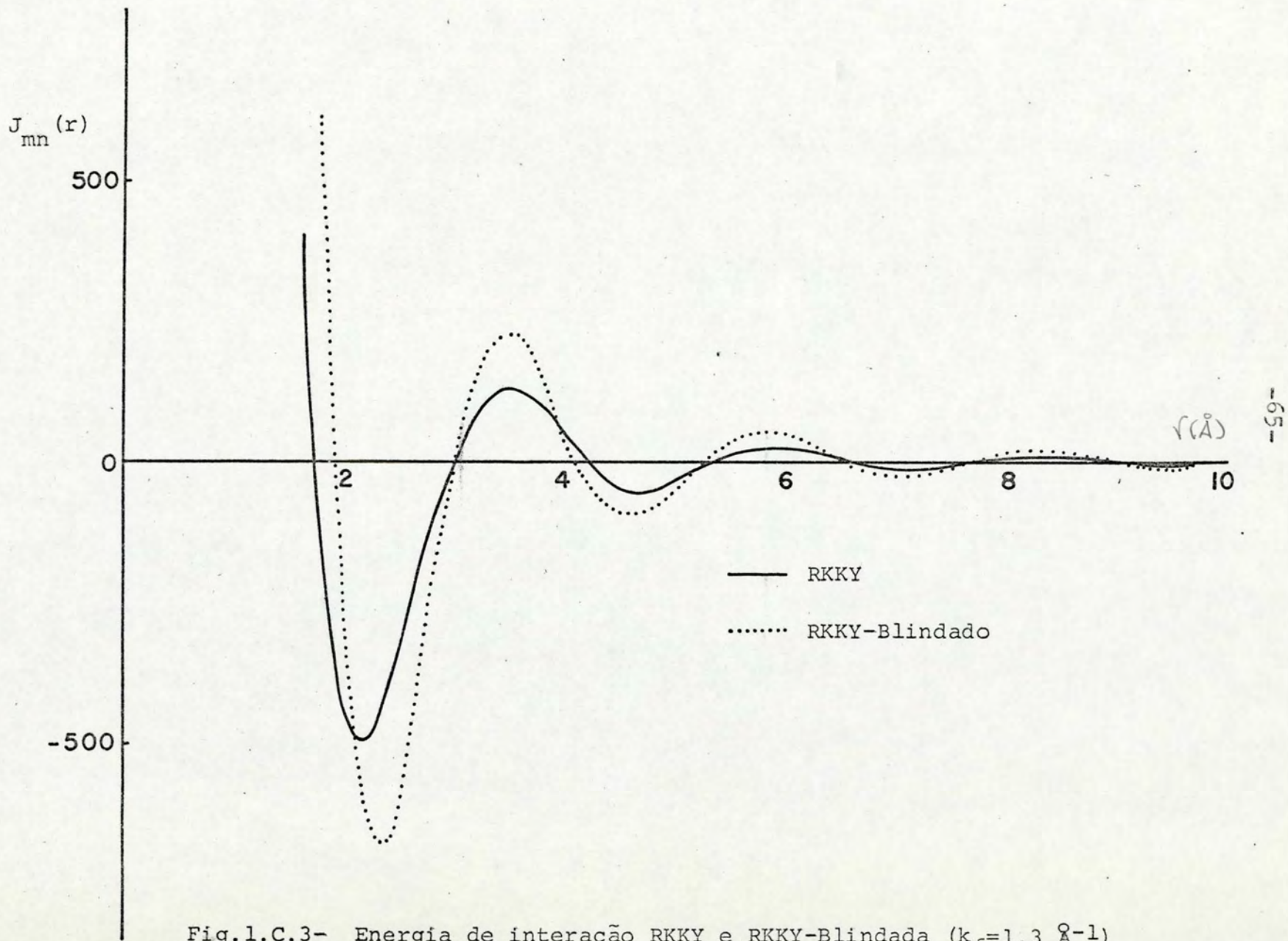


Fig.1.C.3- Energia de interação RKKY e RKKY-Blindada ( $k_f=1.3 \text{ \AA}^{-1}$ )

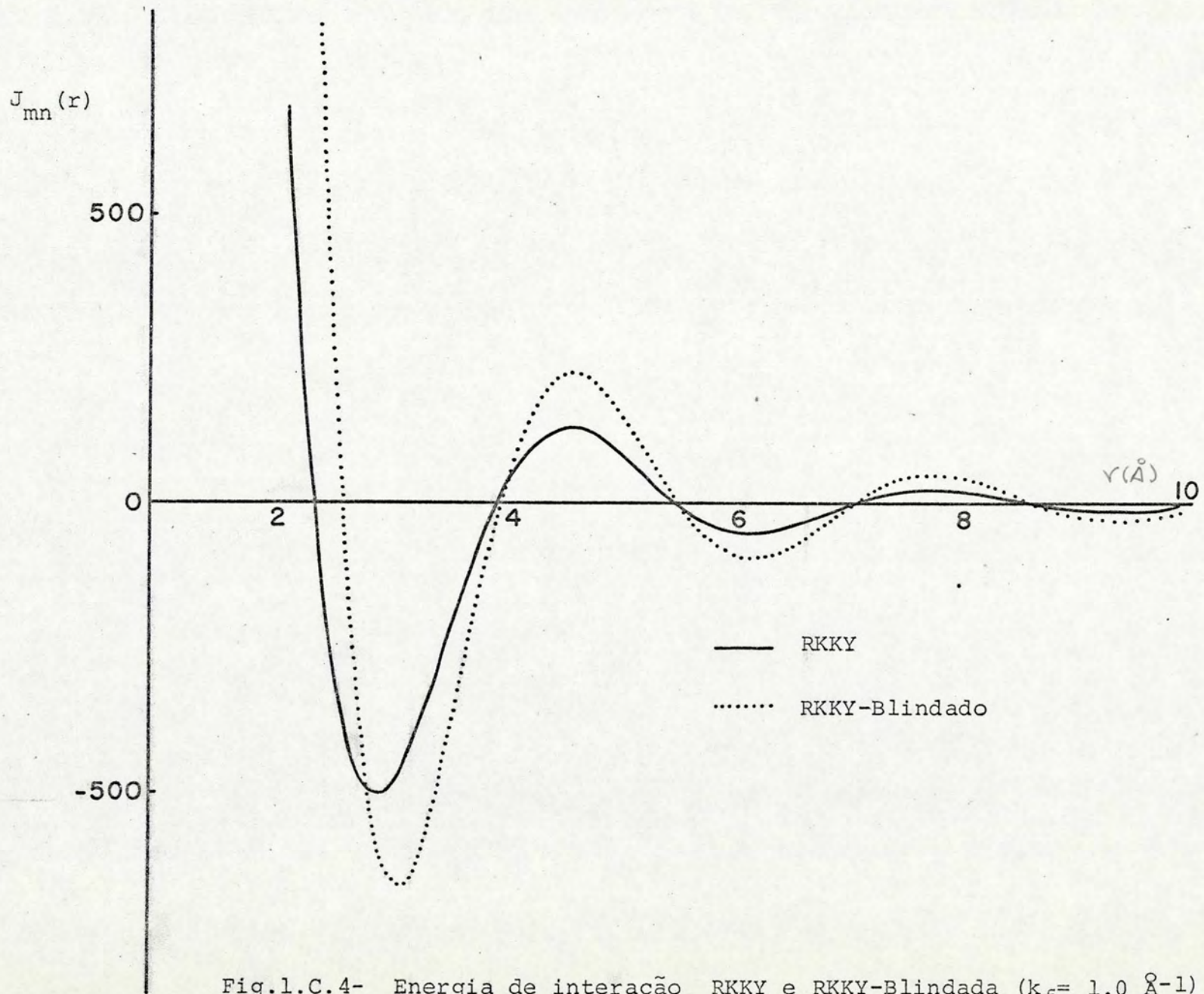


Fig.1.C.4- Energia de interação RKKY e RKKY-Blindada ( $k_f = 1.0 \text{ \AA}^{-1}$ )

D - Energia de interação magnética - II

Na seção anterior analisamos a contribuição da dependência angular de  $\underline{k}$  e  $\underline{k}'$  sobre a energia  $J_{\text{mn}}(r)$ . Vamos agora estender essa análise com a inclusão da expressão de  $J_{\text{FF}}(q)$  na expressão de  $J_{\text{mn}}(r)$ , em lugar da constante  $J_0$  utilizada anteriormente.

A expressão de  $J_{\text{FF}}(q)$  dada na rel. (2.B.15) é:

$$J_{\text{FF}}(q) = 4\pi \sum_{i,j=1}^4 C_i C_j 7! \left[ \frac{z_i + z_j}{(z_i + z_j)^2 + q^2} \right]^8 \frac{1}{z_i + z_j} * \\ * \left\{ 8 - 56 \frac{q^2}{(z_i + z_j)^2} + 56 \frac{q^4}{(z_i + z_j)^4} - 8 \frac{q^6}{(z_i + z_j)^6} \right\}$$

Como se vê da rel. (2.C.2), para o cálculo de  $J_{\text{mn}}(r)$  se faz necessário  $|J_{\text{FF}}(q)|^2$  e não simplesmente  $J_{\text{FF}}(q)$ . No entanto  $|J_{\text{FF}}(q)|^2$ , calculado a partir da expressão acima, é de muita complexidade, devido às dezenas de resíduos que deveriam ser incluídos na integração no plano complexo.

Faz-se necessário, então, incluir uma aproximação simplificativa. Da expressão literal de  $|J_{\text{FF}}(q)|^2$  vamos considerar apenas os termos diagonais e multiplicar a expressão por um fator numérico que compense a não inclusão dos termos não diagonais. Esse fator é determinado de tal modo que a função aproximada é igualada a exata em  $q = 0$ .

Definindo inicialmente  $C_{ij} = (c_i \times c_j)^{1/2}$  e  $Z_{ij} = (Z_i + Z_j)$  temos para a expressão aproximativa de  $|J_{FF}(q)|^2$

$$|J_{FF}(q)|^2 = M * 16\pi^2 \sum_{ij=1}^4 (C_{ij})^4 (7!)^2 \frac{Z_{ij}^{14}}{(Z_{ij}^2 + q^2)^6} *$$

$$* \sum_{h=0}^6 \Delta_{2h} \left(\frac{q}{Z_{ij}}\right)^{2h} \quad \text{onde} \quad \begin{aligned} \Delta_0 &= \Delta_{12} = 64 \\ \Delta_2 &= \Delta_{10} = -896 \\ \Delta_4 &= \Delta_8 = 4032 \\ \Delta_6 &= -576 \end{aligned}$$

onde  $M = 8.995$  é o fator numérico.

No intervalo de  $q = 0$  à  $2k_f$  essa aproximação tem um erro máximo de 5% para  $q = 2k_f$ .

Vamos agora realizar o cálculo de  $J_{mn}(r)$  com auxílio dessa expressão de  $|J_{FF}(q)|^2$ .

A expressão de  $J_{mn}(r)$  que vamos utilizar é dada pela rel. (2.C.5) onde já se fez a integração sobre as variáveis angulares

$$J_{mn}(r) = \frac{\Delta_{mn}}{r(r)} \int_{-\infty}^{\infty} q dq e^{iqr} |J_{FF}(q)|^2 \sum_{j=1}^3 f_j(q) + cc \quad (2.D.1)$$



onde 
$$\Delta_{mn} = \frac{N^2 c^2 a^6 m^*}{72 \pi^2 v^2}$$

$$f_1(q) = k_f + \frac{1}{q} (k_f^2 - \frac{1}{4} q^2) \ln \left| \frac{q+2k_f}{q-2k_f} \right|$$

$$f_2(q) = \frac{2}{3} \pi a^2 k_f^3 - \frac{1}{4} \pi a^2 k_f q^2 - \frac{\pi a^2}{4} q \ln \left| \frac{q+2k_f}{q-2k_f} \right| * (k_f^2 - \frac{1}{4} q^2)$$

$$f_3(q) = \frac{\pi a^4 k_f}{64} q^4 - \frac{\pi k_f^3 a^4}{24} q^2 + \frac{\pi a^4}{64} q^3 (k_f^2 - \frac{1}{4} q^2) \ln \left| \frac{q+2k_f}{q-2k_f} \right|$$

$$|\int_{\text{HF}}(q)|^2 = 16 \pi^2 M \sum_{i,j=1}^4 (C_{ij})^4 (7!)^2 \frac{(z(z_j))^{14}}{((z_{ij})^2 + q^2)^{16}} *$$

$$* \sum_{k=0}^6 A_k \left( \frac{q}{2z_{ij}} \right)^{2k}$$

onde

$$A_0 = A_{12} = 64 ; \quad A_4 = A_8 = 4032$$

$$A_2 = A_{10} = -896 , \quad A_6 = -576$$

N.B.  $z_{ij} = (z_i + z_j)/2$  ;  $C_{ij} = (C_i * C_j)^{1/2}$  e  $z_j, C_j$  ( $j=1 \rightarrow 4$ )

são dados na tabela 2.A.1.

$$\ln \left| \frac{q+2k_f}{q-2k_f} \right| = \ln \left( \frac{q+2k_f}{q-2k_f} \right) - i\pi \theta$$

$$\theta = \begin{cases} 1 & ; -2k_f < q < 2k_f \\ 0 & , q > 2k_f \text{ ou } q < -2k_f \end{cases}$$

O modo mais conveniente de resolver a integral de (2.D.1) é realizar a integração sobre o plano complexo<sup>37</sup>. O integrando dessa expressão possui 10 polos de 16<sup>a</sup>. ordem devidos a  $|J_{pf}(q)|^2$ .

A integração sobre o plano complexo será desenvolvida segundo a trajetória  $\Gamma$  da fig. (2.B.1) sugerida por Van Vleck (1962)<sup>37</sup>.

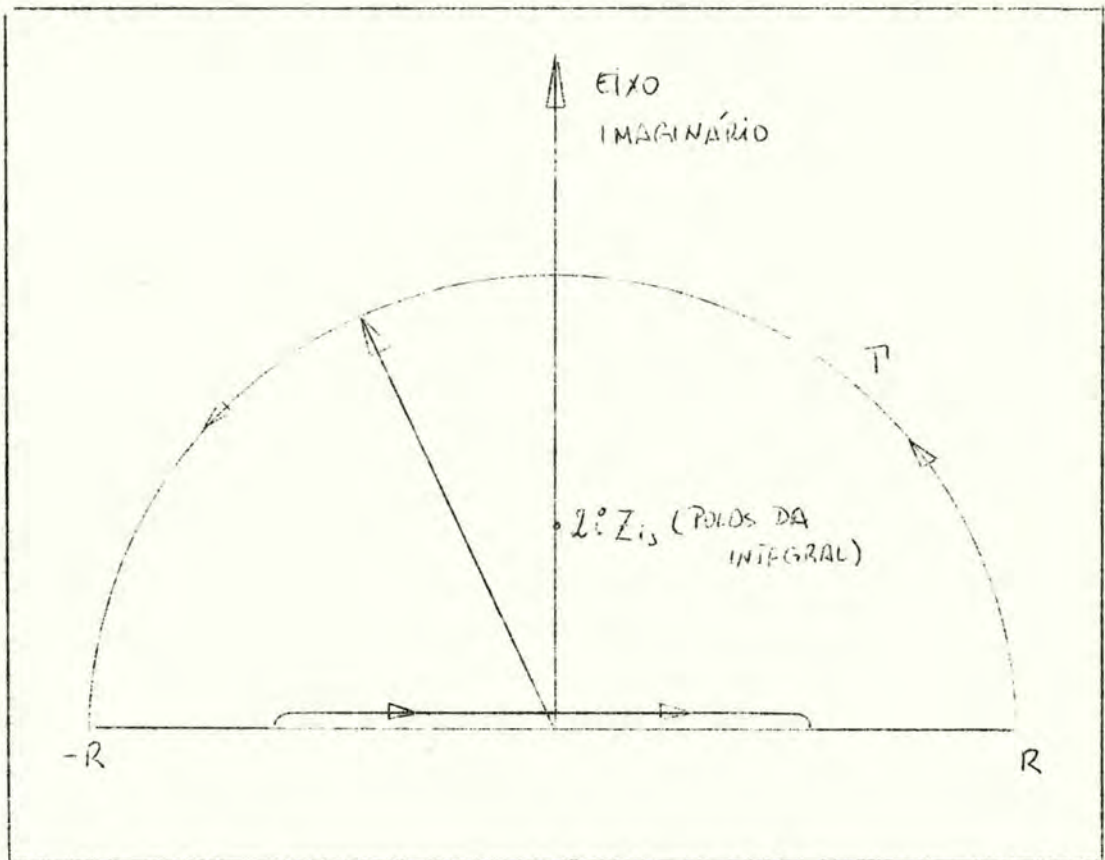


Fig. (2.B.1) - Trajetória para integração no plano complexo.

Temos então

$$J_{mn}(z) = \frac{-2\pi A_{mn}}{z} \left\{ \sum_{ij=1}^4 (\text{Res}(2iz_{ij}) + \text{Res}^*(2iz_{ij})) - \int_{-2\theta_f}^{2\theta_f} \cos z \left| J_{FF}(z) \right|^2 * \left[ \left( \theta_f^2 - \frac{1}{4} z^2 \right) \left( 1 - \frac{\pi a^2 z^2}{4} + \frac{\pi a^4}{64} z^4 \right) \right] dz \right\} \quad (2.D.2)$$

O cálculo dessa expressão será iniciado com o cálculo do Resíduo;

Da rel. (2.B.1) vê-se que o integrando possui polos de 16<sup>a</sup>. ordem devido aos termos

$$\frac{1}{((2iz_{ij})^2 + z^2)^{16}} = \frac{1}{(z + 2iz_{ij})^{16} (z - 2iz_{ij})^{16}}$$

Os resíduos correspondentes são dados pela expressão geral:

$$\text{Res}(2iz_{ij}) = \frac{1}{15!} \lim_{z \rightarrow 2iz_{ij}} \left\{ \frac{d^{15}}{dz^{15}} \left[ (z - 2iz_{ij})^{16} F(z) \right] \right\} \quad (2.D.3)$$

onde  $F(z)$  é o integrando analítico.

Fazendo uma transformação de variável  $z \rightarrow x = \frac{z}{2iz_{ij}}$  explicitando  $F(z)$ , somando com  $\text{Res}^*(2iz_{ij})$  e rearranjando:

$$(Res + Res^*) = \frac{-32\pi (C_{1j})^4 (7!)^2 M}{(z_{1j})^{15} 15!} \lim_{x \rightarrow 1} \left\{ \frac{d^{15}}{dx^{15}} \frac{e^{-2z_{1j}x}}{(1+x)^{16}} \right\}^*$$

$$* \left[ \sum_{l=0}^6 A_{2j} X^{z_j} \left[ \frac{k_f}{2z_{1j}} \sum_{l=0}^2 B_{2l+1} X^{2l+1} + \sum_{l=0}^3 2 * C_{2l} X^{2l} \left( \operatorname{arctg} \frac{z_{1j}}{k_f} - \frac{\pi}{2} \right) \right] \right]$$

(2.D.4)

onde se usou  $i \ln \left( \frac{i z_{1j} x + k_f}{i z_{1j} x - k_f} \right) = -2 \operatorname{arctg} \frac{z_{1j}}{k_f} x + \pi$

em forma compacta tem-se

$$[Res + Res^*] = x_{1j} \lim_{x \rightarrow 1} \left\{ \frac{d^{15}}{dx^{15}} f * g * h (p + 2 * q * v) \right\} \quad (2.D.5)$$

onde

$$f = e^{-\beta_{1j} x}, \quad \beta_{1j} = 2z_{1j} k$$

$$g = (1+x)^{-16}$$

$$h = \sum_{j=0}^6 A_{2j} X^{z_j}$$

$$p = \left( \frac{k_f}{z_{1j}} \right) \sum_{j=0}^2 \bar{B}_{2j+1} X^{2j+1}$$

$$q = \sum_{j=0}^3 C_{2j} X^{2j}$$

$$v = \operatorname{arctg} \frac{z_{1j}}{k_f} x - \frac{\pi}{2} = \operatorname{arctg} \delta x - \frac{\pi}{2}$$

$$A_0 = A_{12} = 64$$

$$B_1 = \left(1 + \frac{2\pi}{3} (a b_{\frac{1}{2}})^2\right)$$

$$A_2 = A_{10} = 896$$

$$B_3 = \frac{\pi}{4} (2a z_{1j})^2 \left(1 + \frac{(a b_{\frac{1}{2}})^2}{6}\right)$$

$$A_4 = A_8 = 4032$$

$$B_5 = \frac{\pi}{64} (2a z_{1j})^4$$

$$A_6 = 576$$

$$c_0 = \left(\frac{b_{\frac{1}{2}}}{2z_{1j}}\right)^2$$

$$c_2 = \frac{1}{4} (1 + \pi (a b_{\frac{1}{2}})^2)$$

$$c_4 = \frac{\pi}{16} (2z_{1j} a)^2 \left(1 + \frac{1}{4} (a b_{\frac{1}{2}})^2\right)$$

$$c_6 = \frac{\pi}{256} (2z_{1j} a)^4$$

Expressando em termos das derivadas parciais tem-se:

$$[Res + Res^*] = \alpha_{1j} \lim_{x \rightarrow 1} \left\{ \sum_{j=0}^{15} \binom{15}{j} f^{(j)} \sum_{i=0}^{15-j} \binom{15-j}{i} g^{(15-j-i)} \right\}^*$$

$$* \left[ \sum_{k=0}^i \binom{i}{k} h^{(k)} \left[ \beta^{(i-k)} + \sum_{s=0}^{i-k} 2 * \binom{i-k}{s} \gamma^{(i-k-s)} v^{(s)} \right] \right] \quad (2.D.6)$$

Calculando-se as derivadas parciais, substituindo, levando-se ao limite para  $x \rightarrow 1$  e rearranjando tem-se finalmente

$$[Res + Res^*] = \alpha_{ij} e^{-2Z_{ij}r} \sum_{l=0}^{15} Resid[l] (-2Z_{ij}r)^l \quad (2.D.7)$$

onde Beta  $[l]$  são fatores numéricos dependentes de  $a, k_f, Z_{ij}$  e

$$\alpha_{ij} = - \frac{16\pi^2 (C_{ij})^4 (7!)^2 (8.944)}{(2Z_{ij})^{15}}$$

Vê-se, portanto, que a contribuição do resíduo depende de  $(2Z_{ij}r)$  na forma de uma série finita de potências amortecida por uma exponencial decrescente.

Estando concluído o cálculo do resíduo resta-nos agora o cálculo da integral da rel. (2.D.2):

$$I_{NITER} = \int_{-2k_f}^{2k_f} C_0 q r |J_{FF}(q)|^2 \left[ \left( k_f^2 - \frac{1}{4} q^2 \right) \left( 1 - \frac{\pi q^2}{4} q^2 + \frac{\pi q^4}{64} q^4 \right) \right] dq \quad (2.D.8)$$

onde

$$|J_{FF}(q)|^2 = \sum_{ij=1}^4 M 16\pi^2 (C_{ij})^4 (7!)^2 \frac{(2Z_{ij})^{14}}{[(2Z_{ij})^2 + q^2]^{16}} \sum_{m=0}^6 \Delta_m \left( \frac{q}{2Z_{ij}} \right)^{2m}$$

onde

$$\begin{aligned} A_0 &= A_6 = 64 \\ A_1 &= A_5 = -896 \\ A_2 &= A_4 = 4032 \\ A_3 &= -576 \end{aligned}$$

Realizando uma transformação de variável,  $q = 2k_F x$ , e modificando os limites de integração temos

$$\text{INTEG} = \sum_{ij=1}^4 \frac{M 16 \pi^2 (C_{ij})^4 (7!)^2 (2Z_{ij})^{14}}{2 * (2k_F)^{29}} \int_0^1 \frac{\beta' x dx}{[A^2 + x^2]^{16}} \sum_{m=0}^9 C_m X^{2m} \quad (2.D.9)$$

onde  $A = \frac{Z_{ij}}{k_F}$ ,  $\beta' = 2k_F r$  e as constantes  $C_m$  são dependentes de  $a$ ,  $k_F$  e  $Z_{ij}$ .

Para possibilitar o desenvolvimento do cálculo da rel. (2.D.9), é necessário realizar uma expansão em série de potências.

$$\frac{A_{ij}^{32}}{[A_{ij}^2 + x^2]^{16}} = S_0^{ij} + S_2^{ij} x^2 + S_4^{ij} x^4 + S_6^{ij} x^6 + S_8^{ij} x^8 \quad (2.D.10)$$

Os coef.  $S_0^{ij}$ ,  $S_2^{ij}$ ,  $S_4^{ij}$ ,  $S_6^{ij}$  e  $S_8^{ij}$  são escolhidos de modo que haja o melhor ajuste possível no intervalo  $x = 0 \rightarrow 1$ , para cada  $ij$ . Nesse intervalo, o erro maior é da ordem de 0.1%.

Temos então

$$\text{INTEG} = \sum_{i,j=1}^4 \frac{\alpha_{ij}}{2} \left(\frac{k_F}{z_{ij}}\right)^3 \sum_{m=0}^9 \sum_{n=0}^4 C_m S_{2n}^{ij} \int_0^1 X^{2(m+n)} \cos \beta' x dx \quad (2.D.11)$$

e integrando obtemos:

$$\text{INTEG} = r \sum_{i,j=1}^4 \sum_{m=0}^9 \sum_{n=0}^4 k_F \alpha_{ij} \left(\frac{k_F}{z_{ij}}\right)^3 C_m S_{2n}^{ij} \text{RKKY}(m,n,r) \quad (2.D.12)$$

onde  $\text{RKKY}(m,n,r) = \frac{F_1 * \text{sen}(2k_F r) - F_2 * 2k_F r * \cos(2k_F r)}{(2k_F r)^4}$

$$\left. \begin{matrix} F_1 \\ F_2 \end{matrix} \right| = \sum_{k=1}^{m+n} (2k_F r)^{2(1-k)} (-1)^k \frac{(2(m+n))!}{(2(m+n-k)+1)!} * \left| \begin{matrix} 2(m+n-k)+1 \\ 1 \end{matrix} \right.$$

Essa expressão, no entanto, é inconveniente no limite para  $r \rightarrow 0$ , pois

$$\lim_{r \rightarrow 0} \int_0^1 X^n \cos \beta' x dx \neq \int_0^1 X^n \lim_{r \rightarrow 0} \cos \beta' x dx = \int_0^1 X^n dx$$

É necessário então, partindo da rel. (2.B.11), calcular a expressão de INTEG para  $r$  pequeno utilizando a expansão de  $\cos \beta' x$  em série de potências.



$$\lim_{x \rightarrow 0} \beta' x = \sum_{n=0}^4 V_{2n} x^{2n} \beta'^{2n}$$

Utilizou-se um programa HP. Basic de modo a obter u na precisão de quatro decimais para  $\beta' x = 0 \rightarrow 2.0$  no cálculo das constantes  $V_{2n}$ .

A expressão final da integral para  $r$  pequeno é:

$$INTEGR = r \sum_{i,j=1}^4 h_i x_{ij} \left(\frac{h_j}{\sigma_{ij}}\right)^3 \sum_{m=0}^9 \sum_{n=0}^4 \sum_{q=0}^4 C_{mn} S_{2n}^{ij} V_{2q} \frac{(2h_{ij}r)^{2q-1}}{(2(m+n+q)+1)} \quad (2.D.13)$$

Analisando a expressão (2.D.1) com auxílio da regra de L'Hospital no limite  $r \rightarrow 0$ , vemos que a expressão deve ser finita nesse limite.

Calculando numericamente o valor de  $J_{mn}(r)$  no limite para  $r \rightarrow 0$  com auxílio das expressões (2.D.2), (2.D.7) e (2.D.13), vemos que realmente não há divergência, já que os termos divergentes em (2.D.7) e (2.D.13) devido ao fator  $\frac{1}{r}$  de (2.D.2) se cancelam mutuamente, restando apenas os não divergentes que dão origem a um valor finito.

A expressão final da interação  $J_{mn}(r)$  excluído o ponto  $r = 0$  é dada por:

$$J_{mn}(r) = 2\pi A_{mn} \sum_{ij=1}^4 \alpha_{ij} \left\{ 2Z_{ij} e^{-2Z_{ij}r} \right\}_{k=0}^{15} \text{Resid}(k) (2Z_{ij}r)^{k-1} *$$

$$* (-1)^{k+1} + k_f \left( \frac{k_f}{a} \right)^3 RKKY(r)$$

onde

$$RKKY(r) = \frac{(F_1(r) \sin 2k_f r - 2k_f r F_2(r) \cos 2k_f r)}{(2k_f r)^4}$$

e

$$\left. \begin{matrix} F_1(r) \\ F_2(r) \end{matrix} \right| = \sum_{m=0}^q \sum_{n=0}^4 C_m S_{2n}^{ij} \sum_{k=1}^{m+n} \frac{(-1)^k (2(m+n))!}{(2k_f r)^{2(k-1)} (2(m+n-k)+1)!} \left| \begin{matrix} 2(m+n-k)+1 \\ 1 \end{matrix} \right.$$

As constantes Resid(k), C<sub>n</sub>, não têm expressão analítica simples, sendo na realidade funções de a, k<sub>f</sub> e Z<sub>ij</sub> que podem ser tabeladas tendo essas constantes como parâmetros.

A expressão de J<sub>mn</sub>(r) no ponto r = 0 é finita e pode ser dada por

$$J_{mn}(r) \Big|_{r=0} = 2\pi A_{mn} \sum_{ij=1}^4 2Z_{ij} \alpha_{ij} \text{Resid}[1]_{(2.D.15)}$$

A dependência de J<sub>mn</sub>(r) com a blindagem da interação de troca não pode ser dada analiticamente nesse estágio, devido a não haverem expressões analíticas para S<sub>2n</sub><sup>ij</sup> e V<sub>m</sub> que na realidade são funções que dependem de a, k<sub>f</sub>, e Z<sub>ij</sub>. A aná-

lise gráfica por sua vez envolve problemas muito sérios com a precisão do computador já que  $F_1(r)$  e  $F_2(r)$  para  $2k_F r = 1$  são da ordem de  $(26)! \sim 10^{24}$  e  $RKKY \sim 10^{-1}$ . Até o momento, com os recursos disponíveis, não foi possível obter  $J_{mn}(r)$  graficamente.

A análise inicial de  $J_{mn}(r)$  nos mostra que o comportamento oscilatório dessa função é determinado pelo termo  $RKKY(r)$  já que a parte referente ao resíduo não possui caráter oscilatório. Essa função  $RKKY(r)$  é idêntica a obtida na aproximação anterior onde se tomou  $J_{FF}(q) = J_0$  diferindo da anterior apenas na dependência às constantes  $S_{2n}^{ij}$  e  $Z_{ij}$  que representam a contribuição das funções de onda  $4f$  dos elétrons localizados.

Da mesma forma que na expressão (2.C.14) é de se esperar uma forte dependência de  $J_{mn}(r)$  com a extensão da blindagem  $a$ , expressa através das constantes  $C_n$ , obtidas da rel. (2.D.8) e (2.D.9). Nota-se também que o efeito da inclusão de blindagem nessa aproximação só é importante para valores de  $r$  pequenos, já que para  $r$  grande, as funções  $F_1(r)$  e  $F_2(r)$  tendem à constantes e a função energia de interação magnética, no que se refere a parte oscilatória, terá um comportamento bastante semelhante ao da função de Rudermann-Kittel, com a mesma periodicidade.

A contribuição referente ao resíduo é, na realidade, importante apenas em  $r = 0$  quando evita a divergência de  $J_{mn}(r)$  já que para valores de  $r$  maiores, a exponencial decrescente  $\exp(-2Z_{ij}r)$  torna essa contribuição irrelevante frente a contribuição da função de RKKY( $r$ ).

## CONCLUSÕES

É bem conhecido atualmente que, próximo à superfície de Fermi, as bandas de energia diferem em grande parte das bandas eletrônicas para elétrons livres<sup>38</sup>. Em vista disso, qualquer conclusão física obtida do resultado desse trabalho poderia ser questionada. Entretanto, o propósito desse trabalho não é questionar a validade do modelo de elétrons livres nem indicá-lo como o melhor, mas estender a investigação a novos aspectos da teoria.

Dentro do objetivo inicial, de verificar a importância da inclusão de blindagem, na interação  $e^2/r_{12}$ , da integral de troca  $J(\underline{k}, \underline{k}')$ , o trabalho desenvolveu-se em três partes distintas. A primeira parte foi o cálculo de  $J(\underline{k}, \underline{k}')$  com o uso da interação blindada. Após, calculou-se a energia de interação magnética entre íons de spin  $\underline{S}_n$  e  $\underline{S}_n$  no Gd onde se usou a aproximação  $J_{FF}(q) = J_0$ . Nessas duas primeiras partes foi possível fazer uma comparação direta entre a teoria RKKY e a RKKY-blindada que mostrou nitidamente o efeito de blindagem. O fato de usarmos uma interação não pontual estabeleceu a dependência de  $J(\underline{k}, \underline{k}')$  com  $|\underline{k}|$ ,  $|\underline{k}'|$  e sua orientação angular relativa, resultado obtido mesmo sem levarmos em consideração a parte angular das funções  $\psi_f$ . Essa dependência angular teve como efeito, a atribuição de maior peso a parte de  $J(\underline{k}, \underline{k}')$  correspondente a  $|\underline{k}'|$  próximo de  $k_F$ , com uma variação percentual bastante importante em relação a  $J_{FF}(q)$ , como pode ser visto nas figs. (2.B.5), (2.B.3) e (2.B.4).

Por sua vez, a introdução de uma interação de alcance finito e reduzido é responsável pela modificação do caráter oscilatório de  $J_{nn}(r)$  e de sua dependência à extensão dessa interação. Isso acarreta uma dependência da ordenação ferromagnética, da temperatura de Curie e da resistividade à concentração eletrônica e à pressão hidrostática.

A terceira parte desse estudo foi a inclusão da expressão de  $J_{FF}(q)$  no cálculo de  $J_{nn}(r)$ . Sem dúvida essa foi a parte que envolveu maiores dificuldades. O cálculo do Resíduo envolveu uma derivação analítica de 15<sup>a</sup>. ordem de um produto de seis funções diferentes incluindo exponencial, arctg e razão de polinômios. No entanto o aparecimento do resíduo foi fundamental para o mérito dessa terceira etapa, pois possibilitou a não divergência de  $J_{nn}(r)$  em  $r = 0$ . Determinou-se então que  $J_{nn}(r)$  possui um valor finito em  $r = 0$  que é dependente da concentração eletrônica e volume da cela unitária através das constantes Resid(n). (Ver relações (2.D.6) e (2.D.7)).

Esse trabalho foi exitoso dentro de seus objetivos, pois foi possível demonstrar que o efeito de blindagens é importante no estudo das interações magnéticas interionicas em cristais de Terras Raras.

Para uma extensão dessa investigação, pode-se incluir a blindagem e  $-q_{TF}r$  nos cálculos de Van der Braak e Caspers<sup>7</sup>, que calculou  $J(k, k')$  utilizando a função interação  $\frac{c^2}{r_{12}}$ , de modo a se determinar com maior precisão a importância da

inclusão de blindagem. Também é de interesse encontrar, a partir de  $J(\underline{k}, \underline{k}')$ , a expressão analítica de grandezas físicas mensuráveis, como polarização magnética, temperatura de Curie e resistividade de spin. Dessa forma tem-se condições de determinar se a dependência de  $J(\underline{k}, \underline{k}')$  com a pressão pode explicar teoricamente a variação experimental dessas quantidades mensuráveis com a pressão e concentração de eletrons de condução.

As indicações bibliográficas que se tem nesse sentido indicam que, realmente, a dependência de  $J(\underline{k}, \underline{k}')$  com a distância interatômica é que dá esse caráter à polarização magnética e temperatura de Curie. Robinson e Ferguson (1971)<sup>39</sup>, L. B. Robinson e outros (1964)<sup>40</sup>, F. Milstein e outros (1967)<sup>41</sup> e T. T. Yang e outros (1969)<sup>42</sup>, utilizando uma função tentativa semi-empírica para  $J(\underline{k}, \underline{k}')$  e dependente da pressão hidrostática aplicada ao cristal, conseguiram obter um ajuste bastante bom com os dados experimentais de temperatura de Curie como função da distância interatômica.

BIBLIOGRAFIA

- 1 - Ruderman, M.A. e Kittel, C., "Indirect exchange coupling of nuclear magnetic moments by conduction electrons" Phys.Rev. 96, 99 (1954).
- 2 - Kasuya, T., "A theory of metallic ferro and antiferromagnetism on Zener's model" Progr. Theor. Phys. (Kyoto) 16, 45 (1956).
- 3 - Yosida, K., "Magnetic properties of Cu-Mn alloys" Phys.Rev., 106, 893 (1957).
- 4 - Giovannini, B., Peter, M. e Schrieffer, J. R., "Long range polarization in high susceptibility metals" Phys. Rev. Letters, 12, 736 (1964).
- 5 - Overhauser, A.W. e Stearns, M., "Spin susceptibility of conduction electrons in iron" Phys.Rev.Letters, 13, 316 (1964).
- 6 - Moriya, T., "Spin polarization in dilute magnetic alloys" Prog.Theor.Phys., 34, 329 (1965).
- 7 - Van der Braak, H.P. e Caspers, W.J., "s-f scattering in rare earth metals" Phys.Rev.Letters, 16, 3,212 (1965).
- 8 - Milstein, F. e Robinson, L.B., "Exchange integral in rare earth metals" Phys.Rev.Letters, 18, 308 (1967).
- 9 - Watson, R.E. e Freeman, A.J., "Exchange coupling and conduction electron polarization in metals" Phys.Rev. 152, 566 (1966).



- 10 - Watson, R.E. e Freeman, A.J., "Conduction electron polarization in metals" Phys.Rev.Letters, 17 (14), 695 (1965).
- 11 - Specht, F., "Indirect exchange interaction in the rare earth metals" Phys.Rev., 162, 389 (1967).
- 12 - Taylor, K.N.R., "The rare earth metals" Contemp.Phys. 11, 423 (1970).
- 13 - Weiss, P. J.Phys. (Paris) 6, 661 (1907).
- 14 - Heisenberg, W. "Zur theorie der ferromagnetismus". Z.Physik, 49, 619 (1928).
- 15 - Slater, J.C., "Cohesion of monovalent metals". Phys. Rev. 35, 509 (1930).
- 16 - Slater, J.C., "Atomic shielding constant" Physical Review, 36, 57 (1930).
- 17 - Sommerfeld, A., Bethe, H., "Elektronen theorie der metalle". Handbuck der Physik, 24, 333 (1933).
- 18 - Van Vleck, J.H., "A survey of the theory of ferromagnetism" Rev.Mod.Phys., 17, 27 (1945).
- 19 - Dirac, P.A.M., "The principles of Quantum Mechanics" 2<sup>a</sup>. ed. New York, Oxford University Press, 1935.
- 20 Herring, C., "Direct interactions" Magnetism V. 4, editado por Rado, G.T. e Suhl, H., New York. Ac.Press (1966).
- 21 - Stoner, E.C., "The temperature dependence of free electron specific heat" Phil.Mag., 21, 145 (1936).

- 22 - Stoner, E.C., "Collective electron ferromagnetism"  
Proc. Roy. Soc. (London), A165, 372 (1938).
- 23 - Stoner, E.C., "Collective electron ferromagnetism II"  
Proc. Roy. Soc. (London), A169, 339 (1939).
- 24 - Stoner, E.C., "The magnetic susceptibility and electronic  
specific heat of transition metals in relation to their  
electronic structure" Acta. Met. 2, 259 (1954).
- 25 - Wohlfarth, E.P., "Collective electron ferromagnetism III.  
nickel and nickel-copper alloys" Proc. Roy. Soc. (London)  
A195, 434 (1949).
- 26 - Wohlfarth, E.P. "Collective electron ferromagnetism:  
rectangular energy bands". Phil. Mag. 42, 374 (1951).
- 27 - Wohlfarth, E.P., "The theoretical and experimental status  
of the collective electron theory of ferromagnetism"  
Rev. Mod. Phys., 25, 211 (1953).
- 28 - Van Vleck, J.H., "Models of exchange coupling in  
ferromagnetic media" Rev. Mod. Phys., 25, 220 (1953).
- 29 - Zener, C., "Interaction between the d-shells in the  
transition metals" Phys. Rev. 81, 440 (1951).
- 30 - Zener, C., "Interaction between the d-shells in the  
transition metals II ferromagnetic compounds of  
manganese with perovskite structure" Phys. Rev. 82, 403  
(1951)
- 31 - Zener, C., "Interaction between the d-shells in the  
transitions metals III. Calculation of the Weiss factors  
in Fe, Co and Ni" Phys. Rev. 83, 299 (1951).

- 32 - Zener, C., "Interaction between the d-shells in the transition metals IV. the intrinsic antiferromagnetic character of iron", Phys.Rev., 85 (1952).
- 33 - Zener, C. e Heikes, R.R., "Exchange interactions", Rev. Mod.Phys., 25, 191 (1953).
- 34 - de Gennes, P.G., "Sur les propriétés des métaux des terres rares" Comp.rend., 247, 1836 (1958).
- 35 - Overhauser, A. W., "Spin density waves mechanisms of antiferromagnetism" Jour.Appli.Phys. 34, 1019 (1963).
- 36 - Freeman, A.J. e Watson, R.E., "Theoretical investigation of some magnetic and spectroscopic properties of rare earth ions" Phys.Rev., 127, 2058 (1962).
- 37 - Van Vleck, J.H. "Note on the interactions between the spins of magnetic ions or nuclei in metals". Rev.Mod. Phys., 34, 681 (1962).
- 38 - Freeman, A.J., Dimmock, J.O. Watson, R.E. "Fermi Surface, magnetic ordering and electrical properties of rare-earth metals". Phys.Rev. Letters, 16, 94 (1966).
- 39 - Robinson, L.B. e Ferguson, L.N., "Indirect exchange coupling of magnetic moments in rare earth metals". Phys. Rev. B, 3, 1025, (1971)
40. Robinson, L.B., Milstein, F. e Jayaraman, A., "Effect of pressure on the Curie Temperature of rare-earth metals", I.Gadolinium" Phys.Rev. 134, A 187 (1964).

- 41 - Milstein, F., Robinson, L.B., "Magnetic transitions in alloys of Gadolinium and Dysprosium" Phys.Rev. 159, 466 (1967).
- 42 - Yang, T.T., Robinson, L.B., "Magnetic resistivity and magnetic transitions in rare-earth alloys" Phys.Rev. 185, 743, (1969).