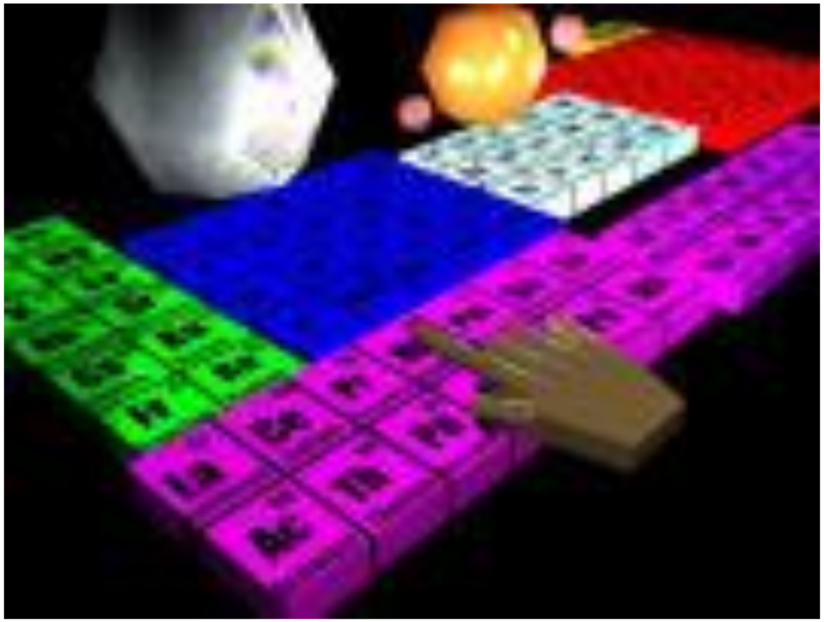
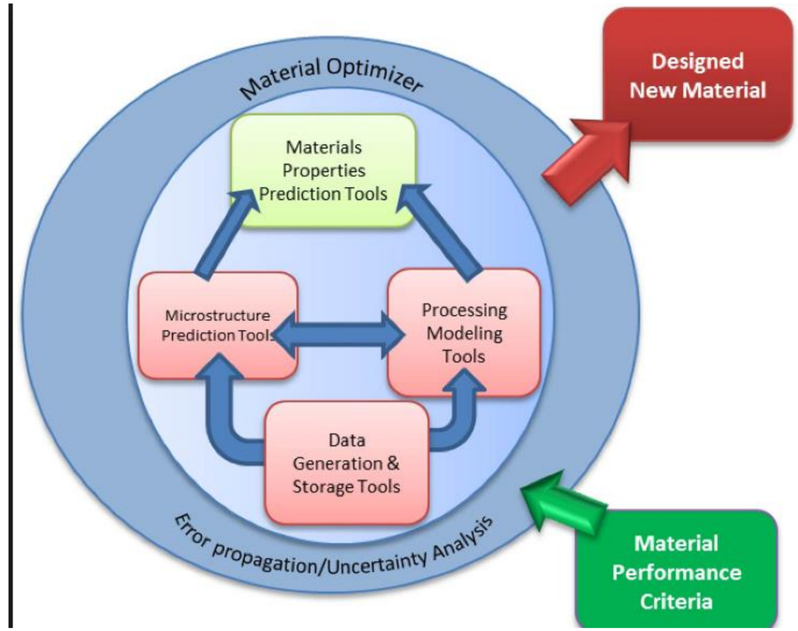
Curso de F-149 – 1S 2017

Desenvolvimento de Novos Materiais (Materials Design)





Aula 2

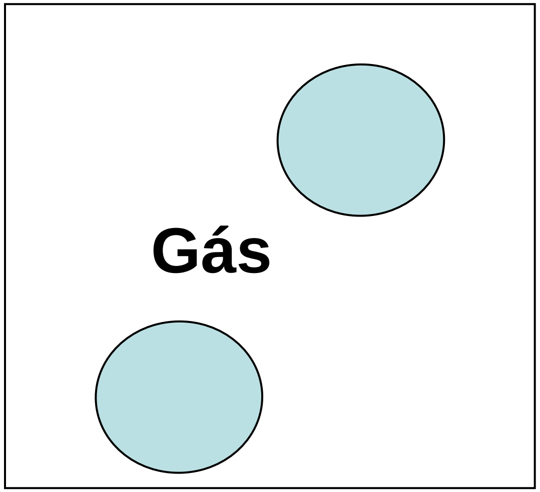
IFGW

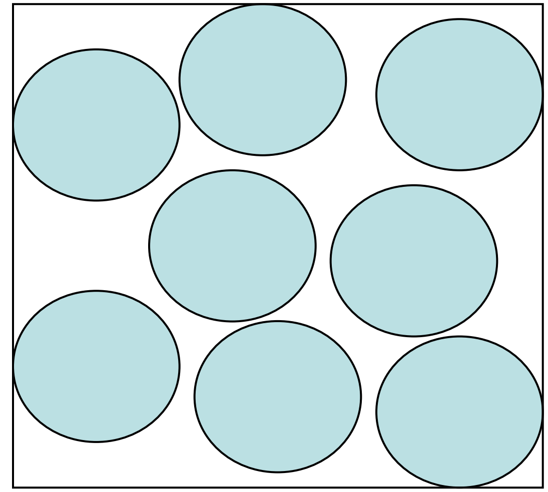
UNICAMP

Estruturas Cristalinas e Propriedades Físicas

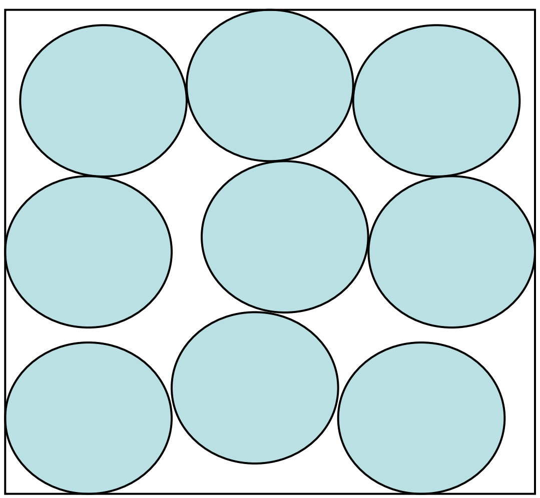
- Sólidos, Estruturas Cristalinas, grupos espaciais e pontuais
- Monocristais e Policristais
- Relação da estrutura com as propriedades Físicas: ex: estrutura eletrônica e Campo cristalino (magnetismo)
- Hábito de Crescimento
- Fator de tolerância
- Critérios experimentais de qualidade cristalina

Estados da matéria:

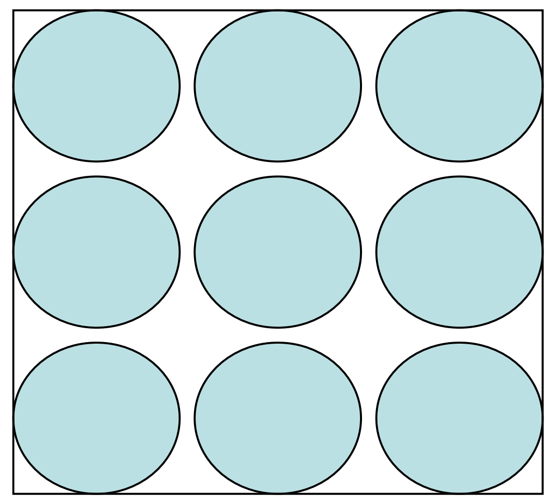




Líquido



Sólido amorfo



Sólido cristalino

Quebra espontânea de simetria de translação

Estruturas Cristalinas

2.1 A Rede Cristalina

O primeiro conceito que vamos introduzir é o da *rede de Bravais*, que especifica a rede periódica na qual os átomos do cristal encontram-se ordenados. Duas definições são equivalentes (ver ref. 1):

(a) Uma rede de Bravais é um conjunto infinito de pontos discretos com um arranjo e orientação que aparece *exatamente* a mesma, independente dos pontos pelo qual a rede é observada.

(b) Uma rede (tridimensional) de Bravais consiste em todos os pontos com vetores de posição $\vec{R}$,

$$\vec{R} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3 \qquad (1)$$

onde $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$ e $\vec{a}_3$ são quaisquer três vetores, não todos no mesmo plano, e n_1, n_2 e n_3 assume quaisquer valores inteiros.

O conjunto de vetores $\vec{a}_i$ da rede de Bravais são denominados *vetores primitivos* e tem a propriedade de *preencherem* todo o espaço. A escolha desses vetores não é única e sua escolha é feita sempre procurando simplificar ou melhor aproveitar as simetrias existentes

Estruturas Cristalinas

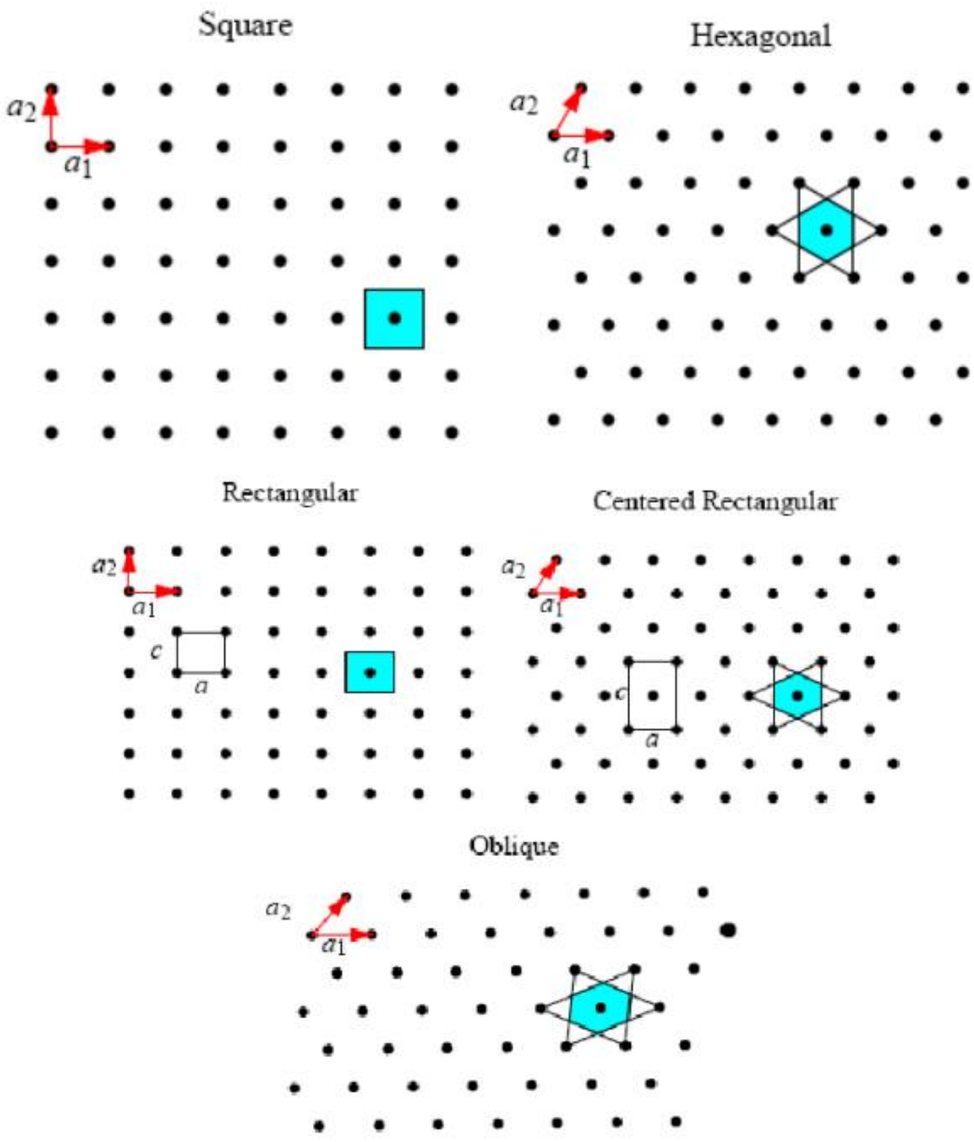


Figure 3: As cinco redes de Bravais bidimensionais. As respectivas partes sombreadas mostram as células primitivas de Wigner-Seitz e suas construções. Extraído da ref. 2.

Na natureza: Redes com *base* (conjunto de átomos, por exemplo).

Estruturas Cristalinas

Operações de simetria: rotações, reflexões, inversões, combinações destas, etc

Grupo pontual: utilizando apenas as operações de simetria que mantêm um ponto fixo e assumindo que os pontos da rede tem simetria eférica, podemos classificar as redes de Bravais em sete sistemas:

cúbica (3), tetragonal (2), ortorrômbica (4), monoclínico (2), triclínico (1), trigonal (1), e hexagonal (1).

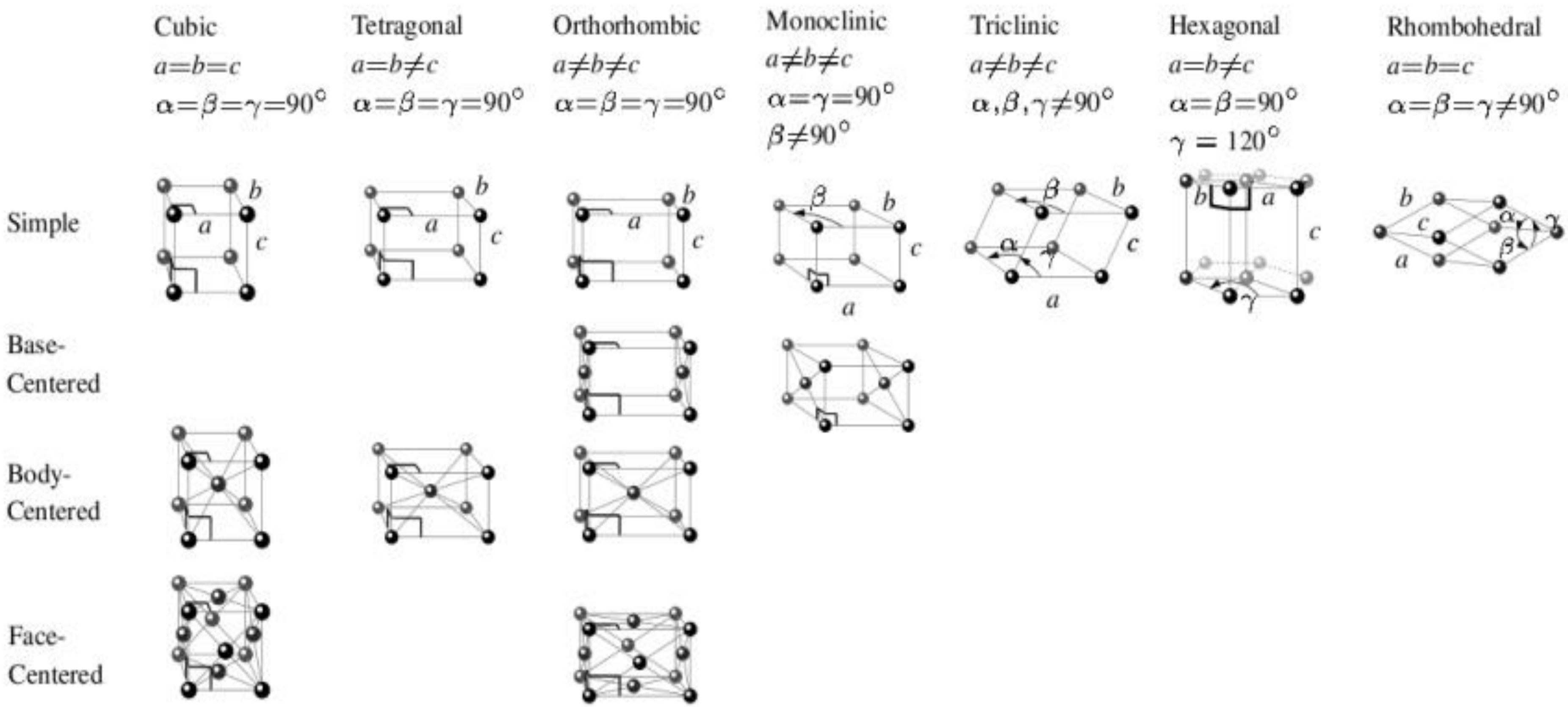
Grupo espacial: se associarmos ao grupo pontual as operações de translação, obtemos 14 grupos espaciais (14 redes de Bravais):

- *cúbico (3)*: cúbica simples (cs), cúbica de face-centrada (fcc), cúbica de corpo-centrado (bcc)
- tegragonal (2): prisma retangular com base quadrada (altura diferente da aresta do cubo)
  - *tetragonal simples* (formada a partir da cs)
  - *tetragonal centrada* (formada a partir da bcc ou fcc

Estruturas Cristalinas

- *ortorrômbica* (4): deformando a base quadrada da tetragonal em um retângulo.
  - *tetragonal simples* → *ortorrômbica simples* (deformando um lado do quadrado) ou *ortorrômbica de base centrada* (deformando ao longo da diagonal do quadrado da base)
  - *tetragonal centrada* → *ortorrômbica de corpo centrado* (bcc) ou *ortorrômbica de face centrada* (fcc)
- *monoclínica* (2): distorcendo o retângulo da base da ortorrômbica em um paralelogramo qualquer
  - *ortorrômbica fcc ou bcc* → *monoclínica centrada*
  - *ortorrômbica simples* → *monoclínica simples*
- *triclínica* (1): inclinando o eixo da monoclínica
- *trigonal* (1): partindo do cubo e distorcendo-o ao longo da diagonal do cubo (romboédrica)
- *hexagonal* (1): prisma reto com base hexagonal

Estruturas Cristalinas



Fenômenos mais complexos

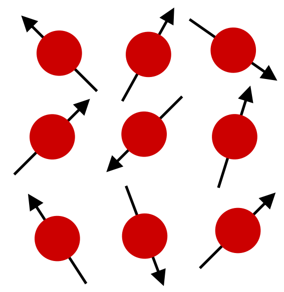
Alta simetria

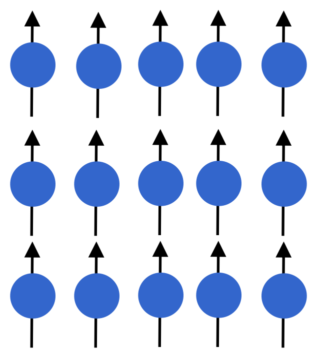
Baixa simetria

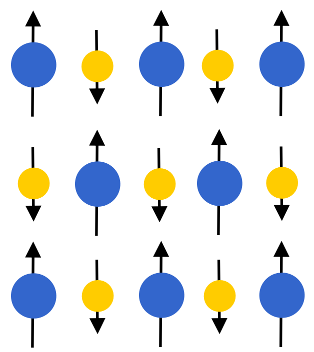
Estruturas Cristalinas - Magnetismo

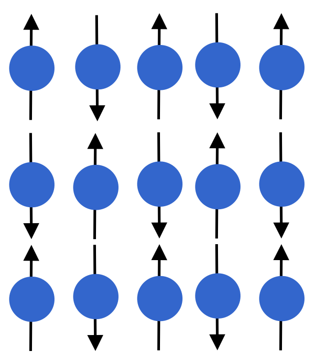
Classificação do Materias Magnéticos

- Origem dos momentos magnéticos
- Tipo de interação entre os momentos
  - Magnetismo Fraco
    - Diamagnetos
    - Paramagnetos
  - Magnetismo Forte
    - Materiais Ordenados:
      - **Ferromagnetos**
      - **Antiferromagnetos**





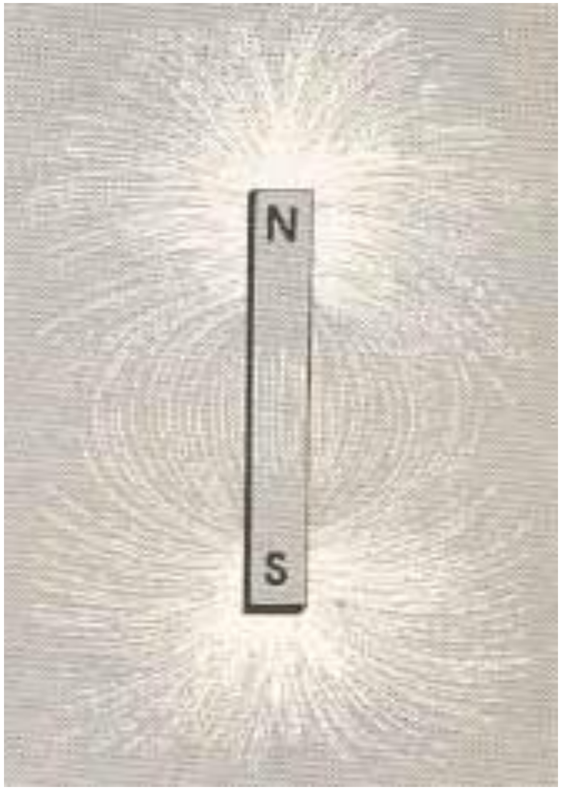




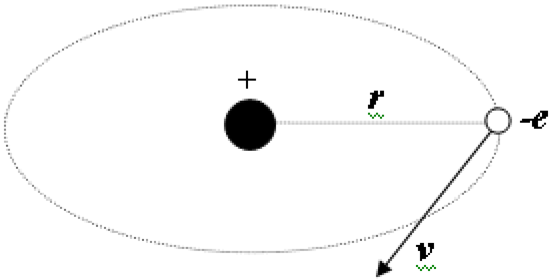
Crédito: M. Knobel (Unicamp)

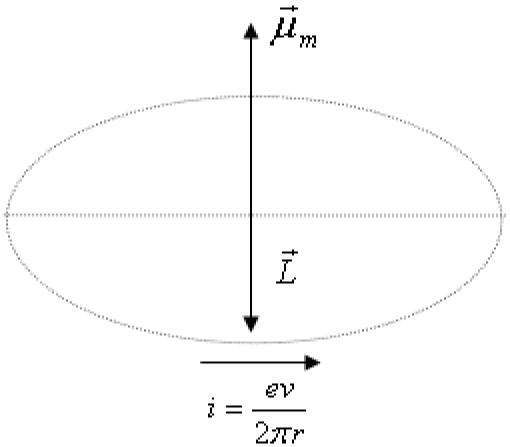
- **Ferrimagnetos**

Magnetismo na matéria



1) Correntes atômicas???



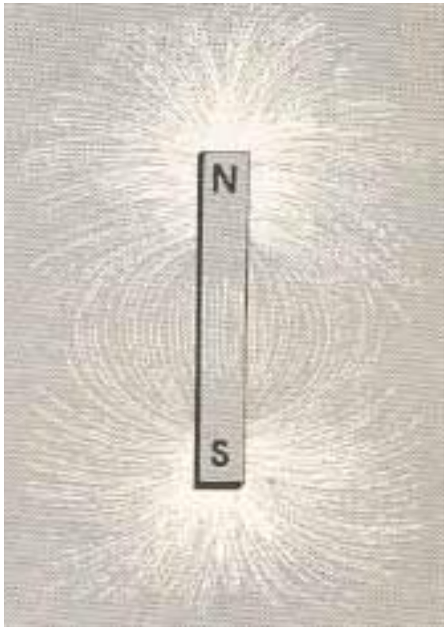


$$i = \frac{q}{t} = \frac{ev}{2\pi r} \qquad \mu_m = i\pi r^2 \qquad \mu_m = \frac{evr}{2}$$

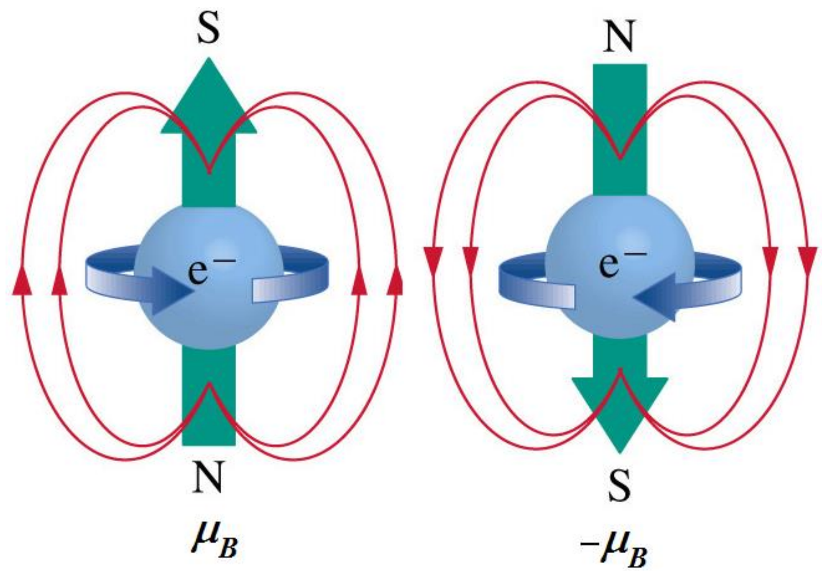
$$\vec{\mu}_m = -\frac{e}{2m}\vec{L}$$

A constante de proporcionalidade -e/2m é conhecida como razão *giromagnética* orbital e representa a capacidade de se *converter* momento angular orbital em momento magnético.

Magnetismo na matéria



2) Cada elétron possui um momento magnético intrínseco???



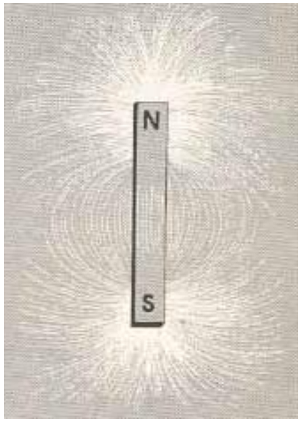
$$\vec{\mu}_e = -\frac{e}{m}\vec{S}$$

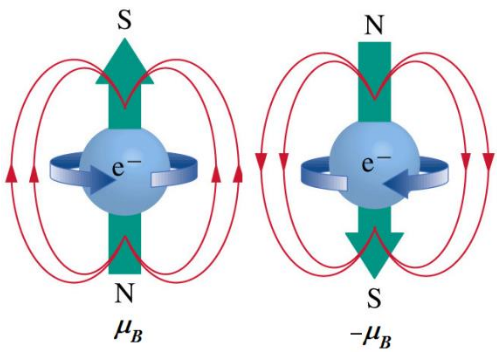
Stern e Gerlach obtiveram experimentalmente valores discretos para a componente do spin eletrônico.

$$S_z = \pm\frac{1}{2}\hbar \qquad \mu_e = \pm\frac{e\hbar}{2m_e} = 9{,}27\,X10^{-24}\ \text{J/T}. \qquad \vec{\mu}_e = -g\mu_B\vec{S}$$

A constante g é conhecida como fator g do spin e g = 2 para o elétron livre.

Magnetismo na matéria

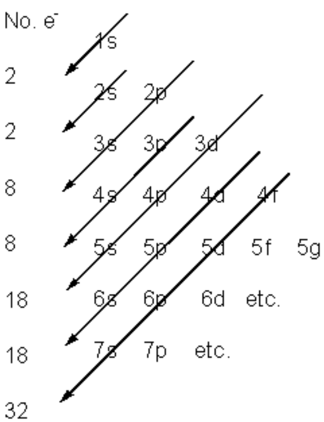




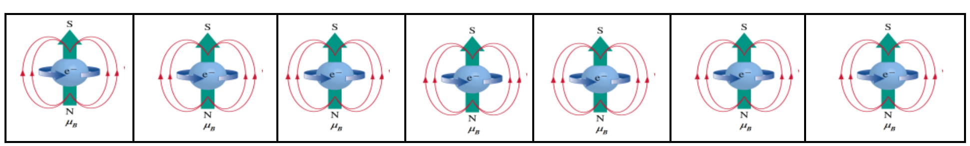
3) Materiais com número ímpar de elétrons podem ser magnéticos.???

Fe (Z=26), Ni(Z=27) e Co(Z=28) – possuem elétrons desemparelhados na camada 3d

Gd e Dy – possuem elétrons desemparelhados na camada 4f.



Gd^{3+} - $(4f^7)$

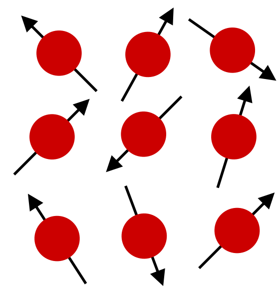


$S = 7/2$

Estruturas Cristalinas - Magnetismo

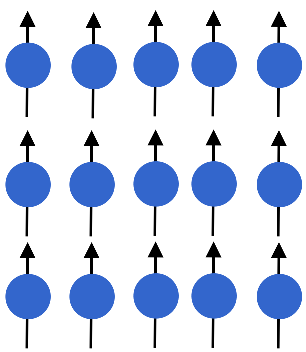
Classificação do Materias Magnéticos

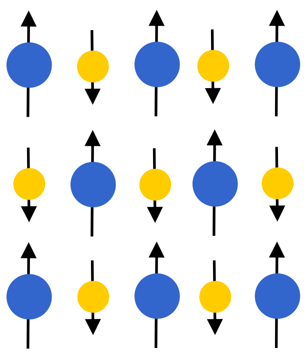
- Origem dos momentos magnéticos
- Tipo de interação entre os momentos
  - Magnetismo Fraco
    - Diamagnetos
    - Paramagnetos

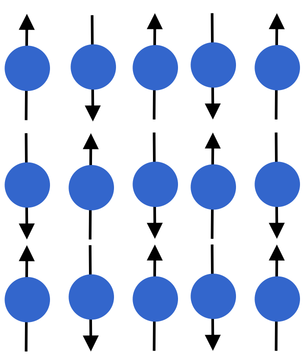


  - Magnetismo Forte
    - Materiais Ordenados:

- Ferromagnetos
- Antiferromagnetos



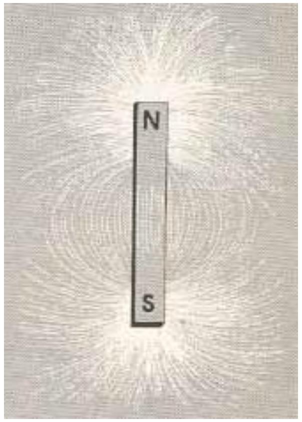


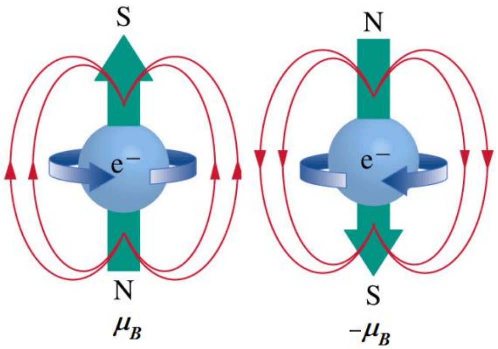


Crédito: M. Knobel (Unicamp)

- Ferrimagnetos

Magnetismo na matéria

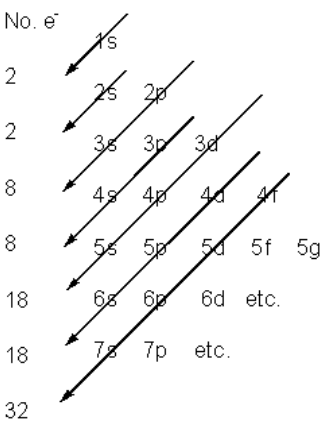




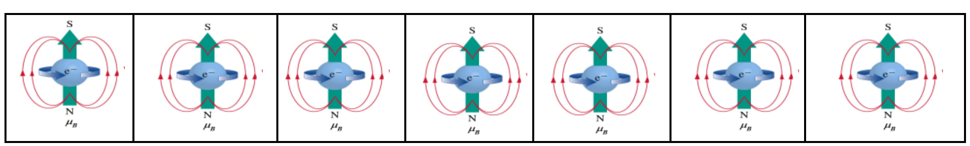
3) Materiais com número ímpar de elétrons podem ser magnéticos.???

Fe (Z=26), Ni(Z=27) e Co(Z=28) – possuem elétrons desemparelhados na camada 3d

Gd e Dy – possuem elétrons desemparelhados na camada 4f.



Gd^{3+} - ($4f^7$)



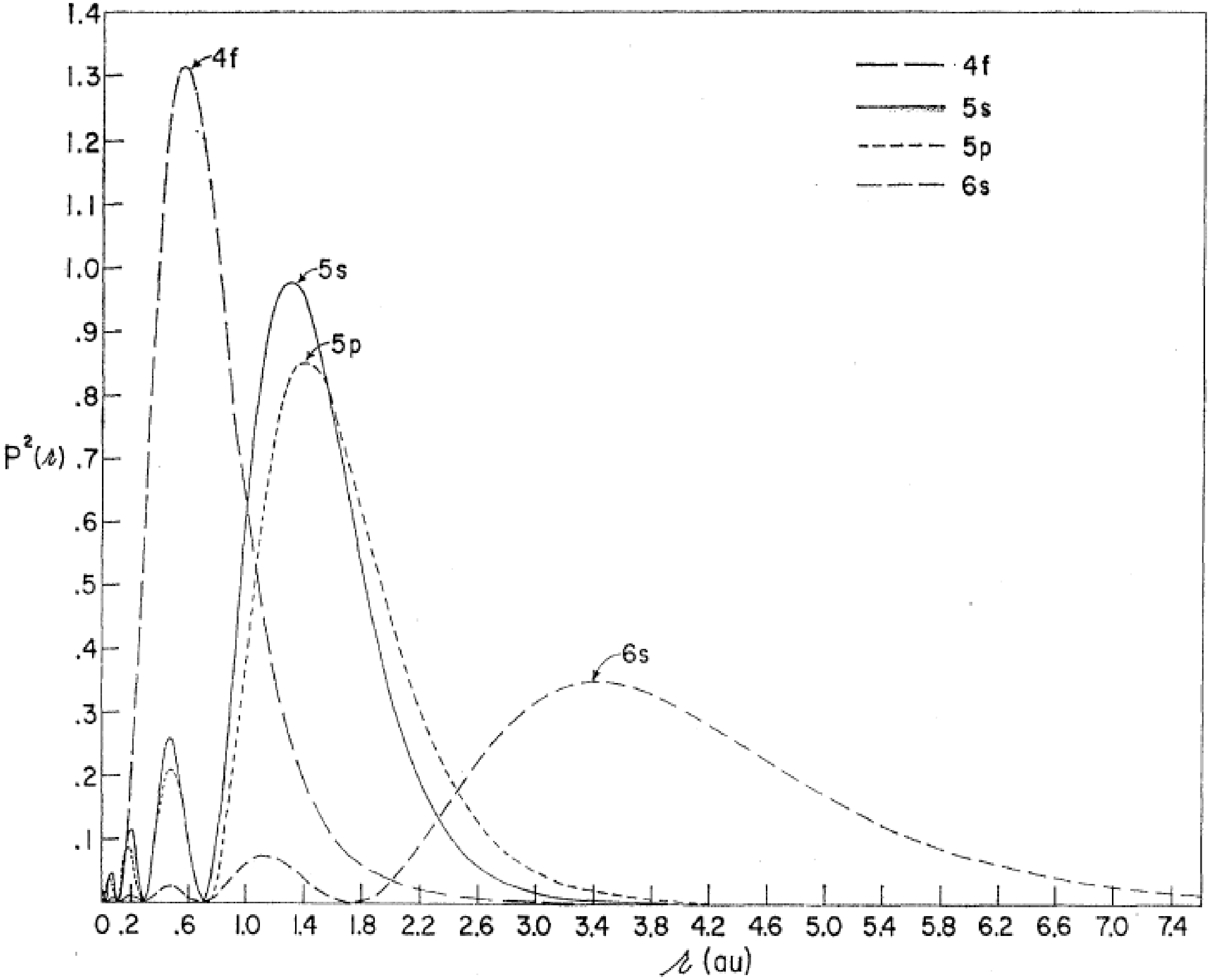
S = 7/2

• Íons de Terras Raras

Z		R	R^{3+}	Raio Iônico
La	57	$[Xe]5d^1 6s^2$	$[Xe]5s^2 5p^6$	1.061
Ce	58	$[Xe]4f^2 6s^2$	$[Xe]4f^1 5s^2 5p^6$	1.034
Pr	59	$[Xe]4f^3 6s^2$	$[Xe]4f^2 5s^2 5p^6$	1.013
Nd	60	$[Xe]4f^4 6s^2$	$[Xe]4f^3 5s^2 5p^6$	0.995
Pm	61	$[Xe]\ 4f^5 6s^2$	$[Xe]4f^4 5s^2 5p^6$	0.979
Sm	62	$[Xe]4f^6 6s^2$	$[Xe]4f^5 5s^2 5p^6$	0.964
Eu	63	$[Xe]4f^7 6s^2$	$[Xe]4f^6 5s^2 5p^6$	0.950
Gd	64	$[Xe]4f^7 5d^1 6s^2$	$[Xe]4f^7 5s^2 5p^6$	0.938
Tb	65	$[Xe]4f^9 6s^2$	$[Xe]4f^8 5s^2 5p^6$	0.923
Dy	66	$[Xe]4f^{10} 6s^2$	$[Xe]4f^9 5s^2 5p^6$	0.908
Ho	67	$[Xe]4f^{11} 6s^2$	$[Xe]4f^{10} 5s^2 5p^6$	0.894
Er	68	$[Xe]4f^{12} 6s^2$	$[Xe]4f^{11} 5s^2 5p^6$	0.881
Tm	69	$[Xe]4f^{13} 6s^2$	$[Xe]4f^{12} 5s^2 5p^6$	0.869
Yb	70	$[Xe]4f^{14} 6s^2$	$[Xe]4f^{13} 5s^2 5p^6$	0.858
Lu	71	$[Xe]4f^{14} 5d^1 6s^2$	$[Xe]4f^{14} 5s^2 5p^6$	0.848

- ✓ Propriedades químicas semelhantes;
- ✓ Fascinantes propriedades magnéticas;
- ✓ Camada 4*f* parcialmente preenchida;
- ✓ Em sólidos geralmente apresentam valência 3+;
- ✓ Interação de campo cristalino fraca;
- ✓ Interação spin-órbita para o elétrons 4*f* é maior que as outras interações;

• Íons de Terras Raras



Densidade de carga radial para os elétrons 4*f*, 5*s*, 5*p* e 6*s* do Gd^{3+}

[A. J. Freeman e R. E. Watson, *Phys. Rev.* **127**, 2058 (1969).]

✓ Elétrons 4 *f* encontram-se bem localizados no interior do íon e são blindados pelas camadas externas.

- ## Íons de Terras Raras

- Para os íons de terra rara livres, as três interações dominantes são, em ordem de magnitude:

i) Repulsão Coulombiana entre elétrons

ii) Interação spin-órbita

iii) Interações hiperfinas nuclear e de quadrupolo

- # Íons de Terras Raras

➢ Hamiltoniana para um íon de terra rara livre.

$$\mathbf{H} = \sum_k \frac{\mathbf{P}_\mathbf{k}^2}{2m} + \left(\sum_{j<k} \frac{e^2}{r_{jk}} - \sum_k \frac{Ze^2}{r_k} \right) + (\lambda \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}) + \ldots$$

✓O primeiro termo deve-se a energia cinética dos elétrons;

✓O segundo termo é a interação Coulombiana dos elétrons com os elétrons e com o núcleo;

✓O terceiro termo é a interação spin-órbita.

- **Íons de Terras Raras**

➢ Interação spin-órbita

$$\mathbf{H}_{\mathbf{SO}} = \lambda \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$$

✓Representa o acoplamento magnético entre o spin do elétron e o campo magnético originado do movimento orbital relativo entre o núcleo e o elétron.

✓Considerando que a interação spin-órbita é suficientemente grande, o momento angular total é dado pelo acoplamento entre L e S, descrito pelo número quântico J.

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$$

• Íons de Terras Raras

➢Nível fundamental dado pela regra de Hund:

i) O valor do spin total S é o maior valor permitido pelo princípio de exclusão.

ii) O valor do momento angular orbital total L é o maior valor compatível com o valor de S obtido no item anterior.

iii) O valor do momento angular total J é igual a |L - S| se menos de metade da camada estiver ocupada e igual a L + S se mais de metade da camada estiver ocupada. Quando exatamente metade da camada está ocupada, a aplicação das duas primeiras regras leva a L = 0 e, portanto, J = S.

f-shell ($l = 3$)												
n		$l_z = 3$,	2,	1,	0,	−1,	−2,	−3	S	$L = \lvert\Sigma l_z\rvert$	J	
1	Ce	↓							1/2	3	5/2	$^2F_{5/2}$
2	Pr	↓	↓						1	5	4	$^3H_4$
3	Nd	↓	↓	↓					3/2	6	9/2	$^4I_{9/2}$
4	Pm	↓	↓	↓	↓				2	6	4 $J = \lvert L - S\rvert$	$^5I_4$
5	Sm	↓	↓	↓	↓	↓			5/2	5	5/2	$^6H_{5/2}$
6	Eu	↓	↓	↓	↓	↓	↓		3	3	0	$^7F_0$
7	Gd	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	7/2	0	7/2	$^8S_{7/2}$
8	Tb	⇅	↑	↑	↑	↑	↑	↑	3	3	6	$^7F_6$
9	Dy	⇅	⇅	↑	↑	↑	↑	↑	5/2	5	15/2	$^6H_{15/2}$
10	Ho	⇅	⇅	⇅	↑	↑	↑	↑	2	6	8	$^5I_8$
11	Er	⇅	⇅	⇅	⇅	↑	↑	↑	3/2	6	15/2 $J = L + S$	$^4I_{15/2}$
12	Tm	⇅	⇅	⇅	⇅	⇅	↑	↑	1	5	6	$^3H_6$
13	Yb	⇅	⇅	⇅	⇅	⇅	⇅	↑	1/2	3	7/2	$^2F_{7/2}$
14		⇅	⇅	⇅	⇅	⇅	⇅	⇅	0	0	0	$^1S_0$

[a] ↑ = spin $\frac{1}{2}$; ↓ = spin $-\frac{1}{2}$.

$^{(2S+1)}X_J$ Estado Fundamental:

L	=	0	1	2	3	4	5	6
X	=	S	P	D	F	G	H	I

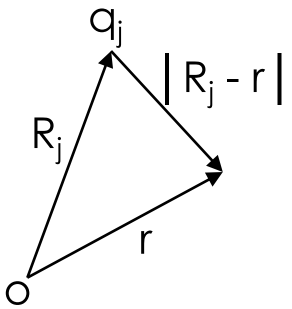
Ashcroft – Mermin, *Solid State Physics*

• Efeitos do Campo Cristalino (CEF)

✓ Propriedades físicas dos intermetálicos de terras raras são significativamente influenciadas pela interação de campo cristalino;

Potencial eletrostático em um ponto (r, θ, ϕ) próximo a origem devido aos íons da vizinhança:

$$V(r,\theta,\varphi) = \sum_j \frac{q_j}{\left|\left(\mathbf{R_j} - \mathbf{r}\right)\right|}$$



Se o íon magnético tem carga q_i em (r_i, θ_i, ϕ_i), então a energia eletrostática devido ao potencial perturbador, V, é:

$$H_C = W_C = \sum_i q_i V_i = \sum_i \sum_j \frac{q_i q_j}{\left|\left(\mathbf{R_j} - \mathbf{r_i}\right)\right|}$$

- **Efeitos do Campo Cristalino (CEF)**

Podemos expandir $\frac{1}{|\overrightarrow{R_j}-\vec{r}|}$ em termos dos harmônicos esféricos, a fim de obter o potencial eletrostático com simetria esférica:

$$\frac{1}{|(\mathbf{R}-\mathbf{r})|} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{r^n}{R^{(n+1)}} P_n^0(\cos\omega)$$

ω é o ângulo entre **R** e **r**.

Sendo

,

$$P_n^0(\cos\omega) = \frac{4\pi}{(2n+1)} \sum_{m=-n}^{+n} (-1)^m Y_n^{-m}(\theta_j, \varphi_j) Y_n^m(\theta_i, \varphi_i)$$

- **Efeitos do Campo Cristalino (CEF)**

Para evitar o uso de quantidades imaginárias, definimos harmônicos tesseral como:

$$Z_{n0} = Y_n^0$$

$$Z_{nm}^c = \left[\frac{(2n+1)}{2}\frac{(n-m)!}{(n+m)!}\right]^{\frac{1}{2}} P_n^m(\cos\theta)\frac{\cos m\varphi}{\sqrt{\pi}}$$

$$Z_{nm}^s = \left[\frac{(2n+1)}{2}\frac{(n-m)!}{(n+m)!}\right]^{\frac{1}{2}} P_n^m(\cos\theta)\frac{\operatorname{sen} m\varphi}{\sqrt{\pi}}$$

Então, a partir do teorema da adição dos harmônicos esféricos, temos:

$$P_n^0(\cos\omega) = \frac{4\pi}{(2n+1)}\sum_\alpha Z_{n\alpha}(\mathbf{r})Z_{n\alpha}(\mathbf{R})$$

- ## Efeitos do Campo Cristalino (CEF)

Assim, o potencial pode ser escrito como:

$$V(r,\theta,\varphi)=q_j\sum_{n=0}^{\infty}\frac{r^n}{R_j^{(n+1)}}\left[\sum_{\alpha}\frac{4\pi}{(2n+1)}Z_{n\alpha}(\theta_j,\varphi_j)Z_{n\alpha}(\theta,\varphi)\right]$$

e para cargas *k*,

$$V(r,\theta,\varphi)=\sum_{n=0}^{\infty}\sum_{\alpha}r^n\gamma_{n\alpha}Z_{n\alpha}(\theta,\varphi)$$

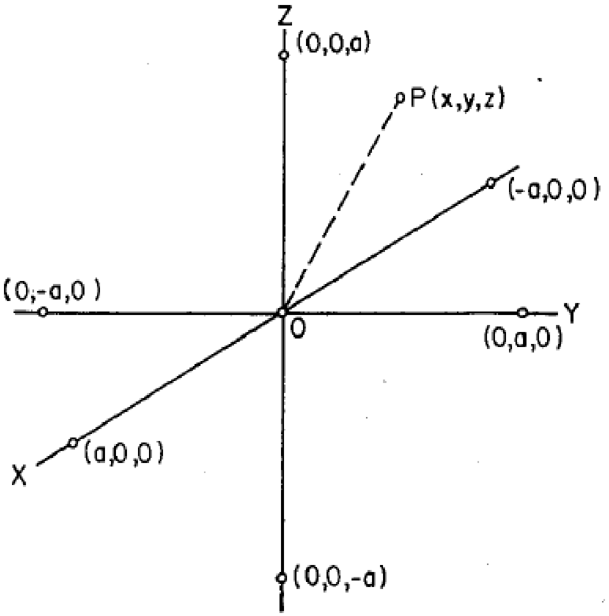
Sendo,

$$\gamma_{n\alpha}=\sum_{j=1}^{k}\frac{4\pi}{(2n+1)}q_j\frac{Z_{n\alpha}(\theta_j,\varphi_j)}{R_j^{(n+1)}}$$

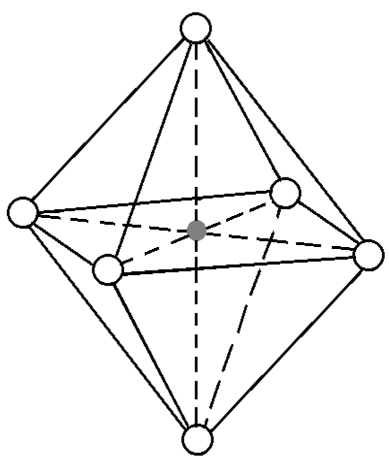
• Efeitos do Campo Cristalino (CEF)

Cálculo do potencial cristalino cúbico perto de um íon magnético como origem para três configurações de cargas dando um campo cristalino cúbico:

1) Quando as cargas estão dispostas nos cantos de um octaedro;
2) Quando as cargas estão dispostas nos cantos de um cubo;
3) Quando as cargas estão dispostas nos cantos de um tetraedro.



M. T. Hutchings, *Solid State Physics* **16**, 227-273 (1964)



Configuração de cargas dispostas nos vértices de um octaedro

• Efeitos do Campo Cristalino (CEF)

Caso 1)

Os íons vizinhos estão nas posições (r, θ, ϕ) de $(a, 0, 0)$; $(a, \pi, 0)$; $(a, \pi/2, 0)$; $(a, \pi/2, \pi)$; $(a, \pi/2, \pi/2)$ e $(a, \pi/2, 3\pi/2)$.

A simetria cúbica do campo cristalino limita o número de termos na expansão do potencial, conforme as regras descritas abaixo:

a) Todos termos com $n > 2l$, onde l é o momento orbital do elétron magnético, desaparecem.

b) Operadores da forma Z_{nm} têm elementos de matriz zero entre dois estados $\phi_{l'}$ e $\phi_{l''}$, a menos que $l' + l'' + n$ = par.

c) Operadores da forma Z_{nm} têm elementos de matriz zero entre dois estados $\phi_{l'}^{m'}$ e $\phi_{l''}^{m''}$, a menos que $m = |m' - m''|$.

Efeitos do Campo Cristalino (CEF)

Portanto, os únicos termos necessários para a expansão do potencial são:

$$Z_{00} = \frac{1}{2\sqrt{\pi}}$$

$$Z_{40} = \frac{3}{16\sqrt{\pi}}\left(35\cos^4\theta - 30\cos^2\theta + 3\right)$$

$$Z_{60} = \frac{1}{32}\left(\frac{13}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}}\left(231\cos^6\theta - 315\cos^4\theta + 105\cos^2\theta - 5\right)$$

$$Z_{44}^{c} = \frac{3}{16}\left(\frac{35}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}}\operatorname{sen}^4\theta\cos 4\varphi$$

$$Z_{64}^{c} = \frac{3}{32}\left(\frac{91}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}}\left(11\cos^2\theta - 1\right)\operatorname{sen}^4\theta\cos 4\varphi$$

- # Efeitos do Campo Cristalino (CEF)

Temos que:

$$\gamma_{n\alpha} = \sum_{j=1}^{k} \frac{4\pi}{(2n+1)} q_j \frac{Z_{n\alpha}(\theta_j, \varphi_j)}{R_j^{(n+1)}}$$

(a, 0, 0); (a, π, 0); (a, π/2, 0); (a, π/2, π); (a, π/2, π/2) e (a, π/2, 3 π/2)

Os termos não nulos encontrados são:

$$\gamma_{00} = 12\sqrt{\pi}\frac{q}{a} \qquad \gamma_{40} = \frac{7\sqrt{\pi}}{3}\frac{q}{a^5} \qquad \gamma_{60} = \frac{3}{2}\left(\frac{\pi}{13}\right)^{\frac{1}{2}}\frac{q}{a^7}$$

$$\gamma_{44}^{c} = \frac{(35\pi)^{\frac{1}{2}}}{3}\frac{q}{a^5} \qquad \gamma_{64}^{c} = -\frac{3}{2}\left(\frac{7\pi}{13}\right)^{\frac{1}{2}}\frac{q}{a^7}$$

- **Efeitos do Campo Cristalino (CEF)**

$$V(r,\theta,\varphi)=\sum_{n=0}^{\infty}\sum_{\alpha} r^n \gamma_{n\alpha} Z_{n\alpha}(\theta,\varphi)$$

Descartando o termo Z_{00} por ser uma constante, temos:

$$V(r,\theta,\varphi)=r^4\gamma_{40}Z_{40}+r^4\gamma_{44}^{c}Z_{44}^{c}+r^6\gamma_{60}Z_{60}+r^6\gamma_{64}^{c}Z_{64}^{c}$$

Reescrevendo V(r, θ, φ):

$$V(r,\theta,\varphi)=D_4'\left(Z_{40}+\sqrt{\frac{5}{7}}Z_{44}^{c}\right)+D_6'\left(Z_{60}-\sqrt{7}Z_{64}^{c}\right)$$

Onde,

$$D_4'=\frac{7}{3}\sqrt{\pi}\,\frac{q}{a^5}r^4 \qquad\qquad D_6'=\frac{3}{2}\left(\frac{\pi}{13}\right)^{\frac{1}{2}}\frac{q}{a^7}r^6$$

Caso ii):

$$V(r,\theta,\varphi) = D_4^{''}\left(Z_{40} + \sqrt{\frac{5}{7}} Z_{44}^{c} \right) + D_6^{''}\left(Z_{60} - \sqrt{7} Z_{64}^{c} \right)$$

Caso iii):

$$V(r,\theta,\varphi) = D_4^{'''}\left(Z_{40} + \sqrt{\frac{5}{7}} Z_{44}^{c} \right) + D_6^{'''}\left(Z_{60} - \sqrt{7} Z_{64}^{c} \right)$$

Resumindo, temos que a energia potencial para uma carga q' em (r, θ, φ) em um potencial devido a cargas q, a distâncias R da origem (R > r), é dada por:

$$W_c = D_4\left(Z_{40} + \sqrt{\frac{5}{7}}Z^c_{44}\right) + D_6\left(Z_{60} - \sqrt{7}Z^c_{64}\right)$$

Tipo de coordenação	D_4	D_6
Octaedro	$+\frac{7}{3}\sqrt{\pi}\frac{qq'r^4}{R^5}$	$+\frac{3}{2}\sqrt{\frac{\pi}{13}}\frac{qq'r^6}{R^7}$
Cubo	$-\frac{56}{27}\sqrt{\pi}\frac{qq'r^4}{R^5}$	$+\frac{32}{9}\sqrt{\frac{\pi}{13}}\frac{qq'r^6}{R^7}$
Tetraedro	$-\frac{28}{27}\sqrt{\pi}\frac{qq'r^4}{R^5}$	$+\frac{16}{9}\sqrt{\frac{\pi}{13}}\frac{qq'r^6}{R^7}$

- ## Efeitos do Campo Cristalino (CEF)

Hamiltoniano de campo cristalino cúbico

$$W_c = \sum_i q_i V_i$$

$$H_c = W_c = -|e| \sum_i V(r_i, \theta_i, \varphi_i)$$

Onde, q_i = -|e| e a soma é sobre os elétrons magnéticos.
Seja, q' = -|e|; $D_4^* = D_4/r^4$ e $D_6^* = D_6/r^6$:

$$H_c = D_4^* \left(r^4 Z_{40} + \sqrt{\frac{5}{7}} r^4 Z_{44}^c \right) + D_6^* \left(r^6 Z_{60} - \sqrt{7} r^6 Z_{64}^c \right)$$

• Efeitos do Campo Cristalino (CEF)

$$Z_{20} = \frac{1}{4}\left(\frac{5}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}}[(3z^2 - r^2)/r^2]$$

$$Z^c_{22} = \frac{1}{4}\left(\frac{15}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}}[(x^2 - y^2)/r^2]$$

$$Z_{40} = \frac{3}{16}\left(\frac{1}{\pi^{\frac{1}{2}}}\right)[(35z^4 - 30z^2r^2 + 3r^4)/r^4]$$

$$Z^c_{42} = \frac{3}{8}\left(\frac{5}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}}[(7z^2 - r^2)(x^2 - y^2)/r^4]$$

$$Z^c_{43} = \frac{3}{8}\left(\frac{70}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}}[z(x^3 - 3xy^2)/r^4]$$

$$Z^s_{43} = \frac{3}{8}\left(\frac{70}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}}[z(3x^2y - y^3)/r^4]$$

$$Z^c_{44} = \frac{3}{16}\left(\frac{35}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}}[(x^4 - 6x^2y^2 + y^4)/r^4]$$

$$Z^s_{44} = \frac{3}{16}\left(\frac{35}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}}[4(x^3y - y^3x)/r^4]$$

$$Z_{60} = \frac{1}{32}\left(\frac{13}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}}[(231z^6 - 315z^4r^2 + 105z^2r^4 - 5r^6)/r^6]$$

$$Z^c_{62} = \frac{1}{64}\left(\frac{2730}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}}[(16z^4 - 16(x^2 + y^2)z^2 + (x^2 + y^2)^2)(x^2 - y^2)/r^6]$$

$$Z^c_{63} = \frac{1}{32}\left(\frac{2730}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}}[(11z^3 - 3zr^2)(x^3 - 3xy^2)/r^6]$$

$$Z^c_{64} = \frac{21}{32}\left(\frac{13}{7\pi}\right)^{\frac{1}{2}}[(11z^2 - r^2)(x^4 - 6x^2y^2 + y^4)/r^6]$$

$$Z^c_{66} = \frac{231}{64}\left(\frac{26}{231\pi}\right)^{\frac{1}{2}}[(x^6 - 15x^4y^2 + 15x^2y^4 - y^6)/r^6]$$

Para reescrever o Hamiltoniano em termos dos operadores equivalentes escrevemos $r^4Z^c_{4m}$ e $r^6Z^c_{6m}$ em coordenadas cartesianas usando os valores de Z^c_{nm} mostrados acima.

- # Efeitos do Campo Cristalino (CEF)

Aplica-se o teorema de Wigner-Eckart, que permite escrever os operadores cartesianos em operadores de momento angular.
Substituindo → x, y e z por J_x, J_y e J_z considerando as relações de comutação de J_x, J_y e J_z, obtemos o operador equivalente que mantém as mesmas propriedades sob transformações de rotações que o potencial.
Alguns exemplos são:

$$\sum_i \left(3z_i^2 - r_i^2\right) = \alpha\left\langle r^2\right\rangle\left[3J_z^2 - J(J+1)\right] = \alpha\left\langle r^2\right\rangle O_2^0$$

$$\sum_i \left(x_i^2 - y_i^2\right) = \alpha\left\langle r^2\right\rangle\left[J_x^2 - J_y^2\right] = \alpha\left\langle r^2\right\rangle O_2^2$$

$$\sum_i \left(x_i^4 - 6x_i^2 y_i^2 + y_i^4\right) = \sum_i \frac{1}{2}\left[\left(x_i + iy_i\right)^4 + \left(x_i - iy_i\right)^4\right] \equiv \beta\left\langle r^4\right\rangle \frac{1}{2}\left[J_+^4 + J_-^4\right] = \beta\left\langle r^4\right\rangle O_4^4$$

Onde, $J_\pm = J_x \pm iJ_y$

• Efeitos do Campo Cristalino (CEF)

Temos então:

$$r^4 Z_{40} = \frac{3}{16}\left(\frac{1}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \beta \langle r^4 \rangle O_4^0$$

$$r^4 Z_{44}^c = \frac{3}{16}\left(\frac{35}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \beta \langle r^4 \rangle O_4^4$$

$$r^6 Z_{60} = \frac{1}{32}\left(\frac{13}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \gamma \langle r^6 \rangle O_6^0$$

$$r^6 Z_{64}^c = \frac{21}{32}\left(\frac{13}{7\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \gamma \langle r^6 \rangle O_6^4$$

β é uma constante para termos de quarta ordem e γ para termos de sexta ordem que dependem de J, e são tabelados.

Sendo os valores de O_n^m tabelados:

$$O_4^0 = \left[35J_z^4 - 30J(J+1)J_z^2 - 25J_z^2 - 6J(J+1) + 3J^2(J+1)^2\right]$$

$$O_4^4 = \frac{1}{2}\left[J_+^4 + J_-^4\right]$$

$$O_6^0 = \left[231\,J_z^6 - 315\,J(J+1)J_z^4 + 735J_z^4 + 105J^2(J+1)^2 J_z^2 - 525J(J+1)J_z^2 + 294\,J_z^2 - 5J^3(J+1)^3 + 40J^2(J+1)^2 - 60\,J(J+1)\right]$$

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

Efeitos do Campo Cristalino (CEF)

Logo,

$$H_c = \frac{3}{16}\left(\frac{1}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} D_4^* \beta \langle r^4 \rangle \left(O_4^0 + 5O_4^4\right) + \frac{1}{32}\left(\frac{13}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} D_6^* \gamma \langle r^6 \rangle \left(O_6^0 - 21O_4^6\right)$$

Definindo,

$$B_4 = \frac{3}{16}\left(\frac{1}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} D_4^* \beta \langle r^4 \rangle \quad \text{e} \quad B_6 = \frac{1}{32}\left(\frac{13}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} D_6^* \gamma \langle r^6 \rangle$$

Os coeficientes B_4 e B_6 são fatores que determinam a escala do *splitting* do campo cristalino.

São funções lineares de $\langle r^4 \rangle$ e $\langle r^6 \rangle$, o raio médio na quarta e sexta potência dos elétrons magnéticos.

• Efeitos do Campo Cristalino (CEF)

Temos então que,

$$H_c = B_4\left(O_4^0 + 5\cdot O_4^4\right) + B_6\left(O_6^0 - 21\cdot O_6^4\right)$$

Onde,

	B_4	B_6
Octaedro	$+\frac{7}{16}\frac{Ze^2}{R^5}\beta\langle r^4\rangle$	$+\frac{3}{64}\frac{Ze^2}{R^7}\gamma\langle r^6\rangle$
Cubo	$-\frac{7}{18}\frac{Ze^2}{R^5}\beta\langle r^4\rangle$	$+\frac{1}{9}\frac{Ze^2}{R^7}\gamma\langle r^6\rangle$
Tetraedro	$-\frac{7}{36}\frac{Ze^2}{R^5}\beta\langle r^4\rangle$	$+\frac{1}{18}\frac{Ze^2}{R^7}\gamma\langle r^6\rangle$

• Efeitos do Campo Cristalino (CEF)

$$H_c = B_4 F(4)\frac{O_4}{F(4)} + B_6 F(6)\frac{O_6}{F(6)}$$

Onde,

$$O_4 = \left[O_4^0 + 5\cdot O_4^4\right] \quad \text{e} \quad O_6 = \left[O_6^0 - 21\cdot O_6^4\right]$$

Ce (J = 5/2)

$$\left\langle J = \frac{5}{2}; J_z \middle| O_4^0 \middle| J = \frac{5}{2}; J_z \right\rangle$$

$$-\frac{5}{2} \le J_z \le +\frac{5}{2}$$

$$O_6 = 0$$

$$O_4 = 60\begin{array}{c|cccccc} & |J_z=+5/2\rangle & |J_z=+3/2\rangle & |J_z=+1/2\rangle & |J_z=-1/2\rangle & |J_z=-3/2\rangle & |J_z=-5/2\rangle \\ \hline \langle J_z=+5/2| & 1 & 0 & 0 & 0 & \sqrt{5} & 0 \\ \langle J_z=+3/2| & 0 & -3 & 0 & 0 & 0 & \sqrt{5} \\ \langle J_z=+1/2| & 0 & 0 & 2 & 0 & 0 & 0 \\ \langle J_z=-1/2| & 0 & 0 & 0 & 2 & 0 & 0 \\ \langle J_z=-3/2| & \sqrt{5} & 0 & 0 & 0 & -3 & 0 \\ \langle J_z=-5/2| & 0 & \sqrt{5} & 0 & 0 & 0 & 1 \end{array}$$

Diagonalizando a matriz O_4, obtemos:

$$\text{AVA}: \{-4, -4, 2, 2, 2, 2\}$$

$$\text{AVE}: \{0, -\sqrt{5}, 0, 0, 0, 1\}, \left\{-\frac{1}{\sqrt{5}}, 0, 0, 0, 1, 0\right\}, \left\{0, \frac{1}{\sqrt{5}}, 0, 0, 0, 1\right\},$$

$$\{\sqrt{5}, 0, 0, 0, 1, 0\}, \{0, 0, 0, 1, 0, 0\}, \{0, 0, 1, 0, 0, 0\}$$

- # Efeitos do Campo Cristalino (CEF)

$$
J=\frac{5}{2}\left[\begin{array}{l}
\Gamma_7\left[\begin{array}{l}
\alpha=\frac{1}{\sqrt{6}}\left\{\left|\frac{5}{2}\right\rangle-\sqrt{5}\left|-\frac{3}{2}\right\rangle\right\} \\
\beta=\frac{1}{\sqrt{6}}\left\{\left|-\frac{5}{2}\right\rangle-\sqrt{5}\left|\frac{3}{2}\right\rangle\right\}
\end{array}\right. \\
\Gamma_8\left[\begin{array}{l}
\left|\frac{\tilde{3}}{2}\right\rangle=-\frac{1}{\sqrt{6}}\left\{\left|\frac{3}{2}\right\rangle+\sqrt{5}\left|-\frac{5}{2}\right\rangle\right\} \\
\left|\frac{\tilde{1}}{2}\right\rangle=\left|\frac{1}{2}\right\rangle \\
\left|-\frac{\tilde{1}}{2}\right\rangle=-\left|-\frac{1}{2}\right\rangle \\
\left|-\frac{\tilde{3}}{2}\right\rangle=\frac{1}{\sqrt{6}}\left\{\left|-\frac{3}{2}\right\rangle+\sqrt{5}\left|\frac{5}{2}\right\rangle\right\}
\end{array}\right.
\end{array}\right.
$$

Os autovetores podem ser descritos como Γs que são representações irredutiveis do grupo de simetria cúbica.

A. ABRAGAM, B. BLEANEY, *ELECTRON PARAMAGNETIC RESONANCE OF TRANSITION IONS*, 1970

- # Efeitos do Campo Cristalino (CEF)

Reescrevendo o hamiltoniano em função de F(4) e F(6), que representam os elementos comuns a todas as matrizes:

$$H_c = B_4 F(4)\frac{O_4}{F(4)} + B_6 F(6)\frac{O_6}{F(6)}$$

Onde,

$$O_4 = \left[O_4^0 + 5 \cdot O_4^4\right] \quad \text{e} \quad O_6 = \left[O_6^0 - 21 \cdot O_6^4\right]$$

Definindo,

$$B_4 F(4) = Wx$$

$$B_6 F(6) = W(1 - |x|)$$

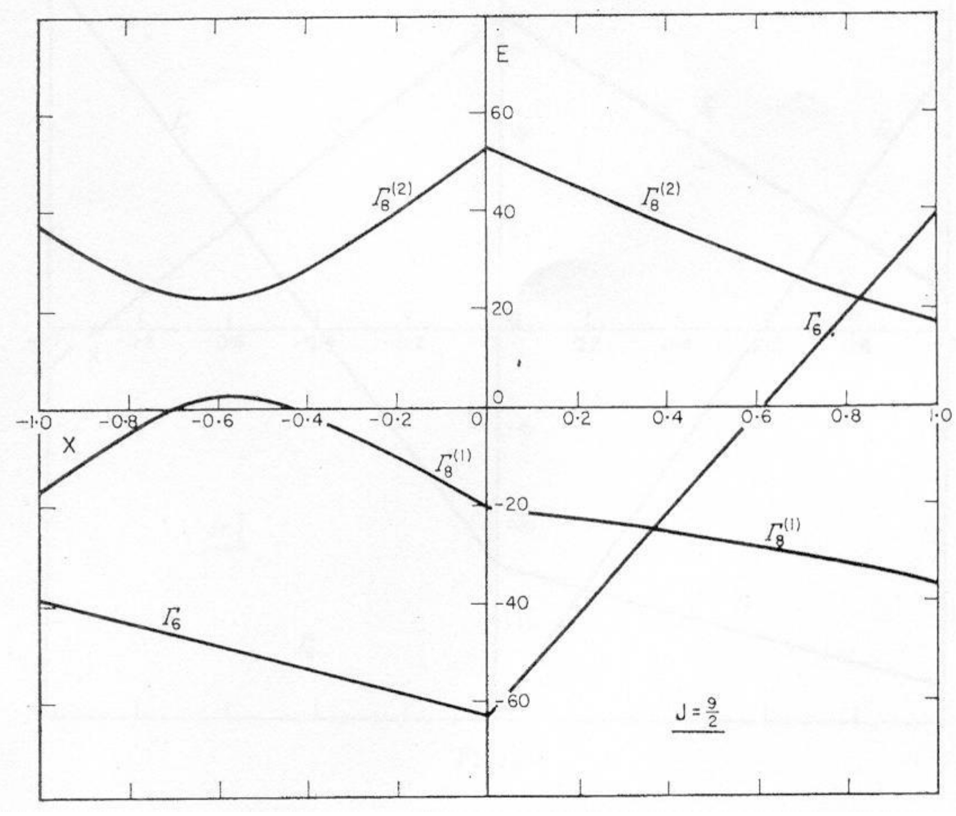
W é um fator de escala

Onde, $-1 < x < +1$

Efeitos do Campo Cristalino (CEF)

O hamiltoniano pode ser escrito como:

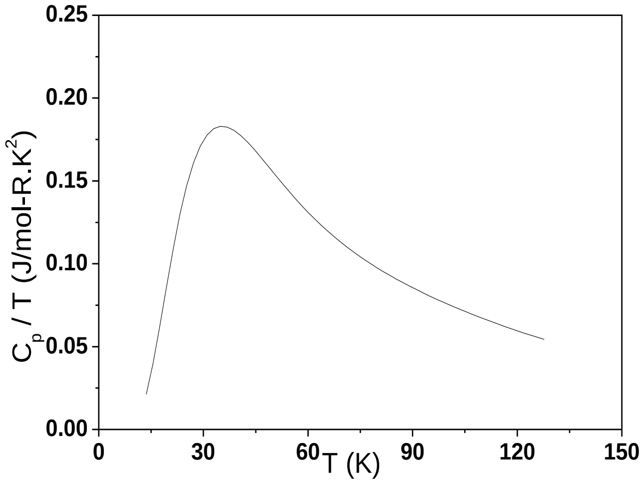
$$H_c = W\left[x\left(\frac{O_4}{F(4)}\right) + (1-|x|)\left(\frac{O_6}{F(6)}\right)\right]$$



K. R. Lea, M. J. M. Leask and W. P. Wolf, *J. Phys. Chem. Solids* **23**, 1381 (1962)

• Efeitos do Campo Cristalino (CEF)

➢ Anomalia de Schottky em Cp



$$Z(\beta) = \sum_r g_r e^{-\varepsilon_r \beta}$$

$$E = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z \quad \rightarrow \quad E = \frac{N \sum_{r=0}^{m} \varepsilon_r g_r e^{-\varepsilon_r \beta}}{\sum_{r=0}^{m} g_r e^{-\varepsilon_r \beta}}$$

$$C = \frac{\partial E}{\partial T} = \frac{\partial \beta}{\partial T} \frac{\partial E}{\partial \beta}$$

$$\delta = \frac{\varepsilon_1}{k}$$

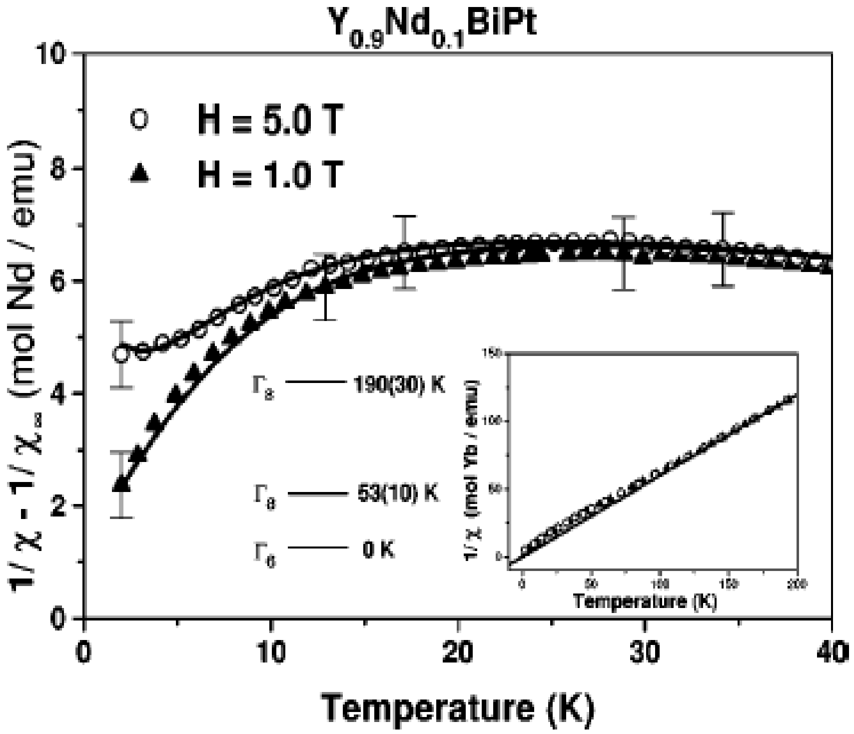
Energia de separação

$$C = R \frac{\frac{g_1}{g_0} \delta^2 e^{-\frac{\delta}{T}}}{T^2 \left(\frac{g_1}{g_0} + e^{-\frac{\delta}{T}} \right)}$$

Para um sistema de dois níveis

- # Efeitos do Campo Cristalino (CEF)

➢ **Suceptibilidade magnética**

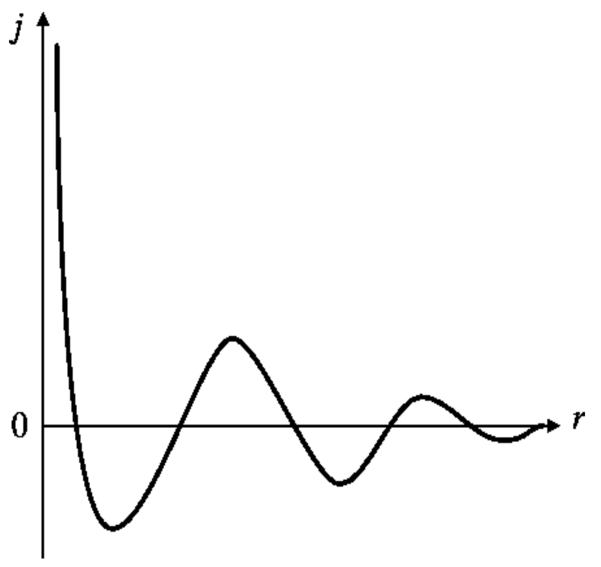


P. G. Pagliuso et al. *PRB* **60** 4176.

$$H_c = B_4\left(O_4^0 + 5\cdot O_4^4\right) + B_6\left(O_6^0 - 21\cdot O_6^4\right) + g_J\mu_B H\cdot J$$

$$\chi = \frac{g_J\mu_B \sum_n \exp\left(-\frac{E_n}{kT}\right) \sum_{M=-J}^{J} |C_M^n|^2 M}{H\cdot \sum_n \exp\left(-\frac{E_n}{kT}\right)}.$$

Como os momentos magnéticos dos íons de terra rara estão localizados na camada 4f, uma interação direta, pela superposição de funções do onda, é pequena.
Portanto, em geral uma interação indireta, mediada por outros orbitais eletrônicos ou por elétrons de condução (em matriz metálica), é responsável pelo acoplamento magnético.



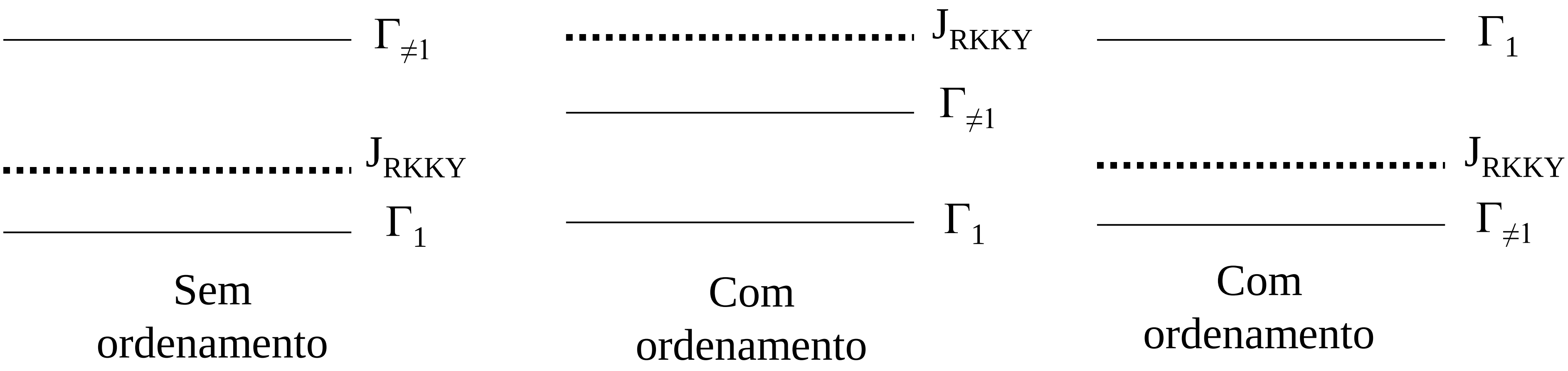
$$\mathrm{J}_{RKKY} \propto \frac{\cos(2k_F t)}{r^3}$$

Íons que possuem J semi-inteiro pela regra de Kramer têm necessariamente no mínimo um estado dubleto, provocado pelo *splitting* de campo cristalino.

Porém, íons que possuem J inteiro podem ter um singleto, que é um estado não magnético ($\mathbf{S} = 0$), no estado fundamental.

As interações magnéticas são dependentes de momentos magnéticos e por isso estados com $\mathbf{S} = 0$ não apresentam qualquer acoplamento.

• Interações Magnéticas RKKY

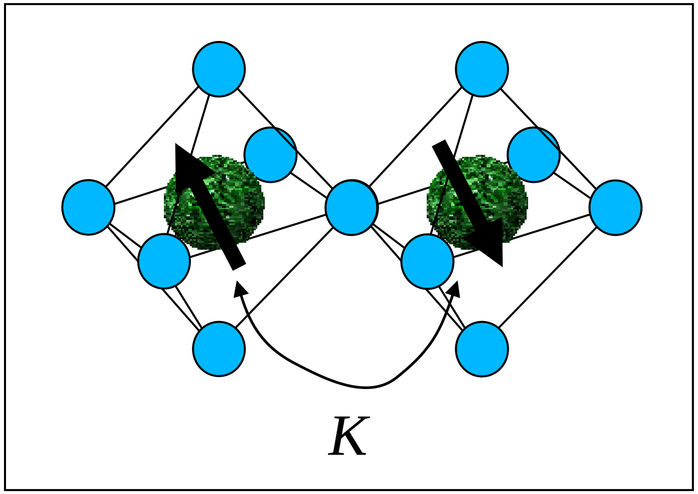


- ## Efeitos do Campo Cristalino (CEF)

➢ **O modelo: Interações Magnéticas e Efeitos de Campo Cristalino**

Interações Magnéticas RKKY: $K\vec{J}_i \cdot \vec{J}_j$

Interação de Campo Cristalino: $B_{20}O_{20} + B_{40}O_{40} + B_{44}O_{44}$

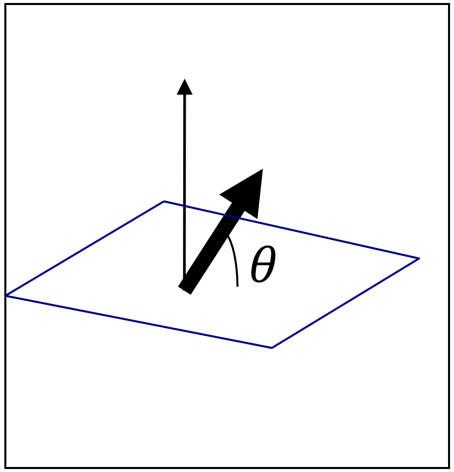


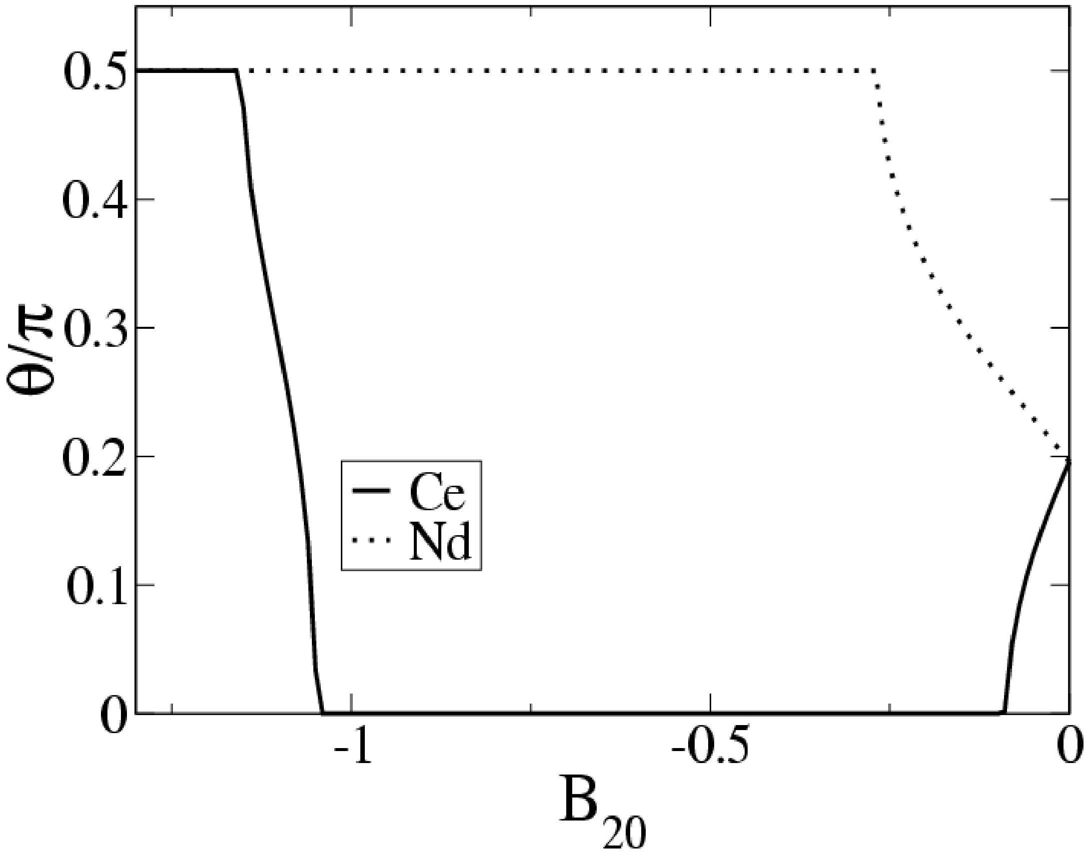
P. G. Pagliuso, D. Garcia, E. Miranda, et al. *J. App. Phys.* **99** (2006)

• Efeitos do Campo Cristalino (CEF)

Efeitos de Campo Cristalino: $B_{20}O_{20} + B_{40}O_{40} + B_{44}O_{44}$

Resultados para
(B44=5B40=0.25meV)

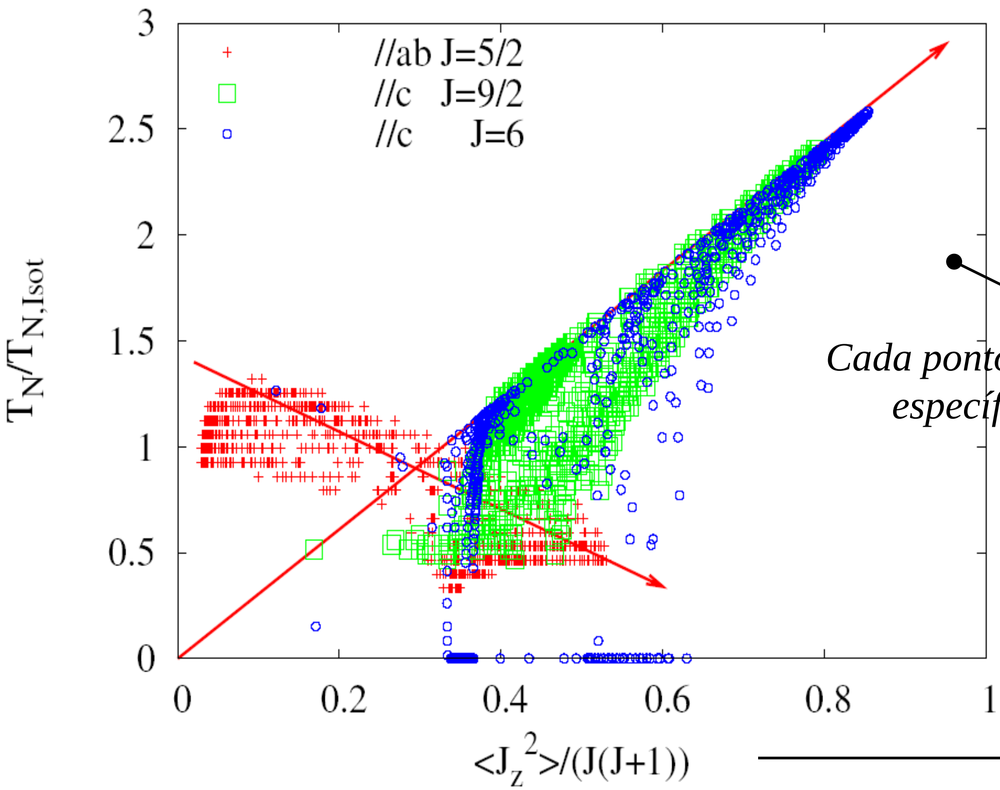




P. G. Pagliuso, D. Garcia, E. Miranda, et al. *J. App. Phys.* **99** (2006)

• Efeitos do Campo Cristalino (CEF)

Efeitos de interação sobre a temperatura de ordem T_N:



Cada ponto é obtido para parâmetros específicos de B20, B40 e B44

Caráter de simetria axial do dubleto fundamental

P. G. Pagliuso, D. Garcia, E. Miranda, et al. *J. App. Phys.* **99** (2006)