



Universidade do Estado do Rio Grande do Norte
Faculdade de Ciências Exatas e Naturais - FANAT
Departamento de Física
Programa de Pós-Graduação em Física

Italo Philipe Soares Pereira

Ondas de Spin nas Fases Magnéticas de Metais
Terras Raras.

Mossoró

2015

Italo Philipe Soares Pereira

**Ondas de Spin nas Fases Magnéticas de Metais Terras
Raras.**

Dissertação apresentada ao programa de Pós-
graduação em Física da Universidade do Estado
do Rio Grande do Norte como parte dos requisitos
para obtenção do título de MESTRE EM FÍSICA

Orientador: Prof. Dr. Vamberto Dias de Mello

Mossoró

2015

Italo Philipe Soares Pereira

**Ondas de Spin nas Fases Magnéticas de Metais Terras
Raras.**

Dissertação apresentada ao programa de Pós-graduação em Física da Universidade do Estado do Rio Grande do Norte como parte dos requisitos para obtenção do título de MESTRE EM FÍSICA

Banca Examinadora

Prof. Dr. Vamberto Dias de Mello

Orientador

UERN

Prof. Dr. Dory Hélio Aires de Lima Anselmo

Examinador externo

UFRN

Prof. Dr. Idalmir de Souza Queiroz Júnior

Examinador interno

UFERSA

A Deus.

*Aos meus avós **José Maria Soares e Maria do Socorro Pessoa.***

*Aos meus pais **Maria do Socorro Pessoa Soares e Abimael Pereira Filho.***

*A todos os meus **Familiares.***

Muito obrigado a todos.

Agradecimentos

A Deus pelos livramentos e por todas as bênçãos.

Ao meu avô José Maria Soares pelo exemplo de pessoa que foi e pelos ensinamentos que deixou.

A minha mãe Maria do Socorro Pessoa Soares, pela educação que me foi dada e pelo seu apoio incansável para seguir em frente e não desistir.

Ao meu orientador Prof. Vamberto Dias de Mello, pela orientação precisa, apoio e incentivo para a realização deste trabalho.

Agradeço a todos os meus familiares, que torcem pelo meu sucesso e não medem esforços para me ajudar.

A minha saudosa avó Maria do Socorro pela sua força e por ser um exemplo de mulher, guerreira e perseverante.

A minha noiva Ana Paula Ribeiro Buás, pelo seu amor, carinho, companheirismo e por estar presente em todos os momentos, me apoiando e dando força para seguir em frente.

Aos meus amigos de graduação e mestrado, pelo apoio, pelas horas de estudo e pela agradável convivência durante todo esse tempo em que estivemos juntos.

Aos amigos Ricardo Luis e Sergio Murilo, pela amizade mantida desde a graduação e por mais esta etapa concluída.

Aos professores do IFMA, em especial ao Prof. Emilson Santana, que contribuíram para a minha formação.

A UERN e aos professores do Departamento de Física.

A CAPES, pelo apoio financeiro concedido.

Resumo

As propriedades magnéticas dos metais de terras raras sempre despertaram um grande interesse teórico e experimental, em particular quando estes se apresentam na forma de filmes e super-redes. Isto porque, esses materiais apresentam uma grande variedade de ordens magnéticas. Neste sentido, do ponto de vista teórico, é importante desenvolver modelos para estudar e entender o comportamento das excitações coletivas que podem se propagar nesse meio, como uma ferramenta para a compreensão das propriedades magnéticas e termodinâmicas destes materiais.

As ondas de spin são excitações coletivas que surgem em materiais magnéticos. No caso ferromagnético, essas excitações coletivas são o movimento em fase da precessão de todos os spins de uma rede cristalina, representando um cristal magnético.

Neste trabalho, apresentamos a teoria microscópica para ondas de spin das fases ferromagnética e helimagnética de volume e de filmes finos, para as terras raras de estrutura hcp. Este sistema é modelado através do Hamiltoniano de Heisenberg, onde são incluídos as anisotropias uniaxial e hexagonal, e os operadores de spin são tratados a baixas temperaturas usando as transformações de Holstein-Primakoff.

Palavras-chave: Ondas de Spin, Terras Raras, Fases Magnéticas.

Abstract

The magnetic properties of the rare earth metals always aroused great theoretical and experimental interest, in particular when it is present in the form of films and superlattices. This is because these materials exhibit a wide range magnetic order. In this sense, the theoretical point of view, it is important to develop models to study and understand the behavior of collective excitations that can spread in that environment, as a tool for understanding the magnetic and thermodynamic properties of these materials.

Spin waves are collective excitations that occur in magnetic materials. In the ferromagnetic case, these collective excitations are the motion in phase of the spin precession in a magnetic crystal lattice, representing a magnetic crystal.

In this work, we present a microscopic theory for spin waves of ferromagnetic and helimagnetic phases to bulk and thin films, to the rare earth hcp structure. The system is model by Heisenberg Hamiltonian where the spin operators are treated at low temperatures using the transformations of Holstein-Primakoff.

Keywords: Spin Wave, Rare Earth, Magnetic Phases.

Sumário

Lista de Tabelas	i
Lista de Figuras	ii
1 Introdução	1
2 Metais Terras Raras	4
2.1 Introdução	4
2.2 Estrutura Eletrônica	9
2.2.1 Classificação dos Elementos	9
2.3 Estrutura Cristalina	13
2.4 Propriedades Magnéticas das Terras Raras	16
2.4.1 Energia de Troca	17
2.4.2 Energia Magnetocristalina	19
2.4.3 Energia Zeeman	22
2.5 Estrutura Magnética	23
3 Ondas de Spin nas Fases Magnéticas de Terras Raras - Volume	25
3.1 Ondas de Spin	26
3.1.1 Descrição Geral	26
3.2 Ondas de Spin na Fase Ferromagnética	27
3.3 Ondas de Spin na Fase Helimagnética	32
3.4 Manifestação Experimental das Ondas de Spin	39

4 Ondas de Spin em Filmes de Terras Raras	44
4.1 Ondas de Spin em Filmes	44
5 Conclusão e Perspectivas	57
A Cálculo das ondas de Spin	58
A.1 Ondas de Spin na Fase Ferromagnética	58
A.2 Ondas de Spin na Fase Helimagnética	73
Referências Bibliográficas	90

Lista de Tabelas

2.1	Aplicações dos elementos de TR [27].	8
2.2	Classificação dos Elementos de Terras Raras [28].	10
2.3	Propriedades eletrônicas para íons tripositivos de terras raras [30].	11
2.4	Estruturas Cristalinas dos metais terras raras (TR) [30].	15

Lista de Figuras

2.1	Tabela periódica dos elementos [31].	12
2.2	Estruturas cristalicas [32].	13
2.3	Estrutura cristalina do tipo hcp [32].	14
2.4	A função RKKY $F(\eta)$ [34].	18
2.5	Ordenamento magnético de algumas terras raras, (a) pesadas e (b) leves, em determinada faixa de temperatura [30].	24
3.1	Representação esquemática das orientações de uma cadeia de spins em (a) estado fundamental ferromagnético e (b) um estado de onda de spin.	27
3.2	Transformação de eixos coordenados.	33
3.3	Pontos experimentais da curva de dispersão das ondas de spin na direção do eixo- $\vec{c}$ na fase ferromagnética para o Dy em $78K$ [48].	40
3.4	Pontos experimentais da curva de dispersão das ondas de spin medida ao longo do eixo- $\vec{c}$ na fase helimagnética para o Dy em $98K$ [48].	41
3.5	A transformada de Fourier da integral de troca medida ao longo do eixo- $\vec{c}$ para o Dy a partir das medições das ondas de spin na fase ferromagnética em $78K$ e na fase helicoidal a $98K$ [48].	42
3.6	A integral de troca $[J(\vec{q})-J(0)]$, determinada experimentalmente nos metais de terras raras. A magnitude do pico, o qual estabiliza as estruturas magnéticas periódicas observadas, aumenta monotonamente com número atômico [7].	43
4.1	Célula unitária para uma estrutura hcp.	45
4.2	Interação de primeiros vizinhos J_1 , plano acima e abaixo, com uma distância $c/2$	46

4.3	Posição $\vec{R}$ em relação a cada átomo da rede acima.	47
4.4	Posição $\vec{R}$ em relação a cada átomo da rede abaixo.	47
4.5	Interação de segundos vizinhos J_2 , plano acima e abaixo, com uma distância c	48
4.6	Interação de troca, como referência o primeiro plano, entre primeiros e segundos vizinhos abaixo.	49
4.7	Interação de troca, como referência o segundo plano, entre primeiros vizinhos acima, e primeiros e segundos vizinhos abaixo.	50
4.8	Interação de troca, como referência o terceiro plano até $(N-2)$ planos, teremos interação entre primeiros e segundos vizinhos acima e abaixo.	51
4.9	Interação de troca, como referência $(N-1)$ planos, entre primeiros vizinhos acima e abaixo, e segundos vizinhos acima.	52
4.10	Interação de troca, como referência o N -ésimo plano, entre primeiros e segundos vizinhos acima.	53

Capítulo 1

Introdução

Durante a segunda metade do século XX, em um esforço para aumentar a integração, aumentar a funcionalidade e reduzir o consumo de energia, o foco principal do desenvolvimento de dispositivos semicondutores estava na miniaturização. Surge então uma nova área de pesquisa, o nanomagnetismo. É uma área de pesquisa da Física que estuda as propriedades magnéticas da matéria com dimensões que vão da ordem de 1 nanômetro ($1nm = 10^{-9}m$) a 100 nanômetros. Incluindo também no âmbito do seu estudo as propriedades e aplicações do magnetismo de nanopartículas isoladas, nanofios, filmes finos e multicamadas. O nanomagnetismo apesar de ser uma área nova, tem despertado um grande interesse científico e tecnológico devido a sua vasta aplicabilidade que vai desde a geologia a gravação magnética, de ferrofluidos utilizados em altofalantes a pequenas partículas utilizadas em medicamentos, que podem ser dirigidas para os órgãos e tecidos específicos, ou para a entrega de drogas, ou pela aplicação da técnica de hipertermia magnética. Além disso, a aplicação de dispositivos, principalmente dispositivos de Spintrônica, onde o spin passa a ser mais uma propriedade eletrônica a ser controlada assim como carga do elétron, tem representado mais uma fronteira em rápida expansão [1][2].

Pesquisas em fases magnéticas de filmes finos e multicamadas de metais de transição, bem como os elementos de terras raras (TR), têm crescido consideravelmente. As terras raras possuem uma enorme diversidade de fases magnéticas em diferentes temperaturas e por efeito de campo externo aplicado. Suas propriedades resultam do efeito combinado entre o comportamento individual de seus constituintes associado à periodicidade estrutural das multicamadas magnéticas. O campo local destes sistemas pode enfraquecer o acoplamento de

exchange entre os planos atômicos próximos à superfície do filme, influenciando diretamente no ordenamento magnético e a magnetização do sistema nesta região. Estes elementos em determinada faixa de temperatura, têm seus momentos magnéticos contidos no plano basal e estes estão rotacionados de um ângulo φ , plano a plano, formando uma estrutura conhecida como Helimagnética. A fase helimagnética é o resultado do balanço entre a energia de exchange ferromagnética entre os spins primeiros vizinhos e antiferromagnética entre os segundos vizinhos.

Sistemas magnéticos de multicamadas de terras raras são constituídos por blocos alternados com mais de um elemento, crescidos pela técnica de Epitaxia de Feixe Molecular (MBE)[?]. A partir desta técnica tornou-se possível a fabricação de filmes multicamadas de metais terras raras, permitindo controlar a espessura das camadas em uma escala atômica. A primeira observação de acoplamento de exchange em multicamadas de terras raras foi realizada em 1985 onde o crescimento de camadas de Gadolínio (Gd) e Ítrio (Y), com limitações na interdifusão, modificando a estrutura cristalina da multicamada e produzindo assim novas propriedades magnéticas no sistema, oriundas principalmente de efeitos de interface entre as multicamadas magnéticas. O ordenamento magnético destes sistemas tem origem no modelo de interação Ruderman-Kittel-Kasuya-Yoshida (RKKY) que é um processo de longo alcance e mediado pela interação entre os momentos localizados e pelos elétrons de condução das camadas s - d do metal, obtendo-se uma polarização uniforme dos elétrons de condução proporcional ao parâmetro de troca efetivo e a densidade de estados ao nível de Fermi. Esta polarização é responsável pelo alinhamento paralelo ou antiparalelo destes íons, dependendo do sinal de $J_{nm}(R)$, ou seja, para um alinhamento ferromagnético ($J_{nm}(R) > 0$) ou antiferromagnético ($J_{nm}(R) < 0$) do sistema.

Uma das propriedades físicas importantes que vem sendo intensamente estudada, experimentalmente e teoricamente, em filmes e multicamadas magnéticas de terras raras é a propagação de ondas de spin de volume e superfície. Ondas de spin são excitações elementares estudadas inicialmente em 1930 por Felix Bloch. Ele imaginou os spins como sendo desviados levemente de seu estado fundamental, e que essas perturbações se propagavam com um comportamento ondulatório através do cristal. Estas ondas são modos normais de vibração associados com os spins que interagem com o cristal magneticamente ordenado. Analisando

do ponto de vista semiclássico, são precessões dos momentos magnéticos em torno de sua direção de equilíbrio. Quando a natureza quântica é levada em conta, as ondas de spin são quantizadas, e o quantum de oscilação é chamado de magnon. O interesse em estudar estas excitações é devido a vários fatores. Em primeiro lugar, tal como outras excitações, ondas de spin desempenham um papel importante na determinação de propriedades termodinâmicas de um material. E em segundo lugar, elas são afetadas por fatores externos, tais como campo de radiação, e por isso amplamente estudadas por várias técnicas experimentais, como excitações de micro-ondas, medições espectroscópicas, espalhamento de luz, entre outras.

Hoje, com o avanço tecnológico e o advento da Spintrônica, e o dimensionamento dos dispositivos semicondutores convencionais se aproximando cada vez mais de seu limite físico e operacional, vários esquemas têm sido propostos para melhorar o desempenho de dispositivos em termos de capacidade computacional e de dissipação de energia, incluindo a utilização de fótons, fônons, e do spin do elétron. As ondas de spin ganham uma atenção especial, pois possuem uma frequência característica na ordem de giga-hertz com uma velocidade de grupo grande, e a capacidade de serem guiadas ao longo de um material ferromagnético, podendo com isto ser consideradas como candidatas promissoras para o processamento de informações. Outra possibilidade que vem sendo estudada é a utilização de ondas de spin para retirar o calor de dentro dos processadores eletrônicos convencionais. Para isso, contudo, seria necessário desenvolver mecanismos capazes de gerar, direcionar e capturar ondas de spin[3, 4].

Nesta dissertação usamos uma teoria microscópica para estudar as ondas de spin de superfície e volume em filmes de terras raras nas fases ferromagnética e helimagnética. O espectro das ondas de spin foi calculado usando-se a aproximação RPA(Random Phase Approximation), através de um modelo numérico auto-consistente, onde a relação de dispersão é obtida para as diferentes fases magnéticas destes sistemas. A estrutura deste trabalho se apresenta da seguinte forma: No Capítulo 2 discutiremos sobre as estruturas cristalinas e magnéticas dos metais terras raras no volume. E, as propriedades magnéticas de filmes e multicamadas. No Capítulo 3 apresentaremos a teoria geral das ondas de spin em metais terras raras e resultados experimentais obtidos desses sistemas. No Capítulo 4 apresentaremos o cálculo analítico da relação de dispersão das ondas de spin nas fases ferromagnética e helimagnética de terras raras.

Capítulo 2

Metais Terras Raras

2.1 Introdução

O magnetismo das terras raras deve-se aos elétrons desemparelhados dos orbitais 4f. São esses elétrons que dão aos elementos sua particular individualidade, e então distinguem uma terra rara da outra. Um exemplo disso é encontrado nas diferenças notáveis entre as muitas propriedades semelhantes aos metais TR, ou seja, a ocorrência de ferromagnetismo no Gadolínio (Gd) e a supercondutividade do Lantânio (La)[5].

Um dos pioneiros no estudo das propriedades magnéticas das TR, usando um formalismo quântico, foi J. H. Van Vleck em 1932[6]. Calculando a susceptibilidade magnética de íons TR isolados, usando resultados obtidos anteriormente por Hund em 1925, que obteve resultados como o efeito anômalo do Samário (Sm) e Európio (Eu) que possuíam falsos multipletos, dando origem ao que ficou conhecido como Paramagnetismo de Van Vleck. Somente a partir de 1935 com a descoberta do ferromagnetismo no Gadolínio (Gd) por Urbian, Weiss e Tromble é que os estudos dos elementos metálicos teve início, culminado na descoberta da *Temperatura Paramagnética de Curie* das TR pesadas, em 1937. Em 1938, Néel mostrou um que um forte acoplamento spin-órbita no íon e uma interação interiônica de exchange entre os spins eram proporcionais ao que ficou conhecido como *Fator Gennes*, dado por $(g - 1)^2 J(J + 1)$, que rege o comportamento dos spins nas TR [7].

A análise do espectro das TR, em particular aquelas dos lantanídeos muito complexos, começou nos anos 50 com a publicação de quatro trabalhos por Racah (1942-1949), intitulados *Teoria do Espectro Complexo* [8]. Nestes documentos, Racah desenvolveu uma ferramenta

poderosa e elegante na época para caracterizar os estados de configuração f^N , que compreendem dois ou mais elétrons e calcular os seus níveis de energia, por meio da definição conceitual dos operadores tensoriais e da teoria de grupos contínuos. O estudo das TR do tipo leve começou com o Cério (Ce) em 1949, mostrando que a transição de fase deste elemento poderia ser induzida com processos de pressão ou resfriamento, resultando numa quebra de simetria. Este fenômeno conhecido como “contração lantânica” é devido a transferência de elétrons dos orbitais 4f localizados na banda de condução[7].

A partir dos anos 50, após o período da Segunda Guerra Mundial, as pesquisas de Spedding, Parkinson e Simon detectaram anomalias no ordenamento magnético e no calor específico das TR do tipo leve. Em 1951, Zener sugeriu o acoplamento dos momentos localizados por meio de uma interação de exchange indireta mediada pelos elétrons de condução. Em 1952, Stevens propôs o modelo dos *operadores equivalentes*, contribuindo para o tratamento do campo cristalino [9]. Mason, em 1954, formulou a teoria do efeito magnetoelástico, quando Zener mostrou a dependência da anisotropia magnética com a temperatura [10, 11]. Ainda em 1954, Ruderman e Kittel quantificaram o acoplamento, sugerido por Zener em 1951, para momentos nucleares imersos num gás de elétrons livres. Kasuya, em 1956, e Yoshida, em 1957, estenderam este tratamento para momentos eletrônicos localizados, este modelo ficou conhecido por interação RKKY (Ruderman, Kittel, Kasuya e Yosida) [12, 13, 14, 15].

O chamado período Clássico do magnetismo das TR teve início com as medidas de magnetização em monocristais de Disprósio (Dy) por Behrendt, Legvold e Spendding, em 1957 [16]. Na década de 60, tivemos a investigação das estruturas magnéticas e da susceptibilidade magnética das TR. Neste período, Enz observou a estrutura do ordenamento magnético em hélice e mostrou a dependência das curvas de magnetização devido a essa estrutura, enfatizando a importância dos efeitos magnetoelásticos na indução de uma transição de fase ferromagnética nestes metais. Em 1961, Elliot considerou a estrutura magnética das TR pesadas e sua dependência na temperatura por meio da *teoria de campo molecular* [17]. Ainda no mesmo ano grandes investigações foram feitas por Miwa e Yosida [18], determinando o efeito de um campo magnético em TR e o surgimento da estrutura “fan” entre os estados ferromagnético e helimagnético.

O avanço na determinação das propriedades magnéticas das TR despertou o interesse

de pesquisadores para o estudo das excitações elementares nessas estruturas. O trabalho de Niira [19] foi baseado no cálculo da relação de dispersão de *ondas de spin* em diversos metais TR pesados, tais como Gadolínio (Gd), feitos antes por Cooper, Elliott, Nettel e Suhl, em 1962 [20]. Com o aumento da compreensão do comportamento magnético das terras raras pesadas, era natural que a atenção começasse a se voltar para os metais leves. Moon, Cable, e Koehler (1964) estudaram estruturas magnéticas de Neodímio (Nd), e Cable, Moon, Koehler, e Wollan (1964) encontraram indícios de ordenamento antiferromagnético em policristalinos de Promécio (Pr) [21]. Dimmock e Freeman calcularam a estrutura de banda do Gadolínio. E, os elétrons de condução foram encontrados em grande parte dos metais de transição em relação a superfície de Fermi, e descrevendo as interações dos elétrons 4f [7]. Callen e Callen [22], foram os pioneiros na interpretação das medidas de magnetostricção e generalizaram o tratamento da dependência do campo cristalino, da temperatura e dos parâmetros magnetoelásticos. As conquistas do período clássico foram resumidas no livro “Magnetic Properties of Rare Earth Metals”, editado por R. J. Elliott, que foi publicado em 1972 e, em certo sentido, também sinalizou o final deste período [23].

Na era moderna, os princípios que haviam sido estabelecidas pelo início dos anos 1970 foram aplicadas a alcançar uma compreensão mais profunda e completa dos elementos, embora o principal interesse tenha se voltado cada vez mais para compostos e ligas de terras raras. Por exemplo, as interações magnéticas no Tértio (Tb) foram estudadas minuciosamente com espalhamento inelástico de nêutrons por Jensen, Houmann e Bjerrum Møller (1975) [7].

A descoberta do *efeito Haas-van Alphen* (dHvA) por Young, Jordan e Jones, em 1973, possibilitou a elucidação da superfície de Fermi, que poderia ser satisfatoriamente explicada por cálculos de estruturas de banda [24]. Mais recentemente, o estudo cuidadoso do efeito dHvA em paramagnetos de Promécio (Pr) por Wulff, Fort e Skriver, em 1988, confirmaram o modelo de banda na descrição dos elétrons de condução e sua interação com os elétrons 4f. O estudo das configurações dos momentos magnéticos do Hólmio (Ho) entre outras TR pesadas, utilizando radiação de *síncroton*, foi realizado por Gibbs, Moncton, D’Amico, Bohr e Grier, em 1985, apresentando o conceito de *Spin Slips* para explicar seus resultados, despertando atenção em estruturas magnéticas comensuráveis. A investigação de excitações em tais estruturas realizadas por Larsen, Jansen e Mackintosh, em 1987, explicou a misteriosa

estabilidade da estrutura em cone a baixas temperaturas do Hólmio. Janse e Mackintosh, em 1990, mostraram através de difração de nêutrons uma estrutura intermediária, nomeada de “helifan”, que pode ser estabilizada por um campo magnético [7, 25, 26].

Atualmente, investigação das propriedades magnéticas de multicamadas e filmes finos utilizando diferentes tipos de TR tem despertado o interesse de diversos pesquisadores, devido principalmente a sua fascinante variedade de configurações magnéticas e ao reconhecido potencial tecnológico que apresentam [7]. Na tabela a seguir mostramos as aplicações dos metais TR.

ELEMENTO	APLICAÇÕES
La	Vidros de alto índice de refração; armazenamento de hidrogênio; eletrodos de bateria; lentes de câmeras; catalisadores de fluidos em refinarias de petróleo.
Ce	Agente oxidante; pó para polimento; colorante amarelo em vidros e cerâmicas; catalisadores em fornos autolimpantes; catalisadores de fluidos em refinarias de petróleo.
Pr	Ímãs; lasers; iluminação de arco de carbono; colorantes em vidros e esmaltes; aditivo em lentes de óculos de soldagem.
Nd	Ímãs; lasers; colorante violeta em vidros e cerâmicas; capacitores de cerâmica.
Pm	Baterias nucleares.
Sm	Ímãs; lasers; captura de nêutrons.
Eu	Pigmento em tubos de raios catódicos; lasers; adicionado ao mercúrio em lâmpadas a vapor; agente de relaxação em ressonância magnética nuclear.
Gd	Ímãs; vidros de alto índice de refração; lasers; tubos de raios X; chips de memória; captura de nêutrons; agente de contraste em imagens de ressonância magnética; agente de relaxação em ressonância magnética nuclear.
Tb	Ímãs permanentes; pigmento verde em tubos de raios catódicos; lasers; lâmpadas fluorescentes.
Dy	Ímãs permanentes; lasers.
Ho	Lasers.
Er	Lasers; liga de aço-vanádio.
Tm	Máquinas portáteis de raios X.
Yb	Lasers de infravermelho; agente químico redutor.
Lu	Detectores para tomografia por emissão de pósitrons; vidros de alto índice de refração.

Tabela 2.1: Aplicações dos elementos de TR [27].

2.2 Estrutura Eletrônica

O nome *terras raras* tem sua origem na história da descoberta destes elementos. Um dos motivos é o fato de não serem encontrados como metais livres na crosta da Terra. Eles são encontrados como óxidos que provaram ser particularmente difíceis de separar uns dos outros, especialmente nos séculos XVIII e XIX. Os primeiros gregos definiram como *terras* os materiais que não poderiam ser alterados por fontes de calor. A sua parte *rara* refere-se a dificuldade em se obter os elementos puros, e não a sua abundância na crosta terrestre, todos os elementos de TR são, na verdade, mais abundantes do que a prata, e alguns são mais abundantes que o chumbo. Os elementos de TR são conhecidos desde 1787, quando o minerologista sueco Carl Axel Arrhenius descobriu o mineral gadolinita, um silicato de cério e ítrio, na localidade de Ytterby, na Suécia. Entretanto, somente em 1973-1974 o físico inglês Henry Moseley, utilizando espectroscopia de raio-X, determinou o número exato de lantanídeos que completaria o conjunto de elementos de TR.

2.2.1 Classificação dos Elementos

Os elementos de TR pertencem ao grupo III-B da tabela periódica, na série dos lantanídeos, compreendendo os elementos químicos de número atômico entre 57 e 71, ver tabela periódica figura (2.1). O grupo é composto por 15 elementos do grupo dos lantanídeos, juntamente com o Escândio (Sc) e o Ítrio (Y) que por possuírem propriedades físico-químicas semelhantes e por ocorrerem na natureza associado às TR são considerados *pseudo*-terras raras. Devido as diferentes propriedades químicas os elementos de TR são classificados em dois grupos: leves e pesados. Na tabela mostramos os elementos do grupo das TR, sua divisão, simbologia e número atômico [28].

O grupo das TR é caracterizado pelo preenchimento dos orbitais 4f até sua capacidade de 14 elétrons, enquanto a sua configuração externa permanece sensivelmente inalterada nos orbitais $6s^2$ ou $5d^1 6s^2$, sendo considerada um “série interna de transição”. Uma consequência do preenchimento dos orbitais 4f é que enquanto a carga nuclear vai aumentando gradativamente ocorre um decréscimo atômico regular dos elementos da série, do mais leve (La) ao mais pesado (Lu). É a chamada “contração lantânica”. A configuração eletrônica destes elementos

	Elementos	Símbolo	Número Atômico (Z)
L E V E S	Lantânio	La	57
	Cério	Ce	58
	Praseodímio	Pr	59
	Neodímio	Nd	60
	Promécio	Pm	61
	Samário	Sm	62
	Európio	Eu	63
P E S A D O S	Gadolínio	Gd	64
	Térbio	Tb	65
	Disprósio	Dy	66
	Hólmio	Ho	67
	Érbio	Er	68
	Túlio	Tm	69
	Itérbio	Yb	70
	Lutécio	Lu	71
	Ítrio	Y	39
	Escândio	Sc	21

Tabela 2.2: Classificação dos Elementos de Terras Raras [28].

pode ser descrita pela configuração eletrônica do Xenônio (Xe) na presença de N elétrons f, isto é, $[Xe]4f^N 6s^2$ ou $[Xe]4f^{N-1} 5d^1 6s^2$. O estado trivalente (+3) é característico para todas as TR. A blindagem dos elétrons 4f, pelos orbitais 5s e 4d, faz com que eles não participem das ligações químicas. Porém, se o íon encontra-se em um meio sólido, haverá a transferência de elétrons f da camada de condução para de valência 5d. Quando o estado de oxidação atinge o nível +3, o elemento químico passa a ter uma nova configuração eletrônica $[Xe]4f^{N-1} 5d^0 6s^0$. Mas, devido os orbitais 4f serem bem localizados e blindados pelos elétrons das camadas $5s^2$ e $5p^6$, não contribuem novamente para as ligações químicas, no entanto, contribuem para as propriedades magnéticas e ópticas de cada elemento [5, 7, 29, 30].

Íon +3	$4f^n$	L	S	J	g	$(g-1)^2 J(J+1)$
La	0	0	0	0	-	0
Ce	1	1/2	5/2	5/2	6/7	0.18
Pr	2	5	1	4	4/5	0.80
Nd	3	6	3/2	9/2	8/11	1.84
Pm	4	6	2	4	3/5	3.20
Sm	5	5	5/2	5/2	2/7	4.46
Eu	6	3	3	0	-	0
Gd	7	0	7/2	7/2	2	15.75
Tb	8	3	3	6	3/2	10.50
Dy	9	5	5/2	15/2	4/3	7.08
Ho	10	6	2	8	5/4	4.50
Er	11	6	3/2	15/2	6/5	2.55
Tm	12	5	1	6	7/6	1.17
Yb	13	3	1/2	7/2	8/7	0.32
Lu	14	0	0	0	-	0

Tabela 2.3: Propriedades eletrônicas para íons tripositivos de terras raras [30].

IUPAC Periodic Table of the Elements

1	2	Key																18
1 H hydrogen [1.007 1008]	2 He helium 4.003																	2
3 Li lithium [6.938, 6.997]	4 Be beryllium 9.012																	10
11 Na sodium [22.98, 23.13]	12 Mg magnesium [24.30, 24.31]																	18
19 K potassium 39.10	20 Ca calcium 40.08	21 Sc scandium 44.96	22 Ti titanium 47.87	23 V vanadium 50.94	24 Cr chromium 52.00	25 Mn manganese 54.94	26 Fe iron 55.85	27 Co cobalt 58.93	28 Ni nickel 58.69	29 Cu copper 63.55	30 Zn zinc 65.38	31 Ga gallium 69.72	32 Ge germanium 72.63	33 As arsenic 74.92	34 Se selenium 78.96	35 Br bromine [79.90, 79.91]	36 Kr krypton 83.80	
37 Rb rubidium 85.47	38 Sr strontium 87.62	39 Y yttrium 88.91	40 Zr zirconium 91.22	41 Nb niobium 92.91	42 Mo molybdenum 95.94	43 Tc technetium [98, 98.92]	44 Ru ruthenium 101.1	45 Rh rhodium 102.9	46 Pd palladium 106.4	47 Ag silver 107.9	48 Cd cadmium 112.4	49 In indium 114.8	50 Sn tin 118.7	51 Sb antimony 121.8	52 Te tellurium 127.6	53 I iodine 126.9	54 Xe xenon 131.3	
55 Cs caesium 132.9	56 Ba barium 137.3	lanthanoids																86
87 Fr francium	88 Ra radium	actinoids																112
																		116
																		114
																		112
																		110
																		108
																		106
																		104
																		102
																		100
																		98
																		96
																		94
																		92
																		90
																		88
																		86
																		84
																		82
																		80
																		78
																		76
																		74
																		72
																		70
																		68
																		66
																		64
																		62
																		60
																		58
																		56
																		54
																		52
																		50
																		48
																		46
																		44
																		42
																		40
																		38
																		36
																		34
																		32
																		30
																		28
																		26
																		24
																		22
																		20
																		18
																		16
																		14
																		12
																		10
																		8
																		6
																		4
																		2
																		1

Figura 2.1: Tabela periódica dos elementos [31].



INTERNATIONAL UNION OF
PURE AND APPLIED CHEMISTRY

Notes

© 2013 The Authors
Journal compilation © 2013 Blackwell Publishing Ltd
Journal of Mass Spectrometry, 2013, 48, 1047–1078

^vAluminium^v and ^vcesium^v are commonly used alternative spellings for ^valuminium^v and ^vcaesium^v.

Claims for the discovery of all the remaining elements in the last row of the Table, namely elements with atomic numbers 113, 115, 117 and 118, and for which no assignments have yet been made, are being considered by a IUPAC and IUPAP Joint Working Party.

For updates to this table, see iupac.org/reports/periodic_table/. This version is dated 1 May 2013.
Copyright © 2013 IUPAC, the International Union of Pure and Applied Chemistry.

2.3 Estrutura Cristalina

O grupo dos metais TR possui cinco tipos diferentes de estruturas cristalinas. As estruturas hcp (hexagonal close-packed) e dhcp (double close-packed) predominam na maioria dos elementos. Os metais do tipo pesados possuem uma estrutura hcp e os metais do tipo leve cristalizam-se em uma estrutura dhcp. Entretanto, existem algumas exceções: o Európio (Eu) possui uma estrutura bcc (body-centred cubic), o Samário (Sm) cristaliza-se em uma estrutura rhombohedral, o Ytérbio (Y) em uma estrutura fcc (face-centred cubic). O Cério (Ce) apresenta algumas fases alotrópicas, dependendo de condições de temperatura e pressão, podendo apresentar estruturas do tipo: dhcp e fcc. Estas estruturas podem ser formadas por um empilhamento de camadas ou planos atômicos em sequências do tipo ACABA, ACBA, ABA e ABAC [29, 32].

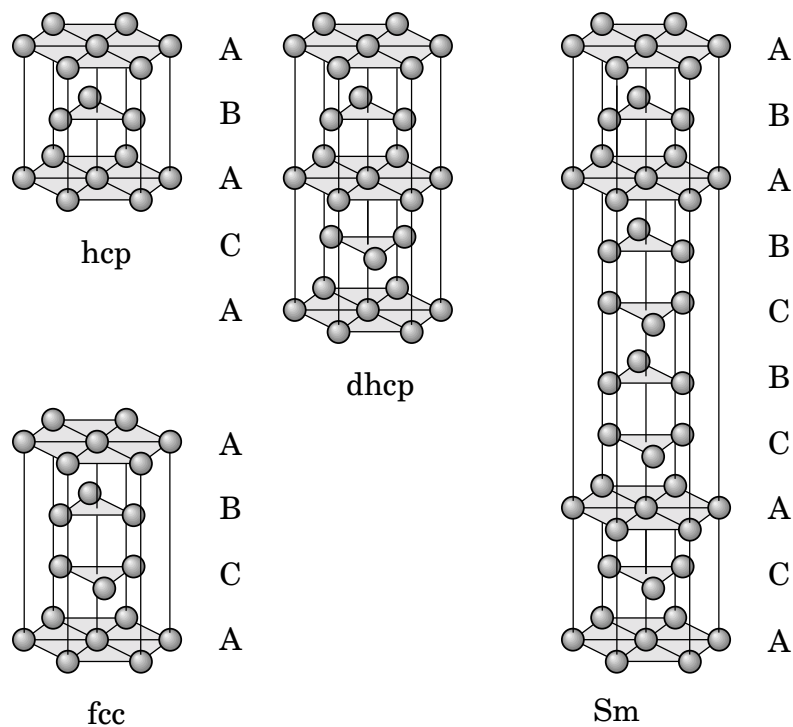


Figura 2.2: Estruturas cristalicas [32].

A estrutura hcp, em geral mais comum, corresponde a sequência ABA sendo caracterizada pelo empilhamento de átomos em planos com simetria hexagonal. A cristalografia do eixo-a é feita ao longo do plano basal de cada átomo da estrutura; o eixo-c é perpendicular ao plano. A estrutura é representada por uma célula unitária onde cada átomo possui doze primeiros vizinhos, onde seis estão no plano hexagonal e três no plano acima e abaixo deste, conforme a figura 2.2 [32].

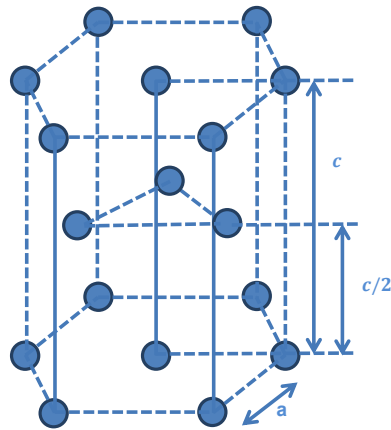


Figura 2.3: Estrutura cristalina do tipo hcp [32].

O “raio atômico” ou volume atômico nos dá informações imprescindíveis no entendimento cristalográfico das TR. Definido como sendo a metade da distância entre o átomo e seu vizinho mais próximo (primeiro vizinho). A tabela 2.4 mostra os principais parâmetros estruturais das TR, onde podemos observar uma diminuição do raio atômico, de forma quase linear, do Lantânio até o Lutécio, com exceção do Európio, Itérbio e o Cério, que devido a sua mudança de fase dependendo da temperatura pode ter diversos raios. A uniformidade na estrutura cristalográfica das TR resulta principalmente da banda de condução 5d6s, que é aproximadamente igual para todos os elementos, e por possuir 3 elétrons na banda de condução ou de valência. As exceções são o Európio e o Itérbio, com 2 elétrons de valência e o Cério com 4 elétrons de valência na fase α – *anômala* [7].

Elemento	Estrutura	a(Å)	c(Å)	Raio Atômico(Å)	Densidade (g/cm^3)
Sc	hcp	3.309	5.268	1.641	2.989
Y	hcp	3.650	5.741	1.803	4.469
La	dhcp	3.772	12.144	1.877	6.146
Ce(β)	dhcp	3.673	11.802	1.820	6.689
Ce(γ)	fcc	5.161	-	1.820	6.770
Ce(α)	fcc	4.84(77K)	-	1.720	8.16
Pr	dhcp	3.672	11.833	1.828	6.773
Nd	dhcp	3.659	11.799	1.822	7.008
Pm	dhcp	3.650	11.650	-	7.264
Sm	rhomb	3.626	26.180	1.802	7.520
Eu	bcc	4.580	-	1.983	5.44
Gd	hcp	3.634	5.781	1.801	7.901
Tb	hcp	3.604	5.698	1.783	8.230
Dy	hcp	3.593	5.655	1.775	8.551
Ho	hcp	3.578	5.626	1.767	8.795
Er	hcp	3.560	5.595	1.758	9.066
Tm	hcp	3.537	5.558	1.747	9.321
Yb	fcc	3.483	-	1.939	6.966
Lu	hcp	3.505	5.553	1.735	9.841

Tabela 2.4: Estruturas Cristalinas dos metais terras raras (TR) [30].

2.4 Propriedades Magnéticas das Terras Raras

O estudo dos metais TR desperta um grande interesse devido a sua variedade fascinante de ordenamentos magnéticos que estes apresentam (tais como Tb, Dy, Ho, Er e Tm) quando resfriados abaixo da temperatura paramagnética. Em particular, as técnicas de difração de neutrons permitiram a determinação de vários ordenamentos complexos desses sistemas. Os ordenamentos magnéticos das TR dependem do acoplamento entre seus momentos magnéticos, campo externo aplicado, anisotropia magnética e temperatura. Dentre os diferentes ordenamentos magnéticos que as TR apresentam, dois dos mais importantes são os chamados estados espiral e cone. O principal mecanismo responsável por estes estados é a competição entre os termos de troca ferromagnética de primeiros vizinhos e antiferromagnética de segundos vizinhos. A característica básica destes estados é a rotação da direção da magnetização do plano compactado em relação ao plano adjacente, também compactado, por um ângulo ϕ . Além disso, no estado cone a direção de magnetização estática faz um ângulo θ com a normal do plano compactado, enquanto que no estado espiral a direção da magnetização está situada no plano ($\theta = \pi/2$). Nestes sistemas encontramos pelo menos dois regimes de temperatura. Para alguns elementos como Disprósio (DY), Térbio (Tb) e Hólmio (Ho) a estrutura helicoidal está presente no intervalo entre a temperatura de Néel (T_N) e a temperatura de Curie (T_c). No caso do Dy, por exemplo, a fase ferromagnética ocorre abaixo de $85K$ e a fase helimagnética entre T_N e T_c , isto é, $179K > T > 85K$. No caso do Ho, as componentes do plano basal mantêm a estrutura helicoidal para baixas temperaturas, mas, aproximadamente em $T < T_c (= 20K)$ existe uma pequena componente ferromagnética paralela ao eixo c . Dando origem a estrutura cône ou espiral ferromagnética.

As transições de fase que ocorrem nestes metais são governadas pela competição entre a energia de troca, que deriva da chamada interação Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida (RKKY), que é um processo oscilatório e de longo alcance via polarização dos elétrons de condução favorecendo um arranjo periódico, e da energia de anisotropia (hexagonal e planar) resultando da interação dos íons terra rara com o campo elétrico cristalino devido a outros íons carregados na rede hcp, favorecendo um alinhamento ferromagnético. Estas transições de fase ocorrem nestes sistemas porque a dependência destas diferentes contribuições para a energia livre

diferem abruptamente [33]. A energia total que descreve as propriedades magnéticas dos íons terras raras é descrita pelo Hamiltoniano da seguinte forma,

$$H = H_{exch} + H_{anis} + H_{ext} \quad (2.1)$$

onde H_{exch} é o termo de interação de troca (exchange) entre a vizinhança, H_{anis} é a energia de anisotropia magnetocristalina e H_{ext} é o termo da energia Zeeman gerado por um campo externo aplicado ao sistema.

2.4.1 Energia de Troca

Em metais TR o surgimento de ordenamento magnético não pode ser explicado por superposição direta das funções de onda do tipo 4f de átomos vizinhos. Uma razão para isso se dá ao pequeno raio das funções 4f, da ordem de $0,5\text{\AA}$, portanto, muito menor do que o espaçamento interatômico, da ordem de $10\text{\AA}$. Assim, os elétrons de condução tornam-se fundamentais para compreendermos o aparecimento de ordem magnética nesses metais. A energia de troca consiste de uma interação eletrostática pertinente a dois campos que estão situados a uma certa distância um do outro. Em sistemas formados por elementos de TR, devido a natureza localizada dos elétrons 4f, o acoplamento de troca é bem representado pelo Hamiltoniano de Heisenberg $H = -J\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j$, onde J é a intensidade do acoplamento efetivo entre os momentos de spin 4f localizados S_i e S_j e o estado fundamental é dado pelas regras de Hund. A interação de troca nos metais TR é indireta, de longo alcance, oscilatória e mediada pelos elétrons de condução das camadas 5d e 6s, ou seja, via polarização dos elétrons de condução. A forma como esse sistema interage é descrita pelo modelo RKKY (Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida)[34]. Esta interação é expressa da forma,

$$H_{exch} = - \sum_{i,j} J(\vec{R}_j - \vec{R}_i) \vec{S}(\vec{R}_i) \cdot \vec{S}(\vec{R}_j) \quad (2.2)$$

onde $\vec{S}$ é o spin do íon terra rara localizado e J é a integral de troca dada por:

$$J = \frac{4\mathbf{J}^2 m^* K_F^4}{(2\pi)^3} F(2K_F r) \quad (2.3)$$

sendo r a distância entre os íons localizados, K_F é o vetor de onda do nível de Fermi, $\mathbf{J}^2$ é o momento angular total quadrático e m^* a massa reduzida dos elétrons. E, a função $F(2K_F r)$ expressa por:

$$F(2K_F r) = \frac{2K_F r \cos(2K_F r) - \sin(2K_F r)}{(2K_F r)^4} \quad (2.4)$$

Para o caso de elétrons livres, a polarização é proporcional a função RKKY,

$$F(\eta) = \frac{\sin(\eta) - \eta \cos(\eta)}{(\eta)^4} \quad (2.5)$$

onde $\eta = (2K_F r)$. Na figura (2.4) podemos observar o caráter oscilatório de J . Esta polarização oscilatória de spins que dá origem as diversas estruturas magnéticas encontradas nos metais terras raras.

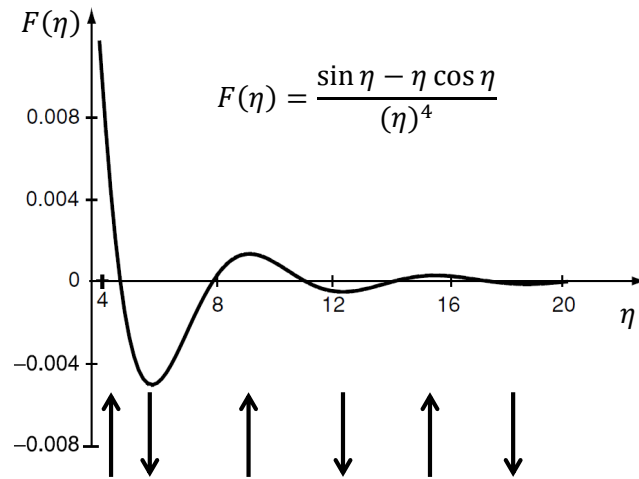


Figura 2.4: A função RKKY $F(\eta)$ [34].

2.4.2 Energia Magnetocristalina

No estado metálico os elétrons 4f em um íon terra rara são submetidos a uma variedade de interações com o meio envolvente. A distribuição de cargas em torno de um íon produz um campo cristalino, com uma simetria pontual, que age sobre os elétrons 4f e levam a grandes anisotropias magnéticas que são características dos metais TR.

A energia magnetocristalina ou energia de anisotropia é uma propriedade intrínseca de materiais magnéticos cristalinos. Sua origem advém da interação entre os elétrons 4f com as cargas elétricas dos íons vizinhos da rede, pois no cristal cada íon sofre a influência de um potencial não uniforme gerado por cargas elétricas localizadas ao redor de cada íon e também pelos elétrons de condução, devido à contribuição de um íon ou dois, levando em conta interações dipolares e multipolares entre íons magnéticos.

Microscopicamente, a energia magnetocristalina tem origem na interação dos spin eletrônicos com os momentos orbitais, a interação spin-órbita $\vec{L} \cdot \vec{S}$, onde $\vec{L}$ é o momento magnético e $\vec{S}$ é o momento de spin eletrônico, e na ação que as cargas eletrônicas orbitais sofrem devido ao potencial cristalino [35, 36]. O efeito do campo cristalino pode ser expresso como:

$$E_{anis} = \sum_i q_i V(\vec{r}_i) = -|e| \sum_i V(\vec{r}_i) \quad (2.6)$$

onde $|e|$ é o valor absoluto da carga do elétron e $V(\vec{r}_i)$ é o potencial eletrostático total que atua sobre o elétron localizado no sítio $\vec{r}_i$, devido a carga elétrica gerada pelos íons da rede. Ou seja,

$$V(\vec{r}) = - \int \frac{e\rho(\vec{R})}{|\vec{r} - \vec{R}|} d\vec{R}. \quad (2.7)$$

Aqui, $\rho(\vec{R})$ é a densidade carga e a integral de volume engloba as densidades de cargas externas e internas ao redor do i-ésimo elétron. No entanto, vamos considerar apenas as cargas externas e tratá-las em um sistema de cargas pontuais. Se estas cargas não penetram a nuvem 4f, como consideramos, então, $V(\vec{r})$ é uma solução da equação de Laplace, e pode ser expandido em termos de harmônicos esféricos como:

$$V(\vec{r}) = \sum_{lm} A_l^m r^l Y_{lm}(\hat{r}) \quad (2.8)$$

onde,

$$A_l^m = -(-1)^m \frac{4\pi}{2l+1} \int \frac{e\rho(\vec{R})}{R^{l+1}} Y_{l-m}(\hat{R}) d\vec{R}. \quad (2.9)$$

Assim, a hamiltoniana (2.6) pode ser reescrita como,

$$E_{anis} = -|e| \sum_i \sum_l r_i^l \sum_{m=-l}^{+l} A_l^m Y_l^m(\theta_i, \phi_i). \quad (2.10)$$

Onde A_l^m são constantes (coeficientes da expansão), com seus valores dependendo da simetria do cristal considerado, determinando também a intensidade do campo cristalino. E, as funções Y_l^m são os harmônicos esféricos.

A Hamiltoniana da equação (2.10) depende do grupo de simetria pontual do sítio ao qual o elemento faz parte. Para o caso de um cristal iônico de TR que possui simetria hcp, o potencial cristalino é dado pela soma de quatro potenciais devido às cargas elétricas dos íons terras raras, esses potenciais são dados por [38]:

$$\begin{aligned} A_2^0 &= \frac{1}{2} \sum_i (3z_i^2 - r_i^2) \\ A_4^0 &= \frac{1}{8} \sum_i (35z_i^4 - 30r_i^2 z_i^2 + 3z_i^4) \\ A_6^0 &= \frac{1}{16} \sum_i (231z_i^6 - 315r_i^2 z_i^4 + 105r_i^4 z_i^2 - 5r_i^6) \\ A_6^6 &= \sum_i (x_i^6 - 15x_i^4 y_i^2 + 15x_i^2 y_i^4 - y_i^6). \end{aligned} \quad (2.11)$$

Na equação (2.11), os somatórios são tomados sobre as coordenadas de todos os elétrons. Assim, vemos que cada potencial A_l^m pode ser de fato escrito como um produto $f(r)Y_l^m(\theta, \phi)$ e transformados, portanto, como harmônicos esféricos Y_l^m . O valor do momento angular total $\vec{S}$ no estado fundamental é um bom número quântico para as terra raras pesadas, para que possamos tomar o valor do potencial A_l^m no estado fundamental.

Segundo Elliott e Stevens [39, 40], o Hamiltoniano devido ao campo cristalino para cada íon terra rara de momento angular total $\vec{S}$ pode ser escrito como:

$$E_{anis} = A_2^0 \alpha_2 Y_2^0(\vec{S}) + A_4^0 \alpha_4 Y_4^0(\vec{S}) + A_6^0 \alpha_6 Y_6^0(\vec{S}) + A_6^6 \alpha_6 [Y_6^6(\vec{S}) + Y_6^{-6}(\vec{S})]. \quad (2.12)$$

Na expressão (2.12), os $Y_l^m(\vec{S})$ são operadores atuando sobre o momento angular total $\vec{S}$ do íon terra rara e são equivalentes aos harmônicos esféricos $Y_l^m(\theta, \phi)$. Eles podem ser escritos da seguinte forma:

$$Y_2^0(\vec{S}) = \frac{1}{2}[3S_z^2 - S(S+1)] \quad (2.13)$$

$$Y_4^0(\vec{S}) = \frac{1}{8}[35S_z^4 - 30S(S+1)S_z^2 + 25S_z^2 + 3S^2(S+1)^2 - 6S(S+1)] \quad (2.14)$$

$$\begin{aligned} Y_6^0(\vec{S}) = \frac{1}{16}[& 231S_z^6 - 315S(S+1)S_z^4 + 735S_z^4 + 105S^2(S+1)^2S_z^2 \\ & - 525S(S+1)S_z^2 + 294S_z^2 - 5S^3(S+1)^3 \\ & + 40S^2(S+1)^2 - 60S(S+1)] \end{aligned} \quad (2.15)$$

$$Y_6^6(\vec{S}) + Y_6^{-6}(\vec{S}) = \frac{\sqrt{231}}{32}[S^{+6} + S^{-6}] \quad (2.16)$$

Os coeficientes α_l ($l=2,4,6$) da equação (2.12) são constantes numéricas determinadas por Elliott e Stevens [40].

Como o momento angular J é muito grande para as terras raras, os spins poderão ser tratados classicamente. Assim, a energia de anisotropia para spins clássicos pode ser escrita da seguinte forma:

$$E_{anis} = K_2^0 P_2(\cos \theta) + K_4^0 P_4(\cos \theta) + K_6^0 P_6(\cos \theta) + K_6^6 \sin^6 \theta (\cos 6\phi). \quad (2.17)$$

Aqui, os termos P_l são os polinômios de Legendre, θ é o ângulo que a magnetização faz em relação ao eixo z e ϕ sendo o ângulo com relação ao plano xy . Os termos K_l^m representam as constantes de anisotropia e possuem dependência com a temperatura[41]:

2.4.3 Energia Zeeman

A energia Zeeman (E_{ext}) tem origem na interação entre um dipolo magnético $\vec{\mu}$ e o campo magnético externo aplicado $\vec{H}$. Ou seja, nos informa como o momento magnético atômico interage com o campo aplicado [42],

$$E_{ext} = -\vec{\mu} \cdot \vec{H}. \quad (2.18)$$

Quando o campo magnético externo é aplicado a magnetização sofre um torque fazendo com que os momentos magnéticos se alinhem na direção do campo. No entanto a orientação dos momentos magnéticos será dada pela minimização da energia magnética total do sistema. Esta energia é minimizada quando o dipolo está alinhado com o campo magnético externo aplicado.

$$E_{ext} = -\sum_i g\mu_B \vec{J}_i \cdot \vec{H}. \quad (2.19)$$

onde g é o fator de Landé, μ_B é o magneton de Bohr, $\vec{J}_i$ é o momento angular total que está sobre a influência do campo magnético externo $\vec{H}$ [42].

No caso de amostras magnéticas, composta por vários domínios magnéticos com momento magnético $\vec{\mu}_i$, a magnetização macroscópica da amostra é a soma de todos os momentos magnéticos dividido pelo volume total da amostra:

$$\vec{M} = \frac{1}{V} \sum_i \vec{\mu}_i. \quad (2.20)$$

Assim, a energia Zeeman de uma determinada amostra magnética será expressa por:

$$E_{ext} = -\sum_i \vec{\mu}_i \cdot \vec{H} = -V \vec{M} \cdot \vec{H}. \quad (2.21)$$

Generalizando e aplicando à várias multicamadas magnéticas, podemos expressar a energia Zeeman em função da espessura ρ_i de cada filme, magnetização $\vec{M}_i$ e o campo externo aplicado $\vec{H}_i$,

$$E_{ext} = - \sum_i \rho_i \vec{M}_i \cdot \vec{H}. \quad (2.22)$$

2.5 Estrutura Magnética

Uma das principais características que desperta a atenção no estudo dos metais terras raras e suas ligas é a variedade de fases magnéticas que estes metais apresentam em determinada faixa de temperatura e por efeito de campo aplicado. O aparecimento destas fases tem origem na competição entre as várias energias envolvidas no sistema, como: energia de troca (RKKY) entre os momentos magnéticos da camada 4f via elétron de condução, da energia de anisotropia devido ao campo cristalino e da energia magnetoelástica. As fases magnéticas fundamentais das terras-raras, como também as várias estruturas espiraladas que apresentam uma certa periodicidade são derivadas da natureza particular da estrutura de banda dos átomos da série dos lantanídios [30].

Uma estrutura helicoidal antiferromagnética (HAFM) ocorre em elementos como Hólmio (Ho), Térbio (Tb) e Disprósio (Dy) em um intervalo de temperatura entre T_C e T_N . Nesse estado, os momentos magnéticos localizados no mesmo plano basal se ordenam ferromagneticamente e estão girados de um certo ângulo ϕ entre os planos vizinhos adjacentes. O Hólmio, por sua vez também possui uma fase cone em temperaturas abaixo de $20K$ e a fase helicoidal para temperaturas entre $20K$ e $132K$. Enquanto o Gadolínio (Gd) é ferromagnético em temperaturas inferiores à $293K$. As figuras 2.5 mostram os ordenamentos magnéticos típicos de algumas terras raras com seus respectivos regimes de temperatura [37].

No Túlio (Tm), para temperaturas abaixo de $T_N = 56K$, ele possui uma fase antiferromagnética em uma onda de spin longitudinal. Na faixa de temperatura abaixo de $32K$ passa a ter uma estrutura do tipo ferrimagnética composta por quatro camadas com momentos magnéticos alinhados no plano basal paralelo ao eixo- c , seguido por três camadas de momentos magnéticos alinhados antiparalelos.

O Érbio (Er), por sua vez possui uma estrutura magnética mais complicada. Em temperaturas entre $T_N = 85K$ e $T_{CY} = 53K$ ocorre uma onda de spin longitudinal ao longo do eixo- c . Para temperaturas abaixo de T_{CY} a estrutura passa para uma ciclóide em que a onda de spin

foi sobreposta em uma estrutura espiral do plano basal. Já abaixo de $T_C = 20K$ observa-se uma componente ordenada ferromagneticamente ao longo do eixo- c e uma componente espiral no plano basal formando uma estrutura ferromagnética cônica [37].

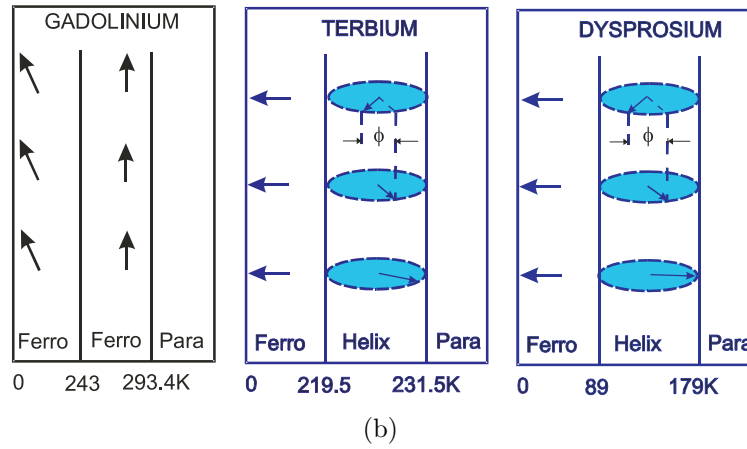
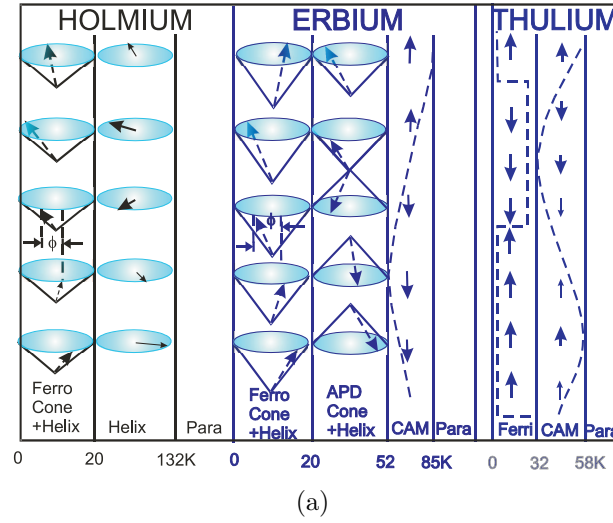


Figura 2.5: Ordenamento magnético de algumas terras raras, (a) pesadas e (b) leves, em determinada faixa de temperatura [30].

Capítulo 3

Ondas de Spin nas Fases Magnéticas de Terras Raras - Volume

Ondas de spin são excitações magnéticas coletivas que ocorrem em um sistema magneticamente ordenado, em outras palavras, são modos normais associados com os spins interagentes do sistema via interações de troca. Tal excitação é caracterizada por um vetor de onda $q_{\parallel}$ à superfície (interface), e uma ou mais constantes de atenuação, que decrevem a amplitude da excitação como função da distância em relação a direção normal à superfície [43].

Do ponto de vista da mecânica quântica, assim como o *fônon* é o quantum de vibração de uma rede cristalina, as ondas de spin também são quantizadas, e o quantum de uma onda de spin é denominado *magnon*. As ondas de spin são oscilações das orientações relativas dos spins em uma rede cristalina, enquanto que as vibrações da rede cristalina são oscilações das posições relativas dos átomos na rede [32, 43].

As ondas de spin têm sido extensivamente estudadas tanto do ponto de vista teórico quanto experimental [44]. O interesse em estudar estas excitações deve-se a vários fatores. Em primeiro lugar, tal como com outras excitações, ondas de spin desempenham um papel importante na determinação das propriedades termodinâmicas de um material com energia interna, temperatura de transição, resistividade elétrica, etc. Em segundo lugar, elas são afetados por fatores externos, tais como campo externo aplicado, sendo sondadas por várias técnicas experimentais, como espalhamento inelástico de nêutrons, as medições espectroscópicas, espalhamento inelástico da luz, Raios-X entre outros. Mais recentemente, as propriedades não-lineares das ondas de spin ganharam muita atenção [45, 46].

3.1 Ondas de Spin

3.1.1 Descrição Geral

O pioneiro no estudo destas excitações foi Felix Bloch em 1930 [47], apresentando uma teoria de ondas de spin usando o modelo de Heisenberg para uma cadeia linear ferromagnética de spin $1/2$, que é um caso especialmente simples, já que todos os spins são preferencialmente ordenados paralelos um ao outro (no limite de baixas temperaturas) e apresenta magnetização espontânea, mesmo na ausência de um campo magnético externo. Ele obteve uma expressão para a magnetização espontânea: $M(T)/M(0) = 1 - aT^{3/2}$, com $a > 0$, próxima dos resultados experimentais para uma larga faixa de temperatura ($0 \leq T \leq 0.5T_C$) levando a chamada *lei* $T^{3/2}$ [48]. Desde então os resultados experimentais acumulam muito sucesso, como atesta a revisão feita por Keffer [49].

Bloch assume em sua teoria que o número de ondas de spin é tão pequeno que a interação entre duas ou mais ondas de spin pode ser desprezada. Esta aproximação é boa para baixas temperaturas, porém, provoca um erro que foi calculado por Dyson, como sendo menor que 5% para o valor da magnetização. O método de Bloch foi generalizado por Møller para modelos de spin qualquer, porém pouco acrescentou à compreensão teórica do problema [50].

A abordagem para tratar o estudo das ondas de spin pode ser feita através de vários formalismos, como exemplo, temos a teoria semiclássica que trata os spins como vetores que precessionam em torno de sua direção de equilíbrio, com frequências bem definidas e sendo o vetor de onda $\vec{q}$ responsável pela relação de fase dos spins de cada sítio [49, 51]. Este tratamento é útil para termos uma interpretação física (ou geométrica) das ondas de spin. Dessa forma, podemos encontrar ondas de spin em diversos ordenamentos como ferromagneto, antiferromagnetos e ferrimagnetos. Ilustramos na figura 3.1 as ondas de spin para uma cadeia ferromagnética.

Outros formalismos usam mecânica quântica, como obtido por Holstein e Primakoff, em 1940, usando operadores de criação e aniquilação de uma onda de spin, baseados na técnica de segunda quantização. Assim, num formalismo quântico uma onda de spin pode ser pensada como sendo um quantum de inversão de spin que se espalha coerentemente em todo o cristal [52].

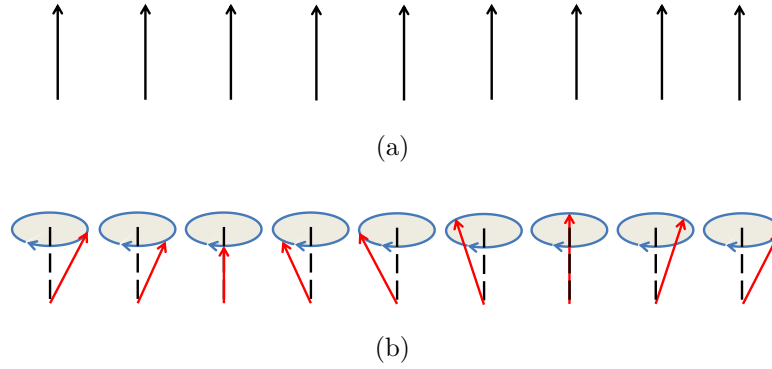


Figura 3.1: Representação esquemática das orientações de uma cadeia de spins em (a) estado fundamental ferromagnético e (b) um estado de onda de spin.

Nosso tratamento é feito a baixas temperaturas, pois, variações maiores na temperatura desse sistema provocarão a excitação de dois ou mais spins, o que gera dificuldades ao nosso sistema, como por exemplo, esses spins desviados irão se propagar até chegar um momento no qual eles irão se encontrar, devido a terem diferentes velocidades de propagação, causando espalhamentos no sistema. Para evitar essa e outras complicações possíveis, a teoria de ondas de spin usa uma aproximação, que só é válida para temperaturas muito abaixo da temperatura de Curie, com um pequeno número de spins desviados, tornando as ondas de spin independentes. Assim, é ignorada a possibilidade da existência de interações entre essas ondas de spin.

3.2 Ondas de Spin na Fase Ferromagnética

Apresentaremos nesta seção o cálculo teórico da relação de dispersão de ondas de spin em metais terras raras na fase ferromagnética, que possui uma estrutura do tipo hexagonal compacta (hcp). Consideramos o eixo x sendo a direção de quantização e o eixo de fácil magnetização no plano basal, y o eixo perpendicular ao eixo x no plano basal e z paralelo a $\vec{c}$. O Hamiltoniano que descreve este sistema é caracterizado por termos de troca e anisotropias, planar e hexagonal. Assim,

$$H = - \sum_{\substack{n,m \\ n \neq m}} J(\vec{R}_n - \vec{R}_m) \vec{S}_n \cdot \vec{S}_m + \sum_n \left\{ K_2 (S_n^z)^2 + K_6^6 [(S_n^+)^6 + (S_n^-)^6] \right\} \quad (3.1)$$

onde os termos K_2 e K_6^6 são as constantes de anisotropia, planar e hexagonal, respectivamente. Definimos os operadores de spin S_n^+ e S_n^- sendo:

$$S_n^+ = S_n^y + iS_n^z \quad (3.2)$$

e

$$S_n^- = S_n^y - iS_n^z. \quad (3.3)$$

Para obtermos o espectro das ondas de spin consideramos apenas os termos quadráticos nos operadores de ondas de spin. Assim, reescrevemos o Hamiltoniano da equação 3.1 mantendo apenas os termos de ordem mais baixa em S_n^y e S_n^z , ou seja, os termos de segunda ordem, de modo que obtemos a seguinte expressão:

$$H = - \sum_{\substack{n,m \\ n \neq m}} J_{n,m} [S_n^x S_m^x + S_n^+ S_m^-] + \sum_n \left\{ K_2 (S_n^z)^2 + 2K_6^6 [(S_n^x)^6 - 15(S_n^x)^4 (S_n^y)^2] \right\}. \quad (3.4)$$

A equação de movimento para qualquer operador de spin S^+ e S^- (onde $S^\pm$ não depende explicitamente do tempo) pode ser descrita na representação de Heisenberg por:

$$i\hbar \frac{dS_l^\pm}{dt} = [S_l^\pm, H] \quad (3.5)$$

Vamos resolver a equação de movimento para ambos operadores separadamente. Primeiramente, resolveremos a equação de movimento para o operador de spin S^+ . Portanto, a equação 3.5 é reescrita como:

$$i\hbar \frac{dS_l^+}{dt} = [S_l^+, H] \quad (3.6)$$

O comutador na equação de movimento é dado por:

$$\begin{aligned} [S_l^+, H] = & 2\hbar \sum_m J_{nm} [S_l^+ S_m^x - S_m^+ S_l^x] \delta_{lm} + \hbar K_2 \sum_n S_l^x (S_n^+ - S_n^-) \delta_{ln} \\ & - 4\hbar K_6^6 \sum_n \left\{ 3S_l^+ (S_n^x)^5 + 15[S_l^x (S_n^x)^4 S_n^y - 2S_l^+ (S_n^x)^3 (S_n^y)^2] \right\} \delta_{ln}. \end{aligned} \quad (3.7)$$

Depois de um pouco de álgebra (para mais detalhes ver apêndice A), substituímos o resultado do comutador na equação de movimento para o operador S^+ (eq. 3.6). Assim, temos

$$i\hbar \frac{dS_l^+}{dt} = 2\hbar \sum_m J_{nm} [S_l^+ S_m^x - S_m^+ S_l^x] \delta_{lm} + \hbar K_2 \sum_n S_l^x (S_n^+ - S_n^-) \delta_{ln} - 4\hbar K_6 \sum_n \left\{ 3S_l^+ (S_n^x)^5 + 15[S_l^x (S_n^x)^4 S_n^y - 2S_l^+ (S_n^x)^3 (S_n^y)^2] \right\} \delta_{ln}. \quad (3.8)$$

O produto dos operadores de spin na equação (3.8) pode ser simplificado por meio da aproximação RPA (Random Phase Approximation). Esta aproximação consiste em substituir o operador de spin S^x na equação (3.8) por seu valor esperado na temperatura $\langle S_x \rangle$ (que por simetria é a mesma para todos os sítios). Assim, como estamos trabalhando no regime de baixas temperaturas, ou seja, $T \ll T_C$ (T_C é a temperatura de Curie), temos que todos os spins estão ordenados, portanto, $\langle S_x \rangle = S$. Dessa forma a relação de dispersão para as ondas de spin no volume pode ser encontrada resolvendo a seguinte equação,

$$i\hbar \frac{dS_n^+}{dt} = 2\hbar \sum_m J_{nm} (S_n^+ S - S_m^+ S) + \hbar K_2 S \sum_n (S_n^+ - S_n^-) - 4\hbar K_6 \sum_n \left\{ 3S_n^+ S^5 + 15[S^5 S_n^y - 2S_n^+ S^3 (S_n^y)^2] \right\}. \quad (3.9)$$

A fim de linearizar nossa equação de movimento e uma vez que estamos tratando o caso de ondas de spin não interagentes, podemos omitir os termos de mais alta ordem que a quadrática em S_n^y . Desse modo, podemos reescrever a equação (3.9) da seguinte forma,

$$i\hbar \frac{dS_n^+}{dt} = 2\hbar S \sum_m J_{nm} (S_n^+ - S_m^+) + \hbar K_2 S \sum_n (S_n^+ - S_n^-) - 4\hbar K_6 \sum_n \left\{ 3S^5 S_n^+ + \frac{15}{2} S^5 (S_n^+ - S_n^-) \right\}. \quad (3.10)$$

O espectro das ondas de spin é obtido considerando os modos magnéticos com pequenos desvios da magnetização da direção de equilíbrio, no caso a direção x . Para determinar os modos, usamos a definição da transformada de Fourier dos operadores de spin

$$S_n^\pm(t) = \int_{-\infty}^{\infty} S_n^\pm(E) \exp\left(-i\frac{E}{\hbar}t\right) dE. \quad (3.11)$$

Assim, usando a transformada de Fourier podemos escrever uma equação para o espectro de ondas de spin no domínio da energia. (Ver apêndice A)

$$\begin{aligned} \omega S_n^+(E) = 2S \sum_m J_{nm} [S_n^+(E) - S_m^+(E)] + K_2 S \sum_n [S_n^+(E) - S_n^-(E)] \\ - K_6^6 S^5 \sum_n \left\{ 30[S_n^+(E) - S_n^-(E)] + 12S_n^+(E) \right\}. \end{aligned} \quad (3.12)$$

Estamos interessados em determinar a relação de dispersão das ondas de spin, ou seja, a relação entre as frequências e os vetores de onda. Desse modo, vamos definir a transformada de Fourier dos operadores de spin $S_n^\pm$ envolvendo o vetor de onda $\vec{q}$,

$$S_n^\pm(\vec{q}) = \sum_n \exp(i\vec{q} \cdot \vec{R}_n) S_n^\pm(E). \quad (3.13)$$

Vamos definir também a transformada de Fourier da integral de troca de $J(\vec{q})$ como:

$$J(\vec{q}) = \sum_m J_{nm} \exp[i\vec{q} \cdot (\vec{R}_n - \vec{R}_m)] \quad (3.14)$$

$$J(0) = \sum_m J_{nm}$$

Portanto, a equação de movimento para o operador de spin S_n^+ é dada por:

$$\begin{aligned} \hbar\omega S_n^+(\vec{q}) = 2\hbar S [J(0)S_n^+(\vec{q}) - J(\vec{q})S_m^+(\vec{q})] + \hbar K_2 S [S_n^+(\vec{q}) - S_n^-(\vec{q})] \\ - \hbar K_6^6 S^5 [42S_n^+(\vec{q}) + 30S_n^-(\vec{q})] \end{aligned} \quad (3.15)$$

Agora, precisamos escrever a equação de movimento para o operador de spin S^- . Partindo da equação (3.5), temos

$$i\hbar \frac{dS_l^-}{dt} = [S_l^-, H] \quad (3.16)$$

Resolvendo o segundo termo da equação de movimento, temos

$$\begin{aligned} [S_l^-, H] = & - \sum_{n,m} J_{n,m} [S_l^-, (S_n^x S_m^x + S_n^+ S_m^-)] + K_2 \sum_n [S_l^-, (S_n^z)^2] \\ & + 2K_6^6 \sum_n \left\{ [S_l^-, (S_n^x)^6] - 15[S_l^-, (S_n^x)^4 (S_n^y)^2] \right\} \end{aligned} \quad (3.17)$$

Da mesma forma, depois de um pouco de álgebra, substituindo o resultado do comutador na equação (3.16), a equação de movimento para o operador de spin S^- é dada por:

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{dS_l^-}{dt} = & -2\hbar \sum_n J_{nm} [S_l^- S_n^x - S_l^x S_n^-] \delta_{ln} + \hbar K_2 \sum_n S_l^x (S_n^+ - S_n^-) \delta_{ln} \\ & + 4\hbar K_6^6 \sum_n \left\{ 3S_l^- (S_n^x)^5 - 30S_l^- (S_n^x)^3 (S_n^y)^2 + 15(S_n^x)^4 S_l^x S_n^y \right\} \delta_{ln}. \end{aligned} \quad (3.18)$$

Utilizando a aproximação RPA podemos escrever $\langle S_x \rangle = S$. E, omitindo os termos de mais alta ordem que a quadrática em S_n^y . Portanto,

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{dS_n^-}{dt} = & -2\hbar S \sum_m J_{nm} (S_n^- - S_m^-) + \hbar K_2 S \sum_n (S_n^+ - S_n^-) \\ & + 2\hbar K_6^6 S^5 \sum_n (15S_n^+ + 21S_n^-). \end{aligned} \quad (3.19)$$

Usando a definição da transformada de Fourier expressa em (3.11), podemos reescrever a equação em termos da energia do sistema e da frequência. Assim,

$$\begin{aligned} \hbar\omega S_n^-(E) = & -2\hbar S \sum_m J_{nm} [S_n^-(E) - S_m^-(E)] + \hbar K_2 S \sum_n [S_n^+(E) - S_n^-(E)] \\ & + 2\hbar K_6^6 S^5 \sum_n [15S_n^+(E) + 21S_n^-(E)]. \end{aligned} \quad (3.20)$$

A relação de dispersão para o operador de spin S_n^- em termos do vetor de onda $\vec{q}$ e da frequência ω é obtida usando as equações (3.13) e (3.14). Portanto,

$$\begin{aligned} \hbar\omega S_n^-(\vec{q}) = & -2\hbar S[J(0)S_n^-(\vec{q}) - J(\vec{q})S_m^-(\vec{q})] + \hbar K_2 S[S_n^+(\vec{q}) - S_n^-(\vec{q})] \\ & + \hbar K_6^6 S^5 [30S_n^+(\vec{q}) + 42S_n^-(\vec{q})] \end{aligned} \quad (3.21)$$

Temos um conjunto de duas equações homogêneas que podem ser escritas na forma matricial. Onde, a condição de existência de uma solução não-trivial requer que seu determinante seja igual a zero.

$$\det \begin{vmatrix} \hbar\omega - 2\hbar S\Gamma - \hbar K_2 S + 42\hbar K_6^6 S^5 & \hbar K_2 S + 30\hbar K_6^6 S^5 \\ -\hbar K_2 S - 30\hbar K_6^6 S^5 & \hbar\omega + 2\hbar S\Gamma + \hbar K_2 S - 42\hbar K_6^6 S^5 \end{vmatrix} = 0$$

onde, $\Gamma = [J(0) - J(\vec{q})]$.

Por fim, temos que a relação de dispersão das ondas de spin para a fase Ferromagnética é dada por:

$$\hbar\omega = 2S\sqrt{[J(0) - J(\vec{q}) - 36K_6^6 S^4][J(0) - J(\vec{q}) + K_2 - 6K_6^6 S^4]}. \quad (3.22)$$

3.3 Ondas de Spin na Fase Helimagnética

Nesta seção vamos determinar a relação de dispersão das ondas de spin para uma estrutura do tipo helimagnética. Consideramos a contribuição para a energia total do sistema dada pela energia de troca e anisotropia planar. Esta última sendo a responsável por manter os momentos magnéticos no plano basal. O Hamiltoniano do sistema expresso por:

$$H = - \sum_{\substack{n,m \\ n \neq m}} J(\vec{R}_n - \vec{R}_m) \vec{S}_n \cdot \vec{S}_m + K_2 \sum_n (S_n^z)^2. \quad (3.23)$$

Como estamos tratando de um arranjo helimagnético, os momentos magnéticos estão rotacionados de um certo ângulo ϕ , plano a plano, com um vetor de onda $\vec{Q}$. Consideramos a direção de quantização ao longo do eixo- x , o eixo y perpendicular ao eixo x no plano basal e z paralelo a $\vec{c}$. Portanto, precisamos fazer uma mudança no sistema de coordenadas.

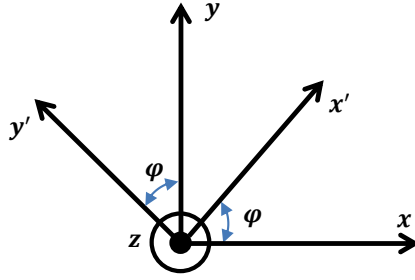


Figura 3.2: Transformação de eixos coordenados.

$$S_n^x = S_n^{x'} \cos \phi - S_n^{y'} \sin \phi \quad (3.24)$$

$$S_n^y = S_n^{x'} \sin \phi + S_n^{y'} \cos \phi \quad (3.25)$$

$$S_n^z = S_n^{z'} \quad (3.26)$$

onde $\phi = \vec{Q} \cdot \vec{R}_{nm}$. Reescrevendo o hamiltoniano em termos das novas coordenadas,

$$H = - \sum_{\substack{n,m \\ n \neq m}} J(\vec{R}_{nm}) [(S_n^x S_m^x + S_n^y S_m^y) \cos \vec{Q} \cdot \vec{R}_{nm} + S_n^z S_m^z] + K_2 \sum_n (S_n^z)^2 \quad (3.27)$$

Vamos definir os nossos operadores de spin:

$$S_{n,m}^+ = S_{n,m}^y + i S_{n,m}^z \quad (3.28)$$

e

$$S_{n,m}^- = S_{n,m}^y - i S_{n,m}^z. \quad (3.29)$$

Dessa forma, podemos escrever o Hamiltoniano em termo dos operadores S^+ e S^-

$$H = - \sum_{\substack{n,m \\ n \neq m}} J(\vec{R}_{nm}) \left\{ [S_n^x S_m^x + \frac{1}{4} (S_n^+ S_m^+ + S_n^- S_m^- + 2 S_n^+ S_m^-)] \cos \vec{Q} \cdot \vec{R}_{nm} - \frac{1}{4} (S_n^+ S_m^+ + S_n^- S_m^- - 2 S_n^+ S_m^-) \right\} + K_2 \sum_n (S_n^z)^2 \quad (3.30)$$

A equação de movimento para um operador de spin $S^\pm$, na representação de Heisenberg é descrita por:

$$i\hbar \frac{dS_l^\pm}{dt} = [S_l^\pm, H] \quad (3.31)$$

Temos um conjunto de equações acopladas e precisamos resolver a equação de movimento para ambos operadores de spin. Para o operador de spin S^+ , a relação de comutação entre os operadores $[S_l^+, H]$ implica em:

$$\begin{aligned} [S_l^+, H] = -\hbar \sum_{\substack{n,m \\ n \neq m}} J(\vec{R}_{nm}) \left\{ [-S_l^+ S_m^x \delta_{ln} - S_n^x S_l^+ \delta_{ln} + \frac{1}{2} S_l^x S_m^- \delta_{ln} + \frac{1}{2} S_n^- S_l^x \delta_{ln} \right. \\ \left. + S_n^+ S_l^x \delta_{ln}] \cos \phi - \frac{1}{2} S_l^x S_m^- \delta_{ln} - \frac{1}{2} S_n^- S_l^x \delta_{ln} + S_n^+ S_l^x \delta_{ln} \right\} \\ + K_2 \hbar \sum_n S_l^x (S_n^+ - S_n^-) \delta_{ln}. \end{aligned} \quad (3.32)$$

Usando a aproximação RPA podemos substituir o operador de spin S^x por seu valor esperado na temperatura $\langle S^x \rangle$. E, como estamos trabalhando no regime de baixas temperaturas, $T \ll T_C$ e $\langle S^x \rangle = S$. Portanto, a equação de movimento é reescrita como:

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{dS_n^+}{dt} = -\hbar S \sum_m J(\vec{R}_{nm}) \left\{ [-2S_n^+ + S_m^- + S_m^+] \cos \phi - S_m^- + S_m^+ \right\} \\ + K_2 \hbar S S_n^+ - K_2 \hbar S S_n^-. \end{aligned} \quad (3.33)$$

O espectro das ondas de spin é obtido considerando os modos magnéticos com pequenos desvios da magnetização em relação a direção de equilíbrio. Para isso, vamos usar a definição da transformada de Fourier e passamos de uma representação no domínio do tempo $S(t)$ para uma representação no domínio da energia $S(E)$.

$$S_n^+(t) = \int_{-\infty}^{\infty} S_n^+(E) \exp(-iEt/\hbar) dE. \quad (3.34)$$

Assim, a equação de movimento em termos da energia é expressa por:

$$\hbar\omega S_n^+(E) = -\hbar S \sum_m J(\vec{R}_{nm}) \left\{ [-2S_n^+(E) + S_m^-(E) + S_m^+(E)] \cos \phi - S_m^-(E) + S_m^+(E) \right\} + K_2 \hbar S S_n^+(E) - K_2 \hbar S S_n^-(E). \quad (3.35)$$

Estamos interessados em uma relação entre frequência (ou energia) e vetor de onda. Dessa forma, vamos transformar a expressão (3.35), passando do domínio da energia $S(E)$ para uma relação no domínio do vetor de onda $S(\vec{q})$. Para isso vamos definir a transformada de Fourier,

$$S_n^+(\vec{q}) = \sum_n \exp(i\vec{q} \cdot \vec{R}_n) S_n^+(E). \quad (3.36)$$

E multiplicando a equação (3.35) por: $\sum_n \exp(i\vec{q} \cdot \vec{R}_n)$.

$$\begin{aligned} \hbar\omega \sum_n \exp(i\vec{q} \cdot \vec{R}_n) S_n^+(E) = & -\hbar S \left\{ -2 \sum_{n,m} J(\vec{R}_{nm}) \exp(i\vec{q} \cdot \vec{R}_n) S_n^+(E) \cos \phi \right. \\ & + \sum_{n,m} J(\vec{R}_{nm}) \exp(i\vec{q} \cdot \vec{R}_n) S_m^-(E) \cos \phi + \sum_{n,m} J(\vec{R}_{nm}) \exp(i\vec{q} \cdot \vec{R}_n) S_m^+(E) \cos \phi \\ & \left. - \sum_{n,m} J(\vec{R}_{nm}) \exp(i\vec{q} \cdot \vec{R}_n) S_m^-(E) + \sum_{n,m} J(\vec{R}_{nm}) \exp(i\vec{q} \cdot \vec{R}_n) S_m^+(E) \right\} \\ & + K_2 \hbar S \sum_n \exp(i\vec{q} \cdot \vec{R}_n) S_n^+(E) - K_2 \hbar S \sum_n \exp(i\vec{q} \cdot \vec{R}_n) S_n^-(E). \quad (3.37) \end{aligned}$$

Precisamos definir a transformada de Fourier da integral de troca:

$$J(\vec{Q}) = \sum_m J_{nm} \exp(i\vec{Q} \cdot \vec{R}_{nm}) \quad (3.38)$$

$$J(\vec{q}) = \sum_m J_{nm} \exp(i\vec{q} \cdot \vec{R}_{nm}) \quad (3.39)$$

$$J(\vec{Q} + \vec{q}) = \sum_m J_{nm} \exp[i(\vec{Q} + \vec{q}) \cdot \vec{R}_{nm}] \quad (3.40)$$

$$J(\vec{Q} - \vec{q}) = \sum_m J_{nm} \exp[i(\vec{Q} - \vec{q}) \cdot \vec{R}_{nm}] \quad (3.41)$$

Assim, temos a equação de movimento para o operador de spin S_n^+ (3.37), em termo dos vetores de onda e da frequência:

$$\begin{aligned}
\hbar\omega S_n^+(\vec{q}) &= 2\hbar S J(\vec{Q}) S_n^+(\vec{q}) - \frac{\hbar S}{2} [J(\vec{Q} + \vec{q}) + J(\vec{Q} - \vec{q})] S_m^-(\vec{q}) \\
&\quad - \frac{\hbar S}{2} [J(\vec{Q} + \vec{q}) + J(\vec{Q} - \vec{q})] S_m^+(\vec{q}) + \hbar S J(\vec{q}) S_m^-(\vec{q}) - \hbar S J(\vec{q}) S_m^+(\vec{q}) \\
&\quad + K_2 \hbar S S_n^+(q) - K_2 \hbar S S_n^-(q) \quad (3.42)
\end{aligned}$$

Agora, precisamos determinar a equação de movimento para o operador de spin S^- . Da mesma forma, partindo da expressão (3.31) temos,

$$i\hbar \frac{dS_l^-}{dt} = [S_l^-, H] \quad (3.43)$$

A relação de comutação entre os operadores $[S_l^-, H]$ implica em:

$$\begin{aligned}
[S_l^-, H] &= -\hbar \sum_{\substack{n,m \\ n \neq m}} J(\vec{R}_{nm}) \left\{ [S_l^- S_m^x \delta_{ln} + S_n^x S_l^- \delta_{ln} - \frac{1}{2} S_l^x S_m^+ \delta_{ln} - \frac{1}{2} S_n^+ S_l^x \delta_{ln} \right. \\
&\quad \left. - S_l^x S_m^- \delta_{ln}] \cos \phi + \frac{1}{2} S_l^x S_m^+ \delta_{ln} + \frac{1}{2} S_n^+ S_l^x \delta_{ln} - S_l^x S_m^- \delta_{ln} \right\} \\
&\quad + K_2 \hbar \sum_n S_l^x (S_n^+ - S_n^-) \delta_{ln} \quad (3.44)
\end{aligned}$$

Assim, substituindo a equação (3.44) na equação de movimento (3.43) temos:

$$\begin{aligned}
i\hbar \frac{dS_l^-}{dt} &= -\hbar \sum_{\substack{n,m \\ n \neq m}} J(\vec{R}_{nm}) \left\{ [S_l^- S_m^x \delta_{ln} + S_n^x S_l^- \delta_{ln} - \frac{1}{2} S_l^x S_m^+ \delta_{ln} - \frac{1}{2} S_n^+ S_l^x \delta_{ln} \right. \\
&\quad \left. - S_l^x S_m^- \delta_{ln}] \cos \phi + \frac{1}{2} S_l^x S_m^+ \delta_{ln} + \frac{1}{2} S_n^+ S_l^x \delta_{ln} - S_l^x S_m^- \delta_{ln} \right\} \\
&\quad + K_2 \hbar \sum_n S_l^x (S_n^+ - S_n^-) \delta_{ln} \quad (3.45)
\end{aligned}$$

Usando a aproximação RPA, podemos escrever $\langle S_x \rangle = S$. Dessa forma,

$$\begin{aligned}
i\hbar \frac{dS_n^-}{dt} &= -\hbar S \sum_m J(\vec{R}_{nm}) \left\{ [2S_n^- - S_m^+ - S_m^-] \cos \phi + S_m^+ - S_m^- \right\} \\
&\quad + K_2 \hbar S S_n^+ - K_2 \hbar S S_n^-. \quad (3.46)
\end{aligned}$$

Estamos interessados em uma relação entre frequência e vetor de onda. Dessa forma, vamos transformar a expressão equação (3.46), do domínio da energia $S(E)$, em uma relação no domínio do vetor de onda $S(\vec{q})$. Para isso vamos definir a transformada de Fourier,

$$S_n^-(\vec{q}) = \sum_n \exp(i\vec{q} \cdot \vec{R}_n) S_n^-(E). \quad (3.47)$$

Vamos, definir também a transformada de Fourier da integral de troca:

$$J(\vec{Q}) = \sum_m J_{nm} \exp(i\vec{Q} \cdot \vec{R}_{nm}) \quad (3.48)$$

$$J(\vec{q}) = \sum_m J_{nm} \exp(i\vec{q} \cdot \vec{R}_{nm}) \quad (3.49)$$

$$J(\vec{Q} + \vec{q}) = \sum_m J_{nm} \exp[i(\vec{Q} + \vec{q}) \cdot \vec{R}_{nm}] \quad (3.50)$$

$$J(\vec{Q} - \vec{q}) = \sum_m J_{nm} \exp[i(\vec{Q} - \vec{q}) \cdot \vec{R}_{nm}] \quad (3.51)$$

Assim, temos que a equação de movimento para o operador S^- é dada por:

$$\begin{aligned} \hbar\omega S_m^-(\vec{q}) = & -2\hbar S J(\vec{Q}) S_n^-(\vec{q}) + \frac{\hbar S}{2} [J(\vec{Q} + \vec{q}) + J(\vec{Q} - \vec{q})] S_m^+(\vec{q}) \\ & + \frac{\hbar S}{2} [J(\vec{Q} + \vec{q}) + J(\vec{Q} - \vec{q})] S_m^-(\vec{q}) - \hbar S J(\vec{q}) S_m^+(\vec{q}) + \hbar S J(\vec{q}) S_m^-(\vec{q}) \\ & + K_2 \hbar S S_n^+(q) - K_2 \hbar S S_n^-(q) \end{aligned} \quad (3.52)$$

Agora, temos um sistema de equações para os operadores S^+ e S^- , que podem ser escritas na forma matricial. Assim, usando as equações (3.42) e (3.52) temos:

$$\begin{bmatrix} \hbar\omega - 2\hbar S J(\vec{Q}) + \frac{\hbar S}{2} \Phi + \hbar S J(\vec{q}) - K_2 \hbar S & \frac{\hbar S}{2} \Phi - \hbar S J(\vec{q}) + K_2 \hbar S \\ -\frac{\hbar S}{2} \Phi + \hbar S J(\vec{q}) - K_2 \hbar S & \hbar\omega + 2\hbar S J(\vec{Q}) - \frac{\hbar S}{2} \Phi - \hbar S J(\vec{q}) + K_2 \hbar S \end{bmatrix} \begin{bmatrix} S_n^+ \\ S_n^- \end{bmatrix} = \mathbf{0}$$

onde $\Phi = [J(\vec{Q} + \vec{q}) + J(\vec{Q} - \vec{q})]$.

Temos um conjunto de equações lineares homogêneas. A condição para a solução não-trivial é satisfeita a partir da equação característica $\det |B - \lambda I| = 0$.

$$\det \begin{vmatrix} \hbar\omega - 2\hbar S J(\vec{Q}) + \frac{\hbar S}{2}\Phi + \hbar S J(\vec{q}) - K_2\hbar S & \frac{\hbar S}{2}\Phi - \hbar S J(\vec{q}) + K_2\hbar S \\ -\frac{\hbar S}{2}\Phi + \hbar S J(\vec{q}) - K_2\hbar S & \hbar\omega + 2\hbar S J(\vec{Q}) - \frac{\hbar S}{2}\Phi - \hbar S J(\vec{q}) + K_2\hbar S \end{vmatrix} = \mathbf{0}$$

Assim, a relação de dispersão das ondas de spin para a fase Helimagnética é dada por:

$$\hbar\omega = 2\hbar S \sqrt{\left\{ J(\vec{Q}) - \frac{1}{2}[J(\vec{Q} + \vec{q}) + J(\vec{Q} - \vec{q})] \right\} [J(\vec{Q}) - J(\vec{q}) + K_2]} \quad (3.53)$$

3.4 Manifestação Experimental das Ondas de Spin

Após a obtenção do espectro das ondas de spin através de um formalismo teórico, para determinadas ordens magnéticas, como a fase ferromagnética e helimagnética no volume. Nesta seção mostramos alguns resultados experimentais conhecidos, suas excitações experimentais servem não somente para dar um melhor entendimento das vibrações coletivas da matéria mas, também, fornecem medidas dos parâmetros de exchange J , por exemplo, entre os spins. Os resultados experimentais que produzem o espectro das ondas de spin em metais terras raras pesadas são na verdade de dois tipos: de um lado, os experimentos com ondas de spin que dão uma influência indireta no comportamento das propriedades macroscópicas, e, por outro lado, as experiências que conduzem diretamente para a excitação real das ondas de spin.

As experiências do primeiro tipo são principalmente as medidas macroscópicas da magnetização, calor específico ou resistividade elétrica em baixas temperaturas que refletem os comportamentos das ondas de spin. No entanto, estas experiências são indiretas e sofrem as dificuldades em separar a contribuição das ondas de spin das outras contribuições.

Para as experiências do segundo tipo podemos citar o espalhamento inelástico de nêutrons e a ressonância magnética. Estas duas experiências são complementares. O espalhamento inelástico de nêutrons dá a curva completa de ondas de spin para todos os valores $\vec{q}$, enquanto a ressonância magnética dá apenas algumas ondas de spin para um determinado $\vec{q}$.

A relação de dispersão das ondas de spin para o Disprósio vem sendo estudada por espalhamento de nêutron por Nicklow [53]. O Disprósio possui uma estrutura helicoidal simples abaixo de T_N igual a $179K$ e uma estrutura ferromagnética abaixo de T_C aproximadamente $87K$. A relação de dispersão da onda de spin foi obtido na direção do eixo- $\vec{c}$, em $78K$ na estrutura ferromagnética como mostrado na figura 3.3, e em $98K$ na estrutura helicoidal como mostra a figura 3.4. Posteriormente, Nicklow e Wakabayashi mediram o espectro de propagação das energias de mágnons ao longo da direção $\vec{c}$ e $\vec{a}$ na fase ferromagnética de Disprósio a 4.7 e $78K$ [37]. A integral de troca $[J(\vec{q}) - J(\vec{0})]$, como mostra a figura 3.5, em $4.7K$ tem um máximo em um valor de $\vec{q}$ igual a $|\vec{q}| = 0.1(2\pi/c)$ um pouco menor do que o valor máximo encontrado $|\vec{q}| = 0.15(2\pi/c)$ em $78K$ [37].

A figura 3.6 mostra as curvas da transformada de Fourier deduzida diretamente a partir de medições das relações de dispersão para as excitações magnéticas, e sua variação determinada experimentalmente, com $\vec{q}$ ao longo da direção $\vec{c}$ para as terras raras pesadas.

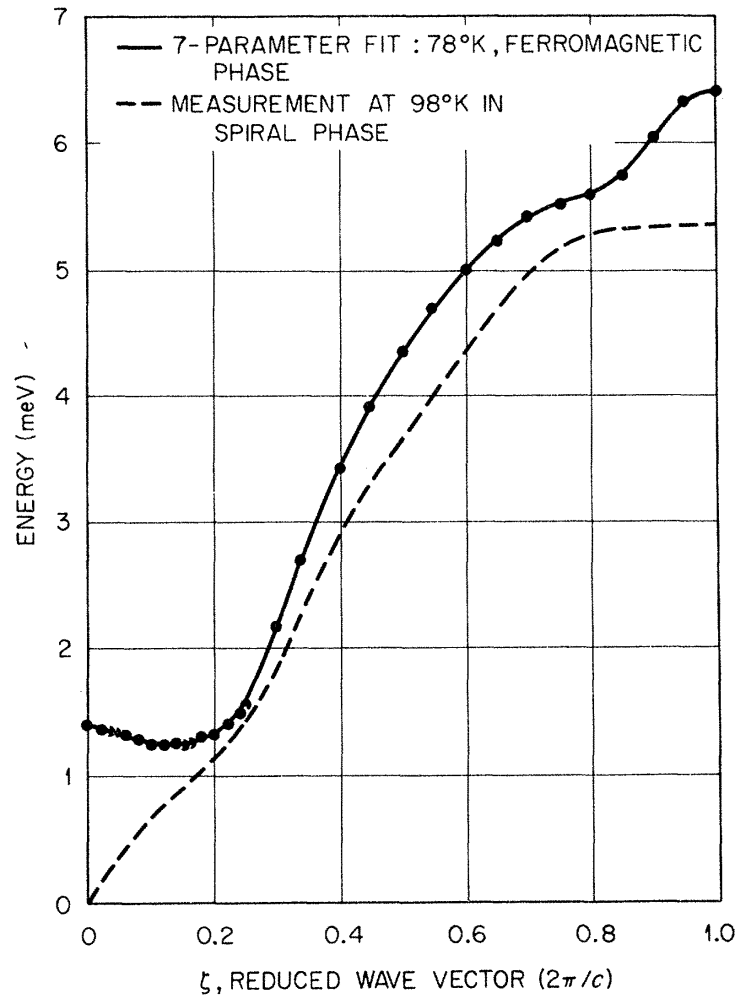


Figura 3.3: Pontos experimentais da curva de dispersão das ondas de spin na direção do eixo- $\vec{c}$ na fase ferromagnética para o Dy em 78K [48].

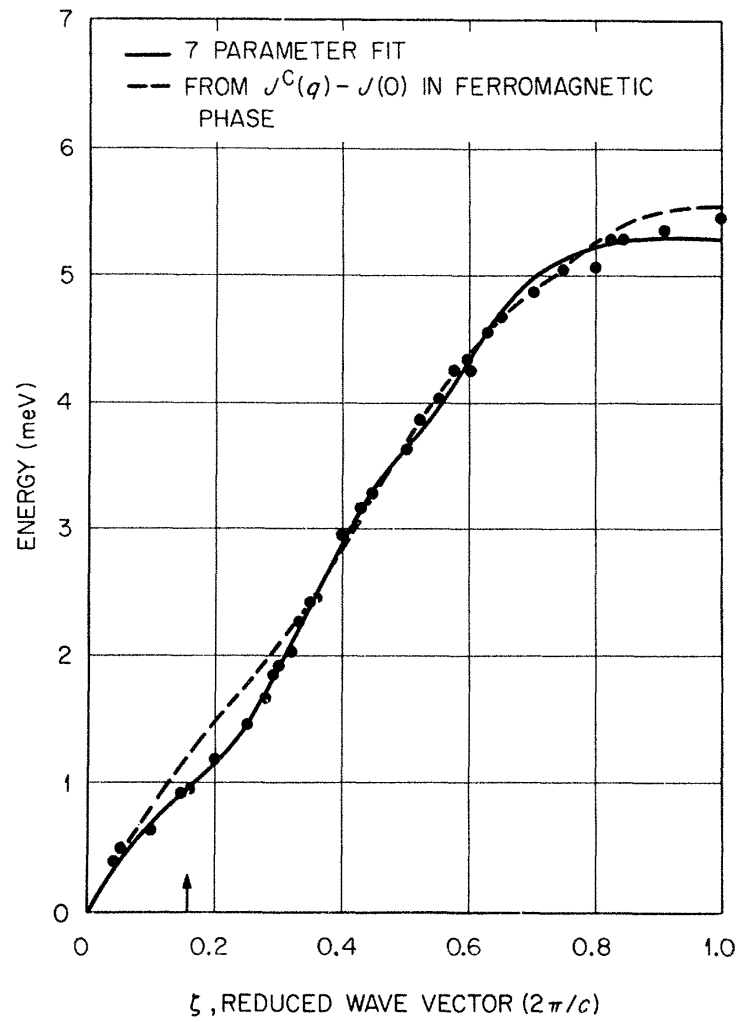


Figura 3.4: Pontos experimentais da curva de dispersão das ondas de spin medida ao longo do eixo- $\vec{c}$ na fase helimagnética para o Dy em 98K [48].

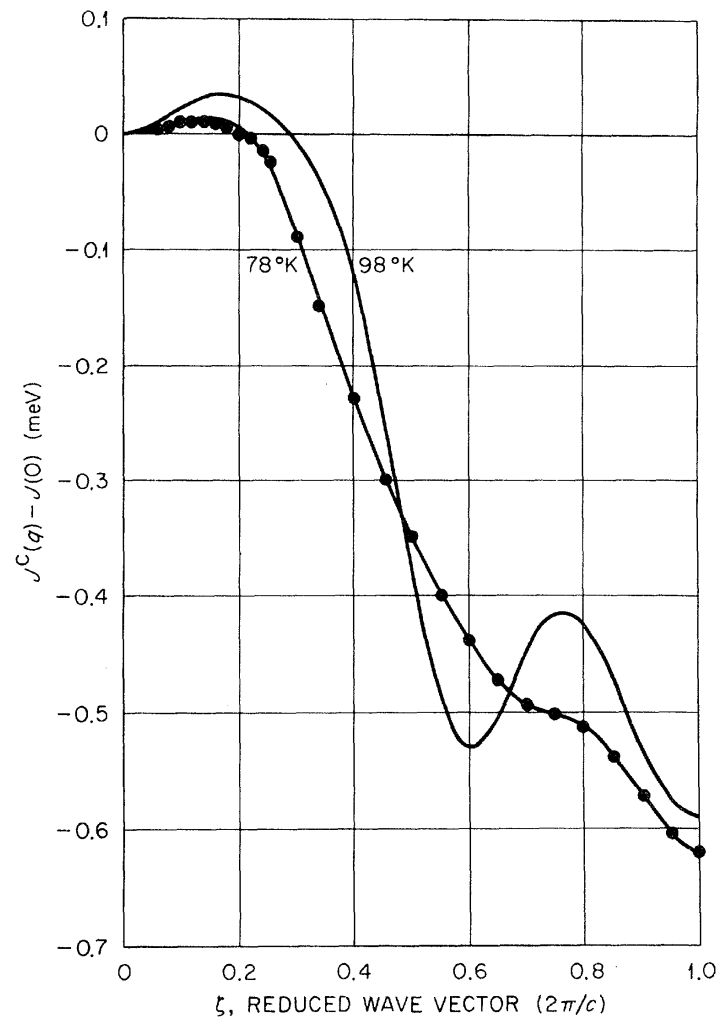


Figura 3.5: A transformada de Fourier da integral de troca medida ao longo do eixo- $\vec{c}$ para o Dy a partir das medições das ondas de spin na fase ferromagnética em 78K e na fase helicoidal a 98K [48].

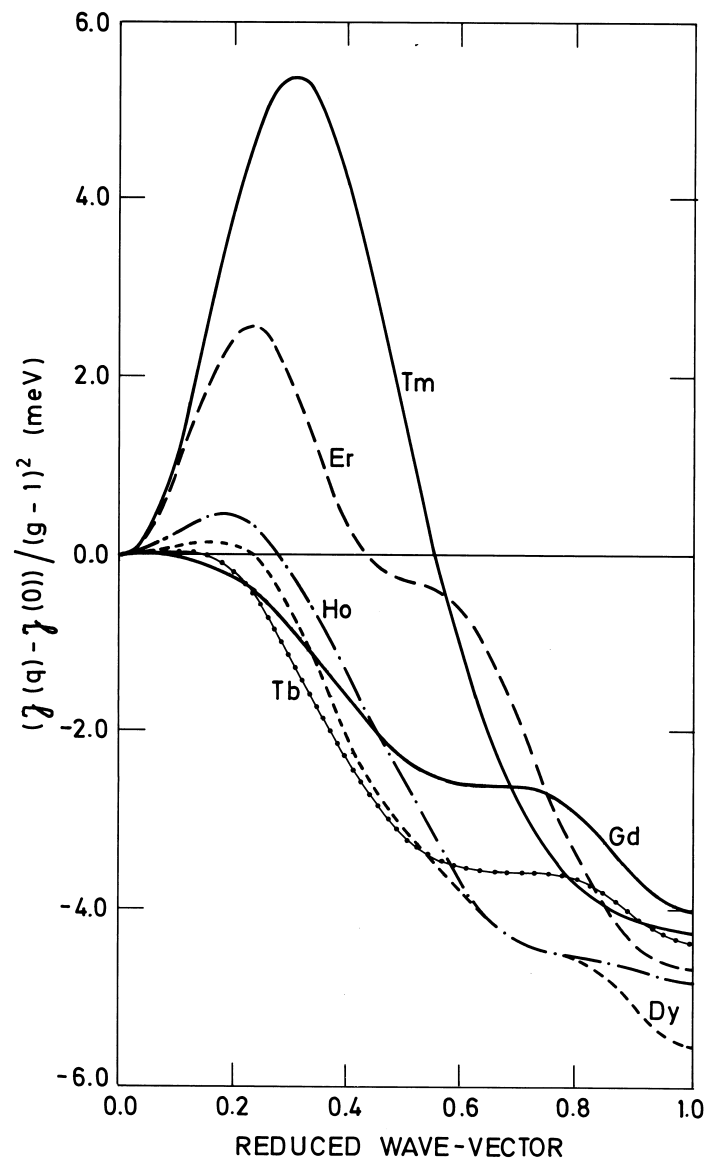


Figura 3.6: A integral de troca $[J(\vec{q}) - J(0)]$, determinada experimentalmente nos metais de terras raras. A magnitude do pico, o qual estabiliza as estruturas magnéticas periódicas observadas, aumenta monotonamente com número atômico [7].

Capítulo 4

Ondas de Spin em Filmes de Terras Raras

4.1 Ondas de Spin em Filmes

Nesta seção vamos determinar a relação de dispersão das ondas de spin para o caso de um Ferromagneto com uma geometria de filme fino. Vamos considerar a direção de quantização ao longo do eixo- x . No estado fundamental todos os spins possuem uma componente na direção x , $M_S \propto S_n^x$, ou seja, consideramos os spins com pequenos desvios da magnetização da direção de equilíbrio. No estado excitado uma onda viaja através dos spins que estão precessionando de tal forma que, na direção de propagação da onda, o ângulo de fase entre os spins vizinhos é uma constante.

Consideramos um Hamiltoniano que é caracterizado por termos de: interação de troca e anisotropia, planar e hexagonal, respectivamente. Dessa forma temos,

$$H = - \sum_{\substack{n,m \\ n \neq m}} J(\vec{R}_n - \vec{R}_m) \vec{S}_n \cdot \vec{S}_m + \sum_n \left\{ K_2 (S_n^z)^2 + K_6 [(S_n^+)^6 + (S_n^-)^6] \right\}. \quad (4.1)$$

O nosso sistema é formado por um filme constituído de N camadas atômicas e paralelo ao plano xy . Cada camada representada por um número inteiro n ($= 1, 2, \dots, N$), onde $n = 1$ representa o topo da superfície em $z = 0$ e $n = N$ representando a parte inferior a superfície em $z = -(N - 1)a$, onde a é o parâmetro da rede.

Para uma estrutura hcp (hexagonal close-packed), ela pode ser imaginada como duas redes Bravais hexagonais simples interpenetrantes, deslocadas verticalmente por uma distância $c/2$

e deslocados horizontalmente de tal maneira que um dos pontos de uma das redes está diretamente sobre os centros dos triângulos formados pelos pontos da outra rede. A direção do empilhamento ($\bar{a}_3$) é conhecida como eixo c . Os vetores primitivos são dados por:

$$\bar{a}_1 = a\hat{x}, \bar{a}_2 = \frac{a}{2}\hat{x} + \frac{\sqrt{3}}{2}a\hat{y}, \bar{a}_3 = c\hat{z}. \quad (4.2)$$

Onde para uma estrutura hcp ideal: $c = \sqrt{\frac{8}{3}}a$. Assim, a estrutura é contituida por todos os pontos com vetores de posição $\vec{R}$ da forma:

$$\vec{R} = \frac{1}{3}\bar{a}_1 + \frac{1}{3}\bar{a}_2 + \frac{1}{2}\bar{a}_3 \quad (4.3)$$

$$\vec{R} = \frac{a}{2}\hat{x} + \frac{a}{2\sqrt{3}}\hat{y} + \frac{c}{2}\hat{z}. \quad (4.4)$$

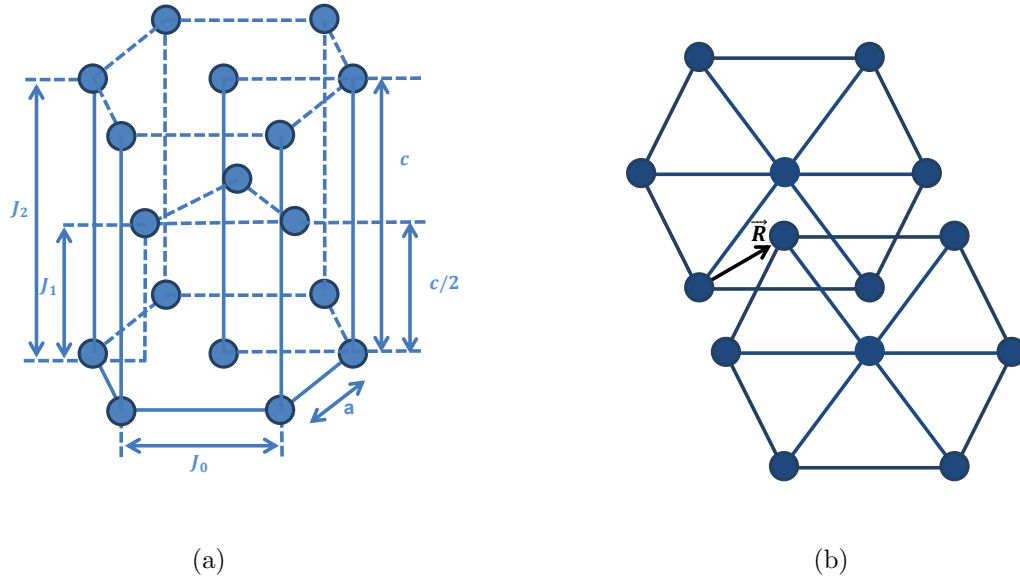


Figura 4.1: Célula unitária para uma estrutura hcp.

Definimos os operadores de spin S_n^+ e S_n^- sendo:

$$\begin{aligned} S_n^+ &= S_n^y + iS_n^z \\ S_n^- &= S_n^y - iS_n^z \end{aligned} \quad (4.5)$$

Então,

$$H = - \sum_{\substack{n,m \\ n \neq m}} J_{n,m} [S_n^x S_m^x + S_n^+ S_m^-] + \sum_n \left\{ K_2 (S_n^z)^2 + 2K_6^6 [(S_n^x)^6 - 15(S_n^x)^4 (S_n^y)^2] \right\}. \quad (4.6)$$

Vamos considerar a interação de exchange entre primeiros vizinhos J_1 e segundos vizinhos J_2 , para isso devemos levar em conta o número de átomos para primeiros e segundos vizinhos da interação.

■ Primeiros vizinhos:

Para uma interação de primeiros vizinhos, tomando como base um átomo situado ao centro do plano hexagonal como mostra a figura 4.2, devido a estrutura cristalina temos 3 átomos no plano acima e 3 átomos no plano abaixo.

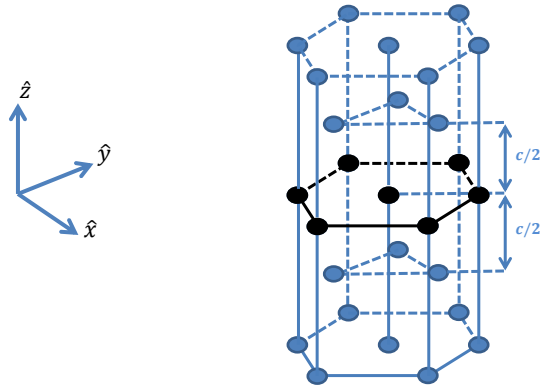


Figura 4.2: Interação de primeiros vizinhos J_1 , plano acima e abaixo, com uma distância $c/2$

1. Plano acima:

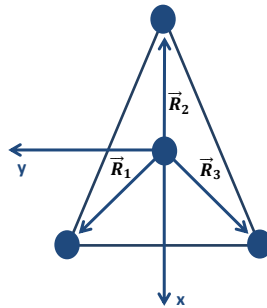


Figura 4.3: Posição $\vec{R}$ em relação a cada átomo da rede acima.

$$\begin{aligned}\vec{R}_1 &= \frac{a}{2}\hat{x} + \frac{a}{2\sqrt{3}}\hat{y} + \frac{c}{2}\hat{z} \\ \vec{R}_2 &= -\frac{a}{2}\hat{x} + \frac{c}{2}\hat{z} \\ \vec{R}_3 &= \frac{a}{2}\hat{x} - \frac{a}{2\sqrt{3}}\hat{y} + \frac{c}{2}\hat{z}\end{aligned}\tag{4.7}$$

2. Plano abaixo:

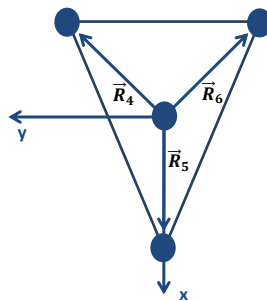


Figura 4.4: Posição $\vec{R}$ em relação a cada átomo da rede abaixo.

$$\begin{aligned}\vec{R}_4 &= -\frac{a}{2}\hat{x} + \frac{a}{2\sqrt{3}}\hat{y} - \frac{c}{2}\hat{z} \\ \vec{R}_5 &= \frac{a}{2}\hat{x} - \frac{c}{2}\hat{z} \\ \vec{R}_6 &= -\frac{a}{2}\hat{x} - \frac{a}{2\sqrt{3}}\hat{y} - \frac{c}{2}\hat{z}\end{aligned}\tag{4.8}$$

■ Segundos vizinhos:

Para a interação de segundos vizinhos, tomando como base um átomo situado ao centro do plano hexagonal como mostra a figura 4.5, temos 1 átomo no plano acima e 1 átomo no plano abaixo.

3. Plano acima:

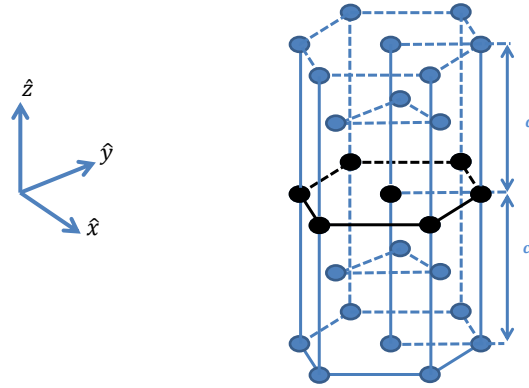


Figura 4.5: Interação de segundos vizinhos J_2 , plano acima e abaixo, com uma distância c .

$$\vec{R}_7 = c\hat{z} \quad (4.9)$$

4. Plano abaixo:

$$\vec{R}_8 = -c\hat{z} \quad (4.10)$$

Agora, vamos definir a transformada de Fourier da integral de troca.

$$\begin{aligned} J(\vec{q}) &= \sum_{n,m} J_{nm} \exp(i\vec{q} \cdot \vec{R}_{nm}) \\ J(\vec{q}) &= \sum_{n,m} J_{nm} \exp[i\vec{q} \cdot (\vec{R}_n - \vec{R}_m)] \end{aligned} \quad (4.11)$$

Onde $\vec{q}$ é o vetor de onda e tem componentes $\vec{q} = q_x\hat{x} + q_y\hat{y} + q_z\hat{z}$.

Temos que determinar a integral de troca $J(\vec{q})$, para cada plano do sistema, levando em conta apenas interações de primeiros e segundos vizinhos, J_1 e J_2 respectivamente.

■ Primeiro plano:

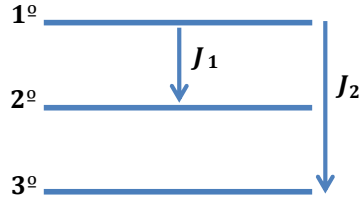


Figura 4.6: Interação de troca, como referência o primeiro plano, entre primeiros e segundos vizinhos abaixo.

1. Plano abaixo:

$$\begin{aligned}
 J(\vec{q}) = J_1 \Bigg\{ & \exp\left[i(q_x \hat{x} + q_y \hat{y} + q_z \hat{z}) \cdot \left(-\frac{a}{2} \hat{x} + \frac{a}{2\sqrt{3}} \hat{y} - \frac{c}{2} \hat{z}\right)\right] \\
 & + \exp\left[i(q_x \hat{x} + q_y \hat{y} + q_z \hat{z}) \cdot \left(\frac{a}{2} \hat{x} - \frac{c}{2} \hat{z}\right)\right] \\
 & + \exp\left[i(q_x \hat{x} + q_y \hat{y} + q_z \hat{z}) \cdot \left(-\frac{a}{2} \hat{x} - \frac{a}{2\sqrt{3}} \hat{y} - \frac{c}{2} \hat{z}\right)\right] \Bigg\} \\
 & + J_2 \exp\left[i(q_x \hat{x} + q_y \hat{y} + q_z \hat{z}) \cdot (-c \hat{z})\right]
 \end{aligned} \tag{4.12}$$

$$\begin{aligned}
 J(\vec{q}) = J_1 \Bigg\{ & 2 \cos\left(\frac{a}{2\sqrt{3}} q_y\right) \exp\left[-i\left(\frac{a}{2} q_x + \frac{c}{2} q_z\right)\right] + \exp\left[i\left(\frac{a}{2} q_x - \frac{c}{2} q_z\right)\right] \Bigg\} \\
 & + J_2 \exp(-icq_z)
 \end{aligned} \tag{4.13}$$

$$J(0) = 3J_1 + J_2 \tag{4.14}$$

■ Segundo plano:

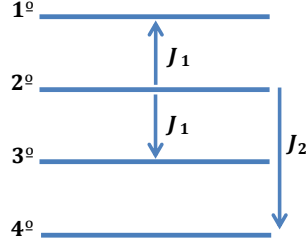


Figura 4.7: Interação de troca, como referência o segundo plano, entre primeiros vizinhos acima, e primeiros e segundos vizinhos abaixo.

1. Plano acima:

$$J(\vec{q}) = J_1 \left\{ \exp \left[i(q_x \hat{x} + q_y \hat{y} + q_z \hat{z}) \cdot \left(\frac{a}{2} \hat{x} + \frac{a}{2\sqrt{3}} \hat{y} + \frac{c}{2} \hat{z} \right) \right] \right. \\ \left. + \exp \left[i(q_x \hat{x} + q_y \hat{y} + q_z \hat{z}) \cdot \left(-\frac{a}{2} \hat{x} + \frac{c}{2} \hat{z} \right) \right] \right. \\ \left. + \exp \left[i(q_x \hat{x} + q_y \hat{y} + q_z \hat{z}) \cdot \left(\frac{a}{2} \hat{x} - \frac{a}{2\sqrt{3}} \hat{y} + \frac{c}{2} \hat{z} \right) \right] \right\} \quad (4.15)$$

$$J(\vec{q}) = J_1 \left\{ 2 \cos\left(\frac{a}{2\sqrt{3}} q_y\right) \exp \left[-i\left(\frac{a}{2} q_x + \frac{c}{2} q_z\right) \right] + \exp \left[i\left(\frac{a}{2} q_x - \frac{c}{2} q_z\right) \right] \right\} \quad (4.16)$$

$$J(0) = 3J_1 \quad (4.17)$$

2. Plano abaixo:

$$J(\vec{q}) = J_1 \left\{ 2 \cos\left(\frac{a}{2\sqrt{3}} q_y\right) \exp \left[-i\left(\frac{a}{2} q_x + \frac{c}{2} q_z\right) \right] + \exp \left[i\left(\frac{a}{2} q_x - \frac{c}{2} q_z\right) \right] \right\} \\ + J_2 \exp(-icq_z) \quad (4.18)$$

$$J(0) = 3J_1 + J_2 \quad (4.19)$$

■ Terceiro plano até $(N - 2)$ planos:

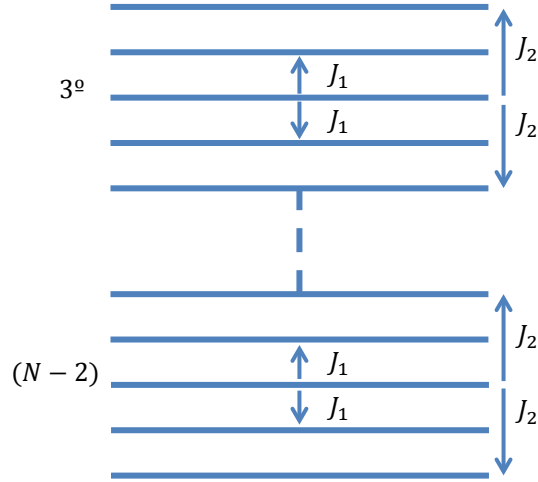


Figura 4.8: Interação de troca, como referência o terceiro plano até $(N - 2)$ planos, teremos interação entre primeiros e segundos vizinhos acima e abaixo.

1. Plano acima:

$$J(\vec{q}) = J_1 \left\{ 2 \cos\left(\frac{a}{2\sqrt{3}}q_y\right) \exp\left[i\left(\frac{a}{2}q_x + \frac{c}{2}q_z\right)\right] + \exp\left[-i\left(\frac{a}{2}q_x - \frac{c}{2}q_z\right)\right] \right\} + J_2 \exp(icq_z) \quad (4.20)$$

$$J(0) = 3J_1 + J_2 \quad (4.21)$$

2. Plano abaixo:

$$J(\vec{q}) = J_1 \left\{ 2 \cos\left(\frac{a}{2\sqrt{3}}q_y\right) \exp\left[-i\left(\frac{a}{2}q_x + \frac{c}{2}q_z\right)\right] + \exp\left[i\left(\frac{a}{2}q_x - \frac{c}{2}q_z\right)\right] \right\} + J_2 \exp(-icq_z) \quad (4.22)$$

$$J(0) = 3J_1 + J_2 \quad (4.23)$$

■ Para o plano $(N - 1)$:

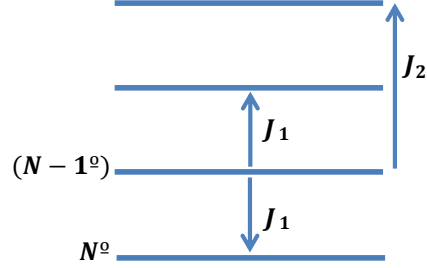


Figura 4.9: Interação de troca, como referência $(N - 1)$ planos, entre primeiros vizinhos acima e abaixo, e segundos vizinhos acima.

1. Plano acima:

$$J(\vec{q}) = J_1 \left\{ 2 \cos\left(\frac{a}{2\sqrt{3}}q_y\right) \exp\left[i\left(\frac{a}{2}q_x + \frac{c}{2}q_z\right)\right] + \exp\left[-i\left(\frac{a}{2}q_x - \frac{c}{2}q_z\right)\right] \right\} + J_2 \exp(icq_z) \quad (4.24)$$

$$J(0) = 3J_1 + J_2 \quad (4.25)$$

2. Plano abaixo:

$$J(\vec{q}) = J_1 \left\{ 2 \cos\left(\frac{a}{2\sqrt{3}}q_y\right) \exp\left[-i\left(\frac{a}{2}q_x + \frac{c}{2}q_z\right)\right] + \exp\left[i\left(\frac{a}{2}q_x - \frac{c}{2}q_z\right)\right] \right\} \quad (4.26)$$

$$J(0) = 3J_1 \quad (4.27)$$

■ Para o N – *ésimo* plano:

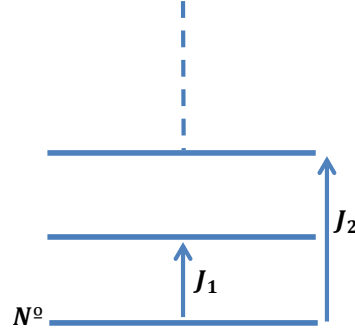


Figura 4.10: Interação de troca, como referência o N -ésimo plano, entre primeiros e segundos vizinhos acima.

1. Plano acima:

$$J(\vec{q}) = J_1 \left\{ 2 \cos\left(\frac{a}{2\sqrt{3}}q_y\right) \exp\left[i\left(\frac{a}{2}q_x + \frac{c}{2}q_z\right)\right] + \exp\left[-i\left(\frac{a}{2}q_x - \frac{c}{2}q_z\right)\right] \right\} + J_2 \exp(icq_z) \quad (4.28)$$

$$J(0) = 3J_1 + J_2 \quad (4.29)$$

Vamos calcular a relação de dispersão para cada plano.

■ Primeiro plano:

$$\begin{aligned} \omega S_1^+ = 2S \left\{ (3J_1 + J_2)S_1^+ + J_1 \left[2 \cos\left(\frac{a}{2\sqrt{3}}q_y\right) \exp\left[i\left(\frac{a}{2}q_x + \frac{c}{2}q_z\right)\right] \right. \right. \\ \left. \left. + \exp\left[-i\left(\frac{a}{2}q_x - \frac{c}{2}q_z\right)\right] \right] S_2^+ + J_2 \exp(-icq_z) S_3^+ \right\} + K_2 S [S_1^+ - S_1^-] \\ - K_6^6 S^5 [42S_1^+ + 30S_1^-] \end{aligned} \quad (4.30)$$

$$\begin{aligned}
\omega S_1^- = -2S \Big\{ & (3J_1 + J_2)S_1^- + J_2 \left[2 \cos\left(\frac{a}{2\sqrt{3}}q_y\right) \exp\left[i\left(\frac{a}{2}q_x + \frac{c}{2}q_z\right)\right] \right. \\
& + \exp\left[-i\left(\frac{a}{2}q_x - \frac{c}{2}q_z\right)\right] \Big] S_2^- + J_2 \exp(-icq_z)S_3^- \Big\} + K_2 S[S_1^+ - S_1^-] \\
& + K_6^6 S^5[30S_1^+ + 42S_1^-]
\end{aligned} \tag{4.31}$$

■ Segundo plano:

$$\begin{aligned}
\omega S_2^+ = 2S \Big\{ & (6J_1 + J_2)S_2^+ + J_1 \left[2 \cos\left(\frac{a}{2\sqrt{3}}q_y\right) \exp\left[i\left(\frac{a}{2}q_x + \frac{c}{2}q_z\right)\right] \right. \\
& + \exp\left[-i\left(\frac{a}{2}q_x - \frac{c}{2}q_z\right)\right] \Big] S_1^+ + J_1 \left[2 \cos\left(\frac{a}{2\sqrt{3}}q_y\right) \exp\left[-i\left(\frac{a}{2}q_x + \frac{c}{2}q_z\right)\right] \right. \\
& + \exp\left[i\left(\frac{a}{2}q_x - \frac{c}{2}q_z\right)\right] \Big] S_3^+ + J_2 \exp(-icq_z)S_4^+ \Big\} + K_2 S[S_2^+ - S_2^-] \\
& - K_6^6 S^5[42S_2^+ + 30S_2^-]
\end{aligned} \tag{4.32}$$

$$\begin{aligned}
\omega S_2^- = -2S \Big\{ & (6J_1 + J_2)S_2^- + J_1 \left[2 \cos\left(\frac{a}{2\sqrt{3}}q_y\right) \exp\left[i\left(\frac{a}{2}q_x + \frac{c}{2}q_z\right)\right] \right. \\
& + \exp\left[-i\left(\frac{a}{2}q_x - \frac{c}{2}q_z\right)\right] \Big] S_1^- + J_1 \left[2 \cos\left(\frac{a}{2\sqrt{3}}q_y\right) \exp\left[-i\left(\frac{a}{2}q_x + \frac{c}{2}q_z\right)\right] \right. \\
& + \exp\left[i\left(\frac{a}{2}q_x - \frac{c}{2}q_z\right)\right] \Big] S_3^- + J_2 \exp(-icq_z)S_4^- \Big\} + K_2 S[S_2^+ - S_2^-] \\
& + K_6^6 S^5[30S_2^+ + 42S_2^-]
\end{aligned} \tag{4.33}$$

■ Terceiro plano até $(N - 2)$ planos:

$$\begin{aligned}
\omega S_n^+ = 2S \Big\{ & (6J_1 + 2J_2)S_n^+ + J_1 \left[2 \cos\left(\frac{a}{2\sqrt{3}}q_y\right) \exp\left[i\left(\frac{a}{2}q_x + \frac{c}{2}q_z\right)\right] \right. \\
& + \exp\left[-i\left(\frac{a}{2}q_x - \frac{c}{2}q_z\right)\right] \Big] S_{n-1}^+ + J_1 \left[2 \cos\left(\frac{a}{2\sqrt{3}}q_y\right) \exp\left[-i\left(\frac{a}{2}q_x + \frac{c}{2}q_z\right)\right] \right. \\
& + \exp\left[i\left(\frac{a}{2}q_x - \frac{c}{2}q_z\right)\right] \Big] S_{n+1}^+ + J_2 \exp(icq_z)S_{n-2}^+ + J_2 \exp(-icq_z)S_{n+2}^+ \Big\} \\
& + K_2 S[S_n^+ - S_n^-] - K_6^6 S^5[42S_n^+ + 30S_n^-]
\end{aligned} \tag{4.34}$$

$$\begin{aligned}
\omega S_n^- = & -2S \left\{ (6J_1 + 2J_2)S_n^- + J_1 \left[2 \cos\left(\frac{a}{2\sqrt{3}}q_y\right) \exp\left[i\left(\frac{a}{2}q_x + \frac{c}{2}q_z\right)\right] \right. \right. \\
& + \exp\left[-i\left(\frac{a}{2}q_x - \frac{c}{2}q_z\right)\right] S_{n-1}^- + J_1 \left[2 \cos\left(\frac{a}{2\sqrt{3}}q_y\right) \exp\left[-i\left(\frac{a}{2}q_x + \frac{c}{2}q_z\right)\right] \right. \\
& + \left. \left. \exp\left[i\left(\frac{a}{2}q_x - \frac{c}{2}q_z\right)\right] S_{n+1}^- + J_2 \exp(icq_z)S_{n-2}^- + J_2 \exp(-icq_z)S_{n+2}^- \right] \right\} \\
& + K_2 S[S_n^+ - S_n^-] + K_6^6 S^5 [30S_n^+ + 42S_n^-]
\end{aligned} \tag{4.35}$$

■ Para o plano $(N - 1)$:

$$\begin{aligned}
\omega S_{N-1}^+ = & 2S \left\{ (6J_1 + 2J_2)S_{N-1}^+ + J_1 \left[2 \cos\left(\frac{a}{2\sqrt{3}}q_y\right) \exp\left[i\left(\frac{a}{2}q_x + \frac{c}{2}q_z\right)\right] \right. \right. \\
& + \exp\left[-i\left(\frac{a}{2}q_x - \frac{c}{2}q_z\right)\right] S_{N-2}^+ + J_1 \left[2 \cos\left(\frac{a}{2\sqrt{3}}q_y\right) \exp\left[-i\left(\frac{a}{2}q_x + \frac{c}{2}q_z\right)\right] \right. \\
& + \left. \left. \exp\left[i\left(\frac{a}{2}q_x - \frac{c}{2}q_z\right)\right] S_N^+ + J_2 \exp(icq_z)S_{N-3}^+ \right] \right\} + K_2 S[S_{N-1}^+ - S_{N-1}^-] \\
& - K_6^6 S^5 [42S_{N-1}^+ + 30S_{N-1}^-]
\end{aligned} \tag{4.36}$$

$$\begin{aligned}
\omega S_{N-1}^- = & -2S \left\{ (6J_1 + 2J_2)S_{N-1}^- + J_1 \left[2 \cos\left(\frac{a}{2\sqrt{3}}q_y\right) \exp\left[i\left(\frac{a}{2}q_x + \frac{c}{2}q_z\right)\right] \right. \right. \\
& + \exp\left[-i\left(\frac{a}{2}q_x - \frac{c}{2}q_z\right)\right] S_{N-2}^- + J_1 \left[2 \cos\left(\frac{a}{2\sqrt{3}}q_y\right) \exp\left[-i\left(\frac{a}{2}q_x + \frac{c}{2}q_z\right)\right] \right. \\
& + \left. \left. \exp\left[i\left(\frac{a}{2}q_x - \frac{c}{2}q_z\right)\right] S_N^- + J_2 \exp(icq_z)S_{N-3}^- \right] \right\} + K_2 S[S_{N-1}^+ - S_{N-1}^-] \\
& + K_6^6 S^5 [30S_{N-1}^+ + 42S_{N-1}^-]
\end{aligned} \tag{4.37}$$

■ Para o $N - \acute{e}simo$ plano:

$$\begin{aligned}
\omega S_N^+ = & 2S \left\{ (6J_1 + 2J_2)S_N^+ + J_1 \left[2 \cos\left(\frac{a}{2\sqrt{3}}q_y\right) \exp\left[i\left(\frac{a}{2}q_x + \frac{c}{2}q_z\right)\right] \right. \right. \\
& + \exp\left[-i\left(\frac{a}{2}q_x - \frac{c}{2}q_z\right)\right] S_{N-1}^+ + J_2 \exp(icq_z)S_{N-2}^+ \left. \right\} + K_2 S[S_N^+ - S_N^-] \\
& - K_6^6 S^5 [42S_N^+ + 30S_N^-]
\end{aligned} \tag{4.38}$$

$$\begin{aligned}
\omega S_N^- = -2S \Big\{ (6J_1 + 2J_2)S_N^- + J_1 \left[2 \cos\left(\frac{a}{2\sqrt{3}}q_y\right) \exp\left[i\left(\frac{a}{2}q_x + \frac{c}{2}q_z\right)\right] \right. \\
\left. + \exp\left[-i\left(\frac{a}{2}q_x - \frac{c}{2}q_z\right)\right] \right] S_{N-1}^- + J_2 \exp(icq_z) S_{N-2}^- \Big\} + K_2 S[S_N^+ - S_N^-] \\
+ K_6^6 S^5 [30S_N^+ + 42S_N^-] \quad (4.39)
\end{aligned}$$

Assim, temos um sistema de equações para os operadores de spin S^+ e S^- , para o N-ésimo plano, que podem ser escritas na forma matricial.

$$\begin{pmatrix} a_{11} & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & a_{1N} \\ \bullet & \bullet & & & & & \bullet \\ \bullet & & \bullet & & & & \bullet \\ \bullet & & & \bullet & & & \bullet \\ \bullet & & & & \bullet & & \bullet \\ \bullet & & & & & \bullet & \bullet \\ a_{N1} & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & a_{NN} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} S_1^+ \\ S_1^- \\ \bullet \\ \bullet \\ \bullet \\ S_N^+ \\ S_N^- \end{pmatrix} = 0$$

A matriz de autovalores dos operadores de spin é da forma $2N \times 2N$, onde o resultado analítico do seu determinante não é trivial, portanto, a forma mais conveniente é obter este resultado numericamente.

$$\det \begin{vmatrix} a_{11} & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & a_{1N} \\ \bullet & \bullet & & & & & \bullet \\ \bullet & & \bullet & & & & \bullet \\ \bullet & & & \bullet & & & \bullet \\ \bullet & & & & \bullet & & \bullet \\ \bullet & & & & & \bullet & \bullet \\ a_{N1} & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & a_{NN} \end{vmatrix} = 0$$

Assim, a relação de dispersão ou a frequência de propagação das ondas de spin, em nosso sistema, é uma função de vários parâmetros $\omega(J_1, J_2, K_2, K_6^6)$, parâmetros estes que para um determinado elemento Terra-Rara, são obtidos de resultados experimentais na literatura.

Capítulo 5

Conclusão e Perspectivas

Neste trabalho, apresentamos uma teoria baseada no modelo do Hamiltoniano de Heisenberg e nas transformações de Holstein-Primakoff, para a determinação da relação de dispersão das fases ferromagnética e helimagnética de volume, para os metais de terras raras de estrutura cristalina HCP. Este cálculo foi estendido para a obtenção da relação de dispersão dos filmes finos de terras raras, de onde é possível determinar o espectro característico das diferentes fases magnéticas encontradas nestes filmes, dando desta forma uma assinatura destas diferentes fases magnéticas.

Como perspectiva, vamos elaborar um programa computacional que determinará as relações de dispersão para qualquer elemento terra rara na forma de filme fino.

Apêndice A

Cálculo das ondas de Spin

A.1 Ondas de Spin na Fase Ferromagnética

Nesta seção vamos apresentar o cálculo detalhado para a determinação da relação de dispersão das ondas de spin. O Hamiltoniano do nosso sistema, descrito por termos de troca e anisotropia (planar e hexagonal), é dado por:

$$H = - \sum_{\substack{n,m \\ n \neq m}} J(\vec{R}_n - \vec{R}_m) \vec{S}_n \cdot \vec{S}_m + \sum_n K_2 (S_n^z)^2 + \sum_n K_6 [(S_n^+)^6 + (S_n^-)^6]. \quad (\text{A.1})$$

Vamos representar cada termo da equação (A.1) usando a seguinte notação:

$$\begin{aligned} H_1 &= - \sum_{\substack{n,m \\ n \neq m}} J(\vec{R}_n - \vec{R}_m) \vec{S}_n \cdot \vec{S}_m \\ &= - \sum_{\substack{n,m \\ n \neq m}} J(\vec{R}_n - \vec{R}_m) [S_n^x S_m^x + S_n^y S_m^y + S_n^z S_m^z] \\ &= - \sum_{\substack{n,m \\ n \neq m}} J(\vec{R}_n - \vec{R}_m) [S_n^x S_m^x + S_n^+ S_m^-] \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

$$H_2 = \sum_n K_2 (S_n^z)^2 \quad (\text{A.3})$$

$$\begin{aligned}
H_3 &= \sum_n K_6^6 [(S_n^+)^6 + (S_n^-)^6] \\
&= \sum_n K_6^6 [(S_n^x + iS_n^y)^6 + (S_n^x - iS_n^y)^6] \\
&= \sum_n K_6^6 [2(S_n^x)^6 - 30(S_n^x)^4(S_n^y)^2 + 30(S_n^x)^2(S_n^y)^4 - 2(S_n^y)^6] \\
&= \sum_n K_6^6 [2(S_n^x)^6 - 30(S_n^x)^4(S_n^y)^2] \tag{A.4}
\end{aligned}$$

Onde S_n^x S_m^x são as componentes de $\vec{S}_n$ e $\vec{S}_m$, respectivamente, no eixo de quantização. E, os operadores de spin são dados por:

$$S_n^+ = S_n^y + iS_n^z \tag{A.5}$$

e

$$S_n^- = S_n^y - iS_n^z. \tag{A.6}$$

Portanto, a Hamiltoniana do sistema pode ser reescrita da forma,

$$H = - \sum_{\substack{n,m \\ n \neq m}} J_{n,m} [S_n^x S_m^x + S_n^+ S_m^-] + \sum_n \left\{ K_2 (S_n^z)^2 + 2K_6^6 [(S_n^x)^6 - 15(S_n^x)^4 (S_n^y)^2] \right\}. \tag{A.7}$$

A equação de movimento para um operador de spin S^+ ou S^- em qualquer sítio l , pode ser descrita na representação de Heisenberg por:

$$i\hbar \frac{dS_l^\pm}{dt} = [S_l^\pm, H]. \tag{A.8}$$

Temos que resolver a equação de movimento para ambos operadores de spin. O segundo termo da equação (A.8) para o operador S_l^+ , substituindo a Hamiltoniana (A.7), é dado por:

$$\begin{aligned}
[S_l^+, H] &= - \sum_{n,m} J_{n,m} [S_l^+, (S_n^x S_m^x + S_n^+ S_m^-)] + K_2 \sum_n [S_l^+, (S_n^z)^2] \\
&\quad + 2K_6^6 \sum_n \left\{ [S_l^+, (S_n^x)^6] - 15[S_l^+, (S_n^x)^4 (S_n^y)^2] \right\} \tag{A.9}
\end{aligned}$$

ou

$$[S_l^+, H] = [S_l^+, H_1] + [S_l^+, H_2] + [S_l^+, H_3] \quad (\text{A.10})$$

Para facilitar os cálculos vamos resolver cada termo separadamente. O primeiro a ser resolvido é:

$$[S_l^+, H_1] = - \sum_{n,m} J_{n,m} \left\{ [S_l^+, S_n^x S_m^x] + [S_l^+, S_n^+ S_m^-] \right\}. \quad (\text{A.11})$$

Usando a seguinte identidade do comutador,

$$[A, BC] = [A, B]C + B[A, C]. \quad (\text{A.12})$$

Portanto,

$$[S_l^+, H_1] = - \sum_{n,m} J_{n,m} \left\{ [S_l^+, S_n^x] S_m^x + S_n^x [S_l^+, S_m^x] + [S_l^+, S_n^+] S_m^- + S_n^+ [S_l^+, S_m^-] \right\}. \quad (\text{A.13})$$

Substituindo os operadores de spin S_n^+ e S_n^- e sabendo que um operador comuta com ele mesmo, portanto, $[S_l^+, S_n^+] S_m^- = 0$ temos

$$[S_l^+, H_1] = - \sum_{n,m} J_{n,m} \left\{ [S_l^y + iS_l^z, S_n^x] S_m^x + S_n^x [S_l^y + iS_l^z, S_m^x] + S_n^+ [S_l^+, S_m^-] \right\}. \quad (\text{A.14})$$

$$\begin{aligned} [S_l^+, H_1] = - \sum_{n,m} J_{n,m} \left\{ [S_l^y, S_n^x] S_m^x + i[S_l^z, S_n^x] S_m^x + S_n^x [S_l^y + S_m^x] \right. \\ \left. + iS_n^x [S_l^z, S_m^x] + S_n^+ [S_l^+, S_m^-] \right\}. \end{aligned} \quad (\text{A.15})$$

Sabendo que

$$[S_l^y, S_n^x] = -i\hbar S_l^z \delta_{ln}, \quad (\text{A.16})$$

e similarmente, por permutação cíclica ($x \rightarrow y \rightarrow z \rightarrow x$)

$$[S_l^x, S_n^z] = -i\hbar S_l^y \delta_{ln}, \quad (\text{A.17})$$

$$[S_l^z, S_n^y] = -i\hbar S_l^x \delta_{ln}. \quad (\text{A.18})$$

Portanto,

$$[S_l^+, H_1] = - \sum_{n,m} J_{n,m} \left\{ -(i\hbar S_l^z S_m^x) \delta_{ln} - (\hbar S_l^y S_m^x) \delta_{ln} - (i\hbar S_n^x S_l^z) \delta_{lm} \right. \\ \left. - (\hbar S_n^x S_l^y) \delta_{lm} + 2(\hbar S_n^+ S_l^x) \delta_{lm} \right\} \quad (\text{A.19})$$

$$[S_l^+, H_1] = - \sum_{n,m} J_{n,m} \left\{ -\hbar(S_l^y + iS_l^z) S_m^x \delta_{ln} - \hbar S_n^x (S_l^y + iS_l^z) \delta_{lm} \right. \\ \left. + 2(\hbar S_n^+ S_l^x) \delta_{lm} \right\}. \quad (\text{A.20})$$

$$[S_l^+, H_1] = \hbar \sum_{n,m} J_{n,m} [S_l^+ S_m^x \delta_{ln} + S_n^x S_l^+ \delta_{lm} - 2S_n^+ S_l^x \delta_{lm}]. \quad (\text{A.21})$$

Assim, para $n = m$ obtemos a seguinte expressão:

$$[S_l^+, H_1] = \hbar \sum_m J_{n,m} [S_l^+ S_m^x + S_m^x S_l^+ - 2S_m^+ S_l^x] \delta_{lm}. \quad (\text{A.22})$$

O segundo termo a ser calculado é,

$$[S_l^+, H_2] = K_2 \sum_n [S_l^+, (S_n^z)^2] \quad (\text{A.23})$$

$$[S_l^+, H_2] = K_2 \sum_n [S_l^+, S_n^z] \frac{d}{dS_n^z} (S_n^z)^2 \quad (\text{A.24})$$

$$[S_l^+, H_2] = 2K_2 \sum_n [S_l^y + iS_l^z, S_n^z] S_n^z \quad (\text{A.25})$$

$$[S_l^+, H_2] = 2K_2 \sum_n \left\{ [S_l^y, S_n^z] S_n^z + i[S_l^z, S_n^z] S_n^z \right\} \quad (\text{A.26})$$

$$[S_l^+, H_2] = 2K_2 \sum_n (i\hbar S_l^x S_n^z) \delta_{ln} \quad (\text{A.27})$$

Sabendo que,

$$\begin{aligned} S_l^+ - S_l^- &= S_n^y + iS_n^z - S_n^y + iS_n^z \\ S_l^+ - S_l^- &= 2iS_n^z. \end{aligned} \quad (\text{A.28})$$

Isolando S_n^z , temos

$$S_n^z = \frac{(S_l^+ - S_l^-)}{2i}. \quad (\text{A.29})$$

Substituindo na expressão, resulta em

$$[S_l^+, H_2] = \hbar K_2 \sum_n S_l^x (S_l^+ - S_l^-) \delta_{ln}. \quad (\text{A.30})$$

O terceiro termo é dado por:

$$[S_l^+, H_3] = 2K_6 \sum_n \left\{ [S_l^+, (S_n^x)^6] - 15[S_l^+, (S_n^x)^4 (S_n^y)^2] \right\} \quad (\text{A.31})$$

$$\begin{aligned} [S_l^+, H_3] = 2K_6 \sum_n \left\{ [S_l^+, S_n^x] \frac{d}{dS_n^x} (S_n^x)^6 - 15[S_l^+, S_n^x] \frac{d}{dS_n^x} (S_n^x)^4 (S_n^y)^2 \right. \\ \left. + 15(S_n^x)^4 [S_l^+, S_n^y] \frac{d}{dS_n^y} (S_n^y)^2 \right\}. \end{aligned} \quad (\text{A.32})$$

$$[S_l^+, H_3] = 2K_6^6 \sum_n \left\{ 6[S_l^+, S_n^x](S_n^x)^5 - 15[4[S_l^+, S_n^x](S_n^x)^3(S_n^y)^2] \right. \\ \left. + 15[2(S_n^x)^4[S_l^+, S_n^y]S_n^y] \right\}. \quad (\text{A.33})$$

Resolvendo os comutadores separadamente,

$$\begin{aligned} [S_l^+, S_n^x] &= [S_l^y + iS_l^z, S_n^x] \\ &= [S_l^y, S_n^x] + i[S_l^z, S_n^x] \\ &= -i\hbar S_l^z \delta_{ln} - \hbar S_l^y \delta_{ln} \\ &= -\hbar S_l^+ \delta_{ln}. \end{aligned} \quad (\text{A.34})$$

$$\begin{aligned} [S_l^+, S_n^y] &= [S_l^y + iS_l^z, S_n^y] \\ &= [S_l^y, S_n^y] + i[S_l^z, S_n^y] \\ &= i(-i\hbar S_n^x) \delta_{ln} \\ &= \hbar S_n^x \delta_{ln}. \end{aligned} \quad (\text{A.35})$$

Substituindo as equações (A.34) e (A.35) em (A.33), temos

$$[S_l^+, H_3] = 2K_6^6 \sum_n \left\{ -6\hbar S_l^+ (S_n^x)^5 \delta_{ln} + 60\hbar S_l^+ (S_n^x)^3 (S_n^y)^2 \delta_{ln} \right. \\ \left. - 30\hbar S_l^x (S_n^x)^4 S_n^y \delta_{ln} \right\}. \quad (\text{A.36})$$

$$[S_l^+, H_3] = -4\hbar K_6^6 \sum_n \left\{ 3S_l^+ (S_n^x)^5 - 30S_l^+ (S_n^x)^3 (S_n^y)^2 + 15S_l^x (S_n^x)^4 S_n^y \right\} \delta_{ln}. \quad (\text{A.37})$$

Assim, substituindo as equações (A.22), (A.30) e (A.37), na equação de movimento para o operador de spin S_l^+ equação (A.10), ficamos com

$$i\hbar \frac{dS_l^+}{dt} = \hbar \sum_m J_{nm} (S_l^+ S_m^x + S_m^x S_l^+ - 2S_m^+ S_l^x) \delta_{lm} + \hbar K_2 \sum_n S_l^x (S_n^+ - S_n^-) \delta_{ln} \\ - 4\hbar K_6^6 \sum_n [3S_l^+ (S_n^x)^5 - 30S_l^+ (S_n^x)^3 (S_n^y)^2 + 15S_l^x (S_n^x)^4 S_n^y] \delta_{ln} \quad (\text{A.38})$$

$$i\hbar \frac{dS_l^+}{dt} = 2\hbar \sum_m J_{nm} (S_l^+ S_m^x - S_m^+ S_l^x) \delta_{lm} + \hbar K_2 \sum_n S_l^x (S_n^+ - S_n^-) \delta_{ln} \\ - 4\hbar K_6^6 \sum_n \left\{ 3S_l^+ (S_n^x)^5 + 15[S_l^x (S_n^x)^4 S_n^y - 2S_l^+ (S_n^x)^3 (S_n^y)^2] \right\} \delta_{ln}. \quad (\text{A.39})$$

Fazendo $\langle S_x \rangle = S$ e $\delta \rightarrow l = n$,

$$i\hbar \frac{dS_n^+}{dt} = 2\hbar \sum_m J_{nm} (S_n^+ S - S_m^+ S) + \hbar K_2 S \sum_n (S_n^+ - S_n^-) \\ - 4\hbar K_6^6 \sum_n \left\{ 3S_n^+ S^5 + 15[S^5 S_n^y - 2S_n^+ S^3 (S_n^y)^2] \right\}. \quad (\text{A.40})$$

Usando os operadores de spin S_n^+ e S_n^- , podemos escrever S_n^y da seguinte maneira. Somando as eqs. (A.5) e (A.6) e isolando S_n^y resultará em,

$$S_n^y = \frac{(S_n^+ - S_n^-)}{2}. \quad (\text{A.41})$$

A fim de linearizar nossa equação desprezaremos o termo $[-2S_n^+ S^3 (S_n^y)^2]$. E, substituindo a equação (A.41) em (A.40) obtemos

$$i \frac{dS_n^+}{dt} = 2S \sum_m J_{nm} (S_n^+ - S_m^+) + K_2 S \sum_n (S_n^+ - S_n^-) \\ - 4K_6^6 \sum_n \left\{ 3S^5 S_n^+ + \frac{15}{2} S^5 (S_n^+ - S_n^-) \right\}. \quad (\text{A.42})$$

Vamos definir a transformada de Fourier do operador de spin $S_n^\pm$:

$$S_n^\pm(t) = \int_{-\infty}^{\infty} S_n^\pm(E) \exp\left(-i \frac{E}{\hbar} t\right) dE. \quad (\text{A.43})$$

Assim,

$$\begin{aligned}
i \frac{d}{dt} \int_{-\infty}^{\infty} S_n^+(E) \exp(-i \frac{E}{\hbar} t) dE = \\
2S \sum_m J_{nm} \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} S_n^+(E) \exp(-i \frac{E}{\hbar} t) dE - \int_{-\infty}^{\infty} S_m^+(E) \exp(-i \frac{E}{\hbar} t) dE \right\} \\
+ K_2 S \sum_n \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} S_n^+(E) \exp(-i \frac{E}{\hbar} t) dE - \int_{-\infty}^{\infty} S_n^-(E) \exp(-i \frac{E}{\hbar} t) dE \right\} \\
- 30 K_6^6 S^5 \sum_n \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} S_n^+(E) \exp(-i \frac{E}{\hbar} t) dE + \int_{-\infty}^{\infty} S_n^-(E) \exp(-i \frac{E}{\hbar} t) dE \right\} \\
- 12 K_6^6 S^5 \sum_n \int_{-\infty}^{\infty} S_n^+(E) \exp(-i \frac{E}{\hbar} t) dE. \quad (\text{A.44})
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\omega S_n^+(E) = 2S \sum_m J_{nm} [S_n^+(E) - S_m^+(E)] + K_2 S \sum_n [S_n^+(E) - S_n^-(E)] \\
- K_6^6 S^5 \sum_n \left\{ 30 [S_n^+(E) - S_n^-(E)] + 12 S_n^+(E) \right\}. \quad (\text{A.45})
\end{aligned}$$

Vamos definir a transformada de Fourier do operador de spin $S_n^\pm$ em uma estrutura de N átomos como:

$$S_n^\pm(\vec{q}) = \sum_n \exp(i\vec{q} \cdot \vec{R}_n) S_n^\pm(E). \quad (\text{A.46})$$

Multiplicando a equação (A.45) por $\sum_n \exp(i\vec{q} \cdot \vec{R}_n)$, temos

$$\begin{aligned}
\omega \sum_n \exp(i\vec{q} \cdot \vec{R}_n) S_n^+(E) = \\
2S \sum_m \sum_n J_{nm} \left\{ \exp(i\vec{q} \cdot \vec{R}_n) S_n^+(E) - \exp(i\vec{q} \cdot \vec{R}_n) S_m^+(E) \right\} \\
+ K_2 S \sum_n \left\{ \exp(i\vec{q} \cdot \vec{R}_n) S_n^+(E) - \exp(i\vec{q} \cdot \vec{R}_n) S_n^-(E) \right\} \\
- K_6^6 S^5 \sum_n \left\{ 30 [\exp(i\vec{q} \cdot \vec{R}_n) S_n^+(E) - \exp(i\vec{q} \cdot \vec{R}_n) S_n^-(E)] \right. \\
\left. + 12 \exp(i\vec{q} \cdot \vec{R}_n) S_n^+(E) \right\}. \quad (\text{A.47})
\end{aligned}$$

Assim, como definimos em (A.46), aplicando em (A.47)

$$\begin{aligned} \hbar\omega S_n^+(\vec{q}) = & 2\hbar S \sum_m J_{nm} \left\{ S_n^+(\vec{q}) - \sum_n \exp(i\vec{q} \cdot \vec{R}_n) S_m^+(E) \right\} \\ & + \hbar K_2 S [S_n^+(\vec{q}) - S_n^-(\vec{q})] - \hbar K_6^6 [30S^5 S_n^+(\vec{q}) + 30S^5 S_n^-(\vec{q}) + 12S^5 S_n^+(\vec{q})]. \end{aligned} \quad (\text{A.48})$$

Na equação (A.48) temos o termo $\sum_n \exp(i\vec{q} \cdot \vec{R}_n) S_m^+(E)$. Multiplicando-o por $(e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}_n} e^{-i\vec{q} \cdot \vec{R}_n})$, resulta em

$$\sum_n e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}_n} S_m^+(E) [e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}_m} e^{-i\vec{q} \cdot \vec{R}_m}] = S_m^+(\vec{q}) e^{i\vec{q} \cdot (\vec{R}_n - \vec{R}_m)}, \quad (\text{A.49})$$

onde $S_m^+(\vec{q}) = \sum_m e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}_m} S_m^+(E)$.

A transformada de Fourier da integral de troca de $J(\vec{q})$ para $J(\vec{R}_{nm})$ é definida como:

$$J(\vec{q}) = \sum_m J_{nm} \exp[i\vec{q} \cdot (\vec{R}_n - \vec{R}_m)] \quad (\text{A.50})$$

$$J(0) = \sum_m J_{nm} \quad (\text{A.51})$$

Portanto,

$$\begin{aligned} \hbar\omega S_n^+(\vec{q}) = & 2\hbar S [J(0)S_n^+(\vec{q}) - J(\vec{q})S_m^+(\vec{q})] + \hbar K_2 S [S_n^+(\vec{q}) - S_n^-(\vec{q})] \\ & - \hbar K_6^6 S^5 [42S_n^+(\vec{q}) + 30S_n^-(\vec{q})] \end{aligned} \quad (\text{A.52})$$

A equação de movimento para o operador de spin S_n^- equação (A.6) em qualquer sítio l, é dada por

$$i\hbar \frac{dS_l^-}{dt} = [S_l^-, H] \quad (\text{A.53})$$

Resolvendo o comutador na equação de movimento, temos

$$\begin{aligned}
[S_l^-, H] = & - \sum_{n,m} J_{n,m} [S_l^-, (S_n^x S_m^x + S_n^+ S_m^-)] + K_2 \sum_n [S_l^-, (S_n^z)^2] \\
& + 2K_6^6 \sum_n \{[S_l^-, (S_n^x)^6] - 15[S_l^-, (S_n^x)^4 (S_n^y)^2]\} \quad (\text{A.54})
\end{aligned}$$

Usando a mesma notação,

$$\begin{aligned}
H_1 &= - \sum_{n,m} J_{n,m} [S_n^x S_m^x + S_n^+ S_m^-] \\
H_2 &= K_2 \sum_n (S_n^z)^2 \\
H_3 &= 2K_6^6 \sum_n [(S_n^x)^6 - 15(S_n^x)^4 (S_n^y)^2].
\end{aligned} \quad (\text{A.55})$$

Assim, ficamos com:

$$[S_l^-, H] = [S_l^-, H_1] + [S_l^-, H_2] + [S_l^-, H_3] \quad (\text{A.56})$$

Da mesma maneira, para facilitar os cálculos iremos resolver cada comutador separadamente. O primeiro termo a ser resolvido é:

$$[S_l^-, H_1] = - \sum_{n,m} J_{n,m} \{[S_l^-, S_n^x S_m^x] + [S_l^-, S_n^+ S_m^-]\}. \quad (\text{A.57})$$

Usando a equação (A.12), ficamos com

$$[S_l^-, H_1] = - \sum_{n,m} J_{n,m} \{[S_l^-, S_n^x] S_m^x + S_n^x [S_l^-, S_m^x] + [S_l^-, S_n^+] S_m^- + S_n^+ [S_l^-, S_m^-]\}. \quad (\text{A.58})$$

Substituindo os operadores de spin S_n^+ e S_n^- e sabendo que $S_n^+ [S_l^-, S_m^-] = 0$ temos

$$[S_l^-, H_1] = - \sum_{n,m} J_{n,m} \{[S_l^y - iS_l^z, S_n^x] S_m^x + S_n^x [S_l^y - iS_l^z, S_m^x] + [S_l^-, S_n^+] S_m^-\}. \quad (\text{A.59})$$

$$[S_l^-, H_1] = - \sum_{n,m} J_{n,m} \{ [S_l^y, S_n^x] S_m^x - i[S_l^z, S_n^x] S_m^x + S_n^x [S_l^y, S_m^x] - iS_n^x [S_l^z, S_m^x] \\ + [S_l^-, S_n^+] S_m^- \}. \quad (\text{A.60})$$

Sabendo que $[S_l^y, S_n^x] = -i\hbar S_l^z \delta_{ln}$ e $[S_l^z, S_n^x] = i\hbar S_l^y \delta_{ln}$, podemos reescrever a equação (A.60) como

$$[S_l^-, H_1] = - \sum_{n,m} J_{n,m} \{ (-i\hbar S_l^z S_m^x) \delta_{ln} + (\hbar S_l^y S_m^x) \delta_{ln} - (i\hbar S_n^x S_l^z) \delta_{lm} \\ + (i\hbar S_n^x S_l^y) \delta_{lm} - 2(\hbar S_l^x S_m^-) \delta_{ln} \} \quad (\text{A.61})$$

$$[S_l^-, H_1] = -\hbar \sum_{n,m} J_{n,m} \{ S_l^- S_m^x \delta_{ln} + S_n^x S_l^- \delta_{lm} - 2S_l^x S_m^- \delta_{lm} \}. \quad (\text{A.62})$$

Assim, para $n = m$ temos,

$$[S_l^-, H_1] = -\hbar \sum_m J_{n,m} \{ S_l^- S_m^x + S_m^x S_l^- - 2S_l^x S_m^- \} \delta_{lm}. \quad (\text{A.63})$$

O segundo comutador que vamos resolver é,

$$[S_l^-, H_2] = K_2 \sum_n [S_l^-, (S_n^z)^2] \quad (\text{A.64})$$

$$[S_l^-, H_2] = K_2 \sum_n [S_l^-, S_n^z] \frac{d}{dS_n^z} (S_n^z)^2$$

$$[S_l^-, H_2] = 2K_2 \sum_n [S_l^y - iS_l^z, S_n^z] S_n^z$$

$$[S_l^-, H_2] = 2K_2 \sum_n \{ [S_l^y, S_n^z] - i[S_l^z, S_n^z] \} S_n^z$$

$$[S_l^-, H_2] = 2K_2 \sum_n (i\hbar S_l^x S_n^z) \delta_{ln} \quad (\text{A.65})$$

Usando a equação (A.29) podemos reescrever nossa expressão e obter finalmente nosso resultado,

$$[S_l^-, H_2] = \hbar K_2 \sum_n S_l^x (S_l^+ - S_l^-) \delta_{ln}. \quad (\text{A.66})$$

Por fim, o terceiro comutador que vamos calcular é

$$[S_l^-, H_3] = 2K_6 \sum_n \{ [S_l^-, (S_n^x)^6] - 15[S_l^-, (S_n^x)^4 (S_n^y)^2] \} \quad (\text{A.67})$$

$$[S_l^-, H_3] = 2K_6 \sum_n \left\{ [S_l^-, S_n^x] \frac{d}{dS_n^x} (S_n^x)^6 - 15(S_n^x)^4 [S_l^-, S_n^y] \frac{d}{dS_n^y} (S_n^y)^2 \right. \\ \left. - 15[S_l^-, S_n^x] \frac{d}{dS_n^x} (S_n^x)^4 (S_n^y)^2 \right\}. \quad (\text{A.68})$$

$$[S_l^-, H_3] = 2K_6 \sum_n \left\{ 6[S_l^-, S_n^x] (S_n^x)^5 - 15[4[S_l^-, S_n^x] (S_n^x)^3 (S_n^y)^2] \right. \\ \left. - 15[2(S_n^x)^4 [S_l^-, S_n^y] S_n^y] \right\}. \quad (\text{A.69})$$

Resolvendo os comutadores separadamente,

$$\begin{aligned} [S_l^-, S_n^x] &= [S_l^y - iS_l^z, S_n^x] \\ &= [S_l^y, S_n^x] - i[S_l^z, S_n^x] \\ &= -i\hbar S_l^z \delta_{ln} + \hbar S_l^y \delta_{ln} \\ &= \hbar S_l^- \delta_{ln}. \end{aligned} \quad (\text{A.70})$$

$$\begin{aligned}
[S_l^-, S_n^y] &= [S_l^y - iS_l^z, S_n^y] \\
&= [S_l^y, S_n^y] - i[S_l^z, S_n^y] \\
&= -i(-i\hbar S_n^x)\delta_{ln} \\
&= -\hbar S_n^x \delta_{ln}.
\end{aligned} \tag{A.71}$$

Substituindo as equações (A.70) e (A.71) em (A.69), temos

$$\begin{aligned}
[S_l^-, H_3] &= 2K_6^6 \sum_n \left\{ 6\hbar S_l^-(S_n^x)^5 \delta_{ln} - 60\hbar S_l^-(S_n^x)^3 (S_n^y)^2 \delta_{ln} \right. \\
&\quad \left. + 30\hbar (S_n^x)^4 S_l^x S_n^y \delta_{ln} \right\}. \tag{A.72}
\end{aligned}$$

$$[S_l^-, H_3] = 4\hbar K_6^6 \sum_n \left\{ 3S_l^-(S_n^x)^5 - 30S_l^-(S_n^x)^3 (S_n^y)^2 + 15(S_n^x)^4 S_l^x S_n^y \right\} \delta_{ln}. \tag{A.73}$$

Assim, substituindo as equações (A.63), (A.66) e (A.73), na equação de movimento para o operador de spin S_l^- equação (A.56), ficamos com

$$\begin{aligned}
i\hbar \frac{dS_l^-}{dt} &= -\hbar \sum_m J_{nm} \left\{ S_l^- S_m^x + S_m^x S_l^- - 2S_l^x S_m^- \right\} \delta_{lm} + \hbar K_2 \sum_n S_l^x (S_n^+ - S_n^-) \delta_{ln} \\
&\quad + 4\hbar K_6^6 \sum_n \left\{ 3S_l^-(S_n^x)^5 - 30S_l^-(S_n^x)^3 (S_n^y)^2 + 15(S_n^x)^4 S_l^x S_n^y \right\} \delta_{ln} \tag{A.74}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
i\hbar \frac{dS_l^-}{dt} &= -2\hbar \sum_n J_{nm} \left\{ S_l^- S_n^x - S_l^x S_n^- \right\} \delta_{ln} + \hbar K_2 \sum_n S_l^x (S_n^+ - S_n^-) \delta_{ln} \\
&\quad + 4\hbar K_6^6 \sum_n \left\{ 3S_l^-(S_n^x)^5 - 30S_l^-(S_n^x)^3 (S_n^y)^2 + 15(S_n^x)^4 S_l^x S_n^y \right\} \delta_{ln}. \tag{A.75}
\end{aligned}$$

Fazendo $\langle S_x \rangle = S$ e $\delta \rightarrow l = n$,

$$\begin{aligned}
i\hbar \frac{dS_n^-}{dt} &= -2\hbar S \sum_m J_{nm} (S_n^- - S_m^-) + \hbar K_2 S \sum_n (S_n^+ - S_n^-) \\
&\quad + 4\hbar K_6^6 \sum_n \left\{ 3S_n^- S^5 - 30S_n^- S^3 (S_n^y)^2 + 15S^5 S_n^y \right\}. \tag{A.76}
\end{aligned}$$

Usando a equação (A.41) para S_n^y e desprezando o termo $-30S_n^- S^3(S_n^y)^2$, ficamos com

$$i\hbar \frac{dS_n^-}{dt} = 2\hbar S \sum_m J_{nm} (S_n^- - S_m^-) + \hbar K_2 S \sum_n (S_n^+ - S_n^-) + 2\hbar K_6^6 S^5 \sum_n (15S_n^+ + 21S_n^-). \quad (\text{A.77})$$

Usando a definição da transformada de Fourier expressa na equação (A.43), podemos reescrever nossa equação em termos da energia do sistema,

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d}{dt} \int_{-\infty}^{\infty} S_n^-(E) \exp(-i\frac{E}{\hbar}t) dE = \\ -2\hbar S \sum_m J_{nm} \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} S_n^-(E) \exp(-i\frac{E}{\hbar}t) dE - \int_{-\infty}^{\infty} S_m^-(E) \exp(-i\frac{E}{\hbar}t) dE \right\} \\ + \hbar K_2 S \sum_n \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} S_n^+(E) \exp(-i\frac{E}{\hbar}t) dE - \int_{-\infty}^{\infty} S_n^-(E) \exp(-i\frac{E}{\hbar}t) dE \right\} \\ + 2\hbar K_6^6 S^5 \sum_n \left\{ 15 \int_{-\infty}^{\infty} S_n^+(E) \exp(-i\frac{E}{\hbar}t) dE + 21 \int_{-\infty}^{\infty} S_n^-(E) \exp(-i\frac{E}{\hbar}t) dE \right\} \quad (\text{A.78}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \hbar\omega S_n^-(E) = -2\hbar S \sum_m J_{nm} \left\{ S_n^-(E) - S_m^-(E) \right\} + \hbar K_2 S \sum_n \left\{ S_n^+(E) - S_n^-(E) \right\} \\ + 2\hbar K_6^6 S^5 \sum_n \left\{ 15S_n^+(E) + 21S_n^-(E) \right\}. \quad (\text{A.79}) \end{aligned}$$

Multiplicando a equação por $\sum_n \exp(i\vec{q} \cdot \vec{R}_n)$ e usando a equação (A.46) para escrever nossa equação em termos do vetor de onda $\vec{q}$, ficamos com

$$\begin{aligned} \hbar\omega S_n^-(\vec{q}) = -2\hbar S \sum_m J_{nm} \left\{ S_n^-(\vec{q}) - \sum_n \exp(i\vec{q} \cdot \vec{R}_n) S_m^-(E) \right\} \\ + \hbar K_2 S \left\{ S_n^+(\vec{q}) - S_n^-(\vec{q}) \right\} + 2\hbar K_6^6 S^5 \left\{ 15S_n^+(\vec{q}) + 21S_n^-(\vec{q}) \right\}. \quad (\text{A.80}) \end{aligned}$$

Na equação (A.80) temos o termo $\sum_n \exp(i\vec{q} \cdot \vec{R}_n) S_m^-(E)$. Multiplicando-o por $(e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}_n} e^{-i\vec{q} \cdot \vec{R}_n})$, resulta em

$$\sum_n \exp(i\vec{q} \cdot \vec{R}_n) S_m^-(E) [\exp(i\vec{q} \cdot \vec{R}_m) \exp(-i\vec{q} \cdot \vec{R}_m)] = S_m^-(\vec{q}) \exp[i\vec{q} \cdot (\vec{R}_n - \vec{R}_m)], \quad (\text{A.81})$$

onde $S_m^-(\vec{q}) = \sum_m \exp(i\vec{q} \cdot \vec{R}_m) S_m^-(E)$.

A transformada de Fourier da integral de troca de $J(\vec{q})$ para $J(\vec{R}_{nm})$ é definida como:

$$J(\vec{q}) = \sum_m J_{nm} \exp[\vec{q} \cdot (\vec{R}_n - \vec{R}_m)] \quad (\text{A.82})$$

$$J(0) = \sum_m J_{nm} \quad (\text{A.83})$$

Portanto,

$$\begin{aligned} \hbar\omega S_n^-(\vec{q}) = & -2\hbar S[J(0)S_n^-(\vec{q}) - J(\vec{q})S_m^-(\vec{q})] + \hbar K_2 S[S_n^+(\vec{q}) - S_n^-(\vec{q})] \\ & + \hbar K_6^6 S^5[30S_n^+(\vec{q}) + 42S_n^-(\vec{q})] \quad (\text{A.84}) \end{aligned}$$

Podemos escrever o nosso sistema de equações em forma de matriz. Assim, usando a equações (A.52) e (A.84) ficamos com

$$\begin{bmatrix} \hbar\omega - 2\hbar S\Gamma - \hbar K_2 S + 42\hbar K_6^6 S^5 & \hbar K_2 S + 30\hbar K_6^6 S^5 \\ -\hbar K_2 S - 30\hbar K_6^6 S^5 & \hbar\omega + 2\hbar S\Gamma + \hbar K_2 S - 42\hbar K_6^6 S^5 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} S_n^+ \\ S_n^- \end{bmatrix} = \mathbf{0}.$$

onde $\Gamma = [J(0) - J(\vec{q})]$.

Temos um conjunto de duas equações homogêneas lineares. A condição para a solução não-trivial é dada por

$$\det \begin{vmatrix} \hbar\omega - 2\hbar S\Gamma - \hbar K_2 S + 42\hbar K_6^6 S^5 & \hbar K_2 S + 30\hbar K_6^6 S^5 \\ -\hbar K_2 S - 30\hbar K_6^6 S^5 & \hbar\omega + 2\hbar S\Gamma + \hbar K_2 S - 42\hbar K_6^6 S^5 \end{vmatrix} = 0.$$

A relação de dispersão das ondas de spin na fase Ferromagnética é:

$$\hbar\omega = 2S\sqrt{[J(0) - J(\vec{q}) - 36K_6^6 S^4][J(0) - J(\vec{q}) + K_2 - 6K_6^6 S^4]}. \quad (\text{A.85})$$

A.2 Ondas de Spin na Fase Helimagnética

O Hamiltoniano do sistema, para uma estrutura helicoidal com vetor de onda $\vec{Q}$ é dado por:

$$H = - \sum_{\substack{n,m \\ n \neq m}} J(\vec{R}_n - \vec{R}_m) \vec{S}_n \cdot \vec{S}_m + K_2 \sum_n (S_n^z)^2 \quad (\text{A.86})$$

onde K_2 é uma constante positiva.

Fazendo uma transformação nos eixos coordenados, temos:

$$S_n^x = S_n^{x'} \cos \phi - S_n^{y'} \sin \phi \quad (\text{A.87})$$

$$S_n^y = S_n^{x'} \sin \phi + S_n^{y'} \cos \phi \quad (\text{A.88})$$

$$S_n^z = S_n^{z'} \quad (\text{A.89})$$

onde $\phi = \vec{Q} \cdot \vec{R}_{nm}$ é o ângulo entre os planos adjacentes. Assim, o hamiltoniano pode ser reescrito em termos das novas coordenadas,

$$H = - \sum_{\substack{n,m \\ n \neq m}} J(\vec{R}_{nm}) \left\{ (S_n^x S_m^x + S_n^y S_m^y) \cos \vec{Q} \cdot \vec{R}_{nm} + (S_n^x S_m^y - S_n^y S_m^x) \sin \vec{Q} \cdot \vec{R}_{nm} + S_n^z S_m^z \right\} + K_2 \sum_n (S_n^z)^2 \quad (\text{A.90})$$

Uma vez que a soma em m e n é independente, os operadores de spin comutam. Dessa forma onde temos,

$$(S_n^x S_m^y - S_n^y S_m^x) \sin \vec{Q} \cdot \vec{R}_{nm} = (S_n^x S_m^y - S_n^y S_m^x) \sin \vec{Q} \cdot \vec{R}_{nm} = 0 \quad (\text{A.91})$$

Portanto,

$$H = - \sum_{\substack{n,m \\ n \neq m}} J(\vec{R}_{nm}) \left\{ (S_n^x S_m^x + S_n^y S_m^y) \cos \vec{Q} \cdot \vec{R}_{nm} + S_n^z S_m^z \right\} + K_2 \sum_n (S_n^z)^2 \quad (\text{A.92})$$

Vamos definir os operadores de spin, com a componente de quantização ao longo do eixo x :

$$S_{n,m}^+ = S_{n,m}^y + iS_{n,m}^z \quad (\text{A.93})$$

$$S_{n,m}^- = S_{n,m}^y - iS_{n,m}^z \quad (\text{A.94})$$

Podemos reescrever o produto das componentes dos operadores de spin na hamiltoniana como:

$$S_n^y S_m^y = \frac{1}{4}(S_n^+ S_m^+ + S_n^- S_m^- + 2S_n^+ S_m^-) \quad (\text{A.95})$$

e

$$S_n^z S_m^z = -\frac{1}{4}(S_n^+ S_m^+ + S_n^- S_m^- - 2S_n^+ S_m^-) \quad (\text{A.96})$$

Assim, a hamiltoniana do sistema é expressa em termos dos operadores S^+ , S^- e da componente de quantização S_n^x ,

$$H = - \sum_{\substack{n,m \\ n \neq m}} J(\vec{R}_{nm}) \left\{ [S_n^x S_m^x + \frac{1}{4}(S_n^+ S_m^+ + S_n^- S_m^- + 2S_n^+ S_m^-)] \cos \vec{Q} \cdot \vec{R}_{nm} - \frac{1}{4}(S_n^+ S_m^+ + S_n^- S_m^- - 2S_n^+ S_m^-) \right\} + K_2 \sum_n (S_n^z)^2. \quad (\text{A.97})$$

Para determinar o espectro das ondas de spin, vamos usar a equação de movimento, na representação de Heisenberg dada por:

$$i\hbar \frac{dS_l^\pm}{dt} = [S_l^\pm, H] \quad (\text{A.98})$$

Vamos resolver a equação de movimento para ambos operadores spin. A relação de comutação entre os operadores $[S_l^+, H]$ implica em:

$$\begin{aligned}
[S_l^+, S_n^x S_m^x] &= [S_l^+, S_n^x] S_m^x + S_n^x [S_l^+, S_m^x] \\
&= [S_l^y + iS_l^z, S_n^x] S_m^x + S_n^x [S_l^y + iS_l^z, S_m^x] \\
&= [S_l^y, S_n^x] S_m^x + i[S_l^z, S_n^x] S_m^x + S_n^x [S_l^y, S_m^x] + iS_n^x [S_l^z, S_m^x] \\
&= -i\hbar S_l^z S_m^x \delta_{ln} - \hbar S_l^y S_m^x \delta_{ln} - i\hbar S_n^x S_l^z \delta_{lm} - \hbar S_n^x S_l^y \delta_{lm} \\
&= -\hbar(S_l^+ S_m^x \delta_{ln} + S_n^x S_l^+ \delta_{lm})
\end{aligned} \tag{A.99}$$

$$[S_l^+, S_n^+ S_m^+] = 0 \tag{A.100}$$

$$\begin{aligned}
[S_l^+, S_n^- S_m^-] &= [S_l^+, S_n^-] S_m^- + S_n^- [S_l^+, S_m^-] \\
&= 2\hbar S_l^x S_m^- \delta_{ln} + 2\hbar S_n^- S_l^x \delta_{lm} \\
&= 2\hbar(S_l^x S_m^- \delta_{ln} + S_n^- S_l^x \delta_{lm})
\end{aligned} \tag{A.101}$$

$$\begin{aligned}
[S_l^+, S_n^+ S_m^-] &= [S_l^+, S_n^+] S_m^- + S_n^+ [S_l^+, S_m^-] \\
&= 2\hbar S_n^+ S_l^x \delta_{lm}
\end{aligned} \tag{A.102}$$

$$\begin{aligned}
[S_l^+, (S_n^z)^2] &= [S_l^+, S_n^z] \frac{d(S_n^z)^2}{dS_n^z} \\
&= 2[S_l^y + iS_l^z, S_n^z] S_n^z \\
&= 2[S_l^y, S_n^z] S_n^z + 2i[S_l^z, S_n^z] S_n^z \\
&= 2i\hbar S_l^x S_n^z \delta_{ln} \\
&= \hbar S_l^x (S_n^+ - S_n^-) \delta_{ln}
\end{aligned} \tag{A.103}$$

Assim, a equação de movimento para o operador de spin S_l^+ é dada por

$$\begin{aligned}
i\hbar \frac{dS_l^+}{dt} = & - \sum_{\substack{n,m \\ n \neq m}} J(\vec{R}_{nm}) \left\{ -\hbar(S_l^+ S_m^x \delta_{ln} + S_n^x S_l^+ \delta_{lm}) + \frac{1}{4} [2\hbar(S_l^x S_m^- \delta_{ln} + S_n^- S_l^x \delta_{lm}) \right. \\
& + 4\hbar S_n^+ S_l^x \delta_{lm}] \cos \phi - \frac{1}{4} [2\hbar(S_l^x S_m^- \delta_{ln} + S_n^- S_l^x \delta_{lm}) - 4\hbar S_n^+ S_l^x \delta_{lm}] \left. \right\} \\
& + K_2 \hbar \sum_n S_l^x (S_n^+ - S_n^-) \delta_{ln} \quad (\text{A.104})
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
i\hbar \frac{dS_l^+}{dt} = & -\hbar \sum_{\substack{n,m \\ n \neq m}} J(\vec{R}_{nm}) \left\{ [-S_l^+ S_m^x \delta_{ln} - S_n^x S_l^+ \delta_{lm} + \frac{1}{2} S_l^x S_m^- \delta_{ln} + \frac{1}{2} S_n^- S_l^x \delta_{lm} \right. \\
& + S_n^+ S_l^x \delta_{lm}] \cos \phi - \frac{1}{2} S_l^x S_m^- \delta_{ln} - \frac{1}{2} S_n^- S_l^x \delta_{lm} + S_n^+ S_l^x \delta_{lm} \left. \right\} \\
& + K_2 \hbar \sum_n S_l^x (S_n^+ - S_n^-) \delta_{ln} \quad (\text{A.105})
\end{aligned}$$

Nos termos onde temos δ_{lm} , podemos trocar m por n , pois estes são independentes. Assim, equação de movimento pode ser reescrita como:

$$\begin{aligned}
i\hbar \frac{dS_l^+}{dt} = & -\hbar \sum_{\substack{n,m \\ n \neq m}} J(\vec{R}_{nm}) \left\{ [-S_l^+ S_m^x \delta_{ln} - S_n^x S_l^+ \delta_{ln} + \frac{1}{2} S_l^x S_m^- \delta_{ln} + \frac{1}{2} S_n^- S_l^x \delta_{ln} \right. \\
& + S_n^+ S_l^x \delta_{ln}] \cos \phi - \frac{1}{2} S_l^x S_m^- \delta_{ln} - \frac{1}{2} S_n^- S_l^x \delta_{ln} + S_n^+ S_l^x \delta_{ln} \left. \right\} \\
& + K_2 \hbar \sum_n S_l^x (S_n^+ - S_n^-) \delta_{ln}. \quad (\text{A.106})
\end{aligned}$$

Fazendo a consideração de $\delta \rightarrow l = n$. E, usando a aproximação RPA podemos escrever $\langle S_x \rangle = S$. Dessa forma temos

$$\begin{aligned}
i\hbar \frac{dS_n^+}{dt} = & -\hbar S \sum_m J(\vec{R}_{nm}) \left\{ [-S_n^+ - S_n^+ + \frac{1}{2} S_m^- + \frac{1}{2} S_m^- + S_m^+] \cos \phi \right. \\
& \left. - \frac{1}{2} S_m^- - \frac{1}{2} S_m^- + S_m^+ \right\} + K_2 \hbar S S_n^+ - K_2 \hbar S S_n^-. \quad (\text{A.107})
\end{aligned}$$

$$i\hbar \frac{dS_n^+}{dt} = -\hbar S \sum_m J(\vec{R}_{nm}) \left\{ [-2S_n^+ + S_m^- + S_m^+] \cos \phi - S_m^- + S_m^+ \right\} \\ + K_2 \hbar S S_n^+ - K_2 \hbar S S_n^-. \quad (\text{A.108})$$

Vamos definir a transformada de Fourier do operador de spin S_n^+ :

$$S_n^+(t) = \int_{-\infty}^{\infty} S_n^+(E) \exp(-iEt/\hbar) dE. \quad (\text{A.109})$$

Assim, podemos reescrever a equação de movimento, passando de uma representação no domínio do tempo $S(t)$ para uma relação no domínio da energia $S(E)$.

$$i\hbar \frac{d}{dt} \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} S_n^+(E) \exp(-iEt/\hbar) dE \right\} = \\ -\hbar S \sum_m J(\vec{R}_{nm}) \left\{ \left[-2 \int_{-\infty}^{\infty} S_n^+(E) \exp(-iEt/\hbar) dE \right. \right. \\ + \int_{-\infty}^{\infty} S_m^-(E) \exp(-iEt/\hbar) dE + \int_{-\infty}^{\infty} S_m^+(E) \exp(-iEt/\hbar) dE \left. \right] \cos \phi \\ - \int_{-\infty}^{\infty} S_m^-(E) \exp(-iEt/\hbar) dE + \int_{-\infty}^{\infty} S_m^+(E) \exp(-iEt/\hbar) dE \left. \right\} \\ + K_2 \hbar S \int_{-\infty}^{\infty} S_n^+(E) \exp(-iEt/\hbar) dE - K_2 \hbar S \int_{-\infty}^{\infty} S_n^-(E) \exp(-iEt/\hbar) dE \quad (\text{A.110})$$

Portanto,

$$\hbar \omega S_n^+(E) = -\hbar S \sum_m J(\vec{R}_{nm}) \left\{ [-2S_n^+(E) + S_m^-(E) + S_m^+(E)] \cos \phi \right. \\ \left. - S_m^-(E) + S_m^+(E) \right\} + K_2 \hbar S S_n^+(E) - K_2 \hbar S S_n^-(E). \quad (\text{A.111})$$

Estamos interessados em uma relação entre, energia ou frequência, e vetor de onda. Dessa forma, vamos transformar a expressão equação (A.111), do domínio da energia $S(E)$ em uma relação no domínio do vetor de onda $S(\vec{q})$. Para isso vamos definir a transformada de Fourier,

$$S_n^+(\vec{q}) = \sum_n \exp(i\vec{q} \cdot \vec{R}_n) S_n^+(E). \quad (\text{A.112})$$

Vamos multiplicar a equação (A.111) por: $\sum_n \exp(i\vec{q} \cdot \vec{R}_n)$.

$$\begin{aligned} \hbar\omega \sum_n \exp(i\vec{q} \cdot \vec{R}_n) S_n^+(E) = & -\hbar S \left\{ -2 \sum_{n,m} J(\vec{R}_{nm}) \exp(i\vec{q} \cdot \vec{R}_n) S_n^+(E) \cos \phi \right. \\ & + \sum_{n,m} J(\vec{R}_{nm}) \exp(i\vec{q} \cdot \vec{R}_n) S_m^-(E) \cos \phi + \sum_{n,m} J(\vec{R}_{nm}) \exp(i\vec{q} \cdot \vec{R}_n) S_m^+(E) \cos \phi \\ & \left. - \sum_{n,m} J(\vec{R}_{nm}) \exp(i\vec{q} \cdot \vec{R}_n) S_m^-(E) + \sum_{n,m} J(\vec{R}_{nm}) \exp(i\vec{q} \cdot \vec{R}_n) S_m^+(E) \right\} \\ & + K_2 \hbar S \sum_n \exp(i\vec{q} \cdot \vec{R}_n) S_n^+(E) - K_2 \hbar S \sum_n \exp(i\vec{q} \cdot \vec{R}_n) S_n^-(E). \quad (\text{A.113}) \end{aligned}$$

Precisamos também definir a transformada de Fourier da integral de troca.

$$J(\vec{Q}) = \sum_m J_{nm} \exp(i\vec{Q} \cdot \vec{R}_{nm}) \quad (\text{A.114})$$

$$J(\vec{q}) = \sum_m J_{nm} \exp(i\vec{q} \cdot \vec{R}_{nm}) \quad (\text{A.115})$$

$$J(\vec{Q} + \vec{q}) = \sum_m J_{nm} \exp[i(\vec{Q} + \vec{q}) \cdot \vec{R}_{nm}] \quad (\text{A.116})$$

$$J(\vec{Q} - \vec{q}) = \sum_m J_{nm} \exp[i(\vec{Q} - \vec{q}) \cdot \vec{R}_{nm}] \quad (\text{A.117})$$

Usando a relação de Euler: $\cos \phi = [\exp(i\phi) + \exp(-i\phi)]/2$, onde $\phi = \vec{Q} \cdot \vec{R}_{nm}$. Podemos reescrever a equação (A.113),

$$\begin{aligned}
\hbar\omega \sum_n \exp(i\vec{q} \cdot \vec{R}_n) S_n^+(E) = & \\
& - \hbar S \left\{ - \sum_{n,m} J(\vec{R}_{nm}) \exp(i\vec{q} \cdot \vec{R}_n) S_n^+(E) [\exp(i\vec{Q} \cdot \vec{R}_{nm}) + \exp(-i\vec{Q} \cdot \vec{R}_{nm})] \right. \\
& + \frac{1}{2} \sum_{n,m} J(\vec{R}_{nm}) \exp(i\vec{q} \cdot \vec{R}_n) S_m^-(E) [\exp(i\vec{Q} \cdot \vec{R}_{nm}) + \exp(-i\vec{Q} \cdot \vec{R}_{nm})] \\
& + \frac{1}{2} \sum_{n,m} J(\vec{R}_{nm}) \exp(i\vec{q} \cdot \vec{R}_n) S_m^+(E) [\exp(i\vec{Q} \cdot \vec{R}_{nm}) + \exp(-i\vec{Q} \cdot \vec{R}_{nm})] \\
& \left. - \sum_{n,m} J(\vec{R}_{nm}) \exp(i\vec{q} \cdot \vec{R}_n) S_m^-(E) + \sum_{n,m} J(\vec{R}_{nm}) \exp(i\vec{q} \cdot \vec{R}_n) S_m^+(E) \right\} \\
& + K_2 \hbar S \sum_n \exp(i\vec{q} \cdot \vec{R}_n) S_n^+(E) - K_2 \hbar S \sum_n \exp(i\vec{q} \cdot \vec{R}_n) S_n^-(E). \quad (\text{A.118})
\end{aligned}$$

Vamos analisar cada termo separadamente:

■ Primeiro termo:

$$A = - \sum_{n,m} J(\vec{R}_{nm}) \exp(i\vec{q} \cdot \vec{R}_n) S_n^+(E) [\exp(i\vec{Q} \cdot \vec{R}_{nm}) + \exp(-i\vec{Q} \cdot \vec{R}_{nm})] \quad (\text{A.119})$$

$$\begin{aligned}
A = - \sum_{n,m} J(\vec{R}_{nm}) \exp(i\vec{q} \cdot \vec{R}_n) \exp(i\vec{Q} \cdot \vec{R}_{nm}) S_n^+(E) - \sum_{n,m} J(\vec{R}_{nm}) \exp(i\vec{q} \cdot \vec{R}_n) \\
\exp(-i\vec{Q} \cdot \vec{R}_{nm}) S_n^+(E) \quad (\text{A.120})
\end{aligned}$$

$$A = - \sum_n J(\vec{Q}) \exp(i\vec{q} \cdot \vec{R}_n) S_n^+(E) - \sum_n J(-\vec{Q}) \exp(i\vec{q} \cdot \vec{R}_n) S_n^+(E) \quad (\text{A.121})$$

$$A = -J(\vec{Q}) S_n^+(\vec{q}) - J(-\vec{Q}) S_n^+(\vec{q}) \quad (\text{A.122})$$

$$A = -2J(\vec{Q}) S_n^+(\vec{q}) \quad (\text{A.123})$$

■ Segundo termo:

$$B = \frac{1}{2} \sum_{n,m} J(\vec{R}_{nm}) \exp(i\vec{q} \cdot \vec{R}_n) S_m^-(E) [\exp(i\vec{Q} \cdot \vec{R}_{nm}) + \exp(-i\vec{Q} \cdot \vec{R}_{nm})] \quad (\text{A.124})$$

$$B = \frac{1}{2} \sum_{n,m} J(\vec{R}_{nm}) \exp(i\vec{q} \cdot \vec{R}_n) [\exp(i\vec{q} \cdot \vec{R}_m) \exp(-i\vec{q} \cdot \vec{R}_m)] S_m^-(E) \\ [\exp(i\vec{Q} \cdot \vec{R}_{nm}) + \exp(-i\vec{Q} \cdot \vec{R}_{nm})] \quad (\text{A.125})$$

$$B = \frac{1}{2} \sum_{n,m} J(\vec{R}_{nm}) \exp[i\vec{q} \cdot (\vec{R}_n - \vec{R}_m)] [\exp(i\vec{Q} \cdot \vec{R}_{nm}) + \exp(-i\vec{Q} \cdot \vec{R}_{nm})] \\ \exp(i\vec{q} \cdot \vec{R}_m) S_m^-(E) \quad (\text{A.126})$$

$$B = \frac{1}{2} \sum_m \left\{ \sum_n J(\vec{R}_{nm}) \exp[i(\vec{q} + \vec{Q}) \cdot \vec{R}_{n,m}] + \sum_n J\vec{R}_{nm} \exp[i(\vec{q} - \vec{Q}) \cdot \vec{R}_{n,m}] \right\} \\ \exp(i\vec{q} \cdot \vec{R}_m) S_m^-(E) \quad (\text{A.127})$$

$$B = \frac{1}{2} \sum_m \exp(i\vec{q} \cdot \vec{R}_m) S_m^-(E) [J(\vec{q} + \vec{Q}) + J(\vec{q} - \vec{Q})] \quad (\text{A.128})$$

$$B = \frac{1}{2} [J(\vec{q} + \vec{Q}) + J(\vec{q} - \vec{Q})] S_m^-(\vec{q}) \quad (\text{A.129})$$

■ Terceiro termo:

$$C = \frac{1}{2} \sum_{n,m} J(\vec{R}_{nm}) \exp(i\vec{q} \cdot \vec{R}_n) S_m^+(E) [\exp(i\vec{Q} \cdot \vec{R}_{nm}) + \exp(-i\vec{Q} \cdot \vec{R}_{nm})] \quad (\text{A.130})$$

$$C = \frac{1}{2} [J(\vec{q} + \vec{Q}) + J(\vec{q} - \vec{Q})] S_m^+(\vec{q}) \quad (\text{A.131})$$

■ Quarto termo:

$$D = - \sum_{n,m} J(\vec{R}_{nm}) \exp(i\vec{q} \cdot \vec{R}_n) S_m^-(E) \quad (\text{A.132})$$

$$D = - \sum_{n,m} J(\vec{R}_{nm}) \exp(i\vec{q} \cdot \vec{R}_n) [\exp(i\vec{q} \cdot \vec{R}_m) + \exp(-i\vec{q} \cdot \vec{R}_m)] S_m^-(E) \quad (\text{A.133})$$

$$D = - \sum_m \left\{ \sum_n J(\vec{R}_{nm}) \exp[i\vec{q}(\vec{R}_n - \vec{R}_m)] \right\} \exp(i\vec{q} \cdot \vec{R}_m) S_m^-(E) \quad (\text{A.134})$$

$$D = - \sum_m J(\vec{q}) \exp(i\vec{q} \cdot \vec{R}_m) S_m^-(E) \quad (\text{A.135})$$

$$D = -J(\vec{q}) S_m^-(\vec{q}) \quad (\text{A.136})$$

■ Quinto termo:

$$E = \sum_{n,m} J(\vec{R}_{nm}) \exp(i\vec{q} \cdot \vec{R}_n) S_m^+(E) \quad (\text{A.137})$$

$$E = J(\vec{q}) S_m^+(\vec{q}) \quad (\text{A.138})$$

Assim, podemos reescrever a equação de movimento (A.118) da seguinte forma:

$$\begin{aligned} \hbar\omega S_m^+(\vec{q}) = & -\hbar S \left\{ -2J(\vec{Q}) S_n^+(\vec{q}) + \frac{1}{2} [J(\vec{q} + \vec{Q}) + J(\vec{q} - \vec{Q})] S_m^-(\vec{q}) \right. \\ & \left. + \frac{1}{2} [J(\vec{q} + \vec{Q}) + J(\vec{q} - \vec{Q})] S_m^+(\vec{q}) - J(\vec{q}) S_m^-(\vec{q}) + J(\vec{q}) S_m^+(\vec{q}) \right\} \\ & + K_2 \hbar S S_n^+(q) - K_2 \hbar S S_n^-(q) \quad (\text{A.139}) \end{aligned}$$

Agora vamos resolver a equação de movimento para o operador de spin S^- . Partindo da equação de Heisenberg (A.98),

$$i\hbar \frac{dS_l^-}{dt} = [S_l^-, H] \quad (\text{A.140})$$

A relação de comutação entre os operadores $[S_l^-, H]$ implica em:

$$\begin{aligned} [S_l^-, S_n^x S_m^x] &= [S_l^-, S_n^x] S_m^x + S_n^x [S_l^-, S_m^x] \\ &= [S_l^y - iS_l^z, S_n^x] S_m^x + S_n^x [S_l^y - iS_l^z, S_m^x] \\ &= [S_l^y, S_n^x] S_m^x - i[S_l^z, S_n^x] S_m^x + S_n^x [S_l^y, S_m^x] - iS_n^x [S_l^z, S_m^x] \\ &= -i\hbar S_l^z S_m^x \delta_{ln} + \hbar S_l^y S_m^x \delta_{ln} - i\hbar S_n^x S_l^z \delta_{lm} + \hbar S_n^x S_l^y \delta_{lm} \\ &= \hbar(S_l^- S_m^x \delta_{ln} + S_n^x S_l^- \delta_{lm}) \end{aligned} \quad (\text{A.141})$$

$$\begin{aligned} [S_l^-, S_n^+ S_m^+] &= [S_l^-, S_n^+] S_m^+ + S_n^+ [S_l^-, S_m^+] \\ &= -2\hbar S_l^x S_m^+ \delta_{ln} - 2\hbar S_n^+ S_l^x \delta_{lm} \\ &= -2\hbar(S_l^x S_m^+ \delta_{ln} + S_n^+ S_l^x \delta_{lm}) \end{aligned} \quad (\text{A.142})$$

$$[S_l^-, S_n^- S_m^-] = 0 \quad (\text{A.143})$$

$$\begin{aligned} [S_l^-, S_n^+ S_m^-] &= [S_l^-, S_n^+] S_m^- + S_n^+ [S_l^-, S_m^-] \\ &= -2\hbar S_l^x S_m^- \delta_{ln} \end{aligned} \quad (\text{A.144})$$

$$\begin{aligned} [S_l^-, (S_n^z)^2] &= [S_l^-, S_n^z] \frac{d(S_n^z)^2}{dS_n^z} \\ &= 2[S_l^y - iS_l^z, S_n^z] S_n^z \\ &= 2[S_l^y, S_n^z] S_n^z - 2i[S_l^z, S_n^z] S_n^z \\ &= 2i\hbar S_l^x S_n^z \delta_{ln} \\ &= \hbar S_l^x (S_n^+ - S_n^-) \delta_{ln} \end{aligned} \quad (\text{A.145})$$

Portanto, a relação de comutação entre os operadores $[S_l^-, H]$ implica em:

$$\begin{aligned}
[S_l^-, H] = & - \sum_{\substack{n,m \\ n \neq m}} J(\vec{R}_{nm}) \left\{ \hbar(S_l^- S_m^x \delta_{ln} + S_n^x S_l^- \delta_{lm}) \right. \\
& + \frac{1}{4} [-2\hbar(S_l^x S_m^+ \delta_{ln} + S_n^+ S_l^x \delta_{lm}) - 4\hbar S_l^x S_m^- \delta_{ln}] \cos \phi \\
& \left. - \frac{1}{4} [-2\hbar(S_l^x S_m^+ \delta_{ln} + S_n^+ S_l^x \delta_{lm}) + 4\hbar S_l^x S_m^- \delta_{ln}] \right\} \\
& + K_2 \hbar \sum_n S_l^x (S_n^+ - S_n^-) \delta_{ln}
\end{aligned} \tag{A.146}$$

$$\begin{aligned}
[S_l^-, H] = & -\hbar \sum_{\substack{n,m \\ n \neq m}} J(\vec{R}_{nm}) \left\{ [S_l^- S_m^x \delta_{ln} + S_n^x S_l^- \delta_{lm} \right. \\
& - \frac{1}{2} S_l^x S_m^+ \delta_{ln} - \frac{1}{2} S_n^+ S_l^x \delta_{lm} - S_l^x S_m^- \delta_{ln}] \cos \phi \\
& \left. + \frac{1}{2} S_l^x S_m^+ \delta_{ln} + \frac{1}{2} S_n^+ S_l^x \delta_{lm} - S_l^x S_m^- \delta_{ln} \right\} \\
& + K_2 \hbar \sum_n S_l^x (S_n^+ - S_n^-) \delta_{ln}
\end{aligned} \tag{A.147}$$

Nos termos onde temos δ_{lm} , podemos trocar m por n , pois estes são independentes. Assim, equação de movimento pode ser reescrita como:

$$\begin{aligned}
i\hbar \frac{dS_l^-}{dt} = & -\hbar \sum_{\substack{n,m \\ n \neq m}} J(\vec{R}_{nm}) \left\{ [S_l^- S_m^x \delta_{ln} + S_n^x S_l^- \delta_{ln} \right. \\
& - \frac{1}{2} S_l^x S_m^+ \delta_{ln} - \frac{1}{2} S_n^+ S_l^x \delta_{ln} - S_l^x S_m^- \delta_{ln}] \cos \phi \\
& \left. + \frac{1}{2} S_l^x S_m^+ \delta_{ln} + \frac{1}{2} S_n^+ S_l^x \delta_{ln} - S_l^x S_m^- \delta_{ln} \right\} \\
& + K_2 \hbar \sum_n S_l^x (S_n^+ - S_n^-) \delta_{ln}
\end{aligned} \tag{A.148}$$

Fazendo a consideração de $\delta \rightarrow l = n$. E, usando a aproximação RPA podemos escrever $\langle S_x \rangle = S$. Dessa forma temos

$$i\hbar \frac{dS_n^-}{dt} = -\hbar S \sum_m J(\vec{R}_{nm}) \left\{ [S_n^- + S_n^- - \frac{1}{2}S_m^+ - \frac{1}{2}S_m^+ - S_m^-] \cos \phi \right. \\ \left. + \frac{1}{2}S_m^+ + \frac{1}{2}S_m^+ - S_m^- \right\} + K_2 \hbar S S_n^+ - K_2 \hbar S S_n^-. \quad (\text{A.149})$$

$$i\hbar \frac{dS_n^-}{dt} = -\hbar S \sum_m J(\vec{R}_{nm}) \left\{ [2S_n^- - S_m^+ - S_m^-] \cos \phi + S_m^+ - S_m^- \right\} \\ + K_2 \hbar S S_n^+ - K_2 \hbar S S_n^-. \quad (\text{A.150})$$

Usando a definição da transformada de Fourier para o operador de spin S^- :

$$S_n^-(t) = \int_{-\infty}^{\infty} S_n^+(E) \exp(-iEt/\hbar) dE. \quad (\text{A.151})$$

Assim, podemos reescrever a equação de movimento, passando de uma representação no domínio do tempo $S(t)$ para uma relação no domínio da energia $S(E)$.

$$i\hbar \frac{d}{dt} \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} S_n^-(E) \exp(-iEt/\hbar) dE \right\} = \\ -\hbar S \sum_m J(\vec{R}_{nm}) \left\{ \left[2 \int_{-\infty}^{\infty} S_n^-(E) \exp(-iEt/\hbar) dE \right. \right. \\ \left. - \int_{-\infty}^{\infty} S_m^+(E) \exp(-iEt/\hbar) dE - \int_{-\infty}^{\infty} S_m^-(E) \exp(-iEt/\hbar) dE \right] \cos \phi \\ \left. + \int_{-\infty}^{\infty} S_m^+(E) \exp(-iEt/\hbar) dE - \int_{-\infty}^{\infty} S_m^-(E) \exp(-iEt/\hbar) dE \right\} \\ + K_2 \hbar S \int_{-\infty}^{\infty} S_n^+(E) \exp(-iEt/\hbar) dE - K_2 \hbar S \int_{-\infty}^{\infty} S_n^-(E) \exp(-iEt/\hbar) dE \quad (\text{A.152})$$

Portanto,

$$\hbar \omega S_n^-(E) = -\hbar S \sum_m J(\vec{R}_{nm}) \left\{ [2S_n^-(E) - S_m^+(E) - S_m^-(E)] \cos \phi \right. \\ \left. + S_m^+(E) - S_m^-(E) \right\} + K_2 \hbar S S_n^+(E) - K_2 \hbar S S_n^-(E). \quad (\text{A.153})$$

Estamos interessados em uma relação entre frequência e vetor de onda. Dessa forma, vamos transformar a expressão equação (A.153), do domínio da energia $S(E)$, em uma relação no domínio do vetor de onda $S(\vec{q})$. Para isso vamos definir a transformada de Fourier,

$$S_n^-(\vec{q}) = \sum_n \exp(i\vec{q} \cdot \vec{R}_n) S_n^-(E). \quad (\text{A.154})$$

Vamos multiplicar a equação (A.153) por: $\sum_n \exp(i\vec{q} \cdot \vec{R}_n)$.

$$\begin{aligned} \hbar\omega \sum_n \exp(i\vec{q} \cdot \vec{R}_n) S_n^-(E) = & -\hbar S \left\{ 2 \sum_{n,m} J(\vec{R}_{nm}) \exp(i\vec{q} \cdot \vec{R}_n) S_n^-(E) \cos \phi \right. \\ & - \sum_{n,m} J(\vec{R}_{nm}) \exp(i\vec{q} \cdot \vec{R}_n) S_m^+(E) \cos \phi - \sum_{n,m} J(\vec{R}_{nm}) \exp(i\vec{q} \cdot \vec{R}_n) S_m^-(E) \cos \phi \\ & \left. + \sum_{n,m} J(\vec{R}_{nm}) \exp(i\vec{q} \cdot \vec{R}_n) S_m^+(E) - \sum_{n,m} J(\vec{R}_{nm}) \exp(i\vec{q} \cdot \vec{R}_n) S_m^-(E) \right\} \\ & + K_2 \hbar S \sum_n \exp(i\vec{q} \cdot \vec{R}_n) S_n^+(E) - K_2 \hbar S \sum_n \exp(i\vec{q} \cdot \vec{R}_n) S_n^-(E). \quad (\text{A.155}) \end{aligned}$$

Precisamos também definir a transformada de Fourier da integral de troca.

$$J(\vec{Q}) = \sum_m J_{nm} \exp(i\vec{Q} \cdot \vec{R}_{nm}) \quad (\text{A.156})$$

$$J(\vec{q}) = \sum_m J_{nm} \exp(i\vec{q} \cdot \vec{R}_{nm}) \quad (\text{A.157})$$

$$J(\vec{Q} + \vec{q}) = \sum_m J_{nm} \exp[i(\vec{Q} + \vec{q}) \cdot \vec{R}_{nm}] \quad (\text{A.158})$$

$$J(\vec{Q} - \vec{q}) = \sum_m J_{nm} \exp[i(\vec{Q} - \vec{q}) \cdot \vec{R}_{nm}] \quad (\text{A.159})$$

Usando a relação de Euler: $\cos \phi = [\exp(i\phi) + \exp(-i\phi)]/2$, onde $\phi = \vec{Q} \cdot \vec{R}_{nm}$. Podemos reescrever a equação (A.155),

$$\begin{aligned}
\hbar\omega \sum_n \exp(i\vec{q} \cdot \vec{R}_n) S_n^-(E) = & \\
& - \hbar S \left\{ \sum_{n,m} J(\vec{R}_{nm}) \exp(i\vec{q} \cdot \vec{R}_n) S_n^-(E) [\exp(i\vec{Q} \cdot \vec{R}_{nm}) + \exp(-i\vec{Q} \cdot \vec{R}_{nm})] \right. \\
& - \frac{1}{2} \sum_{n,m} J(\vec{R}_{nm}) \exp(i\vec{q} \cdot \vec{R}_n) S_m^+(E) [\exp(i\vec{Q} \cdot \vec{R}_{nm}) + \exp(-i\vec{Q} \cdot \vec{R}_{nm})] \\
& - \frac{1}{2} \sum_{n,m} J(\vec{R}_{nm}) \exp(i\vec{q} \cdot \vec{R}_n) S_m^-(E) [\exp(i\vec{Q} \cdot \vec{R}_{nm}) + \exp(-i\vec{Q} \cdot \vec{R}_{nm})] \\
& \left. + \sum_{n,m} J(\vec{R}_{nm}) \exp(i\vec{q} \cdot \vec{R}_n) S_m^+(E) - \sum_{n,m} J(\vec{R}_{nm}) \exp(i\vec{q} \cdot \vec{R}_n) S_m^-(E) \right\} \\
& + K_2 \hbar S \sum_n \exp(i\vec{q} \cdot \vec{R}_n) S_n^+(E) - K_2 \hbar S \sum_n \exp(i\vec{q} \cdot \vec{R}_n) S_n^-(E). \quad (\text{A.160})
\end{aligned}$$

■ Primeiro termo:

$$A = \sum_{n,m} J(\vec{R}_{nm}) \exp(i\vec{q} \cdot \vec{R}_n) S_n^-(E) [\exp(i\vec{Q} \cdot \vec{R}_{nm}) + \exp(-i\vec{Q} \cdot \vec{R}_{nm})] \quad (\text{A.161})$$

$$\begin{aligned}
A = & \sum_{n,m} J(\vec{R}_{nm}) \exp(i\vec{q} \cdot \vec{R}_n) \exp(i\vec{Q} \cdot \vec{R}_{nm}) S_n^-(E) \\
& + \sum_{n,m} J(\vec{R}_{nm}) \exp(i\vec{q} \cdot \vec{R}_n) \exp(-i\vec{Q} \cdot \vec{R}_{nm}) S_n^-(E) \quad (\text{A.162})
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
A = & \sum_n \sum_m J(\vec{R}_{nm}) \exp(i\vec{Q} \cdot \vec{R}_{nm}) \exp(i\vec{q} \cdot \vec{R}_n) S_n^-(E) \\
& + \sum_n \sum_m J(\vec{R}_{nm}) \exp(-i\vec{Q} \cdot \vec{R}_{nm}) \exp(i\vec{q} \cdot \vec{R}_n) S_n^-(E) \quad (\text{A.163})
\end{aligned}$$

$$A = \sum_n J(\vec{Q}) \exp(i\vec{q} \cdot \vec{R}_n) S_n^-(E) + \sum_n J(-\vec{Q}) \exp(i\vec{q} \cdot \vec{R}_n) S_n^-(E) \quad (\text{A.164})$$

$$A = 2J(\vec{Q}) S_n^-(\vec{q}) \quad (\text{A.165})$$

■ Segundo termo:

$$B = -\frac{1}{2} \sum_{n,m} J(\vec{R}_{nm}) \exp(i\vec{q} \cdot \vec{R}_n) S_m^+(E) [\exp(i\vec{Q} \cdot \vec{R}_{nm}) + \exp(-i\vec{Q} \cdot \vec{R}_{nm})] \quad (\text{A.166})$$

$$B = -\frac{1}{2} \sum_{n,m} J(\vec{R}_{nm}) \exp(i\vec{q} \cdot \vec{R}_n) [\exp(i\vec{q} \cdot \vec{R}_m) \exp(-i\vec{q} \cdot \vec{R}_m)] S_m^+(E) \\ [\exp(i\vec{Q} \cdot \vec{R}_{nm}) + \exp(-i\vec{Q} \cdot \vec{R}_{nm})] \quad (\text{A.167})$$

$$B = -\frac{1}{2} \sum_{n,m} J(\vec{R}_{nm}) \exp[i\vec{q} \cdot (\vec{R}_n - \vec{R}_m)] [\exp(i\vec{Q} \cdot \vec{R}_{nm}) + \exp(-i\vec{Q} \cdot \vec{R}_{nm})] \\ \exp(i\vec{q} \cdot \vec{R}_m) S_m^+(E) \quad (\text{A.168})$$

$$B = -\frac{1}{2} \sum_m \left\{ \sum_n J(\vec{R}_{nm}) \exp[i(\vec{q} + \vec{Q}) \cdot \vec{R}_{n,m}] + \sum_n J\vec{R}_{nm} \exp[i(\vec{q} - \vec{Q}) \cdot \vec{R}_{n,m}] \right\} \\ \exp(i\vec{q} \cdot \vec{R}_m) S_m^+(E) \quad (\text{A.169})$$

$$B = -\frac{1}{2} \sum_m \exp(i\vec{q} \cdot \vec{R}_m) S_m^+(E) [J(\vec{q} + \vec{Q}) + J(\vec{q} - \vec{Q})] \quad (\text{A.170})$$

$$B = -\frac{1}{2} [J(\vec{q} + \vec{Q}) + J(\vec{q} - \vec{Q})] S_m^+(q) \quad (\text{A.171})$$

■ Terceiro termo:

$$C = -\frac{1}{2} \sum_{n,m} J(\vec{R}_{nm}) \exp(i\vec{q} \cdot \vec{R}_n) S_m^-(E) [\exp(i\vec{Q} \cdot \vec{R}_{nm}) + \exp(-i\vec{Q} \cdot \vec{R}_{nm})] \quad (\text{A.172})$$

$$C = -\frac{1}{2} [J(\vec{q} + \vec{Q}) + J(\vec{q} - \vec{Q})] S_m^-(\vec{q}) \quad (\text{A.173})$$

■ Quarto termo:

$$D = \sum_{n,m} J(\vec{R}_{nm}) \exp(i\vec{q} \cdot \vec{R}_n) S_m^+(E) \quad (\text{A.174})$$

$$D = J(\vec{q}) S_m^+(\vec{q}) \quad (\text{A.175})$$

■ Quinto termo:

$$E = \sum_{n,m} J(\vec{R}_{nm}) \exp(i\vec{q} \cdot \vec{R}_n) S_m^-(E) \quad (\text{A.176})$$

$$E = J(\vec{q}) S_m^-(\vec{q}) \quad (\text{A.177})$$

Assim, podemos reescrever a equação de movimento para o operador S^- (A.160) da seguinte forma:

$$\begin{aligned} \hbar\omega S_n^-(\vec{q}) = & -\hbar S \left\{ 2J(\vec{Q}) S_n^-(\vec{q}) - \frac{1}{2} [J(\vec{q} + \vec{Q}) + J(\vec{q} - \vec{Q})] S_m^+(\vec{q}) \right. \\ & \left. - \frac{1}{2} [J(\vec{q} + \vec{Q}) + J(\vec{q} - \vec{Q})] S_m^-(\vec{q}) + J(\vec{q}) S_m^+(\vec{q}) - J(\vec{q}) S_m^-(\vec{q}) \right\} \\ & + K_2 \hbar S S_n^+(q) - K_2 \hbar S S_n^-(q) \quad (\text{A.178}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \hbar\omega S_n^-(\vec{q}) = & -2\hbar S J(\vec{Q}) S_n^-(\vec{q}) + \frac{\hbar S}{2} [J(\vec{q} + \vec{Q}) + J(\vec{q} - \vec{Q})] S_m^+(\vec{q}) \\ & + \frac{\hbar S}{2} [J(\vec{q} + \vec{Q}) + J(\vec{q} - \vec{Q})] S_m^-(\vec{q}) - \hbar S J(\vec{q}) S_m^+(\vec{q}) + \hbar S J(\vec{q}) S_m^-(\vec{q}) \\ & + K_2 \hbar S S_n^+(q) - K_2 \hbar S S_n^-(q) \quad (\text{A.179}) \end{aligned}$$

Agora, temos um sistema de equações para os operadores S^+ e S^- , que podem ser escritas na forma matricial. Assim, usando as equações (A.139) e (A.179) temos:

$$\begin{bmatrix} \hbar\omega - 2\hbar S J(\vec{Q}) + \frac{\hbar S}{2}\Phi + \hbar S J(\vec{q}) - K_2\hbar S & \frac{\hbar S}{2}\Phi - \hbar S J(\vec{q}) + K_2\hbar S \\ -\frac{\hbar S}{2}\Phi + \hbar S J(\vec{q}) - K_2\hbar S & \hbar\omega + 2\hbar S J(\vec{Q}) - \frac{\hbar S}{2}\Phi - \hbar S J(\vec{q}) + K_2\hbar S \end{bmatrix} \begin{bmatrix} S_n^+ \\ S_n^- \end{bmatrix} = \mathbf{0}$$

onde $\Phi = [J(\vec{q} + \vec{Q}) + J(\vec{q} - \vec{Q})]$.

Temos um conjunto de equações lineares homogêneas. A condição para a solução não-trivial é dada por:

$$\det \begin{vmatrix} \hbar\omega - 2\hbar S J(\vec{Q}) + \frac{\hbar S}{2}\Phi + \hbar S J(\vec{q}) - K_2\hbar S & \frac{\hbar S}{2}\Phi - \hbar S J(\vec{q}) + K_2\hbar S \\ -\frac{\hbar S}{2}\Phi + \hbar S J(\vec{q}) - K_2\hbar S & \hbar\omega + 2\hbar S J(\vec{Q}) - \frac{\hbar S}{2}\Phi - \hbar S J(\vec{q}) + K_2\hbar S \end{vmatrix} = 0$$

Resolvendo o determinante:

$$\begin{aligned} (\hbar\omega)^2 - 4\hbar^2 S^2 [J(\vec{Q})]^2 + 2\hbar^2 S^2 J(\vec{Q}) [J(\vec{q} + \vec{Q}) + J(\vec{q} - \vec{Q})] + 4\hbar^2 S^2 J(\vec{Q}) J(\vec{q}) \\ - 4\hbar^2 S^2 J(\vec{Q}) - 2\hbar^2 S^2 J(\vec{q}) [J(\vec{q} + \vec{Q}) + J(\vec{q} - \vec{Q})] \\ + 2\hbar^2 S^2 K_2 [J(\vec{q} + \vec{Q}) + J(\vec{q} - \vec{Q})] = 0 \quad (\text{A.180}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} (\hbar\omega)^2 = 4\hbar^2 S^2 [J(\vec{Q})]^2 - 2\hbar^2 S^2 J(\vec{Q}) [J(\vec{q} + \vec{Q}) + J(\vec{q} - \vec{Q})] - 4\hbar^2 S^2 J(\vec{Q}) J(\vec{q}) \\ + 4\hbar^2 S^2 J(\vec{Q}) + 2\hbar^2 S^2 J(\vec{q}) [J(\vec{q} + \vec{Q}) + J(\vec{q} - \vec{Q})] \\ - 2\hbar^2 S^2 K_2 [J(\vec{q} + \vec{Q}) + J(\vec{q} - \vec{Q})] \quad (\text{A.181}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} (\hbar\omega)^2 = 4\hbar^2 S^2 \{ J(\vec{Q}) [J(\vec{Q}) - J(\vec{q}) + K_2] \\ - \frac{1}{2} [J(\vec{q} + \vec{Q}) + J(\vec{q} - \vec{Q})] [J(\vec{Q}) - J(\vec{q}) + K_2] \} \quad (\text{A.182}) \end{aligned}$$

A relação de dispersão das ondas de spin para a fase Helimagnética é dada por:

$$\hbar\omega = 2\hbar S \sqrt{\{ J(\vec{Q}) - \frac{1}{2} [J(\vec{Q} + \vec{q}) + J(\vec{Q} - \vec{q})] \} [J(\vec{Q}) - J(\vec{q}) + K_2]} \quad (\text{A.183})$$

Referências Bibliográficas

- [1] SELLMYER, D.; SKOMSKI, R. *Advanced Magnetic Nanostructures*. USA: Springer, 2006.
- [2] GUIMARÃES, A. P. *Principles of Nanomagnetism*. USA: Springer, 2009.
- [3] AN, T. et al. Unidirectional spin-wave heat conveyer. *Nature Materials*, v. 12, p. 549-553, 2013.
- [4] JAMALI, M. et al. Spin wave nonreciprocity for logic device applications. *Scientific Reports*, v. 3, p. 3160, 2013.
- [5] ABRÃO, A. *Química e Tecnologia das Terras-Raras*. Série tecnologia mineral. Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, 1994.
- [6] VLECK, J. H. V. *The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities*. London: Oxford University Press, 1932.
- [7] JENSEN, J.; MACKINTOSH, A. R. *Rare Earth Magnetism: Structures and Excitations*. Copenhagen: Clarendon Press - Oxford, 1991.
- [8] GSCHNEIDNER, K. A. J. et. al. *Handbook on the physics and chemistry of rare earth: Metals*. Amsterdam: North-Holland, 1978.
- [9] STEVENS, K. W. H. Matrix elements and operator equivalents connected with the magnetic properties of rare earth ions. *Prog. Theor. Phys.*, A65, p. 209, 1952.
- [10] MASON, W. P. Derivation of magnetostriction and anisotropic energies for hexagonal, tetragonal and orthorhombic crystals. *Phys. Rev.*, v. 96, p. 302, 1954.
- [11] ZENER, C. Classical theory of the temperature dependence of magnetic anisotropy energy. *Phys. Rev.*, v. 96, p. 1335, 1954.
- [12] ZENER, C. Interaction between the d shells in the transition metals. *Phys. Rev. B*, v. 81, p. 440-444, 1951.
- [13] RUDERMAN, M. A.; KITTEL, C. Indirect exchange coupling of nuclear magnetic moments by conduction electrons. *Phys. Rev.*, v.96, p. 99-102, 1954.
- [14] KASUYA, T. A theory of metallic ferro and antiferromagnetism on zener model. *Prog. Theor. Phys.*, v. 16, p. 45-57, 1956.

- [15] YOSIDA, K. Magnetic properties of cu-mn alloys. *Phys. Rev.*, v. 106, p. 893-898, 1957.
- [16] BEHRENDT, D. R.; LEGVOLD, S.; SPEDDING, F. H. Magnetic properties of neodymium single crystals. *Phys. Rev.*, v. 106, p. 723, 1957.
- [17] ELLIOTT, R. J. Fenomenological discussion of magnetic ordering in the heavy rare earth metals. *Phys. Rev.*, v. 124, p. 346, 1961.
- [18] MIWA, H.; YOSIDA, K. Magnetic ordering in the heavy rare earth metals with more than half-filled 4f shells. *Prog. Theor. Phys.*, v. 26, p. 693, 1961.
- [19] NIIRA, K. Temperature dependence of magnetization of dysprosium metal. *Phys. Rev.*, v. 117, p. 129, 1960.
- [20] COOPER, B. R. et al. Theory of magnetic resonance in the heavy rare-earth metals. *Phys. Rev.*, v. 127, p. 57, 1962.
- [21] KOEHLER, W. C. et al. Magnetic structures of holmium II: The magnetization process. *Phys. Rev.*, v. 158, p. 450-461, 1967.
- [22] CALLEN, H. B.; CALLEN, E. The present status of the temperature dependence of magnetocrystalline anisotropy, and the $l(l+1) = 2$ power law. *J. Phys. Chem. Solids.*, v. 27, p. 1271-1285, 1966.
- [23] ELLIOTT, R. J. *Magnetic properties of rare earth metals*. London and New York: Plenum Publishing Company Ltd. - Plenum Publishing Corporation - University of Oxford, 1972.
- [24] YOUNG, R. C.; JORDAN, R. G.; JONES, D. W. de Haas-Van Alphen Effect in the Gadolinium. *Phys. Rev. Latt.*, v. 31, p. 1473, 1973.
- [25] JENSEN, J.; MACKINTOSH, A. R. Helifan: a new type of magnetic structure. *Phys. Rev. Latt.*, v. 64, p. 2699, 1990.
- [26] LARCEN, C. C.; JENSEN, J.; MACKINTOSH, A. R. Magnetic excitations in commensurable periodic structures. *Phys. Rev. Latt.*, v. 59, p. 712, 1987.
- [27] ROCIO, M. A. R. et al. *Terras-raras: situação atual e perspectivas*. 2014. Online; Acesso 8 dezembro 2014. Disponível em: <http://www.bndes.gov.br/SiteBNDES/bndes/bndes_pt/Institucional/Publicacoes/ConsultaExpressa/Tipo/BNDESSetorial/20120311.html>.
- [28] RODRIGUES, L. J. F. *Diagrama de Fases Magnéticas de Filmes Finos de Hólmio*. Dissertação (Mestrado) — UERN, Mossoró-RN, Julho 2010.
- [29] SALES, F. H. S. *Fases Magnéticas de Sistemas Nanoestruturados de Terras-Raras*. Tese (Doutorado) — UFRN, 2011.
- [30] FILHO, F. C. de M. *Efeito Magnetocalórico em Filmes de Hólmio*. Dissertação (Mestrado) — UERN, Mossoró-RN, 2011.

- [31] *IUPAC Tabela Periódica Dos Elementos*. Online; Acesso 08 dezembro 2014. Disponível em: <<http://www.iupac.org/fileadmin/userupload/news/IUPACPeriodicTable-1May13.pdf>>.
- [32] KITTEL, C. *Introdução Física do Estado Sólido*. Oitava edição. Rio de Janeiro: LTC, 2006.
- [33] COOPER, B. R. Spin Waves and Magnetic Resonance in Rare-Earth Metals: Thermal, Applied-Field, and Magnetoelastic Effects. *Phys. Rev.*, v. 168, p. 281, 1968.
- [34] COEY, J. M. D. *Magnetism and Magnetic Materials*. New York: Cambridge University Press, 2010.
- [35] YOSIDA, K. *Theory of Magnetism*. Segunda edição. USA: Springer, 1998.
- [36] BUSCHOW, K. H. J.; BOER, F. R. D. *Physics of Magnetism and Magnetic Materials*. New York, Boston, Dordrecht, London, Moscow: Kluwer Academic Publishers, 2004.
- [37] ANOUK, A. *The Electronic Structure of Rare-Earth Metals and Alloys: the Magnetic Heavy Rare-Earths*. London - New York - San Francisco: Academic Press INC. (London) LTD., 1977.
- [38] ELLIOTT, R. J. Crystal field theory in the rare earths. *Rev. Mod. Phys.*, v. 25, p. 167, 1953.
- [39] ELLIOTT, R. J.; STEVENS, K. W. H. Crystal field theory in the rare earths. *Process Royal Society*. v. 281, p. 553. London, 1953.
- [40] ELLIOTT, R. J. *Magnetic properties of rare earth metals*. Cap. 4, Seç. 4.3.1. Oxford: Edited by R. J. Elliott (Plenum Press, Department of Theoretical Physics), University Oxford, 1972.
- [41] MELLO, V. D. de. *Propriedades Magnéticas de Filmes Finos de Disprósio*. Tese (Doutorado) — UFRN, Natal-RN, Fevereiro 1997.
- [42] CULLITY, B. D.; GRAHAM, C. D. *Introduction to Magnetic Materials*. Segunda edição. New Jersey: John Wiley Sons, Inc., Hoboken, 2009.
- [43] Chianca, C. V. *Ondas de Spin em Filmes de Terras Raras*. Dissertação (Mestrado) — UFC, Fortaleza-CE, Dezembro 2000.
- [44] KRANENDONK, J. V.; VLECK, J. H. V. Spin waves. *Rev. Mod. Phys.*, v. 30, p. 1, 1958.
- [45] COTTAM, M. G.; SLAVIN, A. N. *Linear and Nonlinear Spin Wave in Magnetic Films and Superlattices*. Singapore: World Scientific, 1994.
- [46] ANSELMO, D. H. A. de L. *Espectro da Ondas de Spin Lineares e Não-Lineares em Multicamadas Magnéticas Anisotrópicas*. Tese (Doutorado) — UFRN, Outubro 1999.

- [47] BLOCH, F. Z. *Phys. Rev.*, v. 61, p. 206, 1930.
- [48] OGUCHI, T. Theory of spin-wave interactions in ferro- and antiferromagnetism. *Phys.Rev.*, v. 117, p. 1, 1960.
- [49] KEFFER, F. Handbuch der physik. *Springer Verlag*, Berlin, v. 18, p. 2, 1966.
- [50] MØLLER, C. Z. *Phys.*, v. 82, p. 559, 1933.
- [51] MELLO, V. D.; CARRIÇO, A. S.; ALMEIDA, N. S. Magnetic behavior of thin rare-earth films. *Phys. Rev. B*, v. 59, p. 6979, 1999.
- [52] HOLSTEIN, T.; PRIMAKOFF, H. Field dependence of the intrinsic domain magnetization of a ferromagnet. *Phys. Rev.*, v. 58, p. 1098, 1940.
- [53] NICKLOW, R. M. et al. Spin-wave dispersion relation in dysprosium metal. *Phys. Rev. Latt.*, v. 26, p. 140-142, 1971.