

BQ7701162

IN 5. 4. 6. 4

IOSHIKI DOI

**CAMPO HIPERFINO DE CONTACTO DOS ELEMENTOS
DAS SÉRIES 4p e 4f (TERRAS-RARAS)**

*Tese de Mestrado apresentada ao Instituto de
Física da Universidade de São Paulo
como parte dos requisitos necessários para
obtenção do título de Mestre em Ciências.*

**SÃO PAULO
1973**

IOSHIKI DOI

**CAMPO HIPERFINO DE CONTACTO DOS ELEMENTOS
DAS SÉRIES 4p e 4f (TERRAS-RARAS)**

Tese de Mestrado apresentada ao Instituto de
Física da Universidade de São Paulo
como parte dos requisitos necessários para
obtenção do título de Mestre em Ciências.

SÃO PAULO
1973

AGRADECIMENTOS

Desejamos agradecer às seguintes pessoas e instituições.

Ao Prof. Dr. José Roberto Leite, pela orientação firme e segura deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Luiz Guimarães Ferreira, pela orientação na fase final do trabalho.

Ao Prof. Dr. José Rezende Pereira Neto, pelas valiosas discussões e sugestões oferecidas no decorrer do trabalho.

Ao Luiz Carlos Furtado, pela colaboração na parte computacional.

Aos colegas e amigos, pelo apoio e incentivo.

As Srtas. Regina Keiko Obata e Marly Cesar, aos Srs. Perclides de Oliveira e Bruno Manzon, pelos trabalhos de datilografia e impressão.

A Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, pelas bolsas de Iniciação Científica e de Aperfeiçoamento concedidas.

Ao SEMA, Setor de Matemática Aplicada "Prof. Dr. Walter Schutzer".

I N D I C E

Resumo	1
Abstract	2
Introdução	3
Formalismo de Hartree-Fock com polarização de spin (SPHF) - Estrutura magnética hiperfina de contacto	4
Aproximações para o potencial de exchange-correlação	7
Cálculos	13
Resultados, Discussões e Conclusões	15
Resultados	15
Apresentação dos Resultados	16
Discussões	31
Elementos da série 4p	31
Elementos da série 4f (Terras-Raras)	33
Conclusões	37
Bibliografia	38

RESUMO

Neste trabalho analisamos os efeitos da correlação coulombiana na descrição da estrutura magnética hiperfina de contacto dos átomos da série 4p e de alguns átomos e íons da série 4f (Terras-Raras). O campo magnético hiperfino de contacto destes elementos é calculado através do formalismo de Hartree-Fock com polarização de spin, utilizando diversas aproximações para energia de exchange-correlação, baseadas no modelo do gás de elétrons livres.

Concluimos que nenhuma das aproximações utilizadas para a energia de exchange-correlação descreve satisfatoriamente a estrutura magnética hiperfina de contacto dos elementos da série 4p e 4f que analisamos.

ABSTRACT

In this work we have analysed the Coulomb correlation effect in the description of the contact hyperfine magnetic structure calculated from the spin polarized Hartree-Fock formalism, using the free electron gas approximation to the exchange-correlation energy of the 4p series atoms and some atoms and ions of the 4f series.

We concluded that no one of the analysed approximations to the exchange-correlation energy describes satisfactorily the contact hyperfine magnetic structure of the 4p and 4f series elements, which we studied.

INTRODUÇÃO

Pretendemos verificar a influência da correlação coulombiana na descrição da estrutura magnética hiperfina de contacto dos átomos da série 4p e de alguns átomos e íons da série 4f (Ter-ras-Raras).

Faremos esta análise calculando o parâmetro hiperfino de contacto χ , mediante a resolução das equações de Hartree-Fock com polarização de spin, por processo numérico, utilizando diversas aproximações para o potencial de exchange-correlação.

Os resultados obtidos para o parâmetro hiperfino de contacto χ , usando diferentes aproximações da energia de exchange-correlação, serão comparados com o cálculo desse parâmetro usando a aproximação da energia de exchange-correlação derivada do operador de massa (ex_M) (1).

Escolhemos os elementos da série 4p e 4f pelo fato de seus campos hiperfinos de contacto terem sido ainda pouco explorados pelo processo numérico, e com a finalidade de complementar os estudos feitos por Leite e Ferreira (1).

FORMALISMO DE HARTREE-FOCK COM POLARIZAÇÃO DE SPIN (SPHF) - ESTRUTURA MAGNÉTICA HIPERFINA DE CONTACTO

O formalismo de Hartree-Fock com polarização de spin (SPHF) trata de extensão do formalismo de Hartree-Fock convencional onde relaxamos o vínculo que estabelece a mesma parte radial da função de onda para elétrons de spins desemparelhados numa mesma camada eletrônica " $n\ell$ " (n = número quântico principal e ℓ = número quântico orbital). Este método já foi amplamente discutido por Leite⁽²⁾.

Para um sistema como $C(1s^2 2s^2 2p^2)$ sabemos que os spins dos dois elétrons da camada $2p^0$ estão alinhados. Assim sendo as interações de exchange entre elétrons de spin "up" são diferentes das que existem entre elétrons de spin "down" para este sistema. Se dentro de um formalismo de Hartree-Fock levarmos em conta este efeito, o princípio variacional que minimiza a energia global do sistema implica em dois conjuntos de "equações de Hartree-Fock", um conjunto para cada spin. A parte radial da função de onda e o auto valor de energia passam a depender do spin. Assim no exemplo do Carbono, a distribuição espacial dos spins nas camadas $1s$ e $2s$ são diferentes para spins "up" e "down". Este fenômeno físico chamamos de "polarização de spin". Os elétrons de spins alinhados na camada $2p$ polarizam os das camadas $1s$ e $2s$ mediante interações de exchange. Uma maneira de descrever este fenômeno, é feita através do formalismo de Hartree-Fock com polarização de spin. Esta maneira será adotada neste trabalho.

Uma consequência importante do fenômeno de polarização de spin é o aparecimento de estrutura magnética hiperfina de contacto em elementos com camadas "s" completas. O elemento Sódio por exemplo apresenta um campo magnético hiperfino de contacto, campo magnético no núcleo devido a presença do elétron $3s$ neste núcleo atômico. Este campo é proporcional à densidade de spin na

origem (coincidente com o núcleo atômico) que no caso do Sódio com preendemos bem, pois só existe um elétron na camada 3s. Entretanto, elementos como Mn(3d⁵4s²) , C(2p²) também apresentam campo magnético hiperfino de contacto apesar de todas as camadas s estarem completas. A razão é que os elétrons com spins alinhados na camada 3d do Mn e 2p do C polarizam, mediante o exchange, as camadas internas produzindo uma densidade efetiva de spin no núcleo. Fenômenos análogos ocorrem com os elementos N(2p³) , P(3p³) e Eu⁺⁺(4f⁷). Na realidade estes íons permanecem efetivamente esféricos e quase toda a interação hiperfina vem da densidade de spin efetiva no núcleo (térmo de contacto) devido a polarização de spin.

Como já expuzemos, o formalismo de Hartree-Fock com polarização de spin nos conduz a uma densidade de spin no núcleo dado por:

$$\rho(0) = \sum_{ns} \{ |\psi_{ns\uparrow}(0)|^2 - |\psi_{ns\downarrow}(0)|^2 \} \quad (\text{escolhemos a origem}$$

do sistema de coordenadas no núcleo)

Supondo um modelo de núcleo esférico esta densidade de spin cria um campo magnético hiperfino (campo de contacto ou de Fermi) que denotamos por H_C . Segundo Abragam e Pryce⁽³⁾ H_C pode ser escrito como:

$$H_C \text{ (gauss)} = 4.21 \times 10^4 \times \chi \text{ (u.a)} \times 2S$$

onde

$$\chi = \frac{2\pi}{S} \sum_{ns} \{ |\psi_{ns\uparrow}(0)|^2 - |\psi_{ns\downarrow}(0)|^2 \}$$

S é o spin total do átomo ou íon e

$\psi_{ns}(0)$ é a função de onda do elétron s na origem (para diferentes orientações do spin).

As primeiras investigações a respeito do campo hiperfino de contacto H_c foi feito por Fermi e Segré (1933) para estudar a polarização de exchange no átomo de Tálho (Tl). Entretanto, o fenômeno da polarização de spin adquiriu a sua importância só anos mais tarde, após estudos sistemáticos feitos por Abragam e Pryce⁽³⁾.

Muitos esforços tem sido feitos ultimamente por vários autores^(1,4-10) para examinar a estrutura hiperfina dos elementos isolados. Todavia, os resultados obtidos nem sempre foram dos mais satisfatórios. Surgiram os elementos como Nitrogênio e o Fósforo onde o campo hiperfino de contacto calculado discordava mesmo em sinal com aquele observado experimentalmente. Por outro lado, no que se refere ao método de cálculo, a maioria dos autores tem se usado o método da expansão analítica, como aquele descrito por Watson e Freeman⁽⁴⁾. Neste método os resultados dependerão da particular base escolhida na expansão.

Em nosso cálculo usamos o método numérico, no qual possuímos maior experiência e cujos resultados nos parecem bastante satisfatórios^(1,10-12).

As pesquisas mais recentes em interações hiperfinas - de contacto, como as de Leite e Ferreira⁽¹⁾ e Ikemerry et al⁽⁷⁾, tem mostrado que os efeitos de correlação entre os elétrons são importantes para obter uma boa descrição da estrutura magnética hiperfina de contacto.

Apresentamos neste trabalho, para os átomos da série 4p os resultados de Bagus et al⁽⁸⁾ calculados numericamente e para os elementos da série 4f aqueles de Ikemerry et al⁽⁷⁾ determinados por perturbação de momento.

APROXIMAÇÕES PARA O POTENCIAL DE EXCHANGE-CORRELAÇÃO

Vários autores propuseram diferentes aproximações locais para o potencial de exchange. As mais importantes já foram extensivamente descritas por Leite⁽²⁾. Lembramos aqui somente a sua idéia geral, observando que as mais comuns baseiam-se no modelo do gás de elétrons livres.

Bastante simples e prática na aplicação em átomos, sólidos e moléculas é a proposta por Slater⁽¹³⁾. Nela substituímos uma pequena região do átomo por um gás de elétrons livres com a mesma densidade local $\rho(\vec{r})$ que a da região e fazemos uma média do exchange dentro da esfera de Fermi. A expressão que obteremos será:

$$ex_S = - 6 \left\{ \frac{3}{8\pi} \rho(\vec{r}) \right\}^{1/3} \text{u.a.}$$

onde

$$\rho(\vec{r}) = \frac{k_F^3}{3\pi^2} \quad \text{e } k_F \text{ é o momento de Fermi do gás de elétrons livres...}$$

Para tratarmos com problemas de polarização de spin, podemos supor que o sistema seja constituído por dois gases de elétrons livres homogêneos, um de spin "up" e outro de spin "down", respectivamente com as densidades $\rho_{\uparrow}(\vec{r})$ e $\rho_{\downarrow}(\vec{r})$. Assim podemos desdobrar a aproximação de Slater em:

$$ex_{S\uparrow} = - 6 \left\{ \frac{3}{8\pi} 2\rho_{\uparrow}(\vec{r}) \right\}^{1/3} \quad \text{para elétrons com spin "up".}$$

$$ex_{S\downarrow} = - 6 \left\{ \frac{3}{8\pi} 2\rho_{\downarrow}(\vec{r}) \right\}^{1/3} \quad \text{para elétrons com spin "down".}$$

A aproximação de Gaspar ⁽¹⁴⁾ - Kohn e Sham ⁽¹⁵⁾ proposta após a de Slater, é equivalente a tomar o exchange do gás de elétrons livres para $k=k_F$, ou seja, no topo da distribuição de Fermi. Neste caso $ex_{GKS} = \frac{2}{3} ex_S$. Em cálculos atômicos esta aproximação tem levado a melhores resultados que a primeira.

Últimamente, tem se utilizado muito o exchange da forma αex_S . Onde $0 < \alpha < 1$ é um parâmetro ajustável para reproduzir os resultados experimentais, os de Hartree-Fock, etc. Usamos em nossos cálculos o parâmetro α , obtido por Kmetko ⁽¹⁶⁾, através da minimização da energia global do átomo.

Estas aproximações para o potencial de exchange que apresentamos têm a grande vantagem de serem únicas para todos os elétrons do sistema. No entanto, apresentam falhas no que diz respeito a não inclusão dos efeitos da velocidade dos elétrons e da correlação eletrônica.

Com intuito de tratar este último efeito Robinson et al ⁽¹⁷⁾, introduziram uma correção ao exchange de Slater. Mediante um potencial blindado

$$V(r_{ij}) = \frac{2}{r_{ij}} \exp \{-k_{FT} r_{ij}\},$$

onde k_{FT} é número de onda de Thomas-Fermi dado por $k_{FT} = (\frac{4}{\pi} k_F)^{1/2}$, estes autores repetiram a dedução de Slater obtendo a seguinte aproximação para o exchange-correlação:

$$ex_R(k) = ex_S F_1(\alpha)$$

onde

$$F_1(\alpha) = 1 - \frac{4}{3} \alpha \tan^{-1} \left(\frac{2}{\alpha} \right) + \frac{1}{2} \alpha^2 \ln(1+4\alpha^{-2}) - \frac{1}{6} \alpha^2 \left[1 - \frac{1}{4} \alpha^2 (1+4\alpha^{-2}) \right]$$

$$\alpha = \frac{k_{FT}}{k_F} = 0.646 \rho^{-1/6}$$

A correção ao exchange de Slater é feita através do fator $F_1(\alpha)$ que varia com a densidade eletrônica do sistema.

Sabemos que a blindagem coulombiana é um efeito importante para sistemas com baixas densidades. Alguns autores entretanto, verificaram que a correção feita por Robinson et al (17) é muito severa, tornando o exchange muito pequeno comparado com as aproximações precedentes ou levando em conta os resultados experimentais. Por outro lado, a maneira com que a correlação coulombiana foi introduzida por Robinson et al é incompleta, pois não leva em consideração a velocidade dos elétrons.

Em pesquisas mais recentes, Leite et al (10) têm mostrado que adicionando a $F_1(\alpha)$ a contribuição vinda da parte imaginária da constante dielétrica RPA (18) podemos obter um fator de correção mais realístico. Esta aproximação em cálculos do parâmetro hiperfino de contacto χ para alguns elementos leves tem nos conduzido a melhores resultados que o próprio exchange de Robinson et al.

Com esta adição, temos:

$$ex_{R2}(k) = ex_R(k) + ex_S F_2(\alpha)$$

onde

$$F_2(\alpha) = 0.114(2.309 - \ln \alpha^{-1})$$

O fator $F_2(\alpha)$ é sempre positivo diminuindo a blindagem dos elétrons.

Outra aproximação que devemos destacar é a proposta por Liberman (19).

$$ex_L(k) = -\frac{4}{\pi} k_F \left[\frac{1}{2} + \frac{1 - \frac{k}{k_F}}{4 \frac{k}{k_F}} \ln \frac{1 + \frac{k}{k_F}}{1 - \frac{k}{k_F}} \right]$$

em virtude de considerar um fato físico muito importante que é a dependência do potencial de exchange com a velocidade dos elétrons. O vetor de onda k é dado por $(E - V)^{1/2}$, onde E é o auto valor de energia do elétron e V o campo auto consistente. Nas regiões onde $E - V < 0$, Liberman propõe que tomemos para o valor do exchange $ex_L(k=0)$. E nas regiões muito próximas do núcleo onde $\frac{k}{k_F} > 1$, podemos também fazer para o exchange, $ex_L(k=k_F)$ de acordo com a sugestão feita por Wood (19). Denotaremos por ex_L quando tratarmos o exchange sem restrição para k e por ex_{L2} quando tomamos $k=k_F$ para $k \geq k_F$.

Entretanto, esta aproximação de exchange ainda não leva em consideração os efeitos da correlação coulombiana.

Os dois efeitos físicos, dependência do exchange com o vetor de onda k e correlação coulombiana, foram conjuntamente incorporados em uma única aproximação devido a Ferreira (1). Esta aproximação deriva do operador de massa do formalismo de muitos corpos. A expressão que obtemos para a parte real deste operador para um gás de elétrons livres é:

$$ex_M(k) = - \frac{2}{\pi} \left\{ k_F + \frac{k_F^2 + k_{FT}^2 - k^2}{4k} \ln \frac{(k+k_F)^2 + k_{FT}^2}{(k-k_F)^2 + k_{FT}^2} + \right. \\ \left. + k_{FT} \left(\tan^{-1} \frac{k - k_F}{k_{FT}} - \tan^{-1} \frac{k + k_F}{k_{FT}} \right) \right\} + \\ + 0.054k_F \theta(129 - k_F) \ln \left(\frac{k_F}{129} \right)$$

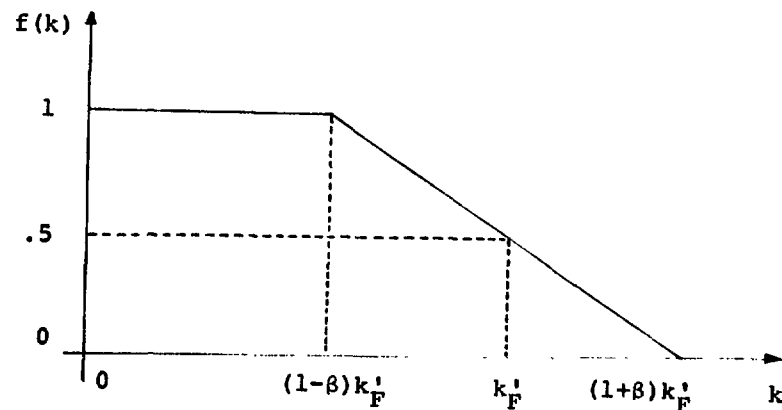
Esta aproximação para o exchange-correlação, aplicada a átomos e íons leves tem conduzido em geral a resultados bastante satisfatórios.

No que concerne aos auto valores de energia, sabemos

que a aproximação de Liberman (19) para o exchange é equivalente ao operador de exchange de Hartree-Fock. Portanto, coincidem os auto valores de energia calculados a partir do exchange de Liberman e aqueles calculados a partir do exchange de Hartree-Fock. Todavia, isto não se verifica para o parâmetro hiperfino de contacto χ , quer seja o exchange considerado sem a restrição (ex_L , k qualquer), quer fixemos seu valor nas regiões além da esfera de Fermi (ex_{L2} , $k \leq k_F$).

Os resultados obtidos com o exchange de Liberman nos dois casos acima são diferentes entre si e bastante diferentes daquele em que se faz uso do exchange de Hartree-Fock. A razão mais provável para isto é que na dedução do exchange de Liberman supõe-se que os estados ocupados sejam os de dentro da esfera de Fermi. Isto não é verdade para um sistema não homogêneo.

Admitiu-se então a possibilidade de se ter estados ocupados além da esfera de Fermi. Desse modo foi introduzido por Leite et al (11) uma função de Fermi aproximada (figura abaixo), correspondendo a uma temperatura não nula, sendo sempre possível reproduzir os resultados de Hartree-Fock.



função de Fermi aproximada

A idéia consiste em popular corretamente a região onde k é maior que o momento de Fermi k_F .

Repetindo a dedução de Dirac para o exchange com uma função de distribuição eletrônica do tipo da figura apresentada, Leite et al (11) obtiveram para esta aproximação de exchange:

$$\begin{aligned} \text{ex}_{LT}(k) = & -\frac{8}{3\pi} k_F^3 + \frac{(1-\beta)^3 k_F^3}{6\pi k \beta} \ln \frac{(1-\beta)k_F^3 + k}{|(1-\beta)k_F^3 - k|} - \\ & - \frac{(1+\beta)^3 k_F^3}{6\pi k \beta} \ln \frac{(1+\beta)k_F^3 + k}{|(1+\beta)k_F^3 - k|} + k \frac{1+\beta}{2\pi\beta} \ln \frac{(1+\beta)k_F^3 + k}{|(1+\beta)k_F^3 - k|} - \\ & - k \frac{1-\beta}{2\pi\beta} \ln \frac{(1-\beta)k_F^3 + k}{|(1-\beta)k_F^3 - k|} + k^2 \frac{1}{3\pi\beta k_F^3} \ln \frac{|(1+\beta)^2 k_F^3 - k^2|}{|(1-\beta)^2 k_F^3 - k^2|} \end{aligned}$$

onde

$$k_F^3 = \frac{k_F}{(1+\beta^2)^{1/3}}$$

Quando $\beta = 0$ temos a aproximação de Liberman.

Esta aproximação aplicada a alguns átomos e íons leves tem nos conduzido a resultados mais compatíveis com o próprio exchange de Hartree-Fock.

CÁLCULOS

A solução das equações de Hartree-Fock com polarização de spin já foi descrito em detalhes por Leite ⁽²⁾. Lembremos que o cálculo computacional de χ é feito por método numérico ⁽²⁰⁾ dentro do esquema proposto por Herman e Skillman ⁽²¹⁾. Este programa foi generalizado por Leite ⁽²⁾ para incluir polarização de spin e o termo de exchange dependente da velocidade dos elétrons.

A precisão do cálculo de χ é bastante importante devido ao fato que a densidade de spin no núcleo é obtida por diferença entre os quadrados de dois números grandes e bem próximos. Portanto, antes de analisar nossos resultados verificamos a convergência e estabilidade do parâmetro χ , aumentando a precisão do critério de auto consistência na solução das equações de Hartree-Fock.

Inicialmente calculamos χ com a precisão FORTRAN convencional (simples), usando para o exchange a aproximação de Slater, supondo erros em $rV_c(r)$ menores que 10^{-3} e 10^{-4} u.a. (r é o raio e $V_c(r)$ é o potencial coulombiano). Obtemos para o átomo de As($4p^3$) os seguintes valores de χ : -2.939 u.a. e -1.364 u.a. respectivamente. Vemos então que os valores de χ dependem fundamentalmente do critério de auto consistência nas soluções das equações de Hartree-Fock. Este fato nos obriga a efetuar os cálculos com dupla precisão e critérios de auto consistência mais refinados. Os nossos valores de χ , -2.0177642, -2.0026589, -2.0023892, -2.0023553, -2.0023523 e -2.0023519 u.a., obtidos supondo erros em $rV_c(r)$ menores que 10^{-3} , 10^{-4} , 10^{-5} , 10^{-6} , 10^{-7} e 10^{-8} u.a. respectivamente, são bastante diferentes daqueles calculados anteriormente com a precisão simples. Por outro lado, estes valores do parâmetro χ são de grande confiabilidade, sendo bastante estáveis e conver-

gentes a medida que refinamos os critérios de auto consistência

Desta maneira, com a finalidade de assegurar boa confiabilidade dos nossos resultados, apresentamos neste trabalho os valores de χ calculados com critérios bastante refinados e com dupla precisão. Supomos erros em $rV_c(r)$ menores que 10^{-5} u.a. , exceto quando usamos a aproximação de Liberman para o exchange, onde usamos $rV_c(r)$ menores que 10^{-4} u.a. , devido ser maior a dificuldade de obtenção de convergência na solução das equações de Hartree-Fock.

RESULTADOS, DISCUÇÕES E CONCLUSÕES

RESULTADOS

Apresentamos nesta parte os resultados obtidos numericamente para o parâmetro hiperfino χ (u.a.) e o campo hiperfino de contacto H_c (kGauss) pelo formalismo de Hartree-Fock com polarização de spin para átomos da série 4p e de alguns átomos e íons da série 4f (Terras-Raras).

Denotaremos os nossos resultados de acôrdo com o exchange utilizado nos cálculos do campo hiperfino de contacto, como segue abaixo:

- ex_{HF} : o exchange utilizado é o próprio de Hartree-Fock
- ex_S : exchange de Slater
- ex_{GKS} : exchange de Gaspar-Kohn e Sham
- ex_α : exchange αex_S
- ex_L : exchange de Liberman sem restrição para k
- ex_{L2} : exchange de Liberman, onde tomamos para $k > k_F$, o valor $ex_L(k=k_F)$ de acôrdo com a sugestão feita por Wood
- ex_{LT} : exchange de Liberman dependente da temperatura
- ex_M : exchange de Ferreira, derivada do operador de massa do formalismo de muitos corpos
- ex_R : exchange de Robinson et al
- ex_{R2} : exchange de Robinson et al com a inclusão do termo da parte imaginária da constante dielétrica dada pela RPA.

APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS

Apresentamos nas tabelas I e III os resultados para o parâmetro hiperfino χ , dos átomos da série 4p e de alguns átomos e íons da série 4f, calculados através das várias aproximações para o exchange-correlação. Incluímos na primeira coluna os resultados de Hartree-Fock e na última aqueles observados experimentalmente.

Na tabela II relacionamos as contribuições de cada camada s para o parâmetro hiperfino χ de $\text{As}(4p^3)$ provenientes das diversas aproximações de exchange-correlação.

Na tabela IV apresentamos para alguns átomos e íons da série 4f as contribuições de cada camada s ao valor de χ obtidos através das aproximações ex_M e ex_S .

Na tabela V relacionamos todos os resultados de χ conhecidos na literatura para $\text{Eu}^{++}(4f^7)$, seja teórico ou experimental e aqueles calculados por nós.

Na tabela VI apresentamos os resultados de χ calculados através de ex_{LT} em função do parâmetro de temperatura β para $\text{As}(4p^3)$ e $\text{Eu}^{++}(4f^7)$.

Quanto as figuras, I, II, III e IV se referem aos átomos da série 4p.

Na figura I comparamos os resultados de χ calculados por nós, com ex_{HF} e aquele experimentalmente observado.

Na figura II comparamos os resultados obtidos com ex_M , ex_{HF} e aquele experimentalmente detectado.

Na figura III comparamos os resultados de χ provenientes das aproximações ex_R e ex_{R2} .

Na figura IV comparamos os resultados obtidos com ex_L e ex_{LT} para $\text{As}(4p^3)$.

As figuras, V, VI e VII se referem aos elementos da série 4f.

Na figura V comparamos os resultados de χ dos íons desta série calculados por nós com as constantes na literatura.

Na figura IV fazemos o mesmo para os átomos desta série.

Na figura VII comparamos os resultados obtidos com ex_L e ex_{LT} para $Eu^{++}(4f^7)$.

TABELA I

Campo Hiperfino de Contacto χ (u.a.) para átomos da série $4p^n$

átomo	(a)						k qq ex _L	(b)	(c)	(d)	(e)
	ex _{HF}	ex _S	ex _{GKS}	ex _M	ex _R	ex _{R2}		k=k _F ex _{L2}	ex _α	ex _α	χ _{exp}
Ga(4p ¹)	-4.353	-0.232	1.772	1.426	0.991	1.359					
Ge(4p ²)	-3.324	-1.652	0.900	1.313	1.614	1.440					
As(4p ³)	-2.501	-2.002	0.364	1.041	1.795	1.314	1.667	-0.117	0.140	-1.103	-1.085
Se(4p ⁴)	-1.495	-2.649	-0.411	0.603	1.739	1.040					
Br(4p ⁵)	-0.663	-2.476	-0.624	0.392	1.679	0.899	6.243				

a) Resultados de Bagus et al (8)

b) Sugestão de Wood (19)

c) $\alpha = 0.73$, Kmetko (16)

d) $\alpha = 0.9$, α que reproduz o valor experimental

e) χ_{exp} - As(4p³) - Resultado de Pendlebury e Smith (22)

TABELA II

Contribuição de cada camada s e total do átomo $\text{As}(4p^3)$
para o campo hiperfino de contacto χ (u.a.)

	ex_S	ex_{GKS}	ex_M	ex_R	ex_{R2}	k_{qq} ex_L	$k=k_F$ ex_{L2}
X_{1s}	-0.840	-0.439	-0.650	-0.386	-0.507	-0.751	-0.799
X_{2s}	0.348	0.155	0.333	0.141	0.166	0.879	0.879
X_{3s}	-0.895	-0.413	-0.207	-0.130	-0.148	-0.887	-0.949
X_{4s}	-0.616	1.061	1.565	2.170	1.803	2.426	0.752
X_T	-2.002	0.364	1.041	1.795	1.314	1.667	-0.117

X_T é a soma dos campos hiperfinos de contacto provenientes de cada camada s .

TABELA III

Campo Hiperfino de Contacto χ (u.a.) para átomos e Ions
da série 4f (Terras-Raras)

átomo ou ion	ex_{HF}	ex_S	ex_{GKS}	ex_M	ex_R	ex_{R2}	k qq ex_L	$k > k_F$	(b) ex_α	(c) χ_{MP}	(d) χ_{exp}
								$k = k_F$ ex_{L2}			
Pr ⁺⁺ (4f ³)		0.283	0.323	-1.583	1.342	0.748	24.802		0.300	-1.21	
Eu ⁺⁺ (4f ⁷)	-1.2	0.331	0.378	-1.062	1.319	0.703	25.893	18.183	0.355	-1.34	-1.1
Gd ³⁺ (4f ⁷)		0.035	0.232	-1.304	1.098	0.461	27.383		0.189	-1.55	
Tm ⁺⁺ (4f ¹³)		0.230	0.262	0.222	0.988	0.473				-1.44	
Pr(4f ³ 6s ²)		1.602	0.920	-1.791					1.005	-0.73	
Eu(4f ⁷ 6s ²)		1.418	0.841	-1.122						-0.90	
Tm(4f ¹³ 6s ²)		0.991	0.609	0.326						-1.10	

- a) Resultado de Bagus et al (23)
 b) α proposto por Kmetko (16)
 c) Resultados de Dennis Ikemerry et al (7)
 d) χ_{exp} - Eu⁺⁺(4f⁷) - Resultado experimental (24)

TABELA IV

Contribuição de cada camada s para o termo de contacto χ (u.a.) e Campo Hiperfino H_C (kGauss), para o $\text{Eu}^{++}(4f^7)$, $\text{Eu}(4f^7 6s^2)$, $\text{Pr}^{++}(4f^3)$ e $\text{Gd}^{3+}(4f^7)$

a) Resultados de ex_M calculados por nós.

	$\text{Eu}^{++}(4f^7)$	$\text{Eu}(4f^7 6s^2)$	$\text{Pr}^{++}(4f^3)$	$\text{Gd}^{3+}(4f^7)$
χ_{1s} (u.a.)	0.031	0.042	0.036	0.035
χ_{2s} (u.a.)	-1.498	-1.503	-0.852	-1.818
χ_{3s} (u.a.)	-12.984	-12.969	-9.526	-14.804
χ_{4s} (u.a.)	3.250	3.223	0.256	4.711
χ_{5s} (u.a.)	10.139	9.558	8.503	10.572
χ_{6s} (u.a.)		0.527		
χ (u.a.)	-1.062	-1.122	-1.583	-1.304
H_C (kGauss)	-313	-331	-200	-405

b) Resultados de ex_s , calculados por nós.

	$\text{Eu}^{++}(4f^7)$	$\text{Eu}(4f^7 6s^2)$	$\text{Pr}^{++}(4f^3)$	$\text{Gd}^{3+}(4f^7)$
χ_{1s} (u.a.)	0.014	0.019	0.019	0.015
χ_{2s} (u.a.)	-1.444	-1.439	-0.933	-1.705
χ_{3s} (u.a.)	-12.936	-12.900	-10.607	-14.383
χ_{4s} (u.a.)	2.514	2.503	0.262	3.775
χ_{5s} (u.a.)	12.183	12.097	11.542	12.333
χ_{6s} (u.a.)		1.138		
χ (u.a.)	0.331	1.418	0.283	0.035
H_C (kGauss)	98	418	36	10

TABELA V

Campo Hiperfino de Contacto H_c (kGauss)
 e Parâmetro de Constante Hiperfina
 χ (u.a.) para $\text{Eu}^{++}(4f^7)$.

	H_c (kGauss)	χ (u.a.)
exp. ^a	-324	-1.1
ex _{HF} ^b	-354	-1.2
χ_{MP} ^c	-395	-1.34
ex _M	-313	-1.062
ex _S	98	0.331
ex _{GKS}	111	0.378
ex _R	389	1.319
ex _{R2}	207	0.703
ex _L	7631	25.893
ex _{L2}	5358	18.183

- a) $\chi_{\text{experimental}}$ (24)
 b) Resultados de Bagus et al (23)
 c) Resultados de Ikemberry et al (7)

TABELA VI

Campo Hiperfino de Contacto χ (u.a.) para $\text{As}(4p^3)$ e
 $\text{Eu}^{++}(4f^7)$ Calculados Utilizando o Exchange de Liberman
Térmico

β	0.10	0.25	0.30	0.40	0.45	0.48	0.52	0.60	0.80	0.90	0.95	0.98
$\text{As}(4p^3)$	0.960	-1.058	-1.563	-2.279	-2.527	-2.565	-2.660					
$\text{Eu}^{++}(4f^7)$	23.978	18.287	16.062		10.219			6.638	4.567	4.158	4.030	3.986

β parâmetro que depende da temperatura

FIGURA I

Campo hiperfino de Contacto χ (u.a.) para os elementos da série 4p calculados a partir de várias aproximações para o exchange.

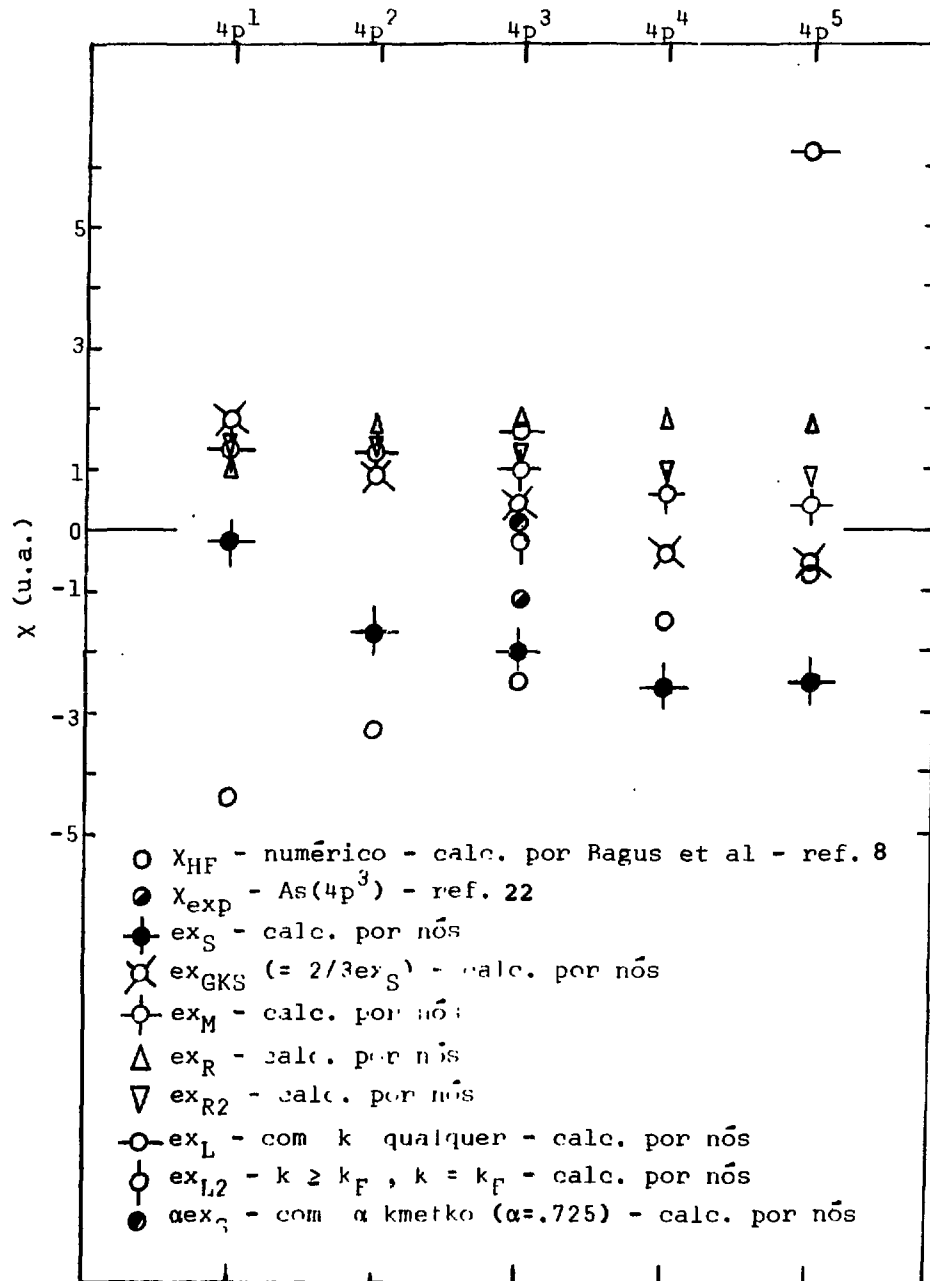


FIGURA II

Campo Hiperfino de Contacto χ (u.a.)
 da série $4p^n$ calculados com as Apro-
 ximações ex_{HF} e ex_M

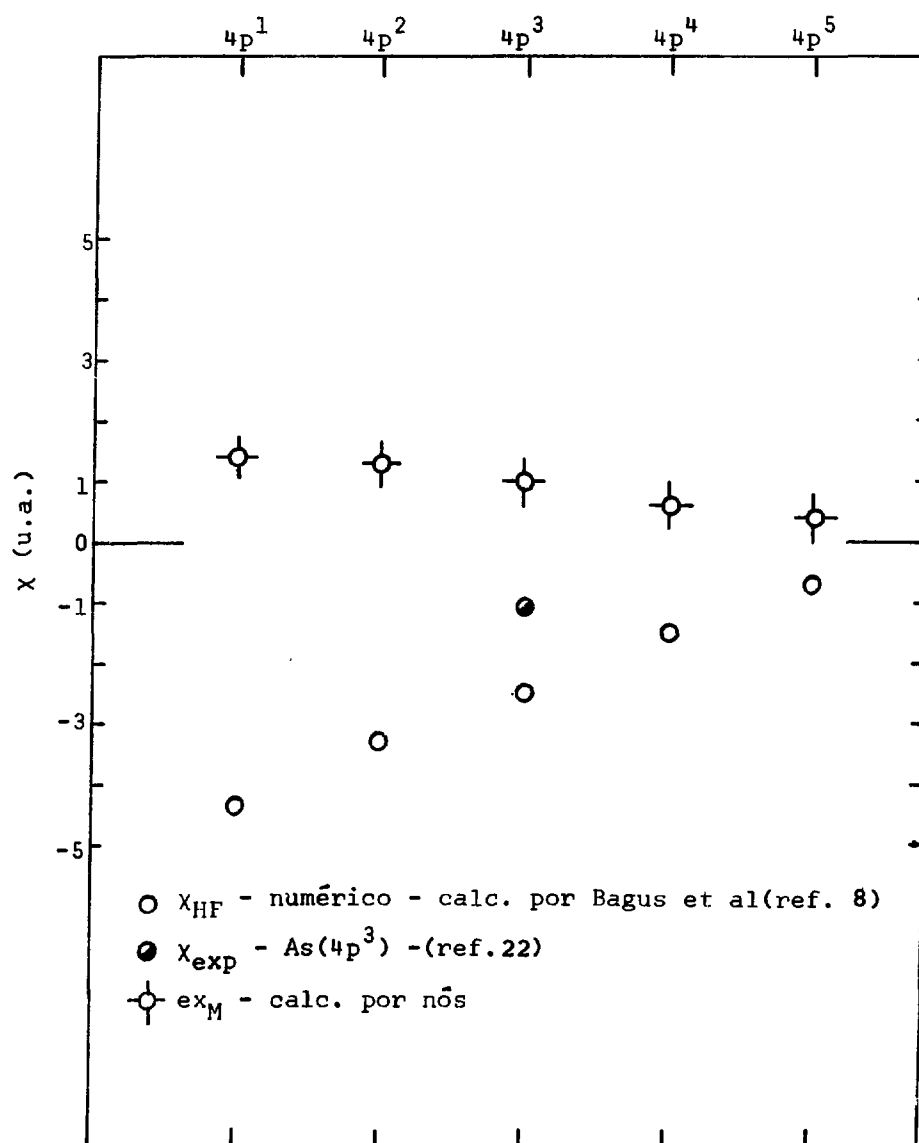


FIGURA 111

Campo Hiperfino de Contacto χ (u.a.) da
série $4p^n$ calculados com as aproxima-
ções ex_p e ex_{R2} .

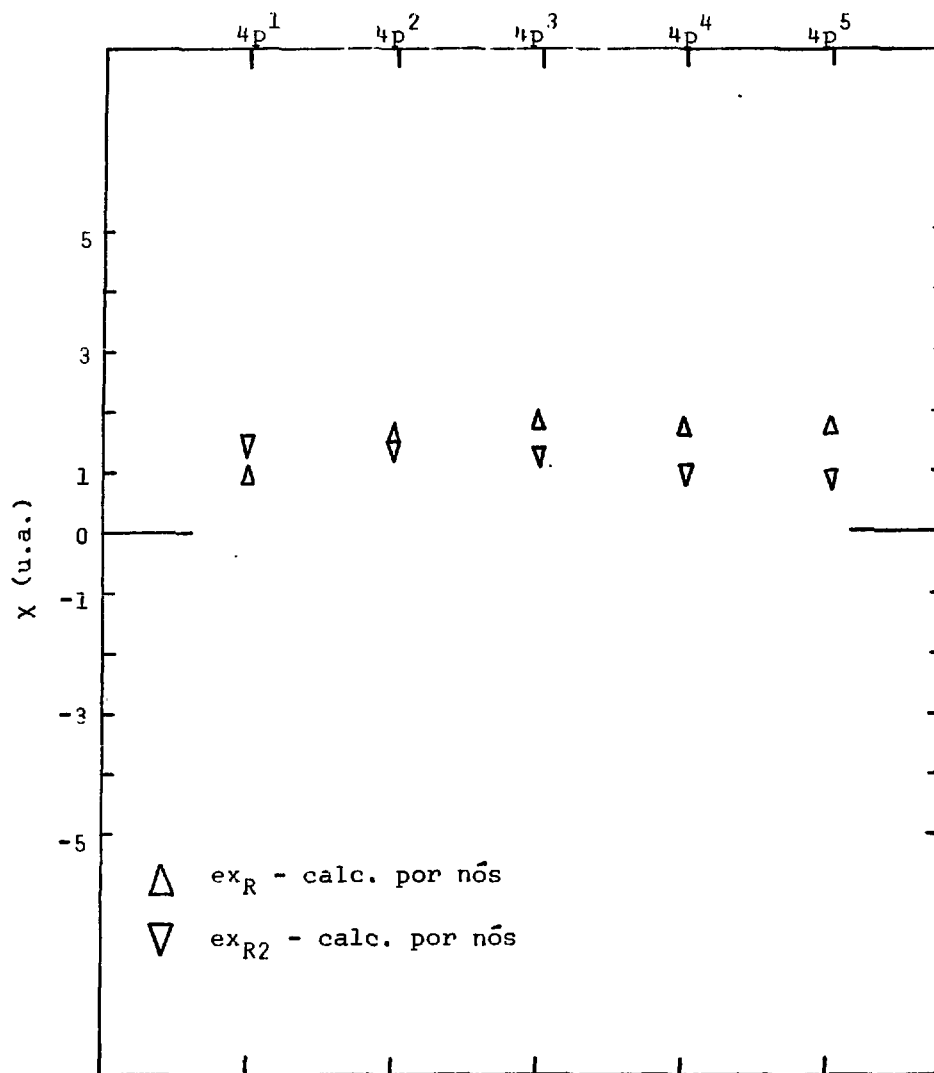
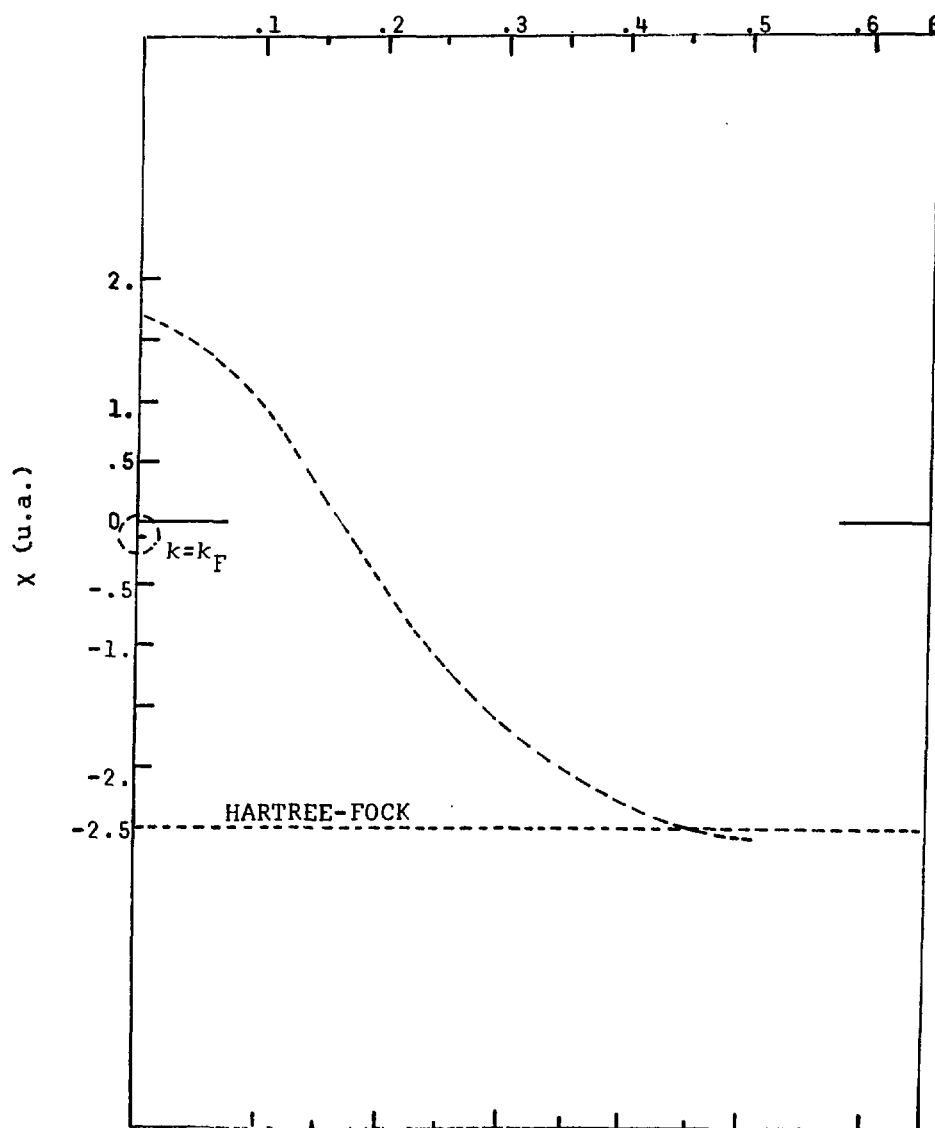


FIGURA IV

Campo Hiperfinito de Contacto χ (u.a.)
para o Átomo $\text{As}(4p^3)$ em Função do
Parâmetro de Temperatura β



Campo Hiperfino de Contacto χ (u.a.) para os ions da série 4f calculados a partir de várias aproximações para o exchange.

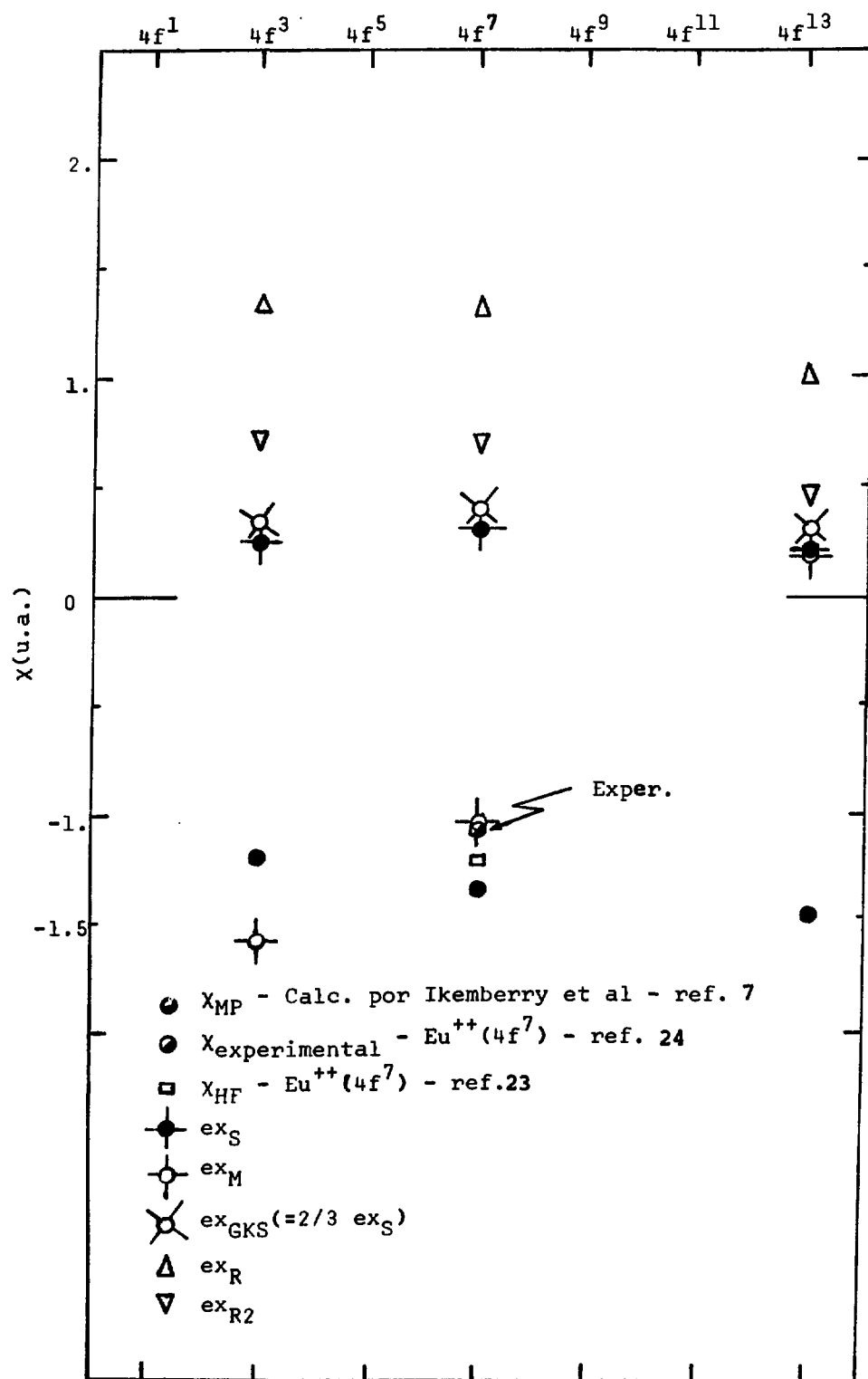


FIGURA VI

Campo Hiperfino de Contacto χ (u.a.) para os átomos da série 4f calculados a partir de várias aproximações para o exchange.

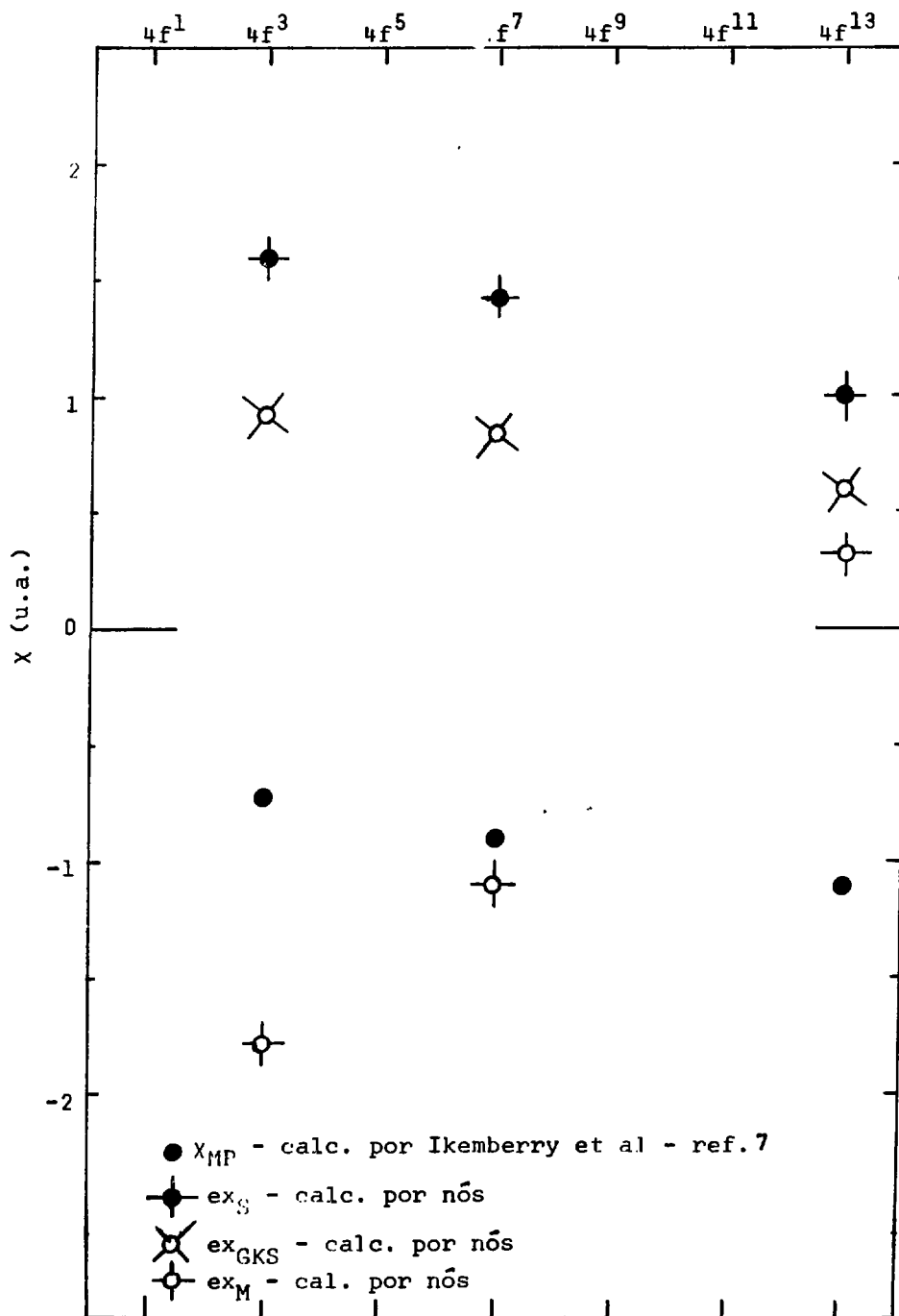
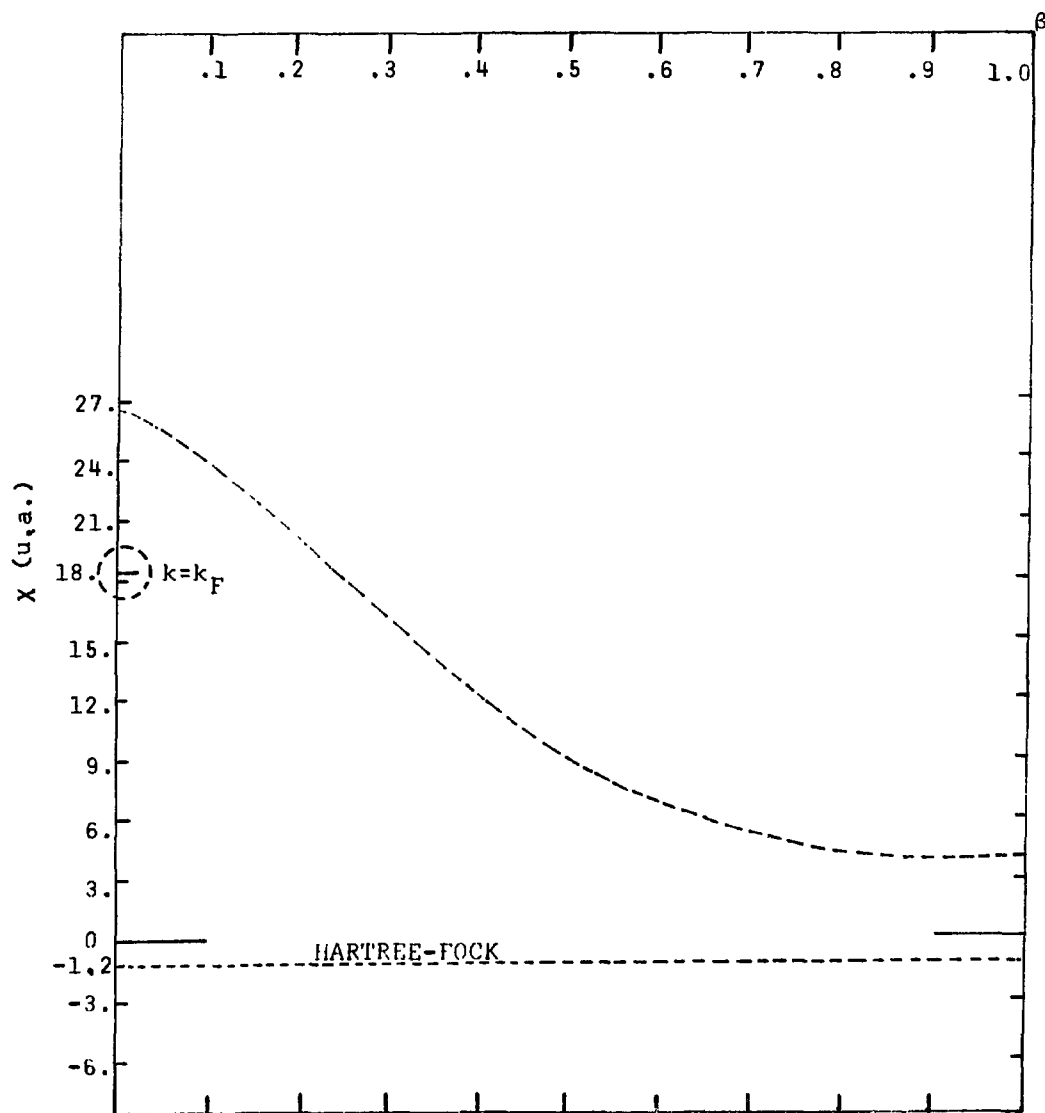


FIGURA VII

Campo Hiperfino de Contacto χ (u.a.)
 $\text{Eu}^{++}(4f^7)$ em Função do Parâmetro de
Temperatura β



DISCUSSÕES

Queremos observar inicialmente que pelo menos dois fatos nos levam a esperar uma concordância não exata dos resultados calculados com aqueles observados experimentalmente.

- 1 - A maioria dos resultados experimentais são obtidos em cristais e não em átomos ou íons livres.
- 2 - O formalismo de Hartree-Fock com polarização de spin nos conduz a funções de onda que não são exatamente auto funções do spin total S^2 .

Entretanto, com a finalidade de analisar as diversas aproximações para o exchange, podemos comparar os valores obtidos para χ , pois alguma concordância com a experiência é esperada.

ELEMENTOS DA SÉRIE 4p

Os únicos resultados teóricos constantes da literatura são aqueles apresentados por Bagus et al⁽⁸⁾ calculados numericamente, utilizando o próprio exchange de Hartree-Fock. E no que diz respeito ao resultado experimental, temos somente aquele observado por Pendlebury e Smith⁽²²⁾ para As(4p³).

Esta falta de resultados experimentais tem nos impossibilitado de fazer análises mais elaboradas sobre esta série.

Dos resultados apresentados nas tabelas I e II e das figuras I e II notamos que χ decresce com o número atômico. Este resultado é discordante com os resultados previstos por Bagus et al⁽⁸⁾, calculados numericamente utilizando o próprio exchange de Hartree-Fock.

Os resultados de Bagus et al⁽⁸⁾ são aquelas constantes da coluna denotada por ex_{HF} , onde os valores do parâmetro h_i perfino χ , são todos negativos variando desde Ga(-4.353u.a.) até Br(-0.663u.a.), crescendo com o número atômico da série.

Comparando o valor experimental de χ para $\text{As}(4p^3)$ com os calculados através das várias aproximações para o exchange-correlação (tabela II e figura I), acreditamos que os resultados experimentais dos demais átomos desta série estejam também compreendidos entre os de Slater (ex_S) e os de Gaspar-Kohn e Sham (ex_{GKS}). Esta tem sido uma conclusão geral em átomos, sólidos e moléculas. Tais afirmações poderão ser confirmadas em experiências futuras.

O parâmetro α sugerido por Kmetko⁽¹⁶⁾ produz um campo hiperfino de contacto χ muito longe daquele detectado experimentalmente⁽²²⁾, bem como, daqueles de Bagus et al⁽⁸⁾. Isto pode ser verificado na tabela I e figura I.

Embora trate de um mero ajuste, notamos que se fizermos $\alpha=0.9$ reproduziremos melhor aquele resultado observado experimentalmente.

A figura III nos permite confrontar as aproximações ex_R e ex_{R2} . Notamos que o acréscimo do termo vindo da parte imaginária da constante dielétrica dada pela RPA.⁽¹⁸⁾, ao exchange de Robinson et al⁽¹⁷⁾, influi muito pouco para melhorar a descrição do campo hiperfino de contacto. Isto já era de se esperar, pois, este termo só se torna importante para sistemas de baixas densidades.

A aproximação ex_M , onde o exchange em questão inclui os efeitos da correlação coulombiana, nos tem levado a resultados muito diferentes daqueles previstos por Bagus et al⁽⁸⁾. A mesma afirmativa é válida em relação ao resultado experimental do $\text{As}(4p^3)$. Estes resultados podem ser notados nas tabelas I e II e na figura II.

De uma maneira geral parece-nos que as aproximações ex_M , ex_R e ex_{R2} superestimam os efeitos da blindagem entre os elétrons.

Analisando a tabela II, nota-se que a aproximação de Liberman quando tratada sem restrição (ex_L) nos leva a resultados bastante semelhantes àqueles obtidos por ex_M , ex_R e ex_{R2} para $As(4p^3)$. No entanto, um resultado pouco melhor é obtido impondo a restrição $k \leq k_P$.

Quanto às contribuições de cada camada s , temos para $As(4p^3)$, a menos da aproximação de Slater (ex_S), $1s$ e $3s$ negativas e $2s$ e $4s$ predominantemente positivas como pode ser notada na tabela II.

Em relação às discrepâncias dos nossos resultados com aqueles previstos por Bagus et al⁽⁸⁾, bem como, daquele experimentalmente observado⁽²²⁾, supomos que uma das razões seja a não inclusão dos efeitos relativísticos no cálculo hiperfino de contacto, pois, eles são importantes para estes elementos. Por outro lado, a análise sistemática que temos feito da estrutura magnética hiperfina dos elementos leves, nos mostram que o próprio método de Hartree-Fock com polarização de spin como tem sido usado até agora parece ser incapaz de reproduzir bons resultados experimentais em muitos casos. Em contra posição, o uso de uma aproximação dependente da temperatura nos permite reproduzir os resultados de Hartree-Fock. Estes resultados estão apresentados na tabela VI e na figura IV.

Analisando a figura IV, onde apresentamos o parâmetro χ em função do parâmetro de temperatura β , verificamos que o parâmetro hiperfino χ aproximar-se-á mais ao valor de Hartree-Fock a medida que β cresce.

ELEMENTOS DA SÉRIE 4f (TERRAS-RARAS)

Poucos cálculos sobre a estrutura magnética hiperfina tem sido feitas para os átomos e íons desta série, sobretudo através do formalismo de Hartree-Fock com polarização de spin.

Os primeiros resultados teóricos constantes da literatura são aqueles que se referem aos comentários feitos por Freeman e Watson⁽²³⁾ a respeito dos cálculos pouco precisos de Bagus et al (não publicado) para alguns íons trivalentes desta série.

Mais tarde, os parâmetros hiperfinos do átomo e íon de Europio foram numericamente calculados por Bagus e Picart⁽⁹⁾, cujos resultados discordavam em sinal com aquele experimentalmente observado.

Recentemente, Ikemerry et al⁽⁷⁾, usando a técnica de perturbação de momento do formalismo de muitos corpos, apresentaram para alguns átomos e íons desta série, cálculos do parâmetro hiperfino de contacto χ , cujos resultados são concordantes em sinal e módulo com aquele observado experimentalmente.

Os resultados experimentais existentes desta série, são as do $\text{Eu}^{++}(4f^7)$ observado por ENDOR⁽²⁴⁾ em CaF_2 donde estimamos ser $\chi = -1.1$ u.a..

A comparação deste resultado experimental com $\text{Eu}^{++}(4f^7)$ livre, só é possível se supuzermos que a influência dos efeitos de covalência em CaF_2 associados a camada 4f seja desprezível.

Os resultados da tabela IV nos permitem analisar as contribuições de cada camada s para o parâmetro hiperfino χ . A contribuição da camada 1s é extremamente pequena sendo praticamente nula em alguns casos. Isto está coerente, pois as camadas mais internas devem estar pouco sujeitas às polarizações devido aos spins de camadas externas (4f). As contribuições de 2s e 3s são negativas e as de 4s e 5s são positivas.

As aproximações ex_S , ex_{GKS} , ex_R e ex_{R2} produzem o campo hiperfino de contacto χ de sinal contrário ao previsto por ex_{HF} e χ_{MP} , bem como, daquele experimentalmente observado para $\text{Eu}^{++}(4f^7)$. Estes resultados podem ser facilmente verificados na tabela III.

A análise das aproximações ex_R e ex_{R2} podem ser feitas a partir da tabela III e das figuras V e VI. A aproximação ex_{R2} reduz o parâmetro $|\chi|$, contudo esta redução ainda é insuficiente para melhorar a sua descrição.

O parâmetro hiperfino χ , determinado pelo método ex_α , usando α proposto por Kmetko⁽¹⁶⁾ é praticamente análogo a resultados obtidos por ex_S e ex_{GKS} .

Para os átomos e íons desta série a aproximação ex_M (operador de massa) tem nos levado a um campo hiperfino de contacto χ em geral melhores do que aqueles obtidos com as demais aproximações (tabela III, figura V e VI).

Os resultados de χ obtidos através de ex_M para $Eu^{++}(4f^7)$ são surpreendentemente bons comparados com os de ex_{HF} e χ_{MP} , bem como, daquele experimentalmente detectado (tabela V). No entanto, esta afirmação não pode ser estendida para todos os elementos desta série, pois em elementos como Tm. ela falha completamente. Isto nos leva a crer que esta concordância seja simplesmente acidental. Por outro lado, vários fatores de correções importantes a estes elementos, tais como, correção relativística e efeitos de acoplamento spin-órbita devem ser considerados.

Os efeitos relativísticos e de acoplamento spin-órbita influem sobretudo no comportamento dos elétrons nas proximidades do núcleo.

Alguns autores^(7,9) opinam que os efeitos de correlação entre os elétrons e os efeitos relativísticos são parcialmente responsáveis pela discordância no sinal do campo magnético H_C , previstos teoricamente daquele experimentalmente observado para elementos desta série. Parece-nos também que estes efeitos sejam as causas essenciais das discrepâncias encontradas nas demais aproximações.

A influência da correlação eletrônica (coulombiana) pode facilmente ser observada comparando os resultados apresentados na tabela III denotados por ex_M com as demais aproximações. Este efeito faz se sentir sobretudo nas camadas mais externas (4s e 5s) como pode ser notada na tabela IV.

Para $Eu^{++}(4f^7)$, os χ previstos por Ikemerry et al⁽⁷⁾ discordam aproximadamente de 25% daquele obtido por nos através de ex_M , bem como, daquele observado experimentalmente.

Notamos ainda da tabela III que os resultados de ex_M são algo discordantes aos comentários feitos por Freeman e Watson⁽²³⁾ a respeito dos resultados previstos por Bagus et al (não publicado), sobre a variação de χ dos íons de Terras-Raras, de que elas são constantes e da ordem de -1.2 u.a.. Entretanto, estes autores através de cálculos posteriores mais precisos⁽²⁵⁾ admitem que estas considerações são prematuras, observando que estas hipóteses devem ser abandonadas.

A aproximação de Liberman (ex_L) produz um campo magnético χ muito grande, razão pela qual deixamos de incluir nas figuras.

Este campo pode ser reduzido através do exchange de Liberman dependente da temperatura, como pode ser notada pelos resultados da tabela VI e da figura VII. A medida que β cresce, esta redução faz aproximar χ ao valor de Hartree-Fock.

Finalizando, parece-nos que para os elementos desta série, a correlação coulombiana exerce um papel preponderante aproximando os valores do campo hiperfino de contacto χ previstos teoricamente ao experimentalmente observado.

CONCLUSÕES

Através de nossos resultados concluímos que nenhuma das aproximações para o exchange-correlação baseada no modelo do gás de elétrons livres analisadas, descreve satisfatoriamente a estrutura magnética hiperfina de contacto dos elementos da série 4p e 4f.

A aproximação que julgamos ser boa para um dado elemento falha completamente quando tratadas em outros.

Parece-nos que com a introdução conveniente dos efeitos relativísticos e de acoplamento spin-órbita poderemos eliminar esta inadequação. Por outro lado, encontra-se em andamento em nosso grupo uma pesquisa no sentido de incluir os efeitos de temperatura na aproximação ex_M como aquele feito na aproximação de Liberman. Pode-se conjecturar que neste caso consigamos uma boa concordância com a experiência mostrando que a falha não provém do formalismo de Hartree-Fock com polarização de spin (SPHF) em si, mas do inadequado tratamento de exchange-correlação.

BIBLIOGRAFIA

- (1) José R. Leite and Luiz G. Ferreira, Phys.Rev.3, A1224(1971).
- (2) José R. Leite, Tese de Doutorado apresentada ao Instituto de Física da USP em 1970.
- (3) A. Abragam and M. H. L. Pryce, Proc.Roy.Soc. (London) A205, 135(1951); A206, 164(1953); A206, 173(1953).
- (4) R.E. Watson and A.J. Freeman, Phys. Rev. 120, 1125 (1960) ; Phys. Rev. 123, 2027(1961).
A.J. Freeman and R.E. Watson, Phys.Rev. Letter 6, 343(1961).
- (5) D.A. Goodings, Phys. Rev. 123, 1706(1961).
- (6) S.M. Blinder, Bull Am. Phys. Soc. (2)5, 14(1961).
- (7) Dennis Ikemberry and T.P. Das, and Joseph B. Mann,Phys.Rev. 4, 2188(1971).
- (8) Paul S. Bagus and Bowen Liu, and Henry F. Schaeffer III , Phys. Rev. 2, A555(1970).
- (9) P. Bagus and J. Picart, compt. Rend. 266B, 842(1968).
- (10) José R. Leite, José R. Pereira and Luiz G. Ferreira, J.Phys. C5, L188(1972).
- (11) José R. Leite, Luiz G. Ferreira and José R. Pereira, Phys. Letter 40A, 315(1972).
- (12) José R. Leite, Ioshiaki Doi e Luiz G. Ferreira, comunicação interna (1972).
- (13) J.C. Slater, Phys. Rev. 81, 385(1951).
- (14) R. Gaspar, Acta Phys. Acad. Sci. Hung 3, 263(1965).
- (15) W. Kohn and L.J. Sham, Phys. Rev. 140, A1133(1965).
- (16) E.A. Kmetko, Phys. Rev. 1, A37(1970).
- (17) J.E. Robinson, F. Bassani, R.S. Knox and J.R. Schrieffer Phys. Rev. Letter 9, 215(1962).
- (18) D. Pines, "Elementary Excitations in Solids", W. A. Benjamin, New York and Amsterdam, 1964.

- (19) D.A. Liberman, Phys. Rev. 171, 1(1968).
- (20) D.R. Hartree, "The Calculations of Atomic Structures", John Willey & Sons, New York and Chapman & Hall-London, 1957.
- (21) F. Herman and S. Skillman, "Atomic Structure Calculations", Prentice Hall Inc. Englewood Cliffs, New Jersey, 1963.
- (22) J.M. Pendlebury and K.F. Smith, Proc. Phys. Soc. (London) 84, 849(1964).
- (23) A.J. Freeman and R.B. Frankel, "Hyperfine Interactions" , Cap. II, Academic Press (1967).
- (24) W.E. Blumberg and J. Eisinger, Bull. Am. Phys. Soc. (2)6, 141 (1961).
J.M. Baker and F.I.B. Willians, Proc. Roy Soc. A267, 283(1962).
- (25) E. Mathias and D.A. Shirley, "Hyperfine Structure and Nuclear Radiation", Cap. VI-Magnetic Hyperfine Fields, North Holland Publishing Company, Amsterdam (1968).

