

Maicon Carlone da Silva

**Estudo dos comportamentos anômalos dos
Espectros de Ressonância Paramagnética
Eletrônica de Gd Diluído em $Y_{1-x}Gd_xPb_3$ e
 $Sm_{1-x}Gd_xB_6$ em função da temperatura e da
concentração.**

Brasil

Bauru, 2023

Maicon Carlone da Silva

Estudo dos comportamentos anômalos dos Espectros de Ressonância Paramagnética Eletrônica de Gd Diluído em $Y_{1-x}Gd_xPb_3$ e $Sm_{1-x}Gd_xB_6$ em função da temperatura e da concentração.

Tese apresentada à Faculdade de Ciências da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Câmpus de Bauru, como um dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Ciência e Tecnologia de Materiais – Área de concentração: Modelagem e Simulação de Materiais.

Universidade Estadual Paulista (Unesp), Faculdade de Ciências, Bauru

Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais

POSMAT

Orientador: Prof. Dr. Pablo A. Venegas Urenda

Brasil

Bauru, 2023

Silva, Maicon Carlone

Estudo dos comportamentos anômalos dos Espectros de Ressonância Paramagnética Eletrônica de Gd Diluído em $Y_{1-x}Gd_xPb_3$ e $Sm_{1-x}Gd_xB_6$ em função da temperatura e da concentração./ Maicon Carlone da Silva. – Brasil, Bauru, 2023 239p. : il.

Tese (doutorado) Universidade Estadual Paulista (Unesp), Faculdade de Ciências, Bauru

Orientador: Prof. Dr. Pablo A. Venegas Urenda

1. Modelo de Plefka. 2. Ressonância Paramagnética Eletrônica. 3. EPR. I. Prof. Dr. Pablo A. Venegas Urenda. II. Universidade Estadual Paulista – Unesp. III. Faculdade de Ciências. IV. Doutorado Título.

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA TESE DE DOUTORADO DE MAICON CARLONE DA SILVA, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DA FACULDADE DE CIÊNCIAS - CÂMPUS DE BAURU.

Aos 04 dias do mês de maio do ano de 2023, às 10:00 horas, por meio de Videoconferência, realizou-se a defesa de TESE DE DOUTORADO de MAICON CARLONE DA SILVA, intitulada **Estudo dos comportamentos anômalos dos Espectros de Ressonância Paramagnética Eletrônica de Gd Diluído em $Y_{1-x}Gd_xPb_3$ e $Sm_{1-x}Gd_xB_6$ em função da temperatura e da concentração**. A Comissão Examinadora foi constituída pelos seguintes membros: Prof. Dr. PABLO ANTONIO VENEGAS URENDA (Orientador(a) - Participação Virtual) do(a) Departamento de Física / UNESP Campus de Bauru, Prof. Dr. ALEXYS BRUNO ALFONSO (Participação Virtual) do(a) Departamento de Matemática / Faculdade de Ciências de Bauru, Prof. Dr. PAULO NORONHA LISBOA FILHO (Participação Virtual) do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências - Unesp/Câmpus de Bauru, Dr. FERNANDO ASSIS GARCIA (Participação Virtual) do(a) Instituto de Física / Universidade de São Paulo, Dr. DANIEL JULIO GARCIA (Participação Virtual) do(a) Centro Atômico Bariloche / Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas. Após a exposição pelo doutorando e arguição pelos membros da Comissão Examinadora que participaram do ato, de forma presencial e/ou virtual, o discente recebeu o conceito final: Aprovado. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelo(a) Presidente(a) da Comissão Examinadora.



Prof. Dr. PABLO ANTONIO VENEGAS URENDA

Maicon Carlone da Silva

Estudo dos comportamentos anômalos dos Espectros de Ressonância Paramagnética Eletrônica de Gd Diluído em $Y_{1-x}Gd_xPb_3$ e $Sm_{1-x}Gd_xB_6$ em função da temperatura e da concentração.

Tese apresentada à Faculdade de Ciências da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Câmpus de Bauru, como um dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Ciência e Tecnologia de Materiais – Área de concentração: Modelagem e Simulação de Materiais.

Trabalho aprovado. Brasil, 04 de maio de 2023:

Prof. Dr. Pablo A. Venegas Urenda
Orientador

Paulo Noronha Lisboa Filho
Convidado 1

Alexys Bruno Alfonso
Convidado 2

Fernando Assis Garcia
Convidado 3

Daniel Julio Garcia
Convidado 4

Brasil
Bauru, 2023

Agradecimentos

Os agradecimentos principais são direcionados ao orientador deste trabalho, Prof. Dr. Pablo A. Venegas Urenda, cuja participação foi crucial para a realização do mesmo. Também não poderíamos deixar de agradecer em primazia ao caríssimo Prof. Dr. Carlos Rettori, que sempre se prontificou à nos auxiliar frente as questões mais complexas.

Em segundo, aos queridos coautores de nossas publicações. Sem a participação e as discussões que propiciaram, jamais teríamos conseguido compreender as inúmeras peculiaridades dos sistemas que estudamos ao longo do desenvolvimento deste trabalho. Um agradecimento especial vai para nosso querido amigo Dr. Jean Souza, cuja perícia experimental produziu a maioria das amostras que analisamos. Outro agradecimento especial é dedicado ao Prof. Dr. Felipe Fernandes Fanchini, que disponibilizou recursos computacionais que viabilizaram a realização de nossas simulações.

Em sequência, agradecemos aos membros da banca de qualificação, Prof. Dr. Ricardo Urbano e Prof. Dr. Felipe Fernandes Fanchini, que dispuseram de seu tempo para a averiguação dos resultados e informações aqui contidos, bem como aos caríssimos membros suplentes, Prof. Dr. Alexys Bruno Alfonso e Prof. Dr. Carlos Rettori. Assim como, aos membros da banca de defesa, que realizaram a averiguação final deste trabalho, Prof. Dr. Paulo Noronha Lisboa Filho, Prof. Dr. Felipe Fernandes Fanchini, Prof. Dr. Fernando Prof. Dr. Assis Garcia e Prof. Dr. Daniel Julio Garcia, e seus suplentes, Prof. Dr. Alexys Bruno Alfonso, Prof. Dr. Durval Rodrigues Junior e Prof. Dr. Marcos de Abreu Avila.

Por fim, mas não menos importante, ao programa de pós-graduação em ciência e tecnologia de materiais da faculdade de ciências (Posmat) da UNESP, Bauru, SP. Assim como, a agência que fomentou nossos estudos, a coordenação de aperfeiçoamento de pessoal de nível superior (CAPES).

*“O alienista fez um gesto magnífico, e respondeu:
— Trata-se de coisa mais alta, trata-se de uma experiência científica.
Digo experiência, porque não me atrevo a assegurar desde já
a minha ideia; nem a ciência é outra coisa, (...)”
(O Alienista, Machado de Assis, 15 de março de 1882)*

Resumo

Este trabalho apresenta um estudo teórico dos espectros de Ressonância Paramagnética Eletrônica (*Electron Paramagnetic Resonance* - EPR) de dois materiais, cujas propriedades estruturais e eletrônicas ainda são largamente discutidas em meio acadêmico, sendo eles $Y_{1-x}Gd_xPb_3$ e $Sm_{1-x}Gd_xB_6$ onde x representa a concentração do elemento de terra rara.

Através da análise dos dados experimentais de EPR de $Y_{1-x}Gd_xPb_3$, avaliamos como as simulações da forma da linha de absorção em baixa temperatura, sugerem que a razão pela qual ocorre a inibição do mecanismo de quebra de pares de Cooper, está relacionada a forma como ocorre a interação de troca entre os momentos localizados de Gd^{3+} e os elétrons de condução (*conduction electrons* - *ce*). Já no estudo de $Sm_{1-x}Gd_xB_6$ discutimos o comportamento anômalo apresentado pela largura de linha para uma baixa concentração de Gd, assim como a aparente variação da metalicidade das linhas de ressonância em função da temperatura.

Todos os espectros de EPR apresentados aqui foram simulados utilizando o modelo de Plefka, em adição as implementações de P. A. Venegas. Analisamos para cada caso separado, um conjunto distinto de contribuições para o espectro de absorção, visando elucidar a evolução das propriedades eletrônicas, comportamentos da largura de linha, além do colapso do espectro resolvido do Gd_{3+} sob determinadas situações.

No caso do YPb_3 , a precisa descrição da interação de troca mútua entre os íons de Gadolínio mostrou-se crucial para a compreensão dos resultados que obtivemos. Já no caso de SmB_6 , uma conjunção entre os efeitos de flutuação de valência com um alargamento inomogêneo do campo cristalino, modelado por uma distribuição Gaussiana do parâmetro b_4 , mostrou-se fundamental para a precisa descrição dos dados experimentais.

Para procurar pelo conjunto de parâmetros que melhor ajusta o espectro teórico ao experimental utilizamos métodos de minimização global meta-heurísticos, o que nos permitiu comparar iterativamente os inúmeros conjuntos de parâmetros utilizados na reprodução dos dados experimentais.

Palavras-chave: Modelo de Plefka. Ressonância Paramagnética Eletrônica. EPR.

Abstract

This work presents a theoretical study of the Electron Paramagnetic Resonance (EPR) spectra for two materials, whose structural and electronic properties are still widely discussed in the literature, $\text{Y}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Pb}_3$ and $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{B}_6$, with x the Gd^{3+} concentration.

Through the analysis of the experimental EPR data of $\text{Y}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Pb}_3$, our simulations of the lineshape indicated the correlation of Cooper's pair-breaking mechanism and the exchange interaction between the Gd^{3+} localized moments, and the conduction electrons.

In the study of $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{B}_6$, we discussed the anomalous behavior presented by the linewidth, for Gd^{3+} low concentrations. We also discussed the apparent variation in the metallicity of the resonance lines as function of temperature.

All EPR spectra were simulated using the Plefka model with P. A. Venegas treatment of valence fluctuation (VF). We analyze, for each case, a distinct set of contributions to the absorption spectrum, aiming to elucidate the evolution of the observed electronic properties and linewidth behaviors.

In the case of YPb_3 , the description of the mutual exchange interaction between Gadolinium ions was crucial for understanding the obtained results. In the case of SmB_6 , a conjunction between the effects of VF with an inhomogeneous broadening of the crystalline electrical field (CEF), modeled by a Gaussian distribution of the b_4 parameter, proved to be fundamental for the accurate description of the experimental data.

To search for the set of parameters that best fits the experimental spectrum, we used global meta-heuristic algorithms, which allowed us to iteratively compare the numerous sets of parameters used in the reproduction of experimental data.

Keywords: Plefka Model, Electron Spin Resonance, EPR.

Lista de ilustrações

- Figura 1 – Evolução da temperatura crítica (T_c) em função da concentração x de Gd^{3+} em $Y_{(1-x)}Gd_xPb_3$. Os pontos vermelhos sólidos apresentam as medidas experimentais da concentração de Gd^{3+} , enquanto a linha tracejada vermelha o respectivo comportamento médio. As áreas destacadas pela cor verde mostram onde o comportamento observado é normal, enquanto a de cor amarela destaca o comportamento incomum. 30
- Figura 2 – Largura de linha (ΔH) com e sem a presença da GDCEF, respectivamente representadas pela linha sólida amarela e pelos pontos vermelhos. Os dados experimentais estão dispostos para as bandas X e Q, respectivamente representados pelos anéis pretos e pelos pontos sólidos cinzas. As áreas destacadas pela cor verde mostram onde o comportamento observado é normal, enquanto a de cor amarela destaca o comportamento incomum. 32
- Figura 3 – Descrição dos modos operacionais de uma cavidade ressonante genérica para faixa de micro-ondas (300 MHz to 30 GHz). (a) Múltiplos modos de operação potencialmente disponíveis (A, B e C) em relação às características estruturais e geométricas do ressonador. (b) Determinação do modo de operação em função da frequência de excitação (f_s), para o Modo B, $f_s = f_b$ 36
- Figura 4 – Descrição ilustrativa de montagem experimental proposta por George Feher e A. F. Kip. A cavidade ressonante coaxial possui metade do comprimento de onda da frequência de excitação e tem um fator Q por volta de 1000-2000. A mesma cavidade ainda pode ser utilizada em uma frequência de 600 e 900 Mc/s (megaciclos por segundo), o que seria equivalente respectivamente ao comprimento total de onda ou a 3/2 do mesmo. 39
- Figura 5 – Resumo das principais e mais relevantes formas de magnetismo, e suas respectivas características fundamentais. 43
- Figura 6 – Disposição ilustrativa dos momentos magnéticos atômicos. (a) Representação do momento magnético orbital (m_0) e do momento de *spin* do elétron (m_s). (b) Esquematização clássica da ressonância magnética elementar. O momento magnético total (μ) é dado em relação aos campos H_0 e H_1 44

- Figura 7 – Observação experimental da resposta de ressonância e dos níveis Zeeman
(a) Digitalização da imagem fotográfica do espectro de absorção da estrutura fina de Al_2O_3 contendo íons de Cr^{3+} em solução substitucional.
(b) Diagrama da abertura dos níveis Zeeman de Cr^{3+} mediante ao efeito da exposição ao campo H_0 49
- Figura 8 – Relação entre os tempos de relaxação T_1 e T_2 com a magnetização M_0 .
(a) Estabelecimento da magnetização de equilíbrio na direção de $\hat{Z}$, para o caso onde $J = S$, após um determinado tempo T_1 . (b) Aplicação do pulso de 90° sobre M_0 levando a magnetização $X' - Y'$, onde a componente $M_0 \cdot \hat{Y}$ tem seu valor máximo. (c) Início da precessão da magnetização em torno do eixo $\hat{Z}$, culminando na diminuição gradativa da magnitude de $M_0 \cdot \hat{Y}$. Restabelecimento do alinhamento total de M_0 com H_0 , transcorrido um tempo T_2 , onde todas as componentes transversais dos momentos magnéticos locais se distribuíram de modo aleatório ao longo do plano $X' - Y'$ 50
- Figura 9 – Representação esquemática dos caminhos pelos quais a energia absorvida pelo íon paramagnético da rádio-frequência incidente é dissipada. As taxas $1/T_{es}$ e $1/T_{se}$ resultam da interação de *exchange* entre os elétrons de condução (e) e os momentos localizados (S). As taxas $1/T_{eL}$ e $1/T_{sL}$ são respectivamente as transferências de energia dos elétrons de condução para a rede (L) e dos momentos localizados para a rede. . . . 52
- Figura 10 – Resposta de ressonância paramagnética eletrônica da impureza (S) e dos elétrons de condução (e), em um sistema não-engarrafado de Dy^{3+} em Ag . O pico onde $g = 2.45$ é referente à e , enquanto o em $g = 7.66$ à S . O experimento foi realizado à 145 K e uma concentração de 26 ppm. . . 58
- Figura 11 – Exposição das características fundamentais do espectro de absorção e sua derivada. (a) Relação entre o tempo de relaxação transversa (T_2) com o tempo de difusão (T_d), para duas taxas distintas que remetem as propriedades superficiais da amostra. (b) Informação espectroscópicas mensuradas diretamente no espectro de EPR. 62
- Figura 12 – Esquematização da estrutura cristalina cubica. O ponto $P(x, y, z)$ representa a coordenada sobre a qual o potencial $V(x, y, z)$ será calculado. As cargas pontuais pertencentes à estrutura cúbica estão representadas nas coordenadas $(a,0,0), (0,a,0), (0,0,a)$ e $(-a,0,0), (0,-a,0), (0,0,-a)$ 66

Figura 13 – Dependência angular do campo H angular (θ), obtida pelo potencial escrito utilizando-se os harmônicos esféricos reais Z_n^m , para o caso de Gd^{3+} em simetria cúbica, com $H [0, 0, 1]$ e $J = S = 7/2$. Dois campo estão sobrepostos em $H = 0$. Temos lado-a-lado as contribuições da geometria cúbica dadas separadamente pelos operadores de quarta e sexta ordem.	71
Figura 14 – Representação topológica da matriz de campo cristalino $\mathcal{H}_{cc}$ contendo apenas os termos de quarta ordem (O_4). Estão discretizadas por cores as magnitudes dos elementos de matriz.	74
Figura 15 – Composição do elemento de quarta ordem em função dos harmônicos esféricos reais Z_n^m . Estão destacados os campos de ressonância em três etapas diferentes, sendo respectivamente, as duas superiores as componentes individuais e a terceira a soma das anteriores.	75
Figura 16 – Visualização ilustrativa da estrutura cristalina de YPb_3 em três diferentes perspectivas. A célula unitária está destacada por arestas pretas. O poliedro regular transparente apresenta o arranjo atômico do sólido formado entre as arestas que unem os primeiros vizinhos.	83
Figura 17 – Esquematização simples da evolução clássica do estado supercondutor em função do campo crítico (H_c) e da temperatura crítica (T_c). Estão denotadas as zonas representativas dos estados presentes em supercondutores do tipo II.	84
Figura 18 – Esquema ilustrativo da queda de T_c em função do aumento da concentração. O comportamento e os intervalos foram baseados no que é previsto para LaAl_2	85
Figura 19 – Espectros EPR de $\text{La}_{1-y}\text{Gd}_y\text{In}_{3-x}\text{Sn}_x$ simulados por Bittar e outros em 2011 utilizando uma curva Dysoniana (DYSON, 1955). As linhas sólidas são o <i>fit</i> da forma da linha Dysoniana. Os símbolos fechados identificam as amostras monocristalinas e os abertos as policristais.	87
Figura 20 – Foto de um único cristal típico de YPb_3 em forma cúbica, disposto sobre um papel milimetrado.	90
Figura 21 – Padrão de difração de Raios-X de cristais $\text{Y}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Pb}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) pulverizados. Estão apresentados picos para a fase pura e para o fluxo de Pb atrelado. O gráfico em <i>inset</i> mostra a evolução do parâmetro de rede (a) de YPb_3 correlacionado à expansão esperada da célula unitária. Observados também que o parâmetro de rede para o fluxo de Pb permanece virtualmente constante, considerando a precisão experimental.	91

Figura 22 – Imagem obtida pelo microscópio de escanamento eletrônico (<i>scanning electron microscope</i> - SEM) de $Y_{0.93}Gd_{0.07}Pb_3$ com um mapa da distribuição e as proporções relativas (intensidade) de Y (vermelho) e Pb (amarelo) sobre a área digitalizada.	92
Figura 23 – Medidas experimentais da magnetização (<i>Zero field cooling</i>) dc (M) em função da temperatura (T) em YPb_3 para diferentes magnitudes de campos magnéticos aplicados. O <i>inset</i> mostra uma visão expandida da curva para 20 Oe.	93
Figura 24 – Visualização ilustrativa da estrutura cristalina de SmB_6 em três diferentes perspectivas. A célula unitária está destacada por arestas pretas. O poliedro regular transparente apresenta o arranjo atômico do sólido formado entre as arestas que unem os primeiros vizinhos.	96
Figura 25 – Observação original do comportamento inesperado da resistividade feito por A. Menth, E. Buehler e T. H. Geballe em 1969, que deu origem a descrição dos isolantes topológicos Kondo. O experimento foi realizado no SmB_6 . Os círculos escuros são atribuídos à R vs. T , enquanto os claros à R vs. $10^3/T$	98
Figura 26 – Espectros experimentais de absorção Mössbauer para CaO dopado. Estão evidenciadas as respectivas linhas de absorção de Fe^{1+} , Fe^{2+} e Fe^{3+} para duas temperaturas (300 K e 77 K).	100
Figura 27 – Dados experimentais do deslocamento isomérico Mössbauer para CF_2 , $KMgF_3$, CaO e MgO . Assim como na Figura 26, estão evidenciadas as respostas de absorção de Fe^{1+} , Fe^{2+} e Fe^{3+} , inferidas por intermédio do deslocamento isomérico. Os dados foram coletados em temperatura ambiente (300 K). A linha vertical amarela serve como guia para os olhos para distinção dos materiais.	102
Figura 28 – Estão apresentados os dados experimentais do deslocamento isomérico para $EuCu_2Si_2$ em função da evolução da temperatura (pontos pretos). As linhas pontilhadas são apenas guias para os olhos e denotam a dependência do deslocamento pela temperatura.	103
Figura 29 – Fotos de duas de nossas amostras de SmB_6 , ambas estão dispostas sobre um papel milimetrado.	106
Figura 30 – Estão apresentados os dados experimentais do $Sm_{1-x}Gd_xB_6$, para três concentrações (0.0004, 0.004 e 0.02), respectivamente coloridas em azul, verde e vermelho. A Figura apresenta as relações de resistividade (ρ), calor específico (c_p) e da susceptibilidade magnética dc (χ), em função do aumento da temperatura, para $H \parallel [100]$. O <i>inset</i> inferior mostra o comportamento de χ em baixas temperaturas. As linhas contínuas são resultados dos ajustes da relação de <i>Curie-Weiss</i>	107

Figura 31 – Calor específico (c_p), normalizado em unidades da constante universal dos gases (R), em função do aumento da temperatura (T), com uma força de desordem fixa de $W = 0.25$ eV. Vemos que c_p apresenta claramente uma relação linear com T para baixas temperaturas ($T \approx 2$ K).	109
Figura 32 – Capacidade calorífica (c_c) em função da temperatura para cinco concentrações distintas. Fica claro que as discrepâncias entre os comportamentos de c_c são mais pronunciadas nas amostras fortemente dopadas com Gd^{3+} .	111
Figura 33 – Em conjunção com Figura 30, estão apresentados os dados experimentais do $Sm_{1-x} Gd_x B_6$, para três concentrações (0.0004, 0.004 e 0.02), respectivamente coloridas em azul, verde e vermelho. A Figura apresenta as relações de largura de linha (ΔH) e deslocamento do fator g (Δg), em função da temperatura. Para H paralelo ao ângulo de colapso ($H 30^\circ$). As linhas contínuas são resultados dos ajustes das equações de Dyson (Equação 2.22 (DYSON, 1955; FEHER; KIP, 1955)).	112
Figura 34 – Condutividade dc (σ) em função da temperatura do SmB_6 (T) submetido a baixas concentrações de Gadolínio; apresentando um <i>gap</i> ativo com 4.14 meV (LAURITA et al., 2018). A condutividade está denotada pelos pontos escuros sólidos, enquanto as linhas vermelhas tracejadas apresentam uma média do valor da condutividade em diferentes etapas de σ vs T . As áreas atribuídas como regimes, apresentam uma correlação entre os comportamentos médios observados pelos dados experimentais e nossos estudos.	114
Figura 35 – Comparação entre os espectros experimentais e sua respectiva simulação sem a inclusão dos efeitos de campo cristalino como descrito por Plefka. Os dados são referentes a estrutura fina do Gd^{3+} em monocristais de Pb, para uma concentração de 1300 ppm. Estão dispostos dois quadros; no superior, os círculos vazios amarelos são os dados experimentais, enquanto a linha tracejada verde, vista no quadro inferior, é a respectiva simulação.	118
Figura 36 – (a) Valores de g das impurezas de Gadolínio em Sc. Os dados indicados pela cor verde foram tomados a 3.0 K, enquanto aqueles representados em amarelo a 402.0 K. Ambos os conjuntos foram obtidos para uma concentração de Gd de 500 ppm. (b) Largura de linha a 3.0 K para a liga de 500 ppm. As larguras de linha foram calculadas utilizando-se linhas Gaussianas.	119

Figura 37 – Simulação dos espectros de absorção de $\text{LaSb}_{1-x}\text{Gd}_x$ a $T = 4$ K, com $\text{LaSb}:\text{Gd}$ em 2000 ppm. Os círculos vazios azuis são os dados experimentais, enquanto a linha vermelha é a respectiva simulação desconsiderando a interação de troca $\mathcal{H}_{ex}$ de Gd-Gd.	120
Figura 38 – Flutuação aleatória do campo local entre os valores de campo $+H_i$ e $-H_i$ em um tempo médio τ_c	124
Figura 39 – Fase de um <i>spin</i> submetido à flutuação aleatória do campo local entre os campos $+H_i$ e $-H_i$ em um tempo médio τ_c (linha sólida azul). Também está apresentado o comportamento da fase de um <i>spin</i> em um campo local constante (linha tracejada verde).	125
Figura 40 – Estão representadas quatro situações distintas (A, B, C e D) envolvendo a taxa $\Delta\omega_0/\Delta\omega_{\tau_c}$, para um sistema onde o campo local flutua entre os campos $+H_i$ e $-H_i$	127
Figura 41 – Evolução do espectro de LaSb dopado de Gadolínio sofrendo estreitamento e colapso da estrutura fina em função da evolução da temperatura, indo de 4 K até 300 K	128
Figura 42 – Esquematização simplificada da Relaxação dos momentos localizados (S_i) para os elétrons de condução (e) e para a rede (L), especificamente quando a estrutura hiperfina é exibida, em um sistema de <i>spin</i> $S = 1/2$	130
Figura 43 – Esquema simplificado da Relaxação dos momentos localizados (S_i) para os elétrons de condução (e) e para a rede (L), especificamente quando a estrutura fina é exibida, em um sistema de N <i>spins</i> interagentes.	131
Figura 44 – Esquematização da matriz de transição ($\Omega_{MM'}$) em escalas de amarelo. Estão evidentes as três diagonais, nas quais as magnitudes dos termos são influenciadas pelas interações presentes na largura de linha, bem como os efeitos de temperatura e concentração.	138
Figura 45 – Simulação das linhas individuais e composição final da derivada do espectro de absorção (dP/dH) para múltiplas temperaturas (T). As linhas individuais estão representadas por linhas tracejadas discretizadas em escalas de azul, enquanto a composição final do espectro está denotada por uma linha vermelha sólida. Foram utilizados os parâmetros: $b_k = 0.5$, $\Delta H_{res} = 20$ Oe, H paralelo a 0° e T mudando como indicado na Figura.	140
Figura 46 – Simulação da derivada do espectro de absorção (dP/dP) para múltiplas temperaturas (T). As linhas amarelas foram simuladas sem os efeitos de $\mathcal{H}_{ex}$, enquanto as laranjas com um valor constante de $\mathcal{H}_{ex} = 10$ e uma largura de 100. Foram utilizados os parâmetros: $b_k = 0.5$, $\Delta H_{res} = 20$ Oe, H paralelo a 0° e T mudando como indicado na Figura.	143

- Figura 47 – Simulação da derivada do espectro de absorção (dP/dH) para múltiplos valores de θ . As linhas individuais estão representadas por linhas tracejadas discretizadas em escalas de azul, enquanto a composição final do espectro está denotada por uma linha vermelha sólida. Foram utilizados os parâmetros: $b_k = 0.5$, $\Delta H_{res} = 20$ Oe, onde T foi mantida fixa. . . . 147
- Figura 48 – Simulação das derivadas do espectro de absorção (dP/dH), quando submetidos a uma distribuição de b_4 , com $D_{b_4} = 3$, para múltiplos valores de temperatura (T). As linhas tracejadas mostram os espectros com diferentes valores de b_4 que compõem o resultado superposto, denotado por uma linha vermelha sólida. Foram utilizados os parâmetros: $b_k = 0.5$, $\Delta H_{res} = 20$ Oe. 149
- Figura 49 – Simulação das derivadas do espectro de absorção (dP/dH), quando submetidos a uma distribuição de b_4 , com $D_{b_4} = 6$, para múltiplos valores de temperatura (T). As linhas tracejadas mostram os espectros com diferentes valores de b_4 que compõem o resultado superposto, denotado por uma linha vermelha sólida. Foram utilizados os parâmetros: $b_k = 0.5$, $\Delta H_{res} = 20$ Oe. 150
- Figura 50 – Comparação da representação bidimensional de duas funções comerciais geradoras de números aleatórios. Ambas apresentam licenças de *software* fechadas e são amplamente utilizadas pelo público geral. (a) Gerada pela *Randomness and Integrity Services Ltd.* (b) Produzida pela função `rand()`, presente em todas as aplicações da empresa *Microsoft Corporation*. 154
- Figura 51 – Curva de nível gerada para Equação 5.1, para um intervalo qualquer de (x, y) . Os mínimos locais, alvejados pelas faixas de busca, estão denotados em escalas de azul-escuro. Esta figura contempla várias regiões “equipotenciais” que apresentam soluções igualmente válidas. . 159
- Figura 52 – Esquematização dos componentes necessários para tomada da média móvel. Foram utilizados os índices de (i, j) para evolução das iterações das séries temporais de n e m . Os pontos destacados em vermelho são aqueles que se encontram no centro do período T . Estão denotadas três situações distintas por (a), (b) e (c), que apresentam, respectivamente, as situações decorrentes da ausência de vizinhos anteriores, com a vizinhança completa e com a ausência de vizinhos posteriores. 162
- Figura 53 – Comportamento da média móvel (MM) como filtro de sinal. Estão presentes quatro curvas, nas quais a linha sólida escura apresenta os dados experimentais, enquanto as demais, vermelha, amarela e verde, apresentam, respectivamente os comportamentos obtidos em função da variação do período T . Os destaques (a) e (b) apresentam o comportamento nos pontos de máximo e mínimo do espectro exposto. 164

- Figura 54 – Esquematização dos componentes necessários para tomada da média móvel de múltiplos períodos. Foram utilizados os índices de (i,j,k) para evolução das iterações das séries temporais de n , m e o . Os pontos destacados em vermelho são aqueles no centro do período T , já os em verde, evidenciados na situação (a), são aqueles que pertencem ao primeiro período tomado, enquanto os em azul, situação (b), ao próximo período do ciclo de k 165
- Figura 55 – Comparação entre a média móvel (MM) e a média móvel de múltiplos períodos (MMMP), respectivamente presentes nas linhas sólidas amarela e vermelha, enquanto os dados experimentais estão dispostos ao fundo, na linha transparente verde. Ambos os casos utilizaram um período $T = 8$ 166
- Figura 56 – Comportamento da média móvel (MM) como filtro de sinal. Estão presentes quatro curvas, nas quais a linha transparente verde apresenta os dados experimentais, enquanto as demais, amarela, violeta, bege e laranja, apresentam, respectivamente os comportamentos obtidos em função da variação do período T . Os destaques (a) e (b) apresentam o comportamento nos pontos de máximo e mínimo do espectro exposto. . 167
- Figura 57 – Intervalo de confiança (IC) obtido para o mesmo espectro de EPR presente na Figura 53. As bandas, superior e inferior, estão respectivamente denotadas pelo gradiente entre as cores verde e azul, enquanto o alvo de minimização (*fitness target*) está salientado pela linha vermelha sólida 169
- Figura 58 – Estão presentes dois quadros, no superior estão apresentadas duas variações quaisquer de duas series temporais, respectivamente representadas pelas linhas sólidas verde e laranja. Já no quadro inferior temos destacadas as distâncias normalizadas entre os pontos da cada variação. Foram utilizadas as cores azul-claro e verde-claro para distinguir a variação do sinal da magnitude de cada distância. 171
- Figura 59 – Relações de energia de *annealing*, utilizadas pelo algoritmo de *Simulated Annealing*, em uma função oscilante qualquer. Os pontos enumerados, indo de 0 à 7, denotam algumas regiões de mínimo e máximo, onde a solução pode ficar presa com base na temperatura de *annealing*, no intervalo visitado e na semente aleatória utilizada. Dentro do intervalo visível nesta figura, a solução ideal encontra-se no ponto 0. 177

Figura 60 – Estruturação dos indivíduos em platôs segundo a série de Fibonacci como implementada em nossa formulação, gerada para o termo $F_{13} = 144$. Os números marcados ao lado dos símbolos representam o número de indivíduos em cada platô. Cada indivíduo no platô recebe um número de dados referente a posição diametralmente oposta a que ocupa na série, desse modo os indivíduos do platô 3 recebem 89 dados, enquanto aqueles do platô marcado como 89 recebem apenas 2 dados. O termo P_0 caracteriza a probabilidade de ocorrência de reprodução com base no número de lados presentes nos dados utilizados. As áreas coloridas são um artifício de comparação entre os platôs das Figuras 61 e 63.	183
Figura 61 – Probabilidade de ocorrência de reprodução por platô (P_o), para um dado com 6 lados ($n_l = 6$). Os números marcados ao lado dos intervalos representam o número de indivíduos em cada platô. As áreas coloridas são um artifício de comparação entre os platôs das Figuras 60 e 63.	185
Figura 62 – Probabilidade de ocorrência de reprodução por platô (P_o), para um dado com 6 lados ($n_l = 6$) após a rolagem dos dados. Os indivíduos do mesmo platôs estão evidenciados pela mesma cor.	186
Figura 63 – Probabilidade de ocorrência de reprodução por platô (P_o), para um dado com 4 lados ($n_l = 4$). Os números marcados ao lado dos intervalos representam o número de indivíduos em cada platô. As áreas coloridas são um artifício de comparação entre os platôs das Figuras 60 e 61.	187
Figura 64 – Comportamento da distribuição de frequências $P(W)$ em função de ϕ , utilizada para ponderar os n espectros com variações angulares individuais que compõem o espectro total policristalino.	194
Figura 65 – Espectros de EPR de $Y_{(1-x)}Gd_xPb_3$ para $x = 0.015$. As linhas vermelhas sólidas são as simulações, enquanto os pontos vazios amarelos são os respectivos dados experimentais para cada temperatura T	195
Figura 66 – Evolução da largura de linha (ΔH) dos Espectros de EPR de $Y_{(1-x)}Gd_xPb_3$ para $x = 0.015$, em função da temperatura T	196
Figura 67 – Conjunto de parâmetros obtidos pela simulação de $Y_{(1-x)}Gd_xPb_3$. Os parâmetros de campo cristalino fator- g e b_4 estão dispostos sob a mesma escala de T . Estão presentes os dados obtidos para todas as concentrações (0.015, 0.045, 0.07, 0.15 e 0.34)	197
Figura 68 – Espectros de EPR de $Y_{(1-x)}Gd_xPb_3$ para $x = 0.045$. As linhas vermelhas sólidas são as simulações, enquanto os pontos vazios amarelos são os respectivos dados experimentais para cada temperatura T	198

Figura 69 – Conjunto de parâmetros obtidos pela simulação de $Y_{(1-x)}Gd_xPb_3$. Os parâmetros de largura residual ΔH_{res} e a interação de troca mútua entre os íons de Gd $\mathcal{H}_{ex}$ estão dispostos sob a mesma escala de T . Estão presentes os dados obtidos para todas as concentrações (0.015, 0.045, 0.07, 0.15 e 0.34).	199
Figura 70 – Espectros de EPR de $Y_{(1-x)}Gd_xPb_3$ para $x = 0.07$. Estão dispostas apenas os dados das baixas temperaturas dessa concentração. As linhas vermelhas sólidas são as simulações, enquanto os pontos vazios amarelos são os respectivos dados experimentais para cada temperatura T	200
Figura 71 – Espectros de EPR de $Y_{(1-x)}Gd_xPb_3$ para $x = 0.07$. Estão dispostas apenas as baixas temperaturas dessa concentração. As linhas vermelhas sólidas são as simulações, enquanto os pontos vazios amarelos são os respectivos dados experimentais para cada temperatura T	201
Figura 72 – Conjunto de parâmetros obtidos pela simulação de $Y_{(1-x)}Gd_xPb_3$. Está retratado o parâmetro de peso relativo entre a absorção e a dispersão (ξ) em função de T . Estão presentes os dados obtidos para todas as concentrações (0.015, 0.045, 0.07, 0.15 e 0.34).	202
Figura 73 – Evolução da temperatura crítica T_c em função da concentração x em $Y_{(1-x)}Gd_xPb_3$	203
Figura 74 – Espectros de EPR de $Y_{(1-x)}Gd_xPb_3$ para $x = 0.15$. As linhas vermelhas sólidas são as simulações, enquanto os pontos vazios amarelos são os respectivos dados experimentais para cada temperatura T	204
Figura 75 – Espectros de EPR de $Y_{(1-x)}Gd_xPb_3$ para $x = 0.34$. As linhas vermelhas sólidas são as simulações, enquanto os pontos vazios amarelos são os respectivos dados experimentais para cada temperatura T	205
Figura 76 – Conjunto de parâmetros médios obtidos pela simulação de $Y_{(1-x)}Gd_xPb_3$. Estão plotados b_K , ΔH_{res} e $\mathcal{H}_{ex}$ e em função da concentração de Gd_x . As áreas em escalas de amarelo representam os regimes categorizados por (CABRERA-BAEZ et al., 2018), agrupados sob a perspectiva das concentrações tratadas neste trabalho. Estão presentes os dados obtidos para todas as concentrações (0.015, 0.045, 0.07, 0.15 e 0.34).	206
Figura 77 – Relação entre os parâmetros médios normalizados de ΔH_{res} e $\mathcal{H}_{ex}$. As áreas em escalas de amarelo representam os regimes categorizados por (CABRERA-BAEZ et al., 2018), agrupados sob a perspectiva das concentrações tratadas neste trabalho. Estão presentes os dados obtidos para todas as concentrações (0.015, 0.045, 0.07, 0.15 e 0.34).	207

- Figura 78 – Espectros de EPR de $\text{Sm}_{(1-x)}\text{Gd}_x\text{B}_6$, para $x = 0.0004$, com H aplicado paralelo às direções $[001]$ e $[110]$. Estão dispostos os dados das duas menores temperaturas estudadas para ambas as direções. As linhas vermelhas sólidas são as simulações, enquanto os pontos vazios azuis são os dados experimentais. 210
- Figura 79 – Espectros de EPR de $\text{Sm}_{(1-x)}\text{Gd}_x\text{B}_6$, para: (a) $H \parallel [001]$ e (b) $H \parallel [110]$. As linhas sólidas amarelas e vermelhas são, respectivamente, as melhores simulações com e sem a influência da distribuição Gaussiana de b_4 (GDCEF). Os quadros (c) e (d) apresentam a GDCEF para ambos os casos e os *insets* a largura de GDCEF (σ_{b_4}) em função de T 212
- Figura 80 – (a) Espectros de EPR de $\text{Sm}_{(1-x)}\text{Gd}_x\text{B}_6$, nas imediações do ângulo de colapso. As linhas sólidas amarelas e vermelhas são, respectivamente, as melhores simulações com e sem a influência de GDCEF. Todos os três espectros estão na mesma escala; (b) Distribuição Gaussiana de b_4 (GDCEF). O *inset* mostra a largura de GDCEF (σ_{b_4}) em função de T . 214
- Figura 81 – Evolução dos principais parâmetros em função da temperatura. (a) Largura de linha (ΔH) com e sem a presença da GDCEF, respectivamente representadas pelas cores amarela e vermelha. (b) Deslocamento do fator g (Δg) para a GDCEF. (c) Peso relativo entre a absorção e a dispersão (ξ). A área amarela apresenta o intervalo de anomalia da largura de linha. 216
- Figura 82 – Crescimento normalizado da largura (σ_{b_4}) da distribuição Gaussiana de b_4 (GDCEF) em função da temperatura (T). A área amarela apresenta o intervalo de anomalia da largura de linha ($5.3 \text{ K} \leq T \leq 12.0 \text{ K}$). . . 218

Sumário

1	INTRODUÇÃO.	29
1.1	Apresentação dos Materiais Estudados.	29
1.2	O Experimento de EPR.	34
2	CONCEITOS FUNDAMENTAIS PARA O ESTUDO DE EPR. . . .	41
2.1	Absorção de Energia e Relaxação.	41
2.2	A forma da Linha de absorção e sua descrição.	57
2.3	O Hamiltoniano de Campo Cristalino.	65
3	MATERIAIS ESTUDADOS E SUAS CARACTERÍSTICAS PRINCIPAIS.	77
3.1	Motivação da Escolha dos Materiais.	77
3.2	Características e Propriedades de YPb_3	82
3.3	Detalhes experimentais de YPb_3	89
3.4	Características e Propriedades de SmB_6	95
3.5	Detalhes experimentais de SmB_6	105
4	METODOLOGIA TEÓRICA EMPREGADA.	117
4.1	Introdução ao Modelo de Plefka.	117
4.2	Nota Autoral I.	122
4.3	Estreitamento da Estrutura Fina.	123
4.4	Hamiltoniano do Sistema.	130
4.5	Tratamento da Absorção de Energia.	134
4.6	A Matriz de Transição e Seus Adendos.	137
4.7	Os Campos de Ressonância.	145
5	METODOLOGIA COMPUTACIONAL EMPREGADA.	153
5.1	Conceitos Fundamentais.	153
5.2	Métodos Determinísticos Utilizados.	160
5.3	Métodos Heurísticos Utilizados.	173
5.4	Nota Autoral II.	191
6	RESULTADOS E DISCUSSÕES.	193
6.1	Estudo do YPb_3	193
6.2	Estudo do SmB_6	209
7	CONCLUSÕES.	221

REFERÊNCIAS 223

1 Introdução.

1.1 Apresentação dos Materiais Estudados.

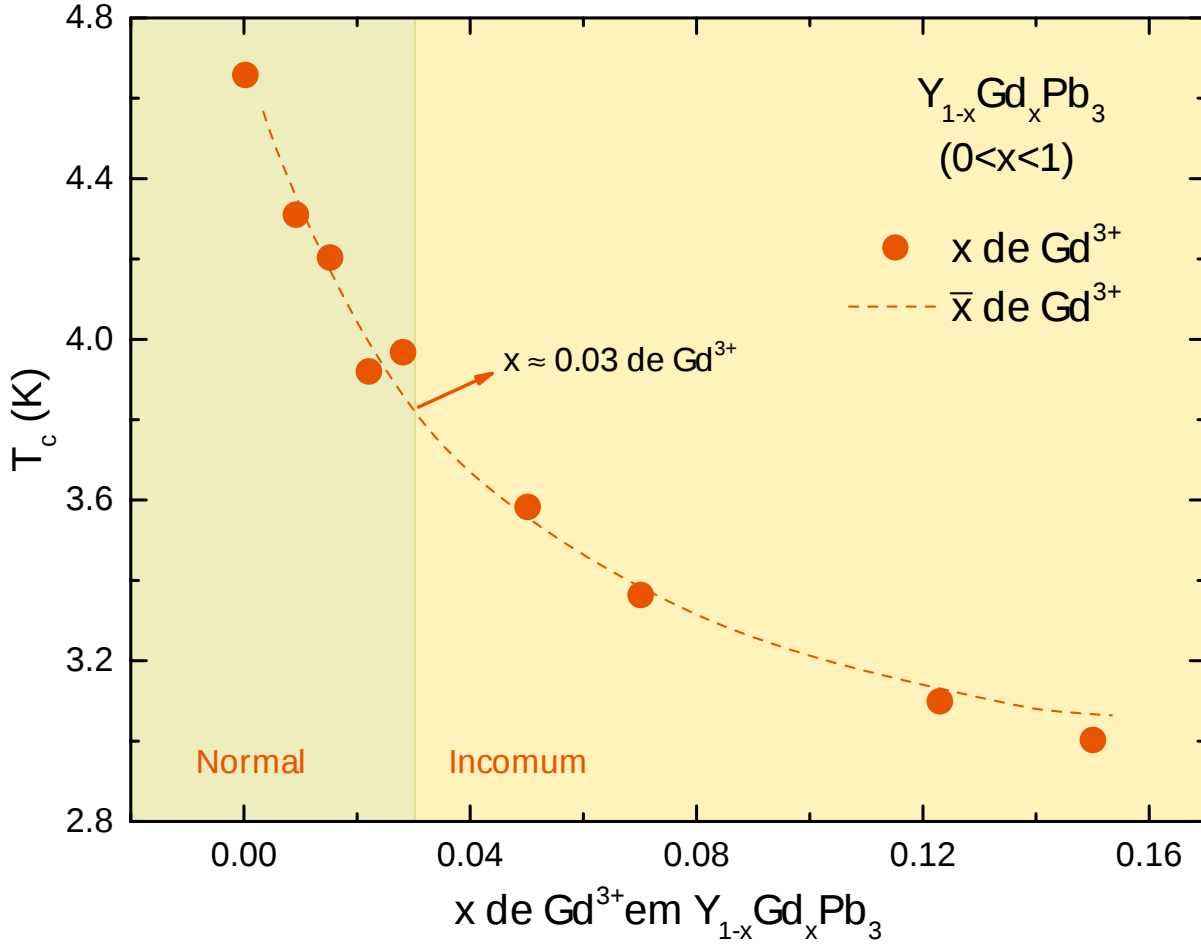
Neste trabalho, estudamos os efeitos de comportamentos anômalos observados em espectros de ressonância paramagnética eletrônica (EPR) em dois materiais, YPb_3 e SmB_6 . Ambos os compósitos objetivados neste trabalho foram escolhidos com base em suas propriedades amplamente debatidas e disputadas na literatura, cujas discussões vêm se arrastando por décadas, como discutiremos detalhadamente na Seção 3. Tomamos estes materiais como “alvo” deste estudo justamente pelas dificuldades envolvidas no tratamento dos resultados por eles providos, resultados esses que presumimos que poderiam ser tratados pelo nosso modelo teórico. De modo mais preciso, estudamos anomalias, cujas tentativas de simulação e reprodução, não foram contempladas pela abordagem tradicional realizada com as equações de Dyson (DYSON, 1955; FEHER; KIP, 1955).

O primeiro dos materiais que estudamos foi YPb_3 (apresentado nas Seções 3.1 e 3.2), cujas implicações da concentração sobre a mudança dos estados magnéticos, presentes na faixa de temperatura abordada ($4K < T < 58K$), apresentou o comportamento anômalo que simulamos e descrevemos, sendo sua natureza atrelada ao modo como ocorreu a evolução da largura de linha em função da concentração (CABRERA-BAEZ et al., 2018). Foi estudado, em função da evolução da concentração, para múltiplas faixas de temperatura, o composto $\text{Y}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Pb}_3$, onde x ($0 < x < 0.34$) representa a concentração de Gd, desde o estado supercondutor ($x \approx 0$) até o estado antiferromagnético ($x \approx 1$), cujas temperaturas críticas, foram mensuradas entre 4.6 K e 15.7 K, respectivamente.

Para concentrações de Gd relativamente baixas ($x \leq 0.03$), a temperatura crítica do estado supercondutor foi fracamente suprimida, apresentando uma dependência linear em função do aumento da concentração, como esperado pela teoria de Abrikosov-Gorkov (AG) (ABRIKOSOV, 1957; ABRIKOSOV; GORKOV, 1960), que descreve a quebra de pares de Cooper devido à interação de troca entre o momento magnético localizado da impureza e os elétrons de condução (ce).

Já para concentrações intermediárias de Gd ($0.03 \leq x \leq 0.15$), embora não tenha sido observado nenhum indício significativo de aglomeração de Gd nas amostras, no entanto, foi detectado um comportamento não usual, observado na evolução da temperatura crítica do estado supercondutor em função da concentração, apresentando uma inflexão súbita, seguida de um rápido nivelamento, quando era esperado um decaimento linear ordinário. Este comportamento está apresentado na Figura 1, onde os pontos vermelhos

Figura 1 – Evolução da temperatura crítica (T_c) em função da concentração x de Gd^{3+} em $Y_{(1-x)}Gd_xPb_3$. Os pontos vermelhos sólidos apresentam as medidas experimentais da concentração de Gd^{3+} , enquanto a linha tracejada vermelha o respectivo comportamento médio. As áreas destacadas pela cor verde mostram onde o comportamento observado é normal, enquanto a de cor amarela destaca o comportamento incomum.



Fonte: Produção Original.

sólidos apresentam a concentração de Gd^{3+1} , enquanto a linha tracejada o respectivo comportamento médio. Essa discussão está detalhada na Seção 6.1. Tal comportamento indicou que a fase supercondutora persiste até a maior concentração de Gd disponível nesta região de concentrações intermediárias, região na qual as interações magnéticas foram evidenciadas por valores cada vez mais negativos da temperatura de Curie-Weiss.

A análise dos experimentos de Ressonância Paramagnética Eletrônica e suas respectivas simulações, em conjunção ao comportamento observado da temperatura crítica do estado supercondutor em função do aumento da concentração, nos levou a sugerir que

¹ As discussões sobre as implicações da concentração na descrição do espectro de EPR encontram-se nas Seções 3.2 e 4.6.

um mecanismo de troca, entre o momento magnético localizado do Gd^{3+} e os elétrons de condução, foi a razão por trás da inibição do mecanismo de quebra de pares de Cooper. Afirmção que somente foi possível devido à incorporação das implicações da concentração sobre a forma dos espectros de ressonância, os quais simulamos precisamente.

Nosso segundo material estudado foi o SmB_6 (apresentado nas Seções 3.4 e 3.5) em baixas temperaturas (CARLONE et al., 2022). Apresentamos aqui uma análise detalhada dos espectros de ressonância paramagnética eletrônica de monocristais de SmB_6 em função da temperatura, dopados com Gd^{3+} . Foram obtidos espectros para as bandas de micro-ondas X e Q, para três direções cristalográficas. Contudo, focamos nossas simulações nos espectros da banda X. Assim como visto na Figura 2, na área destacada pelo comportamento incomum, observou-se um alargamento anômalo e inomogêneo da largura de linha do EPR de Gd^{3+} (ΔH) para temperaturas entre $5.3 \text{ K} \leq T \leq 12.0 \text{ K}$.

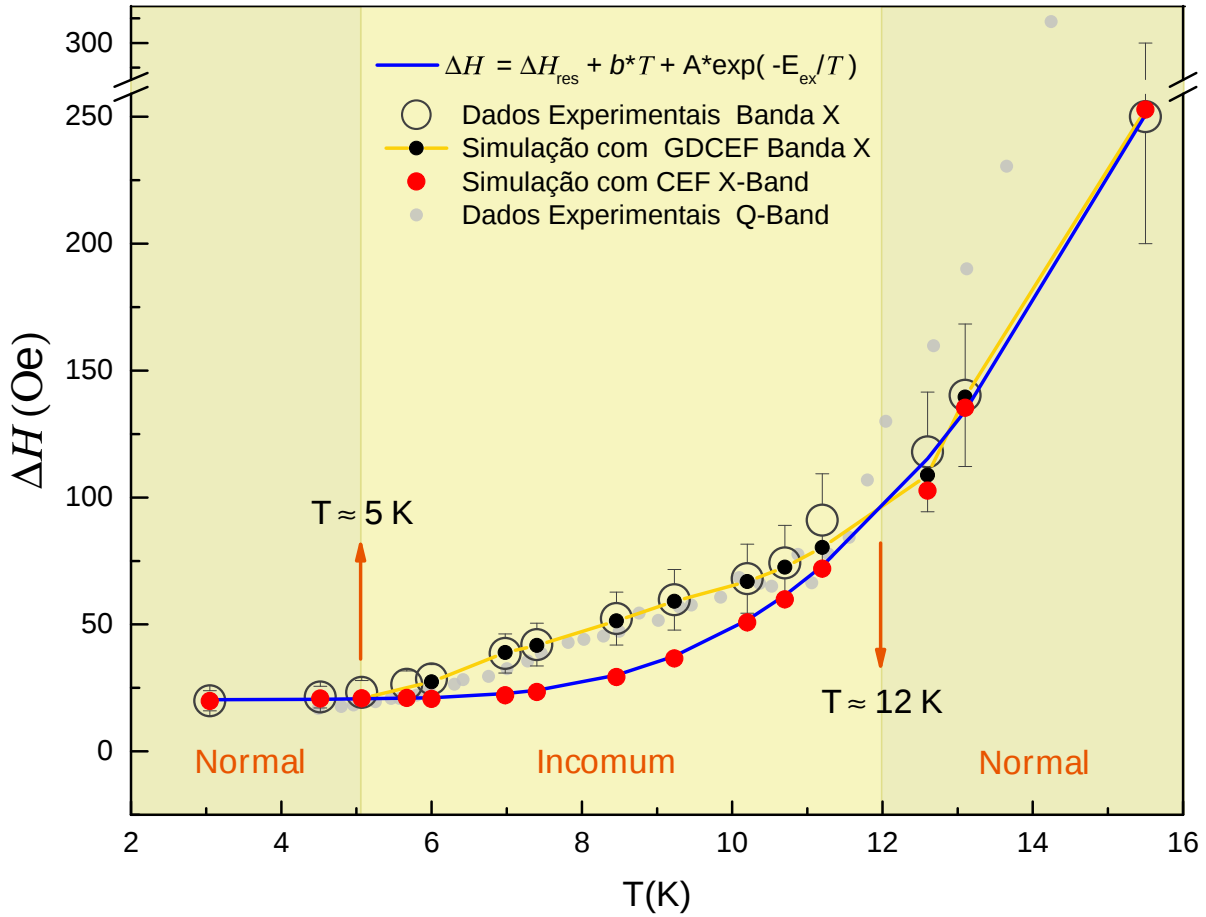
Atribuímos o alargamento anômalo e inomogêneo da largura de linha dos espectros de EPR de Gd^{3+} às flutuações lentas do campo elétrico cristalino (CEF) nas imediações dos íons substitucionais de Gd^{3+} , com velocidades menores que a escala de tempo das frequências de micro-ondas de EPR utilizadas na experimentação ($\sim 10 \text{ GHz}$). A metodologia que empregamos na simulação dessa anormalidade é única e original deste trabalho e suas publicações relacionadas. Essa discussão está detalhada na Seção 6.2.

Essa inomogeneidade da largura de linha foi simulada por uma distribuição do parâmetro de quarta ordem do hamiltoniano de campo cristalino (HUTCHINGS, 1964), b_4 (denominada GDCEF - *Gaussian distribution of the b_4 CEF parameter*), que surpreendentemente assumiu tanto valores positivos quanto negativos, sendo está a primeira vez que tal observação foi reportada na literatura. A temperatura em que essa inomogeneidade ocorre está relacionada com o início de uma transição suave e contínua do estado isolante para o metálico. Além disso, com base no modelo proposto por P. A. Venegas (VENEGAS, 1990) para a descrição dos efeitos de valência intermediária (VF), pudemos descrever a influência de VF presente no sistema, e com isso, explicar a dependência exponencial da largura de linha (ΔH) com a temperatura (T), observada acima de $T \approx 10 \text{ K}$. Nossas simulações também forneceram uma energia de excitação próxima do gap de hibridização de SmB_6 ($\Delta \approx 60 \text{ K}$) (EO et al., 2019).

A Figura 2 mostra a largura de linha das bandas X e Q dos espectros de EPR de Gd^{3+} , nas imediações do ângulo colapsado² para $\text{Sm}_{0.9996}\text{Gd}_{0.0004}\text{B}_6$. Os círculos sólidos vermelhos na Figura 2 apresentam o caso onde a contribuição de GDCEF para a largura da linha não está presente, enquanto a linha sólida amarela mostra a contribuição da nossa formulação original (GDCEF).

² O termo “ângulo colapsado” destaca o ponto da variação angular no qual a estrutura fina do Gd^{3+} , para o caso da simetria cúbica, comporta-se como uma única linha de absorção. Essa discussão pode ser encontrada em detalhes nas Seções 4.6 e 4.7

Figura 2 – Largura de linha (ΔH) com e sem a presença da GDCEF, respectivamente representadas pela linha sólida amarela e pelos pontos vermelhos. Os dados experimentais estão dispostos para as bandas X e Q, respectivamente representados pelos anéis pretos e pelos pontos sólidos cinzas. As áreas destacadas pela cor verde mostram onde o comportamento observado é normal, enquanto a de cor amarela destaca o comportamento incomum.



Fonte: Produção Original.

Esse cenário, onde as flutuações de carga presentes no sistema foram cuidadosamente simuladas e replicadas, forneceram informações novas e importantes sobre às, muito controversas e avidamente discutidas, propriedades físicas de SmB_6 . Discutimos também a interação mútua entre as flutuações de valência e as lentas flutuações do campo cristalino, o que nos levou a propor um mecanismo dinâmico semelhante ao de Jahn-Teller, que atua sobre o SmB_6 em baixas temperaturas ($T < 12$ K).

Discutimos também, nas Seções 6.2 e 7, como a presença de valores positivos e negativos de b_4 podem indicar a existência de uma fase heterogênea, que também ocorre dentro da zona de comportamento incomum, destacada na Figura 2. Esta heterogeneidade pode ser caracterizada pela coexistência de regiões metálicas e isolantes na mesma faixa

de temperatura, contida no intervalo de $5.3 \text{ K} \leq T \leq 12.0 \text{ K}$ (SOUZA et al., 2020). Esse comportamento inusitado corrobora a presença de um efeito do tipo Jahn-Teller dinâmico, introduzido com o propósito de explicar as implicações das flutuações lentas de campo atuantes no sistema (CARLONE et al., 2022), o que, novamente, auxilia a explicação da origem dos comportamentos isolantes e metálicos observados.

1.2 O Experimento de EPR.

Para compreendermos como funciona o experimento de ressonância paramagnética eletrônica e suas respectivas abordagens teóricas, precisamos primeiramente compreender o que de fato é medido e a maneira como essa medição é coletada, em conjunção com os obstáculos existentes durante esse processo. Para nosso caso específico, observamos a absorção indiretamente, através da medição de uma discrepância em alguma variável pré-estabelecida, em um sistema oscilante contendo uma impureza paramagnética. Medições da dispersão da susceptibilidade paramagnética ou a rotação do plano de polarização do material (AL'TSHULER; KOZYREV, 1964c), são algumas das maneiras pelas quais podemos realizar uma medida indireta da energia absorvida em função da variação de outra grandeza, como, por exemplo, do campo externo aplicado.

As técnicas há pouco referenciadas foram compiladas e descritas por Zavoyskiy em 1949 (ZAVOYSKIY, 1949; ZAVOISKY, 1946; ZAVOISKY, 1945; ZAVOISKY, 1945), resumizando seus trabalhos anteriores, sendo ele creditado até hoje por estabelecer as bases metodológicas da espectroscopia por radiofrequência. Zavoyskiy iniciou seus estudos com experimentos de ressonância nuclear em 1941 baseando-se nos trabalhos de Gorter (GORTER, 1947), contudo já propunha uma técnica mais acurada para a determinação dos momentos magnéticos nucleares, posteriormente conhecida como *grid current technique* (SALIKHOV; ZAVOISKAYA, 2015). Mesmo antes da realização do primeiro experimento bem-sucedido de EPR, Gorter observou e relatou em 1936 a absorção de energia através da utilização de medidas calorimétricas do calor liberado de um material paramagnético (GORTER, 1936), no entanto, devido à sua baixa sensibilidade, sua empregabilidade voltada apenas às baixas frequências, e à grande dificuldade em separar a resposta de absorção paramagnética de outras formas de perda, essa abordagem metodológica não foi largamente empregada em estudos posteriores (AL'TSHULER; KOZYREV, 1964c).

O desenvolvimento cronológico “natural” desses trabalhos, assim como o de incontáveis outros, foram interrompidos em decorrência da Segunda Guerra Mundial. Efetivamente os estudos de Zavoyskiy foram cerceados em 1941 em decorrência da evacuação da Academia de Ciências de Moscow para outras instituições, sendo uma delas o instituto de pesquisa da universidade estadual de Kazan, na qual Zavoyskiy trabalhava, e seus trabalhos só foram retomados em 1943 (SALIKHOV; ZAVOISKAYA, 2015; NUMANDYANOVNA, 2019). Um ano após a retomada das atividades, o primeiro experimento bem-sucedido de ressonância paramagnética eletrônica (EPR - *Electron Paramagnetic Resonance*) foi realizando, isto está documentado nas notas de laboratório de Zavoyskiy e ocorreu no dia 21 de janeiro de 1944, sendo posteriormente publicado no trabalho intitulado “*Paramagnetic Relaxation of Liquid Solutions for Perpendicular Fields*” (ZAVOISKY, 1945), no qual o primeiro pico de absorção em função da variação do campo aplicado foi obtido para MnSO_4 . Zavoisky também demonstrou que a razão entre a frequência de Larmor e o

campo aplicado correspondente ao pico de absorção era constante e igual ao valor esperado para as transições de dipolo magnético entre os estados quânticos de *spins* dos elétrons. Seguiremos, doravante, os passos de Altshuler ([AL'TSHULER; KOZYREV, 1964c](#)) para caracterização, do ponto de vista histórico, do desenvolvimento dos experimentos de EPR.

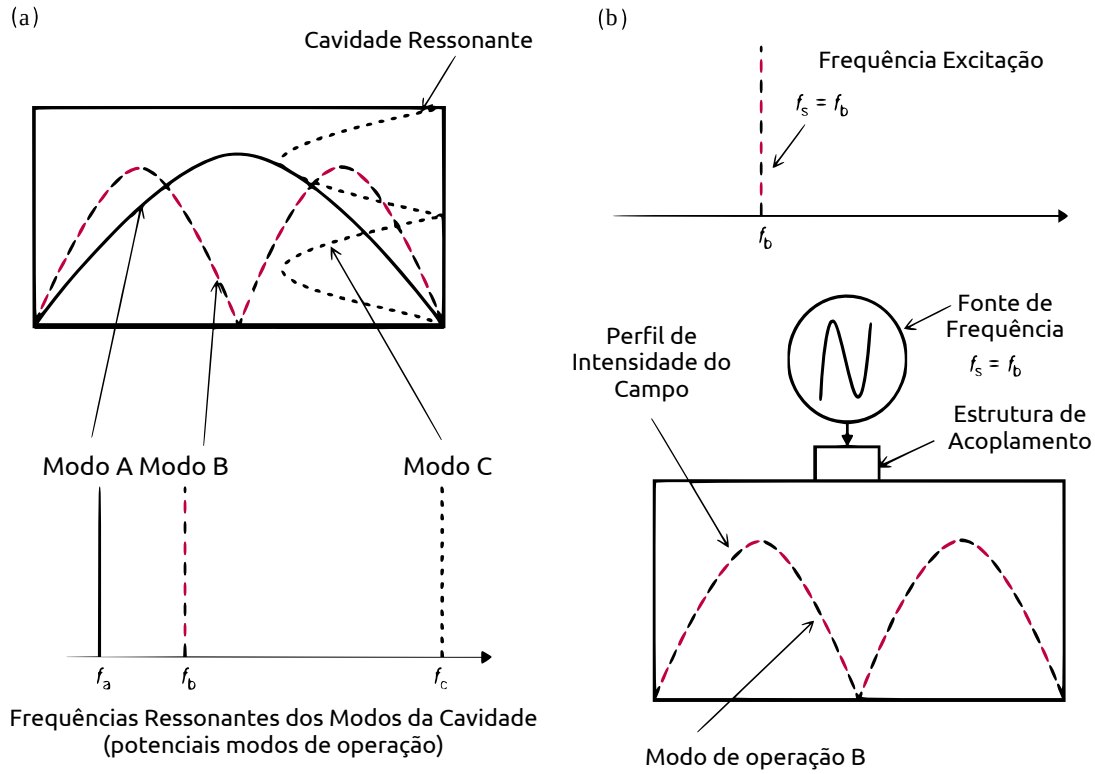
Em um sistema ressonante, o conceito de frequência está relacionado basicamente a duas ideias distintas. Uma delas é a frequência de excitação (representada nesse primeiro momento de maneira genérica por f_s), proveniente de um sinal elétrico oriundo de uma corrente alternada. A outra ideia está relacionada a frequência de ressonância, uma propriedade intrínseca de um sistema oscilante, como, por exemplo, a frequência de precessão dos momentos magnéticos locais na presença de campo externo aplicado ([KITTEL, 1985](#)). O efeito de ressonância é obtido quando ambas as frequências são coincidentes, o que nos permite utilizar as propriedades ressonantes do sistema.

A escolha da faixa de frequência utilizada na experimentação, basicamente distinta entre a faixa de micro-ondas e a de rádio, inevitavelmente leva a variações na montagem experimental, assim como preocupações distintas com a filtragem e coleta do sinal, no entanto, isso não afeta de maneira alguma à natureza do fenômeno observado, tão pouco sua respectiva descrição teórica ([AL'TSHULER; KOZYREV, 1964c](#)). Contudo, há de se salientar que usualmente existe uma distinção entre a espectroscopia de micro-ondas e a de rádio na literatura, pontuaremos a seguir os detalhes mais importantes de ambas as montagens.

A espectroscopia magnética por micro-ondas (*Microwave Magnetic Spectroscopy*) tem como aspecto fundamental a presença da célula de absorção, conhecida como cavidade ressonante ou ressonador, comumente possuindo formato cilíndrico ou retangular. Devido as implicações geométricas e práticas, a utilização de cavidades ressonantes é geralmente restrita a faixa de micro-ondas, onde os comprimentos de onda são da ordem de 1 cm até 1 m. A cavidade constitui-se de um enclausuramento metálico, no qual a suas dimensões são comparáveis, ou maiores do que a frequência de micro-ondas utilizada. O efeito de ressonância ocorrido em cavidades ressonantes é de natureza distribuída, onde a disposição geométrica dos campos elétricos e magnéticos é baseada em formas de ondas estacionárias ([MEHDIZADEH, 2015](#)).

A Figura 3 apresenta uma representação esquemática simplificada de uma cavidade ressonante genérica e seus possíveis modos operacionais. Observamos na Figura 3 (a) a existência de três modos de operação distintos, denominados pelas letras A, B e C, sendo cada um deles detentores de uma frequência e uma forma de onda estacionária característica, respectivamente denominadas por f_a , f_b e f_c . Já na Figura 3 (b) temos uma frequência de excitação (f_s) gerada na fonte e inserida no ressonador por intermédio de uma estrutura de acoplamento. Se a frequência de excitação inserida for igual, ou suficientemente equiparável, a um dos modos de operação da cavidade ressonante, teremos

Figura 3 – Descrição dos modos operacionais de uma cavidade ressonante genérica para faixa de micro-ondas (300 MHz to 30 GHz). (a) Múltiplos modos de operação potencialmente disponíveis (A, B e C) em relação às características estruturais e geométricas do ressonador. (b) Determinação do modo de operação em função da frequência de excitação (f_s), para o Modo B, $f_s = f_b$.



Fonte: Adaptação da Figura 2.13 de (MEHDIZADEH, 2015).

a formação de um padrão de campo que coincide com um dos modos vibracionais da cavidade, no caso ilustrado temos que $f_s = f_b$, logo o modo operacional designado será o B. No caso da frequência de excitação inserida não coincidir com nenhum dos modos do ressonador, não haveriam modos operacionais na cavidade, portanto, a energia emitida pela fonte seria apenas refletida (MEHDIZADEH, 2015).

A cavidade ressonante contendo a amostra das substâncias sob investigação é colocada entre os polos de um poderoso eletroímã, responsável por gerar o campo magnético estático ao qual a amostra estará submetida durante toda a experimentação (H_0). A disposição entre o campo constante e o campo oscilante é feita de tal maneira que ambos os campos atuem sobre a amostra de modo mutuamente perpendicular. Convencionalmente, com o intuito de reduzir as perdas não magnéticas, a amostra é colocada em um local da cavidade tal qual a intensidade da componente magnética do campo oscilante é máxima e

seu respectivo campo elétrico é mínimo. Durante o processo de medida a frequência de excitação é mantida constante na cavidade, contudo a intensidade do campo magnético estático é variável (AL'TSHULER; KOZYREV, 1964c).

A espectroscopia por micro-ondas é basicamente segregada em dois tipos. O primeiro tipo é conhecido como método de espectroscopia por transmissão (*transmitted wave method*) (CUMMEROW; HALLIDAY; MOORE, 1947), nele a energia absorvida pela impureza paramagnética é detectada pela mudança na potência transmitida através da cavidade ressonante contendo a substância sob investigação, em outras palavras, o coeficiente de absorção paramagnética pode ser determinado através da medida da potência de saída do ressonador. No segundo, chamado método de onda refletida (*reflected wave method*) (WHITMER et al., 1948), a absorção é detectada pela mudança na potência refletida da cavidade contendo a amostra, desse modo, torna-se possível a obtenção do coeficiente de absorção paramagnético a partir do coeficiente de reflexão da cavidade ressonante. Nos experimentos realizados em espectrômetros modernos ambos os métodos, de transmissão e reflexão, são mutuamente utilizados objetivando garantir a acurácia dos resultados. Existem ainda outras designações aplicadas a montagem metodológica referentes a maneira pela qual o sinal é mensurado, mas não entraremos mais a fundo nessas qualificações neste trabalho.

Diferentemente da espectroscopia na faixa de micro-ondas, a espectroscopia na faixa de ondas de rádio (*radio-frequency magnetic spectroscopy*) tem como principal característica justamente a ausência da cavidade ressonante, ao menos para a maioria dos experimentos dessa época. No lugar do ressonador, a amostra é normalmente introduzida em uma bobina de indução, sendo essa, ou parte integrante de um oscilador eletrônico (um gerador capaz de produzir um sinal eletrônico periódico e oscilante) ou é acoplada a ele por indução. Discutiremos nos próximos parágrafos algumas das características relacionadas a essa variação do experimento e suas respectivas implicações (AL'TSHULER; KOZYREV, 1964b; AL'TSHULER; KOZYREV, 1964c; BLEANEY; STEVENS, 1953).

Assim como no caso de medições na faixa de micro-ondas também temos métodos distintos de medição na faixa de rádio, dentre eles, dois inicialmente se destacam. O primeiro deles é chamado método de reação do gerador (*method of reaction on the generator*), onde o termo gerador se refere mais apropriadamente ao oscilador eletrônico. Neste método, uma mudança na carga do gerador, causa uma variação na corrente da rede ou do ânodo do gerador, essa mudança permite o estabelecimento de uma relação de proporcionalidade entre as variações dessas grandezas, portanto a relação de proporcionalidade entre eles deve ser mantida se a potência dissipada devido à absorção paramagnética for pequena em comparação com as perdas totais no circuito.

O segundo método empenhado na medição da absorção na faixa de rádio-frequência tem como fundamento a determinação da variação do fator de qualidade de um sistema osci-

lante devido à perdas paramagnéticas. Conhecido popularmente como Q factor, constitui-se da razão entre o montante inicial de energia de um sistema oscilante, pela taxa de energia perdida a cada ciclo desse sistema, de maneira geral podemos dizer que ele descreve o comportamento de um oscilador amortecido (TOOLEY, 2006). Pode-se demonstrar que a variação no fator de qualidade, mensurado sobre a bobina de indução de um sistema oscilante, é proporcional a magnitude da absorção.

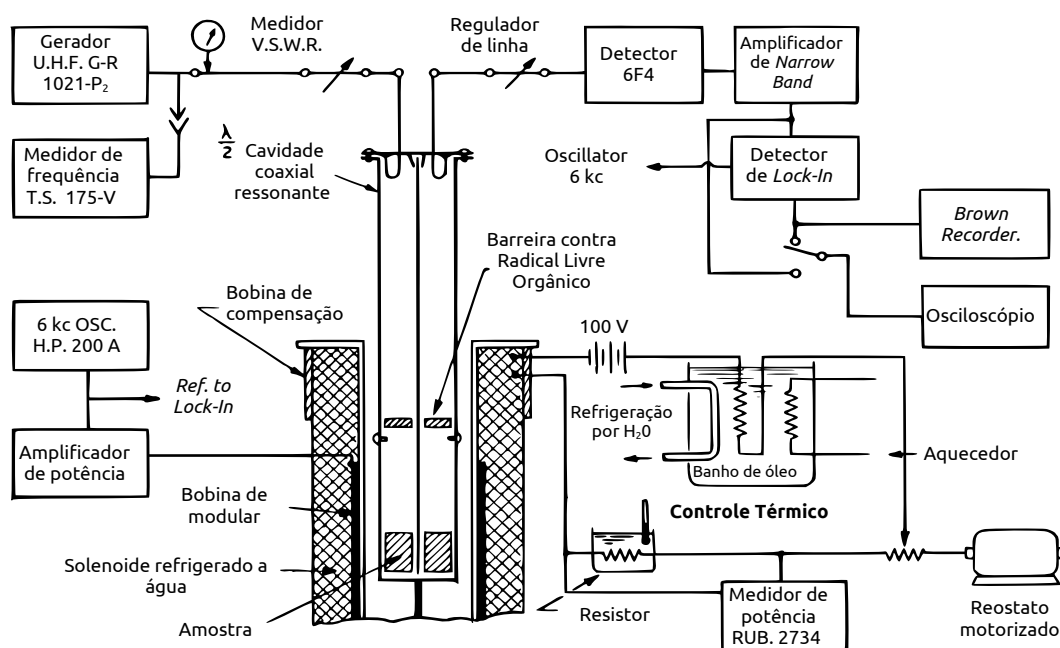
Efetivamente na faixa de rádio-frequência é geralmente mais simples e apresenta resultados melhores quando se modula o campo magnético estático com um campo de baixa frequência. Tornando essa uma das razões pelos quais os experimentos de Zavoyski tornaram-se os predecessores desta área de pesquisa (ZAVOYSKIY, 1949).

Interessantemente, através da experimentação utilizando o segundo método de medição a pouco apresentado para radiofrequências, em alguns casos, foi observado que o fator de qualidade das bobinas de indução apresentava resultados mais baixos do que aquilo que seria esperado. Com isso, em casos onde uma sensibilidade alta é particularmente requerida, foi proposta a troca da bobina de indução do espectrômetro de rádio frequência por uma cavidade ressonante com alto fator Q , alterando-se fundamentalmente as bases desse tipo de experimentação até então (visto esquematicamente na Figura 4). Esse novo espectrômetro de radiofrequência foi construído pela primeira vez por George Feher e A. F. Kip para medidas da ressonância paramagnética aplicada à resposta de absorção de metais (FEHER; KIP, 1955). Experimentação essa que veremos em detalhes doravante, assim como sua importância para toda a área de pesquisa.

Dentre os fatos que levaram a realização dessa nova proposta, temos a primeira observação experimental da curva de absorção obtida de ressonância paramagnética eletrônica por intermédio dos elétrons de condução, observada por Griswold, Kip e Kittel (GRISWOLD; KIP; KITTEL, 1952). Foram realizadas medições em duas faixas de temperatura, ambas significativamente elevadas para observação detalhada da estrutura fina, sendo elas 300 K e 77 K. Muito embora tenham conseguido observar a absorção de energia, assim como era previsto teoricamente, não conseguiram determinar com segurança os valores do fator- g e os tempos de relaxação, uma vez que nessa época a difusão de energia pelos elétrons ainda não havia sido apropriadamente descrita (FEHER; KIP, 1955), o que somente ocorreria em 1955, nas descrições de Freeman J. Dyson no famoso trabalho intitulado “*Electron Spin Resonance Absorption in Metals. II. Theory of Electron Diffusion and the Skin Effect*” (FEHER; KIP, 1955; DYSON, 1955).

Uma das peculiaridades do resultado de Griswold, Kip e Kittel de 1952, é o valor de $g \approx 2.0$, situando a medição na mesma faixa do que seria esperado para o elétron livre. Tal ocorrência levou os próprios autores a cogitarem múltiplas situações possíveis para o sinal de ressonância observado, como a resposta dos elétrons de condução, uma interação indesejada de um radical livre orgânico ou uma resposta da impureza paramagnética que

Figura 4 – Descrição ilustrativa de montagem experimental proposta por George Feher e A. F. Kip. A cavidade ressonante coaxial possui metade do comprimento de onda da frequência de excitação e tem um fator Q por volta de 1000-2000. A mesma cavidade ainda pode ser utilizada em uma frequência de 600 e 900 Mc/s (megaciclos por segundo), o que seria equivalente respectivamente ao comprimento total de onda ou a 3/2 do mesmo.



Fonte: Adaptação da Figura 1 de (FEHER; KIP, 1955).

se encontra em solução substitucional. Mesmo em meio a tantos problemas, por intermédio do estudo da largura de linha, foi possível descartar a impureza paramagnética como o candidato mais provável, uma vez que não foi observada uma dependência da largura de linha em função da temperatura.

Com o crescente interesse no estudo da estrutura cristalina dos materiais, autores subsequentes aperfeiçoaram tanto a prática experimental envolvendo a ressonância paramagnética eletrônica, assim como sua respectiva análise e discussão teórica. O que nos leva novamente ao trabalho realizado em 1955 por George Feher e A. F. Kip (FEHER; KIP, 1955), onde os autores propuseram uma das montagens experimentais mais icônicas desse ramo de pesquisa, cuja estrutura metodológica, salvo as modificações esperadas pela passagem do tempo, continua sendo empregada até hoje (JáNOSSY et al., 1999; NáFRÁDI et al., 2008b; NáFRÁDI et al., 2008a). Foram realizadas medições da absorção de EPR em metais para frequências de 300 Mc/s (principal frequência utilizada no trabalho) a 9000 Mc/s (mais comumente utilizada na literatura), na faixa de temperatura de 4 K a 296 K. Foram investigados os seguintes metais: Li, Na, K, Be, Mg, Al, Pd, W; contudo o sinal

de ressonância foi observado apenas para Li, Na, Be. No caso específico de K, houveram resultados significantes apenas para 4 K. As amostras investigadas possuíam duas formas, uma delas com dimensões menores do que o *skin depth*³ e outra maior.

Observamos na Figura 4 um diagrama de blocos da montagem experimental de George Feher e A. F. Kip. A amostra é inserida na cavidade ressonante que possui um fator Q de cerca de 1000-2000 (valor significativamente distinto do apresentado na revisão bibliográfica contida no livro de S.A Al'tshuler e B.M. Kozyrev de 1964, apresentando valores entre 1000 e 1500 para o fator Q (AL'TSHULER; KOZYREV, 1964c)). A cavidade ainda dispõe de um filtro para coibir o sinal de um eventual radical livre, evitando assim sua sobreposição ao sinal da amostra paramagnética e um eventual erro agregado na largura de linha do espectro de EPR. Veremos mais adiante, nas seções de estudos metodológicos, que a implicação desse tipo de eventualidade, para a simetria cúbica, é mais difícil de ser detectada fora do ângulo de fechamento.

As bobinas de modulação são responsáveis pela geração do campo magnético senoidal, enquanto o campo magnético uniforme é provido pelo solenoide refrigerado à água, além disso, as bobinas de compensação atuam para compensar a variação do campo na extremidade da cavidade, garantindo sua homogeneidade e reduzindo significativamente o ruído no experimento (veja na Figura 4). O campo magnético estático é modulado a uma taxa de 6 Kc/s. Como essa modulação é sempre pequena em relação à largura da linha, temos que o sinal observado é proporcional à derivada da absorção. Outros elementos importantes são o gerador de altas frequências (gerador U.H.F), os aparatos de controle térmico e os voltados para medição e filtragem do sinal.

Neste trabalho ainda foram apresentadas as simulações para as formas de linha previstas (*lineshape*) pela teoria de Freeman J. Dyson para a absorção de EPR, onde foram verificadas experimentalmente os tempos de difusão e os tempos de relaxação, para os diferentes metais estudados (FEHER; KIP, 1955; DYSON, 1955). Os resultados apresentaram uma ótima concordância entre o modelo teórico e os dados experimentais. Veremos em mais detalhes de algumas dessas formas de linha e suas respectivas descrições na Seção 2.2.

Já no presente trabalho de doutorado, utilizaremos o modelo de Dyson para transladar algumas informações obtidas pelo modelo de Plefka (PLEFKA, 1973), tornando os resultados mais facilmente compreensíveis e comparados ao que já é normalmente esperado, visto que o tratamento de Dyson continua sendo amplamente utilizado pela comunidade científica.

³ Refere-se a profundidade abaixo da superfície de um condutor onde a densidade de corrente diminuiu para 1/e de seu valor na superfície.

2 Conceitos Fundamentais para o Estudo de EPR.

2.1 Absorção de Energia e Relaxação.

Não poderíamos começar esta seção, se não por uma breve descrição da natureza magnética dos materiais. Um material é considerado como sendo magnético, se as inúmeras contribuições dos n pequenos momentos magnéticos atômicos, apresentam um ordenamento de longo alcance, tornando o efeito desses momentos locais aparentes na escala macroscópica. Esse ordenamento é esperado até o limite apresentado pela temperatura de Curie, valor que marca o limite no qual a ordem magnética de longo alcance se perde (KITTEL; MCEUEN; MCEUEN, 1996). O que usualmente chamamos de magnetização do material, é de fato a representação do campo vetorial como um vetor que retrata a densidade dos momentos magnéticos locais, em outras palavras, podemos dizer que a magnetização refere-se ao estado de um material em termos da superposição vetorial de seus momentos magnéticos por unidade de volume. Utilizamos também, como definição de magnetização, o processo pelo qual um material torna-se magnetizado.

Os momentos magnéticos estão dispostos dentro dos chamados domínios magnéticos, sendo essas, as regiões de um material magnético onde todos os momentos magnéticos apresentam basicamente a mesma orientação, ou mais apropriadamente, mesma disposição vetorial (veja comportamento magnético na Figura 5). Tomamos a magnetização dentro desses domínios como a magnetização de saturação do material. Outra característica relevante dessa estrutura são as chamadas paredes de domínio, superfícies nas quais a direção dos vetores de magnetização mudam de disposição, em relação aos domínios magnéticos adjacentes. Caso a magnetização “gire” em torno da normal à parede do domínio, passamos a chamá-la de parede de Bloch (*Bloch Wall*), no entanto, se a mudança ocorrer de modo que passe a possuir uma componente paralela à normal da parede, nomeamos ela de parede de Néel (*Néel Wall*) (O’HANDLEY, 2000).

Devido à natureza da magnetização dos materiais, podemos separá-los em grupos em função do comportamento de sua magnetização em relação à ausência e presença de um campo magnético externo aplicado. As principais rotulações utilizadas para a classificação magnética dos materiais são: Ferromagnéticos, Antiferromagnéticos, Ferrimagnéticos, Paramagnéticos e Diamagnéticos; suas principais diferenças estão denotadas na Figura 5. Cada um desses grupos apresenta uma forma característica de manutenção de suas propriedades magnéticas após a serem expostos a um campo magnético externo, assim como a maneira pela qual suas magnetizações mudam em função das variações do campo

externo.

Outra distinção pode ser feita em relação à capacidade dos materiais de terem a magnetização. São considerados duros (*hard magnetic material*) aqueles que conseguem manter uma magnetização aparente mesmo após o desligamento do campo aplicado, sendo capazes de atrair outros materiais magnéticos, tanto macios quanto duros. Além disso, devem conseguir reter um estado de magnetização total na presença de um campo oposto significativo (cuja intensidade se assemelha ao campo original resultante de magnetização). Materiais magnéticos duros apresentam uma alta coercitividade magnética¹, acima de 500 Oe, enquanto aqueles que possuem uma coercitividade entre 25 a 500 Oe são chamados de materiais magnéticos semiduros (*semihard magnetic materials*) (O'HANDLEY, 2000).

Em contraposição, materiais magnéticos macios (*Soft magnetic materials*), são facilmente magnetizados e desmagnetizados, possuem uma alta permeabilidade magnética² e apresentam uma baixa coercitividade, ou seja, mudam seu estado de magnetização mediante a exposição a campos magnéticos relativamente fracos.

Os materiais classificados como Ferromagnéticos são aqueles cujos momentos magnéticos se alinham paralelamente dentro dos domínios magnéticos mesmo na ausência de um campo externo aplicado, ou seja, apresentam uma magnetização persistente. Devido a sua alta susceptibilidade, esses momentos também se alinham fortemente mediante a exposição de um campo magnético, na direção do mesmo. Isso ocorre como resultado da existência de dipolos desemparelhados permanentes formados a partir de níveis de energia não preenchidos, como isso, devido à interação de troca, esses dipolos se alinham ao campo magnético externo.

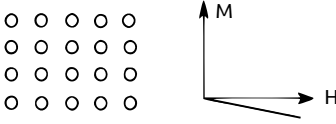
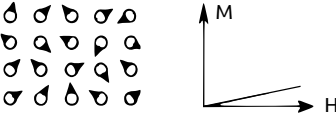
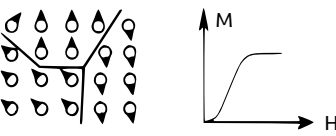
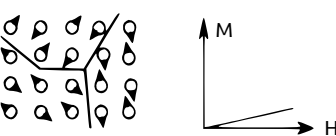
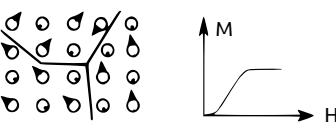
Já nos materiais Antiferromagnéticos, embora os momentos magnéticos possuam as mesmas magnitudes, eles apresentam-se alinhados de forma oposta, antiparalela, dentro dos domínios magnéticos na ausência de um campo externo, de modo que a magnetização resultante se anula. Possuem uma susceptibilidade magnética baixa, contudo positiva. São considerados como materiais Antiferromagnéticos apenas abaixo de sua temperatura de Néel. Uma vez que essa temperatura é atingida o material sofre uma transição de fase, mudando seu ordenamento magnético e se tornando paramagnético (SPALDING, 2003).

Parecidos com os materiais Antiferromagnéticos, os Ferrimagnéticos também apresentam uma disposição antiparalela entre os momentos magnéticos contidos nos domínios magnéticos, no entanto, não possuem uma composição de elementos de mesma magnitude, impedindo a anulação total da magnetização como ocorre com os materiais Antiferromagnéticos. Assim como os Ferromagnéticos, os Ferrimagnéticos também apresentam uma alta susceptibilidade (usualmente maior do que 100), além de uma magnetização espontânea e

¹ Capacidade de uma material magnético de manter sua magnetização mediante a exposição a um campo magnético aplicado.

² Capacidade de um material de responder ao campo externo quando permeado por ele.

Figura 5 – Resumo das principais e mais relevantes formas de magnetismo, e suas respectivas características fundamentais.

Tipos de Magnetismo	Comportamento Magnético	Exemplos
Diamagnetismo: Os materiais não apresentam elétrons desemparelhados, logo os átomos não apresentam momento magnético.		Bi, Si, Cu e Gases inertes. Suscetibilidade pequena e negativa.
Paramagnetismo: Os átomos originalmente possuem momentos magnéticos orientados de modo aleatório para $H=0$ e obrigatoriamente ao menos um elétron desemparelhado. Os momentos locais alinham-se ao campo externo aplicado.		Al, O_2 , MnBi. Suscetibilidade pequena e positiva.
Ferromagnetismo: Os átomos estão organizados em domínios, nos quais apresentam momentos magnéticos alinhados paralelamente. É fortemente magnetizado na presença de um campo externo aplicado.		Fe, Ni, Co, Gd. Suscetibilidade alta e Positiva.
Antiferromagnetismo: Os átomos estão dispostos em domínios, nos quais apresentam momentos magnéticos alinhados antiparalelamente. Possuem uma susceptibilidade magnética positiva, mas pequena.		Cr, MnO, FeO. Suscetibilidade pequena e positiva.
Ferrimagnetismo: Os átomos estão organizados em domínios, nos quais apresentam uma mistura desigual de momentos magnéticos alinhados antiparalelamente. É fortemente magnetizado na presença de um campo externo aplicado.		Fe_3O_4 , $MnFe_2O_4$, $NiFe_2O_4$. Suscetibilidade alta e positiva.

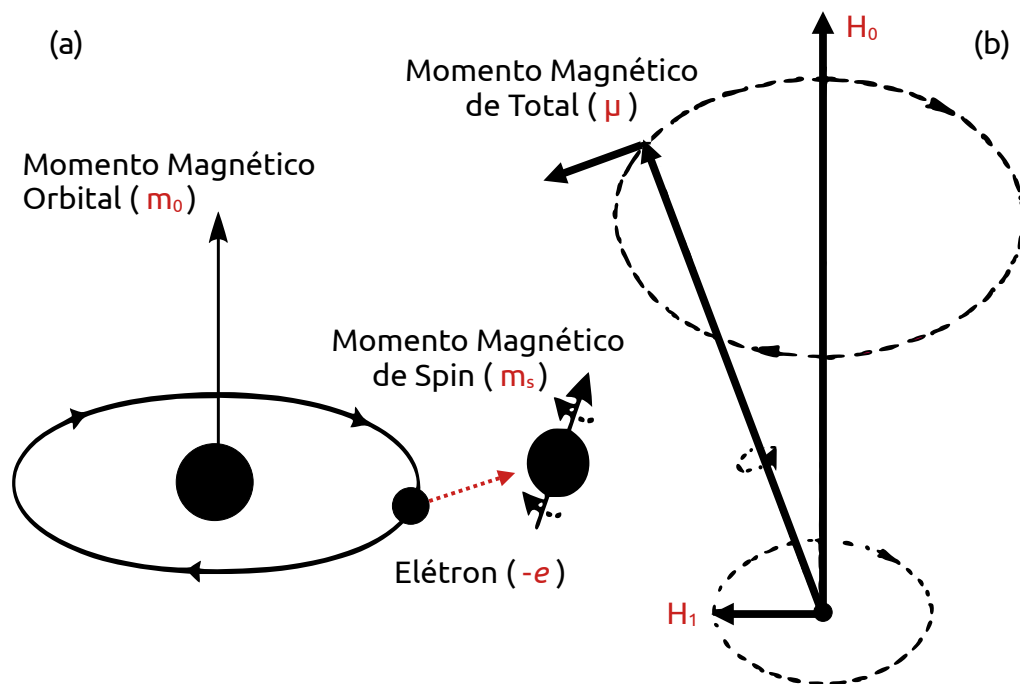
Fonte: Contém elementos da tabela 8.1 de (PALAGUMMI; YUAN, 2016).

um *loop* de histerese similar (NISTICÒ; CESANO; GARELLO, 2020).

Diferentemente dos casos anteriores, os materiais Diamagnéticos não possuem um momento magnético resultante na ausência de um campo aplicado, nem ao menos elétrons desemparelhados. Apresentam uma susceptibilidade magnética baixa e negativa, sendo também independente da temperatura. Respondem a um campo aplicado produzindo uma magnetização fraca na direção oposta ao campo aplicado. Essa é uma forma de magnetismo não permanente e significativamente fraco, existindo apenas na presença de um campo externo.

Os materiais Paramagnéticos apresentam seus momentos magnéticos dispostos aleatoriamente quando não estão na presença de um campo externo, de modo que sua magnetização resultante nesse estado é nula. Esses momentos magnéticos podem surgir devido à presença de elétrons desemparelhados, que por sua vez, contribuem para o momento magnético orbital (m_0) ou, no caso de metais, ocorre devido ao momento magnético de *spin* (m_s) proveniente da orientação dos *spins* dos elétrons livres (visto na Figura 6 (a)). Uma vez que expostos a um campo externo, os momentos magnéticos tendem a se alinhar a ele, no entanto, o efeito resultante é uma forma não permanente

Figura 6 – Disposição ilustrativa dos momentos magnéticos atômicos. (a) Representação do momento magnético orbital (m_o) e do momento de *spin* do elétron (m_s). (b) Esquematização clássica da ressonância magnética elementar. O momento magnético total (μ) é dado em relação aos campos H_0 e H_1



Fonte: Adaptação da Figura 8.1 de (PALAGUMMI; YUAN, 2016) em conjunção com a Figura 1 de (AL'TSHULER; KOZYREV, 1964b)

de magnetismo, que assim como no caso anterior, só dura enquanto o campo for aplicado. Como os momentos locais não interagem entre si, é necessário um campo magnético intenso para que todos os momentos magnéticos sejam alinhados. Os materiais Paramagnéticos possuem uma susceptibilidade magnética pequena e positiva (PALAGUMMI; YUAN, 2016; SPALDING, 2003).

O fenômeno do paramagnetismo, desde os primeiros estudos (VLECK, 1927), foi comutantemente observado em cristais iônicos contendo elementos do grupo de transição. Isto ocorre porque os átomos desse grupo são inerentemente paramagnéticos, e inicialmente acreditava-se dado que apenas os elementos desse grupo conseguiriam preservar níveis de energia não preenchidos ao formarem estruturas cristalinas. A interação entre elétrons de condução e íons paramagnéticos em metais pode ser investigada pela observação do espectro de ressonância paramagnética por intermédio da introdução de impurezas do grupo das terras raras em compostos intermetálicos (PETER et al., 1962).

Antes de discutirmos como exatamente ocorre a ressonância paramagnética eletrô-

nica, veremos um caso mais simples, conhecido como ressonância magnética elementar, desenvolvida primeiramente para o estudo do efeito da ressonância nuclear (DEUTSCH; BROWN, 1952; RABI, 1937; ALVAREZ; BLOCH, 1940; KASTLER, 1957).

Seguindo a proposta explicativa dada por AL'TSHULER (AL'TSHULER; KOZYREV, 1964b), temos esquematizada na Figura 6 (b) a ressonância magnética elementar, podendo ser estudada apenas com base em conceitos clássicos, onde uma partícula magnética é colocada na presença de um intenso campo magnético estático (H_0), possuindo um momento magnético (μ). Tal interação fará com que o momento μ entre em precessão em torno do campo H_0 segundo a frequência de Larmor $\nu_0 = g_0(eH_0/4\pi m_0 c)$, onde g_0 é o fator g de Lande, que possui valor de 2 para partículas que tenham apenas momento de spin e 1 para as que tem apenas momento orbital.

Se aplicarmos outro campo magnético H_1 , significativamente mais fraco e de modo perpendicular a H_0 rotacionando com uma ν , teremos uma situação onde a interação entre ambas as frequências, presentes até então no sistema, podem contemplar as condições para a obtenção do efeito de ressonância, caso as frequências ν_0 e ν sejam iguais. Podemos dizer, mais apropriadamente, que a magnitude do efeito de ressonância depende do quão próximo são essas frequências, de tal modo que quanto maior for a semelhança entre elas, mais precisa e definida será a forma da curva de ressonância obtida. Devido à ação de H_1 , ocorre a transferência de energia para o sistema e conseqüentemente o aumento do momento rotacional. O campo rotacional introduzido é modulado de modo a direcionar o momento magnético μ para o plano equatorial, o que conseqüentemente provoca uma rápida flutuação na orientação do momento magnético μ .

Se as frequências ν_0 e ν forem muito diferentes, ou se o campo rotacional for oposto a direção da precessão, o efeito do campo H_1 sobre o sistema será desprezível, porque o movimento resultante do momento magnético total μ muda rapidamente de fase em relação ao movimento de precessão. Isso implica na possibilidade de substituição do campo rotacional por um campo oscilante.

Podemos agora equacionar os níveis de energia obtidos pelo efeito da ressonância magnética elementar sobre uma partícula quântica isolada, que possui momento magnético e orbital, como mostrado na Figura 6 (a). Tomando o caso particular onde o campo H_0 não é capaz de quebrar o acoplamento spin-órbita, a ação dele sobre o sistema ressonante da origem a $2J + 1$ níveis de energia igualmente espaçados, de modo que $J \geq M \geq -J$, onde M é o momento magnético total. Quando a condição de ressonância é atingida o campo magnético oscilante induz transições entre os níveis adjacentes de energia, para transições nas quais $M = \pm 1$, onde $\Delta E_M = h\nu$ (AL'TSHULER; KOZYREV, 1964a; SLICHTER, 2013). Sabendo que $\mu = g_0\beta J$, podemos escrever:

$$\begin{aligned} E_M &= g_0\beta H_0 M, \\ (E_M - E_{M-1}) &= g_0\beta H_0 = h\nu. \end{aligned} \tag{2.1}$$

Dada a condição isolada da partícula, o campo oscilante induz transições cujas probabilidades de ocorrência são idênticas entre os níveis de energia distribuídos de maneira invariavelmente simétrica. Tal comportamento não ocorreria caso a partícula estivesse inserida em uma matriz cristalina, nesse caso a interação da partícula com as cargas vizinhas (pertencentes à rede) perturbariam seu campo local, alterando seus níveis de energia e, consecutivamente, a probabilidade de transição entre eles.

Imaginemos um corpo composto por essas partículas magnéticas, cujos momentos individuais estão originalmente aleatoriamente direcionados, contudo, mediante a exposição de um campo externo, alinham-se na direção e sentido do mesmo, caracterizando um corpo paramagnético ideal. Tal situação naturalmente levará ao estabelecimento de um equilíbrio termodinâmico na presença do campo estático H_0 . Desse modo, com base nas leis clássicas de distribuição estatística, as populações eletrônicas presentes nos níveis de energia individuais podem ser ponderadas com base na probabilidade relativa de um estado com energia E_i para um sistema de n estados (KITTEL; MCEUEN; MCEUEN, 1996). Essa ponderação estatística é dada pelo fator de Boltzmann:

$$e^{\frac{-E_i}{kT}}. \quad (2.2)$$

A probabilidade associada é obtida pela normalização do fator de Boltzmann, chamada de distribuição de Boltzmann. Esse probabilidade é obtida por intermédio da razão pela função de partição $Z(T)$, ou seja, do somatório dos n fatores de Boltzmann de cada estado possível do sistema. Tomando n como o número total de partículas do sistema podemos escrever:

$$Z(T) = \sum_{i=1}^n e^{-\beta E_i}. \quad (2.3)$$

O efeito da absorção na ressonância paramagnética eletrônica é determinado pela dinâmica da magnetização das substâncias magnéticas, passando pela absorção até o equilíbrio, e culminando na relaxação da energia obtida pela rádio-frequência incidente (CASIMIR; PRÉ, 1938). Veremos na sequência a primeira parte, como a estabilidade é atingida e quais são os estágios envolvidos nesse processo.

Devido à exposição ao campo magnético H_1 as maiores populações eletrônicas, que estão naturalmente alocadas nos níveis energéticos inferiores, iniciarão as transições para os estados de maior energia, os níveis mais elevados. Dado que o número de eventos de absorção produzidos pela exposição do campo será maior que os eventos que induzirem emissão de energia por radiação, teremos efetivamente a transferência de energia da rádio-frequência para as partículas magnéticas da nossa substância (KITTEL; MCEUEN; MCEUEN, 1996; AL'TSHULER; KOZYREV, 1964b).

Em decorrência desses eventos, dois processos tornam-se predominantes no sistema enquanto H_1 está atuando. A absorção de energia da rádio-frequência tende a distribuir

igualmente as populações eletrônicas entre os diversos níveis, enquanto as repulsões oriundas das interações internas³, entre os férmions provenientes do “loteamento” dos n níveis possíveis, tende a restabelecer a composição populacional original dada pela distribuição de Boltzmann, convertendo parte da energia absorvida em calor.

Quando a taxa de absorção de energia da rádio-frequência se torna uniforme, o sistema entra em uma situação de estabilidade, onde as populações eletrônicas dos diferentes níveis energéticos param de se alterar. Caso a intensidade do campo H_1 seja suficientemente grande, as populações aumentarão até um valor máximo, sendo esse o ponto no qual a absorção de energia se encerra e a saturação é atingida.

Uma vez que compreendemos como o equilíbrio é atingido, podemos passar para a segunda parte dessa dinâmica, o processo de relaxação da energia absorvida. De modo geral, podemos dizer que a energia será transmitida para a rede em que a partícula está inserida, através das interações entre spin-spin e spin-rede.

Do ponto de vista termodinâmico, a rede atua como um banho térmico sobre as partículas magnéticas inseridas, impondo um controle sobre a variação da temperatura do sistema de *spins*. Isso ocorre pelo fato de que a temperatura da rede pode ser tomada como constante em relação à temperatura do sistema de *spins*, visto que sua capacidade calorífica é comparativamente muito maior. Uma primeira observação da taxa de relaxação de energia para a rede pode ser tomada se considerarmos que o sistema de *spins* possui uma temperatura associada. O tempo que leva para que o equilíbrio térmico seja estabelecido entre o sistema e a rede pode ser caracterizado como um tempo de relaxação. Tomaremos o tempo estabelecido até o ponto de equilíbrio termodinâmico entre o sistema de *spins* e a rede como τ . Tal procedimento foi largamente utilizado nas primeiras observações do efeito de ressonância nuclear (GORTER, 1947). Foram observadas diferenças significativas em função da variação da temperatura das substâncias paramagnéticas, assim como diferenças entre uma substância e outra.

Analogamente a mesma situação pode ser concebida entre a interação *spin-spin*, o que, em tese, nos permitirá caracterizar outro tempo de relaxação associado ao eventual processo de equilíbrio termodinâmico que ocorreria, desse modo podemos estabelecer τ' como o tempo de equilíbrio termodinâmico envolvido na relaxação *spin-spin*. Tal tempo de relaxação seria muito menor do que o tempo de relaxação entre os *spins* e a rede, o que virtualmente torna τ' independente da temperatura da rede, uma vez que a taxa de variação da temperatura da rede é tão lenta em relação a que ocorre entre as interações mútuas de *spins*, qualquer “percepção” de tal variação de temperatura por parte dos sistemas de *spins* é insignificante. Com isso, para o estudo termodinâmico da energia absorvida pelo sistema, podemos estabelecer dois tempos característicos τ e τ' , respectivamente um

³ Devido à natureza assimétrica da função de onda, dois ou mais Férmions não podem ocupar o mesmo estado quântico, dando origem ao tão popularmente conhecido princípio da exclusão de Pauli.

oriundo da interação *spin*-rede e outro da interação *spin-spin*.

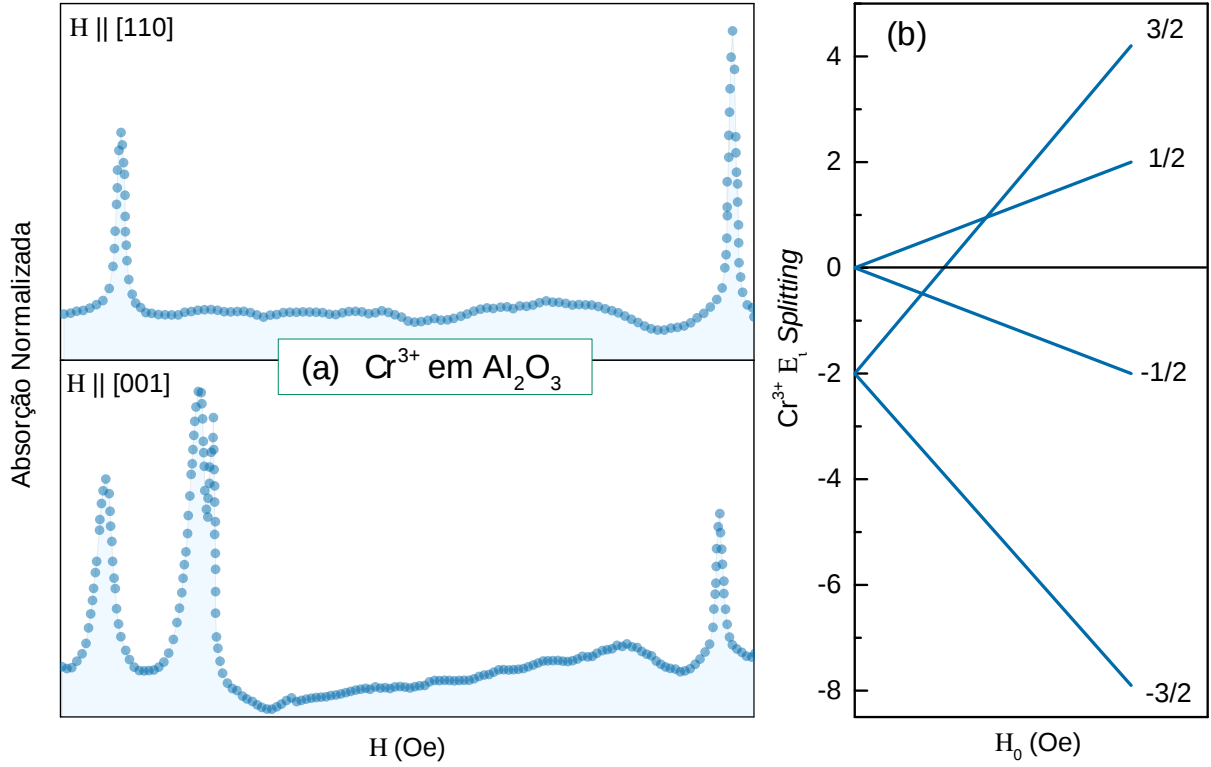
Agora que estudamos os fundamentos clássicos da ressonância paramagnética, podemos dar prosseguimento ao estudo usual de como a energia absorvida por uma sonda paramagnética afetará o sistema, para os casos de matrizes metálicas, intermetálicas ou isolantes. Para isso, utilizaremos as relações de Bloch (BLOCH, 1946) e observaremos os característicos tempos de relaxação longitudinal e transversal. Discutiremos também as taxas de dissipação de energia envolvidas nos diferentes caminhos pelos quais ela pode ser dissipada. Para adentrarmos nas discussões posteriores, adotaremos as notações de Barnes (BARNES, 1980), sendo assim, passaremos a chamar primariamente o sistema de *spins* momentos localizados (S).

Em ordem com o comportamento paramagnético dos materiais, em uma amostra metálica contendo íons magnéticos, distribuídos em uma concentração baixa o suficiente para que a interação mútua entre eles seja desprezível, encontramos inicialmente um sistema de *spins* ordenados de modo aleatório. Nesse momento, observando as características iniciais da nossa sonda paramagnética, vemos que não existe uma magnetização macroscópica aparente (M_0), seus níveis de energia estão degenerados e igualmente espaçados, onde a probabilidade de ocupação de cada nível é a mesma. A situação inicial muda rapidamente à medida que expomos a amostra ao campo H_0 .

Podemos observar na Figura 7 (a) os espectros de ressonância obtidos para Al_2O_3 dopado com Cr^{3+} a temperatura ambiente, para duas direções distintas. Vemos aqui claramente que existe uma diferença entre ambos os espectros de absorção em função da direção do campo aplicado, aglutinando ou espaçando as linhas individuais do espectro de absorção em função do distanciamento dos níveis de energia presentes em cada direção de H_0 . Já na Figura 7 (b) temos a abertura dos níveis de energia (Zeeman) em função da intensidade do campo aplicado H_0 para a direção em que ocorre a maior abertura dos níveis. Fica evidente que, à medida que o campo H_0 aumenta, ocorre a quebra da degenerescência e o distanciamento dos níveis Zeeman, o que continua até que o ponto de saturação seja atingido. A abertura dos níveis Zeeman é também implicada pela perturbação que a sonda sentirá devido à vizinhança atômica onde está inserida, tal interação é completamente influenciada pelas propriedades estruturais da célula cristalina (HUTCHINGS, 1964; KITTEL, 1985).

Assim como visto para o caso clássico da ressonância elementar (Figura 6 (b)), o campo H_0 provoca uma mudança nas probabilidades de ocupação de cada nível, com isso o sistema desenvolverá uma magnetização macroscópica aparente M_0 na direção do campo magnético. Caso H_0 seja suficientemente forte, teremos o caso onde $J = S$ e M_0 estará completamente alinhado na direção e sentido H_0 . No entanto, se H_0 não for suficientemente forte para alinhar a magnetização (idealmente), teremos o caso onde $J = S + L$, com isso, M_0 entrará em precessão em uma órbita constante em torno do campo aplicado.

Figura 7 – Observação experimental da resposta de ressonância e dos níveis Zeeman (a) Digitalização da imagem fotográfica do espectro de absorção da estrutura fina de Al_2O_3 contendo íons de Cr^{3+} em solução substitucional. (b) Diagrama da abertura dos níveis Zeeman de Cr^{3+} mediante ao efeito da exposição ao campo H_0 .



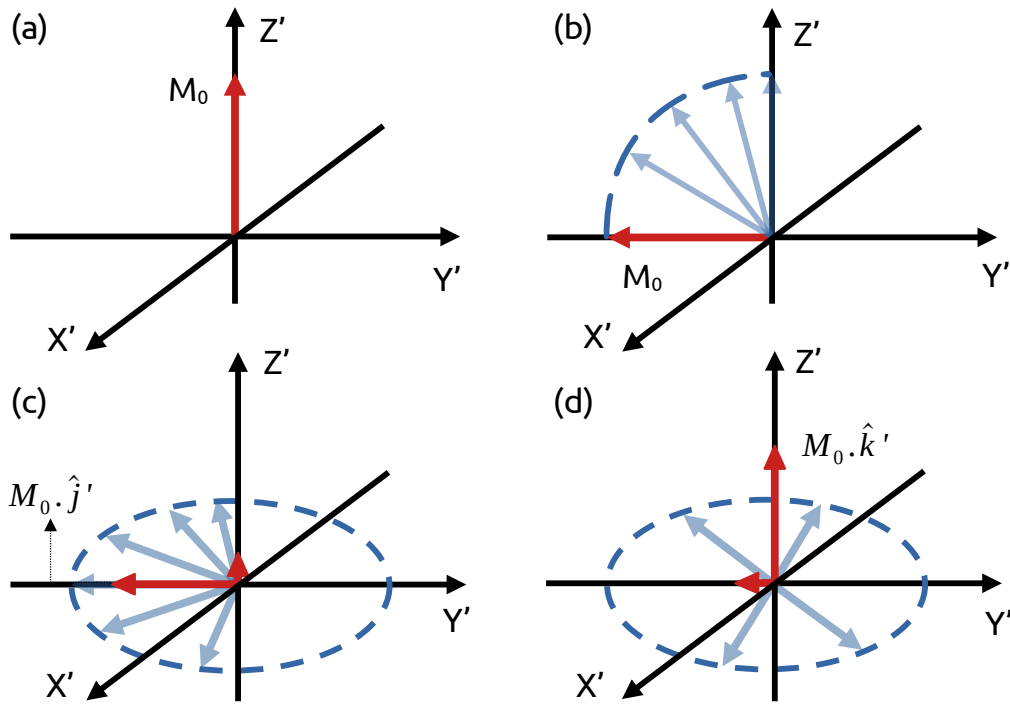
Fonte: Contém elementos das Figuras 1.3 e 1.4 de (AL'TSHULER; KOZYREV, 1964b).

Denominamos por T_1 , ou tempo de relaxação longitudinal, o tempo que leva para que a magnetização de equilíbrio seja completamente reestabelecida na direção do eixo Z' (visto na Figura 8 (a)). Mais apropriadamente, o tempo T_1 caracteriza o processo de estabelecimento do estado de equilíbrio relacionado com a mudança na energia dos momentos localizados, mediante a uma alteração instantânea da magnitude de H_0 (AL'TSHULER; KOZYREV, 1964b; SLICHTER, 2013; BARNES, 1980).

Para estudarmos o comportamento da componente longitudinal da magnetização, assim como o estabelecimento da condição de ressonância mediante a aplicação de um campo H_1 . Inicialmente apresentaremos uma sequência de eventos baseados em uma aproximação semi-clássica, com isso utilizaremos um sistema rotante de coordenadas cartesianas com frequência ω , tal que X, Y, Z torna-se X', Y', Z' com os vetores unitários respectivos $\hat{i}, \hat{j}, \hat{k}$ (visto em todos os gráficos da Figura 8), de modo que M_0 sofre uma alteração de 90° .

Dado $\gamma = g\mu_b/\hbar$, podemos escrever o campo rotante H_r para esse sistema de

Figura 8 – Relação entre os tempos de relaxação T_1 e T_2 com a magnetização M_0 . (a) Estabelecimento da magnetização de equilíbrio na direção de $\hat{Z}$, para o caso onde $J = S$, após um determinado tempo T_1 . (b) Aplicação do pulso de 90° sobre M_0 levando a magnetização $X' - Y'$, onde a componente $M_0 \cdot \hat{Y}$ tem seu valor máximo. (c) Início da precessão da magnetização em torno do eixo $\hat{Z}$, culminando na diminuição gradativa da magnitude de $M_0 \cdot \hat{Y}$. Restabelecimento do alinhamento total de M_0 com H_0 , transcorrido um tempo T_2 , onde todas as componentes transversais dos momentos magnéticos locais se distribuíram de modo aleatório ao longo do plano $X' - Y'$



Fonte: Contém elementos da Figura 2.2 de (VENEGAS, 1990).

coordenadas como:

$$H_r = \left(H_0 - \frac{\omega}{\gamma} \right) \hat{k} + H_1 \hat{j}. \quad (2.4)$$

No momento em que o efeito de ressonância ocorrer, temos que $\omega = \gamma H_0$, portanto $H_r = H_1 \hat{j}$. Para o estabelecimento da condição de ressonância em relação a H_r leve a magnetização ao plano após um determinado tempo t , temos que:

$$\gamma H_1 t = \frac{\pi}{2}. \quad (2.5)$$

Quando a magnetização M_0 , que há pouco havia sido estabelecida na direção de Z' , é levada ao plano $X' - Y'$, todos os momentos localizados passam a se orientar na

direção $-Y'$, assim como esquematizado na Figura 8 (b). Tal situação, leva o sistema de *spins* a um estado de alta energia em função da interação repulsiva mútua entre os muitos *spins* que agora estão alinhados. Isto faz com que o sistema inicie um processo natural de minimização de energia, onde os momentos localizados entram em precessão com frequências diferentes, devido ao campo local que cada momento localizado presencia em detrimento aos campos gerados pelos outros momentos locais (Figura 8 (c)).

Se tomarmos a superposição vetorial das componentes da magnetização individual dos momentos localizados em relação ao plano $X' - Y'$, observaremos a componente transversal da magnetização ($M_0 \cdot \hat{j}$). À medida que os momentos localizados voltam a se orientarem na direção do campo, suas componentes transversais individuais passam a se distribuir aleatoriamente em relação ao plano $X' - Y'$, logo a componente transversal da magnetização diminui de magnitude até desaparecer totalmente quando M_0 volta a se alinhar completamente ao campo H_0 , como apresentado na Figura 8 (d)). Tomamos o tempo transcorrido para que a magnetização transversal se anule como T_2 (AL'TSHULER; KOZYREV, 1964b; SLICHTER, 2013; BARNES, 1980).

O tempo necessário para que as componentes individuais da magnetização transversal dos momentos localizados se distribuam igualmente ao longo do plano $X' - Y'$, é menor do que o tempo para que a magnetização M_0 recupere sua magnitude em relação ao eixo Z' . Outra característica de T_2 é sua natureza conservativa, sendo que a relaxação da componente transversal da magnetização não transfere energia para a rede, mantendo-se com o mesmo valor constante dado por $-M_0(\hat{i} + \hat{j})H_0\hat{k} = 0$. O que é absolutamente aceitável, dado que o surgimento da magnetização transversal aparece em decorrência da orientação forçada das n componentes transversais individuais dos momentos localizados que estavam distribuídos no plano $X' - Y'$ no sentido de $-Y'$.

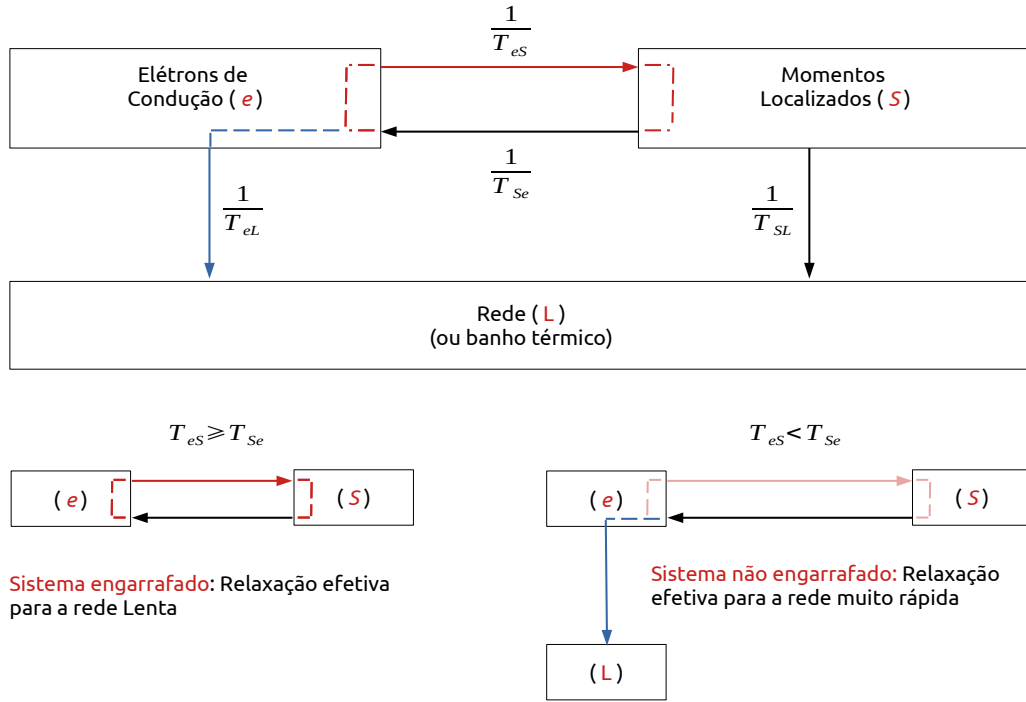
Diferente da componente transversal, a relaxação da componente longitudinal implica em transferência de energia da rádio-frequência para os momentos localizados e consequentemente uma transferência posterior para a rede, como já vimos em detalhes anteriormente durante o processo de absorção. Podemos escrever a energia absorvida no tempo T_1 como:

$$E_{M_0 \hat{k}} = -M_0\hat{k} \cdot H_0\hat{k}. \quad (2.6)$$

Podemos explorar agora os caminhos pelos quais a energia é dissipada e as taxas de relaxação envolvidas nesse processo, especificadamente voltado ao efeito em metais. Como também já vimos para o caso termodinâmico mais simples, eventualmente a energia será transmitida para a rede, no entanto, existem basicamente dois caminhos pelos quais isso pode ocorrer, como é mostrado de modo simplificado na Figura 9.

Os momentos localizados podem transferir a energia diretamente para a rede, contudo esse é comumente um mecanismo muito lento de relaxação. Isso se deve a

Figura 9 – Representação esquemática dos caminhos pelos quais a energia absorvida pelo íon paramagnético da rádio-frequência incidente é dissipada. As taxas $1/T_{es}$ e $1/T_{se}$ resultam da interação de *exchange* entre os elétrons de condução (e) e os momentos localizados (S). As taxas $1/T_{eL}$ e $1/T_{sL}$ são respectivamente as transferências de energia dos elétrons de condução para a rede (L) e dos momentos localizados para a rede.



Fonte: Adaptação da Figura 6 de (BARNES, 1980).

necessidade de um meio material por onde a energia pode ser basicamente transmitida como uma forma de agitação térmica, com uma taxa de $1/T_{sL}$, vista no caminho $S \rightarrow L$ da Figura 9. Os principais representantes dessa categoria de processo são fônons e mecanismos de difusão (KITTEL; MCEUEN; MCEUEN, 1996).

O outro mecanismo pelo qual os momentos localizados podem relaxar sua energia para a rede ocorre por intermédio dos elétrons de condução. Nesse mecanismo os momentos localizados e os elétrons de condução interagem via interação de troca, com a taxa $1/T_{se}$. Posteriormente os elétrons de condução transmitem a energia para a rede com uma taxa $1/T_{eL}$, como apresentado no caminho $S \rightarrow e \rightarrow L$ da Figura 9. Contudo, existem mais possibilidades que devem ser tratadas a respeito da relaxação através dos elétrons de condução.

Devido à capacidade dos elétrons de condução de transferir a energia recebida tanto para a rede quanto novamente para os momentos localizados, podemos acabar em dois

tipos básicos de regimes, um deles onde a energia relaxa do modo rápido e efetivo para a rede e outro onde a relaxação é lenta devido à interação recíproca com os momentos localizados. Ambos os regimes estão representados respectivamente pelos caminhos azul e vermelho nas esquematizações contidas na Figura 9.

Quando a taxa $1/T_{eS}$ é semelhante ou maior do que $1/T_{Se}$ temos a situação onde a taxa de relaxação efetiva dos elétrons de condução para a rede é muito baixa ou simplesmente inexistente, visto que os elétrons de condução acabam devolvendo a energia de volta para os momentos localizados antes de terem tempo suficiente para relaxar essa energia para a rede. Caracterizamos esse regime como engarrafado ou *bottleneck regime* (BARNES, 1980), explicitando o sentido de engarrafamento, de um gargalo imposto sobre o sistema, que, na prática, faz com que a energia basicamente não seja transferida para a rede por intermédio dos elétrons de condução.

A taxa de relaxação efetiva do momento localizado ($1/T'_{Se}$) pode ser obtida através da solução das equações de Bloch e Hasegawa (BLOCH, 1946; HASEGAWA, 1959). A Equação 2.7 mostra claramente que quanto maior for a taxa de relaxação dos elétrons de condução em relação aos momentos locais, menor será a taxa de relaxação efetiva.

$$\begin{aligned} \frac{1}{T'_{Se}} &= \frac{1/T_{eL}}{1/T_{eS} + 1/T_{eL}} \cdot \frac{1}{T_{Se}}, \\ \frac{1}{T_{eS}} &= \frac{\theta}{3\hbar} \pi c S(S+1) \rho J^2 T_{eS}. \end{aligned} \quad (2.7)$$

Temos ainda outro fator que determina se o regime está ou não em estado engarrafado, a concentração de momentos localizados (c) dada pela taxa de relaxação de Overhauser (OVERHAUSER, 1953) para a taxa $1/T_{eS}$, onde θ é a temperatura Currie-Weiss e ρ é a densidade de estados no nível de Fermi para um dado momento magnético total J . A taxa de relaxação de Overhauser é calculada assumindo que os íons magnéticos estão em equilíbrio. Fica aparente que quanto maior for a concentração dos momentos localizados (c), maior será a taxa de relaxação entre os elétrons de condução para com os momentos localizados.

Em contraposição ao caso anterior, no regime não-engarrafado ou *non-bottleneck regime* (BARNES, 1980), a taxa de relaxação dos elétrons de condução para a rede é muito maior do que sua taxa de relaxação recíproca para os momentos localizados (como visto na Figura 9 para o caso onde $1/T_{eL} \gg 1/T_{eS}$). Isso faz com que a relaxação efetiva ocorra praticamente apenas pelo caminho $S \rightarrow e \rightarrow L$, uma vez que os elétrons de condução relaxam a energia muito mais rapidamente para a rede do que o tempo que seria necessário para relaxarem ela de volta para os elétrons de condução.

Outra conclusão que podemos tomar com base na equação de Hasegawa (Eq. 2.7) é a taxa de relaxação efetiva no regime não-engarrafado, pois aplicando o limite onde $1/T_{eL} \gg 1/T_{eS}$, o primeiro termo tende a zero e temos que a taxa de relaxação efetiva

do sistema nesse regime é aproximadamente igual à taxa de relaxação dos momentos localizados para os elétrons de condução ($1/T_{Se}$) (BARNES, 1980).

O regime não-engarrafado é o principal processo de relaxação em metais, sendo assim, nesses materiais a energia é basicamente relaxada para a rede por interações de troca com intermédio dos elétrons de condução (BARNES, 1980; SLICHTER, 2013). Por essa e outras razões os elétrons de condução são considerados pela literatura um sistema dissipativo passivo, pois sua taxa de relaxação é muito grande em relação à taxa de relaxação dos momentos localizados.

Sabendo que a largura de linha (ΔH) é diretamente tomada com base na taxa de relaxação, podemos assumir que os elétrons de condução não contribuem para a composição do espectro de ressonância, uma vez que sua largura de linha é muito maior do que a largura associada as transições dos momentos localizados. Contudo, é preciso ressaltar que são fundamentais para o processo de dissipação de energia na estrutura cristalina dos metais. Podemos então definir que a largura de linha de espectro de ressonância é dada apenas por linhas associadas às transições dos momentos localizados.

Agora que temos as bases para o estudo da forma de linha do espectro de ressonância, começaremos pelo estudo da relação da largura de linha com a temperatura. Com isso, iniciaremos nosso estudo para o caso clássico da largura de linha homogênea de um regime adiabático e isotérmico. Nesse caso é relativamente simples tratar os efeitos da relaxação sobre as larguras de linha.

O tempo de relaxação longitudinal pode ser escrito em função da taxa de interação de troca entre os estados possíveis, dadas por $w_{(+)\rightarrow(-)}$, segundo a regra de ouro de Fermi (KITTEL; MCEUEN; MCEUEN, 1996; SLICHTER, 2013). Para um sistema de dois níveis, temos:

$$\frac{1}{T_1} = w_{(+)\rightarrow(-)} + w_{(-)\rightarrow(+)} \quad (2.8)$$

No caso particular onde apenas processos conservativos são permitidos, tomando a densidade de estados no nível de Fermi ρ , a uma dada temperatura T , podemos reescrever a Equação 2.8 como:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{4\pi}{\hbar} (\rho J)^2 kT, \quad (2.9)$$

com isso temos a famosa taxa de relaxação de Korringa (ALEKSEEV et al., 1993), obtida para um sistema simples de dois níveis, no entanto, suas características mais proeminentes já estão presentes, sendo completamente independente da concentração e apresentando uma dependência linear em função da temperatura (T). A taxa de relaxação de Korringa é também independente da intensidade e da direção do campo aplicado H_0 (BARNES, 1980).

Como $-2JS.s$ é isotrópico, no espaço de *spin*, enquanto a relação $kT \gg \hbar\omega$. Adicionado ao fato de que para temperaturas suficientemente altas T_1 é independente da intensidade do campo aplicado e da sua direção, é possível estabelecer a igualdade:

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_{Se}}, \quad (2.10)$$

sendo a taxa de relaxação efetiva a própria taxa de relaxação dos momentos localizados para os elétrons de condução, e assumindo que os momentos localizados estão no estado fundamental $J = S$, a formulação dada por Korringa pode ser escrita como:

$$\left(\frac{1}{T}\right)_{eff} = \left(1 - \frac{\theta}{T}\right) \frac{1}{T_{Se}} = \frac{4\pi}{\hbar} (\rho J)^2 k(T - \theta). \quad (2.11)$$

Omitindo o termo relacionado a temperatura de Curie θ e compilando sua componente em a , temos:

$$\begin{aligned} \left(\frac{1}{T}\right)_{eff} &= \frac{1}{T_{Se}} = \frac{4\pi}{\hbar} (\rho J)^2 k(T), \\ \left(\frac{1}{T}\right)_{eff} &= \frac{1}{T_{Se}} = a + b_k T. \end{aligned} \quad (2.12)$$

Na equação 2.12 o termo b_k é o conhecido parâmetro de Korringa, onde $b_k = [4\pi k(\rho J)^2]/\hbar$. Não trataremos neste trabalho o caso específico de íons em estado fundamental não- S .

É observado experimentalmente que existem contribuições adicionais ao que seria esperado para a largura de linha para temperaturas muito baixas. A natureza dessas contribuições advém de distorções na estrutura cristalina, inomogeneidades na distribuição dos momentos localizados na rede, distribuição e tipo das vacâncias contidas no material, e até mesmo o princípio da incerteza (ALEKSEEV et al., 1993; ALEKSEEV et al., 1989).

Pela natureza mecânico-quântica das interações ao qual a sonda está submetida, precisamos considerar fatores adicionais para a descrição da largura de linha completa do espectro de absorção. Se não considerarmos as interações residuais, estaríamos supondo que todo átomo contido no material apresentaria níveis de energia idênticos aos que seriam esperados para o caso de um átomo isolado, o que seria notavelmente um absurdo, dada as perturbações que a rede exerce sobre os momentos localizados (ABRAGAM; BLEANEY, 2012).

Devido aos fatores apresentados, podemos escrever a forma geral da largura de linha contendo duas contribuições, uma residual (ΔH_{res}) e outra dependente da temperatura (ΔH_T), onde a componente T -dependente pode ser dada pela expressão de Korringa, ou para casos onde o estado fundamental é não- S , a fórmula de Hirst (BARNES, 1980). Portanto, temos a seguinte relação:

$$\Delta H = \Delta H_{res} + \Delta H_T. \quad (2.13)$$

Na Seção 2.2 veremos como a largura de linha é afetada pelos principais fatores que implicam na forma do espectro de ressonância.

2.2 A forma da Linha de absorção e sua descrição.

Não poderíamos começar essa discussão, a não ser pela descrição daquele que é tido como o mais importante parâmetro relacionado ao experimento de EPR, o fator g e seu deslocamento (g -shift). O fator g efetivo relaciona diretamente a frequência de ressonância da impureza paramagnética com o campo aplicado (H_0).

Em comunhão com nossa descrição prévia sobre como os momentos localizados são perturbados pela vizinhança em que estão inseridos, podemos estabelecer diretamente uma conexão entre essa perturbação e o valor de g observado para cada linha de absorção e consecutivamente um valor único de g para todo o espectro de absorção. Sendo mais específico, se comparamos o espectro de absorção teórico para um íon isolado com o obtido para um íon inserido em uma matriz isolante ou metálica, um deslocamento do campo central (H_{cen}) é observado, em outras palavras, um deslocamento do valor de g pode ser aferido (YOSIDA, 1966). A relação entre H_{cen} e g , onde ν é a frequência de ressonância, pode ser escrita da seguinte forma:

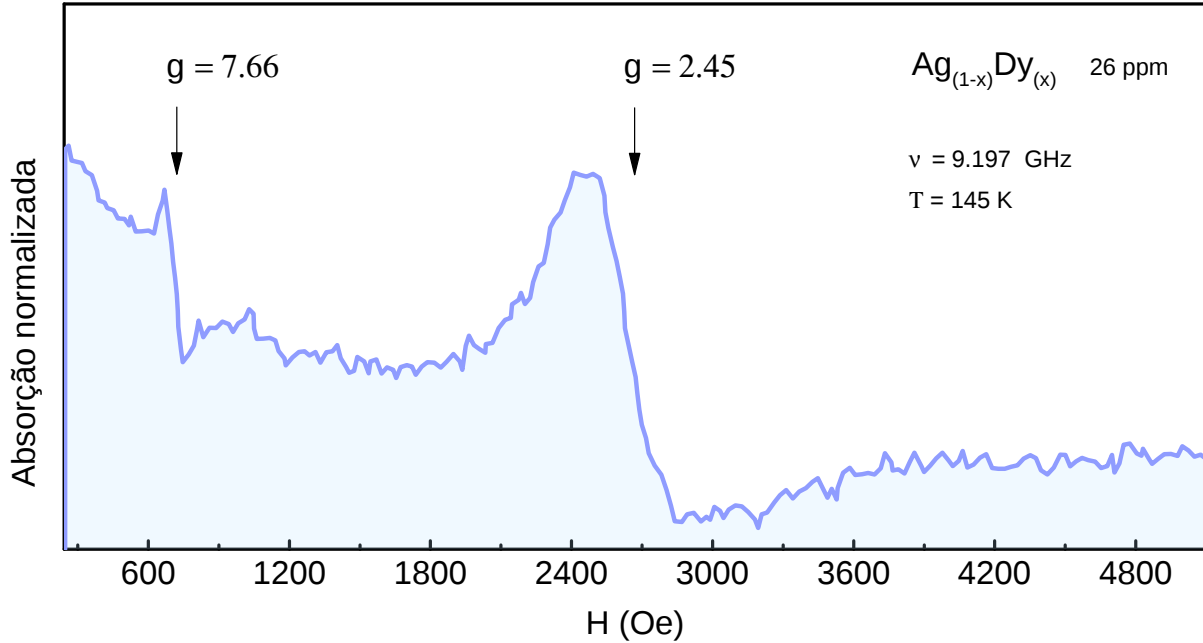
$$H_{cen} = \frac{\hbar\nu}{g\mu_B}. \quad (2.14)$$

Observa-se também que esse deslocamento é muito mais pronunciado quando tratamos de uma matriz metálica, efetivamente podemos assumir que em matrizes isolantes o deslocamento é nulo. Isto ocorre porque os principais responsáveis por esse deslocamento são os elétrons de condução, sendo o deslocamento de g uma consequência direta da interação entre os momentos localizados com os elétrons de condução. Tal fato decorre da polarização que os elétrons de condução sofrem em função de sua interação com os momentos localizados. Essa interação faz com que o campo de ressonância dos momentos locais seja alterado, tanto para valores positivos quanto negativos (SHALTIEL; WERNICK, 1964).

Como os elétrons de condução (e) tornam-se polarizados, surge uma magnetização local relacionada aos elétrons de condução (M_e). Essa magnetização é afetada pelo campo oscilante, principalmente por implicação da influência dada pela magnetização dos momentos locais (M_S). Durante o estabelecimento da condição de ressonância a mudança em M_S perturba M_e . A maneira como M_e se comporta após esse fato vai implicar diretamente no valor de g que será apresentado pela curva de absorção (BARNES, 1980; BLOCH, 1946).

Dentro do regime não-engarrafado ainda podemos estabelecer duas subdivisões com base no valor de g apresentado. A primeira é conhecida como Adiabática, nesse caso a magnetização dos elétrons de condução não responde rápido o suficiente para acompanhar as variações implicadas pelo campo oscilante H_1 . Quando isso ocorre serão observados dois tipos bastante distintos de deslocamento de g , os de primeira e segunda ordem. Contudo, quando M_e atinge o valor correspondente ao campo interno de equilíbrio, considerando a atuação de H_1 , apenas deslocamentos de primeira ordem serão observados.

Figura 10 – Resposta de ressonância paramagnética eletrônica da impureza (S) e dos elétrons de condução (e), em um sistema não-engarrafado de Dy^{3+} em Ag. O pico onde $g = 2.45$ é referente à e , enquanto o em $g = 7.66$ à S . O experimento foi realizado à 145 K e uma concentração de 26 ppm.



Fonte: Adaptação da Figura 8 de (BARNES, 1980). A Figura apresentada por Barnes foi adaptada de (OSEROFF et al., 1975)

A Figura 10 foi obtida para Ag dopado com uma concentração muito baixa de Dy^{3+} (26 ppm) a 1.45 K. O primeiro resultado que podemos observar é a captação da resposta de ressonância dos elétrons de condução, assim como discutimos na Seção 1.2, ela apresenta um grande distanciamento em relação à resposta dos momentos localizados. A transição relacionada com $g = 7.66$ se caracteriza como adiabática, apresentando um deslocamento de g finito e de segunda ordem, e uma distribuição interna de campo que deveria ser observável na forma de um alargamento não homogêneo. Contudo, segundo os próprios autores, as diferenças entre as características agrupadas como adiabáticas e isotérmicas não puderam ser bem observadas devido à baixa concentração da impureza (OSEROFF et al., 1975).

A Figura 10 também retrata como o fator g determina a magnitude do espaçamento dos níveis de energia na presença de um campo magnético, o que significa que ele também determina a posição onde as linhas individuais de absorção estarão na composição final do espectro de ressonância. Esse comportamento foi apresentado originalmente por Kittel (KITTEL, 1949). De fato, foi Kittel quem atribuiu ao fator g o conceito de fator espectroscópico de separação ou *spectroscopic splitting factor*.

Outra característica do fator g também explorada na literatura é sua relação

com a temperatura. Como constataremos nas passagens a seguir, na maioria dos casos aplicados ao estudo dos metais, g se mostra independente da temperatura, no entanto, sob certas circunstâncias uma dependência em função de T pode ser observada. Temos assim, respectivamente, a distinção entre o fator de g normal/ordinário e o anômalo (AL'TSHULER; KOZYREV, 1964a).

Para equacionarmos corretamente o fator g , com base nas compilações dadas por Venegas (VENEGAS, 1990), precisamos considerar tanto a interação de troca dos elétrons de condução quanto as implicações da hibridização que ocorre em decorrência da interação entre e e S . Essa interação equivale a um parâmetro de troca negativo, correspondente ao acoplamento antiferromagnético, o que permite que os valores de g negativos sejam explicados (KONDO, 1964; CARLONE et al., 2022).

A interação de troca entre os elétrons de condução e os momentos localizados ($\mathcal{H}_{eS}$) pode ser escrita pela forma dada por Tadao Kasuya (KASUYA, 1956), que modelou em primeira mão a importância da interação de troca entre os elétrons de condução e elétrons da camada interna não preenchida (hibridização s-d). Especialmente no caso de matrizes metálicas contendo elementos de terras raras, essa interação parece ser o principal, se não, o único mecanismo que pode causar ferromagnetismo e antiferromagnetismo. Seu estudo se baseia nos trabalhos de Zener (ZENER, 1951), que apresentava um modelo fenomenológico para essa interação, no entanto, as contribuições antiferromagnéticas ainda não haviam sido incorporadas ao modelo. Visto isso, podemos então escrever:

$$\begin{aligned}\mathcal{H}_{eS} &= \sum_{K, K', n} \frac{J(K - K')}{N} e^{i(K - K')R_n} S_{n \cdot s}, \\ s^i &= \frac{1}{2} \sum_{\sigma^K, \sigma' = +, -} \theta^i_{\sigma\sigma'} C_{K\sigma}^+ C_{K\sigma'}.\end{aligned}\tag{2.15}$$

Na Equação 2.15 K e K' são os vetores de onda dos elétrons de condução respectivamente antes e depois da interação com S , em uma população de número N , sendo $J(K - K')$ a integral de troca. O termo S_n^i é o momento de spin de S no sítio R_n , enquanto o momento de spin de e é dado por s^i , onde $\theta^i_{\sigma\sigma'}$ são as matrizes de Pauli. Os termos S_n e s são os respectivos valores totais de cada elemento. Por fim, i representa os estados $+$ e $-$, logo $i = z, +, -$.

A solução da parte diagonal da Equação 2.15 apresenta a resolução de primeira ordem da contribuição de energia dada pela interação de troca com os momentos localizados. Pelo estudo da polarização dos elétrons de condução dado por Kondo (KONDO, 1969), sabemos que essa contribuição é inversamente proporcional ao número de elétrons polarizados, em adição, o estado polarizado representa a situação de mínima energia, sendo, portanto, o estado energeticamente mais viável.

Com base no que vimos, onde J é a constante de troca, podemos tomar o efeito dessa contribuição como um campo efetivo que atua sobre os elétrons de condução e

escrever a seguinte relação:

$$H_{ef} = - \left(\frac{J}{g\mu_B} \right) S_n. \quad (2.16)$$

Tendo em vista as Equações 2.15 e 2.16, podemos observar que a resolução final independe da distância entre os *spins*, o que mostra que na solução de primeira ordem da energia a polarização é uniforme.

Retomando a descrição de Yosida (YOSIDA, 1966), passamos para a solução de segunda ordem, que altera completamente o resultado há pouco visto para a polarização. Para um dado volume de cristal (V), com N momentos localizados, dado o nível de energia de Fermi E_F com densidade $\rho(E_F)$, a densidade de estados de segunda ordem pode ser escrita como:

$$\begin{aligned} \rho^\pm(r) &= \frac{n}{V} \pm \frac{4(3n)^2}{V} \frac{J\rho(E_F)}{NE_F} \sum_n x_n F(x_n) S_n^Z, \\ F(x_n) &= \frac{1}{x_n^4} [x_n \cos(x_n) - \sin(x_n)], \\ x_n &= 2k |r - R_n|. \end{aligned} \quad (2.17)$$

Diferente do que foi observado para a solução de primeira ordem, observamos na Equação 2.17 que o resultado obtido apresenta uma dependência entre a distância dos *spins*, logo o momento localizado causa uma polarização não homogênea dos elétrons de condução, de modo que a polarização fica centrada nos entornos da impureza, pois a magnitude de $F(x)$ vai rapidamente a zero na medida que a distância da impureza aumenta. Essa contribuição é conhecida na literatura com RKKY (AL'TSHULER; KOZYREV, 1964a; SLICHTER, 2013; BARNES, 1980; ABRAGAM; BLEANEY, 2012).

Por fim, precisamos incorporar as implicações do efeito Zeeman (apresentado na Figura 7) sobre o fator g . Com isso, podemos definir, o já mencionado, g_{ef} que considera tanto a contribuição do campo magnético externo aplicado quanto a contribuição do campo gerado pelos elétrons de condução. Desse modo, podemos escrever o Hamiltoniano contendo os efeitos Zeeman como:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_Z &= g_{ef} \mu_B \sum_n S_n^z H_0, \\ g_{ef} &= [g_J + g_e J\rho]. \end{aligned} \quad (2.18)$$

Na Equação 2.18 os termos $[g_J + g_e J\rho]$ são respectivamente a contribuição de g advinda do efeito Zeeman e a contribuição dada pela polarização dos elétrons de condução ao campo local experienciado pelos momentos localizados.

Também podemos observar na Equação 2.18 que g_{ef} mostra que as linhas de absorção sofrem um deslocamento quando comparamos o comportamento da impureza em

uma matriz isolante e metálica. Chamamos esse deslocamento relativo de *knigth-shift*⁴ e sua magnitude (Δg) pode ser dada como:

$$\begin{aligned} g_{ef} &= g_J \left(1 + \frac{g_e}{g_J} J\rho \right), \\ \Delta g &= \left(\frac{g_e}{g_J} \right) J\rho. \end{aligned} \quad (2.19)$$

A Equação 2.19 infelizmente é muito restritiva, dado que ela assume a constante de troca como positiva, o que como já vimos, trata apenas do caso referente ao acoplamento ferromagnético, implicando no fato desta formulação não contemplar os valores negativos do fator g . Felizmente, como mostrado por Kondo (KONDO, 1969), para o limite onde a hibridização é muito pequena, podemos incorporar o deslocamento negativo de g em nossa solução. Para isso, a constante de troca precisa ser redefinida adicionando-se o termo de troca (J_{Hib}), onde os termos $E_{\pm}$ são as energias para que um elétron transite entre a camada f e o nível de Fermi. Visto isso, nossa correção fica:

$$\begin{aligned} J_{ef} &= J + J_{Hib}, \\ J_{Hib} &= |V_{ef}|^2 \left[\frac{1}{E_-} + \frac{1}{E_+} \right]. \end{aligned} \quad (2.20)$$

Podemos então definir um novo Δg corrigido (VENEGAS, 1990), que agora consegue contemplar tanto valores positivos quanto negativos:

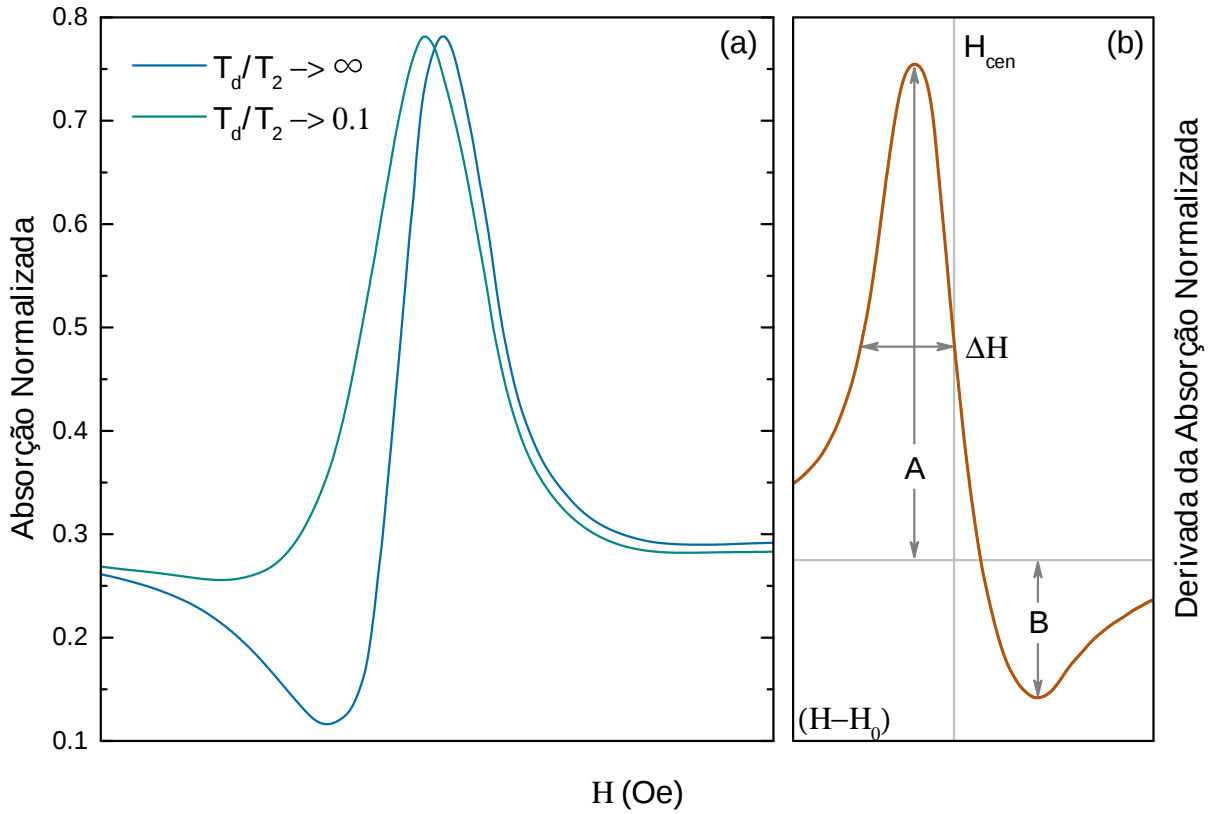
$$\Delta g = g_e/g_J \rho J_{ef}. \quad (2.21)$$

Agora que deixamos claro como o fator g se comporta em metais, assim como suas principais características, vamos passar para a discussão de outros fatores que implicam em diferentes condições que podem afetar a forma do espectro de absorção, assim como suas principais características.

Assim como definimos os tempos de relaxação longitudinal e transversal (respectivamente T_1 e T_2), pode-se definir outros tempos relacionados a diferentes propriedades apresentadas pelas propriedades estruturais da amostra. Isso ocorre devido as implicações que as dimensões causam sobre o comportamento dos materiais. Em geral, quanto “mais fina” for amostra, mais relevantes serão os efeitos da superfície sobre as propriedades apresentadas por ela. De modo mais apropriado, as propriedades superficiais sempre estão presentes, no entanto sua contribuição total geralmente é desprezível, a não ser que as propriedades estruturais sejam relevantes o suficiente para que essas implicações concorram com as normalmente apresentadas pela estrutura cristalina.

⁴ O efeito de *knigth-shift* é mais comumente encontrado no estudo dos resultados obtidos por ressonância nuclear.

Figura 11 – Exposição das características fundamentais do espectro de absorção e sua derivada. (a) Relação entre o tempo de relaxação transversa (T_2) com o tempo de difusão (T_d), para duas taxas distintas que remetem as propriedades superficiais da amostra. (b) Informação espectroscópicas mensuradas diretamente no espectro de EPR.



Fonte: Adaptação com base na composição das Figuras 2 e 5 de (FEHER; KIP, 1955). A Figura (b) apresenta uma simulação direta da Equação 84 de Dyson (DYSON, 1955).

Segundo Dyson (DYSON, 1955) as propriedades estruturais podem ser basicamente qualificadas com base em dois tempos característicos. O primeiro deles, conhecido na literatura como o mais relevante parâmetro de Dyson (FEHER; KIP, 1955; AL'TSHULER; KOZYREV, 1964a), é o tempo que demora para que um elétron difunda através do comprimento de penetração (*skin depth*), logo definimos T_D como tempo de difusão superficial (visto na Figura 11). Outro tempo definido por Dyson é o tempo que transcorre para que um elétron atravessasse toda a amostra, denominado T_T .

Fica de pronto evidente que diferentes regimes e formulações podem ser definidos com base nos tempos T_D e T_T para determinarmos as diferentes situações onde ocorrem ou não implicações das propriedades estruturais e da dispersão da impureza na amostra, sobre o espectro de absorção, e de modo mais usual, sua derivada. A Figura 11 (a) apresenta a relação entre T_D e T_2 . Esta relação é largamente estudada por Feher (FEHER; KIP, 1955) para classificar diferentes regimes através das características distintas denotadas

pelas taxas A/B (vistas na Figura 11 (b)) para diferentes razões de T_D/T_2 .

A solução mais simples apresentada por Dyson ocorre quando $T_D \ll T_T$. Nesse caso o resultado mostra-se completamente independente do tempo de difusão, apresentando uma curva Lorentziana simétrica. Para amostras onde a espessura é suficientemente grande, a situação $T_T \gg T_D$ e $T_T \gg T_2$ é observada. Já para metais que apresentam uma alta condutividade, um caso particular da situação anterior pode ser especificado, com isso temos as seguintes condições $T_T \gg T_D$, $T_T \gg T_2$ e $T_D/T_2 \rightarrow 0$.

O caso que mais nos chama atenção neste trabalho é dado quando $T_T \gg T_D$, $T_T \gg T_2$ e $T_D/T_2 \rightarrow 1$. Nesta situação particular temos o caso característico para uma placa bastante espessa, apresentando um tempo T_D muito lento. Esse caso é bastante conhecido para ressonância magnética nuclear em metais, assim como para o nosso tema de interesse neste trabalho, onde impurezas paramagnéticas estão homogeneamente distribuídas por todo o volume do metal e as interações superficiais apresentam uma magnitude desprezível.

A situação referida acima é contemplada pela equação 88 de Dyson (DYSON, 1955), apresentada como 3.8 por Feher (FEHER; KIP, 1955), onde $\hbar\omega_0 = g\beta H$ e γ_e é a razão giromagnética, é dada por:

$$\frac{dP}{dH} = \left[\frac{\omega H_1^2}{4} (\gamma_e A) \omega_0 \chi_0 T_2 \left\{ \frac{T_2}{2} \frac{T_2^2(\omega - \omega_0)^2 - 2T_2(\omega - \omega_0) - 1}{[1 + T_2^2(\omega - \omega_0)^2]^2} \right\} \right]. \quad (2.22)$$

É importante salientar que na Equação 2.22, não são tratadas as relaxações envolvendo a superfície da amostra. Dyson trata essa situação e mostra que no caso de filmes finos ou pequenas partículas espera-se um efeito muito mais acentuado das interações de *spin* com a superfície do que no caso de filmes espessos. A partir dos resultados experimentais discutidos por Feher, pode-se concluir que para o caso de metais alcalinos espessos este efeito pode ser desprezado.

Antes de continuarmos equacionado as relações dadas pela teoria de Dyson, precisamos estudar uma das características observadas na Figura 11 (b). Nela foi tomada a razão entre o máximo e o mínimo da derivada da absorção em função do campo (denotados respectivamente por A e B). A razão A/B , segundo a teoria de Dyson, pode variar entre 2,7 e 19 em toda a faixa de T_D/T_2 .

A taxa A/B pode ser facilmente obtida experimentalmente. Dependendo de seu valor, pode-se obter uma evidência conclusiva de que o mecanismo responsável pela absorção está ocorrendo por intermédio dos elétrons de condução. Um estudo cuidadoso dessa taxa pode também fornecer o tempo de difusão dos elétrons, assim como a importância ou não da consideração das interações superficiais. Temos ainda disponível na discussão original de Feher (FEHER; KIP, 1955) uma análise muito interessante de como a taxa A/B destaca as diferentes abordagens que devem ser utilizadas para a correta representação do espectro

de ressonância utilizando-se as equações de Dyson (DYSON, 1955).

Quando temos impurezas paramagnéticas estacionárias na superfície do metal observamos a relação $A/B = 1$. Caso as impurezas estejam distribuídas homogeneamente por todo o volume teremos $A/B = 2.7$, isso no caso de uma linha Lorentziana, mas para uma linha Gaussiana observaríamos $A/B = 2$. Sabemos também que as taxas 1 e 2 nunca poderiam ser atribuídas aos elétrons de condução em “placas grossas”. Já a razão 2.7, em ordem com o que foi visto há pouco, apenas pode ser aferida para o caso onde T_D é realmente muito lento e o espectro de absorção, assim como sua derivada, se apresenta particularmente estreito em comparação ao caso $A/B = 1$.

Para concluir, podemos seguir a notação de Cabrera (CABRERA-BAEZ et al., 2018), para o caso onde $A/B \approx 2.7$, e generalizar a Equação 2.22 adicionando o termo ξ com o intuito de ponderar a mistura entre a absorção (χ') e a dispersão (χ''). Tomando $x = (H_0 - H)\gamma_e T_2$ e $\gamma_e = g_e \mu_B / \hbar$, em adição ao fato que $\xi = 0$ representa o caso de pura absorção, enquanto $\xi = 1$ representa a máxima dispersão, tal que $0 \leq \xi \leq 1$, podemos escrever:

$$\frac{d[\xi\chi' + (1 - \xi)\chi'']}{dH} \propto \frac{\xi(1 - x^2)}{(1 + x^2)^2} + \frac{2(1 - \xi)x}{(1 + x^2)^2}. \quad (2.23)$$

A Equação 2.23 apresenta uma das maneiras mais extensivamente exploradas na bibliografia para o estudo dos espectros de EPR, permitindo explorar facilmente três das características mais importantes envolvidas nesse campo de pesquisa, sendo elas, largura de linha ($1/T^2$), fator g e o parâmetro de variação da simetria ξ (dada pela mistura entre absorção e dispersão).

Nesse trabalho exploraremos e aplicaremos o modelo de Plefka (PLEFKA, 1973), o que nos permitirá ir muito além do que é rotineiramente possível através da utilização das equações de Dyson (DYSON, 1955). Nosso modelo contará com as correções de Urban (URBAN et al., 1975) para descrever a interação mútua entre as impurezas paramagnéticas, adicionaremos também o modelo de Hirst (GAMBKE; ELSCHNER; HIRST, 1978) para a descrição apropriada dos efeitos de valência intermediária, por fim, nosso modelo contará com os efeitos da implicação da presença de uma perturbação adicional sobre o parâmetro de quarta ordem do hamiltoniano de campo cristalino b_4 (veja na Seção 2.3) (VENEGAS et al., 2016).

Utilizaremos posteriormente a formulação dada por Dyson (Equação 2.23) para auxiliar na explicação da anormalidade observada nos espectros de SmB_6 (visto na Seção 3.4) para tornar a exposição dos dados mais facilmente comparável com o que já é comumente reportado na literatura.

2.3 O Hamiltoniano de Campo Cristalino.

Começaremos essa seção seguindo os passos de Hutchings ([HUTCHINGS, 1964](#)), que muito embora não apresente nada novo, compila de modo primoroso os conceitos necessários para essa resolução do começo ao fim. A formulação é estabelecida partindo-se de um modelo simples de cargas pontuais dispostas sobre uma geometria qualquer, que remete a uma estrutura cristalina. Isso nos permitirá obter os níveis de energia que perturbarão nossa sonda paramagnética inserida na matriz metálica.

Efetivamente podemos assumir que os efeitos do campo cristalino atuam como uma perturbação nas funções de onda dos íons paramagnéticos, e conseqüentemente nos seus níveis de energia. Logo, o hamiltoniano perturbado pelo campo cristalino pode ser encontrado a partir da teoria de perturbação padrão.

Nas palavras do próprio Hutchings, é imprescindível começar essa discussão lembrando que este modelo se trata de uma aproximação, possuindo vários “pontos fracos”. Dentre esses pontos, alguns dos mais relevantes são: a extensão finita da interação gerada pelas cargas dos íons é negligenciada, o mesmo ocorre com a sobreposição das funções de onda dos íons magnéticos com as dos íons vizinhos, além disso, os efeitos complexos de blindagem gerados pelos elétrons de camadas eletrônicas mais externas também são negligenciados.

Contudo, muito afortunadamente, este trabalho foi precedido por uma grande gama de autores que, por intermédio da extração experimental das características não contempladas pelo modelo simples de cargas pontuais, consegue representar, muito acuradamente, as características mais adversas do campo cristalino no qual nossas sondas paramagnéticas estão inseridas ([PLEFKA, 1973](#); [URBAN et al., 1975](#); [VENEGAS; BARBERIS, 1992](#); [VENEGAS, 1990](#)).

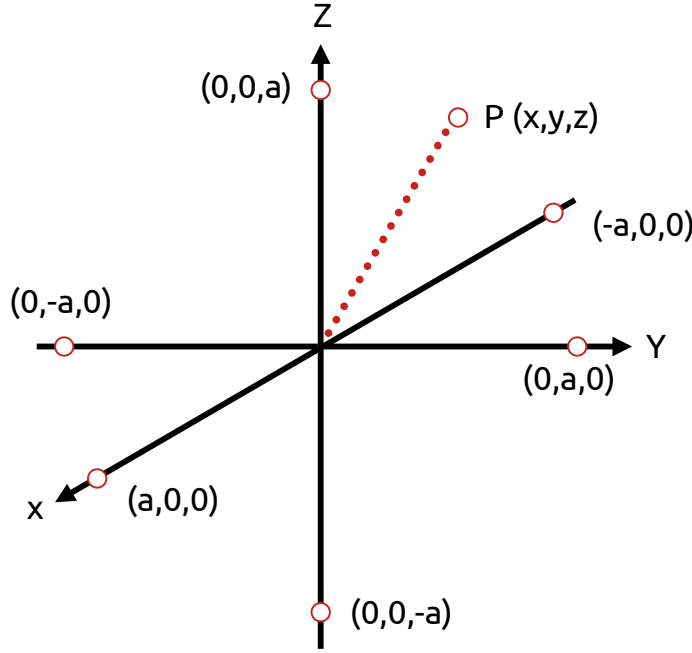
Com base na esquematização observada na Figura 12, calcularemos inicialmente o potencial em coordenadas cartesianas, já iniciando a solução para o arranjo cristalino alvo deste trabalho, a estrutura cubica. Conforme a ilustração, calcularemos o potencial em um ponto $P(x, y, z)$, nas proximidades⁵ a um conjunto de cargas posicionadas na forma de um octaedro regular em torno da origem, caracterizando um campo cristalino cúbico.

Escrevemos o Potencial V aplicado ao ponto P , submetido as interações eletrostáticas das cargas situadas nos pontos $(a,0,0), (0,a,0), (0,0,a)$ e $(-a,0,0), (0,-a,0), (0,0,-a)$. Tomando $r^2 = x^2 + y^2 + z^2$, temos a seguinte relação:

$$V_x = q \left[\frac{1}{\sqrt{r^2 + a^2 - 2ax}} + \frac{1}{\sqrt{r^2 + a^2 + 2ax}} \right]. \quad (2.24)$$

⁵ Para o caso onde o parâmetro de rede a é maior do que P

Figura 12 – Esquematização da estrutura cristalina cúbica. O ponto $P(x, y, z)$ representa a coordenada sobre a qual o potencial $V(x, y, z)$ será calculado. As cargas pontuais pertencentes à estrutura cúbica estão representadas nas coordenadas $(a, 0, 0), (0, a, 0), (0, 0, a)$ e $(-a, 0, 0), (0, -a, 0), (0, 0, -a)$.



Fonte: Adaptação da Figura 1 de (HUTCHINGS, 1964)

Rearranjando os termos da equação 2.24 e adotando a notação de X , Y e Z , com $A = (r^2 + a^2)$ e $B = r^2/a^2$, podemos escrever:

$$\begin{aligned} X &= \frac{2ax}{A} = \frac{2ax}{a} \frac{1}{(1+B)}, \\ Y &= \frac{2ay}{A}, \\ Z &= \frac{2az}{A}, \end{aligned} \tag{2.25}$$

$$\begin{aligned} V(x, y, z) &= (a/\sqrt{A}) [(1+X)^{-\frac{1}{2}} + (1-X)^{-\frac{1}{2}} + (1+Y)^{-\frac{1}{2}} + \\ &\quad (1-Y)^{-\frac{1}{2}} + (1+Z)^{-\frac{1}{2}} + (1-Z)^{-\frac{1}{2}}]. \end{aligned} \tag{2.26}$$

Após uma sequência de passagens matemáticas, a solução final do potencial para o $P(x, y, z)$ pode ser obtida para o arranjo cúbico contendo seis cargas nas posições marcadas na Figura 12.

Para tornar a solução final mais legível, iniciaremos definindo três constantes, sendo elas C_{T4} , C_{T6} e C_T , com isso temos:

$$\begin{aligned} C_{T4} &= (x^4 + y^4 + z^4), \\ C_{T6} &= (x^6 + y^6 + z^6), \\ C_T &= (x^2y^4 + x^2z^4 + y^2y^4). \end{aligned} \quad (2.27)$$

Agora podemos finalmente equacionar a solução da disposição de cargas do seguinte modo:

$$\begin{aligned} V(x, y, z) &= \frac{6q}{a} + \frac{35q}{4a^5} \left[C_{T4} - \frac{3}{5}r^4 \right] + \\ &\quad \frac{-21q}{2a^7} \left[C_{T6} + \frac{15}{4}C_T - \frac{15}{14}r^6 \right]. \end{aligned} \quad (2.28)$$

Contudo, existem mais arranjos possíveis de cargas que podem ser incorporadas à geometria cúbica, sendo que cada um desses possíveis arranjos nos obriga a recalculer o potencial cristalino da estrutura sobre um ponto P qualquer. Felizmente, para a maioria dos casos, as soluções finais são muito similares. Com isso, uma formulação geral pode ser feita. Hutchings ([HUTCHINGS, 1964](#)) resume essa solução geral para três situações distintas da seguinte forma:

$$W_C = C_4 \left[C_{T4} - \frac{3}{5}r^4 \right] + D_6 \left[C_{T6} + \frac{15}{4}C_T - \frac{15}{14}r^6 \right]. \quad (2.29)$$

Os coeficientes C_4 e D_6 foram tabelados previamente por Hutchings (Tabela 1 - ([HUTCHINGS, 1964](#))), permitindo que qualquer um calcule facilmente o potencial com base no arranjo de cargas. Especificadamente para o caso que estamos desenvolvendo, os termos C_4 e D_6 estão dados na Equação 2.30, onde d é a distância da carga q , tal que $d > r$.

$$\begin{aligned} C_4 &= +\frac{35qq'}{4d^5}, \\ D_6 &= -\frac{21qq'}{2d^7}. \end{aligned} \quad (2.30)$$

Visto como o potencial $V(x, y, z)$ foi escrito na forma cartesiana, escreveremos agora o mesmo potencial utilizando os bem conhecidos harmônicos esféricos. O motivo pelo qual essa ambiguidade na escrita se faz necessária é a correlação que haverá entre os diferentes resultados que objetivamos nessa situação. Esclareceremos isso em mais detalhes à medida que alcançamos certos pontos-chave.

Iniciamos reescrevendo a Equação 2.24 para coordenadas esféricas, onde q_j é a carga pontual de um dado íon J e R_j é a distância tomada em relação à origem. Desse modo, temos:

$$V(r, \theta, \phi) = \sum_j \frac{q_j}{|R_j - r|}. \quad (2.31)$$

Considerando a perturbação do íon magnético com carga q_i localizado em r_i na posição (r_i, θ_i, ϕ_i) , reescrevemos a Equação 2.31 e obtemos a energia dada pelo potencial cristalino:

$$V(r, \theta, \phi) = \sum_i q_i V_i = \sum_i \sum_j \frac{q_i q_j}{|R_j - r_i|}. \quad (2.32)$$

Seguindo a formulação dada por Margenau e Murphy (MARGENAU; MURPHY et al., 1956), podemos reescrever o potencial em função das conhecidas funções de Legendre (P_n^m), onde ω é o ângulo entre r e R , tal que $R > r$ com isso o potencial pode ser tomado como:

$$\frac{1}{|R - r|} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{r^n}{R^{n+1}} P_n^m(\cos \omega). \quad (2.33)$$

A forma dos polinômios de Legendre pode ser obtida nos trabalhos de Griffith (GRIFFITH J, 1961) e nas tabelas de Prather (PRATHER, 1961). Considerando os ω em termos polares (θ_i, ϕ_i) e (θ_j, ϕ_j) , obtemos:

$$P_n^m(\cos \omega) = \frac{4\pi}{(2n+1)} \sum_{m=-n}^n (-1)^m Y_n^{-m}(\theta_j, \phi_j) Y_n^m(\theta_i, \phi_i). \quad (2.34)$$

Os harmônicos esféricos (Y_n^m) estão bem tabelados na literatura (HUTCHINGS, 1964; PRATHER, 1961), no entanto, assim como ressaltado por Hutchings, existem significativas variações de normalizações disponíveis, que comumente levam a erros na aplicação apropriada dos harmônicos esféricos. Podemos então obter facilmente os termos necessários para a escrita do potencial cristalino cúbico expresso dessa maneira, sendo eles, Y_2^0 , Y_4^0 , Y_4^4 , Y_6^0 e Y_6^4 .

Contudo, mesmo tendo toda a conveniência das tabelas prontas, ainda é preciso ser um tanto cuidadoso com o sinal desses harmônicos, que muda com base nos termos n e m . Devemos também observar que existe uma componente imaginária em sua composição, o que nos obrigará a tomar algumas medidas. Com isso, o valor final de (Y_n^m) depende dos termos:

$$\begin{aligned} & (-1)^{(m+|-m|)/2}, \\ & e^{im\phi} \end{aligned} \quad (2.35)$$

Temos em sequência, uma lista dos Harmônicos esféricos (Y_n^m)⁶ tabelados para a

⁶ O termo $Y_6^{\pm 4}$ apresenta um erro de impressão na versão original do artigo de Hutchings, o termo m aparece como 1 no expoente em vez de 4.

geometria cúbica dados por Hutchings (HUTCHINGS, 1964).

$$\begin{aligned}
Y_2^0 &= \frac{1}{4} \left(\frac{5}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} (3 \cos^2 \theta - 1), \\
Y_4^0 &= \frac{3}{16} \left(\frac{1}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} (35 \cos^2 \theta - 30 \cos^4 \theta + 3), \\
Y_4^{\pm 4} &= \frac{3}{16} \left(\frac{35}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \sin^4 \theta e^{\pm 4i\phi}, \\
Y_6^0 &= \frac{1}{32} \left(\frac{13}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} (231 \cos^6 \theta - 315 \cos^4 \theta + 105 \cos^2 \theta - 5), \\
Y_6^{\pm 4} &= \frac{21}{32} \left(\frac{13}{14\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \sin^4 \theta (11 \cos^2 \theta - 1) e^{\pm 4i\phi}.
\end{aligned} \tag{2.36}$$

Como podemos observar, os termos $Y_4^{\pm 4}$ e $Y_6^{\pm 4}$ apresentam uma componente imaginária, com o propósito de evitá-las, para $m > 0$, redefiniremos esses harmônicos utilizando a seguinte relação:

$$\begin{aligned}
Z_n^0 &= Y_n^0, \\
Z_{nm}^c &= \left(\frac{1}{\sqrt{2}} \right) (Y_n^{-m} + (-1)^m Y_n^m).
\end{aligned} \tag{2.37}$$

Logo, temos:

$$\begin{aligned}
Z_{44}^c &= \frac{3}{16} \left(\frac{35}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} (\sin^4 \theta \cos 4\phi), \\
Z_{64}^c &= \frac{3}{32} \left(\frac{91}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} (11 \cos^2 \theta - 1) \sin^4 \theta \cos 4\phi.
\end{aligned} \tag{2.38}$$

Agora podemos expressar a solução para o nosso arranjo específico de cargas com base nos termos Z_n^m :

$$V(r, \theta, \phi) = \sum_n \sum_{m=-n}^n r^n \gamma'_{nm} Y_n^m(\theta, \phi), \tag{2.39}$$

onde γ'_{nm} compacta os termos relacionados à distância entre as cargas, assim como as interações no índice j :

$$\gamma'_{nm} = \sum_j \frac{4\pi}{(2n+1)} \frac{q_j}{R_j^{n+1}} (-1)^m Y_n^{-m}(\theta_j, \phi_j) \tag{2.40}$$

É muito conveniente que o termo γ'_{nm} seja discretizado dessa maneira, visto que ele é idêntico para qualquer arranjo de cargas da geometria cúbica. Outro motivo que torna essa segmentação geral da equação final relevante, é a direta correlação que pode ser obtida entre os operadores equivalentes de Stevens (STEVENS, 1952) pela expressão dos harmônicos $Y_n^{-m}(\theta_j, \phi_j)$ em coordenadas cartesianas (HUTCHINGS, 1964).

Do mesmo modo que fizemos para coordenadas cartesianas (Equação 2.29), podemos sumarizar o potencial cristalino cúbico, expresso pelos harmônicos esféricos, em forma de uma descrição geral, isolando os parâmetros de ordem D'_4 e D'_6 . Logo, o potencial W_C de (r, θ, ϕ) devido a uma carga q colocada a uma distância d em relação à origem, para o caso onde $d > r$, pode ser generalizado como:

$$W_c = D'_4 \{ Z_{40}^c(\theta, \phi) + \sqrt{5/14} Z_{44}^c(\theta, \phi) \} + D'_6 \{ Z_{60}^c(\theta, \phi) - \sqrt{7/2} Z_{64}^c(\theta, \phi) \}. \quad (2.41)$$

Especificadamente para o caso que estamos desenvolvendo (assim como fizemos para a Equação 2.30), os termos D'_4 e D'_6 estão dados na Equação 2.42:

$$\begin{aligned} D'_4 &= -\frac{56}{27} \sqrt{\pi} \frac{qq'r^4}{d^5}, \\ D'_6 &= -\frac{32}{9} \sqrt{\frac{\pi}{13}} \frac{qq'r^6}{d^7}. \end{aligned} \quad (2.42)$$

Agora que obtemos uma formulação geral, passaremos para a expressão da matriz de campo cristalino. A matriz obtida poderá ser diagonalizada, o que nos permitirá encontrar os níveis de energia e autofunções do íon em um campo cristalino.

Começamos reescrevendo o hamiltoniano do íon perturbado com base no potencial expresso em coordenadas cartesianas $V(x, y, z)$, onde $q_i = -|e|$, indo de i até o total de cargas N :

$$\mathcal{H}_{cc} = W_c = -|e| \sum_i^N V(x_i, y_i, z_i). \quad (2.43)$$

Existe um conjunto específico de regras para a composição dessa matriz $\mathcal{H}_{cc}$ (HUTCHINGS, 1964; AL'TSHULER; KOZYREV, 1964a; BARNES, 1980), que muito embora não entraremos em detalhes nesse trabalho, aplicaremos de modo orgânico nas soluções doravante. Outros cuidados similares também serão tomados em relação aos operadores $J_{\pm}^n$ e O_n^m .

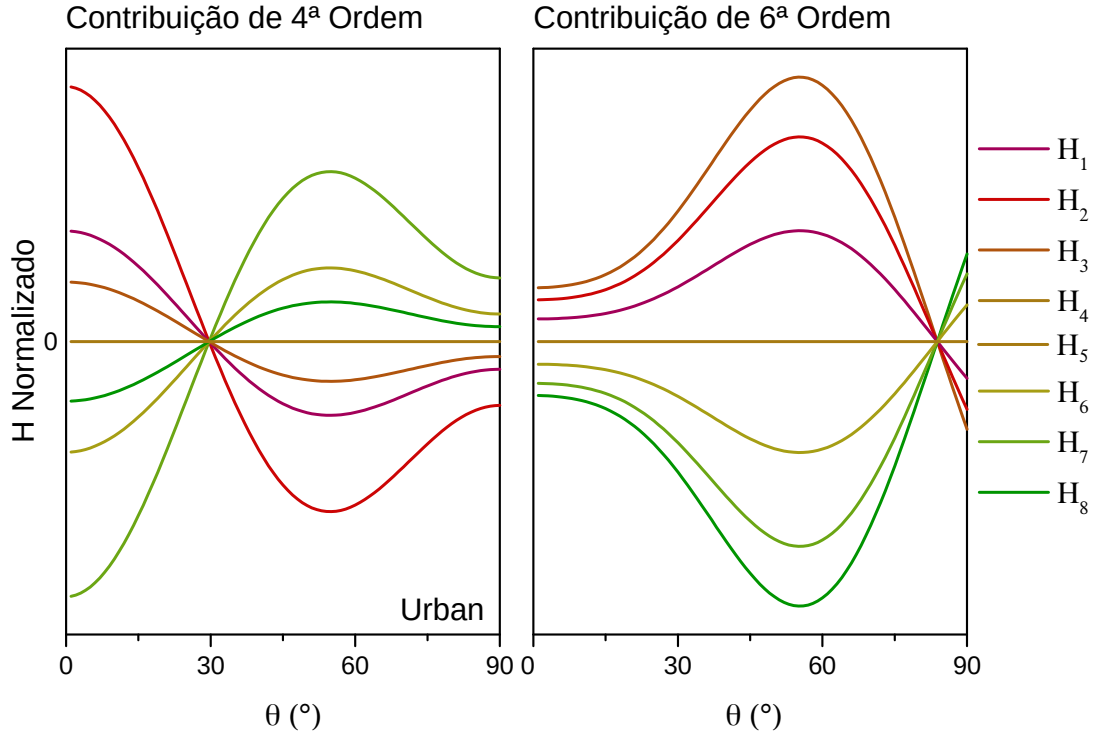
Com isso, para o potencial escrito em coordenadas cartesianas, em conjunção com os termos $Z_{n\alpha}^c$ (também tabelados por Hutchings em sua Tabela IV - (HUTCHINGS, 1964)), podemos equacionar:

$$V(x, y, z) = \sum_{n\alpha} r^n \gamma_{n\alpha} Z_{n\alpha}(x, y, z). \quad (2.44)$$

Por intermédio do teorema de Wingner-Eckart (EDMONDS, 1996) pode-se relacionar as funções cartesianas com os operadores de momento angular J e J_z , o que posteriormente nos permite agrupar esses termos na norma dos operadores equivalentes de Stevens (STEVENS, 1952), desse modo o hamiltoniano é reescrito como:

$$\mathcal{H}_{cc} = \sum_{nm} r^n b_n^m O_n^m. \quad (2.45)$$

Figura 13 – Dependência angular do campo H angular (θ), obtida pelo potencial escrito utilizando-se os harmônicos esféricos reais Z_n^m , para o caso de Gd^{3+} em simetria cúbica, com $H||[0, 0, 1]$ e $J = S = 7/2$. Dois campo estão sobrepostos em $H = 0$. Temos lado-a-lado as contribuições da geometria cúbica dadas separadamente pelos operadores de quarta e sexta ordem.



Fonte: Produção original visando a reprodução da dependência angular dada por Urban. (URBAN et al., 1975)

Finalmente podemos redefinir nossa solução geral do potencial cristalino cúbico expresso em coordenadas cartesianas (visto na Equação 2.29) em forma da soma dos operadores de Stevens, que após uma sequência expressiva de passos matemáticos, pode ser escrito como:

$$\mathcal{H}_{cc} = \frac{C_4}{20} \beta_J \langle r^4 \rangle \left[O_4^0 + 5O_4^4 \right] - \frac{D_6}{224} \gamma_J \langle r^6 \rangle \left[O_6^0 + 21O_6^4 \right]. \quad (2.46)$$

Simplificando a Equação 2.46 com os usuais parâmetros de quarta e sexta ordem (respectivamente b_4^0 e b_6^0), temos:

$$\mathcal{H}_{cc} = b_4^0 \left[O_4^0 + 5O_4^4 \right] + b_6^0 \left[O_6^0 + 21O_6^4 \right], \quad (2.47)$$

onde os operadores equivalentes de Stevens (STEVENS, 1952) para a geometria cúbica O_4^0 , O_4^4 , O_6^0 e O_6^4 (HUTCHINGS, 1964; LEA; LEASK; WOLF, 1962; PRATHER, 1961), tomando $X = J(J+1)$, são dados do seguinte modo em função dos operadores de momento

angular J , J_z e $J_{\pm}^4$:

$$\begin{aligned} O_4^0 &= 35J_z^4 - [30X - 25] J_z^2 - 6X + 3X^2, \\ O_4^4 &= (1/2) (J_+^4 + J_-^4), \\ O_6^0 &= 231J_z^6 - 105 [3X - 7] J_z^4 + [105X^2 - 525X + 294] - 5X^3 + 40X^2 - 60X, \\ O_6^0 &= (1/4) [11J_z^2 - X - 38] (J_+^4 + J_-^4) + (J_+^4 + J_-^4) (1/4) [11J_z^2 - X - 38]; \end{aligned} \quad (2.48)$$

Agora que temos nosso Hamiltoniano de campo cristalino pronto, expresso tanto na forma cartesiana quanto em função dos harmônicos esféricos, podemos analisá-lo com base no comportamento apresentado pela literatura e verificar se a forma como descrita nas Equações 2.41 e 2.47 se sustenta.

Já adiantando a resposta, a verdade é que não, o modelo de cargas pontuais simplesmente não concorda com o esperado para a geometria cúbica, no entanto, o estudo das contribuições dos operadores de modo distinto pode nos apresentar como a simples ponderação correta da contribuição de cada um pode corrigir o resultado.

Vamos começar observando o problema. A Figura 13 apresenta as contribuições dos termos de quarta e sexta ordem da matriz de campo cristalino, sendo produzida pelo hamiltoniano perturbado escrito em função dos harmônicos esféricos reais Z_n^m . Estão evidenciados os campos de ressonância em função da variação angular (implicada pelo parâmetro θ). Se compararmos o que é observado na figura com o que é constatado por autores como Urban (URBAN et al., 1975), fica mais do que evidente que a implicação dos termos de sexta ordem sobre o problema são basicamente inexistentes, visto que os termos de quarta ordem sozinhos são completamente capazes de reproduzir a dependência cubica simples (URBAN et al., 1975; VENEGAS, 1990; HUTCHINGS, 1964).

Uma proposta sistemática para a resolução desse problema de modo qualitativo, mas sem abandonar as contribuições do campo cristalino obtidas por Hutchings (HUTCHINGS, 1964) é fornecido pelo modelo de Lea, Leask e Wolf (LEA; LEASK; WOLF, 1962), que por intermédio de um tratamento simples, nos permite ajustar os parâmetros de quarta e sexta ordem utilizando como base dados coletados experimentalmente.

A Equação 2.47 não permite inicialmente que saibamos qual das contribuições individuais é predominante, na prática, não sabemos nem ao menos se elas são iguais ou dispõe de alguma relação de peso uma sobre a outra. Efetivamente, sabemos experimentalmente que o fator de peso relacionado com cada contribuição é determinado pela natureza das interações da matriz metálica em que o íon foi inserido, contudo, geralmente a contribuição de sexta ordem mostra-se mais significativa.

Para observarmos a contribuição individual dos termos de quarta e sexta ordem, reescreveremos a Equação 2.47 utilizando os fatores de peso e ponderação $F(4)$, $F(6)$ e w , sendo os dois primeiros respectivamente os fatores comuns aos elementos de matriz dos

operadores de quarta e sexta ordem, enquanto w é o fator de escala e x é o de peso. Assim, podemos equacionar:

$$\mathcal{H}_{cc} = b_4 F(4) \frac{O_4}{F_4} + b_6 F(6) \frac{O_6}{F_6}. \quad (2.49)$$

Na Equação 2.49 alguns termos foram redefinidos para facilitar a notação, como vistos em sequência:

$$\begin{aligned} O_4 &= O_4^0 + 5O_4^4, \\ b_4 &= b_4^0, \end{aligned} \quad (2.50)$$

e

$$\begin{aligned} O_6 &= O_6^0 + 21O_6^4, \\ b_6 &= b_6^0. \end{aligned} \quad (2.51)$$

Podemos agora estabelecer a relação de peso e escala sobre a Equação 2.49. Assumindo que $-1 < x < 1$, temos:

$$\begin{aligned} b_4 F(4) &= wx, \\ b_6 F(6) &= w(1 - |x|). \end{aligned} \quad (2.52)$$

Aplicando as Equações 2.52 em 2.49 podemos escrever:

$$\mathcal{H}_{cc} = w \left[x \frac{O_4}{F_4} + (1 - |x|) \frac{O_6}{F_6} \right]. \quad (2.53)$$

A Equação 2.53 nos mostra que à medida que alteramos os valores de x podemos obter novas contribuições dos termos de quarta e sexta ordem para a mesma estrutura cristalina. Logo essa formulação nos permite gerar uma varredura completa de todos os campos de ressonância possíveis e compará-los com o que é visto experimentalmente.

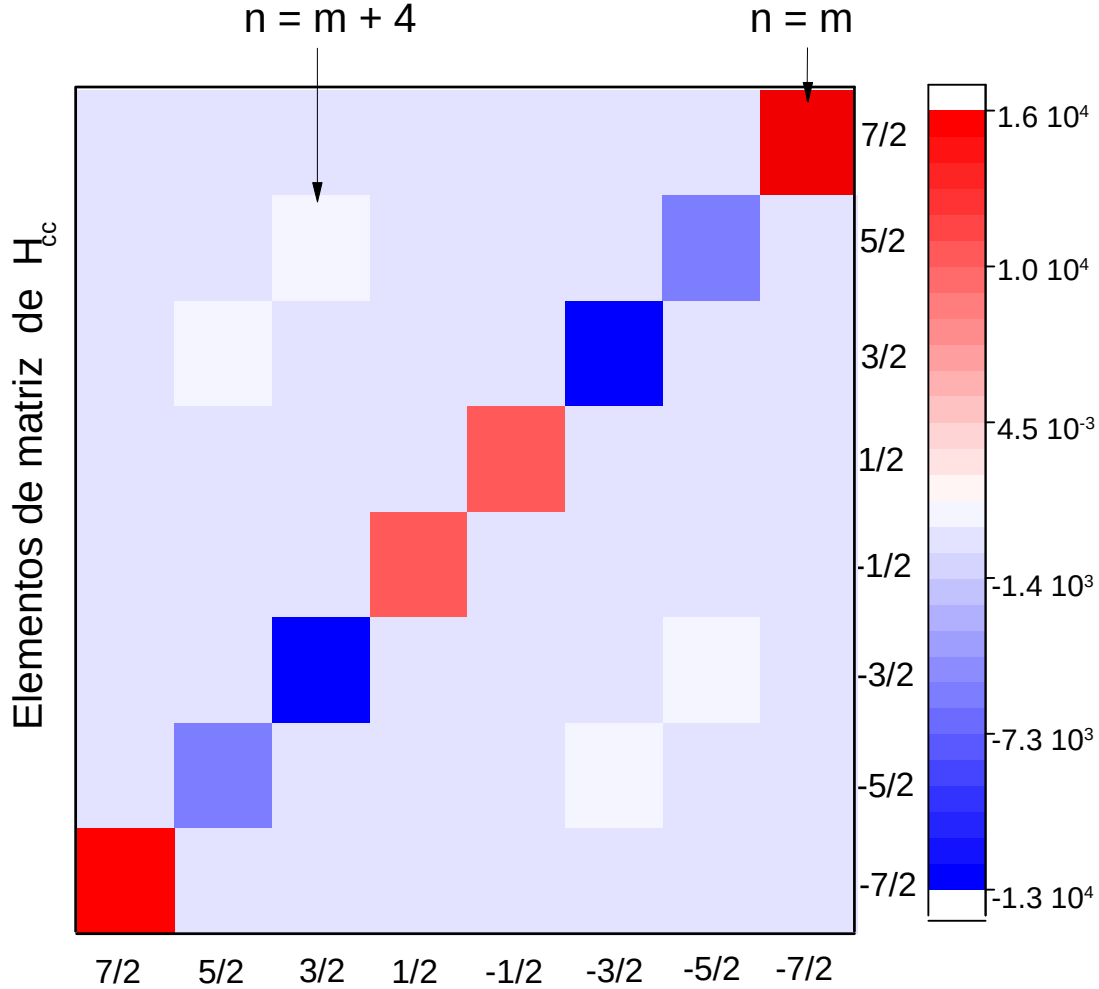
Como já sabemos que para o nosso caso particular os termos de sexta ordem são desprezíveis, podemos plotar uma representação matricial no lugar da matriz de campo cristalino apenas considerando as contribuições advindas do operador de quarta ordem. Essa visualização nos permite observar o problema de forma simples e objetiva, apresentando a “cara” final do nosso problema de maneira muito amistosa.

A Figura 14 apresenta uma visão dos elementos de matriz de $\mathcal{H}_{cc}$ de quarta ordem (O_4)⁷. Estão representadas, na Figura 14, em escalas de cores às magnitudes dos elementos de matriz. Vemos destacada a diagonal principal, onde $n = m$, contendo os elementos O_4^0 , assim como os elementos não-diagonais provenientes dos operadores O_4^4 ($n = m + 4$ e $m = n + 4$).

Dentre as características observadas na Figura 14, suas relações de simetria sem dúvida se destacam de imediato, podendo ser reduzida em um quarto na forma de uma matriz triangular.

⁷ Visão superior da forma tridimensional da matriz de $\mathcal{H}_{cc}$ correspondente.

Figura 14 – Representação topológica da matriz de campo cristalino $\mathcal{H}_{cc}$ contendo apenas os termos de quarta ordem (O_4). Estão discretizadas por cores as magnitudes dos elementos de matriz.

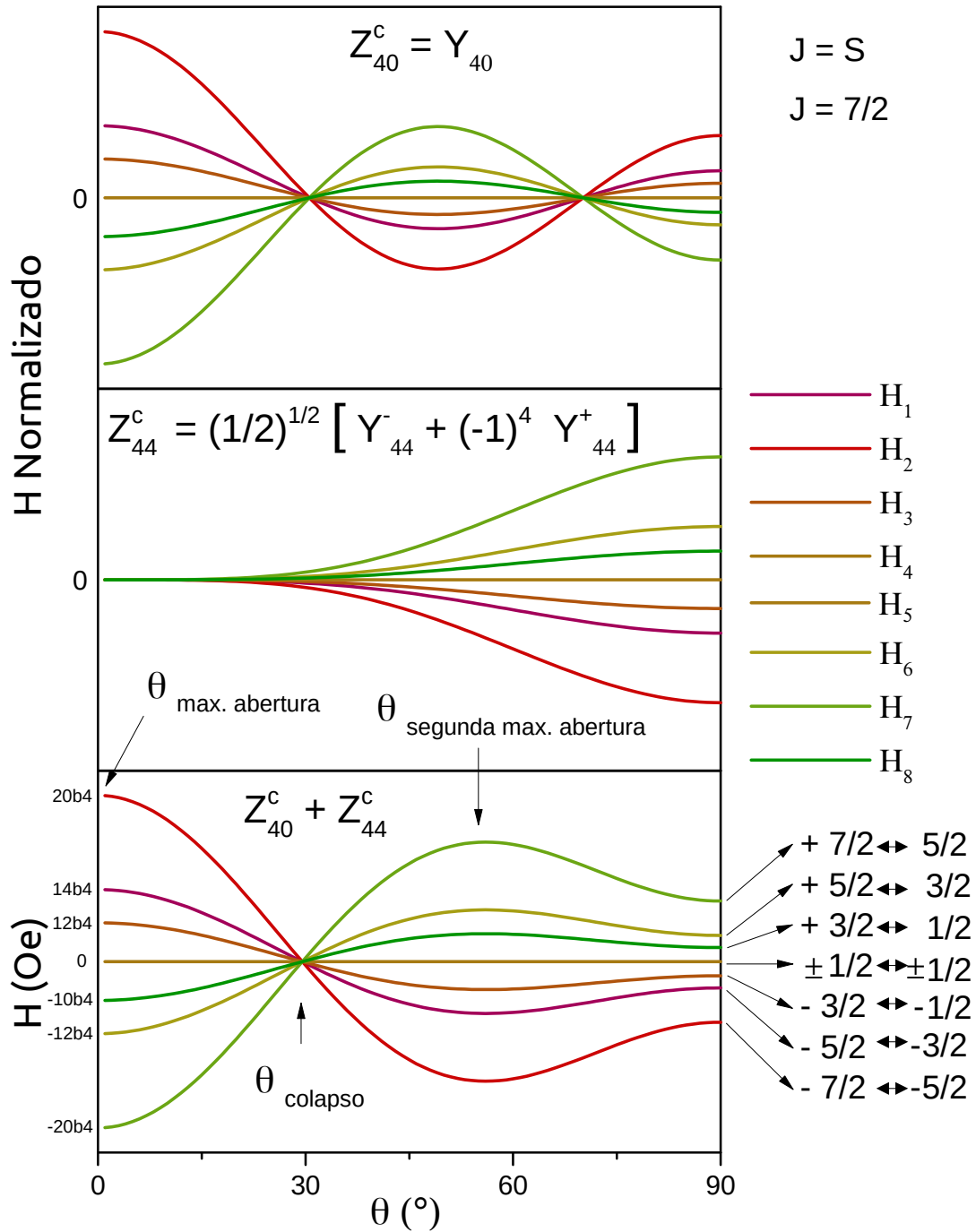


Fonte: Produção original.

Uma observação relevante sobre a composição dos elementos que pertencentes à $\mathcal{H}_{cc}$ pode ser feita em relação à magnitude dos níveis obtidos pela diagonalização da matriz de campo cristalino. O resultado oriundo da soma dos harmônicos esféricos (Z_n^m) que constituem a matriz de $\mathcal{H}_{cc}$, considerando somente as informações providas pelo modelo de cargas pontuais, deve ser tomado com cuidado, pois suas informações qualitativas sobrepõem suas informações quantitativas, em outras palavras, o módulo, a magnitude do resultado tem menos importância do que forma como o mesmo se apresenta (como vista em detalhes nas Figuras 13 e 15)

Com isso, quando diagonalizamos $\mathcal{H}_{cc}$, o valor relativo à diferença de níveis, originado pela forma dos harmônicos que constituem o sistema, corresponde à informação mais

Figura 15 – Composição do elemento de quarta ordem em função dos harmônicos esféricos reais Z_n^m . Estão destacados os campos de ressonância em três etapas diferentes, sendo respectivamente, as duas superiores as componentes individuais e a terceira a soma das anteriores.



Fonte: Produção original.

interessante que obtemos, pelo tratamento empregado, para compreensão da estrutura cristalina que estamos lidando, variando para cada sistema tratado. Essa discussão que acabamos de realizar é, na verdade, uma sumarização das conclusões de Hutchings (HUTCHINGS, 1964), assim como a aplicação de suas formulações em trabalhos posteriores (URBAN et al., 1975). Desse modo, para que a matriz $\mathcal{H}_{cc}$ seja fidedigna à realidade, faz-se necessário a utilização de um tratamento comparativo, entre os dados obtidos experimentalmente para as contribuições do campo cristalino em relação aos obtidos simulando-se o modelo que apresentamos aqui. Tal procedimento nos obriga a normalizar os elementos que constituem a matriz de $\mathcal{H}_{cc}$ e compará-los iterativamente com os dados experimentais para a correta descrição dos valores quantitativos dos termos de quarta e sexta ordem (SOUZA et al., 2022).

Podemos observar claramente a disparidade entre as contribuições dos elementos que constituem a diagonal principal e a secundária. A observação da Figura e 15 também nos mostra como os níveis de energia são simétricos, níveis esses que serão obtidos com base nos elementos de matriz e consequentemente dos campos de ressonância (visto na Seção 4.7), e que a intensidade dos níveis onde ocorrerão as transições cai de modo sequente respectivamente seguindo a ordem: $7/2 \leftrightarrow 5/2$, $5/2 \leftrightarrow 3/2$, $3/2 \leftrightarrow 1/2$ e $1/2 \leftrightarrow -1/2$. Por fim, podemos voltar à composição do elemento de quarta ordem em função dos harmônicos esféricos reais Z_n^m . A Figura 15 apresenta três quadros, sendo os dois superiores os termos Z_{40}^c e Z_{44}^c , que, assim como observamos na Equação 2.41, compõem o termo de quarta ordem segundo essa expressão.

A Figura 15 Apresenta algumas das características mais importantes da dependência anular, como os ângulos-chave (0° , 55° e 90°), que denotam pontos específicos onde a abertura dos níveis gera grande interesse, fazendo com que o espectro de absorção seja largamente estudado nesses pontos. Podemos observar pela Figura 15 que esses pontos são sucessivamente uma variação de máximos e mínimos locais, sendo que essa estrutura cristalina apresenta apenas um ponto de fechamento total.

Retomaremos nas seções posteriores a discussão sobre a implicação da dependência angular sobre os campos de ressonância e consequentemente sobre os níveis de energia (Seção 4.7), mas em comunhão com o que já vimos com base no deslocamento de g (veja Seção 2.2) é fácil perceber que a dependência angular afastará ou aproximará as linhas de absorção individual do campo central (H_{cen}) em função de θ .

Discutiremos muitos dos mecanismos que causarão o chamado colapso do espectro⁸, ponto no qual as características das linhas de absorção individuais deixam de ser perceptíveis, sendo a dependência angular um dos primeiros vislumbres desse efeito vistos até então neste trabalho.

⁸ O colapso do espectro está discutido em detalhes nas Seções 4.6 e 4.7.

3 Materiais Estudados e suas Características Principais.

3.1 Motivação da Escolha dos Materiais.

Nesta seção, elencaremos, de modo bastante sucinto, alguns dos conceitos mais importantes constatados nas seções anteriores, pois suas implicações são de fundamental importância para a escolha da metodologia que será empregada neste trabalho. Apresentaremos ainda os materiais que serão estudados e algumas de suas problemáticas já observadas na literatura.

Discutiremos também a utilização do modelo de Plefka ([PLEFKA, 1973](#)), constataando algumas das prováveis causas que o levam se mostrar tão restritivo, mesmo possuindo uma gama enorme de capacidades e propriedades nem ao menos vislumbradas na literatura até então, considerando sua capacidade indiscutível para simulação fidedigna dos espectros de ressonância paramagnética eletrônica. Por fim, falaremos sobre os motivos que tornam o modelo de Plefka em detrimento ao de Dyson ([DYSON, 1955](#)) a melhor escolha para o tratamento dos materiais estudados.

Com o grande ímpeto recente pela busca e compreensão de novos materiais, os comportamentos de compostos já bem conhecidos em situações inéditas e extremas tem sido largamente analisados com mais detalhes. Em comunhão com este fato, uma enorme quantidade de novos fenômenos e novas aplicações técnicas têm sido observadas frequentemente. Efetivamente, vivemos em um tempo realmente bonito no campo da ciência dos materiais, onde efeitos e comportamentos outrora teóricos são constatados experimentalmente ([NOFFSINGER; COHEN, 2011](#); [SRIVASTAVA et al., 2020](#); [NAKAJIMA; ARIMA, 2019](#); [YAMAUCHI; UEDA; MÔRI, 2002](#)).

Dentre os mais notórios, temos os materiais que possuem elétrons fortemente correlacionados, apresentando uma enorme variedade de comportamentos, efeitos e fases exóticas. Dentre elas, podemos citar o efeito Kondo, flutuação de valência, líquidos de Fermi, nucleação de partículas virtuais, fases magnéticas altamente correlacionadas, supercondutividade, *rattling* e muitos outros.

Especificamente neste trabalho, estudaremos e analisaremos espectros de absorção obtidos através da técnica de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR) objetivando compostos cujas propriedades ainda não foram devidamente descritas. Sendo mais objetivo, focaremos na descrição de espectros de ressonância que apresentam anormalidades em relação ao que seria esperado de seu comportamento em função da variação da temperatura

(T) e do campo (H).

Aplicaremos nosso modelo teórico e suas correções ao estudo de SmB_6 e YPb_3 e estudaremos, por intermédio das simulações de EPR, como as propriedades espectroscópicas desses materiais nos contam as peculiaridades de suas estruturas, comportamentos, efeitos e singularidades.

É sabido que a maioria das técnicas utilizadas para estudar esses compostos são macroscópicas, ou seja, fornecem informações sobre a ação coletiva das diversas interações presentes no material (KITTEL; MCEUEN; MCEUEN, 1996). Contudo, existe também o interesse em conhecer esses efeitos de uma perspectiva local. Isso levou a vários experimentos usando técnicas de natureza espectroscópica, buscando a análise da microestrutura, sendo elas, em geral, de natureza não-destrutiva. Em experimentos EPR, impurezas magnéticas introduzidas nos materiais podem atuar como sondas para a obtenção de informações locais sobre as interações que governam o sistema.

Em ordem com o que discutimos na Seção 2.1, por intermédio da resposta da absorção dos momentos magnéticos localizados, nossas sondas solutas no material, podem fornecer informações sobre o comportamento de vários parâmetros que caracterizam o espectro de EPR, dentre eles, um dos mais importantes é o fator g efetivo (visto na Seção 2.2), que permite relacionar a frequência de ressonância com o campo magnético aplicado. Isso implica em um deslocamento das linhas de absorção em função da direção do campo aplicado (θ), como visto na Seção 2.3. Outros parâmetros que podem ser fornecidos pelo estudo dos espectros de absorção são a largura de linha (diretamente relacionada a taxa de relaxação, Seção 2.1) e as constantes de estrutura fina e hiperfina.

De modo bastante resumido, o experimento de EPR consiste fundamentalmente na aplicação de dois campos magnéticos distintos e perpendiculares (veja a descrição detalhada nas Seções 1.2 e 2.1). O primeiro deles é o campo externo H_0 utilizado para quebrar a degenerescência do sistema e propiciar o desdobramento dos níveis de energia (conhecidos como níveis Zeeman (KITTEL; MCEUEN; MCEUEN, 1996)). O segundo é o campo oscilatório H_1 , que provoca transições entre os níveis de energia acessíveis pelos momentos magnéticos localizados (S).

Este trabalho se foca no caso específico onde as impurezas estão homogeneamente distribuídas ao longo do volume do material ($A/B \approx 2.7$ (FEHER; KIP, 1955; CABRERA-BAEZ et al., 2018)) e as interações superficiais são pequenas o bastante em comparação com as demais, tanto que podem ser consideradas desprezíveis para a composição da curva de absorção.

Trabalharemos também com o fator g ordinário, em detrimento ao caso previamente mostrado na Seção 2.2, para o estudo do fator g anômalo e o caso descrito para constatação do deslocamento de segunda ordem.

Pode-se considerar que nenhum dos espectros de absorção presentes neste trabalho sofre qualquer influência, na composição da linha de absorção, oriunda dos elétrons de condução ou de qualquer radical livre inoportuno perturbando nossos resultados (FEHER; KIP, 1955). Visto que todas as linhas individuais do Gd^{3+} (com $J = S = 7/2$) foram verificadas individualmente antes de sua superposição, por intermédio do modelo de Plefka (visto nas Seções 4.6 e 4.7), e sabendo que todas as respostas de absorção foram devidamente rastreadas e correlacionadas com as transições entre os níveis esperados, podemos garantir a “pureza” das amostras utilizadas para obtenção dos dados experimentais habilmente coletados pelo nosso grupo parceiro do Instituto de Física Gleb Wataghin da UNICAMP (UNICAMP, 2022).

Sabemos também que a matriz cristalina em que os momentos magnéticos estão inseridos interfere com o campo local sentido pelos íons, provocando uma perturbação, um deslocamento dos níveis de energia Zeeman, gerando por consequência um campo de ressonância efetivo H_{ef} . A componente longitudinal da precessão da magnetização (M_S) está diretamente relacionada com impedância (como observaremos na Seção 4, referente ao desenvolvimento metodológico), dando origem ao espectro de absorção e usualmente à sua derivada tomada em relação ao campo, sendo essa a representação mais comum dos espectros de absorção de EPR apresentados na literatura.

Muitas das características mencionadas até aqui podem ser contempladas pelas equações de Dyson (DYSON, 1955), o que nos leva a seguinte questão: Qual seria o motivo de adotarmos um modelo mais “custoso” em detrimento ao mais consolidado e largamente utilizado na literatura?

As Equações de Dyson jamais devem ser, sob hipótese alguma, subestimadas. Elas apresentam uma variedade de soluções gerais capazes de elucidar a maioria das demandas que se tem a respeito do estudo da absorção. Especificamente para os casos nos quais o espectro de EPR se comporta como um sistema $S = 1/2$.

Em contraposição, o modelo proposto por Plefka é capaz de contemplar todas as interações das múltiplas linhas de absorção individuais em função da variação do campo aplicado e da temperatura. Todas as contribuições e implicações sobre o espectro de absorção são calculadas na matriz de transição. Podemos assim, por intermédio de uma varredura de campo, verificar mais cuidadosamente a natureza das interações que levam a constituição do espectro total de absorção e sua respectiva derivada.

Um exemplo que constatamos neste trabalho é a dificuldade que o modelo de Dyson apresenta no estudo de zonas anômalas da largura de linha, como vimos na Figura 2 da Seção 1.1. Ao realizarmos uma comparação entre ambos os modelos no estudo de SmB_6 , notamos que dentro da zona de anomalia ocorre uma divergência clara entre o resultado comumente esperado e o que obtivemos. Por outro lado, como discutiremos na Seção de resultados, o modelo de Plefka com os adendos de P. A. Venegas (VENEGAS,

1990) conseguiu simular e reproduzir perfeitamente o comportamento anômalo observado nos espectros experimentais, assim como já apresentamos na Seção introdutória 1.1 e discutiremos em mais detalhes na Seção 6.2.

Outro problema devidamente contemplado pelo modelo de Plefka com os adendos de P. A. Venegas são os efeitos da flutuação de valência sobre a largura de linha e os espectros de absorção, para as múltiplas direções de campo aplicado e em função da variação da temperatura. Somente graças a utilização de nosso modelo pudemos devidamente compreender os espectros experimentais obtidos para o SmB_6 , principalmente devido à evolução singular que a largura de linha apresenta sob implicação dos efeitos da valência intermediária.

No caso de YPb_3 , a interação que os íons magnéticos em solução sentem mutuamente (interação *spin-spin* de Gd) pode ser incorporado ao modelo de Plefka pelas correções de Urban (URBAN et al., 1975). Desse modo, podemos analisar adequadamente a largura de linha em função do aumento da concentração para diferentes faixas de temperatura. Caso tais efeitos não sejam tratados, um colapso prematuro do espectro é esperado, e as características da estrutura fina não podem ser reproduzidas corretamente em função do aumento da temperatura.

A correta modulação da interação de *exchange* entre os íons de Gadolínio também nos permite avaliar implicações sobre a mudança nas propriedades condutivas do material, que podem se alterar em função do aumento da concentração da impureza (URBANO et al., 2005). Poderemos, portanto, com base no estudo dos parâmetros g , b_k e ξ (Discutidos nas Seções 2.1 e 2.2), compreender como as propriedades condutoras de YPb_3 se alteram mediante ao aumento da concentração de Gd^{3+} , uma vez que esses parâmetros têm uma direta correção com a vizinhança eletrônica e a densidade de estados no nível de fermi.

Podemos ainda introduzir perturbações adicionais à descrição do campo cristalino no qual nossa sonda está imersa, com isso, podemos reproduzir interações de caráter local que afetam os campos de ressonância dos momentos localizados e conseqüentemente, afetem a composição final do espectro de absorção. Veremos esse caso particular em detalhes quando estudarmos a descrição das distribuições de b_4 utilizadas para reproduzir a zona anômala da largura de linha de SmB_6 .

Dada a discussão anterior, outra pergunta surge naturalmente: Se o modelo de Plefka realmente apresenta tantas vantagens, qual o motivo de sua baixa utilização atualmente no estudo das propriedades dos materiais?

Diferente do modelo de Dyson, que além de apresentar uma boa concordância com o que é esperado, provendo uma gama de soluções gerais que podem ser facilmente utilizadas, o modelo de Plefka, por sua vez, requer uma estrutura mais elaborada e laboriosa para sua devida utilização. Efetivamente, não é possível sintetizá-lo em uma única formulação geral,

na prática a matriz de transição demanda que uma abundante quantidade de soluções individuais sejam incorporadas a ela para seu devido funcionamento.

Outro ponto que deve ser ressaltado é o custo computacional que envolve esse modelo. É absolutamente surpreendente que ele tenha sido utilizado em meados da década de 1970, visto que ele se apresenta como computacionalmente exaustivo para os dias de hoje. Sem dúvida esse delimitante deve ter desestimulado muitos autores a empregarem esse modelo.

Ao final desse trabalho esperamos auxiliar na propagação da utilização do modelo de Plefka no estudo das propriedades dos materiais, pois forneceremos o primeiro software, já integrado com as rotinas de minimização, que pretende permitir que qualquer pesquisador possa pular a etapas de desenvolvimento e otimização e ir direto para a utilização e obtenção de resultados.

Portanto, deixamos claro que este é um trabalho que visa tanto a recapitulação da utilização de um modelo teórico absolutamente fascinante, que merece mais reconhecimento pela literatura, quanto a aplicação desse mesmo modelo no estudo dos materiais e suas propriedades.

3.2 Características e Propriedades de YPb_3

Recentemente o composto $\text{Y}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Pb}_3$ tem sido investigado devido a uma variedade de propriedades físicas peculiares que apresenta, sendo uma das mais proeminentes a supercondutividade, apresentando altas temperaturas críticas (HAVINGA, 1968), propriedade essa que se destaca em relação ao grupo de compostos em que YPb_3 pertence (AOKI et al., 1998). Outros compostos desse grupo, como o LaSn_3 e YSn_3 , também apresentam temperaturas críticas significativamente altas, mas eles são uma exceção em detrimento à muitos outros, como CaPb_3 , YIn_3 , LaIn_3 e YbPb_3 , que apresentam temperaturas críticas muito baixas ($T_c \approx 1\text{K}$) (HAVINGA; DAMSMA; Van Maaren, 1970).

Utiliza-se a notação RX_3 para a designação correta desse grupo de compostos intermetálicos, onde R é o íon de terra rara e X é um dos elementos (In, Sn, Tl, Pb), esses compostos possuem uma estrutura similar a de AuCu_3 e pertencem ao grupo espacial $Pm\bar{3}m$, que contempla células cristalinas cúbicas, cujo arranjo interno, segundo o modelo de carga pontual, pode variar conforme discutido na Seção 2.3.

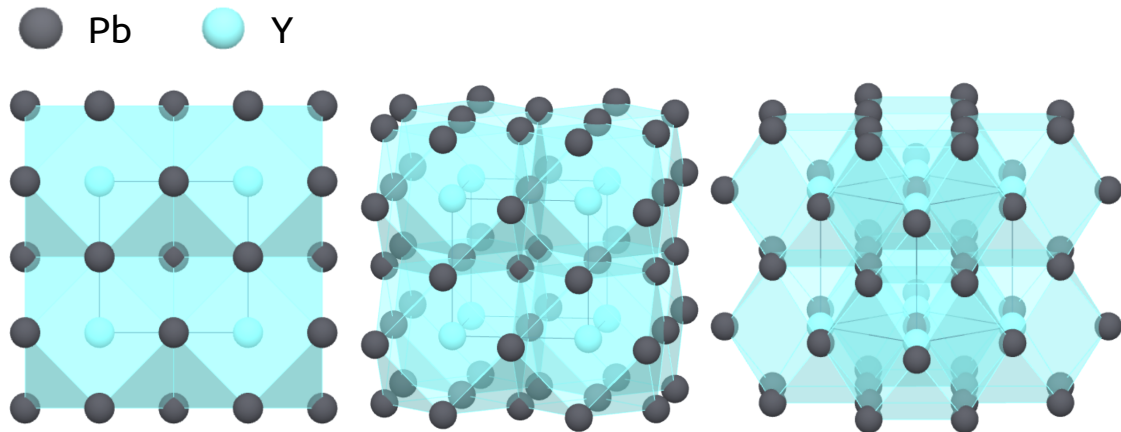
Os materiais desse grupo, além da supercondutividade, costumam apresentar propriedades magnéticas, estados pouco usuais de mínima energia (*unusual electronic ground states*), assim como “férmions pesados” (*heavy-fermion*), curiosamente nomeados desse modo pela razão de que a partícula se comporta efetivamente como se possuísse uma massa eletrônica efetiva maior que a massa de repouso (CABRERA-BAEZ et al., 2018).

Foi também reportado nessa família, evidências de efeito Kondo (discutiremos esse efeito na Seção 3.4) e a presença de elétrons pesados em PrSn_3 (SETTAI et al., 2000), já em relação ao ordenamento magnético, o antiferromagnetismo também foi constatado em baixas temperaturas em estudos de SmPb_3 (ENDO et al., 1989).

A estrutura cristalina desse composto está apresentada na Figura 16, em três diferentes perspectivas, a célula unitária também pode ser observada e está destacada por arestas pretas. Em YPb_3 , Y está ligado a 12 átomos equivalentes de Pb. Todos os comprimentos de ligação Y-Pb são 3.47 Å, vemos também que Pb está ligado em uma geometria coplanar quadrada à quatro átomos de Y equivalentes (BRUZZONE; RUGGIERO, 1962; KUZ'MA; SKOLOZDRA; MARKIV, 1964; HAVINGA; DAMSMA; Van Maaren, 1970).

Ainda em relação às características magnéticas desse grupo, o composto $\text{Y}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Pb}_3$ foi reportado como um material com comportamento antiferromagnético (de ordem 10^{-2}) em baixas temperaturas (ENDO et al., 1989), além disso, a família a qual pertence é conhecida por permitir uma solução substitucional gradual de um elemento por outro como parâmetro de controle, evitando rupturas de fase à medida que a concentração aumenta, o que permite acompanhar a evolução dos estados fundamentais e a correlação de suas principais interações (CABRERA-BAEZ et al., 2018).

Figura 16 – Visualização ilustrativa da estrutura cristalina de YPb_3 em três diferentes perspectivas. A célula unitária está destacada por arestas pretas. O poliedro regular transparente apresenta o arranjo atômico do sólido formado entre as arestas que unem os primeiros vizinhos.



Fonte: Composição de imagens diretamente extraídas do *WebSite Materials Project*, baseada nos artigos: (BRUZZONE; RUGGIERO, 1962; KUZ'MA; SKOLOZDRA; MARKIV, 1964; HAVINGA; DAMSMA; Van Maaren, 1970) .

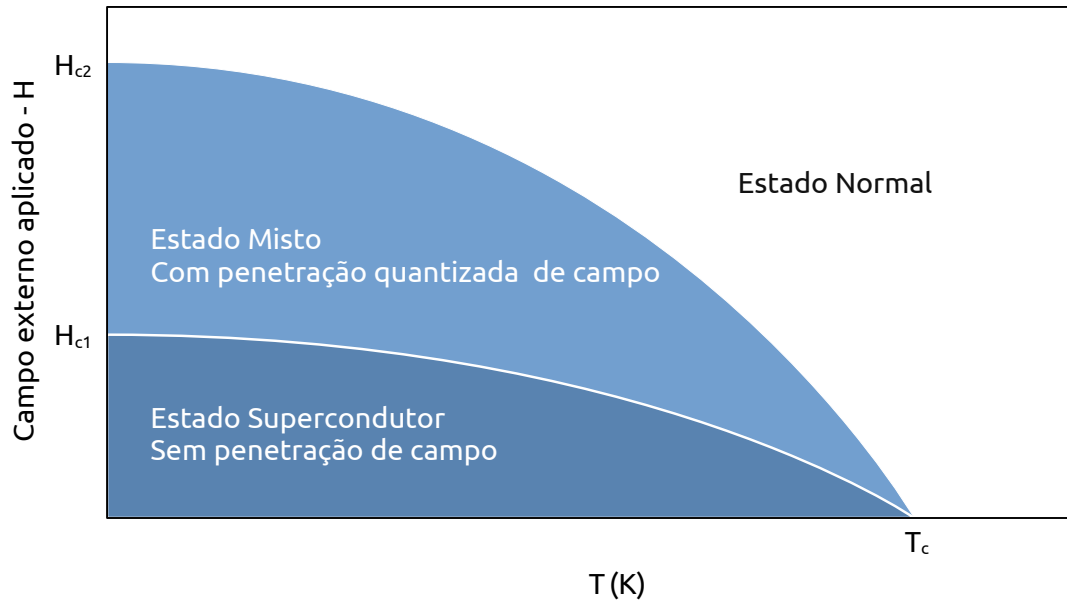
URL: <<https://next-gen.materialsproject.org/materials/mp-20291>> .

Dentre as mais preponderantes características exibidas por YPb_3 , a supercondutividade é aquela que mais nos interessa neste trabalho. Na abordagem mais clássica, materiais supercondutores se dividem em duas categorias, denominadas tipos I e II. Sua principal diferença está na permissividade da permeabilidade do campo magnético aplicado em cada tipo.

Os materiais supercondutores do tipo I rejeitam totalmente a penetração do campo, de modo que, quando tal fato ocorre, o estado supercondutor é imediatamente destruído. Efetivamente, existe um hiato de energia na qual a supercondutividade é permitida, sendo ele delimitado por um valor de campo crítico (H_c) e de temperatura crítica (T_c). A Figura 17 apresenta uma visão simplificada da relação entre T_c e H_c para o caso clássico de supercondutores do tipo II.

Em materiais supercondutores do tipo II, a supercondutividade é destruída mais vagarosamente, nesse caso ocorre a convivência entre o campo magnético permeado e a supercondutividade. Com isto, temos o aparecimento de estruturas de domínios, chamadas vórtices magnéticos, que se constituem de filamentos quantizados de campo magnético que permeiam a amostra. Quando não estão submetidos a nenhum outro potencial, devido a sua interação mútua repulsiva, os vórtices formam uma rede triangular regular, conhecida como rede de Abrikosov (ABRIKOSOV, 1957).

Figura 17 – Esquematização simples da evolução clássica do estado supercondutor em função do campo crítico (H_c) e da temperatura crítica (T_c). Estão denotadas as zonas representativas dos estados presentes em supercondutores do tipo II.

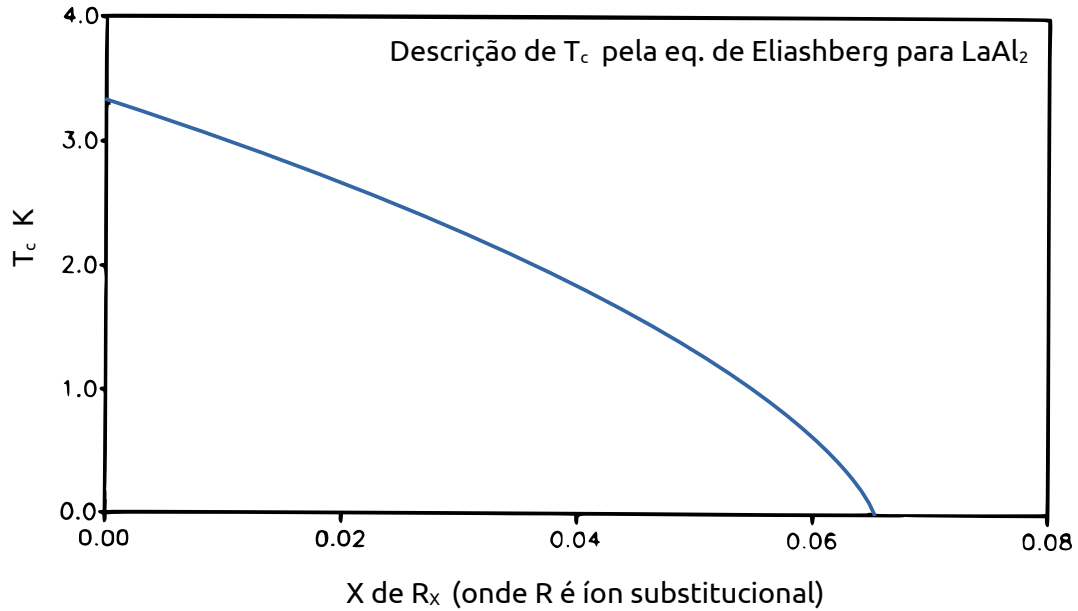


Fonte: Produção original.

Abrikosov e Gorkov já estudaram teoricamente os efeitos da inserção de baixas concentrações de momentos magnéticos localizados em materiais supercondutores (ABRIKOSOV; GORKOV, 1960). Em seu trabalho icônico, Abrikosov demonstrou teoricamente que a temperatura T_c de um supercondutor contendo impurezas paramagnéticas é menor do que a temperatura crítica esperada para um metal “puro”. Esse comportamento pode ser observado em uma esquematização ilustrativa contida na Figura 18. De acordo com seu formalismo, a adição de íons de terras raras leva a uma forte supressão de T_c (averiguado para concentrações em torno de $x = 0.01$), demonstrando o antagonismo que existe entre magnetismo e supercondutividade.

Uma visualização muito interessante das implicações do aumento da concentração da impureza em um composto supercondutor da família $Pm\bar{3}m$ está presente no estudo de $\text{LaIn}_{3-x}\text{Sn}_x$ (BITTAR et al., 2011). Assim como prescrito por Abrikosov, T_c é suprimida devido à influência da impureza dopante. Nesse composto, já foi reportado que as propriedades relacionadas a supercondutividade foram diretamente correlacionadas às mudanças dos estados eletrônicos no sítio da impureza. Sabe-se também que o comportamento de T_c foi atribuído à mudança não monotônica da densidade de estados em função da substituição de Sn (TOXEN; GAMBINO; WELSH, 1973). Outro fator relevante está na direta correlação entre a substituição dos íons de Sn com os efeitos de valência intermediária (LAWRENCE,

Figura 18 – Esquema ilustrativo da queda de T_c em função do aumento da concentração. O comportamento e os intervalos foram baseados no que é previsto para $LaAl_2$.



Fonte: Baseada na Figura 1 de (PINT; SCHACHINGER, 1989) .

1979).

Pode-se estabelecer que à medida que a impureza é gradualmente adicionada, no caso Gd^{3+} , ocorre um fenômeno correlacionado à evolução da quebra dos pares de Cooper (PAGLIUSO et al., 1998). O trabalho de Pagliuso e outros de 1998 é absolutamente contingente à nossa temática atual, onde foram estabelecidas conexões entre os parâmetros obtidos pela análise do espectro de EPR em relação à supercondutividade mediante a variação do íon substitucional. Nele, os resultados de EPR para o deslocamento g e taxa de Korringa (b_K) em um regime não-engarrafado, mostram que a interação de troca, responsável pelo processo de relaxação de energia entre os momentos magnéticos localizados e os elétrons de condução é a responsável pelo mecanismo de quebra de pares de Cooper.

A observação da dependência de g em função do aumento da temperatura constitui-se de uma das características mais notáveis da “queda” da supercondutividade, mediante as condições discutidas, para compostos do tipo RPb_3 . O aumento da largura de linha observado é outra das principais evidências do mecanismo de relaxação via $S \rightarrow e \rightarrow L$. Uma análise do comportamento térmico apresentado por b_K poderia evidenciar a disputa entre a atuação do magnetismo em contraposição a supercondutividade. Contudo, tal constatação é experimentalmente muito complicada, uma vez que a obtenção dos espectros de EPR durante a fase supercondutora é extremamente difícil de ser realizada.

Ainda sobre o estudo de Pagliuso e outros, observou-se uma dependência da largura residual em função do aumento da concentração de Gadolínio. Muito embora seja esperada uma variação de ΔH_{res} , sua natureza permite que contribuições adversas estejam mascaradas. Essa variação da largura pode sugerir que as implicações das interações de $\mathcal{H}_{ex}$ sobre a largura de linha não estavam explicitamente destacadas nesse sistema (URBAN et al., 1975). Tal afirmação poderia ser verificada pela comparação dos espectros de absorção de diferentes faixas de temperaturas contendo diferentes concentração da impureza dopante. Nesse caso, um colapso prematuro da estrutura fina seria observado, e teríamos certeza de que a largura residual contém parte da contribuição para ΔH (Equação 2.13) que seria provida por $\Delta \mathcal{H}_{ex}$.

O *paper* de Bittar e outros de 2011 (BITTAR et al., 2011) compactua de conclusões similares ao anterior. Neste trabalho, cada espectro EPR foi tratado pelos autores como uma única linha de ressonância Dysoniana. Foi considerado que a relaxação ocorre por intermédio dos elétrons de condução e que a amostra é suficientemente grossa para que os efeitos da superfície sejam negligenciados. Contudo, é fácil observar que o tratamento dado pelos autores não consegue acompanhar bem as implicações da mudança de concentração (vistas na Figura 19). O espectro de absorção obtido experimentalmente se afasta consideravelmente do *fit*, atrapalhando afirmações sobre a natureza do comportamento do fator g e da largura de linha.

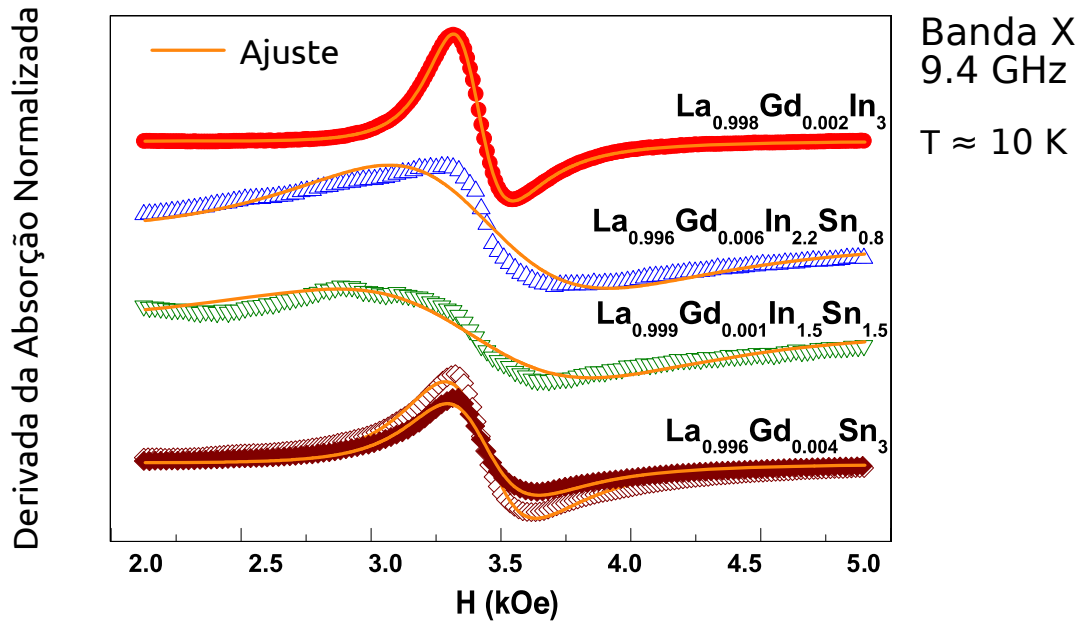
Devido às limitações do tratamento, é bastante razoável assumir que efeitos implicados pela variação na concentração de Gd^{3+} efetivamente estão sendo suprimidos. Tais considerações podem nos dar a ilusão de que a largura de linha apresenta um comportamento linear em função da temperatura, segmentado entre regiões de baixa e alta temperatura. Contudo, em nosso trabalho discutimos exatamente como essa abordagem restringe a verdadeira percepção das componentes que influenciam a largura de linha.

Com base em nossa experiência e proficiência na simulação dos espectros de absorção, podemos afirmar que a falta da interação de *exchange* entre os íons da impureza são uma das contribuições negligenciadas que notoriamente afetam a largura de linha em função da concentração no trabalho de Bittar e outros. Sabemos também que efeitos de valência intermediária podem ser afetados pela concentração, o que, mesmo em uma escala minúscula, pode afetar a composição final do espectro de absorção.

Os autores de (BITTAR et al., 2011) também afirmam que não houve variação do fator g , contudo, como mostrado em (CABRERA-BAEZ et al., 2018), a variação de g em sistemas similares, pode ser muito sutil, portanto, realmente difícil de ser captada pela simulação. O estudo dessa categoria de compostos, submetidos a condições tão adversas, quase que obrigatoriamente, requerem um modelo mais robusto para sua correta compreensão.

Outro fator a ser considerado é a utilização de apenas uma linha Dysoniana em

Figura 19 – Espectros EPR de $La_{1-y}Gd_yIn_{3-x}Sn_x$ simulados por Bittar e outros em 2011 utilizando uma curva Dysoniana (DYSON, 1955). As linhas sólidas são o *fit* da forma da linha Dysoniana. Os símbolos fechados identificam as amostras monocristalinas e os abertos as policristais.



Fonte: Adaptação da Figura 2 de (BITTAR et al., 2011).

detrimento ao tratamento individual das linhas de absorção de cada nível, submetidas à cada uma das possíveis contribuições individualmente. Tal fato faz com que a superposição final das linhas individuais apresente uma representação mais fidedigna ao espectro experimental.

Uma preocupação adicional deve ser dada a um material ao qual um íon soluto passa por um aumento de concentração, devido a possíveis efeitos de percolação. Esses efeitos são decorrentes do processo de propagação do soluto na amostra. De modo resumido, existe a possibilidade de que o soluto forme caminhos contínuos e até mesmo, estruturas periódicas, com base na taxa de ocupação dos espaços disponíveis na rede cristalina, ou “tomados” por íons substitucionais (CHRISTENSEN, 2002).

Com isso, à medida que elevamos a concentração, o ordenamento apresentado pelo íon soluto, assim como estados de comensurabilidade e coesão entre as taxas de ocupação do mesmo e a estrutura no qual está soluto, passam a ser de extrema relevância na descrição das propriedades do material. Quando a concentração do elemento em solução atinge um valor crítico, no qual as partículas se “conectam” para formar uma rede contínua com uma ordem significativa de alcance, pontos críticos podem ser estabelecidos, com base, principalmente,

na estrutura da matriz cristalina. Para nosso caso específico, efeitos de percolação são conhecidos por afetarem diretamente o comportamento e a forma dos espectros de EPR, em especial da largura de linha associada a eles (JR et al., 1979), mudando sua intensidade e largura significativamente após cada ponto crítico, cuja magnitude do efeito demonstra uma dependência angular.

Resumindo, o estudo dos espectros de EPR quando aplicado a materiais supercondutores, como YPb_3 dopado com Gd^{3+} , fornece informações importantes, extraídas principalmente da forma da linha de absorção, assim como sua largura de linha. Temos também que os parâmetros relacionados com a relaxação de energia para rede envolvidos em ΔH , como b_k , H_{res} , $\mathcal{H}_{ex}$ e g são proporcionais à interação de troca entre os momentos localizados e os elétrons de condução, sendo que a interação de troca entre esses elementos, pode ser diretamente correlacionados com o modelo de quebra de pares de Cooper previsto pela teoria de Abrikosov e Gorkov (ABRIKOSOV; GORKOV, 1960).

Exploraremos a evolução da supercondutividade para o magnetismo em uma ampla faixa de concentrações de Gadolínio no sistema $\text{Y}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Pb}_3$. No estudo desse composto, caracterizaremos o comportamento e os parâmetros de EPR para três regimes distintos, segmentados por intervalos de concentração.

O primeiro deles foi denominado regime de baixa concentração ($x < 0.03$), onde a composição do espectro de EPR é caracterizada pelo estreitamento da estrutura fina através do mecanismo de relaxamento clássico dado por Korringa (KORRINGA, 1950). Temos presentes aqui os efeitos do hamiltoniano de campo cristalino ($\mathcal{H}_{cc}$) e a interação de troca entre S e e .

Já o segundo regime, denominado como intermediário ($0.03 \leq x \leq 0.15$), apresenta um equilíbrio entre as interações anteriores em adição a interação *spin-spin* do Gadolínio. Por fim, o terceiro regime é o de alta concentração (para $x > 0.15$), governado pela interação $\mathcal{H}_{ex}$, sendo a principal contribuidora para a largura de linha do espectro, o sistema nesse estado já apresenta um comportamento antiferromagnético. Mesmo mediante a concentrações características, os efeitos da percolação, muito provavelmente estão mais relacionados ao surgimento de pequenos canais condutores, dado que YGd apresenta comportamento ferromagnético, o que, conseqüentemente, pode estar conectado com o comportamento dos indicadores que observaremos na seção posterior de resultados para este composto (Seções 6.1).

Na próxima Seção (3.3) apresentaremos os detalhes da montagem experimental utilizada na produção das amostras e dos equipamentos utilizados. Os resultados de nossas simulações, envolvendo todas as propriedades e problemáticas desse material, pode ser visto na Seção 6.1.

3.3 Detalhes experimentais de YPb_3

Existem muitas técnicas utilizadas para o crescimento de monocristais de materiais intermetálicos. A utilizada aqui, para o crescimento de $Y_{1-x}Gd_xPb_3$ ($0 \leq x \leq 1$) é conhecida como *standard self-flux method*. Efetivamente, existem diferentes variações de técnicas para o crescimento de monocristais a partir de fluxos metálicos, sendo basicamente distinguidas devido às temperaturas de operação demandadas, as taxas de dissolução, assim como o método utilizado para a extração dos cristais do fluxo (CANFIELD; FISK, 1992).

Nesta técnica, quando aplicada a temperaturas abaixo de 1200 °C, é realizada a vedação do cadinho em uma ampola de quartzo, proporcionando um ambiente protetor para o crescimento da amostra que contém os materiais voláteis. Essa abordagem permite uma remoção, relativamente fácil, dos cristais do fluxo utilizando-se de uma força centrífuga, contudo existem variações possíveis para essa remoção.

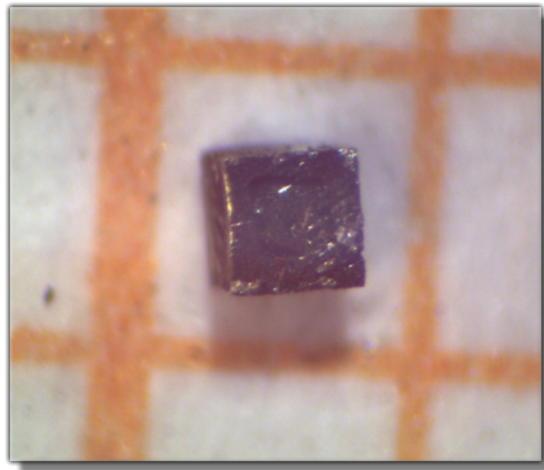
Neste trabalho, os elementos constituintes utilizados (Y, Gd, Pb) apresentam uma pureza de 99.9%. As proporções iniciais dos elementos em Y_{1-x} , foi de $x : 32$. Assim como na montagem padrão, as amostras foram selados dentro de ampolas de quartzo degasadas. Após esta etapa, os tubos foram então aquecidos e mantidos a uma temperatura constante de 1100 °C por precisamente 3 horas.

Após a etapa de aquecimento, os cristais foram crescidos através de um lento processo de resfriamento da mistura fundida, no intervalo de temperaturas de 1100 °C até 500 °C. A etapa de resfriamento transcorreu durante 150 h. Quando a temperatura final foi atingida (500 °C), as ampolas foram retiradas do forno, invertidas e colocadas em uma centrífuga para desprender o excesso de fluxo de Pb. Uma foto de uma das amostras resultantes é observável na Figura 20, nela retratamos um único cristal típico de YPb_3 em forma cúbica, disposto sobre um papel milimetrado.

Foi obtida a difração de Raios-X (*X-ray diffraction* - XRD) em cristais finamente triturados, submetidos à temperatura ambiente (vista na Figura 21). O experimento foi realizada em um *Bruker D2 Phaser AXS* e pode confirmar a estrutura cristalina e a pureza da fase. Os cristais individuais obtidos apresentaram tipicamente a forma cúbica, com um volume aproximado de 1 mm³. Estão representadas na Figura 21 os dados experimentais coletados (pontos pretos) de YPb_3 em pó, bem como a estrutura simulada (linha vermelha sólida).

Em conformidade com aquilo que já era esperado pela literatura para o YPb_3 (ABRAHAM; PAGARE; SANYAL, 2015), as reflexões observadas foram identificadas como pertencentes à estrutura cristalina cúbica do tipo $AuCu_3$, com parâmetro de rede $a = 4.818 \text{ \AA}$. Verificamos também que $Y_{1-x}Gd_xPb_3$ mantém uma consistência estrutural cristalográfica em toda a faixa de substituição.

Figura 20 – Foto de um único cristal típico de YPb_3 em forma cúbica, disposto sobre um papel milimetrado.



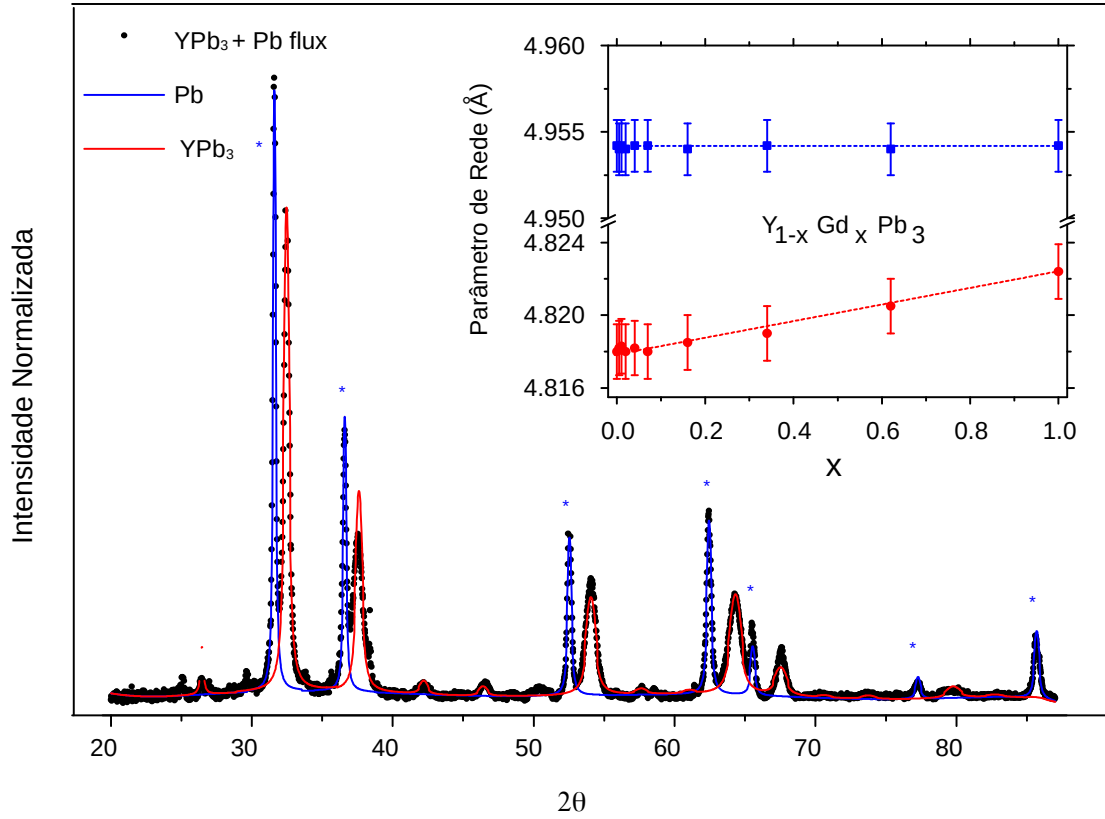
Fonte: Diretamente retirada da Figura 1 de (CABRERA-BAEZ et al., 2018).

Os picos adicionais destacados na Figura 21 por asteriscos estão indexados como estruturas cúbicas de Pb com $a = 4.9542 \text{ \AA}$ (linha azul). Para o nosso caso específico, precisamos mencionar que não foi possível remover completamente o excesso de fluxo de Pb dos cristais cultivados pela técnica de *standard self-flux*, desse modo, houve persistência de uma certa quantidade que inevitavelmente permaneceu presente nas superfícies, como também aprisionada no interior da amostra (característica visualizavelmente explicitada na Figura 22), contudo essa peculiaridade não implicou na análise dos resultados, mostrando-se completamente irrelevante na composição do espectro de absorção de EPR.

As concentrações efetivas de Gd_x em todas as amostras foram estimadas utilizando medidas de espectroscopia de energia dispersiva obtidas por Raios-X em um microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM-6010LA, com um sistema de espectroscopia dispersiva de energia *Vantage* (*energy dispersive spectroscopy* - EDS). Os valores resultantes apresentaram uma boa concordância com aqueles extraídos da susceptibilidade magnética *dc* (CABRERA-BAEZ et al., 2018).

O *inset* contido na Figura 21 mostra a evolução do parâmetro de rede (a) em função da concentração de Gadolínio, tanto para $\text{Y}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Pb}_3$ ($0 \leq x \leq 1$), quanto para a célula cúbica de Pb. A evolução obtida do parâmetro de rede está em congruência com a lei empírica de Lars Vegard, sendo assim, o parâmetro de rede da solução sólida de $\text{Y}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Pb}_3$ é dado aproximadamente por uma média ponderada dos parâmetros de rede dos elementos constituintes (Pb, Gd) a uma temperatura suficientemente similar

Figura 21 – Padrão de difração de Raios-X de cristais $Y_{1-x}Gd_xPb_3$ ($0 \leq x \leq 1$) pulverizados. Estão apresentados picos para a fase pura e para o fluxo de Pb atrelado. O gráfico em *inset* mostra a evolução do parâmetro de rede (a) de YPb_3 correlacionado à expansão esperada da célula unitária. Observados também que o parâmetro de rede para o fluxo de Pb permanece virtualmente constante, considerando a precisão experimental.



Fonte: Adaptação da Figura 2 de (CABRERA-BAEZ et al., 2018).

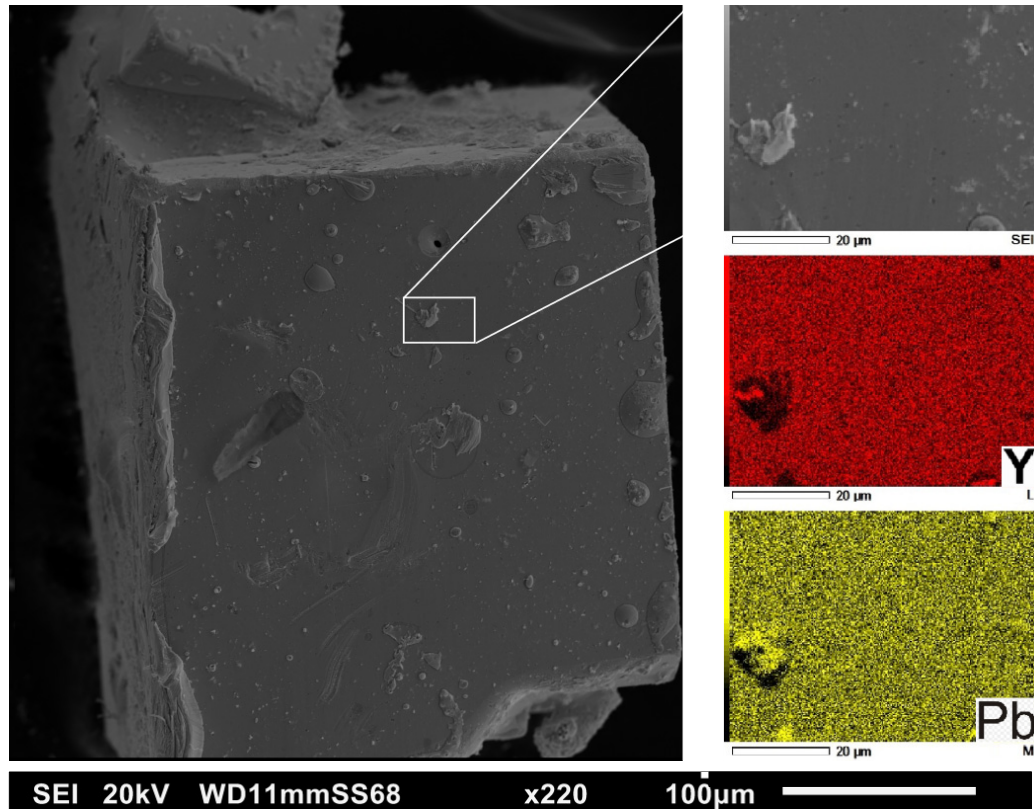
(VEGARD, 1921).

Em nossa solução, observamos a aumentando linearmente à medida que ocorre a substituição por Gd. O parâmetro de rede obtido para a estrutura cristalina cúbica do Pb, pode ser considerado constante, visto que as flutuações contidas no *inset* da Figura 21 estão dentro da incerteza esperada para esse tipo de medição.

Prosseguindo para a Figura 22, vemos uma imagem de um microscópio eletrônico de varredura (*scanning electron microscope* - SEM) retratando um único cristal de $Y_{0.93}Gd_{0.07}Pb_3$. Nela estão incluídos os mapeamentos das distribuições de Y e Pb, apresentados em função da proporção relativa pela área. Destacadas na superfície da amostra, encontram-se pequenas gotas do fluxo de Pb remanescentes.

Fica evidenciado de imediato na Figura 22 a homogeneidade das soluções sólidas

Figura 22 – Imagem obtida pelo microscópio de escanamento eletrônico (*scanning electron microscope* - SEM) de $\text{Y}_{0.93}\text{Gd}_{0.07}\text{Pb}_3$ com um mapa da distribuição e as proporções relativas (intensidade) de Y (vermelho) e Pb (amarelo) sobre a área digitalizada.

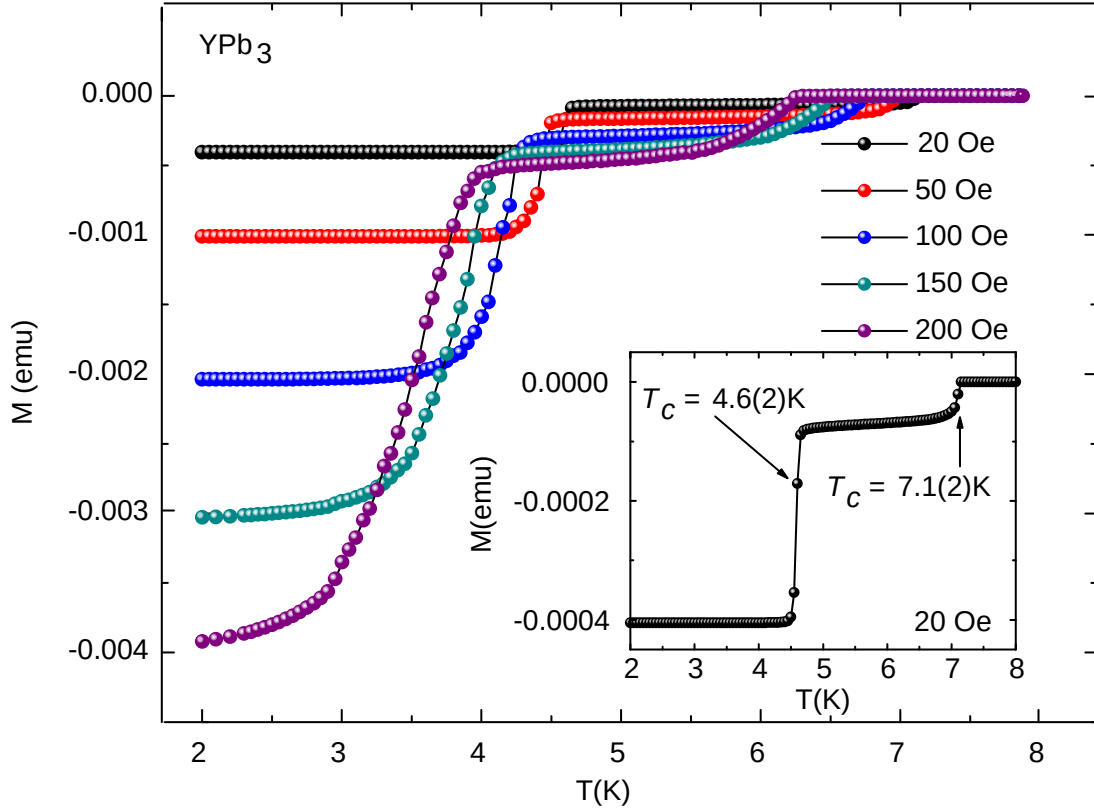


Fonte: Diretamente retirada da Figura 3 de (CABRERA-BAEZ et al., 2018).

que constituem as amostras. O mesmo pôde ser constatado para todas as estruturas formadas pelas diferentes concentrações. No entanto, não foi possível mapear a distribuição precisa de Gadolínio devido à sua pequena quantidade, contudo a análise de EDS da concentração de Gd mostra vários pontos coincidentes ao que seria esperado da estrutura do Gadolínio em cada amostra.

Visto as características das amostras, podemos prosseguir para a caracterização magnética do material. Temos, na Figura 23 a magnetização *dc* do cristal puro em função da temperatura para diferentes campos magnéticos aplicados. O *inset* destaca a curva para $H = 20$ OE, onde duas transições ocorrem e podem ser claramente distinguidas. A primeira delas é visível em $T_c = 4.6$ K, correspondente à transição supercondutora YPb_3 (AOKI; FLOUQUET, 2011), já a segunda ocorre em $T_c = 7.1$ K, associada à estrutura cúbica do Pb (BOORSE; COOK; ZEMANSKY, 1950).

Figura 23 – Medidas experimentais da magnetização (*Zero field cooling*) dc (M) em função da temperatura (T) em YPb_3 para diferentes magnitudes de campos magnéticos aplicados. O *inset* mostra uma visão expandida da curva para 20 Oe.



Fonte: Diretamente retirada da Figura 4 de (CABRERA-BAEZ et al., 2018).

Por intermédio do *inset* contido na Figura 23, vemos que a temperatura de transição supercondutora do fluxo Pb é a mesma constatada para o Pb puro ($T_c = 7.1$ K), e permanece imutável para todas as concentrações de Gadolínio. Esse fato nos permite ignorar qualquer presença possível de íons Gd remanescentes na subestrutura do Pb. Desse modo, podemos nos focar apenas na resposta de EPR de Gd^{3+} em $Y_{1-x}Gd_xPb_3$.

Para a realização dos experimentos de EPR, os monocristais foram pulverizados. Após essa etapa, as amostras de pó foram separadas com base no tamanho das partículas. O resultado almejado continha apenas partículas com tamanhos maiores que $100\ \mu m$, correspondendo ao tamanho médio de grão do tipo d (CABRERA-BAEZ et al., 2018), sendo maiores que a profundidade de penetração necessária para a preponderância dos efeitos superficiais, ou seja, não existem efeitos de *skin depth* sobre o espectro de absorção e sua respectiva derivada.

Os experimentos de EPR na banda X ($\nu \approx 9.4$ GHz) foram realizados em um espectrômetro convencional *CW Bruker-ELEXSYS 500 EPR*, com uma cavidade *TE102*. A temperatura da amostra foi alterada usando um fluxo de gás hélio acoplado a um controlador de temperatura *Oxford*.

Com o objetivo de explorar os efeitos microscópicos da adição de íons Gd^{3+} a YPb_3 , experimentos de EPR foram realizados e respectivamente simulados em todas as amostras, para diferentes temperaturas. Comportamentos notavelmente diferentes foram observados para diferentes níveis de concentração de Gadolínio. Este trabalho foca justamente no estudo desses espectros, seus efeitos e implicações, como veremos na discussão dos resultados desse composto (Seção 6.1).

3.4 Características e Propriedades de SmB_6 .

O composto SmB_6 pertence a mesma família ($Pm\bar{3}m$) de compostos que YPb_3 , contudo, neste material, o átomo de Samário está ligado em uma geometria de 24 coordenadas à outros 24 átomos Boro equivalentes. Todos os comprimentos de ligação Sm-B são 3.03 Å. Observa-se também que B está ligado à quatro átomos Sm equivalentes e outros cinco átomos B equivalentes. Existe um comprimento de ligação B-B mais curto (1.64 Å) em relação à quatro mais longos (1.75 Å). Assim como observamos para YPb_3 (Seção 3.2), temos a estrutura cristalina pertencente ao SmB_6 apresentada na Figura 24, para três diferentes perspectivas; sua célula unitária também pode ser observada e está destacada por arestas pretas (BRUZZONE; RUGGIERO, 1962; KUZ'MA; SKOLOZDRA; MARKIV, 1964; HAVINGA; DAMSMA; Van Maaren, 1970).

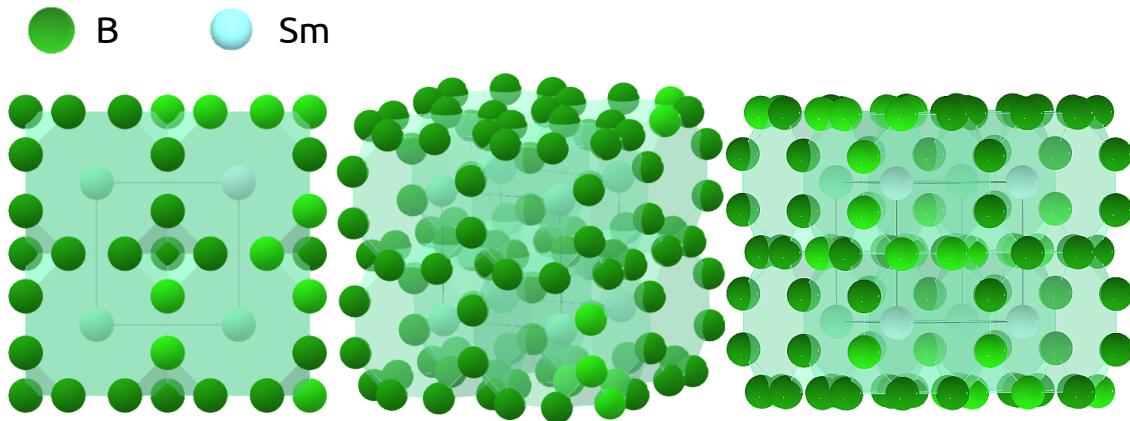
Mais do que inúmeros outros materiais, SmB_6 tem por muito tempo sido foco de grande atenção. Esse composto é largamente conhecido como um isolante de Kondo, e tem atraído muito interesse durante as últimas décadas devido às suas propriedades físicas curiosas, como seu incomum *gap* de hibridização, efeito de valência intermediária, calor específico diferente de zero a baixas temperaturas, além de comportamentos anômalos apresentados pelo campo cristalino a baixas temperaturas, assim como efeito de saturação na resistividade (SOUZA et al., 2020; DZERO et al., 2016; EO et al., 2019; LAURITA et al., 2016; LESSEUX et al., 2017; KANG et al., 2015; CARLONE et al., 2022).

Na atualidade, onde novos efeitos e suas respectivas interações são cada vez mais estudados e compreendidos, interações topológicas e magnéticas, em conjunção com estados eletrônicos fortemente correlacionados, podem levar a novos estados quânticos da matéria. Veremos alguns exemplos a seguir de como esse fato é evidente na literatura, em especial nos avanços recentes da última década.

Entre os muitos exemplos, podemos citar o caso dos isolantes topológicos antiferromagnéticos, *Antiferromagnetic topological insulators* (AFTI) (MONG; ESSIN; MOORE, 2010), recentemente descobertos, comportam-se de maneira semelhante aos chamados isolantes topológicos “fortes” com simetria de reversão temporal, compartilhando algumas de suas propriedades, como o efeito magnetoeletrico quantizado, sendo a existência de um AFTI atrelada diretamente a interação resultante entre a simetria de reversão temporal e a simetria da rede. (QI; HUGHES; ZHANG, 2008; WILCZEK, 1987; ESSIN; MOORE; VANDERBILT, 2009).

Outro exemplo são os semimetais *Weyl-Kondo* (CHANG; COLEMAN, 2018), que possuem um estado topológico que existe na superfície dos exóticos semimetais *Weyl semimetals* (DZERO et al., 2016), evidenciados por seus arcos de Fermi característicos, que comumente apresentam um ciclo fechado, além disso, por consequência de sua estrutura de bandas, apresentam um efeito quiral anômalo e o efeito Kondo (LAI et al., 2018).

Figura 24 – Visualização ilustrativa da estrutura cristalina de SmB_6 em três diferentes perspectivas. A célula unitária está destacada por arestas pretas. O poliedro regular transparente apresenta o arranjo atômico do sólido formado entre as arestas que unem os primeiros vizinhos.



Fonte: Composição de imagens diretamente extraídas do *WebSite Materials Project*, baseada nos artigos: (BRUZZONE; RUGGIERO, 1962; KUZ'MA; SKOLOZDRA; MARKIV, 1964; HAVINGA; DAMSMA; Van Maaren, 1970).

URL: <<https://next-gen.materialsproject.org/materials/mp-6996/>>.

Mais uma adição a essa lista de exemplos é provida pelos isolantes topológicos de Mott (*topological Mott insulator*), que ocorrem quando há um aumento expressivo entre as forças de interação elétron-elétron, em conjunção ao aumento dos efeitos do acoplamento *spin*-órbita, resultando em um estado magneticamente ordenado característico (PESIN; BALENTS, 2010).

Todas essas descobertas só foram possíveis graças a compreensão atual que temos sobre os isolantes topológicos. A primeira fase topológica da matéria conjecturada com base em um sistema de elétrons f fortemente correlacionados, é atribuída aos isolantes topológicos Kondo (*topological Kondo insulators* - TKI). Esse novo comportamento foi descoberto a cerca de uma década e já representa uma das novas grandes áreas de estudo da ciência de materiais contemporânea. Estudaremos brevemente sua descrição e algumas de suas principais propriedades.

Seguindo uma descrição moderna (DZERO et al., 2016), os isolantes topológicos Kondo são classificados como uma classe de materiais isolantes de *gap* estreito, onde seu *gap* é impactado pela presença de elétrons fortemente correlacionados, e simultaneamente, ordenados topologicamente. Sendo assim, são materiais eletrônicos que possuem um *band-gap* similar a um isolante comum, contudo, apresentam estados condutores protegidos em suas bordas ou superfícies. Tais estados são possíveis devido à combinação de interações

spin-órbita em conjunção com uma simetria de reversão no tempo (HASAN; KANE, 2010).

Dentre outras muitas peculiaridades interessantes apresentadas pelo SmB_6 , um destaque vai para sua caracterização mútua como um isolante Kondo e um forte isolante topológico Kondo, tal condição incomum fez com que este material seja há décadas alvo de debates intensos a respeito de sua natureza metálica e isolante (DZERO et al., 2010; KIM; GRANT; FISK, 2012; SOLUYANOV; VANDERBILT, 2011).

Um isolante topológico, assim como um isolante comum, contém em sua estrutura de bandas, um *gap* que separa a banda eletrônica “mais alta” ocupada de sua banda desocupada “mais baixa”. A superfície ou aresta desses isolantes topológicos, obrigatoriamente possuem estados desocupados, que são protegidos por uma simetria de reversão temporal. Essa classe de material está intimamente relacionada ao chamado estado quântico inteiro bidimensional Hall (*2D integer quantum Hall state*), que também apresenta estados de borda únicos (HASAN; KANE, 2010).

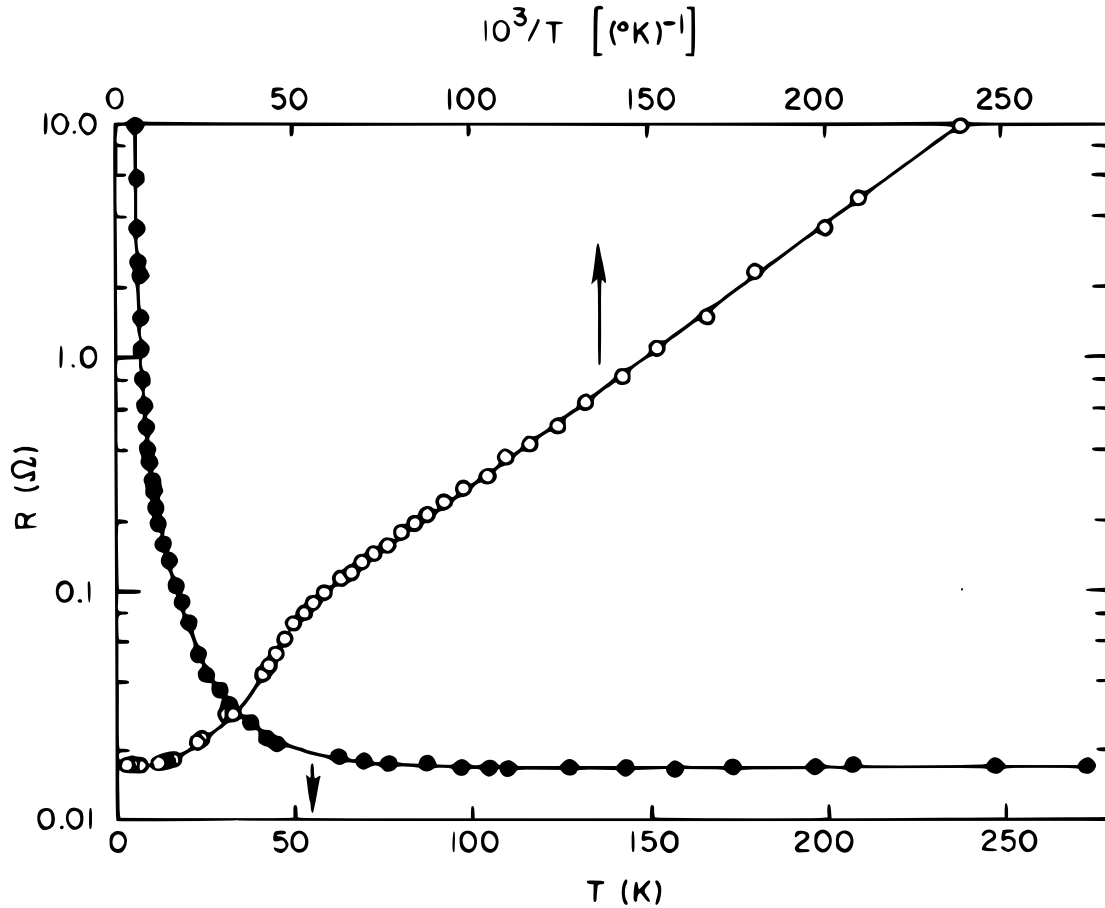
Os estados contidos na superfície ou borda de um isolante topológico permitem a existência de um novo estado condutor, com propriedades diferentes de qualquer outro sistema eletrônico 1D ou 2D conhecido. Além de suas propriedades mais fundamentais, acredita-se também que esses novos estados tenham propriedades especiais que poderão ser úteis para aplicações futuras, tais como spintrônica e computação quântica (HASAN; KANE, 2010).

Isolantes Kondo são um dos temas mais correlacionados ao estudo do SmB_6 , uma vez que a descrição das propriedades desse tipo de comportamento foi realizada pela primeira vez neste material, como reportado originalmente no *paper* de A. Menth, E. Buehler e T. H. Geballe de 1956 (MARGENAU; MURPHY et al., 1956). Foi observada a mudança do SmB_6 de um metal para um semicondutor com base na diminuição da temperatura, onde o material apresentou um comportamento intrinsecamente semicondutor abaixo de 3 K. Curiosamente, em contradição com o que era esperado para os outros hexaboretos, não foi observada nenhuma evidência de ordenamento magnético abaixo de 0.35 K.

Na Figura 25, ambos os comportamentos, metálico e semicondutor, são observados em função da queda da temperatura. Pode-se observar que na temperatura mais baixa existe uma quebra acentuada na resistividade. Na época em que foi publicado, esse comportamento foi relacionado a um provável aparecimento de outro tipo de mecanismo de condução que mantém alguma relação com os fenômenos causados na banda pela presença da impureza.

Das observações iniciais obtidas para o SmB_6 , aferidas no relato original da descrição do efeito Kondo, como uma das mais notáveis, temos o inusitado comportamento mostrado pela dependência exponencial da temperatura apresentado pela resistividade a baixa

Figura 25 – Observação original do comportamento inesperado da resistividade feito por A. Menth, E. Buehler e T. H. Geballe em 1969, que deu origem a descrição dos isolantes topológicos Kondo. O experimento foi realizado no SmB_6 . Os círculos escuros são atribuídos à R vs. T , enquanto os claros à R vs. $10^3/T$.



Fonte: Diretamente retirada da Figura 1 de (MARGENAU; MURPHY et al., 1956).

temperatura, o que significa que é necessária apenas uma energia extremamente pequena para ionizar um elétron que esteja na banda de condução (MARGENAU; MURPHY et al., 1956).

Atualmente vários exemplos de isolantes Kondo à temperatura ambiente foram encontrados, esses materiais são metais que apresentam uma densa matriz de momentos magnéticos interagentes, e durante o processo de resfriamento um pequeno *gap*, comportamento esse atribuído a formação dos singletos Kondo (*Kondo singlets*), exibidos pelos momentos locais (DZERO et al., 2016; QI; ZHANG, 2011).

Isolantes Kondo são como quaisquer outros metais com momentos locais, tendo sua susceptibilidade magnética regida pela clássica lei de Curie-Weiss. Contudo, quando a influência do efeito Kondo é preponderante, a força da interação antiferromagnética

que atua entre os momentos locais e os elétrons de condução aumenta consideravelmente, sendo essa uma prova da presença de uma densa rede de momentos locais.

Esse comportamento culmina no chamado *Kondo screening*, sendo assim, o estreito *gap* possuído pelos isolantes Kondo está diretamente relacionado a energia requerida para a quebra desses *singlets*. O termo *Kondo screening*, de modo mais apropriado, corresponde à formação de um estado emaranhado entre o spin da impureza e um elétron de condução (AFFLECK, 2010).

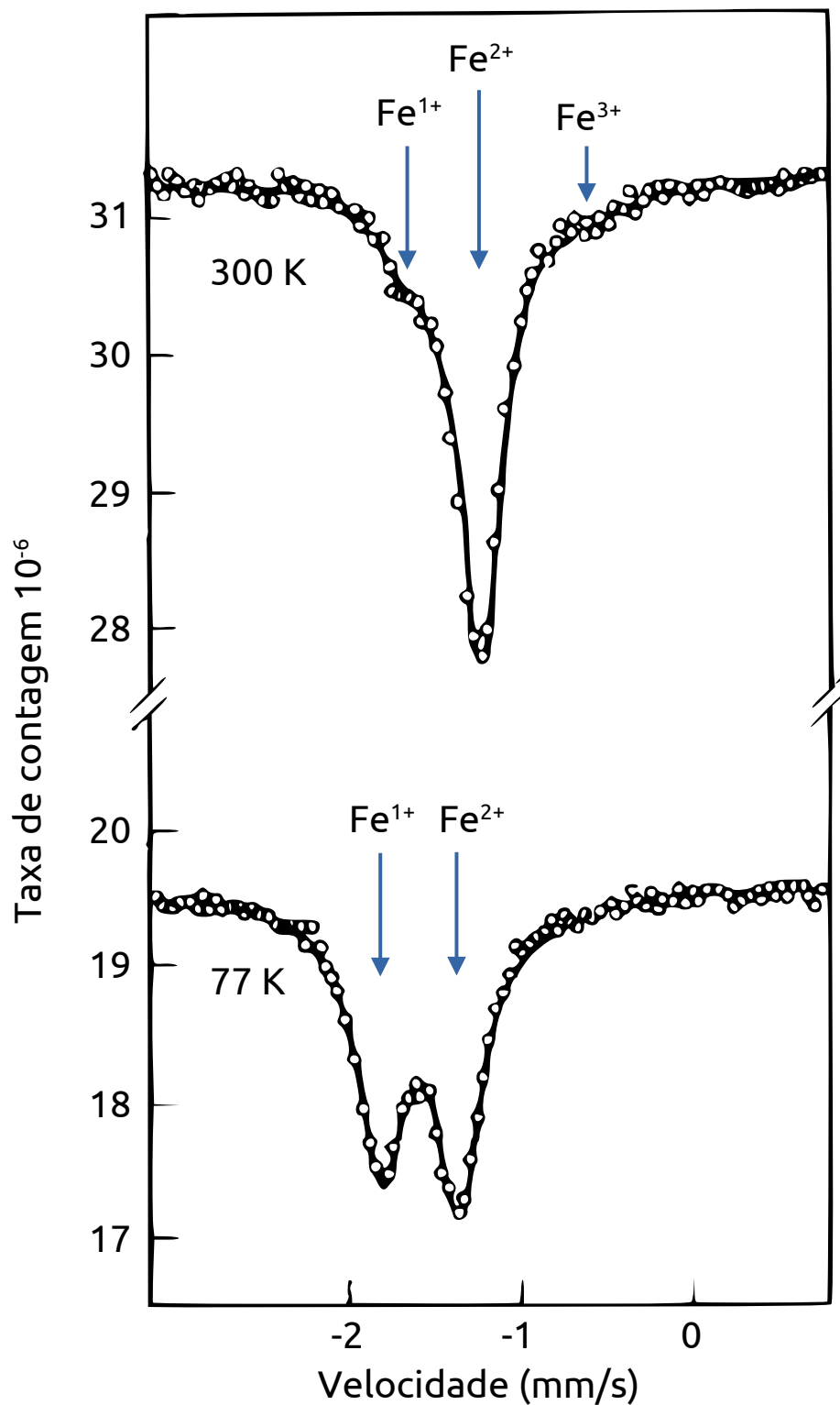
Dada a discussão anterior, podemos retomar as curiosas propriedades apresentadas pelo SmB_6 . Foram observadas oscilações quânticas na magnetização apresentada em algumas amostras elaboradas utilizando o método de crescimento de *floating-zone*, no entanto, essas oscilações se mostraram ausentes em amostras cultivadas em fluxo de alumínio (TAN et al., 2015; LI et al., 2014; THOMAS et al., 2019a).

Essas são só algumas das muitas e muitas contradições que participam das publicações relacionadas ao SmB_6 . As propriedades elétricas também não ficam de fora do grupo, vários experimentos apresentam evidências de excitações de baixa energia (MOLNAR et al., 1982; KIMURA et al., 1994; NANBA et al., 1993), assim como outros sugerem que a maioria do material apresenta-se imune a distúrbios originados de defeitos pontuais, como vacâncias de Sm e impurezas intersticiais de B (EO et al., 2019). Tais informações nos levam a questionar se um *bulk* de SmB_6 realmente pode ser considerado um isolante Kondo, contudo, ainda há aqueles que alegam que o SmB_6 possui uma condução *ac* via *gap* pelo *bulk* significativamente maior do que os semicondutores desordenados típicos (LAURITA et al., 2018).

Outra discussão que merece destaque é o papel das impurezas e defeitos nas propriedades estruturais e condutivas do SmB_6 . Foi observado, por intermédio de medições de espectroscopia *Raman*, como se comporta a estabilidade do *gap* de hibridização apresentado pelo SmB_6 mediante a presença de um pequeno número de vacâncias de Sm. Foi demonstrado que existe uma extrema fragilidade do estado no qual o material se comporta como um isolante Kondo. Efetivamente, foi proposto que em função do aumento do número de vacâncias de Sm, ocorre uma diminuição no tempo de vida do *exciton* devido a presença de estados eletrônicos no *gap*, uma vez que, uma concentração de vacâncias de Sm de apenas 1%, mostrou-se capaz de extinguir completamente o *exciton in-gap* (ROBINSON et al., 2020; VALENTINE et al., 2018; VALENTINE et al., 2016).

Se por um lado, vemos que as medições de espectroscopia *Raman* descrevem o efeito das vacâncias de Sm e uma quebra da fase isolante Kondo por um pequeno número de vacâncias de Sm, por outro lado, medições de resistência (*dc*) do disco de Corbino mostraram que as vacâncias de Sm não afetam o comportamento de um *bulk* termicamente ativado de SmB_6 , indicando que o *bulk* pode ser imune a desordem no limite *dc* (EO et al., 2019).

Figura 26 – Espectros experimentais de absorção Mössbauer para CaO dopado. Estão evidenciadas as respectivas linhas de absorção de Fe^{1+} , Fe^{2+} e Fe^{3+} para duas temperaturas (300 K e 77 K).



Fonte: Adaptação da Figura 1 de (REGNARD; PELZL, 1973).

É também conhecido, que as vacâncias presentes nesse composto, atuam como “*Kondo holes*”, isto é, uma impureza nanomagnética aprisionada em uma rede Kondo (SOLLIE; SCHLOTTMANN, 1991; SCHLOTTMANN; HELLBERG, 1996; LÜ et al., 2013), o que implica em uma mudança do comportamento geral para a formação da fase TKI (VALENTINE et al., 2016). É também atribuída à *Kondo holes* a capacidade de permitir padrões de interferência de quasipartículas, confirmando resultados obtidos por espectroscopia de tunelamento para as interações superficiais do SmB_6 (*scanning tunneling spectroscopy* - STS).

Além de tudo isso, os resultados do STS sugerem que as impurezas Gd^{3+} em SmB_6 destroem os estados da superfície localmente (observado para concentrações maiores do que 0.03) (PIRIE et al., 2020; JIAO et al., 2018). Se discute também, se impurezas magnéticas como Gd^{3+} (conhecida como uma impureza natural na matriz de Sm), também podem apresentar efeitos semelhantes às vacâncias de Sm na hibridização de SmB_6 (SOUZA et al., 2020).

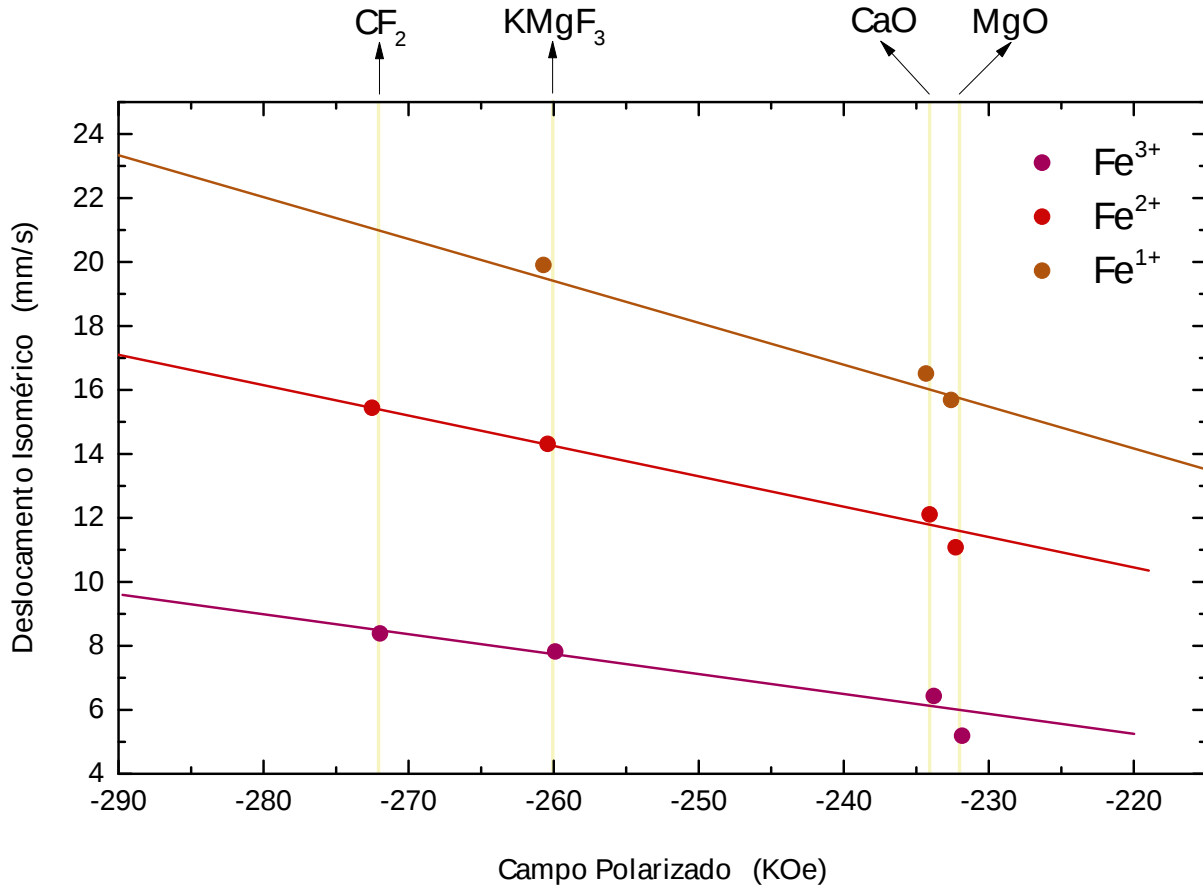
No quesito, valência intermediária (*valence fluctuation* - VF), SmB_6 tem um papel especial na literatura, onde, já no começo da década de 1970, se mostrava digno do termo *puzzle* (HUTCHENS; WALLACE, 1971; KASUYA et al., 1979; NICKERSON et al., 1971), termo esse, pelo qual veio a ser referido posteriormente na literatura, sendo um dos primeiros materiais à mostrar o efeito de flutuação de valência quando dopado com íons de terra rara.

No estudo da física do estado sólido, já é mais que sabido, que íons de terras raras, quando “imersos” em matrizes metálicas costuma apresentar um determinado valor de valência e momento magnético característico, respeitando as regras de Hund (MAPLE; WOHLLEBEN, 1974; III; BLINT, 1972). Contudo, observações experimentais apresentaram divergências que não puderam ser atribuídas ao comportamento ordinário fornecido por valores inteiros de valência (tais como R^{+2} e R^{+3} , onde R é o íon de terra rara) (BAUMINGER et al., 1973).

Vamos iniciar nossa discussão sobre a observação do comportamento ordinário da valência, estudando como ela pode ser experimentalmente aferida e verificada. Por intermédio de medidas do deslocamento isomérico de Mössbauer, pode-se descobrir uma resposta de absorção característica associada a níveis específicos. Isso só é possível devido à interação hiperfina entre as distribuições de carga eletrônica (c_e) e nuclear (c_n) (VENEGAS, 1990; BARNES, 1980).

A relação mútua entre as interações c_e e c_n provoca um deslocamento de energia efetivo sobre os níveis de energia nuclear, desse modo, notoriamente, um valor distinto de energia de excitação é associado à cada nível. Logo, uma frequência característica de raios γ é necessária para a mudança do estado fundamental para um mais energético.

Figura 27 – Dados experimentais do deslocamento isomérico Mössbauer para CF_2 , KMgF_3 , CaO e MgO . Assim como na Figura 26, estão evidenciadas as respostas de absorção de Fe^{1+} , Fe^{2+} e Fe^{3+} , inferidas por intermédio do deslocamento isomérico. Os dados foram coletados em temperatura ambiente (300 K). A linha vertical amarela serve como guia para os olhos para distinção dos materiais.

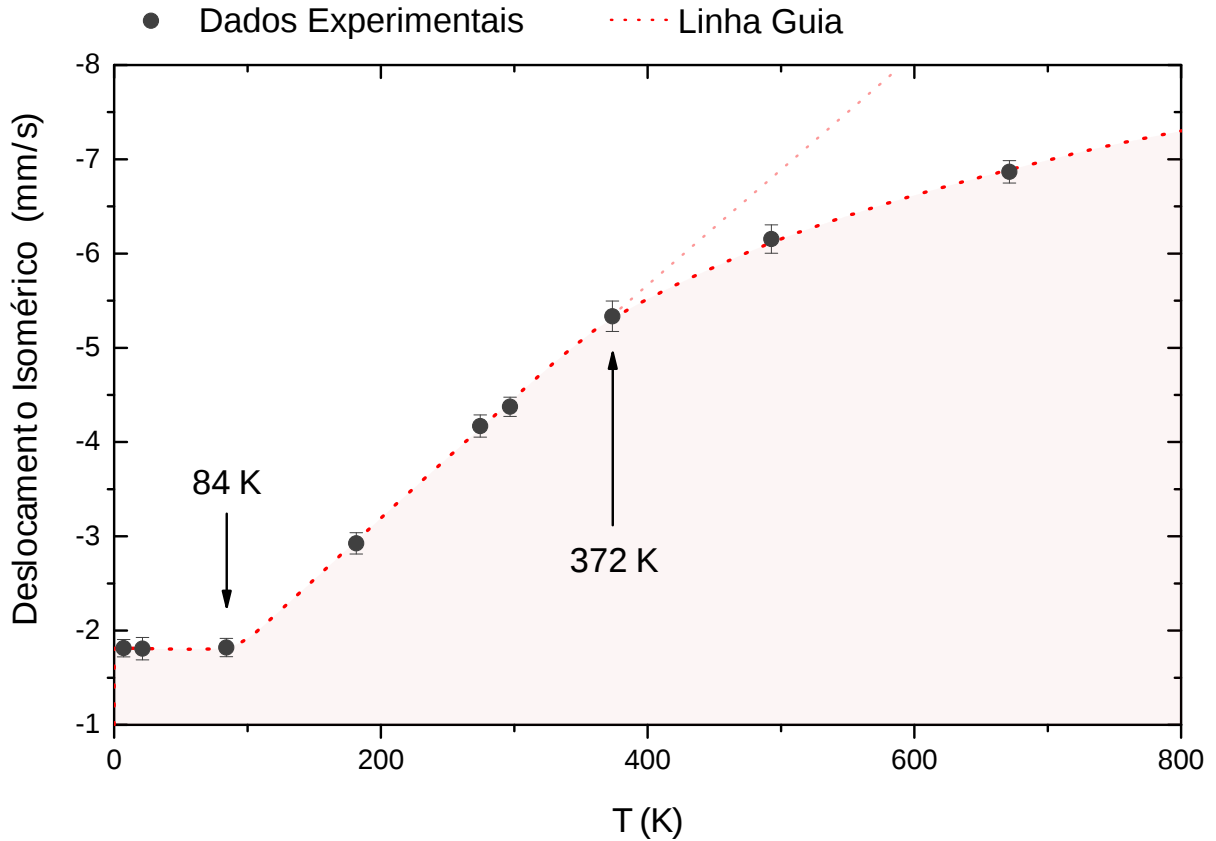


Fonte: Adaptação da Figura 4 de (REGNARD; PELZL, 1973).

Tal metodologia experimental, faz com que os elétrons disponíveis na camada de valência, gerem uma resposta distinta de absorção para cada valor de valência associado, desse modo, portanto, apresentando um deslocamento isomérico diferente para cada caso (+1, +2, +3). Cada deslocamento, está também, associado ao seu respectivo espectro de absorção de Mössbauer (vistos na Figura 26), em outras palavras, o resultado da distância entre os picos de absorção do espectro de Mössbauer em relação ao valor esperado da resposta da cada estado de valência é dado pelo deslocamento isomérico. Portanto, os resultados do deslocamento isomérico nos permitem confirmar quais estados de valência estão disponíveis, incluindo aqueles de nosso interesse, que não são contingentes aos tradicionais valores inteiros, onde ocorre flutuação de valência.

Sendo assim, podemos observar os picos característicos do espectro Mössbauer para

Figura 28 – Estão apresentados os dados experimentais do deslocamento isomérico para EuCu_2Si_2 em função da evolução da temperatura (pontos pretos). As linhas pontilhadas são apenas guias para os olhos e denotam a dependência do deslocamento pela temperatura.



Fonte: Adaptação da Figura 2 de (BAUMINGER et al., 1973).

diferentes materiais contendo distintos íons solutos em suas matrizes metálicas, como visto na Figura 26. Nela estão mostrados os três picos de absorção, cuja posição respectiva para cada intervalo de temperatura, nos permite identificá-los com respostas de Fe^{1+} , Fe^{2+} e Fe^{3+} para CaO dopado (REGNARD; PELZL, 1973).

Para 300 K, as intensidades das linhas de absorção foram respectivamente aferidas como: 10%, 85% e 5%, em relação à absorção total. Já para 77 K, a primeira linha mostrou um aumento significativo, aumentou em intensidade em detrimento à segunda linha, tornando as duas linhas Fe^{1+} e Fe^{2+} quase iguais em intensidade (45%, 55%). Fica claro também, que a linha esperada para a resposta de Fe^{3+} desapareceu para $T = 77$ K (temperatura do nitrogênio líquido), o que foi relacionado ao alargamento da linha devido a uma divisão hiperfina magnética (REGNARD; PELZL, 1973).

A Figura 26 mostra como se comporta a coexistência de picos distintos em sistemas onde existe a convivência de múltiplos estados de valência (matrizes contendo íons solutos

de diferente valência) e sua relação com a temperatura. A exata mesma relação está apresentada para o caso do deslocamento isomérico, visto na Figura 27, onde vemos diferentes respostas obtidas para materiais distintos (CF_2 , KMgF_3 , CaO e MgO , submetidos a temperatura ambiente). Nesse caso, a convivência de múltiplos estados de valência é constatada, ou seja, temos respostas de absorção associadas a mais de um estado de valência na estrutura cristalina. Em outras palavras, existe uma heterogeneidade na valência do material.

Diferentemente do caso anterior, quando existem flutuações de valência, apenas um nível é observado (como visto na Figura 28, onde temos o deslocamento isomérico em função da temperatura). Este, por sua vez, representa uma média dos estados quânticos associados a ele. Isso ocorre porque, usualmente, o tempo de medição é maior que a taxa de flutuação da valência, desse modo, o que o experimento obtém é uma média quântica entre os dois estados da valência. Essa diferença apresenta uma grande variação de ordem, onde o tempo de medição é de aproximadamente 10^{-8} s, enquanto o de flutuação varia de 10^{-11} a 10^{-13} (VENEGAS, 1990).

Vemos na Figura 28 apenas uma linha de absorção, contudo o valor observado não corresponde exatamente ao que seria esperado da resposta característica tanto do Eu^{2+} , quanto do Eu^{3+} . Vemos claramente que existem variações no comportamento do deslocamento à medida que a temperatura é acrescida. Tal dependência em função da temperatura, observada em EuCu_2Si_2 , foi atribuída aos íons Európio com valência indefinida ($\text{Eu}^{?+}$). Assim como já discutimos, esses íons de Eu foram descritos pelos autores em termos de um elétron flutuando rapidamente entre o nível 4f e a banda de condução (BAUMINGER et al., 1973). Temos ainda que, as mudanças na posição da linha de absorção em função da temperatura foram atribuídas a mudança na ocupação relativa dos estados de Eu^{2+} e Eu^{3+} . Em baixas temperaturas, apenas a resposta dos estados 4f de Eu^{3+} é constatada, enquanto para $T \geq 670$ K, as populações dos dois estados mostraram-se aproximadamente iguais. Efetivamente foi constatado que a distância entre os dois estados também apresentou aumento linear com a temperatura (veja a Figura 3 de (BAUMINGER et al., 1973)).

Segundo M. B. Maple e D. Wohlleben (MAPLE; WOHLLEBEN, 1971), pode-se representar o estado de valência intermediária como um estado no qual a valência do íon de terra rara flutua entre duas configurações distintas ($4f^n$ e $4f^{n-1}$). Com isso temos a associação desses estados de valência não-inteiros ou intermediários como conhecemos na literatura. É também comum a utilização das denominações valência intermediária e valência mista.

Na próxima Seção (3.5) apresentaremos os detalhes da montagem experimental utilizada na produção das amostras e dos equipamentos utilizados. Já as simulações deste material estão disponíveis na Seção 6.2.

3.5 Detalhes experimentais de SmB_6 .

As amostras monocristalinas de SmB_6 contendo íons solutos de Gadolínio, na relação $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{B}_6$, foram sintetizadas pela técnica de crescimento de fluxo de Al, do mesmo modo que mostrado por Y. S. Eo e outros (EO et al., 2019).

Foi utilizada uma mistura de Samário (99.99%), Boro (99,99%) e granalha de Alumínio (99,999%) para a composição das substâncias. As amostras foram preparadas em um cadinho de alumínio e introduzidas em um forno vertical tubular com fluxo de Ar. Costumeiramente, nesse tipo de tratamento é realizado um polimento final nas partículas com óxido de alumínio, visando a homogenização das dimensões das amostras.

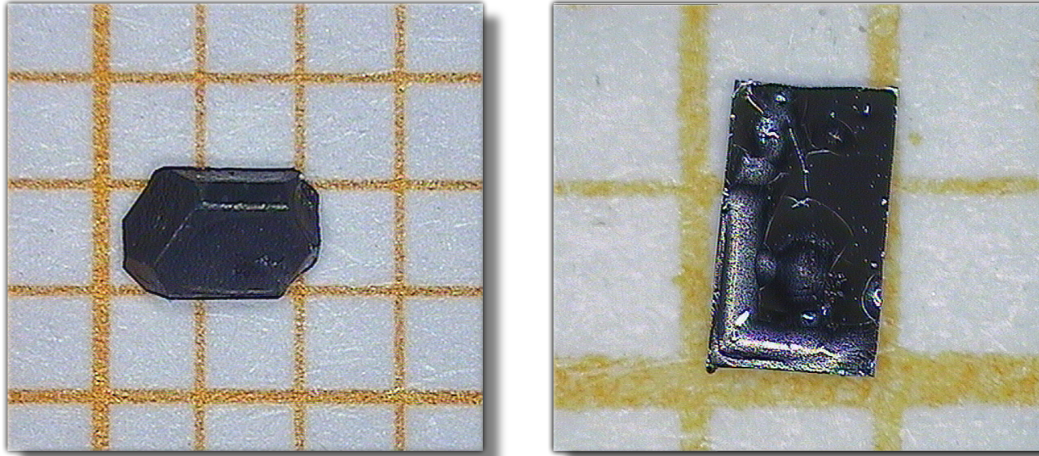
Como resultado, foram obtidas amostras com um tamanho aproximado de $700\ \mu\text{m}$ de largura, $300\ \mu\text{m}$ altura e $120\ \mu\text{m}$ espessura. As demais características da elaboração por fluxo metálico formam similares àquelas empenhadas na composição do YPb_3 (como visto na Seção 3.3) (SOUZA et al., 2020; CARLONE et al., 2022). Duas fotos de duas de nossas amostras resultantes de SmB_6 estão disponíveis na Figura 29, ambas estão dispostas sobre folhas de papel milimetrado.

Foram também obtidas medidas utilizando-se um dispositivo de interface quântica supercondutora (*superconducting quantum interference* - SQUID), além disso, foram obtidas medições por intermédio de um “magnetômetro de amostra vibrante” (*vibrating-sample magnetometer* - VSM). As medições de calor específico foram realizadas em um sistema comercial de calorímetro de baixa massa. A resistividade elétrica foi aferida utilizando uma técnica padrão de quatro pontos com uma ponte *dc*.

A Figura 30 contém um compilado dos dados experimentais do $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{B}_6$, para três concentrações distintas de Gd_x , tal que $x = 0.0004, 0.004$ e 0.02 , respectivamente coloridas em azul, verde e vermelho. Estão presentes três relações em função do aumento da temperatura para cada concentração, sendo elas: resistividade elétrica (ρ), calor específico (c_p) e da susceptibilidade magnética *dc* (χ). Todos os dados da Figura 30 foram obtidos para o campo aplicado paralelo à direção $[1,0,0]$. Temos ainda um *inset* no gráfico inferior, que evidencia o comportamento da susceptibilidade magnética *dc* em baixas temperaturas. Por fim, as linhas contínuas presentes no *inset* de χ são os resultados dos ajustes da relação de *Curie-Weiss* (SOUZA et al., 2020).

Um dos primeiros destaques da análise da Figura 30, vai para o comportamento apresentado pela susceptibilidade em função da temperatura. Vemos que em baixas temperaturas, as três concentrações apresentam uma saturação na resistividade, sendo esse um comportamento mostrado usualmente por compostos não dopados. O que é esperado, uma vez que, para concentrações de Gd^{3+} maiores que $x = 0.03$ a saturação tende a desaparecer (KIM et al., 2013; KIM; XIA; FISK, 2014; SOUZA et al., 2020). Efetivamente, sabe-se que a resistividade do SmB_6 puro exibe uma saturação bem conhecida para $T < 3$

Figura 29 – Fotos de duas de nossas amostras de SmB_6 , ambas estão dispostas sobre um papel milimetrado.



Fonte: Elaboradas e cedidas por Jean Souza do instituto Física Gleb Wataghin da Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, São paulo, Brasil (SOUZA, 2022; UNICAMP, 2022).

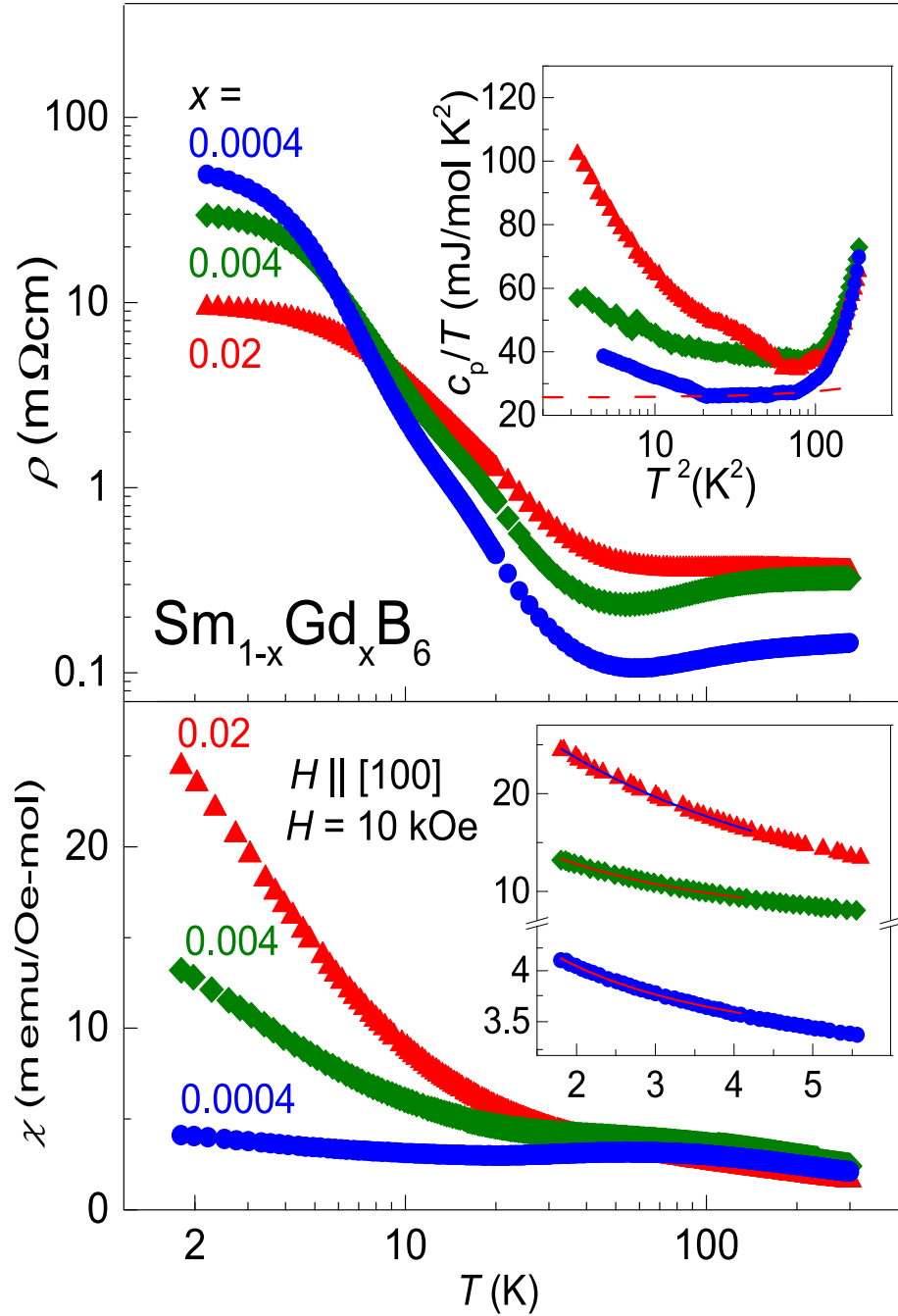
K, o que é atribuído às propriedades condutores da superfície. Também observa-se uma grande concordância entre nossas medições e as aferidas por Lin Jiao e outros em 2018 (Figura 3 (a) de (JIAO et al., 2018)), referentes ao comportamento da susceptibilidade em baixa temperatura (vista no *inset* inferior) e sua mudança para $T \approx 10\text{K}$.

Com base no valor da resistividade à 4 K ($\rho_{(4K)}$), foi obtida uma aproximação do valor de *skin depth* (δ_D) das amostras investigadas. Dada a relação da Equação 3.1, respectivamente para 0.0004, 0.004 e 0.02, obtivemos $\delta_D \approx 90, 80$ e $50 \mu\text{m}$,

$$\delta_D = \sqrt{\frac{\rho_{(4K)}}{\pi f \mu}}. \quad (3.1)$$

É preciso, porém, lembrar que a relação da Equação 3.1 apresenta valores estimados, que devem ser tomados com extremo cuidado, pois medições recentes de transporte magnético (*magnetotransport*) mostraram que trincas subsuperficiais criam canais de condução adicionais no SmB_6 , o que, conseqüentemente, afeta o valor máximo de resistividade aparente, assim como a aferição de outras propriedades eletrônicas. Mais especificamente, foi constatado que essas trincas subsuperficiais são formadas durante o processo de produção dos cristais, surgindo tanto durante a preparação da superfície, quanto durante a

Figura 30 – Estão apresentados os dados experimentais do $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{B}_6$, para três concentrações (0.0004, 0.004 e 0.02), respectivamente coloridas em azul, verde e vermelho. A Figura apresenta as relações de resistividade (ρ), calor específico (c_p) e da susceptibilidade magnética dc (χ), em função do aumento da temperatura, para $H \parallel [100]$. O *inset* inferior mostra o comportamento de χ em baixas temperaturas. As linhas contínuas são resultados dos ajustes da relação de *Curie-Weiss*.



Fonte: Diretamente extraída da Figura 1 de (SOUZA et al., 2020).

etapa de crescimento do material (EO et al., 2020).

Portanto, é imprescindível informar que uma investigação mais elaborada ainda se faz necessária, pois ainda cabe verificar comparativamente os valores de resistividade obtidos em nosso trabalho, com aqueles fornecidos por amostras não dopadas. Consequentemente, é seguro afirmar que estamos, ao menos um pouco, subestimando os efeitos oriundos das interações devidas ao *skin depth*, uma vez que esse comprimento pode se mostrar da mesma ordem de tamanho das nossas amostras ($\approx 350\mu\text{m}$).

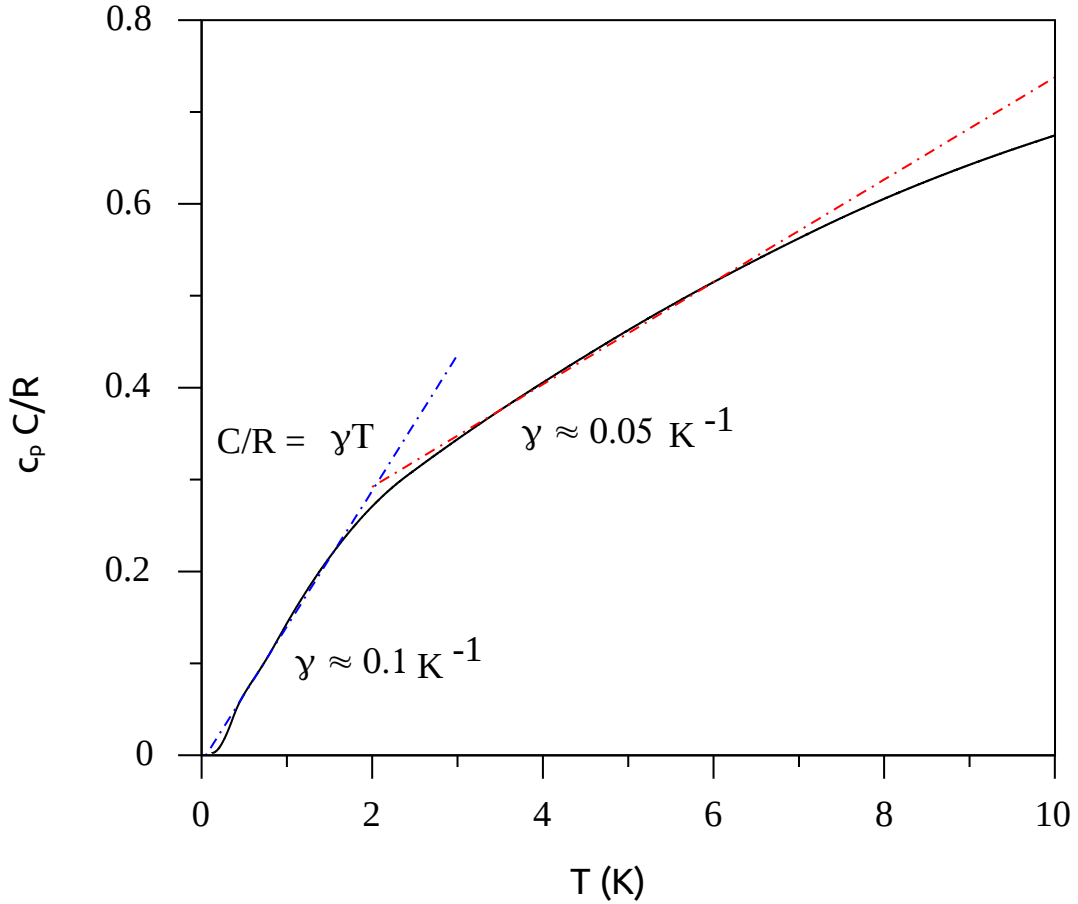
Felizmente implicações provenientes do *skin depth* são comumente muito aparentes nos dados de EPR (FEHER; KIP, 1955), requerido uma mudança na descrição da forma de linha, sendo necessária a utilização de uma ponderação característica para mistura entre a absorção (χ') e a dispersão (χ'') quando os efeitos de *skin depth* são preponderantes (DYSON, 1955). Nas amostras de baixa concentração (0.0004), foco de nosso trabalho, os efeitos de *skin depth* mostraram-se completamente desprezíveis para a correta reprodução do comportamento geral do espectro de EPR.

Ainda existem dúvidas se impurezas magnéticas, como Gd^{3+} , uma impureza natural em Sm, também apresentam efeitos semelhantes às vacâncias de Sm na hibridização de SmB_6 . A fim de abordar adequadamente esta questão, o uso de uma técnica microscópica que sonda localmente os efeitos do Gd^{3+} em SmB_6 é altamente desejável (FUHRMAN et al., 2018), servindo como motivador de nossa abordagem teórico-experimental de EPR (CARLONE et al., 2022). Felizmente, todas as nossas amostras apresentam um *gap* semelhante nas medidas de resistividade, o que está de acordo com medições prévias obtidas pelo disco de Corbino, assim como os efeitos das vacâncias de Sm na resistividade de SmB_6 (EO et al., 2019).

Prosseguindo em nossa discussão a respeito da Figura 30, passamos para o estudo do calor específico em baixa temperatura (c_p), exibido em função de T^2 no *inset* superior da Figura 30. Ao extrapolar os dados para $T \rightarrow 0$ K, e assumindo as simplificações requeridas para utilização do modelo corrigido de gás de elétrons dado por Sommerfeld (KITTEL; MCEUEN; MCEUEN, 1996), foi possível estimar o coeficiente γ para as concentrações $x = 0.0004$, 0.004 e 0.02, que apresentam respectivamente os valores $\gamma \approx 20.0$, 30.0 e 35.0 mJ/molK^2 (SOUZA et al., 2020). À primeira vista, a evolução da magnitude de γ sugeriu um aumento na densidade de estados acessíveis no nível de Fermi em função do aumento da concentração, mas existem precauções que devem ser consideradas antes de tal sustentação.

Assim como vimos as limitações na interpretação dos resultados da resistividade, aqui também devemos tomar esses valores cuidadosamente, especialmente quando comparamos amostras com diferentes concentrações de Gd^{3+} . De fato, já foi relatado que amostras não dopadas podem apresentar valores de γ significativamente discrepantes em relação ao esperado (THOMAS et al., 2019b), assim como efeitos atribuídos à desordem também

Figura 31 – Calor específico (c_p), normalizado em unidades da constante universal dos gases (R), em função do aumento da temperatura (T), com uma força de desordem fixa de $W = 0.25$ eV. Vemos que c_p apresenta claramente uma relação linear com T para baixas temperaturas ($T \approx 2$ K).



Fonte: Adaptação da Figura 4 de (SEN et al., 2020).

podem desempenhar um papel fundamental na descrição dos coeficientes de Sommerfeld (SEN et al., 2020).

Vemos na Figura 31 o comportamento do calor específico calculado mediante as implicações da desordem (linhas coloridas tracejadas) em comparação aos dados experimentais (linha escura), como aferido por Sudeshna Sen e outros em 2020. Na Figura, (c_p) está descrito em unidades da constante universal dos gases (R) em função da temperatura (T), dados $R \approx 8.3 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, $U = 1.9$ eV e $V = 0.44$ eV. O calor específico mostra indubitavelmente um comportamento linear para baixas temperaturas ($T \approx 2$ K) em detrimento as mais elevadas, apresentando uma tendência linear semelhante, contudo, com um coeficiente linear reduzido (SEN et al., 2020).

Uma vez considerado os efeitos da desordem, os valores de γ apresentaram uma discordância significativa com aqueles previamente contidos na literatura, $\gamma = 100 \text{ mJ K}^{-2} \text{ mol}^{-1}$ (para $2 \text{ K} < T < 10 \text{ K}$). Sabendo que γ está diretamente relacionado a densidade de estados no nível de Fermi, vemos que existe uma grande fragilidade na descrição do *gap* do SmB_6 devido às implicações oriundas de uma quantidade modesta de desordem na matriz cristalina, entrando em contraste com a maioria dos isolantes Kondo convencionais. Essas aferições explicam muitas das observações, aparentemente contraditórias, (características metálicas versus isolantes) em vários isolantes topológicos Kondo, como SmB_6 e $\text{Ce}_3\text{Bi}_4\text{Pt}_3$ (SEN et al., 2020).

Mesmo depois de tantas considerações, ainda não podemos nos dar por satisfeitos quando o assunto são as propriedades e peculiaridades do SmB_6 . Como sabemos, o Hexaboreto de Samário é um isolante topológico Kondo, que apresenta um *gap* estreito atribuído à hibridização entre os momentos localizados e elétrons de condução, assim como há outras propriedades atuantes sobre sua estrutura. Contudo, apesar de ser um isolante, muitas amostras mostram propriedades semelhantes àquelas que seriam esperadas pelos metais (FUHRMAN et al., 2018).

Efetivamente, os resultados obtidos mediante a introdução de impurezas em isolantes Kondo ainda não foram completamente compreendidos, porém, já existem muitas evidências da existência de uma relação “sólida” e sistemática entre as concentrações de impurezas de terras raras solutas na matriz cristalina e as propriedades apresentadas pelo SmB_6 (FUHRMAN et al., 2018).

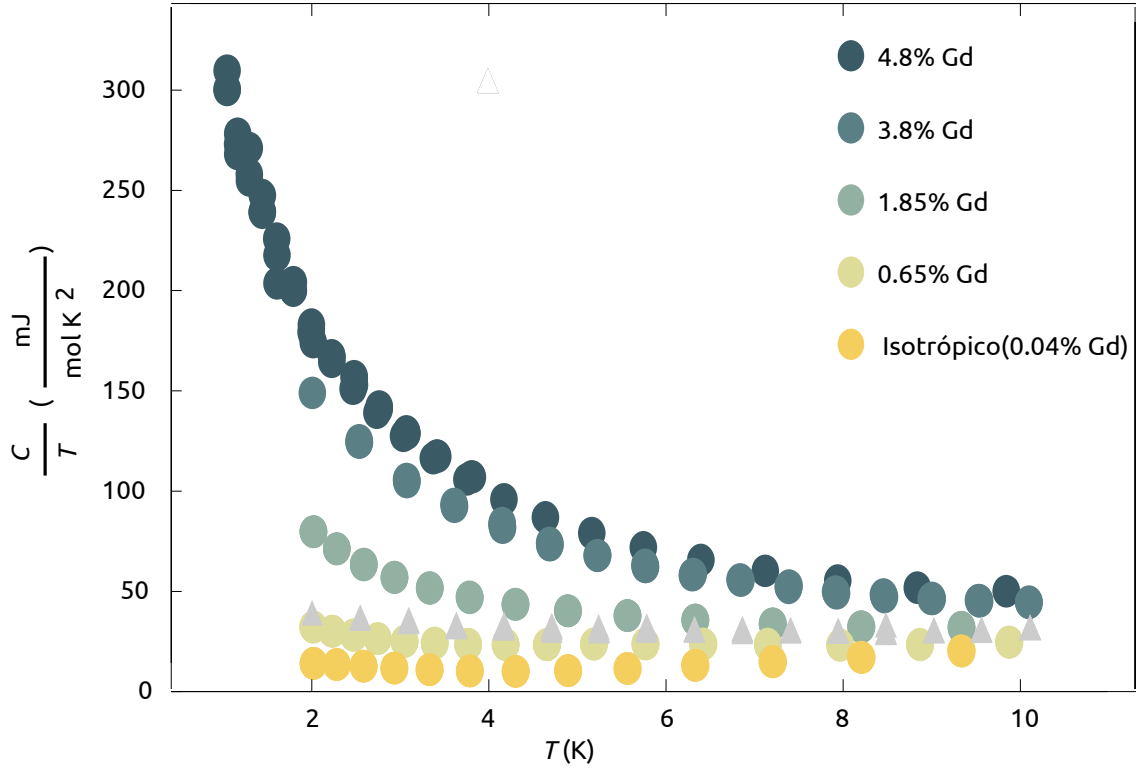
Foi constatado que o comportamento da capacidade calorífica (c_c) do SmB_6 sofre alteração em função da temperatura por implicação da presença dos momentos localizados, principalmente na faixa das baixas temperaturas. A Figura 32 mostra como c_c se altera devido ao acréscimo na quantidade de íons de Gd^{3+} , para cinco concentrações distintas, mudando completamente de comportamento em função da variação da concentração, quando comparado ao material fracamente¹ dopado (0.04% de Gd).

Curiosamente há uma competição na compreensão e explicação dos resultados contidos na Figura 32, onde o efeito de *screening* dos momentos localizados disputa, com os já conhecidos, *Kondo holes*, que causam a destruição do efeito Kondo em função do aumento da concentração dos momentos localizados (ORENDÁČ et al., 2017; FUHRMAN et al., 2018).

Retomando nossa discussão, voltamos a abordar a susceptibilidade magnética em função da temperatura, que está disposta no painel inferior da Figura 30. É observável um comportamento típico ao associado à descrição de Curie-Weiss (KITTEL; MCEUEN; MCEUEN, 1996), apresentando uma dependência em função da concentração para baixas

¹ Nesse caso, não tão fracamente a ponto da interação Gd-Gd ser dispensável para a devida reprodução da forma de linha de absorção.

Figura 32 – Capacidade calorífica (c_c) em função da temperatura para cinco concentrações distintas. Fica claro que as discrepâncias entre os comportamentos de c_c são mais pronunciadas nas amostras fortemente dopadas com Gd^{3+} .



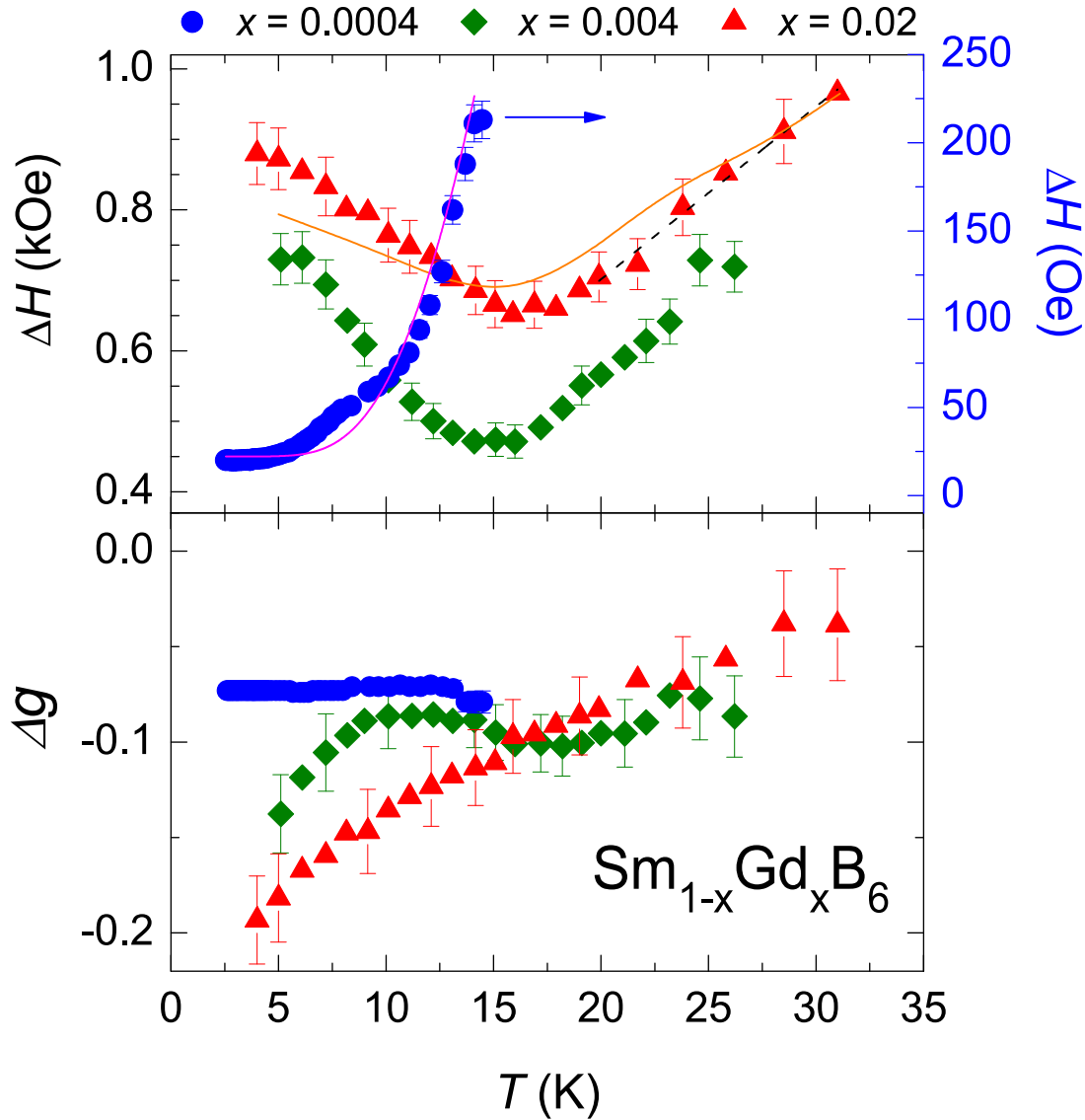
Fonte: Diretamente extraída da Figura 2 de (FUHRMAN et al., 2018).

temperaturas, enquanto em temperaturas mais elevadas, o comportamento da susceptibilidade magnética é consistente com o que é esperado para o SmB_6 não dopado (LESSEUX et al., 2017; SOUZA et al., 2020).

À medida que a temperatura aumenta (quando $T \approx 5$ K), vemos que as medições começam a se desviar do comportamento usualmente esperado de Curie-Weiss, o que significa que a contribuição do Gd^{3+} deixa de ser dominante. A zona de baixa temperatura ($T < 4$ K), onde a contribuição dos íons Gd^{3+} é preponderante está isolada no *inset* inferior da Figura 30 (SOUZA et al., 2020).

Por fim, podemos agora passar a parte de EPR e visualizar a problemática que nos propomos a resolver neste trabalho. As medições de EPR foram realizadas em monocristais de SmB_6 , utilizando um espectrômetro de banda X ($\nu \approx 9.4$ GHz) equipado com um goniômetro e um criostato de fluxo de Hélio, na faixa de temperatura de 2.6 K até 40.0 K. Foi utilizada uma potência de micro-ondas muito baixa durante a realização do experimento ($P = 0.21$ MW). Para calibrar a intensidade do espectro de EPR e estimar as concentrações

Figura 33 – Em conjunção com Figura 30, estão apresentados os dados experimentais do $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{B}_6$, para três concentrações (0.0004, 0.004 e 0.02), respectivamente coloridas em azul, verde e vermelho. A Figura apresenta as relações de largura de linha (ΔH) e deslocamento do fator g (Δg), em função da temperatura. Para H paralelo ao ângulo de colapso ($H||30^\circ$). As linhas contínuas são resultados dos ajustes das equações de Dyson (Equação 2.22 (DYSON, 1955; FEHER; KIP, 1955)).



Fonte: Diretamente extraída da Figura 4 de (SOUZA et al., 2020).

reais de Gadolínio, foi utilizada uma amostra padrão do tipo *weak-pitch* com 0.79×10^{14} spins/cm³ e um valor $g_{ref} = 2.002$ (SOUZA et al., 2020).

As amostras foram tratadas antes das medições de EPR com uma mistura de ácidos Clorídrico e Nítrico, em uma proporção de 3:1, objetivando a remoção de quaisquer possíveis impurezas na superfície dos cristais devido à técnica de crescimento de fluxo de Al (EO et al., 2019). Ao contrário do procedimento padrão utilizado em fluxos metálicos, não foi polido nenhum cristal neste estudo. A massa das amostras estudadas variou de 0.3 a 4.0 mg. Os experimentos foram realizados em 20 monocristais diferentes de cinco lotes distintos (SOUZA et al., 2020).

A Figura 33 apresenta as relações de largura de linha (ΔH) e deslocamento do fator g (Δg), em função da temperatura, para H paralelo ao ângulo de colapso. Nela, estão contidos os dados experimentais do $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{B}_6$, para as concentrações 0.0004, 0.004 e 0.02, respectivamente coloridas em azul, verde e vermelho (a mesma relação está presente na Figura 33).

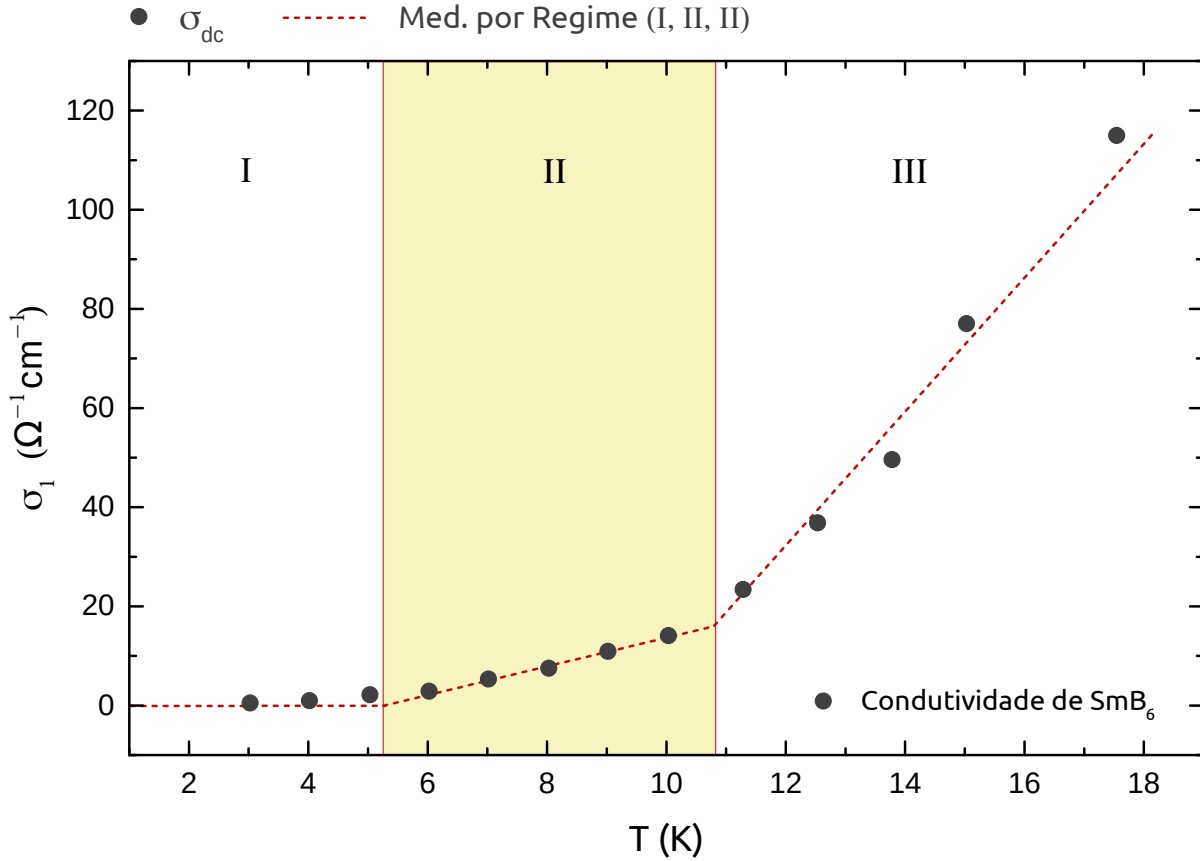
O foco deste trabalho, para SmB_6 , é a correta reprodução e interpretação da anormalidade vista na largura de linha de $x = 0.0004$ da Figura 33. É evidente que existe uma discordância entre os dados experimentais e o ajuste convencional dos dados (DYSON, 1955; FEHER; KIP, 1955). A primeira vista, erros na medição ou um suposto *fit* ruim parecem contemplar as premissas mais bem elencadas que compõem nosso questionamento, contudo, veremos que existem relações muito mais profundas entre a disparidade na comparação do experimento com o ajuste.

Duas zonas de interesse se destacam nessa concentração. A primeira delas é a discrepância aparente em temperaturas intermediárias ($5\text{ K} < T < 12\text{ K}$), vista na comparação entre o experimento e a tentativa de reprodução, característica essa que se mostrou surpreendentemente difícil de analisar e reproduzir. Já a segunda é o crescimento exponencial da largura de linha em função da temperatura, relacionada mais facilmente às implicações da flutuação de valência atuando na camada $4f$.

Felizmente, anormalidades nessa zona de temperaturas intermediárias já foram evidenciadas na literatura, como mostrado por Laurita e outros (LAURITA et al., 2018). Foi observado um platô na resistividade e uma sucessão de mudanças nos comportamentos ocorridos exatamente nessa faixa de temperatura de interesse. Segundo os autores, essa observação sugere evidências de um novo mecanismo de condução dominante. Proporemos aqui explicações que visam elucidar parte das muitas controvérsias que envolvem esse material.

A Figura 34 evidencia o comportamento, não-usual, da evolução da condutividade (σ) em função da temperatura (T), vemos que além do platô, existe uma leve, mas pronunciada inflexão dos comportamentos médios em função da evolução da temperatura (LAURITA et al., 2018). Todas essas características se encaixam, surpreendentemente, quase que perfeitamente, em nossos estudos teóricos. Mais do que isso, esse fato evidencia que o comportamento observado na Figura 33, para $x = 0.0004$, é verdadeiramente fruto

Figura 34 – Condutividade dc (σ) em função da temperatura do SmB_6 (T) submetido a baixas concentrações de Gadolínio; apresentando um *gap* ativo com 4.14 meV (LAURITA et al., 2018). A condutividade está denotada pelos pontos escuros sólidos, enquanto as linhas vermelhas tracejadas apresentam uma média do valor da condutividade em diferentes etapas de σ vs T . As áreas atribuídas como regimes, apresentam uma correlação entre os comportamentos médios observados pelos dados experimentais e nossos estudos.



Fonte: Produção original. Os dados experimentais utilizados foram extraídos da Figura 2 (b) de (LAURITA et al., 2018).

das características do material que estamos lidando. Fica claro que nossas observações aferem a presença de um mecanismo que apresenta uma clara coesão com a condutividade e a disparidade vista na literatura entre as descrições contraditórias do SmB_6 .

Mostraremos, na devida seção de análise dos resultados obtidos para o SmB_6 , que os regimes I, II e II vistos em destaque na Figura 34, se adéquam às nossas observações de variação da condutividade (dada pela mistura entre absorção e dispersão AL'TSHULER; KOZYREV; BARBERIS et al.; SLICHTER) e largura de linha. Efetivamente, o regime destacado como II, é correspondente à nossa faixa de temperaturas intermediárias que contém a anormalidade da largura de linha.

Nossos estudos do comportamento dos espectros de EPR também sugerem uma

transição metal-isolante na faixa de temperaturas intermediárias (SOUZA et al., 2020; CARLONE et al., 2022), vista nas imediações de $T \approx 6$ K, que também entra em coesão com o fim do platô e o início da evolução da condutividade na Figura 34. Outro ponto curioso que precisa ser destacado é a transição entre os regimes II e II da Figura 34. Vemos que ocorre claramente uma mudança no comportamento da condutividade, tornando-se mais acentuada, a partir da área destacada como regime III. Essa observação se corrobora ao fato de que os efeitos de valência intermediária, constatados em nossos estudos, torna-se mais preponderantes à medida que a temperatura aumenta, tal fato também ocorre nas imediações de $T \approx 12$ K em ambos os trabalhos (LAURITA et al., 2018; CARLONE et al., 2022).

Há de se enunciar também que durante a transição para o regime III ocorre o fim da anormalidade na largura de linha, assim como uma mudança acentuada na mistura entre a absorção e dispersão, caracterizando um aumento na condutividade do sistema. Sendo esse outro ponto de coesão entre nossos dados e os de Laurita e outros de 2018 (LAURITA et al., 2018).

Veremos essa discussão, mais apropriadamente, na respectiva Seção de resultados do SmB_6 (Seção 6.2).

4 Metodologia Teórica Empregada.

4.1 Introdução ao Modelo de Plefka.

O presente modelo (PLEFKA, 1973), assim como originalmente descrito por T. Plefka em 1973, no artigo intitulado “*Theory of Resolved and Unresolved Crystal Field Structure of ESR Spectra in Dilute Magnetic Alloys*”, trata da descrição das implicações do campo cristalino sobre a dinâmica da susceptibilidade transversal dos momentos localizados acoplados aos elétrons de condução em materiais metálicos. Este modelo utiliza o formalismo de projetores no espaço de Liouville, sendo que, esta projeção contempla a componente transversal da magnetização dos elétrons de condução e os operadores de transição dos níveis de energia do campo cristalino.

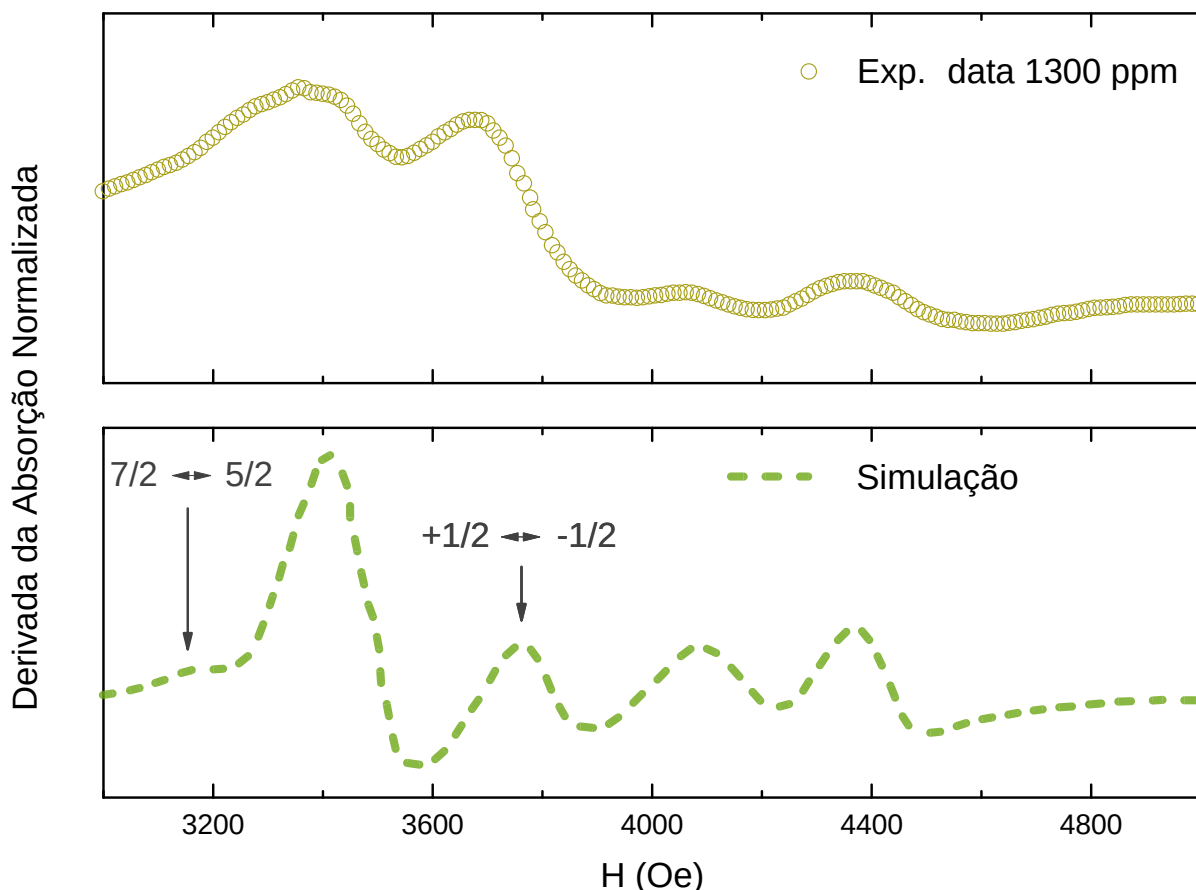
Uma vez empregada a estrutura desse formalismo de projetores, a susceptibilidade transversal pode então ser expressa em termos de uma matriz de transições, o que, por fim, permite que ela seja calculada pela teoria da perturbação de ordem mais baixa. Com apenas algumas pequenas alterações, em especial na descrição da largura de linha em função da temperatura, o modelo provido por Plefka, se propõe a resolver tanto o caso onde o regime está engarrafado (*bottleneck*), quanto também os casos não-engarrafados (*non-bottleneck*), como vistos na Seção 2.1.

Este modelo conta com a capacidade de descrever e reproduzir, com uma imensa riqueza de detalhes, tanto casos onde os espectros de absorção, por exemplo de um íon $S=7/2$, estão resolvidos, quanto aqueles não resolvidos (situações onde os dados experimentais foram obtidos para espectros de EPR não colapsados¹, parcial ou totalmente). Também não existem restrições quanto a temperatura, sendo viável a reprodução dos espectros das temperaturas elevadas em conjunção com as consideravelmente pequenas, como aquelas nas quais a estrutura fina acaba de tornar-se visível (SOUZA et al., 2020; CARLONE et al., 2022; CABRERA-BAEZ et al., 2018).

O colapso da estrutura fina ocorre quando as taxas de flutuação do momento localizado, entre os diferentes estados de campo cristalino, aumentam. Esta taxa de flutuação é proporcional à taxa de relaxação de Korringa (KORRINGA, 1950), ou seja, aumenta em função da componente térmica. Já é mais que conhecido, que o clássico modelo de Hasegawa (HASEGAWA, 1959) é capaz em descrever as propriedades de ressonância magnética eletrônica de um sistema de momentos localizados de *spins* aleatoriamente distribuídos em um metal, porém, assim como veremos, ele possui suas limitações.

¹ O conceito “colapsado” remete as informações presentes na estrutura fina completa, onde as múltiplas contribuições não se sobrepõem obscurecendo as características do espectro de EPR. Esse assunto está discutido na Seção 4.7.

Figura 35 – Comparação entre os espectros experimentais e sua respectiva simulação sem a inclusão dos efeitos de campo cristalino como descrito por Plefka. Os dados são referentes a estrutura fina do Gd^{3+} em monocristais de Pb, para uma concentração de 1300 ppm. Estão dispostos dois quadros; no superior, os círculos vazios amarelos são os dados experimentais, enquanto a linha tracejada verde, vista no quadro inferior, é a respectiva simulação.

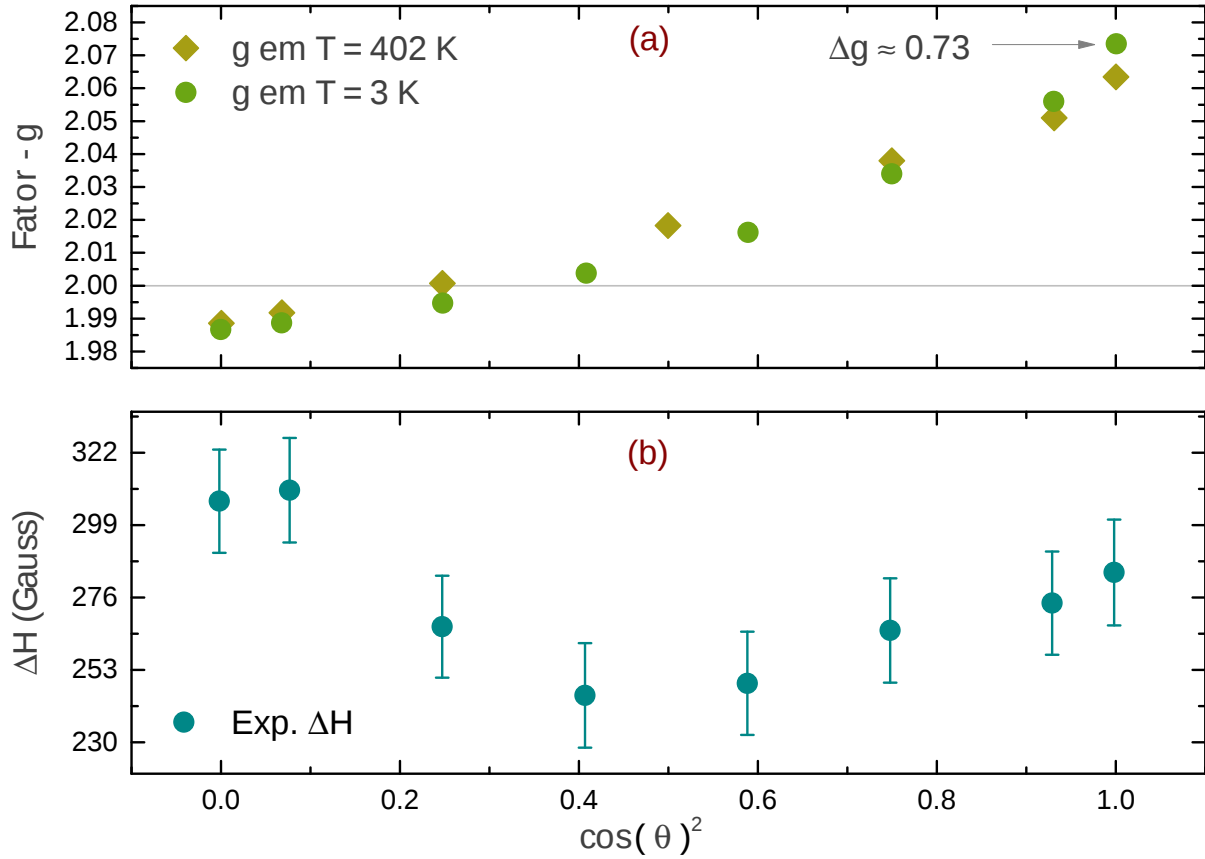


Fonte: Produção original. Os dados experimentais em conjunção com as linhas simuladas foram extraídos da Figuras 2 de (DAVIDOV et al., 1973).

O modelo de Hasegawa contempla as interações entre os momentos localizados das impurezas, elétrons de condução e a rede, via a interação de troca. Contudo, este modelo, infelizmente, não contém em sua descrição, as implicações dos efeitos do campo cristalino sobre o sistema.

Efetivamente, os efeitos do campo cristalino sobre a forma de linha de EPR também já foram constados (SALAMON, 1971; TAO et al., 1971; ELSCHNER; WEIMANN, 1971; DAVIDOV et al., 1973). Em geral, esses trabalhos tentaram descrever tanto o campo de ressonância, quanto a variação angular da largura da linha com base na estrutura fina não resolvida, contudo os valores utilizados para a descrição da constante axial do campo cristalino mostraram-se muito fora daquilo que era esperado, ou seja, a contemplação de

Figura 36 – (a) Valores de g das impurezas de Gadolínio em Sc. Os dados indicados pela cor verde foram tomados a 3.0 K, enquanto aqueles representados em amarelo a 402.0 K. Ambos os conjuntos foram obtidos para uma concentração de Gd de 500 ppm. (b) Largura de linha a 3.0 K para a liga de 500 ppm. As larguras de linha foram calculadas utilizando-se linhas Gaussianas.



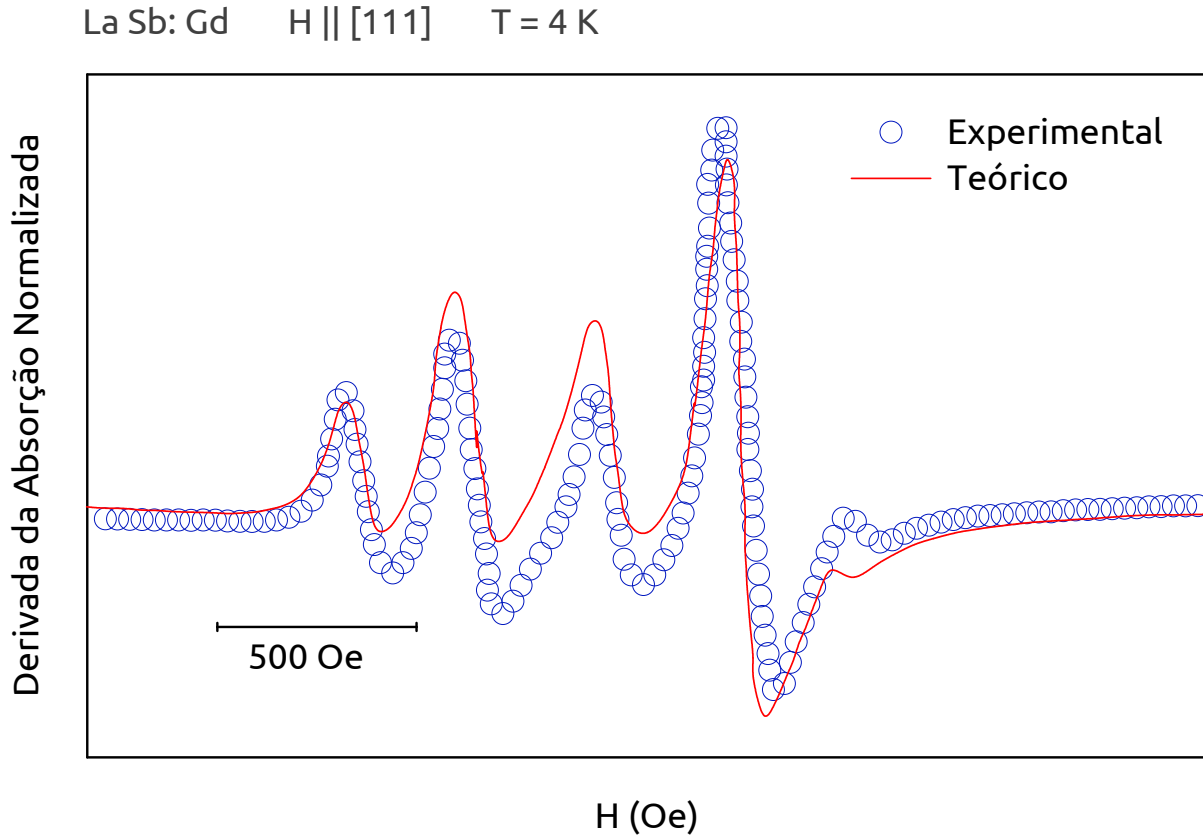
Fonte: Produção original. Os dados experimentais contidos nesta figura foram extraídos da Figura 1 de (SALAMON, 1971).

todas as características que foram obtidas e observadas experimentalmente. Veremos nas Figuras 35 e 36 algumas das implicações da ausência de uma descrição adequada do campo cristalino na simulação dos espectros de absorção e sua respectiva derivada.

Ambos os comportamentos, de colapso prematuro e atrasado, são visíveis simultaneamente na composição da estrutura fina vista na Figura 35 (DAVIDOV et al., 1973), vemos que as transições entre $-1/2$ e $-7/2$ estão presentes na simulação, mas os dados experimentais mostram que os picos associados à essas larguras com uma largura associada muito maior, enquanto para as transições entre $7/2$ e $1/2$ temos as linhas individuais quase que completamente colapsadas no espectro simulado. O comportamento observado aqui é uma clara demonstração das implicações da má descrição entre as taxas de flutuação.

A Figura 36 mostra os comportamentos inesperados apresentados pelo fator g e pela largura de linha, obtidos por Salamon em 1971 (SALAMON, 1971), que fazem parte

Figura 37 – Simulação dos espectros de absorção de $\text{LaSb}_{1-x}\text{Gd}_x$ a $T = 4$ K, com $\text{LaSb}:\text{Gd}$ em 2000 ppm. Os círculos vazios azuis são os dados experimentais, enquanto a linha vermelha é a respectiva simulação desconsiderando a interação de troca $\mathcal{H}_{ex}$ de Gd-Gd.



Fonte: Produção original. Os dados experimentais em conjunção com as linhas simuladas foram extraídos das Figuras 1 e 5 de (URBAN et al., 1975).

das motivações originais do modelo de Plefka. Fica evidenciado na Figura 36 (a), que os valores de g obtidos são significativamente maiores dos comumente encontrados, vemos também que os desvios apresentados pelo comportamento do g vs. $\cos^2\theta$, são maiores que o erro experimental.

Na Figura 36 (b), vemos que o erro na largura de linha é muito maior do que os obtidos para o g , no entanto, parece existir uma diminuição significativa na magnitude do erro nas imediações ao ângulo para o qual $g = 2$.

Tendo em vista que tanto a largura de linha quanto o deslocamento g nos metais são majoritariamente atribuídos aos elétrons de condução, o autor originalmente concluiu que o comportamento observado reflete uma anisotropia no acoplamento da impureza com os elétrons de condução, no lugar de implicações da presença do campo cristalino atuando sobre os níveis de energia Zeeman do campo local da impureza (SALAMON, 1971; KITTEL; MCEUEN; MCEUEN, 1996). Inferência essa, obviamente, contestada por

Plefka (PLEFKA, 1973).

Desse modo, vemos que nos primeiros trabalhos onde a necessidade da inclusão dos efeitos do campo cristalino foram observados, a reprodução dos dados experimentais também foi fortemente comprometida, apresentando tanto colapsos prematuros dos espectros, quanto espectros resolvidos quando seriam esperados formas colapsadas. Notoriamente, tal situação também afetou, e muito, a descrição da largura de linha e das demais características espectrográficas extraídas diretamente das linhas de absorção, assim como discutimos para o caso contido na Figura 36.

A primeira utilização do modelo vai para a modelagem do campo cristalino (URBAN et al., 1974) em monocristais de LaBi metálico, já a simulação completa de um espectro de absorção ocorre um ano depois, publicada por P. Urban e outros em 1975, no artigo intitulado “*Narrowing effects in the ESR spectra of Gd in metals: Application to LaSb:Gd*”. Neste trabalho, que também conta com a participação de Plefka, o modelo recebe sua primeira complementação, a adição da interação *spin-spin* entre os íons de Gadolínio.

A Figura 37 apresenta um dos resultados do trabalho original de Urban, onde temos apresentada a simulação dos espectros de absorção de $\text{LaSb}_{1-x}\text{Gd}_x$ a $T = 4$ K, para o caso onde as interações Gd-Gd não foram consideradas. Vemos que todas as características da estrutura fina foram reproduzidas, e muito embora exista ainda um erro associado, ele está muito mais relacionado a incapacidade da época ao qual o trabalho de Urban é contemporâneo. Se fosse empregada a utilização de métodos computacionais altamente exigentes, que permitem explorar dezenas de bilhões de possibilidades de ajustes, certamente o resultado contaria com o “ajuste fino” ao qual a Figura 37 carece (VENEGAS, 1990).

A busca pela reprodução adequada desses espectros incompreendidos, levou a formulação do modelo que apresentaremos e aplicaremos neste presente trabalho. Faremos também a adição de algumas correções e implementação visando elucidar novas peculiaridades encontradas na descrição do comportamento de alguns materiais, tais como YPb_3 e SmB_6 , em função da temperatura e concentração dos momentos localizados.

4.2 Nota Autoral I.

O presente trabalho jamais seria possível se não pelo extraordinário trabalho de outros que o sustenta. Notoriamente, a origem de tudo parte do modelo de Plefka ([PLEFKA, 1973](#)), contudo as posteriores implementações ([URBAN et al., 1975](#)), assim como a elaboração metodológica, que viabilizam a realização de nossos objetivos, partem das publicações e dos desenvolvimentos de P. A. Venegas ([CABRERA-BAEZ et al., 2018](#); [CARLONE et al., 2022](#); [DUQUE et al., 2007](#); [GARCIA et al., 2011](#); [SOUZA et al., 2020](#); [VENEGAS; BARBERIS, 1992](#); [VENEGAS; NETTO, 1998](#); [VENEGAS et al., 2016](#); [U.; BARBERIS, 1986](#); [VENEGAS, 1990](#)).

Desse modo, o desenvolvimento do modelo que será apresentado, dadas algumas ressalvas singulares, pode ser encontrado de maneira similar nos trabalhos acima citados. Em especial, seguiremos os passos como apresentados em ([VENEGAS, 1990](#); [PLEFKA, 1973](#)).

Portanto, em ordem de simplificar as citações e menções doravante, assim como tornar a leitura deste trabalho mais fluída em conjunção com a manutenção da atribuição devida de direitos autorais, as citações a pouco referidas devem ser tomadas como implícitas ao longo das resoluções aqui contidas (Seção 4).

Carlone M. S.

4.3 Estreitamento da Estrutura Fina.

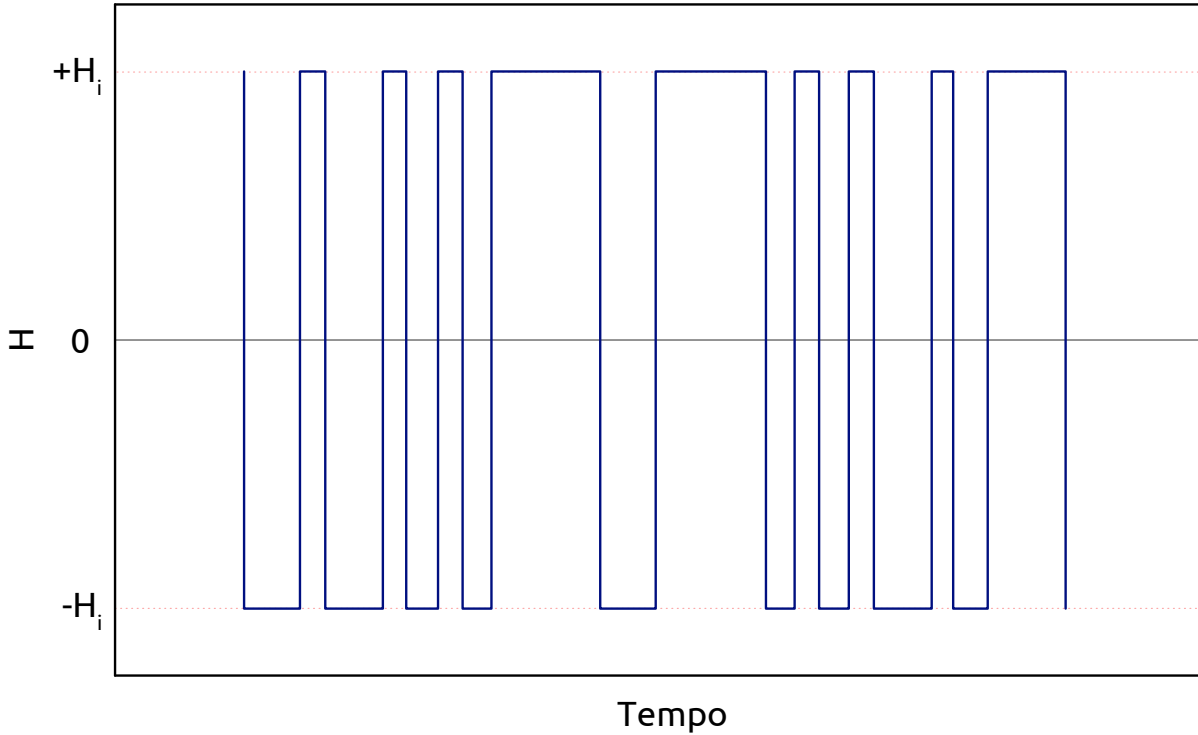
De modo contextual, já exploramos, ao longo das seções anteriores, o conceito de estreitamento da estrutura fina associado às linhas de ressonância das transições entre os níveis de campo cristalino que possuem $\Delta M \pm 1$. Como sabemos, vários mecanismos causam o estreitamento da largura de linha, sendo provavelmente o mais conhecido, a relaxação de Korringa (KORRINGA, 1950) e sua dependência com a temperatura (T). Efetivamente, o que provoca o estreitamento da largura de linha é a taxa de flutuação entre as diversas frequências de ressonância devido à flutuação no campo local do íon magnético. Os principais mecanismos que podem causar o estreitamento em metais, que também já previamente elencamos, são aqueles provenientes da interação de troca dos momentos localizados com os elétrons de condução (Korringa), com íons de valência intermediária (VF) e interação com outras impurezas magnéticas presentes na matriz cristalina.

Como vimos anteriormente (Seção 3), YPb_3 sofre estreitamento devido às contribuições da interação de troca descrita pelo mecanismo de Korringa em conjunção com os efeitos do aumento da concentração de Gd^{3+} em sua estrutura. Já no caso do SmB_6 teremos em adição à contribuição do mecanismo de Korringa os efeitos da valência intermediária, além disso, teremos ainda outro mecanismo não-usual, baseado no alargamento inomogêneo causado pela presença de uma distribuição do elemento CEF de quarta ordem b_4 , que exploraremos em detalhes mais adiante.

Já é bem conhecido que as proposições iniciais do mecanismo de estreitamento, devido às flutuações no campo local no sítio da impureza magnética dependentes da temperatura, estão apresentadas no modelo de Anderson (ANDERSON, 1954), chamado de modelo de modulação de frequência aleatório (*random frequency-modulation model*), que se propõe a prover uma representação quantitativa para o estreitamento. No entanto, uma explicação mais detalhada, envolvendo a física de primeiros princípios que atua sobre este mecanismo de estreitamento, foi elaborada mais adiante por C. J. Gorter e J. H. Van Vleck (GORTER; VLECK, 1947), em seu icônico artigo intitulado “*The Role of Exchange Interaction in Paramagnetic Absorption*”, em seu trabalho é descrito como a interação de troca entre os *spins* provoca mudanças na orientação dos momentos magnéticos localizados, conseqüentemente, afetando o campo local de um *spin* qualquer.

O estreitamento da largura de linha tem como base a correlação, indissociável, entre a taxa de flutuação instantânea do campo local e seu respectivo valor médio. Como os momentos de *spin* flutuam rapidamente em função do tempo, o campo local presenciado por determinado *spin* também flutuará rapidamente. Quanto mais rápidas forem as flutuações do campo local dos momentos de *spin*, maior será a “dificuldade” que um dado *spin* tem para “observar” os campos locais individualmente. Desse modo, o campo no qual um dado *spin* está submetido é, na verdade, uma média dos campos locais. Sendo assim, caso às flutuações instantâneas dos campos locais sejam muito rápidas em comparação com o

Figura 38 – Flutuação aleatória do campo local entre os valores de campo $+H_i$ e $-H_i$ em um tempo médio τ_c .



Fonte: Produção original baseada na Figura 3.1 (a) de (VENEGAS, 1990).

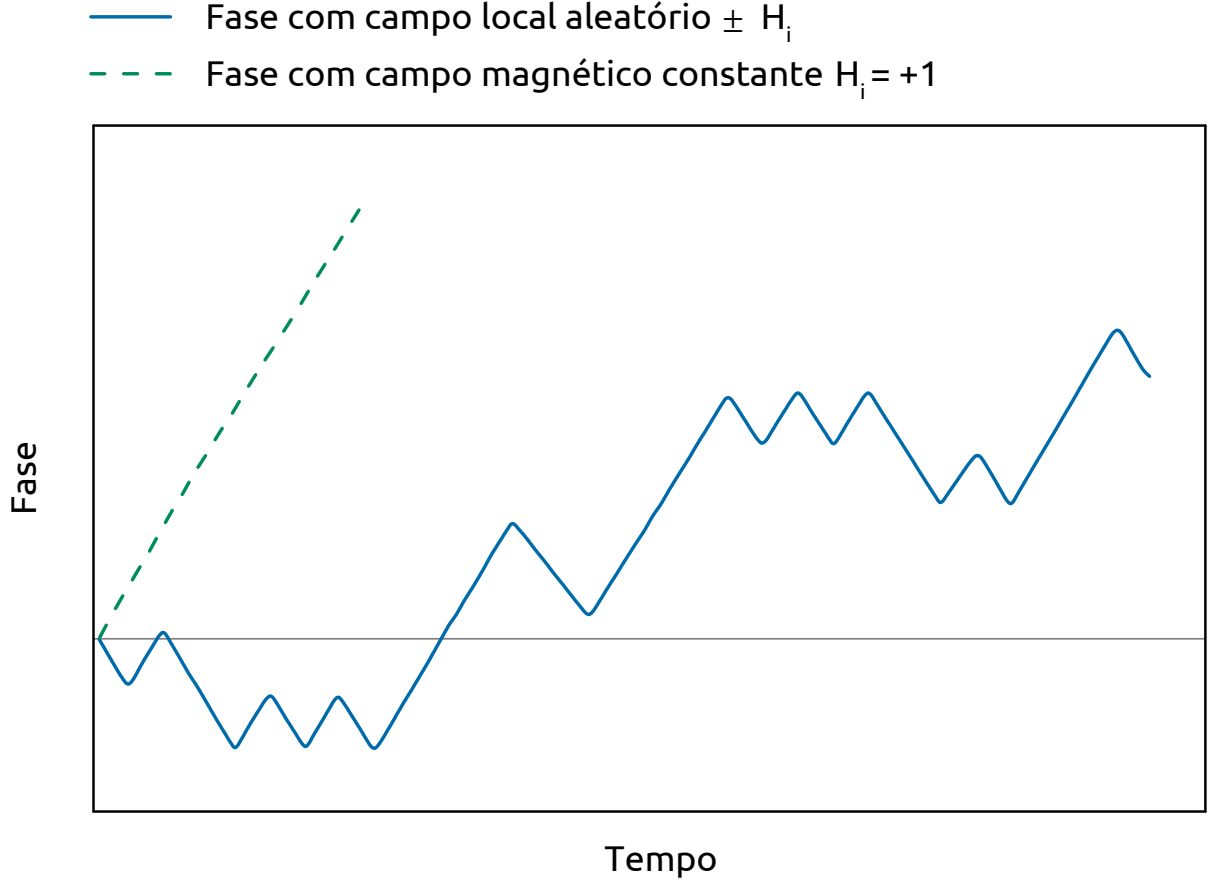
valor médio do campo local, observaremos um efeito de estreitamento.

Na Figura 38, vemos um campo local flutuando aleatoriamente entre dois níveis ($+H_i$ e $-H_i$) para um tempo médio transcorrido τ_c . Sabemos que o tempo de relaxação T_2 pode ser tomado como o tempo no qual a componente transversal da relaxação do momento de *spin*, que precessa em um campo magnético H_0 , torna-se defasado em um radiano devido à influência do campo local (H_i).

Sabemos também que, por intermédio do campo oscilante, todos os momentos magnéticos são alinhados na direção $-Z'$ do eixo de coordenadas rotantes, como visto na Figura 8. Logo, a perturbação H_i é provocada pelas interações entre esse momento magnético alinhado ao eixo e os momentos magnéticos vizinhos. Desse modo, devido as rápidas flutuações que os *spins* sofrem mediante a interação de troca mútua (*spin-flip*), o campo local efetivo de um *spin* também flutuará rapidamente no tempo.

Para o caso apresentado na Figura 38, onde temos o campo flutuando aleatoriamente entre $+H_i$ e $-H_i$ em um tempo t_c , podemos escrever a fase de precessão em relação ao ângulo da fase de uma precessão estacionária na rede rígida (quando o *spin* não está

Figura 39 – Fase de um *spin* submetido à flutuação aleatória do campo local entre os campos $+H_i$ e $-H_i$ em um tempo médio τ_c (linha sólida azul). Também está apresentado o comportamento da fase de um *spin* em um campo local constante (linha tracejada verde).



Fonte: Produção original baseada na Figura 3.1 (b) de (VENEGAS, 1990).

flutuando):

$$\delta\varphi = \pm\Delta\omega_0 = \pm(\gamma H_i)\tau_c. \quad (4.1)$$

Ambas as representações da fase, para o caso comparativo da descrição da flutuação em um campo constante *vs* um campo aleatório (entre $+H_i$ e $-H_i$), como descrita na Equação 4.1, estão apresentadas na Figura 39.

Dado n intervalos de tempo τ_c , para o campo H_0 , o ângulo de defasagem quadrático médio pode ser escrito como:

$$\langle\varphi^2\rangle = n \gamma^2 H_i^2 \tau_c^2. \quad (4.2)$$

Com isso, o tempo T_2 , pode ser definido com base no número médio de etapas (n) requeridas para que uma defasagem de um radiano seja obtida. Logo, para $\langle\varphi\rangle = 1$,

podemos equacionar:

$$\begin{aligned} n &= \frac{1}{\gamma^2 H_i^2 \tau_c^2}, \\ T_2 &= n\tau_0 = \frac{1}{\gamma^2} H_i^2 \tau_c^2. \end{aligned} \quad (4.3)$$

Sabendo que a largura de linha ($\Delta\omega$) é dada por $1/T_2$, obtemos:

$$\Delta\omega = (\gamma H_i)^2 \tau_c. \quad (4.4)$$

Equacionado $\Delta\omega$ para o caso comparativo da descrição da flutuação em um campo constante $\Delta\omega_0$ vs um campo aleatório $\Delta\omega_{tc}$ (entre $+H_i$ e $-H_i$), podemos expressar o problema na seguinte taxa:

$$\begin{aligned} \Delta\omega &= \frac{\Delta\omega_0^2}{\Delta\omega_{tc}}, \\ \Delta\omega &= \Delta\omega_0 \left[\frac{\Delta\omega_0}{\Delta\omega_{tc}} \right]. \end{aligned} \quad (4.5)$$

A Equação 4.5 infere que a largura de linha resultante ($\Delta\omega$) é inversamente proporcional a largura associada a $\Delta\omega_{tc}$, com isso, quanto maior for a frequência de flutuação de $\Delta\omega_{tc}$, menor será a largura de linha associada a ela.

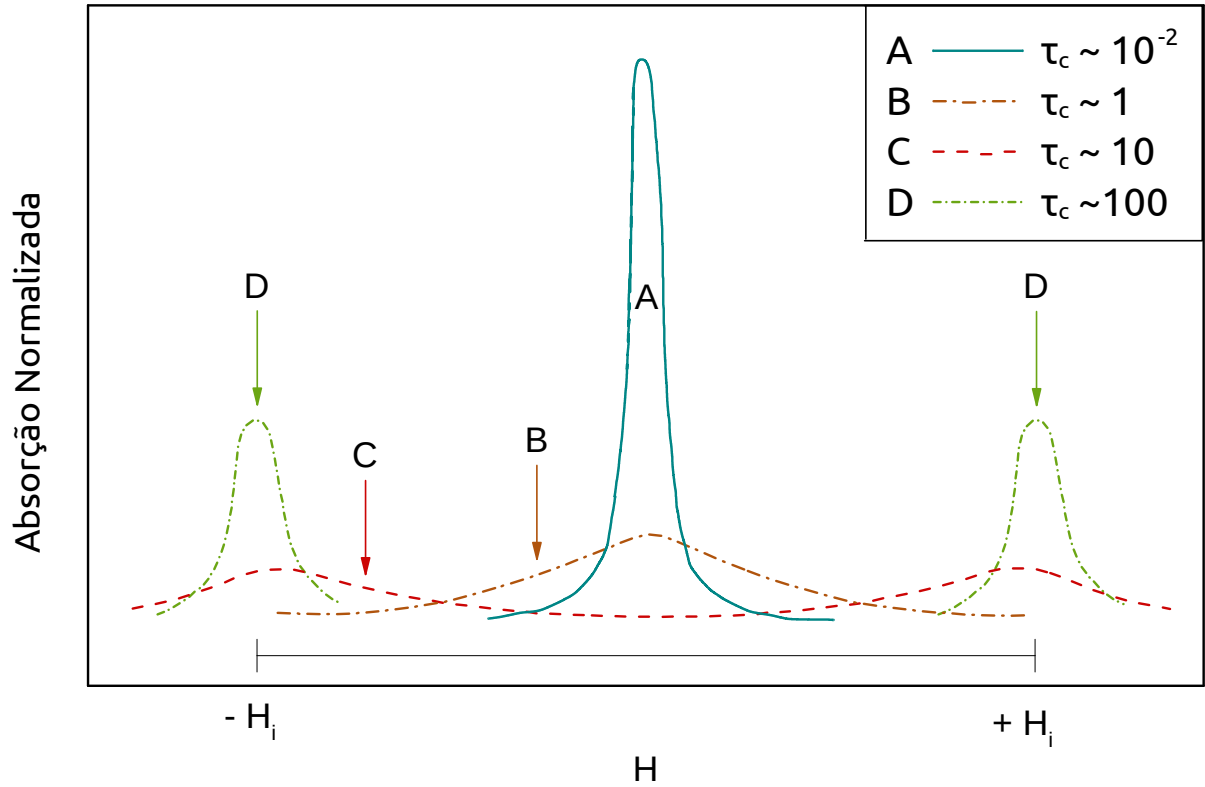
Desse modo, vemos que em um sistema rotante de coordenadas cartesianas com frequência ω , tal que X, Y e Z são dados como X', Y' e Z' (como visto na Figura 8), o único campo “presenciado” por cada *spin* é o campo local composto por valores distintos provenientes dos diferentes *spins* do sistema. Esse fato faz com que a flutuação dos *spins* seja muito rápida quando comparada à frequência de Larmor instantânea “presenciada” no campo local instantâneo dos *spins* e não no de ω_0 .

Podemos agora observar como o espectro de ressonância se comporta para dois campos locais ($+H_i$ e $-H_i$) mediante a variação da taxa $\Delta\omega_0/\Delta\omega_{tc}$. Essa situação estão representadas nas etapas A, B, C e D da Figura 40. Em outras palavras, está esquematizado o caso análogo ao esperado para um sistema de *spin* 1/2.

Inicialmente a frequência de flutuação entre os campos locais é suficientemente pequena para que os *spins* “presenciem” os campos locais $+H_i$ e $-H_i$ efetivamente, com isso, temos duas linhas de ressonância, como representado na linha A da Figura 40. Contudo, à medida que a frequência de flutuação aumenta, a vida média de cada estado diminui, culminando no alargamento das linhas (situação esquematizada na linha B), o que continua ocorrendo enquanto a frequência de flutuação for menor que γH_i .

Se continuarmos aumentando a taxa de flutuação, eventualmente a frequência de flutuação se assemelhará a γH_i , por implicação disto, o campo que será “presenciado”

Figura 40 – Estão representadas quatro situações distintas (A, B, C e D) envolvendo a taxa $\Delta\omega_0/\Delta\omega_{\tau_c}$, para um sistema onde o campo local flutua entre os campos $+H_i$ e $-H_i$.



Fonte: Produção original baseada na Figura 3.2 de (VENEGAS, 1990).

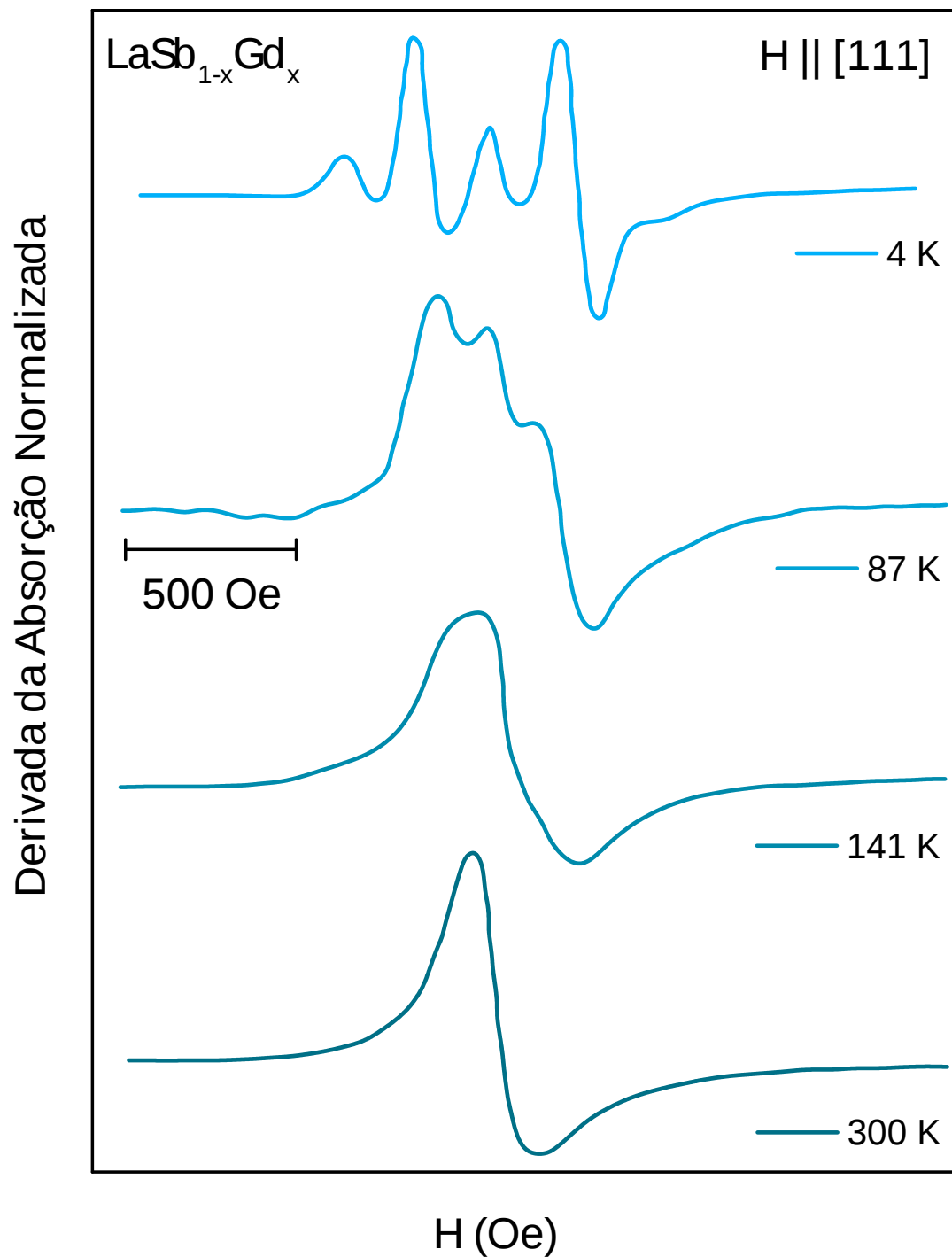
pelos *spins*, corresponderá então, à média dos campos locais dos demais *spins*, o que conseqüentemente, provoca o estreitamento do espectro, como é mostrado nas linhas C e D da Figura 40.

Como sabemos, por implicação da interação entre os momentos localizados e os elétrons de condução, ocorre uma flutuação na magnetização dos momentos localizados, de modo que a magnetização flutua de uma linha individual que compõem a estrutura fina para outra (BARBERIS et al., 1979), no caso do exemplo visto na Figura 40, entre as linhas $-1/2$ e $+1/2$.

Uma vez que a taxa de flutuação aumenta conforme a temperatura é acrescida, as linhas da estrutura fina que estavam bem resolvidas mediante as baixas temperaturas que estavam submetidas, sofrem estreitamento. Com isso, o espectro eventualmente colapsará em uma única linha. Esta linha singular, será seguramente, mais estreita do que o desdobramento total devido ao campo cristalino.

Sintetizando, os eventos há pouco apresentados constituem o motivo pelo qual a estrutura fina sofre colapso em função do aumento da temperatura. Vemos na Figura 41

Figura 41 – Evolução do espectro de LaSb dopado de Gadolínio sofrendo estreitamento e colapso da estrutura fina em função da evolução da temperatura, indo de 4 K até 300 K



Fonte: Reprodução da Figura 22 de (BARNES, 1980).

como a evolução da temperatura na faixa de 4 K a 300 K estreita e colapsa os espectros experimentais de LaSb dopados de Gd^{3+} (BARNES, 1980). Temos em 4 K a estrutura fina resolvida e as linhas individuais perceptíveis, enquanto para o caso de 300 K, apenas

uma linha pode ser observada.

Contudo, assim como já advertimos, devemos manter em mente que mais mecanismos de estreitamento atuarão sobre linhas obtidas por EPR nos materiais com os quais trabalharemos aqui.

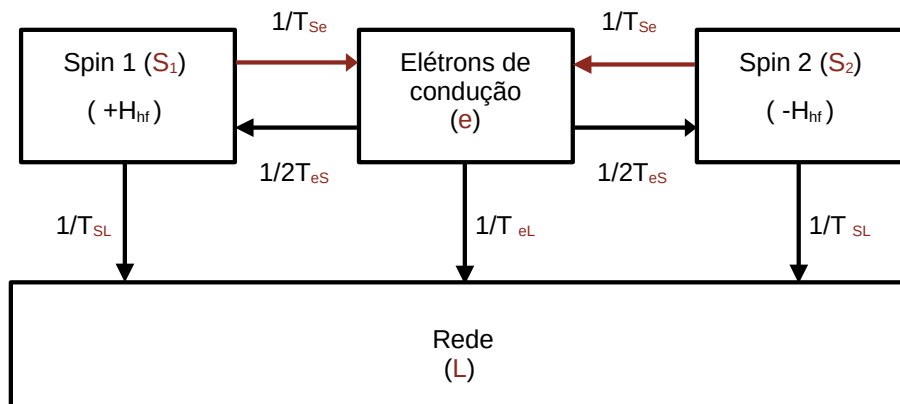
4.4 Hamiltoniano do Sistema.

Agora que vimos como ocorre o estreitamento da linha de absorção (Seção 4.3), podemos rever o modelo simplificado apresentado na Figura 9 para a relaxação de energia, pois, somente desse modo, poderemos escrever adequadamente o hamiltoniano do sistema considerando as implicações do campo cristalino.

A primeira problemática que abordamos aqui é a própria natureza magnética da nossa sonda. O Gadolínio (Gd^{+3}), para o caso não-acoplado, onde H_0 é suficientemente forte para que J seja igual a S , apresenta um momento de *spin* $S = 7/2$. Lembrando que as transições elegíveis ocorrem quando $\Delta M = 1$, teremos 8 níveis acessíveis onde ocorrerão as transições, sendo elas: $\pm 7/2 \leftrightarrow \pm 5/2$, $\pm 5/2 \leftrightarrow \pm 3/2$, $\pm 3/2 \leftrightarrow \pm 1/2$, $-1/2 \leftrightarrow +1/2$. Logo, para o caso específico da simetria cúbica simples ($Pm\bar{3}m$), haverá sete linhas de absorção compondo a estrutura fina de nossos espectros. O que, de imediato, não permite que o modelo de Anderson seja empregado neste problema, uma vez que ele é teorizado apenas para transições que ocorrem entre $-1/2 \leftrightarrow +1/2$ (ANDERSON, 1954).

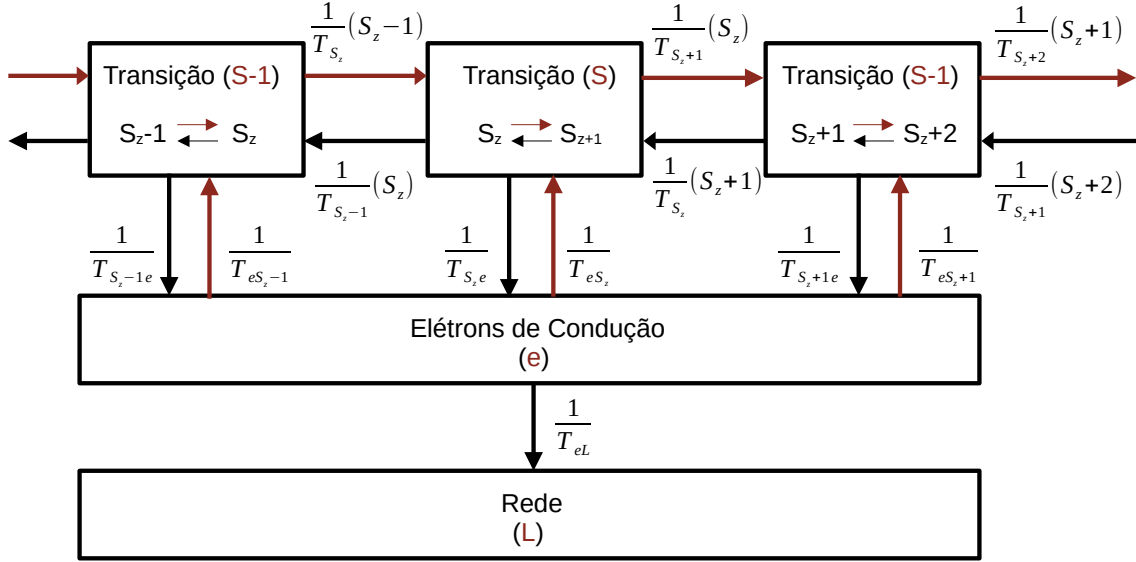
O modelo de Hasegawa (HASEGAWA, 1959; BARBERIS et al., 1979), em tese, poderia ser aplicado aqui, mas como já vimos anteriormente (Seção 4.1), isto culminaria na exclusão dos efeitos do campo cristalino sobre os níveis de energia, o que, consequentemente, impediria a correta descrição dos espectros de absorção e suas respectivas derivadas (como visto na Figura 35).

Figura 42 – Esquematização simplificada da Relaxação dos momentos localizados (S_i) para os elétrons de condução (e) e para a rede (L), especificamente quando a estrutura hiperfina é exibida, em um sistema de *spin* $S = 1/2$



Fonte: Reprodução da Figura 55 de (BARNES, 1980).

Figura 43 – Esquema simplificado da Relaxação dos momentos localizados (S_i) para os elétrons de condução (e) e para a rede (L), especificamente quando a estrutura fina é exibida, em um sistema de N spins interagentes.



Fonte: Reprodução da Figura 56 de (BARNES, 1980).

A Figura 42 apresenta como se comportaria o sistema caso a temperatura seja tão baixa que a estrutura aparente é a hiperfina. Nesse caso simplificado, para dois níveis distintos, os momentos localizados (S_i) relaxam para os elétrons de condução (e), mas não uns para os outros via interação *spin-flip*. Como os elétrons de condução tem uma probabilidade igual de relaxarem para ambos os níveis (S_1 e S_2), a taxa de relaxação efetiva de $e \rightarrow S_i$ é metade da taxa de relaxação de $S_i \rightarrow e$ (BARNES, 1980).

Já para nosso caso de interesse, a descrição da estrutura fina, as relações de relaxação que envolvem a dispersão da energia são um pouco mais complexas. Temos uma esquematização simplificada desse sistema apresentada na Figura 43. O principal destaque, quando comparamos ambas as Figuras 42 e 43, vai para a interação mútua presente entre os spins, onde ocorre a dispersão de energia via interação *spin-flip* mútua.

Outro importante ponto a ser destacado na Figura 43, é a relação entre os níveis adjacentes. Vemos que um momento local no estado $|S_z\rangle$ pode relaxar apenas, via interação *spin-flip* mútua, entre os elétrons de condução e os níveis imediatamente vizinhos ($|S_z - 1\rangle$ ou $|S_z + 1\rangle$). Como a interação de troca é de natureza conservativa, deve, obrigatoriamente, haver uma dispersão associada a cada uma das transições dos momentos localizados para

os elétrons de condução (BARNES, 1980).

Podemos, finalmente, incorporar todos os mecanismos que implicam no comportamento geral da forma e largura de linha no hamiltoniano do sistema, assim como proposto por Plefka (PLEFKA, 1973). Logo, o hamiltoniano ($\mathcal{H}$) que descreve um sistema contendo uma determinada concentração C de impurezas imersas em uma matriz metálica, pode ser escrito como:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_S + \mathcal{H}_f + \mathcal{H}_L + \mathcal{H}_{SL} + \mathcal{H}_{Sf}. \quad (4.6)$$

Os termos da Equação 4.6 ($\mathcal{H}_S$, $\mathcal{H}_f$, $\mathcal{H}_L$, $\mathcal{H}_{SL}$, $\mathcal{H}_{Sf}$) representam respectivamente as contribuições dos N elétrons de condução (S), a parte iônica dos momentos localizados (f), a rede (L), a interação dos momentos localizados com a rede ($S \rightarrow L$), e, por fim, a interação entre os momentos localizados e sua respectiva parte iônica.

Podemos começar a equacionar a contribuição da energia Zeeman, gerada pela aplicação do campo H_0 na direção $\hat{z}$ sobre os elétrons de condução, como:

$$\omega_0 = \frac{g\mu_B}{\hbar} H_0. \quad (4.7)$$

Com isso, podemos agora definir $\mathcal{H}_S$, onde o termo s^z representa a matriz de *spin* dos elétrons de condução. Na sequência, ϵ_k é a energia cinética dos elétrons livres, e os termos $a_{k\sigma}^\dagger$ e $a_{k\sigma}$ são os operadores de criação e destruição de um elétron de momento k e *spin* s (VENEGAS, 1990).

$$\mathcal{H}_S = -\omega_0 s^z + \sum_{k\sigma} \epsilon_k a_{k\sigma}^\dagger a_{k\sigma}. \quad (4.8)$$

Passamos agora para o termo $\mathcal{H}_f$. Assim como $\mathcal{H}_S$, o primeiro termo de $\mathcal{H}_f$ também é referente a energia Zeeman, contudo, o termo S^z , é nesse caso, a matriz de *spin* dos momentos localizados. Lembrando que já definimos $\mathcal{H}_{cc}$ como a matriz que descreve os efeitos do campo cristalino (como visto na Seção 2.3), podemos $\mathcal{H}_f$ escrever:

$$\mathcal{H}_f = -\omega_0 S^z + \mathcal{H}_{cc}. \quad (4.9)$$

No caso onde o termo Zeeman comuta com hamiltoniano de campo cristalino, o termo $\mathcal{H}_f$ pode ser reescrito como:

$$\mathcal{H}_f = \sum_M \epsilon_M \sum_n |M_n\rangle \langle M_n| \quad (4.10)$$

Nesse caso, temos uma aproximação para quando os elementos não diagonais da matriz $\mathcal{H}_{cc}$ são significativamente pequenos em comparação aos diagonais. $\mathcal{H}_f$ é diagonal na base $|M_n\rangle$ e $|M_n\rangle$ são os autovalores de S_n^z .

Por fim, definiremos ainda a interação de troca $\mathcal{H}_{Sf}$, onde o termo $\theta_{\sigma\sigma'}^i$, tal que $i = [+,-]$, corresponde às matrizes de Pauli (no caso $S = 1/2$) e S_n é o spin da impureza no sítio r_n da matriz cristalina.

$$\begin{aligned}
 \mathcal{H}_{Sf} &= -\frac{J_{ef}}{N} \sum_n \sum_{kk' \sigma\sigma'} e^{i(k-k')Rn} S_n \theta_{\sigma\sigma'}^i a_{k\sigma}^\dagger a_{k\sigma}, \\
 s^i &= \frac{1}{2} \sum_{kk' \sigma\sigma'} a_{k\sigma}^\dagger a_{k\sigma}, \\
 S^i &= \sum_n S_i^n.
 \end{aligned} \tag{4.11}$$

4.5 Tratamento da Absorção de Energia.

Como sabemos, em matrizes metálicas o efeito de *skin depth* é limitado, visto que existe um comprimento de penetração máximo que pode ser efetivamente atingido, já exploramos as possíveis implicações dos efeitos provenientes da magnitude desse comprimento em relação às dimensões da amostra (como visto na Seção 3). Por consequência dessa “finitude”, dessa atenuação do campo, a impedância (Z) nesse tipo de situação é complexa. Esse fato é absolutamente relevante, dado que a forma da linha de absorção advém da parte real da impedância (DYSON, 1955; KITTEL; MCEUEN; MCEUEN, 1996).

Dado que, c é a velocidade da luz, σ é a condutividade e a susceptibilidade magnética transversal χ é igual a $\chi' + i\chi''$; podemos escrever a absorção como:

$$\begin{aligned} P &= \text{Re}[Z], \\ &= \left[\frac{2\pi\omega}{c^2\sigma} \right] (1 + 2\pi [\chi' + \chi'']) . \end{aligned} \quad (4.12)$$

Lembrando que, diferentemente do caso de isolantes, onde as linhas de absorção são simétricas, ou Lorentzianas, no caso de metais, assim como estamos descrevendo na Equação 4.12, a forma de linha obtida é assimétrica ou Dysoniana (FEHER; KIP, 1955; DYSON, 1955).

Agora que temos uma expressão para absorção (Equação 4.12), o que nos resta é resolvê-la. Contudo, essa tarefa se mostraria extremamente complexa se não fosse empregada uma transformada adequada. Basicamente, é preciso encontrar algum modo de expressar a susceptibilidade magnética transversal em função de uma matriz de transições, portanto, levaremos o problema para um espaço de transições (PLEFKA, 1973).

Para isso, utiliza-se o formalismo do método dos projetores do Mori, que permitem realizar uma projeção no espaço de Liouville (MORI, 1965). Esses projetores são elaborados com base na componente transversal da magnetização dos elétrons de condução, assim como nos operadores de transição entre os níveis de energia obtidos de $\mathcal{H}_{cc}$. Em seu trabalho, Mori obtém um conjunto de expansões das transformadas de Laplace para funções de correlação temporal. Segundo o autor, isto viabiliza que a susceptibilidade seja expressa de forma generalizada, assim como os coeficientes de transporte em função das funções de correlação estáticas de um conjunto de grandezas.

A fórmula de Kubo (KUBO, 1957; VENEGAS, 1990), nos permite calcular a resposta linear da magnetização na presença de um campo rotante dado por $H_i e^{i\omega t}$. Com

base no operador de Liouville L e na susceptibilidade estática β , podemos escrever:

$$\begin{aligned}\beta &= \frac{1}{k_B T}, \\ \chi(0) &= g^2 \beta \langle S^\dagger + s^\dagger | S^\dagger + s^\dagger \rangle, \\ \chi(\omega) &= \chi(0) - g^2 \beta \omega \left\langle S^\dagger + s^\dagger \left| \frac{1}{L + \omega - in} S^\dagger + s^\dagger \right\rangle_{n \rightarrow 0}.\end{aligned}\quad (4.13)$$

Na Equação 4.13 os termos $g \langle S^\dagger + s^\dagger \rangle$ são relacionados com a componente transversal da magnetização total.

Passamos agora a empregar as projeções para o espaço de Liouville, para isso, utilizaremos a metodologia proposta por Mori (MORI, 1965) para a devida separação do sistema em partes que possuem diferentes escalas de tempo de relaxação. Com isso, precisamos definir os projetores mais importantes e suas funções. Desse modo, começamos equacionado a projeção de um vetor qualquer B em A por intermédio de um operador P , onde (B, A) (A, A) é a projeção da componente de B em A :

$$PB = (B, A) (A, A)^{-1} A. \quad (4.14)$$

Também podemos realizar uma projeção no subespaço do espaço de Liouville, ortogonal do vetor B em relação ao vetor A (PA e QA), por intermédio do operador Q ($Q = 1 - P$), tal que $(QA, A) = 0$.

$$\begin{aligned}QB &= B - (B, A) (A, A)^{-1} A, \\ A &= PA + (1 - P) A = PA + QA.\end{aligned}\quad (4.15)$$

O formalismo presente nas relações da Equação 4.15 permite que o sistema seja separado com base no comportamento das variáveis dependentes do tempo. Desse modo, é possível realizar uma projeção no subespaço de Liouville que contém as variáveis rápidas e outra no subespaço complementar que contém as variáveis lentas.

Como já discutimos, nosso sistema possui diferentes componentes mutuamente interagentes (como visto nas Figuras 9 e 43), e essas componentes também possuem diferentes taxas de relaxação, desse modo, se empregarmos o método dos projetores de Mori, podemos destacar as taxas, que estão originalmente aglutinadas, entre as interações dos elétrons de condução (e), momentos localizados (S) e da rede (L). Efetivamente, dois grupos são segregados com base em suas taxas de relaxação significativamente distintas, o primeiro deles é composto apenas pela rede, enquanto o segundo é associado aos elétrons de condução e os momentos localizados.

Podemos agora equacionar as variáveis relacionadas aos elétrons de condução e aos momentos localizados com base na componente transversal da magnetização ($S^\dagger$) em conjunção com o operador de transição entre os níveis do campo cristalino (M_{cc}), que

é responsável pelas transições entre M e $M + 1$. Tal que $C_M = S(S + 1) - M(M + 1)$ ($M = -S, \dots, S + 1$), temos:

$$\begin{aligned} S^\dagger &= \sum_{MM'} \sum_n |M_n\rangle \langle M_n| S^\dagger |M'_n\rangle \langle M'_n|, \\ S^\dagger &= \sum_M C_M \sum_n |M + 1_n\rangle \langle M_n|, \\ S^\dagger &= \sum_M M_{cc}. \end{aligned} \quad (4.16)$$

Utilizando a devida notação vetorial, reescrevemos as relações da Equação 4.16 e definiremos $|\alpha\rangle$ como:

$$\begin{cases} |s\rangle &= |s^\dagger\rangle, \\ |M_{cc}\rangle &= \sqrt{C_M} | \sum_n |M + 1_n\rangle \langle M_n|. \end{cases} \quad (4.17)$$

Sabendo que geralmente os experimentos de EPR são realizados em concentrações onde a susceptibilidade magnética estática dos elétrons de condução é aferida como muito menor que a susceptibilidade relacionada aos momentos localizados, em conjunção ao fato de que a largura de linha dos elétrons de condução é significativamente maior que a largura de linha associada aos momentos localizados, podemos supor que a contribuição dos elétrons de condução à susceptibilidade magnética é quase insignificante, se não pouco expressiva.

Podemos agora reescrever a susceptibilidade magnética transversal, para o caso onde a contribuição dos elétrons de condução para constituição do espectro de ressonância é desprezível, utilizando os projetores que descrevemos, e formular a forma geral da matriz de transições ($\Omega_{MM'}$). Desse modo, temos:

$$\chi(\omega) = \chi(0) - g^2 \beta \omega \sum_{MM'M''} e_M P_{MM} \Omega_{M'M''}^{-1}(\omega) e_{M''}, \quad (4.18)$$

$$\Omega_{M'M''}(\omega) = \omega \delta_{MM'} + \sum_M P_{MM'}^{-1} [L_{M''M'} + iM_{M''M'}(\omega)]. \quad (4.19)$$

Sabendo que $\Omega_{M'M''}^{-1}$ é a inversa da matriz de transição $\Omega_{M'M''}$, podemos, por fim, expressar o problema em uma elegante relação de autovalores e autovetores:

$$\sum_{M'} \Omega_{MM'}^{-1} \Omega_{M'M''} = \delta_{MM''}. \quad (4.20)$$

Veremos na Seção seguinte (Seção 4.6), em mais detalhes, como a matriz de transição é calculada, assim como ela pode ser alterada para incorporar efeitos adicionais, como aqueles provenientes da atuação da valência intermediária, das implicações da interação de troca entre os íons de Gd^{3+} e da perturbação no campo local da impureza dada na forma de uma distribuição do parâmetro de quarta ordem de campo cristalino (b_4).

4.6 A Matriz de Transição e Seus Adendos.

Dando prosseguimento à abordagem provida por Plefka (PLEFKA, 1973), podemos calcular a susceptibilidade magnética por intermédio da matriz de transição $\Omega_{MM'}$, para isso precisamos expressar a matriz de transição (Equação 4.20) utilizando a teoria de perturbações, supondo que o hamiltoniano pode ser separado da seguinte forma:

$$\begin{cases} H_0 + H_1, \\ \mathcal{H}_i + \mathcal{H}_{cc} + \mathcal{H}_{Se} + \mathcal{H}_{SL}. \end{cases} \quad (4.21)$$

Tomando $\mathcal{H}_i$ como a perturbação, H como o campo magnético externo modulável, H_0 como o campo central constante e H_M como os campos de ressonância associados às linhas da estrutura fina das sete transições e oito níveis dos íons de Gd^{3+} , temos todos os componentes para reescrever a Equação 4.20 de modo mais usual. Para isso, enunciamos H_0 e H_M como:

$$\begin{aligned} H_0 &= \frac{\hbar\omega_0}{g\mu_B}, \\ H_M &= \frac{\hbar\omega_M}{g\mu_B}. \end{aligned} \quad (4.22)$$

Logo, para o caso onde não existe correlação entre a concentração e a taxa de relaxação térmica de Korringa (sendo b_K o parâmetro de Korringa (KORRINGA, 1950)), na qual temos um sistema característico não-engarrafado, submetido a uma dada largura residual ΔH_{res} , onde os experimentos são realizados em faixas de temperatura (T), tal que $k_B T \gg \hbar\omega_o$, podemos reescrever $\Omega_{MM'}$ da seguinte forma:

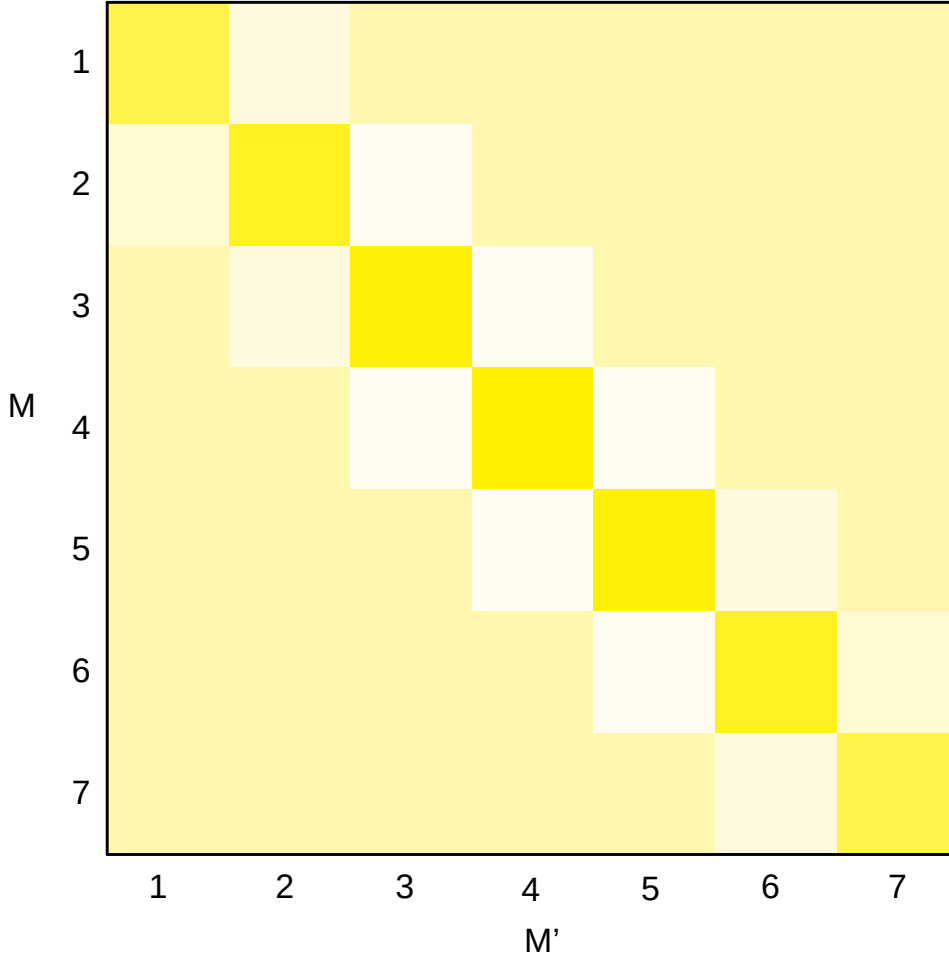
$$\begin{aligned} \Omega_{MM'} &= (H_0 - H - H_M) \delta_{MM'} - i\Delta H_{res} \delta_{MM'} + \\ &\quad \frac{-i}{2} b_K T C_{M'} [2\omega_{MM'} - \delta_{M,M'+1}] - \delta_{M,M'-1}. \end{aligned} \quad (4.23)$$

A matriz resultante da Equação 4.23 contém os elementos separados em diagonais com base nas frequências de ressonância de cada transição, o que ocorre, assim como vimos na Seção 4.5, por implicação da separação do sistema em diferentes projeções nos subespaços de Liouville.

Vemos uma representação da matriz de transição na Figura 44, para um valor de campo (H) qualquer. Estão apresentadas as três diagonais da matriz de transição para o caso específico do Gadolínio ($S = 7/2$). É digno de nota, relembrar que os elementos que constituem essa estrutura são complexos, onde os participantes da diagonal principal compreendem valores no formato $a + ib$, enquanto nas diagonais secundárias, apenas os termos ib estão presentes.

As transições presentes na diagonal principal ($\delta_{MM'}$), são diretamente relacionadas às transições da estrutura fina entre os níveis $\Delta M = \pm 1$. A componente real dos números é

Figura 44 – Esquematização da matriz de transição ($\Omega_{MM'}$) em escalas de amarelo. Estão evidentes as três diagonais, nas quais as magnitudes dos termos são influenciadas pelas interações presentes na largura de linha, bem como os efeitos de temperatura e concentração.



Fonte: Produção original.

atribuída à frequência de ressonância de cada nível, enquanto parte imaginária representa a taxa de relaxação dos momentos localizados para os elétrons de condução (mecanismo de relaxação de Korringa). Já os elementos não diagonais de $\Omega_{MM'}$, também observados na Figura 44, representam a taxa de flutuação entre as diferentes linhas que compõem a estrutura fina (PLEFKA, 1973; VENEGAS, 1990).

Lembrando da natureza conservativa da interação de troca, assim como as limitações da vizinhança na relaxação da energia dos momentos localizados para os elétrons de condução (como vista na Seção 4.4, Figura 43), temos que:

$$\sum_M \Omega_{MM'} = 0. \quad (4.24)$$

Sabendo que a parte imaginária da matriz de transição está diretamente relacionada

às taxas de relaxação, e que essas, por sua vez, são proporcionais às probabilidades de transição, podemos verificar que a probabilidade de transição de uma linha para outra da estrutura fina deve, obrigatoriamente, ser igual à soma das probabilidades de transição para essa linha da estrutura fina a partir das outras.

Dada a diferença de magnitude entre as componentes diagonais e não-diagonais da matriz de transição, quando as taxas de flutuação entre as linhas da estrutura fina são pequenas o suficiente em comparação a parte real $\Omega_{MM'}$ (Equação 4.25), pode-se reduzir a susceptibilidade dinâmica como mostrada na Equação 4.26.

$$[H_0 - H - H_M] \gg \frac{b_K T}{2} C_M, \quad (4.25)$$

$$\chi(\omega) = \chi(0) \left\{ 1 - \omega \sum_M^{S-1} \frac{P_M}{(H_0 - H - H_M) - i(\Delta H_{res} + C_M b_K T)} \right\}. \quad (4.26)$$

Dada a frequência de ressonância $H_0 - H_M$, podemos definir as larguras de linha associadas a elas como:

$$\Delta H = \Delta H_{res} + C_M b_K T. \quad (4.27)$$

Definimos, por fim P_M como:

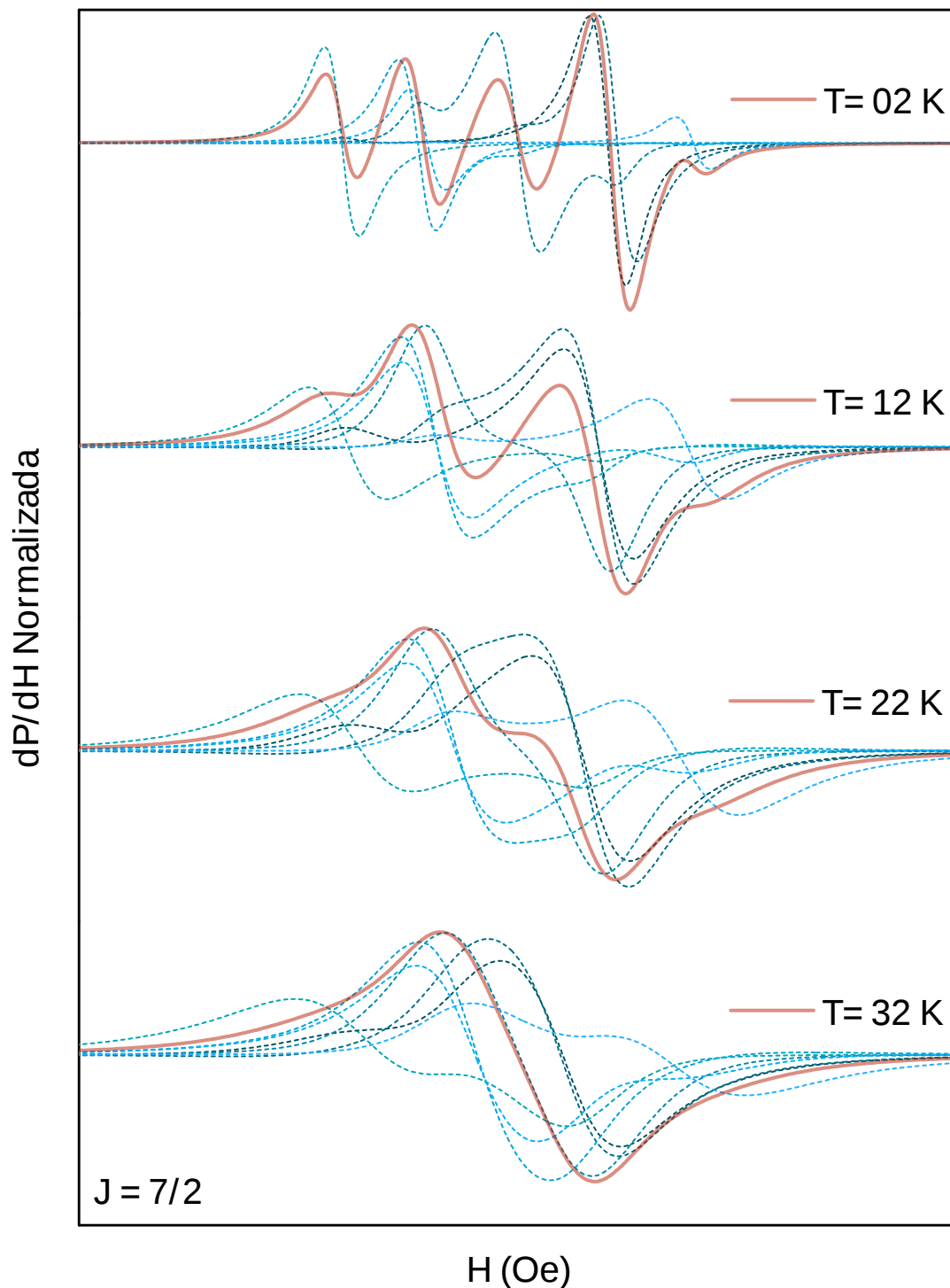
$$P_M = \frac{C_M e^{M\beta\omega_0}}{\sum_{M'} C_{M'} e^{M'\beta\omega_0}}. \quad (4.28)$$

Essas condições, há pouco enunciadas, são características do comportamento dos espectros de EPR em baixas temperaturas. Contudo, assim como também já sabemos, a taxa de flutuação entre as diferentes linhas da estrutura fina aumenta significativamente com a temperatura, sendo o estreitamento do espectro de absorção uma das evidências desse fato.

Por intermédio da Figura 45, podemos agora visualizar o comportamento térmico das linhas individuais em função da temperatura e acompanhar o colapso do espectro simulado pelo modelo de Plefka (PLEFKA, 1973) como dado pela matriz de transição $\Omega_{MM'}$ (Equação 4.26).

Vemos pela Figura 45 como a estrutura fina se “dilui” à medida que a temperatura aumenta. Cada uma das linhas individuais (representadas por linhas tracejadas discretizadas em escalas de azul) sofre influência da temperatura. Inicialmente as linhas estão em uma posição claramente localizada (relacionada a cada um dos níveis $\Delta M \pm 1$), devido as baixas taxas de flutuação entre as diferentes frequências de ressonância. À medida que a temperatura aumenta, a vida média de cada estado diminui, o que conseqüentemente, faz com que as linhas sofram um alargamento proporcional ao inverso do tempo de vida médio de cada estado.

Figura 45 – Simulação das linhas individuais e composição final da derivada do espectro de absorção (dP/dH) para múltiplas temperaturas (T). As linhas individuais estão representadas por linhas tracejadas discretizadas em escalas de azul, enquanto a composição final do espectro está denotada por uma linha vermelha sólida. Foram utilizados os parâmetros: $b_k = 0.5$, $\Delta H_{res} = 20$ Oe, H paralelo a 0° e T mudando como indicado na Figura.



Fonte: Produção original.

Finalmente, quando, por implicância da temperatura, a frequência de flutuação é maior que γH_M , o campo que os *spins* “presenciam” é agora uma média sobre os campos locais, culminando no estreitamento do espectro. A Figura 45 ilustra, passo-a-passo, as etapas que acabamos de descrever. Podemos também acompanhar a evolução da composição final do espectro, dado pela superposição das linhas individuais, em função do aumento da temperatura. Um detalhe é bastante evidente em 32 K. Vemos como o campo central do espectro total é na verdade uma média dos campos de cada linha individual.

Agora que estabelecemos como o mecanismo básico de relaxação se comporta, assim como seu tratamento e simulação por intermédio da matriz de transição, podemos incrementar nosso modelo com base nas constatações experimentais que sugerem a necessidade de incorporação de novos mecanismos para a devida reprodução dos espectros experimentais de EPR.

Tem-se observado, já há muito tempo, que os efeitos da concentração da impureza afetam o comportamento do espectro de EPR. Efetivamente, um estudo de como isto atua como outro mecanismo de relaxação já foi proposto por T. Gambke, B. Elschner e L. L. Hirst (GAMBKE; ELSCHNER; HIRST, 1978), e ainda mais prematuramente por Urban e outros (URBAN et al., 1975). Constata-se que a interação mútua *spin-spin* de longo alcance entre os íons de Gd é responsável por um colapso prematuro da estrutura fina em detrimento ao que seria esperado. Neste trabalho, introduziremos essa interação de modo fenomenológico, assim como realizado por Urban e outros, para o tratamento de $\text{LaSb}_{1-x}\text{Gd}_x$.

Introduziremos os efeitos da interação mútua *spin-spin* de longo alcance entre os íons de Gd, como uma perturbação na parte imaginária da matriz de transição, parte essa responsável pelos efeitos de relaxação. Tomando $\mathcal{H}_{ex}$ como o parâmetro de troca no *spin* S (com vetores $\hat{i}, \hat{j}, \hat{k}$), equacionamos:

$$\begin{aligned}\mathcal{H}_{ex} &= \sum_{jk} J_{jk} S_j S_k, \\ \Omega_{MM'}^{ex} &= \frac{1}{P_M} \{i\mathcal{H}_{ex}(1 - \delta_{MM'}) - i6\mathcal{H}_{ex}\delta_{MM'}\}.\end{aligned}\tag{4.29}$$

A relação contida na Equação 4.29 para $\Omega_{MM'}^{ex}$ contempla duas características fundamentais. A primeira delas é que ambos valores positivos e negativos de absorção são admitidos. Já a segunda é a manutenção da conservação da interação de troca, visto que o *spin* total comuta com o hamiltoniano de troca, portanto a seguinte relação deve ser satisfeita:

$$\sum_{M'} \Omega_{MM'}^{ex} = 0.\tag{4.30}$$

A Equação 4.30 implica que, quando a relaxação proveniente de uma linha da estrutura fina é efetivada para os elétrons de condução, esta mesma linha deve receber

essa magnetização de volta. Esse “retorno da magnetização” deve ser oriundo de uma das outras linhas da estrutura fina, de modo que a soma resultante deve ser nula e o princípio da equipartição de energia seja respeitado.

Como os íons da impureza estão espelhados dentro da amostra (esperamos que estejam tão homogeneamente distribuídos quanto possível), supõe-se que não exista um único parâmetro de troca, mas sim uma distribuição desses parâmetros. Desse modo, equacionamos a interação de *exchange* mútua *spin-spin* entre os íons de Gadolínio como uma distribuição Lorentziana, que causa um alargamento inomogêneo na largura de linha, como mostrado na Equação 4.31.

$$\Delta\mathcal{H}_{ex} = \mathcal{H}_{ex} \frac{\Gamma}{(H - H_0)^2 + \Gamma^2}. \quad (4.31)$$

A Figura 46 mostra como a distribuição de $\mathcal{H}_{ex}$ atua sobre a forma da derivada do espectro de absorção. Vemos que à medida que a temperatura aumenta, os espectros que possuem a contribuição de $\Delta\mathcal{H}_{ex}$ naturalmente colapsam mais rapidamente em detrimento àqueles onde essa interação não foi incluída. A mesma observação está presente nos espectros de Urban e outros (URBAN et al., 1975), assim como nos trabalhos de Venegas e outros com CePd3:Gd (U.; BARBERIS, 1986; VENEGAS, 1990).

A maneira como a interação de troca mútua *spin-spin* entre os íons de Gd ocorre em função do aumento da concentração ainda não está completamente elucidada, tendo mostrado comportamentos distintos em nossos dois compostos estudados YPb₃ e SmB₆ (CABRERA-BAEZ et al., 2018; SOUZA et al., 2020). Essa interação claramente aumenta com a concentração, no entanto, mecanismos adicionais atuando no sistema, sob especificamente determinadas concentração, tornam muito difícil isolar apenas as contribuições atuantes de $\mathcal{H}_{ex}$.

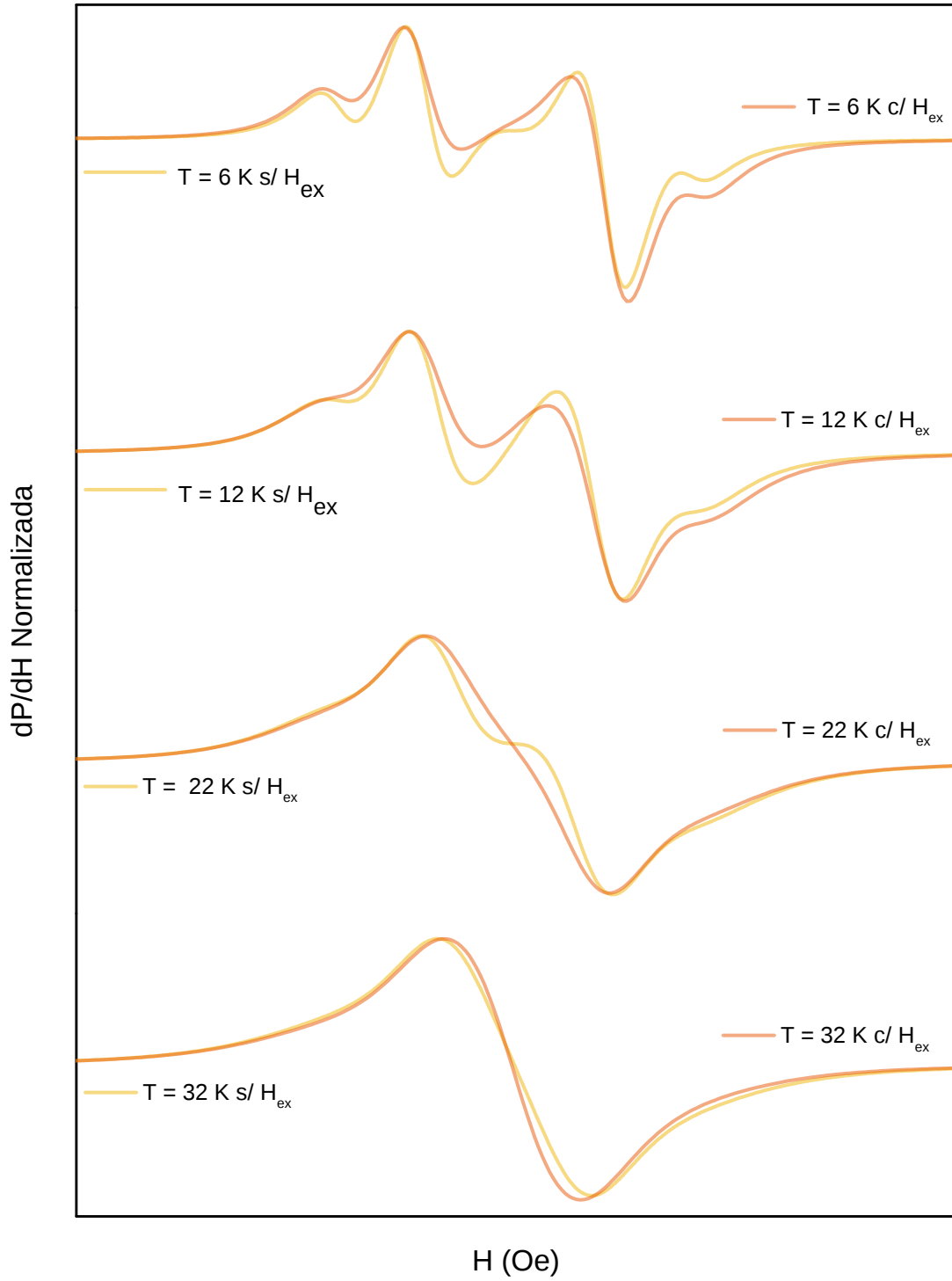
Agora, o que nos falta é adicionar os efeitos de valência intermediária (VF) à matriz de transição. Utilizaremos o modelo de flutuação interconfiguracional de Hirst (GAMBKE; ELSCHNER; HIRST, 1978), que descreve os efeitos de VF como o valor médio das configurações intermediárias das camadas $4f^n$ e $4f^{n-1}$ de um íon qualquer. Podemos começar escrevendo as probabilidades de ocupação (P_n) de cada nível de energia E_n , dadas pelo fator de Boltzmann, onde a diferença de energia entre os níveis $4f^n$ e $4f^{n-1}$ é definida como a energia de excitação. Dado que $T_n = T + \Delta_n$ e Δ_n é a largura da configuração $4f^n$, podemos definir P_n do seguinte modo:

$$P_n(T) \approx e^{-E_n/T_n}. \quad (4.32)$$

Com isso, o hamiltoniano de um íon ($\mathcal{H}'$) que apresenta flutuação de valência na configuração $4f^n$, é dado por:

$$\mathcal{H}'(n) = \mathcal{H}'_{cc} + \mathcal{H}'_z \quad (4.33)$$

Figura 46 – Simulação da derivada do espectro de absorção (dP/dP) para múltiplas temperaturas (T). As linhas amarelas foram simuladas sem os efeitos de $\mathcal{H}_{ex}$, enquanto as laranjas com um valor constante de $\mathcal{H}_{ex} = 10$ e uma largura de 100. Foram utilizados os parâmetros: $b_k = 0.5$, $\Delta H_{res} = 20$ Oe, H paralelo a 0° e T mudando como indicado na Figura.



Fonte: Produção original.

Sabendo que $\vec{H}$ é o campo magnético externo e $\vec{J}^K(n)$ é o momento angular do íon n na camada $4f^n$, podemos escrever o termo de Zeeman ($\mathcal{H}'_z$), visto na Equação 4.33, da seguinte forma:

$$\mathcal{H}'_z = \sum_K g_J \mu_B \vec{H} \cdot \vec{J}^K(n). \quad (4.34)$$

A interação de troca entre Gd e os íons vizinhos da rede, onde J_{ex} é o parâmetro de troca e $\vec{S}$ é o *spin* de Gd, pode ser escrita como:

$$\mathcal{H}'_{ex} = -(g_J - 1) J_{ex} \sum_{K=1}^{Z_0} \vec{S} \cdot \vec{J}^K(n). \quad (4.35)$$

Nesse caso, a taxa de relaxação ($\Delta H'_{IF}$) pode ser escrita como elaborada por Redfield, onde E_n e $|n\alpha\rangle$ são respectivamente os autovalores e autovetores do estado $4f^n$ do Gd (REDFIELD, 1965). Sabendo que $F(0)$ é a função da distribuição de frequências, temos:

$$\Delta H'_{IF} = \frac{2\pi}{\hbar^2} [J_{ex}(g_J - 1)]^2 z_0 F(0) \sum_{n\alpha} P_n |\langle n\alpha | J_Z | n\alpha \rangle|^2. \quad (4.36)$$

Se assumirmos que o estado fundamental não contribui para a taxa de relaxação, pois possui $J_z = 0$, a Equação 4.36 pode ser rescrita como:

$$\frac{1}{T_2} = \left[\frac{2\pi}{\hbar^2} [J_{ex}(g_J - 1)]^2 z_0 F(0) \sum_{n\alpha} P_n |\langle n\alpha | J_Z | n\alpha \rangle|^2 \right] P_1 = AP_1. \quad (4.37)$$

onde P_n é dado como:

$$P_n = \frac{e^{-E_n/T}}{Z}. \quad (4.38)$$

Desse modo, podemos finalmente escrever a largura de linha proveniente dos efeitos da valência intermediária (ΔH_{FI}) como:

$$\Delta H_{FI} = A e^{-E_{ex}/T}. \quad (4.39)$$

Logo, a nova forma da largura de linha (ΔH), considerando os efeitos de VF em conjunção com a taxa de relaxação de Korringa é dada por:

$$\Delta H = \Delta H_{res} + b_k T + A e^{-E_{ex}/T}. \quad (4.40)$$

Na Seção 4.7, faremos a implementação da dependência angular no cálculo dos espectros, assim como as implicações da distribuição de b_4 sobre o sistema.

4.7 Os Campos de Ressonância.

Agora que definimos como o cálculo da susceptibilidade é feito por intermédio da matriz de transição, podemos definir os campos de ressonância ($\mathcal{H}_r$) do nosso sistema e como eles se comportam em relação ao hamiltoniano de campo cristalino ($\mathcal{H}_{cc}$) que confere a dependência angular presente nos espectros experimentais de EPR.

Tendo em mente que já definimos como se comporta o termo $\mathcal{H}_{cc}$, para o caso específico da simetria cúbica, como visto na Equação 2.53, e conhecendo também os componentes de “peso” que já foram incorporados nessa formulação, podemos, portanto, considerar somente que os termos que realmente compõem a dependência cristalina esperada serão agregados aos campos de ressonância.

Com base no trabalho de Lea, Leask e Wolf (LEA; LEASK; WOLF, 1962), assim como nos trabalhos já apresentados por Urban (URBAN et al., 1974; URBAN et al., 1975), sabemos que para a geometria cúbica, os termos de sexta ordem mostraram-se desprezíveis para a composição da forma experimentalmente observada e simulada da dependência angular (URBAN et al., 1975; HUTCHINGS, 1964; LEA; LEASK; WOLF, 1962; VENEGAS, 1990), como visto nas Figuras 13 e 15 (Seção 2.3).

Partimos da definição de H_r (PLEFKA, 1973; BARNES, 1980; VENEGAS, 1990), obtidos da diagonalização do hamiltoniano de Gd (para $J = S = 7/2$), com isso obtemos:

$$\mathcal{H}_r = g\mu_B \vec{H} \cdot \vec{S} + \mathcal{H}_{cc}. \quad (4.41)$$

Para o caso onde o parâmetro x de Lea Leask e Wolf (visto na Seção 2.3) é aproximadamente igual a um, obtemos que $Wx = b_4$. Sabendo que $O_4(M)$ é o elemento de matriz do operador O_4 ($O_4 = O_4^0 + 5O_4^4$) e que $\vec{H} = H_0 \cdot \hat{z}$, podemos escrever a energia associada as transições entre os níveis (E_M) da seguinte forma:

$$E_M = g\mu_B H_0 M + b_4(1 - 5\phi) O_4(M), \quad (4.42)$$

onde ϕ é a generalização dos harmônicos esféricos que constituem a simetria cúbica, expresso de forma simplificada, assim como descrita por P. Urban e outros em 1975 (URBAN et al., 1975). Os termos θ e φ são os ângulos polares de H_0 em relação ao plano cristalino. Desse modo, equacionamos:

$$\phi = \sin^2 \theta \cos^2 \theta + \sin^4 \theta \sin^2 \varphi \cos^2 \varphi. \quad (4.43)$$

Com os autovalores de campo cristalino em mãos (LEA; LEASK; WOLF, 1962; HUTCHINGS, 1964; PRATHER, 1961), podemos reescrever a Equação 4.42 e definir os campos de ressonância das transições com $\Delta M \pm 1$, como apresentado no seguinte conjunto

de equações:

$$\begin{cases} H(\pm 7/2 \leftrightarrow \pm 5/2) = H_0 \pm 20(1 - 5\phi) b_4, \\ H(\pm 5/2 \leftrightarrow \pm 3/2) = H_0 \pm 10(1 - 5\phi) b_4, \\ H(\pm 3/2 \leftrightarrow \pm 1/2) = H_0 \pm 12(1 - 5\phi) b_4, \\ H(+1/2 \leftrightarrow -1/2) = H_0. \end{cases} \quad (4.44)$$

Podemos agora observar as implicações da variação angular sobre os espectros de ressonância obtidos pela matriz de transição $\Omega_{MM'}$. A Figura 47 apresenta o comportamento da derivada da absorção (dP/dH) mediante a variação angular (θ) para um valor fixo de φ . Como vimos nos casos anteriores (Figuras 46, 44 e 45), o espectro do Gd^{3+} se apresenta completamente resolvido (com toda a estrutura fina aparente) quando $\theta = 0^\circ$. A visualização completa da dependência angular, para a simetria cúbica está disponível na Figura 15, vemos que o ponto no qual os espectros apresentam-se resolvidos é justamente igual ao ângulo de maior abertura dos níveis de energia E_M .

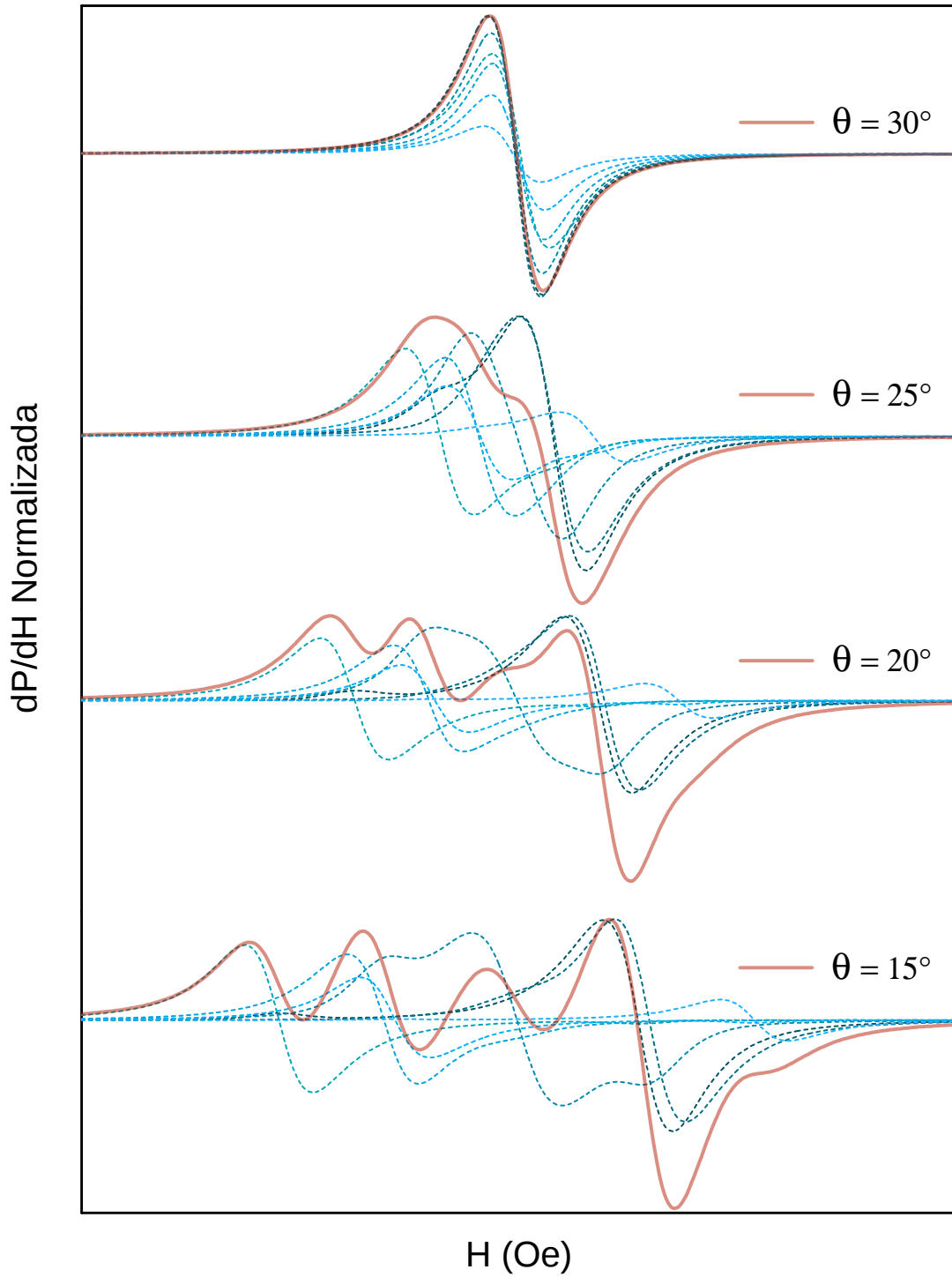
Efetivamente, o que estamos observando é a “posição” dos níveis de energia na composição do espectro de absorção, de modo que a forma da dependência angular provém do conjunto de harmônicos esféricos utilizados na formulação do potencial cristalino, que representa adequadamente a estrutura cristalina do material estudado. Com isso, resultando em uma forma distinta para cada estrutura, que pode ou não apresentar um ângulo de colapso total.

Para o caso que estamos estudando, à medida que nos aproximamos de $\theta = 30^\circ$, por ambos os lados, o espectro caminha rumo ao colapso total, ponto esse no qual todas as linhas individuais estão sobrepostas e apenas uma única linha resultante é observada. Esta situação em particular é mais facilmente formulada e utilizada na literatura como forma de análise dos dados providos pelas sondas locais (Equação 2.22). São acessíveis dados espectrográficos, como fator- g e largura de linha (ΔH), além de uma visão precisa da mistura entre a absorção e a dispersão, que nos auxiliam na descrição das propriedades elétricas do sistema (FEHER; KIP, 1955; DYSON, 1955).

A magnitude e o deslocamento dos parâmetros de ordem (b_4 no caso da simetria cúbica), em função da temperatura ou concentração, também estão intrinsecamente relacionados com a natureza das propriedades eletrônicas do material, sendo, conseqüentemente, um indicativo de transições ou da presença de distúrbios relacionados à condutividade da amostra.

Propomos ainda um mecanismo adicional atuando sobre o parâmetro de quarta ordem. Do mesmo modo que pressupomos que não seria razoável aceitar que apenas um valor de $\mathcal{H}_{ex}$ atua sobre a amostra, devido ao modo como os íons estão espalhados homogeneamente ao longo do volume do material, uma argumentação semelhante pode ser realizada a favor de uma distribuição dos parâmetros de ordem. Na maioria dos casos, a

Figura 47 – Simulação da derivada do espectro de absorção (dP/dH) para múltiplos valores de θ . As linhas individuais estão representadas por linhas tracejadas discretizadas em escalas de azul, enquanto a composição final do espectro está denotada por uma linha vermelha sólida. Foram utilizados os parâmetros: $b_k = 0.5$, $\Delta H_{res} = 20$ Oe, onde T foi mantida fixa.



Fonte: Produção original.

necessidade dessa elaboração não é perceptível para a devida reprodução dos espectros de EPR. Contudo, quando o material se encontra sob influência de determinadas propriedades eletrônicas, perturbações minúsculas de caráter local precisam ser consideradas, ainda mais quando essas perturbações estão submetidas aos efeitos da temperatura ou da concentração.

Consideramos que uma distribuição de b_4 representa a situação na qual cada íon sofre uma perturbação em seu campo local levemente distinta em detrimento aos demais. Representamos o coletivo dessas perturbações por intermédio de uma distribuição Gaussiana do parâmetro b_4 , com largura D_{b_4} . Quando esse distúrbio é considerado, são calculados n espectros, cada um deles com um valor de b_4 distinto, tal que n deve ser tão grande quanto o suficiente para que a adição de um termo $n + 1$ seja insignificante ao problema (CARDY, 1988). Consideramos cada uma das n simulação como um espectro individual de b_4 , cuja superposição dos restantes $n - 1$ espectros resultará no novo espectro total.

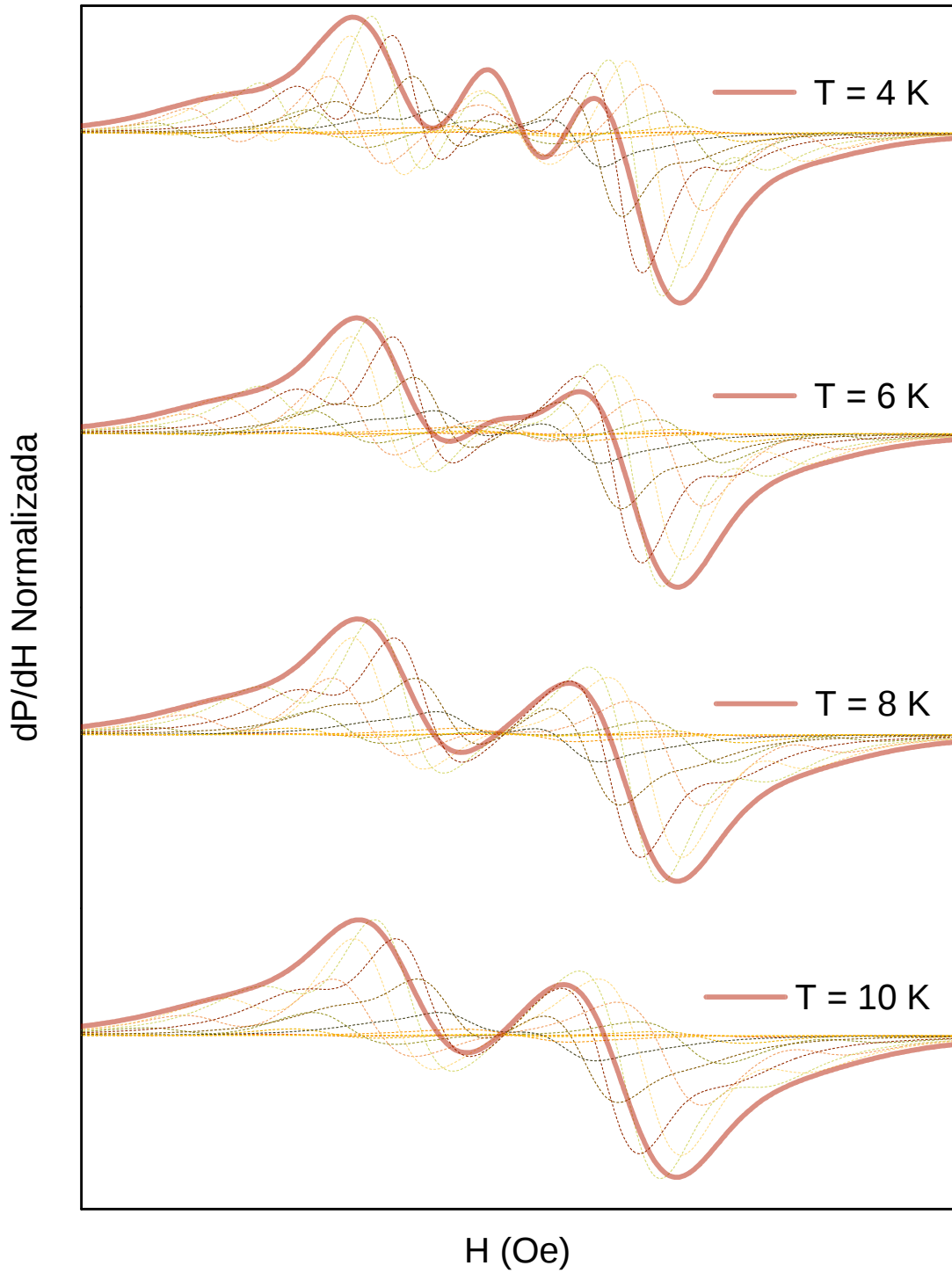
Cada um dos n espectros é então superposto seguindo a ponderação da distribuição Gaussiana. É digno de nota, que a introdução da distribuição de b_4 aumenta exponencialmente o tempo requerido para simulação, visto que cada um dos espectros individuais de b_4 é notoriamente composto pelas linhas individuais dos campos de ressonância do Gd, calculadas em função da varredura de campo. Com isso, para cada ciclo de b_4 necessário para a construção do novo espectro total, indo de 1 até n , nossa simulação é repetida em sua totalidade, aumentando o tempo de simulação drasticamente.

As Figuras 48 e 49 apresentam a evolução da derivada dos espectros de absorção (dP/dH) para múltiplos valores de temperatura, quando submetidos a uma distribuição de b_4 pequena e fixa, com uma largura D_{b_4} respectivamente de 3 e 6. As linhas individuais tracejadas, mostram como se comportam os espectros individuais para cada temperatura, enquanto a linha vermelha sólida é o resultado da superposição dos n espectros individuais de b_4 . Duas propriedades são imediatamente visíveis na comparação entre as Figuras 48 e 49. A primeira delas é o acréscimo acentuado que ocorre na largura de linha por consequência da magnitude da largura da distribuição utilizada. A segunda é que o aumento da largura de linha não é homogêneo como ocorre nas demais contribuições. Esse efeito de acréscimo não homogêneo na largura de linha é facilmente observável na equação 4.42, visto que a contribuição atua sobre os termos:

$$b_4(1 - 5\phi) O_4(M). \quad (4.45)$$

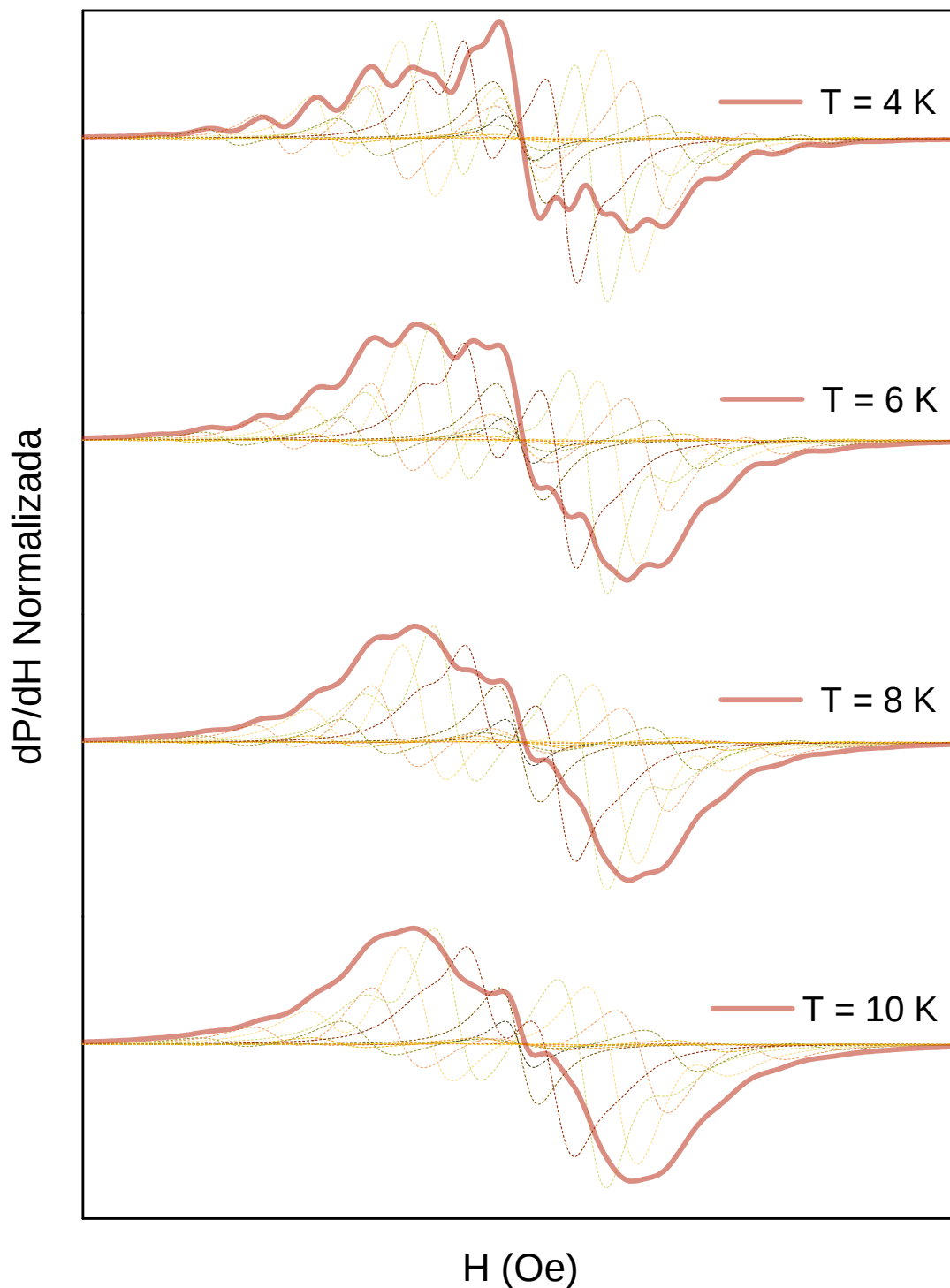
Essa propriedade, vista como um alargamento inhomogêneo da largura de linha, contrasta grosseiramente com que seria esperado caso houvesse uma distribuição sobre o campo central, o que culminaria em um aumento uniforme, similar ao provido pelo mecanismo de Korringa. Vemos também que em ambas as Figuras 48 e 49, um centro especular é aparente na composição das linhas individuais de b_4 , tendo como posição o

Figura 48 – Simulação das derivadas do espectro de absorção (dP/dH), quando submetidos a uma distribuição de b_4 , com $D_{b_4} = 3$, para múltiplos valores de temperatura (T). As linhas tracejadas mostram os espectros com diferentes valores de b_4 que compõem o resultado superposto, denotado por uma linha vermelha sólida. Foram utilizados os parâmetros: $b_k = 0.5$, $\Delta H_{res} = 20$ Oe.



Fonte: Produção original.

Figura 49 – Simulação das derivadas do espectro de absorção (dP/dH), quando submetidos a uma distribuição de b_4 , com $D_{b_4} = 6$, para múltiplos valores de temperatura (T). As linhas tracejadas mostram os espectros com diferentes valores de b_4 que compõem o resultado superposto, denotado por uma linha vermelha sólida. Foram utilizados os parâmetros: $b_k = 0.5$, $\Delta H_{res} = 20$ Oe.



Fonte: Produção original.

valor de b_{4-max} , tomado no centro da distribuição. Essa característica peculiar permite que uma parte da estrutura fina sofra alargamento, enquanto outra é mutuamente estreitada, esse comportamento é mais claramente observado na Figura 48, para $T = 8K$.

É perceptível também, como a mudança no parâmetro de largura D_{b_4} afeta significativamente a largura de linha encontrada nas mesmas temperaturas dispostas nas Figuras 48 e 49, mesmo para larguras de baixa magnitude.

Veremos nos resultados de SmB_6 (Seção 6.2) como essas propriedades associadas ao parâmetro b_4 permitem reproduzir perfeitamente o alargamento inomogêneo observado na zona de temperatura intermediária.

5 Metodologia Computacional Empregada.

5.1 Conceitos Fundamentais.

Quando falamos do emprego de métodos computacionais na solução de problemas, sejam eles de origem puramente matemática ou física, nos deparamos com uma dicotomia bem estabelecida entre dois tipos diametralmente opostos de metodologias utilizadas na busca das soluções desses problemas ([PARDALOS; ROMEIJN, 2013](#)). Abordaremos nesta Seção inicialmente a diferença entre esses dois tipos de abordagens, suas principais vantagens e desvantagens, assim como suas limitações e empecilhos. Veremos também uma descrição dos métodos empregados para realização do presente trabalho, em adição às mudanças que incorporamos a eles para adequá-los as nossas simulações.

Efetivamente, essa dicotomia metodológica pode ser enquadrada em dois grandes grupos, dos métodos estocásticos e determinísticos ([WEISE, 2009](#)). Visto isso, podemos facilmente enunciar que a principal diferença entre ambos consiste no modo como o sistema itera¹. De fato, aqueles denominados como “métodos determinísticos” são notoriamente baseados em equações deterministas, resultando, inevitavelmente, em soluções únicas e previsíveis. Já os “métodos não-determinísticos”, também conhecidos como métodos estocásticos, são baseados em relações de probabilidade, resultando em soluções que advêm da utilização de números aleatórios.

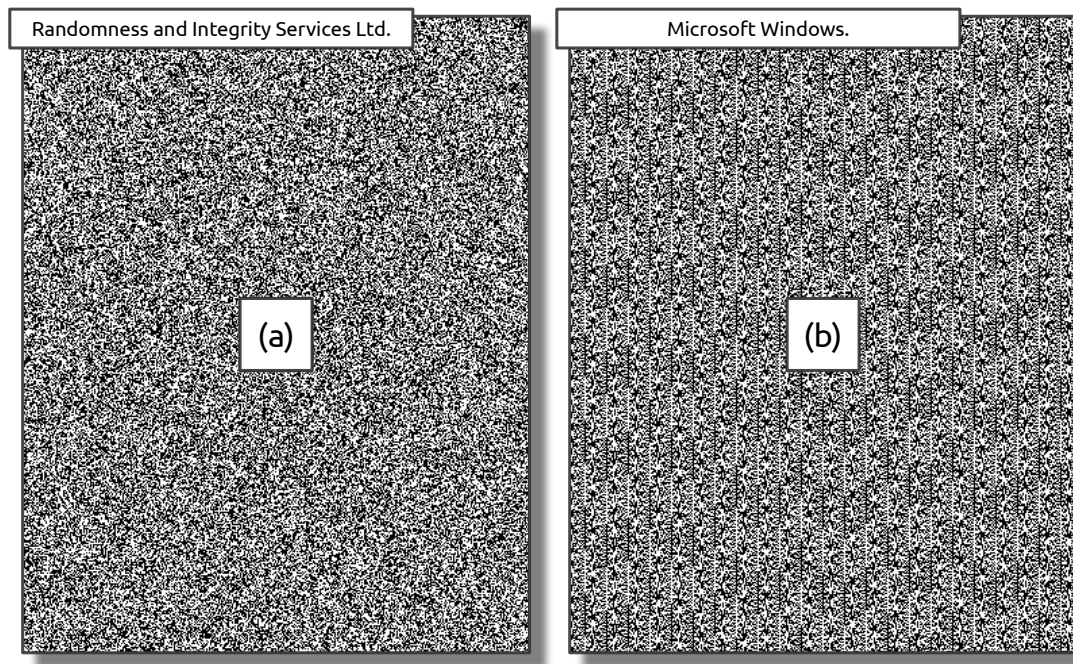
Existe um ponto de consideração que deve ser imediatamente feito antes de adentrarmos essa discussão. A caracterização de um número como aleatório é um conceito polêmico dentro da matemática, assim como na teoria da computação. Enquanto alguns acreditam que eles realmente existem, outros argumentam que todo número pode ser determinado e previsto, tornando a noção de aleatoriedade uma ilusão.

Do ponto de vista computacional, toda função de geração de números aleatórios é, na verdade, uma composição de funções cujo resultado varia de modo rápido e abrupto com base em minúsculas variações dos parâmetros iniciais, chamados, comumente, de sementes. Desse modo, é mais fidedigna a utilização do termo pseudo-aleatório, para nos referirmos a algoritmos matemáticos complexos que produzem sequências aparentemente aleatórias.

A qualidade dos números aleatórios que utilizamos pode influenciar drasticamente nos resultados que almejamos, devemos assim, buscar fontes que mantenham as propri-

¹ Iteração é o processo de evolução de uma ação de modo sistemático. Métodos computacionais iterativos utilizam cada resultado da reprodução dessa ação como base para próxima ação, culminando na convergência do resultado em favor de uma regra arbitrária previamente estabelecida.

Figura 50 – Comparação da representação bidimensional de duas funções comerciais geradoras de números aleatórios. Ambas apresentam licenças de *software* fechadas e são amplamente utilizadas pelo público geral. (a) Gerada pela *Randomness and Integrity Services Ltd.* (b) Produzida pela função `rand()`, presente em todas as aplicações da empresa *Microsoft Corporation*.



Fonte: Adaptação da figura contida na *WebPage Random* ([HAAHR, 2023b](#)).

idades aleatórias nas mais variadas escalas, mantendo, tanto quanto possível, a menor homogeneidade na distribuição dos resultados. A Figura 50 apresenta uma relação comparativa de números aleatórios providos por duas empresas largamente conhecidas no ramo de tecnologia ([HAAHR, 2023a](#); [MICROSOFT, 2023](#)). Vemos, imediatamente, que a Figura 50 (a) apresenta uma distribuição menos ordenada e homogênea do que aquela presente na Figura 50 (b). Contudo, se olharmos atentamente, em ambos os casos, podemos observar estruturas de repetição, tanto em longa quanto em curta escala. A Figura 50 (a), consiste em uma estrutura de repetição de células quadradas, cuja densidade e uniformidade de pontos por célula varia de modo intercalado, nos lembrando que toda função computacional, por mais elaborada que seja, ainda é determinística.

São consideradas “fontes verdadeiras” de números aleatórios processos físicos, em geral, de natureza caótica, como o caso do ruído térmico em componentes eletrônicos, medições de decaimento radioativa e inferências sobre comportamento quântico de sistemas físicos ([JOFRE et al., 2011](#); [TOKUNAGA](#); [BLAAUW](#); [MUDGE, 2008](#)). Na presente data

na qual este trabalho foi redigido, é seguro afirmar que a fonte contemporânea mais factível de números aleatórios consiste na utilização da detecção de Neutrinos ([CARMINATI et al., 2008](#)).

Como sabemos, Neutrinos são partículas subatômicas extremamente elusivas e possuem uma propriedade única de viajar através da matéria quase sem serem afetados. Com isso, a detecção do tempo de chegada dos neutrinos em um detector específico, caracteriza um processo de geração de números aleatórios. Devido à natureza imprevisível dessas pequeninas partículas, esses tempos de chegada não podem ser previsíveis e tão pouco manipulados, garantindo assim a verdadeira aleatoriedade dos números gerados. Este tipo de abordagem é muito importante em aplicações onde uma “verdadeira” aleatoriedade é requerida, como na criptografia ou simulações científicas.

Dada essa breve discussão sobre a natureza da aleatoriedade, podemos retomar nosso debate sobre a caracterização dos diferentes tipos de métodos computacionais. Os já enunciados, métodos determinísticos, são amplamente utilizados em processos de minimização global ([YANG; LI; CHENG, 2007](#); [HORST; TUY, 2013](#)). Esses métodos se baseiam em equações rigorosas, com elaborações estritamente fundamentadas apenas em princípios matemáticos, desse modo, resultam em soluções únicas e previsíveis, contudo, não necessariamente ordinárias. Alguns exemplos de métodos determinísticos empregados em minimizações globais incluem o gradiente descendente, o método de Newton e o método conjugado gradiente ([BARROSO et al., 1987](#)).

Dos exemplos mencionados, o gradiente descendente é seguramente o mais simples de ser implementado, constitui-se de um método de otimização baseado em gradientes que procura a solução mínima de uma função objetivo ao seguir a direção negativa do gradiente da função. Já o método de Newton, embora também seja baseado em derivadas, utiliza a segunda derivada da função objetivo para encontrar a solução mínima. Por fim, o método conjugado gradiente utiliza a combinação de gradientes anteriores e atuais para encontrar a, tão almejada, solução mínima.

Existe um motivo pelo qual buscamos realizar aqui uma caracterização rápida desses métodos. Podemos observar que todos eles requerem como base a utilização de derivadas para que o mínimo de uma função seja encontrado. Com isso nos deparamos com um novo problema, assim como uma nova distinção classificativa, baseada na necessidade ou não do conhecimento do gradiente da função ([PARDALOS; ROMEIJN, 2013](#)).

Logo, são denominados como métodos dependentes de gradiente aqueles que requerem o conhecimento do gradiente da função que objetivamos minimizar e se baseiam na ideia de seguir o sentido negativo desse gradiente e assim encontrar o mínimo da função. Contudo, cabe ressaltar, que, em alguns casos, podemos obter resultados satisfatórios apenas estimando o valor desse gradiente, ou seja, esse tipo de abordagem pode ser extrapolada para funções que, por prerrogativa, não seriam minimizáveis. Já os métodos livres

de gradiente são aqueles que não possuem a necessidade de conhecer ou, ao menos, estimar o gradiente da função objetivo. Esses métodos são úteis em situações onde o gradiente não pode ser facilmente computado, como casos onde o mesmo é desconhecido ou divergente. Esse tipo de abordagem também é empregado quando o número de variáveis é muito grande para se calcular o gradiente de forma eficiente.

Agora que compreendemos as características gerais dos métodos determinísticos, veremos, respectivamente, suas principais vantagens e desvantagens, desse modo, compreenderemos como esses métodos poderão ser integrados as demandas decorrentes de nossas simulações.

Como sabemos, os métodos computacionais determinísticos são aqueles que produzem resultados únicos e previsíveis associados a cada entrada provida, sem aleatoriedade ou incerteza envolvidas no *bootstrap*² ou no resultado da iteração. Com isso, duas de suas mais primorosas vantagens são a previsibilidade e a reprodutibilidade. Como os resultados obtidos são sempre os mesmos para um dado conjunto de parâmetros de entrada, a evolução do sistema se torna facilmente previsível e confiável. Notoriamente, por consequência da previsibilidade, se um algoritmo determinístico é executado novamente, com as mesmas condições iniciais, o resultado obtido, será, obrigatoriamente, idêntico.

Outra vantagem da utilização desse tipo de método é a sua eficiência computacional. Os métodos determinísticos são projetados para resolver os mais distintos problemas complexos, da maneira mais eficiente e rápida possível. Além disso, são facilmente verificáveis e audíveis, ou seja, apresentam uma grande facilidade de depuração. Não poderíamos deixar de mencionar que, geralmente, os métodos determinísticos são mais fáceis de implementar e utilizar.

Muito embora as facilidades que permeiam esse tipo de abordagem metodológica sejam bastante atraentes, existem algumas considerações que devemos fazer quanto as limitações envolvidas em sua implementação e aplicação. Em geral, métodos determinísticos dependem de dados iniciais precisos, muito bem pensados e significativos ao sistema, para assim, poderem alcançar soluções ótimas. Se os dados iniciais são imprecisos ou inválidos, os resultados podem deixar muito a desejar, travando em mínimos locais ou apresentando divergências.

Geralmente, métodos determinísticos são bastante “truncados”, ou seja, rigorosamente presos as suas diretrizes preestabelecidas em sua concepção e planejamento. Essa inflexibilidade, pode tornar sua aplicação, em situações pouco diferentes, em problemas simplesmente insolúveis, ou cujo tempo de solução estimado excede a idade atual do

² O termo *bootstrap* refere-se ao algoritmo de pré-inicialização do algoritmo principal. Geralmente utilizado para estruturação correta das entradas e consequentemente da evolução da simulação. Pode ser, analogamente, apresentado como um “motor de arranque” de um carro qualquer, necessário como etapa preliminar para inicialização do motor principal.

universo. Esse tipo de entrave é comum quando escalonamos a dimensionalidade do sistema ou aumentamos o número de elementos interagentes.

Essas considerações nos levam a outro ponto, a dificuldade de escalabilidade com base na complexidade do sistema. Como esses métodos são projetados para lidar com problemas altamente específicos e muito bem estruturados, de modo geral, não são adequados, e em muitos casos, ao menos capazes, de lidar com incertezas e variabilidades, assim como suas consequências. Além disso, não se deve subestimar a complexidade da programação requerida para se adaptar esse tipo de metodologia a novas situações e circunstâncias adversas.

Passando agora para o próximo lado da nossa estabelecida dicotomia, temos os chamados métodos heurísticos, que também buscam soluções para problemas complexos e difíceis. Eles são projetados para lidar com incertezas e variabilidades, e se diferenciam dos métodos determinísticos por não buscarem soluções exatas e precisas, ou melhor, buscam uma solução tão boa quanto possível dentro daquilo que é viável, aceitável, considerando as restrições e incertezas inerentes de cada problema (STORN; PRICE, 1997).

Os métodos heurísticos são projetados para produzir resultados rapidamente, mesmo quando os dados iniciais são imprecisos ou incompletos, o que, claramente, atrai muita atenção para sua utilização. Eles são, muitas vezes, baseados em algoritmos fundamentados em princípios da natureza, como o comportamento de animais e insetos na busca por comida ou acasalamento, na evolução das espécies e, até mesmo, o comportamento da estrutura dos metais mediante ao resfriamento.

Em contraposição a abordagem anterior, métodos heurísticos são projetados para lidar com incertezas e variabilidades, sendo largamente utilizados na solução de problemas complexos e não estruturados, assim como, problemas com quantidades exorbitantes de dimensões. Por consequência de suas peculiaridades, são projetados para produzir resultados precisos mesmo quando as informações disponíveis são incompletas, incertas ou até mesmo, completamente arbitrárias. Com isso, esse tipo de metodologia é frequentemente utilizada em aplicações que requerem flexibilidade e adaptabilidade.

Assim como a maioria das ferramentas, as desvantagens presentes na utilização dos métodos heurísticos estão diretamente relacionadas às suas, tão convenientes, vantagens. Embora esses métodos sejam mais flexíveis, adaptáveis e eficientes em termos de tempo de processamento e implementação, eles não garantem soluções ótimas ou precisas para os problemas, mas sim uma aproximação com base no valor alvo definido. Em outras palavras, as soluções obtidas pelos métodos heurísticos podem não ser as melhores possíveis ou podem apresentar imprecisões (KHAJEHZADEH et al., 2011).

Visto isso, o parâmetro relacionado ao número de iterações, presente em qualquer método heurístico, torna-se determinante para devida acuidade dos resultados, ou seja,

quanto maior o número de iterações, maior será o número de tentativas de obtenção de um resultado ótimo, portanto maior será a probabilidade de que o resultado obtido seja efetivamente aquele que representa a situação ideal. Contudo, cabe aqui uma ressalva, a relação entre o número de iterações e o tempo computacional exigido para performar as simulações, varia de método para método, podendo crescer de modo linear ou exponencial, dependendo de cada caso. Um exemplo de aumento não linear de tempo de cálculo com base no acréscimo de iterações é dado pelo *Generalized simulated annealing*, que por consequência de um parâmetro de aceitação (q_a), pode aumentar o número de ciclos indefinidamente (TSALLIS; STARIOLO, 1996).

É comum que métodos heurísticos possuam um parâmetro de controle, o número máximo de iterações, que atua com objetivo de impedir que o sistema execute uma tarefa infinitas vezes, o que, obviamente, torna o cálculo completamente inviável. Porém, deve-se tomar extremo cuidado com essa imposição condicionante, pois, pode induzir o utilizador a pensar que o sistema chegou à solução desejada, quando, na realidade, estava apenas travado em um mínimo local desafiador.

Outro ponto determinante na obtenção de resultados ótimos é a repetição completa de todo grupo de iterações. Como sabemos, o que chamamos de funções aleatórias na computação, não passam de funções extremamente complexas que apresentam resultados únicos, não contínuos e inomogêneos com base em uma pequeníssima mudança nos parâmetros iniciais (como visto na Figura 50). Portanto, é crucial que o mesmo problema seja executado com variações nas condições iniciais, comumente chamadas de chutes iniciais³, utilizando-se sementes aleatórias diferentes. Toma-se, convencionalmente, como resolução ideal, aquela obtida pela convergência de n sistemas iniciais distintos, só assim, aceitando as limitações computacionais impostas, podemos dizer que o resultado obtido é o melhor possível dentro daquilo que é viável.

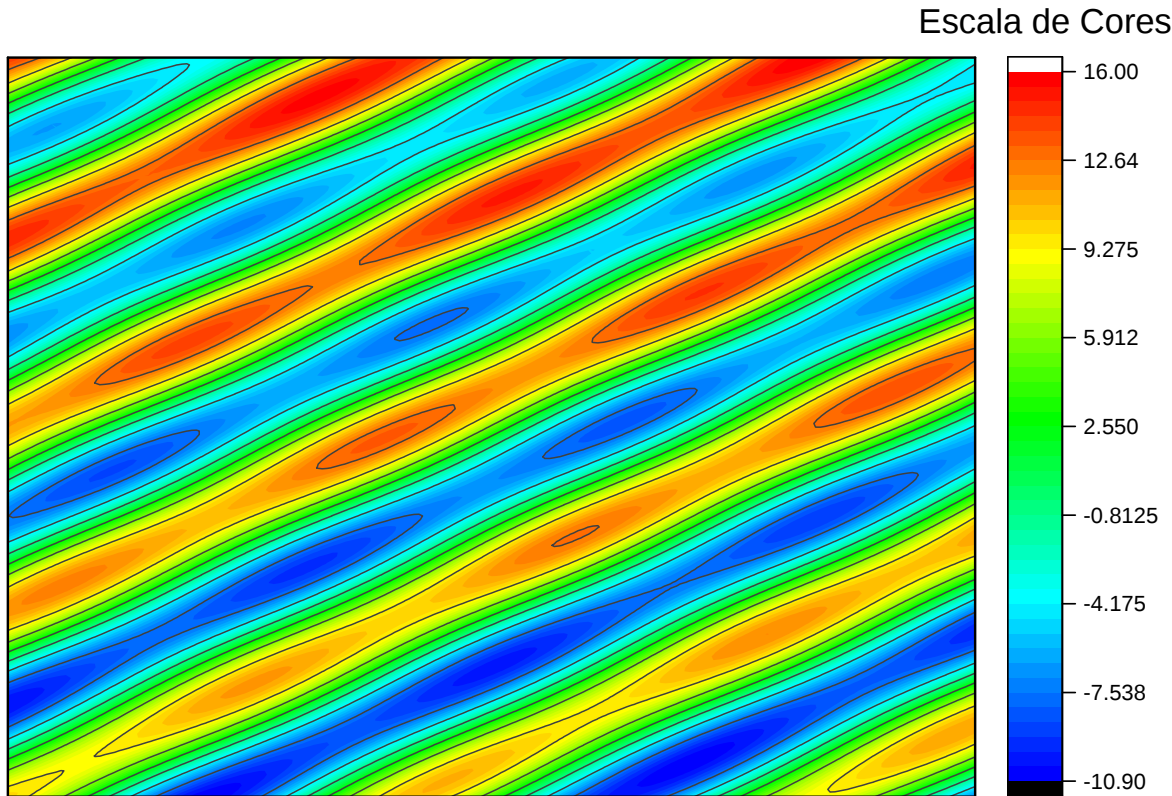
Outra desvantagem presente nessa abordagem é, uma dependência, intrínseca e indissociável, da experiência dos especialistas na utilização do mesmo. Isso significa que os resultados obtidos são diretamente influenciados pela maneira como o sistema é tratado e regimentado, para que a aleatoriedade não leve a situações pouco realísticas ou completamente enganosas. Uma das maneiras mais simples e eficazes de precaução dessas situações não-desejáveis é implementação de condições de contorno, estipulando que todas as soluções obtidas estejam numa faixa desejável. Podemos observar na Figura 51, como existem diferentes respostas obtidas para o mínimo da função:

$$F(x, y) = -\sin(2x + 3y) + 10 \cos(3x - 5y) + y. \quad (5.1)$$

A presença de condições de contorno permite uma abordagem do sistema em

³ Os chutes iniciais são os parâmetros empregados na inicialização das iterações, provendo o primeiro resultado de comparação em relação à função alvo. Estes valores podem ser aleatórios ou intencionalmente providos.

Figura 51 – Curva de nível gerada para Equação 5.1, para um intervalo qualquer de (x, y) . Os mínimos locais, alvejados pelas faixas de busca, estão denotados em escalas de azul-escuro. Esta figura contempla várias regiões “equipotenciais” que apresentam soluções igualmente válidas.



Fonte: Produção original.

numerosas faixas busca, desse modo, podemos evitar que o sistema convirja, repetidas vezes, para os mesmos mínimos locais. Essa situação se torna especialmente problemática quanto maior for o número de dimensões do problema.

Outra propriedade interessante obtida pela segmentação do domínio é a busca paralelizada, ou seja, a busca simultânea pela melhor resposta ao custo do aumento do número de núcleos computacionais requeridos pela simulação. A Figura 51 exemplifica bem essa aplicação, pois podemos facilmente averiguar que se subdividíssemos nosso intervalo total de busca em subintervalos menores, teríamos um número menor de respostas possíveis por intervalo, e convenientemente, uma diminuição no risco de divergências.

Veremos nas próximas seções desse capítulo os principais métodos computacionais que foram necessários para a resolução das simulações contidas neste presente trabalho, assim como suas respectivas descrições.

5.2 Métodos Determinísticos Utilizados.

Como nossos espectros de EPR são simulados com base em resultados experimentais, ruídos e pequenas variações, oriundas da experimentação, precisam ser consideradas e tratadas adequadamente para que os dados experimentais sejam devidamente reproduzidos. Por questões de simplicidade e conveniência, denominaremos aqui o resultado que objetivamos e almejamos como *target* e a função empregada em levar nossas iterações em direção ao resultado almejado como *fitness function*.

É demasiadamente conhecido que um dos principais desafios envolvidos no estudo dos espectros de ressonância é o ruído térmico, que pode afetar a precisão e qualidade das medições, assim como dificultar a análise das características fundamentais presentes nos espectros. À medida que a temperatura aumenta, o nível de agitação térmica também aumenta, o que pode afetar a amplitude e a forma do sinal de ressonância, de modo geral, o ruído térmico é uma fonte de incerteza que inevitavelmente teremos que tratar do melhor modo possível, e que atuará, mais significativamente, à medida que aumentamos a temperatura.

Existem várias implicações do ruído térmico no espectro de ressonância paramagnética eletrônica, das quais, podemos sumarizar a seguinte lista:

- Aumento do ruído de fundo: O ruído térmico pode contribuir para o ruído de fundo naturalmente presente nos espectros de EPR, dificultando distinção dos sinais de interesse. Isso pode afetar a precisão das medidas e tornar mais difícil a detecção de respostas de ressonância que apresentem sinais mais fracos, impossibilitando a observação completa da estrutura fina.
- Amplitude do sinal: A amplitude do sinal pode ser afetada pelo ruído térmico, especialmente quando a temperatura é elevada, tal característica está diretamente associada ao aumento no erro da largura de linha de cada espectro, uma vez que, a incerteza relacionado aos pontos de mínimo e máximo de cada espectro interfere na altura na qual ΔH é mensurada.
- Linhas espectrais mais largas: O ruído térmico pode causar um aumento na largura de linha dos espectros de EPR, tornando mais difícil a identificação da posição longitudinal dos picos e, conseqüentemente, a determinação precisa de parâmetros como o posicionamento geral das linhas e do campo central, culminando no aumento da incerteza associada ao fator- g .

Em geral, podemos afirmar que o aumento do ruído térmico afeta diretamente a resolução espectral, tornando mais difícil a identificação de sinais próximos e a observação

dos detalhes que seriam esperados de um espectro resolvido, empobrecendo nossa capacidade de explicação da estrutura fina, o que, notoriamente, pode afetar a capacidade de obtenção de informações precisas sobre o sistema. Visto isso, fica claro a importância da utilização de técnicas de processamento de sinal e análise de dados para melhorar a relação sinal-ruído e extrair informações precisas dos espectros.

Uma das formas mais simples e eficazes de lidarmos com esse tipo de situação consiste na aplicação de um filtro de sinal (POULARIKAS, 1999). Neste trabalho, usaremos uma variação do modo convencional do cálculo da média móvel (MM), para assim, filtramos o ruído e obtermos nosso *target* ideal. A média móvel é um método estatístico que permite em calcular a média de um conjunto de valores de uma variável ao longo do tempo. Em outras palavras, é uma técnica que permite suavizar uma série temporal, ao reduzir as flutuações aleatórias ou ruídos presentes nos dados.

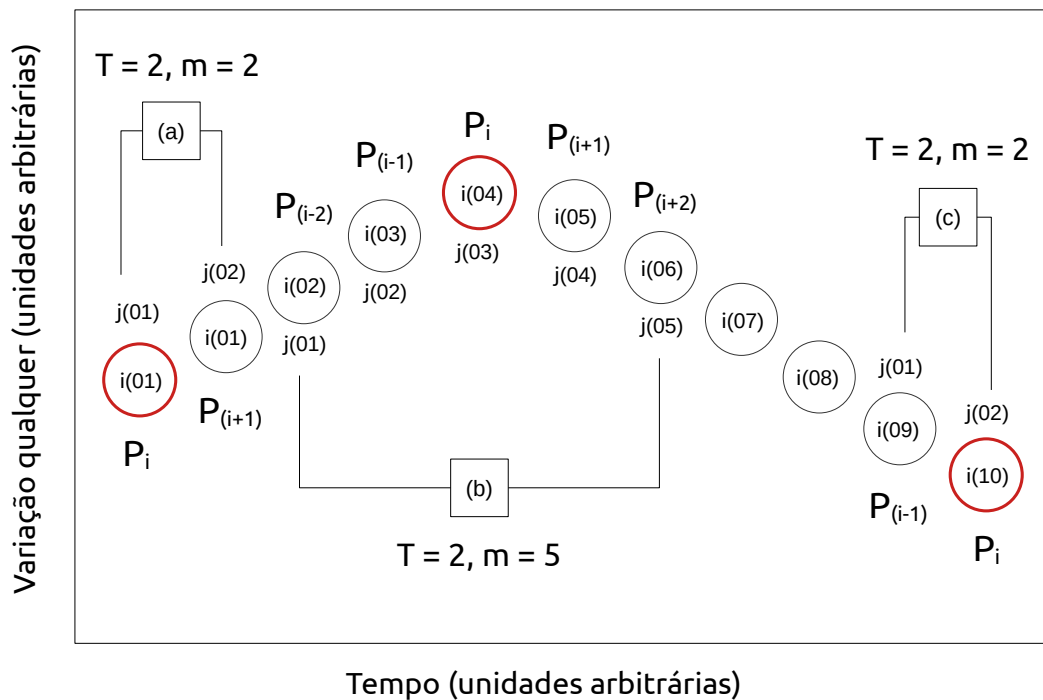
O cálculo da média móvel envolve a escolha de um intervalo de tempo, também conhecido como janela ou período, que define a quantidade de dados considerados ao longo da evolução do cálculo. Podemos propor um exemplo simples, no qual uma aferição foi tomada diariamente ao longo de um ano, nesse caso, se desejarmos suavizar o comportamento da variação dessa aferição, precisamos primeiramente definir um período e reescrevermos a evolução temporal para cada ponto com base no valor médio gerado pelos vizinhos compreendidos dentro desse período. Com isso, essa janela na qual observamos os vizinhos se desloca à medida que iteramos ponto a ponto.

Vemos que o cálculo da média móvel pode ser utilizada como um filtro de sinal, ou seja, como um método para remover ou atenuar determinadas frequências ou componentes de um sinal, tais como as flutuações de curto prazo, erros pontuais e oscilações corriqueiras da experimentação. Nesse caso, a média móvel é aplicada sobre o sinal original, proveniente dos dados experimentais, gerando um novo sinal suavizado ou filtrado.

A escolha do tamanho da janela é um aspecto muito importante para utilização da média móvel como uma ferramenta de filtro de sinal. Se a janela/período for muito pequena, a média móvel será muito sensível às flutuações aleatórias, o que pode causar uma perda de informações relevantes. Por outro lado, se a janela for muito grande, a média móvel pode atenuar mudanças significativas no sinal, com isso, deixando de capturar variações importantes. Efetivamente, quanto maior for o período da média móvel, mais longa será a distância de influência dos vizinhos, o que, no caso específico de EPR, pode deslocar o espectro, diminuir a intensidade das linhas, causar colapso prematuro e deslocamento do campo central.

Existem muitas variações conhecidas da implementação da média móvel nos mais distintos sistemas (POULARIKAS, 1999; GENTLE WOLFGANG HSRDLE, 2004), talvez seja mais correto afirmar que ela se mostra um pouco diferente para cada situação na qual sua utilização é requerida. Uma de suas variações mais usuais é a média móvel

Figura 52 – Esquematização dos componentes necessários para tomada da média móvel. Foram utilizados os índices de (i,j) para evolução das iterações das séries temporais de n e m . Os pontos destacados em vermelho são aqueles que se encontram no centro do período T . Estão denotadas três situações distintas por (a), (b) e (c), que apresentam, respectivamente, as situações decorrentes da ausência de vizinhos anteriores, com a vizinhança completa e com a ausência de vizinhos posteriores.



Fonte: Produção original.

ponderada, na qual cada valor na janela é ponderado por um fator de peso, que reflete a importância relativa de cada valor para o cálculo da média. Isso permite aplicar um peso maior aos valores mais recentes ou mais antigos, o que pode ser útil em casos em onde as mudanças no sinal são consideradas mais relevantes com base em sua posição na série temporal. Algoritmos de previsão de comportamento de rendimentos e títulos no mercado financeiro são um exemplo corriqueiro da necessidade de primazia de inferências recentes em detrimento às antigas.

Além das já apresentadas, existem diversas outras variações dessa técnica, como a média móvel exponencial, que considera o histórico de valores anteriores de forma exponencialmente decrescente, assim como, tantas outras que não teremos tempo para debater neste trabalho. Cabe ressaltar que, a utilização da média móvel, assim como suas

variações e adaptações, como filtro de sinal, é amplamente utilizada em diversas áreas, como finanças, previsão de demanda, análise de tendências, entre outras. Portanto, faremos o mesmo aqui e aplicaremos a média móvel ao estudo de materiais magnéticos, mais especificamente, para suavização das respostas de absorção de ressonância paramagnética eletrônica. Neste trabalho utilizaremos uma variação que denominaremos como média móvel de múltiplos períodos (MMMP), como veremos com mais detalhes em sequência.

Começaremos escrevendo, de modo tradicional, a média móvel. Se tivermos uma série temporal de n elementos P_i , podemos definir um período T contendo m elementos, com base em múltiplos inteiros de i , definindo $T > 1$, podemos escrever a soma dos elementos contidos em um determinado período T , como:

$$\mathcal{S}_j(T) = \sum_{j=1}^m = P_{i-m} + \dots + P_{i-1} + P_i + P_{i+m} + \dots + P_{i+m}, \quad (5.2)$$

onde P_i é o elemento central no qual tomaremos a média sobre os vizinhos, tanto anteriores quanto posteriores, logo, temos $2T + 1$ elementos por período. Dado isso, j é o índice de cada um dos m elementos contidos em T , tal que $m = 2T + 1$.

Desse modo, para cada P_i , podemos equacionar uma média (M_i) em relação aos m vizinhos como:

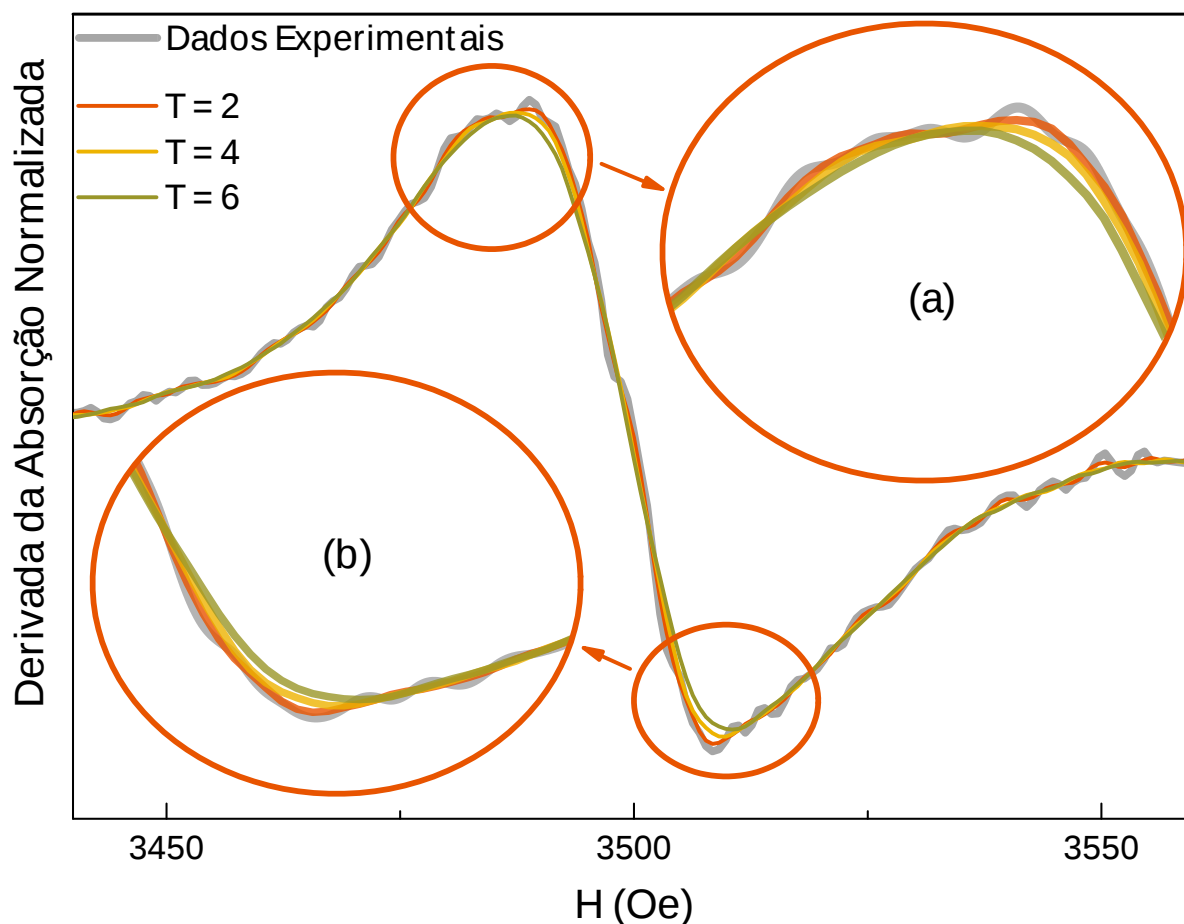
$$M_i = \frac{1}{2T + 1} \mathcal{S}_j(T). \quad (5.3)$$

Com base na Equação 5.3 podemos obter um valor médio M_i para cada um dos n pontos de nossa série temporal, suavizando nosso sinal de EPR. É importante salientarmos que a maneira como foi descrita a média móvel nas Equações 5.2 e 5.3 é somente uma das maneiras possíveis pela qual ela pode ser elaborada, poderíamos ter considerado apenas os elementos posteriores ou os anteriores. Contudo, como optamos por um intervalo centrado em um ponto médio, devemos nos atentar a algumas casualidades decorrentes dessa formulação.

Todo comportamento da média móvel, assim como equacionado aqui, incluindo as condições aplicadas às extremidades, estão detalhadamente esquematizados na Figura 52, nela, os índices (i, j) mostram como ocorre a evolução das iterações das séries temporais de n e m para três situações distintas. Os termos P_i , pontos no qual tomaremos a média sobre a vizinhança, estão destacados em vermelho para cada caso.

Como já sabemos, os primeiros e últimos elementos do sinal original precisarão ser tratados separadamente, visto que não haverão T elementos precedentes à $i = 0$ (Figura 52 (a)), tão pouco T elementos posteriores a $i = n$ (Figura 52 (c)). Algumas artimanhas podem ser empregadas nessa solução, podemos simplesmente descartar os $2T$ pontos problemáticos do sinal processado, replicar o valor dos primeiros elementos aos faltantes, tratar os m elementos iniciais e finais como nulos, ou, assim como feito neste trabalho,

Figura 53 – Comportamento da média móvel (MM) como filtro de sinal. Estão presentes quatro curvas, nas quais a linha sólida escura apresenta os dados experimentais, enquanto as demais, vermelha, amarela e verde, apresentam, respectivamente os comportamentos obtidos em função da variação do período T . Os destaques (a) e (b) apresentam o comportamento nos pontos de máximo e mínimo do espectro exposto.

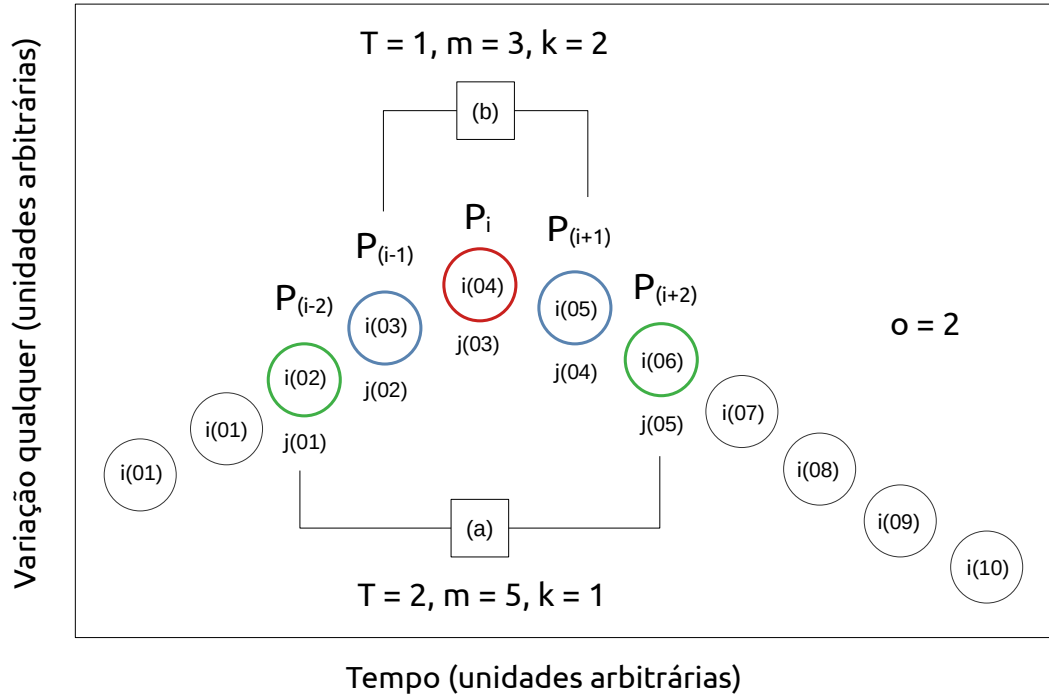


Fonte: Produção original.

processar os T elementos iniciais e finais respectivamente apenas com base nos posteriores e predecessores.

A Figura 53 apresenta uma aplicação direta da média móvel sobre um espectro de ressonância qualquer. Vemos claramente como o aumento do período torna mais suave o comportamento da média móvel em relação aos dados experimentais, como denotado pela variação progressiva do período T , expressa, respectivamente, pelas linhas vermelha, amarela e verde. No entanto, essa suavização decorre às custas de um empobrecimento da capacidade de aferição das informações presentes no espectro, como pode ser observado nos quadros (a) e (b) presentes na Figura 53, onde os pontos de máximo e mínimo estão destacados. Vemos, claramente, que à medida que aumentamos o período T , o comportamento de suavização que estava restrito apenas aos primeiros vizinhos é extenuado, portanto, quanto maior

Figura 54 – Esquematização dos componentes necessários para tomada da média móvel de múltiplos períodos. Foram utilizados os índices de (i,j,k) para evolução das iterações das séries temporais de n , m e o . Os pontos destacados em vermelho são aqueles no centro do período T , já os em verde, evidenciados na situação (a), são aqueles que pertencem ao primeiro período tomado, enquanto os em azul, situação (b), ao próximo período do ciclo de k .



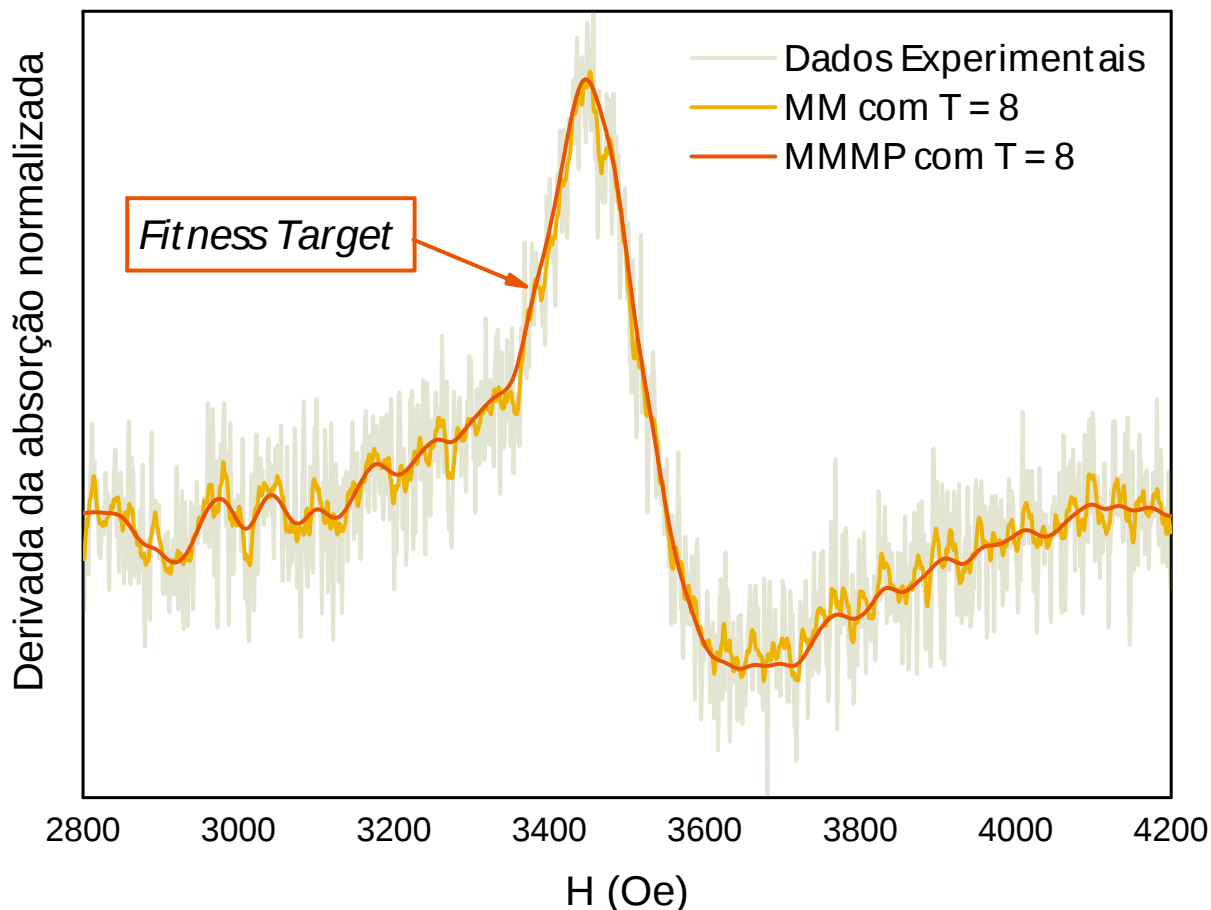
Fonte: Produção original.

for o módulo da tangente relacionada a cada intervalo, maior será o efeito de suavização sentido por um determinado P_i .

Essa inusitada situação, que acabamos de descrever, é especialmente problemática quando estudamos o comportamento do espectro de absorção, pois almejamos um comportamento uniforme, que descreva, tanto quanto possível, a variação média em todos os intervalos. Essa problemática nos leva ao nosso próximo tópico de estudo, a média móvel de múltiplos períodos.

Nesse novo caso, reaplicaremos a média móvel sobre o resultado anterior, regredindo sistematicamente o período com base em uma função de decaimento, por um certo número o de vezes, tal que o é escalonado sistematicamente com base em T e na função de decaimento utilizada, até que o período final contenha apenas os primeiros vizinhos de P_i .

Figura 55 – Comparação entre a média móvel (MM) e a média móvel de múltiplos períodos (MMMP), respectivamente presentes nas linhas sólidas amarela e vermelha, enquanto os dados experimentais estão dispostos ao fundo, na linha transparente verde. Ambos os casos utilizaram um período $T = 8$.



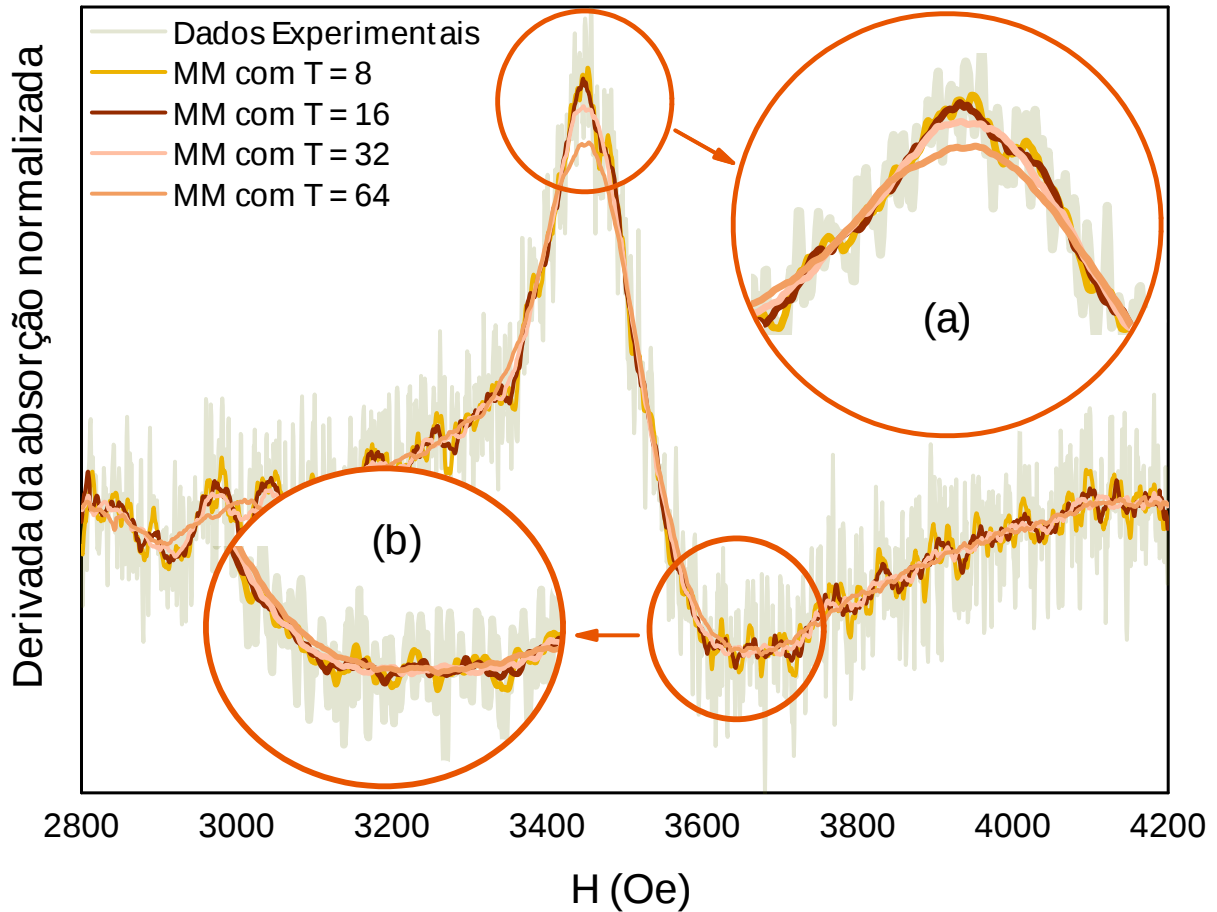
Fonte: Produção original.

Vemos, portanto, que essa nova sistemática demanda à adição de mais um ciclo ao modo ordinário de cálculo da média móvel.

A Figura 54 esquematiza como a média móvel de múltiplos períodos é aplicada. Neste caso exemplificado, a função de decaimento utilizada é uma simples progressão geométrica, onde o período é reduzido pela metade a cada ciclo de k , tal que o , nessa esquematização simples, é igual a dois. Essa evolução está denotada pelas cores verde e azul, onde a cor verde apresenta o primeiro período na qual a média móvel é aplicada e, conseqüentemente, a cor azul, o período subsequente.

A função de decaimento, empregada nessa variação metodológica, mostrou-se bastante sensível a cada caso específico, com isso, no caso de uma aplicação prática, uma extenuante variação de funções deve ser testada e averiguada, só assim, o melhor *target* representativo pode ser, eventualmente, obtido.

Figura 56 – Comportamento da média móvel (MM) como filtro de sinal. Estão presentes quatro curvas, nas quais a linha transparente verde apresenta os dados experimentais, enquanto as demais, amarela, violeta, bege e laranja, apresentam, respectivamente os comportamentos obtidos em função da variação do período T . Os destaques (a) e (b) apresentam o comportamento nos pontos de máximo e mínimo do espectro exposto.



Fonte: Produção original.

Podemos observar na Figura 55 uma comparação entre os resultados da média móvel simples em contraste aos providos pela média móvel de múltiplos períodos, respectivamente denotados pelas linhas sólidas amarela e vermelha. Ambos os casos utilizam o mesmo período ($T = 8$), no entanto, no caso da MMMP, a média móvel é reaplicada sequencialmente sobre o resultado, até que a função de decaimento seja satisfeita. Em contraste ao caso presente na Figura 53, o espectro contido na Figura 55 apresenta um ruído associado significativamente maior, com isso, caso tentássemos melhorar o resultado apenas com base na MM, teríamos uma queda significativa de qualidade nas regiões anteriormente discutidas, o que, invariavelmente, impossibilitaria a devida aferição das características que visamos extrair.

Cabe ressaltar que o comportamento de MMMP, vista na Figura 55, faz com que a

prevalência recaia sobre os vizinhos mais próximos, o que permite aumentar a suavização mesmo com períodos relativamente pequenos. Este comportamento pode ser verificado na Figura 56 em função da variação do período na qual a média móvel foi obtida. Vemos, claramente, nos destaques (a) e (b) presentes na Figura 56, que a tentativa de suavizar a curva prejudica as informações objetivas nos pontos de interesse, o que não ocorre com a MMMP, como evidenciado na Figura 55. Desse modo, não precisamos aumentar o período para obtermos uma suavização adequada, preservando assim os comportamentos originais dos vales e picos, em contraposição ao que foi visto nas Figuras 54 e 56, em especial, nos quadros (a) e (b).

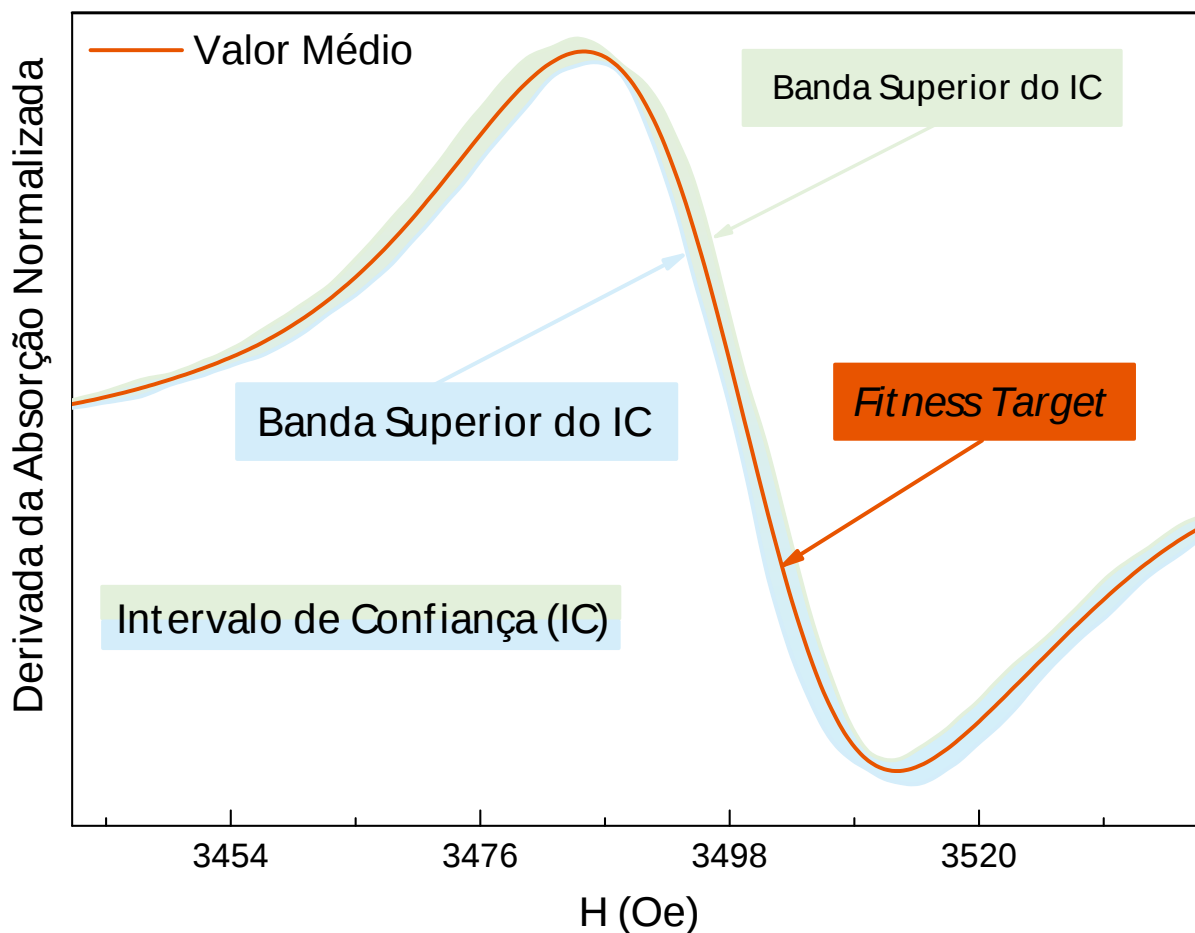
Agora que já introduzimos o filtro de sinal e seu comportamento, precisamos enunciar uma nova problemática, que estará associada a outro método que empregaremos neste trabalho, problemática essa que é justamente resolvida pela filtragem de sinal que acabamos de apresentar. Para levarmos nosso resultado ao objetivo almejado, teremos que obter um *fitness target* ideal para que nossa *fitness function* consiga operar adequadamente. Neste trabalho utilizaremos uma variação do método de mínimos quadrados (MQ), para comparar iterativamente a simulação com os dados experimentais. Contudo, em conjunção ao método de mínimos quadrados, nossa função de *fitness* avaliará se o resultado é contingente ao intervalo de confiança (IC). Dada a correlação notória que existe entre o intervalo de confiança e a média móvel, iniciaremos nossa discussão da composição da *fitness function* pelo intervalo de confiança.

O intervalo de confiança nos fornece um parâmetro que sugere uma faixa de valores plausíveis para uma determinada estimativa de um parâmetro populacional. Em outras palavras, é uma medida da incerteza, que permite determinar quão precisas são nossas inferências em relação a um conjunto amostral qualquer. Sendo assim, este intervalo atua como um indicador do grau de incerteza associado à estimativa do parâmetro, ou seja, fornece uma medida de quão precisa é a estimativa realizada.

Para nosso caso, aplicaremos o IC sobre a média móvel, para recuperarmos as informações, outrora perdidas, do ruído térmico em nosso procedimento de simulação e reprodução dos dados experimentais. Em sua elaboração consideramos o tamanho da amostra, o nível de confiança desejado e a variabilidade dos dados. O nível de confiança é uma medida da certeza que visamos em nossa estimativa, aqui foi utilizada uma margem de 95%.

O nível de confiança escolhido reflete a probabilidade de que o intervalo contenha o valor real do parâmetro. Por exemplo, um nível de confiança de 95% sugere que, ao menos, em 95% das amostras aleatórias, o intervalo de confiança construído a partir desse grupo amostral conterá o valor real do parâmetro. Para o caso de uma média, podemos dizer que há uma probabilidade de 95% de que o verdadeiro valor do parâmetro esteja, efetivamente, contido no intervalo.

Figura 57 – Intervalo de confiança (IC) obtido para o mesmo espectro de EPR presente na Figura 53. As bandas, superior e inferior, estão respectivamente denotadas pelo gradiente entre as cores verde e azul, enquanto o alvo de minimização (*fitness target*) está salientado pela linha vermelha sólida



Fonte: Produção original.

Estão apresentadas na Figura 57 as principais características do intervalo de confiança (IC). Vemos duas delimitações, uma para a banda inferior do intervalo e outra para sua banda superior, respectivamente denotadas pelo gradiente partindo de verde à azul, dentre as quais a média móvel está contida, como evidenciado pela linha vermelha sólida.

O intervalo de confiança é calculado com base em uma distribuição de probabilidade, onde, geralmente, a distribuição normal é empregada. A formulação do intervalo de confiança depende do tipo de parâmetro que está sendo estimado e da distribuição utilizada. Efetivamente, o tamanho da amostra e a variabilidade da população afetam a largura do intervalo de confiança, de modo que, amostras maiores, assim como, populações com baixa variabilidade resultam em intervalos de confiança significativamente mais estreitos.

O parâmetro de IC, é, portanto, uma medida estatística que nos permite estimar

a faixa de valores plausíveis para a média de uma série temporal, sendo isso válido para todos os casos anteriormente referidos para o cálculo da média móvel. Dito isso, o intervalo de confiança para a MM e MMMP, pode ser tomado utilizando-se a seguinte equação:

$$IC(P_i) = \bar{X} \pm \frac{z_{\alpha}}{2} \frac{s}{\sqrt{m}}. \quad (5.4)$$

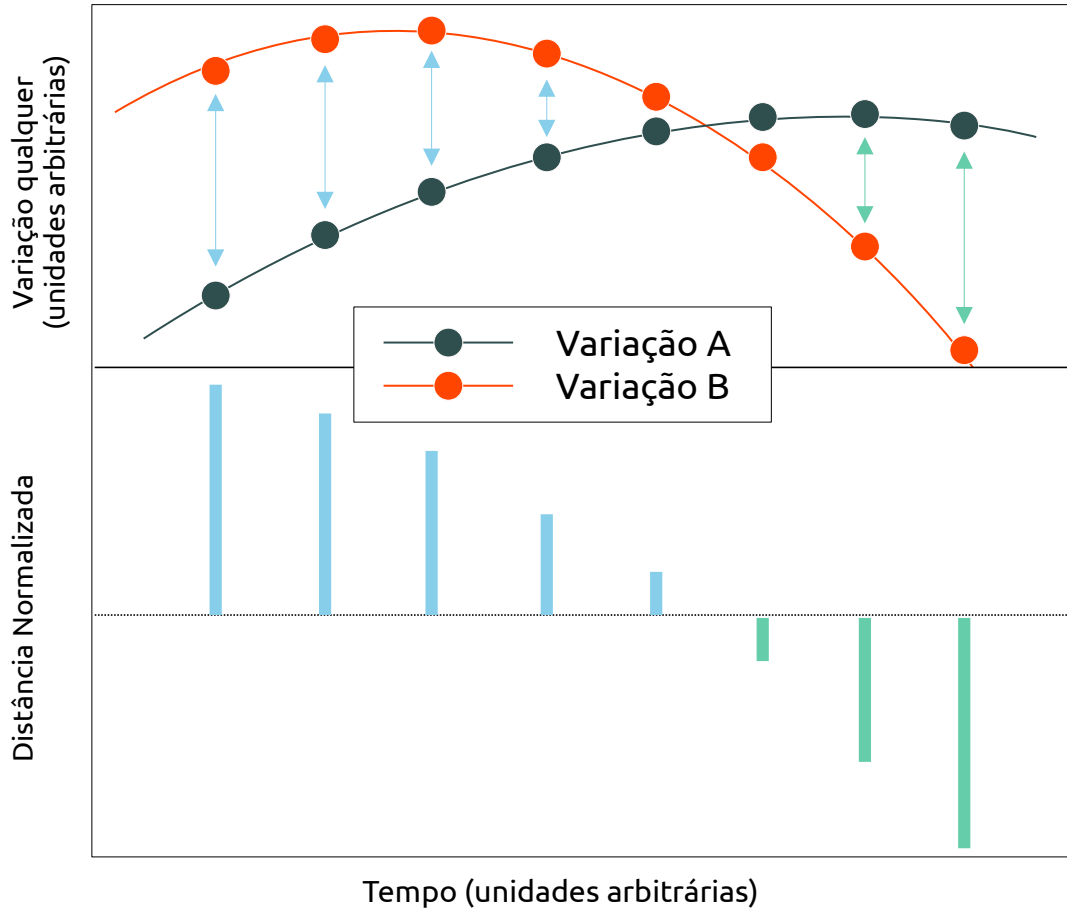
Na Equação 5.4 o intervalo de confiança foi calculado para cada P_i , nela, $\bar{X}$ representa a média amostral, enquanto s é o desvio padrão de uma amostra de tamanho m (em nosso caso particular, correndo sobre o índice J da Equação 5.2), por fim, $z_{\alpha/2}$ é o valor da distribuição normal padrão para um determinado nível de confiança $(1 - \alpha)$. A Equação 5.4 pressupõe que a série temporal segue uma distribuição normal ou que o tamanho da amostra é grande o suficiente para aplicar o teorema do Limite Central.

Em suma, o intervalo de confiança é uma ferramenta essencial na análise estatística de sistemas complexos, que envolvem, por exemplo, dados experimentais contendo ruído térmico e outras fontes de incerteza, assim como aqueles com os quais lidamos (MOLLIER; HARDIN; UEBERSFELD, 1973; HOENTZSCH; NIKLAS; SPAETH, 1978; WILMSHURST, 1967). Temos, desse modo, a capacidade de avaliar a precisão de nossas estimativas e inferências a partir dos dados amostrais, permitindo que outras pessoas avaliem a confiabilidade de nossos resultados.

Por fim, o método de mínimos quadrados é empregado com o propósito de ajustar uma função qualquer a um determinado conjunto de dados experimentais. De modo resumido, podemos ilustrar esse problema tomando como base uma simples função unidimensional de uma série temporal, assim como visto na Figura 58. Vemos, claramente, que existe uma diferença entre os valores de ambas as variações, tomando essa distância como d , e sabendo que o objetivo deste método é encontrar os parâmetros de uma função que minimize a soma dos quadrados das diferenças entre os valores observados e os ajustados, podemos observar que estipulamos um parâmetro cujo ajuste ideal seria, inequivocadamente, nulo, visto que este caso representa a superposição do ajuste ao dado experimental.

Outra observação que pode ser feita por intermédio da Figura 58 é a necessidade da tomada do valor quadrado das distâncias, pois assim como visto no respectivo quadro da distância normalizada, essa operação pode resultar tanto em valores positivos quanto negativos, o que desqualificaria a soma total dessas distâncias como parâmetro de comparação. Essa observação nos leva novamente a importância da aplicação prévia do filtro de sinal antes da comparação entre os dados experimentais e os simulados, pois caso esta etapa não seja devidamente realizada, o próprio algoritmo de mínimos quadrados tenderá a um valor médio da flutuação, desse modo, imbuindo nossa problemática com um processo não-supervisionado, que pode gerar problemas como os observados nas Figuras 54 e 56 para picos e vales.

Figura 58 – Estão presentes dois quadros, no superior estão apresentadas duas variações quaisquer de duas series temporais, respectivamente representadas pelas linhas sólidas verde e laranja. Já no quadro inferior temos destacadas as distâncias normalizadas entre os pontos da cada variação. Foram utilizadas as cores azul-claro e verde-claro para distinguir a variação do sinal da magnitude de cada distância.



Fonte: Produção original.

Uma versão completa deste algoritmo e suas aplicações está disponível por Barroso (BARROSO et al., 1987), nela, assim como feito usualmente, são empregadas derivadas na resolução do problema, contudo, aqui aplicaremos apenas sua definição inicial, assim como acima enunciada. Com isso, tomando E^4 como a soma da distância ao quadrado de cada ponto d_i (podendo variar de zero ao infinito⁺), para um número total n de pontos,

⁴ Utilizamos “ E ” para manutenção de uma notação condizente com a Seção 5.3, onde o termo Energia de *annealing* (E_a) foi empregado para essa quantificação.

podemos escrever:

$$E = \sum_{i=1}^n d_i^2. \quad (5.5)$$

Muito embora a Equação 5.5 se apresente de um modo bastante amisto e a utilização da diferenciação para obtenção dos pontos críticos seja igualmente trivial, essas soluções, comumente, tornam-se pouco confiáveis e/ou divergentes à medida que a complexidade do problema aumenta, em especial com base no aumento da dimensão do sistema, incorrendo, constantemente, em soluções presas em mínimos locais ou impossíveis, para o caso de problemas não-diferenciáveis.

Veremos na Seção 5.3 como poderemos ignorar toda essa necessidade de diferenciações para obtenção de ajustes, cuja qualidade sobrepujam de modo desacerbado a abordagem tradicional. Para isso, utilizaremos métodos estocásticos, cujo funcionamento, assim como vimos, dependem de relações aleatórias.

Só assim, utilizando o método de mínimos quadrados em conjunto com o intervalo de confiança, e acionando iterativamente nosso algoritmo de solução completa da matriz de transição (Seção 4.6), obteremos, o melhor conjunto de parâmetros que ajusta nossos espectros experimentais.

5.3 Métodos Heurísticos Utilizados.

Não poderíamos começar esta seção se não pelo conhecido método de Monte Carlo (BAUER, 1958; ROBERT; CASELLA, 2011), sendo essa curiosamente, uma nomenclatura póstuma ao seu estabelecimento, o que, particularmente dificulta seu preciso rastreamento bibliográfico antes de 1949, ano no qual essa abordagem metodológica apresenta um impacto significativo na literatura (KAHN, ; METROPOLIS; ULAM, 1949). Tomaremos aqui, como a base de toda elaboração metodológica oriunda desse tipo de algoritmo estocástico como partindo de Nicholas Metropolis e S. Ulam, sendo a eles atribuída até mesmo a nomenclatura de “Monte Carlo”, como referência ao cassino de Monte Carlo, na cidade de Mônaco.

A ideia básica do Método de Monte Carlo consiste em simular uma grande variedade de eventos aleatórios e aplicar relações estatísticas sobre os resultados de cada evento para, assim, obter uma estimativa do resultado almejado ou compreender melhor o comportamento do sistema em questão.

A utilização do Método de Monte Carlo requer a definição de uma distribuição de probabilidade para os eventos que serão simulados. Um dos exemplos mais corriqueiros dessa metodologia é sua aplicação na obtenção de valores de áreas e integrais definidas. Efetivamente, se estivermos interessados em estimar, por exemplo, o valor da integral definida de uma função qualquer, podemos simular pontos aleatórios na região e estimar o valor da integral com base no percentual de pontos contidos no domínio de interesse.

Uma das principais vantagens da utilização do método de Monte Carlo é sua capacidade, até então sem precedentes, de lidar com sistemas extremamente complexos, que, eventualmente, podem apresentar um número exorbitante de variáveis e interações. Além disso, é possível obter estimativas com alta precisão, mesmo em sistemas com comportamento muito caótico ou quase-imprevisível.

Podemos citar como outro exemplo às, quase incontáveis, combinações possíveis que um conjunto de cartas de um baralho de 52 cartas podem apresentar, como isso, caso desejemos descobrir qual o risco de uma determinada jogada, em um jogo qualquer, precisaríamos, convencionalmente, permutar um grande número de possibilidades, para assim avaliarmos as implicações e riscos envolvendo cada jogada possível (PHILANDER; RAAB; BEREZAN, 2016). Se aplicarmos o método de Monte Carlo neste problema, no lugar de calcular as permutações, abrimos mão do resultado absoluto em prol de uma margem probabilística de confiabilidade, ou seja, geramos uma quantidade enorme de combinações possíveis e testamos como cada uma delas se desempenha com base nas regras do jogo, desse modo, podemos estimar o risco envolvido em cada jogada, que pode ser avaliado com base nas cartas conhecidas⁵.

⁵ Aqui, o termo “cartas conhecidas” se refere as cartas que estão na mão do jogador e dêmiás que já

Independente da aplicação desejada, toda resolução envolvendo o método de Monte Carlo é estruturada em forma de três etapas, sendo elas:

- **Geração de amostras aleatórias:** Na primeira etapa, é necessário definir qual é a variável dependente que se deseja prever e quais são as variáveis independentes que afetam essa variável dependente. É importante definir essas variáveis com precisão, pois serão usadas para gerar os valores aleatórios necessários para as simulações de Monte Carlo. É nesta etapa onde ocorre a geração de amostras aleatórias, sendo o propósito desta ação a geração do maior número possível, factível, de amostras aleatórias que sigam a distribuição de probabilidade desejada. Existem várias técnicas disponíveis para geração das amostras aleatórias que serão requeridas, assim como discutimos na introdução da Seção 5.
- **Avaliação da função:** A próxima etapa é avaliar a função que distingue as amostras por um critério previamente estipulado para cada amostra aleatória gerada na etapa anterior. A função pode ser uma integral, um valor esperado, uma equação diferencial ou qualquer outra função de interesse.
- **Estimativa dos resultados:** A última etapa do método de Monte Carlo é a estimativa dos resultados. A ideia é usar as avaliações da função realizadas na etapa anterior para estimar o valor da função ou o resultado desejado. A estimativa é geralmente feita usando a média aritmética das avaliações da função. Com isso, quanto maior o número de amostras aleatórias geradas, mais precisa será a estimativa dos resultados. Além disso, a precisão da estimativa pode ser devidamente quantificada pelo intervalo de confiança.

No entanto, o método de Monte Carlo também possui algumas limitações e empecilhos. A mais notória de todas é, sem dúvida, sua exigência computacional, sendo computacionalmente intensivo e requerendo um número substancial de simulações para obter uma estimativa precisa. Além disso, a qualidade da estimativa depende intrinsecamente da precisão do critério previamente estipulado e do tamanho da amostra utilizada.

De todas as abordagens para a realização das etapas essenciais, que acabamos de descrever, o algoritmo de Metropolis ([METROPOLIS; ULAM, 1949](#); [METROPOLIS et al., 1953](#)) vem sendo empregado até hoje como uma das formas mais viáveis e competentes de implementação de Monte Carlo, em especial como apresentado em 1953 por Nicholas Metropolis e outros.

O algoritmo de Metropolis começa com uma amostra inicial, que pode ser gerada aleatoriamente ou escolhida de alguma outra forma, como, por exemplo, um “chute inicial”. Em seguida, uma nova amostra é gerada aleatoriamente com base na amostra anterior,

foram utilizadas na partida, ou, de algum modo, conhecidas.

para isso, é adicionado um deslocamento aleatório, determinado de acordo com uma distribuição de probabilidade específica.

A nova amostra é então avaliada usando uma função de aceitação, que considera a razão entre as probabilidades das amostras antiga e nova. Essa função determina se a nova amostra será aceita ou rejeitada. Se a nova amostra representar uma solução estatisticamente mais provável do que a antiga, ela será aceita automaticamente. Esse processo é repetido várias vezes, gerando uma cadeia de amostras, conhecida como cadeia de Markov (ROBERT; CASELLA, 2011), pois a nova amostra é gerada com base na amostra anterior e não depende de amostras anteriores. A cadeia de Markov é conhecida por ter uma propriedade da convergência agregada a evolução das iterações, ou seja, os resultados das amostras se aproximam do “resultado alvo” a cada nova iteração.

Agora que compreendemos o método de Monte Carlo e sua versão mais usual, o algoritmo de Metropolis, passamos à abordagem metodológica que surgiu com ele, abordagem essa que será empregada neste trabalho. Definimos então, métodos meta-heurísticos como técnicas computacionais utilizadas para encontrar soluções aproximadas para problemas de otimização que são difíceis ou impossíveis de serem resolvidos de forma exata, ou cuja solução analítica nem ao menos existe. Esses métodos são algoritmos genéricos que podem ser aplicados a uma ampla variedade de problemas de otimização, independentemente de sua natureza, tamanho ou complexidade.

Em geral, a principal diferença entre métodos heurísticos e meta-heurísticos é a abrangência da solução que cada um busca. Métodos heurísticos são frequentemente usados para encontrar soluções que são boas o suficiente para atender às necessidades do problema em questão, enquanto os métodos meta-heurísticos visam encontrar a melhor solução possível. Os métodos heurísticos tendem a ser mais rápidos e exigem menos recursos computacionais do que os métodos meta-heurísticos, mas geralmente são menos precisos e menos robustos. Já os métodos meta-heurísticos são mais eficazes para problemas complexos e mal definidos, mas podem ser mais lentos e mais exigentes em termos de recursos computacionais.

Denominamos, na prática, a classe de métodos heurísticos inspirados por processos naturais existentes em ambientes dinâmicos e incertos, tais como a evolução biológica e o comportamento de colônias de insetos, como meta-heurísticos. Esses processos servem de modelo para a criação de estratégias de busca de soluções em espaços de soluções complexos ou inviáveis, contendo um número muito grande de variáveis, delimitações e restrições.

Os métodos meta-heurísticos são caracterizados pela capacidade de explorar o espaço de soluções em busca de regiões promissoras, usando técnicas de busca global que tentam evitar que a solução fique presa em mínimos locais. Eles não garantem a obtenção da melhor solução, mas oferecem um bom compromisso entre qualidade da solução e tempo

de execução. Alguns exemplos de métodos meta-heurísticos são o *Simulated Annealing*, o algoritmo genético, *Particle Swarm* e *Ant Colony Optimization*.

Neste trabalho, utilizamos duas técnicas meta-heurísticos de minimização global, que, a princípio, possuem o mesmo objetivo, mas capacidades distintas, sendo elas, o *Simulated Annealing* (BERTSIMAS; TSITSIKLIS, 1993; TSALLIS; STARIOLO, 1996) e o *Genetic Algorithm* (FORREST, 1996; KRAMER; KRAMER, 2017; MITCHELL, 1995). Veremos ambas em detalhes e descreveremos suas principais características, vantagens e desvantagens. Técnicas de inteligência artificial (*machine learning*) também foram experimentadas, contudo, como os resultados deste trabalho não dependem das mesmas, não adentraremos este tema aqui.

O algoritmo de *Simulated Annealing*, foi originalmente proposto em 1983 por S. Kirkpatrick, C. D. Gelatt Jr. e M. P. Vecchi (KIRKPATRICK; JR; VECCHI, 1983), deste modo, seguiremos sua descrição assim como apresentada em sua forma original. A elaboração natural que inspira essa metodologia é baseada no processo físico de mesmo nome, processo no qual um material metálico, no estado sólido, é gradualmente resfriado para atingir um estado de mínima energia, pois, assim como na Física, é factível supor que um sistema possa passar por estados com altos níveis de energia antes de eventualmente alcançar um estado de baixa energia, sendo esse um processo lento e não-linear.

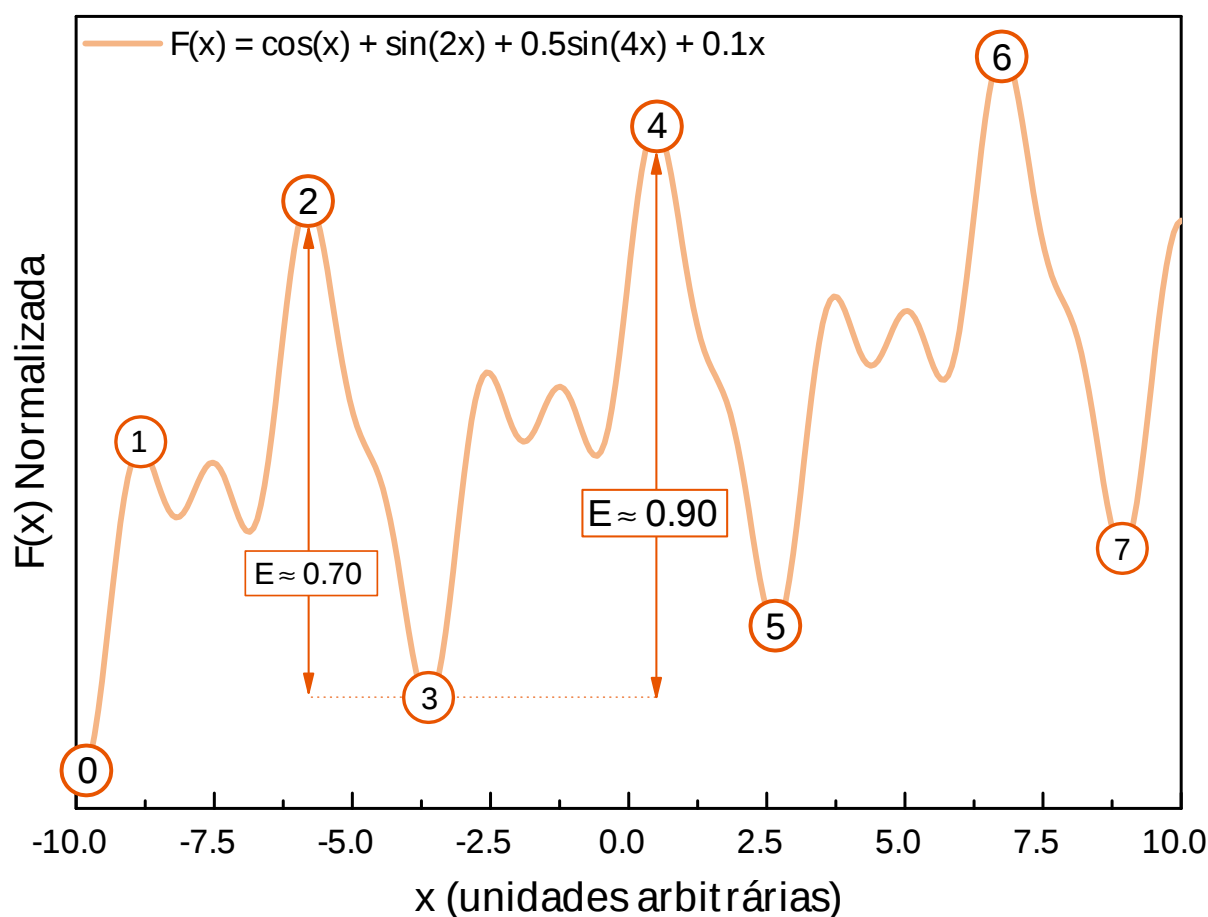
Desse modo, as terminologias que envolvem a aplicação deste método são inspiradas na Física, como isso, estabelecemos um análogo e utilizaremos o conceito de energia como parâmetro de distinção do sistema. Assim como na natureza, durante um processo de resfriamento controlado, os átomos de um metal são reorganizados em uma estrutura cristalina mais ordenada e homogênea, reduzindo a densidade de defeitos cristalinos e diminuindo a energia livre de Gibbs, consequentemente, resultando em um metal com maior ductilidade e tenacidade, menor dureza e fragilidade.

Dado a introdução inicial e sabendo que temperatura e o tempo de resfriamento controlado podem ser ajustados para obter diferentes efeitos no metal, ambos se tornarão parâmetros moduláveis do método de *Simulated Annealing* e deverão ser introduzidos ou gerados aleatoriamente em todas as simulações.

Essa temperatura é um parâmetro que controla diretamente o processo de *annealing*, medindo quão fortemente os valores oriundos da função de *fitness* afetam a busca pelo mínimo global. O processo de *annealing* começa com uma temperatura elevada (cuja ordem depende do problema abordado, uma vez que a temperatura remete ao “alcance” das soluções) e diminui gradualmente para permitir uma ampla exploração das possíveis soluções, de modo que, à medida que a temperatura diminui, o processo de *annealing* se direciona na exploração de soluções mais próximas ao mínimo global.

Desse modo, no início do processo de *annealing*, a temperatura deverá ser suficien-

Figura 59 – Relações de energia de *annealing*, utilizadas pelo algoritmo de *Simulated Annealing*, em uma função oscilante qualquer. Os pontos enumerados, indo de 0 à 7, denotam algumas regiões de mínimo e máximo, onde a solução pode ficar presa com base na temperatura de *annealing*, no intervalo visitado e na semente aleatória utilizada. Dentro do intervalo visível nesta figura, a solução ideal encontra-se no ponto 0.



Fonte: Produção original.

temente alta para a exploração inicial, isso ajuda o método a evitar que a solução final fique presa em mínimos locais, além de possibilitar a exploração de regiões mais amplas, em busca do mínimo global. É importante que a simulação seja executada por tempo suficiente para cada temperatura, permitindo que o sistema possa atingir um estado estável antes de avançar para a temperatura subsequente, durante as etapas de resfriamento. A escolha da sequência de temperaturas e do número de rearranjos para cada temperatura é um aspecto crítico do processo de *annealing* e deve ser cuidadosamente ajustada para cada problema específico.

O método de *annealing*, implementado com base no algoritmo de Metropolis, difere da melhoria gradual iterativa de Metropolis, pois pode “escapar” dos mínimos locais de uma função, uma vez que transições para fora desses mínimos são possíveis para

temperaturas não nulas. Outra característica importante é que o processo de *annealing* é adaptativo, ou seja, ele é capaz de se ajustar à complexidade da função ao longo do tempo. Características gerais da função são reveladas em temperaturas mais altas, enquanto detalhes mais finos são desenvolvidos em temperaturas mais baixas. Isso é especialmente útil para encontrar o mínimo global de uma função que possua vários mínimos locais, já que o processo de *annealing* pode explorar diferentes partes da função em diferentes temperaturas para encontrar o mínimo global.

Todas as eventualidades que acabamos de ilustrar, estão visíveis na Figura 59. Os pontos em destaque, numerados de 0 à 7, apresentam os pontos de interesse nos quais “barreiras de potencial” precisam ser superadas para que o algoritmo explore diferentes regiões da função. Por exemplo, caso a região contida entre os pontos 2 e 4 contenha nossa solução, aleatoriamente proposta, para que o algoritmo explore as regiões anteriores ao ponto 2 ou posteriores ao ponto 4 é necessário que a temperatura seja suficientemente alta para que os respectivos níveis de energia de 0.7 e 0.9 sejam ultrapassados. Também é importante perceber que os níveis de energia são tomados com base na função normalizada, portanto, não existe contexto comparativo entre diversas funções, ou seja, cada resultado de energia de *annealing* é somente válido para cada caso particular.

Outra importante questão que deve ser tratada é a limitação do intervalo de busca. Como vemos na Figura 59, caso saibamos ou suspeitemos da localização da solução ideal (no caso exemplificado, presente no ponto 0), é conveniente limitar a busca por soluções a um domínio particular. Neste trabalho, utilizaremos uma condição delimitante, similar a uma fita infinita (fita de Möbius, nomeado em homenagem ao trabalho de 1985 de August Ferdinand Möbius), para cada dimensão estudada, impedindo que uma solução extrapole o intervalo de busca. Contudo, no início dos trabalhos, durante as avaliações do problema realizadas em altas temperaturas de *annealing*, pode ser conveniente simplesmente avaliar se a solução é contingente ao domínio e, caso não seja, lançá-la aleatoriamente dentro do mesmo.

Seguindo a analogia, em sua forma mais “crua”, como mostrada por Kirkpatrick, C. D. Gelatt Jr. e M. P. Vecchi (KIRKPATRICK; JR; VECCHI, 1983) equacionaremos as relações fundamentais de *annealing* utilizadas na formulação do algoritmo. Como sabemos, a mecânica estatística pode ser utilizada para extrair propriedades de um sistema macroscópico a partir de médias microscópicas. Médias de conjuntos podem ser obtidas a partir de uma única função geradora, denominada função de partição (Z), com isso equacionamos:

$$Z = Tr \exp \left(\frac{-E}{K_B T_a} \right). \quad (5.6)$$

Na Equação 5.6, Tr representa uma soma sobre todas as possíveis configurações dos átomos no sistema estudado, K_B é a constante de Boltzmann, T_a a temperatura de

annealing, que exerce a função de parâmetro de controle, enquanto $E(T_a)$ é a energia de *annealing*. Com isso, podemos tomar o logaritmo da função de partição Z , o que nos fornece na energia livre ($F(T_a)$), que, por sua vez, contém informações sobre a energia média $\langle E(T_a) \rangle$ e sua entropia, $S(T_a)$, desse modo temos:

$$-K_B T_a \ln(Z) = F(T_a) = \langle E(T_a) \rangle - S T_a. \quad (5.7)$$

Dado que as médias ponderadas de Boltzmann do conjunto podem ser expressas em termos de derivadas de $F(T)$, podemos escrever $\langle E(T_a) \rangle$ como:

$$\langle E(T_a) \rangle = - \frac{d(\ln(Z))}{d(1/k_B T_a)}. \quad (5.8)$$

A taxa de mudança da energia em relação à temperatura de *annealing* (T_a) está diretamente relacionada ao tamanho das variações típicas na energia média por intermédio do calor específico $C(T_a)$. Um valor grande de $C(T_a)$ indica uma mudança no estado de ordem do sistema, ou seja, este parâmetro pode ser utilizado no contexto da otimização para indicar o início da solidificação. Remetendo ao análogo metálico, isso significa que no processo de *annealing*, o resfriamento deve ser realizado muito lentamente. Vemos então que $C(T_a)$ atua com indicativo para estipulação da taxa diminuição de T_a . Podemos equacionar $C(T_a)$ do seguinte modo:

$$C(T_a) = - \frac{d \langle E(T_a) \rangle}{dT_a} = \frac{\langle E(T_a)^2 \rangle - \langle E(T_a) \rangle^2}{k_B T_a^2}. \quad (5.9)$$

Podemos ainda estabelecer a relação entre $C(T_a)$ e $S(T_a)$, onde T_1 é a temperatura em que a entropia é conhecida. Com isso, podemos escrever:

$$S(T_a) = S(T_1) - \int_{T_a}^{T_1} \frac{C(T_a)}{T_a} dT_a. \quad (5.10)$$

Por fim, precisamos estabelecer uma função de decaimento da temperatura de *annealing*. Tomando T_0 como a temperatura inicial de *annealing* e $T_1/T_0 = 0.9$, podemos expressar:

$$T_n = (T_1/T_0)^n T_0. \quad (5.11)$$

Com tudo equacionado, precisamos apenas definir uma função que expresse nosso resultado desejado como um mínimo global que precise ser encontrado. Originalmente essa função foi chamada de função de custo (*cost function* (KIRKPATRICK; JR; VECCHI, 1983)), contudo, aqui nos referiremos a ela de um modo contemporaneamente mais usual, como *fitness function* (HE; CHEN; YAO, 2014; KALLEL; NAUDTS; REEVES, 2001). Neste trabalho, utilizamos uma operação booleana que verifica se o resultado é contingente

ao intervalo de confiança (Equação 5.4 da Seção 5.2) em conjunção com a quantificação da soma total das distâncias, ponto-a-ponto, como proposto pelo algoritmo de mínimos quadrados (Equação 5.5 da Seção 5.2).

O método de *Simulated Annealing* apresenta variações interessantes que podem ser encontradas na literatura, uma das mais exploradas é a versão de Tsallis (TSALLIS; STARIOLO, 1996), conhecida como *Generalized Simulated Annealing*, que une diversas abordagens de minimização em uma solução geral, alternáveis com base em um parâmetro de controle (q_v). Além disso, essa abordagem também introduz um parâmetro de aceitação (q_a), que avalia iterativamente cada resultado e, se necessário, exclui o mesmo e repete a iteração.

É preciso que se note uma característica fundamental do algoritmo de *Simulated Annealing*, ele, originalmente, é proposto para resolver um único objetivo, ou seja, minimizar um único parâmetro, no caso, a energia de *annealing*. Muito embora seja possível sumarizar múltiplos objetivos e expressá-los de uma forma que apresentam uma única solução geral, nem sempre a viabilidade dessas artimanhas apresentarão um resultado satisfatório. Este foi um problema que enfrentamos durante a elaboração de nossas simulações.

Muito embora o método de *Simulated Annealing* tenha se mostrada extremamente competente e tenha conseguido simular todos os nossos resultados envolvendo YPb_3 (vistos na Seção 6.1), foi demandado um enorme empenho humano atuando simultaneamente, pois cada espectro foi minimizado individualmente, para cada temperatura e, por sua vez, para cada concentração, sendo empregada, constantemente, a utilização de permutações sistemáticas para a devida conciliação dos resultados.

Com o propósito de suplantiar todo envolvimento humano das simulações (no que concerne as permutações envolvendo a conciliação dos resultados), buscamos outra abordagem metodológica, cuja implementação de uma minimização com múltiplos objetivos estivesse intrinsecamente relacionada à própria proposta metodológica em si. Com isso, desenvolvemos uma abordagem, que, ao melhor do nosso conhecimento, será apresentada originalmente neste trabalho, como uma variação do algoritmo genético.

O algoritmo genético foi proposto originalmente por John Holland em 1975 (SIMONCINI; ZHANG, 2019), como uma replicação metafórica do processo decorrente da seleção natural, como proposto por Charles Darwin, em 1985. Neste processo, é descrito o mecanismo que atua na evolução das espécies, causada pela pressão do ambiente sobre o indivíduo e fatores genéticos. A pressão do ambiente será mimetizada pela função de *fitness*, que norteará o sucesso das inúmeras combinações genéticas decorrentes da reprodução, mutação e *crossover*. Todos esses componentes serão modulados em nossa simulação, desse modo, aplicaremos o princípio da evolução das espécies aos nossos espectros de ressonância teóricos (obtidos pelo modelo de Plefka com os adendos de P. A. Venegas (PLEFKA, 1973; VENEGAS, 1990), como solução da matriz de transição, visto na Seção 4.6), cuja solução,

geracionalmente, se aproximará dos dados experimentais com base na mesma função de *fitness* utilizada no algoritmo de *Simulated Annealing*.

Seguindo a revisão de Sourabh Katoch, Sumit Singh Chauhan e Vijay Kumar (KATOCH; CHAUHAN; KUMAR, 2021), explicaremos, uma-a-uma, as principais etapas requeridas para implementação do algoritmo genético. Mostraremos também as componentes que alteramos e implementamos, assim como as inspirações que levaram a tais mudanças.

O estabelecimento do algoritmo genético se inicia sempre com a codificação, ou seja, estabelecemos uma representação da solução na forma de uma sequência de genes contidos em cromossomos. A escolha da codificação que será utilizada depende do domínio do problema em questão. Seguramente, o esquema de codificação mais comum é o binário, visto que foi originalmente elaborado na apresentação desta metodologia à literatura. Nesta abordagem, cada gene é representado por 1 ou 0, sendo que, cada bit da sequência representa uma característica da possível solução do problema. Mesmo que essa representação facilite as operações de reprodução e mutação, em problemas demasiadamente complexos, o tempo computacional e a dificuldade da representação podem ser tornar empecilhos delimitantes.

Neste trabalho, para a utilização específica deste algoritmo, vincularemos o domínio no qual cada um dos parâmetros é contingente a um intervalo de números inteiros, do tipo usualmente chamado de u8 (*8-bit unsigned integer type.*), delimitados no intervalo [0,255]. A utilização de números inteiros finitos facilita as operações demandadas para o funcionamento do algoritmo genético, gerando um número conhecido, mas, ao mesmo tempo, gigantesco de combinações possíveis. Essa representação auxilia também na diminuição do custo computacional e da memória requerida para cada simulação, além de tornar toda problemática muito mais palpável (do ponto de vista humano).

Como exemplo, podemos supor que o parâmetro g que buscamos esteja contido entre 1.8 e 1.89, desse modo, denominamos, respectivamente, esses valores como banda inferior (Lb - *Lower bound*) e banda superior (Ub - *Upper bound*), logo cada número inteiro (u8) representa um intervalo de busca de aproximadamente 3.510^{-4} . A mesma metodologia é aplicada a todos os parâmetros utilizados para simulação de cada espectro, assim podemos expressar um vetor que contenha todos os parâmetros codificados, o que representará uma solução do sistema, como mostrado a seguir:

$$\{ T[u8], b_k[u8], \Delta H_{res}[u8], g[u8], b_4[u8], \xi[u8], \mathcal{H}_{ex}[u8] \}.$$

Da esquerda para à direita, temos representados: temperatura (T) de EPR, parâmetro de korringa (b_k), largura residual (ΔH_{res}), fator- g (g), parâmetro de quarta ordem de CEF (b_4), peso relativo entre absorção e dispersão (ξ) e o parâmetro de troca entre os íons da impureza substitucional ($\mathcal{H}_{ex}$).

Cada uma dessas soluções será considerada um indivíduo e representa um candidato elegível à se tornar a solução final. Assim como no caso anterior, avaliaremos o resultado da função de *fitness*, contudo, agora será necessário decodificar a solução antes de avaliar se os parâmetros que a compõem conseguem produzir um espectro teórico que represente um obtido experimentalmente.

Agora que definimos um modo de expressar nossos indivíduos de uma forma conveniente, precisamos gerar nossa população inicial, com isso, começa aqui uma das variações originais de nossa implementação. Utilizaremos, em demasiadas etapas, a série de Fibonacci, a partir do seu terceiro termo, para elaboração das mecânicas internas de nosso algoritmo genético. Esta série é uma sequência de números em que cada número subsequente é a soma dos dois números anteriores da sequência (tal como: 0,1, 1, 2, 3, 5, 8, 13, 21, 34, 55, 89, 144, 233, 377, 610, 987, 1597, 2584, ...). Foi utilizada, originalmente, para descrição do crescimento populacional de uma população ideal, contudo, também é amplamente observada na natureza, como no padrão de crescimento de pétalas em flores, na espiral de conchas marinhas, na disposição de sementes em girassóis e na ramificação de galhos de árvores. Esta série pode ser definida, recursivamente, como:

$$F_n = F_{n-1} + F_{n-2}. \quad (5.12)$$

Aqui, a série de Fibonacci será implementada como critério estatístico para controle do elitismo⁶ e da aleatoriedade do sistema. Utilizaremos um dos termos da série como parâmetro de entrada, que determinará tanto o número total de indivíduos como a forma pela qual os indivíduos serão selecionados. Desse modo, se tomarmos um termo n qualquer, o número total de indivíduos (Nt) será dado por:

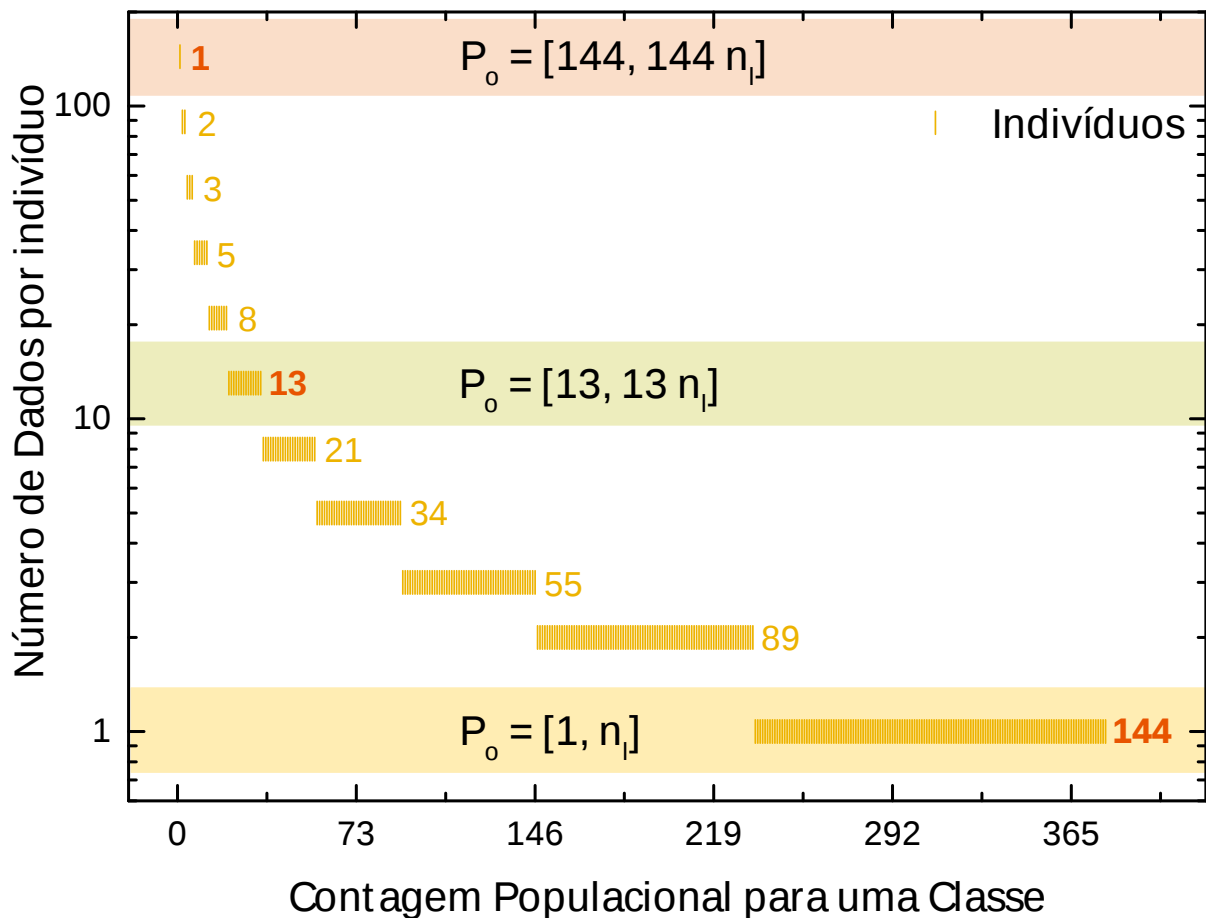
$$Nt = \sum_{i=3}^n F_i. \quad (5.13)$$

Uma vez gerados os Nt indivíduos, precisamos avaliá-los e ordená-los com base no resultado da função de *fitness*. Iniciaremos nossa discussão apenas com um objetivo tratado por vez, após isso, extrapolaremos para o caso de múltiplos objetivos.

Existem muitos critérios para a seleção dos indivíduos que participarão da reprodução, provavelmente, o mais conhecido é o método da roleta, no qual cada indivíduo apresenta uma probabilidade de se reproduzir proporcional ao valor obtido pela função de *fitness*. No entanto, essa implementação detém alguns problemas, um dos mais pronunciados é decorrente de indivíduos que apresentam resultados de *fitness* excepcionalmente bons em detrimento aos demais, isso faz com que a probabilidade de que o indivíduo se reproduza seja, desacerbadamente, muito alta. A primeira vista, essa ocorrência pode

⁶ O elitismo é uma estratégia comumente utilizada em algoritmos genéticos para manter as melhores soluções encontradas ao longo das iterações do algoritmo.

Figura 60 – Estruturação dos indivíduos em platôs segundo a série de Fibonacci como implementada em nossa formulação, gerada para o termo $F_{13} = 144$. Os números marcados ao lado dos símbolos representam o número de indivíduos em cada platô. Cada indivíduo no platô recebe um número de dados referente a posição diametralmente oposta a que ocupa na série, desse modo os indivíduos do platô 3 recebem 89 dados, enquanto aqueles do platô marcado como 89 recebem apenas 2 dados. O termo P_0 caracteriza a probabilidade de ocorrência de reprodução com base no número de lados presentes nos dados utilizados. As áreas coloridas são um artifício de comparação entre os platôs das Figuras 61 e 63.



Fonte: Produção original.

aparentar ser justamente o que buscamos, mas devemos lembrar que este método é uma metáfora ao processo de evolução natural, onde não existe “o melhor” ou algo como “garantia inequívoca de reprodução”. Na prática, o não-tratamento dessa ocorrência está diretamente associado a um aumento na probabilidade de que nossas soluções fiquem presas em mínimos locais, visto que estamos direcionando fortemente nossas respostas em uma única “direção”, com demasiado ímpeto.

Outro problema do método tradicional da roleta advém de situações onde os valores resultantes da função de *fitness* são muito similares, quando isto ocorre não

existe significativa preponderância entre os pares que serão escolhidos para reprodução, o que, infelizmente faz com que o algoritmo se comporte como uma busca aleatória, remetendo ao comportamento clássico do método de Monte Carlo.

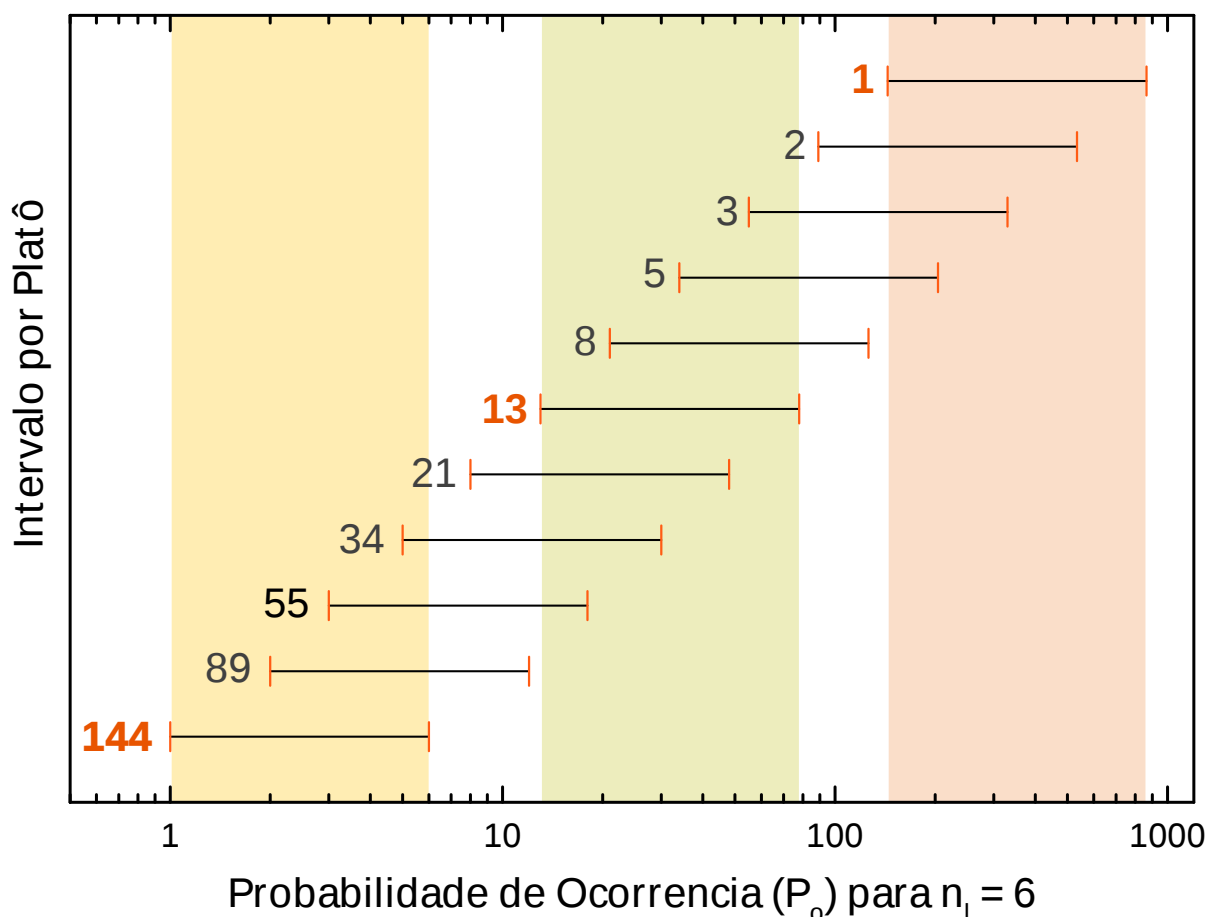
Existem várias abordagens que se prontificam a elucidar essa questão (KATOCH; CHAUHAN; KUMAR, 2021; ALVES; ALMEIDA, 2007; LI; ZHAO; ZHOU, 2011), classificando os indivíduos para reprodução. Outra abordagem tradicional, amplamente empregada, consiste na utilização de critérios elitistas, que visam garantir que as soluções de maior qualidade encontradas até a corrente iteração sejam preservadas e posteriormente transferidas para a próxima geração. Um dos modos de realizar essa mecânica é atribuir um valor de probabilidade baseado no ranqueamento que cada solução apresenta com base na avaliação da função de *fitness*, criando assim, sempre uma pressão evolutiva na direção que almejamos. O uso do elitismo geralmente aumenta a convergência do algoritmo e reduz o tempo necessário para atingir a solução desejada, mas vem agregado a uma diminuição da busca aleatória.

Neste trabalho, propomos uma abordagem de natureza elitista, que busca, simultaneamente, extenuar as vantagens da busca aleatória sem incorrer nos problemas tradicionais da roleta. Para isso disporemos os indivíduos em platôs e, inspirado nos clássicos jogos de tabuleiros de aventura e fantasia, onde as mais diversificadas ocorrências se desdobram graças ao simples lançamento de alguns dados, definiremos o ranqueamento final dos indivíduos com base nestas mesmas regras. No lugar de definir uma probabilidade com base na função de *fitness* para cada solução, daremos um número de dados igual para cada indivíduo presente em um mesmo platô, de modo que cada indivíduo é disposto em um determinado platô com base no ranqueamento provido pela função de *fitness*.

O número de indivíduos por platô e o número de platôs são determinados com base na série de Fibonacci, em especial no termo F_n , de modo que cada indivíduo no platô recebe um número de dados equivalente ao termo simetricamente oposto em relação à distribuição de termos na série. Essa relação está ilustrada na Figura 60, que exemplifica o caso de $F_{13} = 144$, onde o primeiro platô é preenchido por um único indivíduo, que recebe 144 dados, enquanto o segundo possui dois indivíduos, cada um com 89 dados, e assim sucessivamente, de modo que os 144 últimos indivíduos recebem apenas um dado cada. Essa abordagem e suas respectivas implicações, até onde sabemos, é original deste trabalho, muito embora a utilização da série de Fibonacci em algoritmos genéticos não seja novidade em si (RAMAPRABHA; BALAJI; MATHUR, 2012; WANG et al., 2020), mas a dinâmica de dados por platô sim.

A Figura 60 apresenta o ranqueamento dos indivíduos antes da rolagem dos dados. Nossa dinâmica original de rolagem de dados tem o intuito de mimetizar, mais avidamente, o comportamento natural descrito pela seleção natural, visto que, não é factível assumir que um ser vivo se destaque com tamanha preponderância que sua reprodução seja sempre

Figura 61 – Probabilidade de ocorrência de reprodução por platô (P_o), para um dado com 6 lados ($n_l = 6$). Os números marcados ao lado dos intervalos representam o número de indivíduos em cada platô. As áreas coloridas são um artifício de comparação entre os platôs das Figuras 60 e 63.

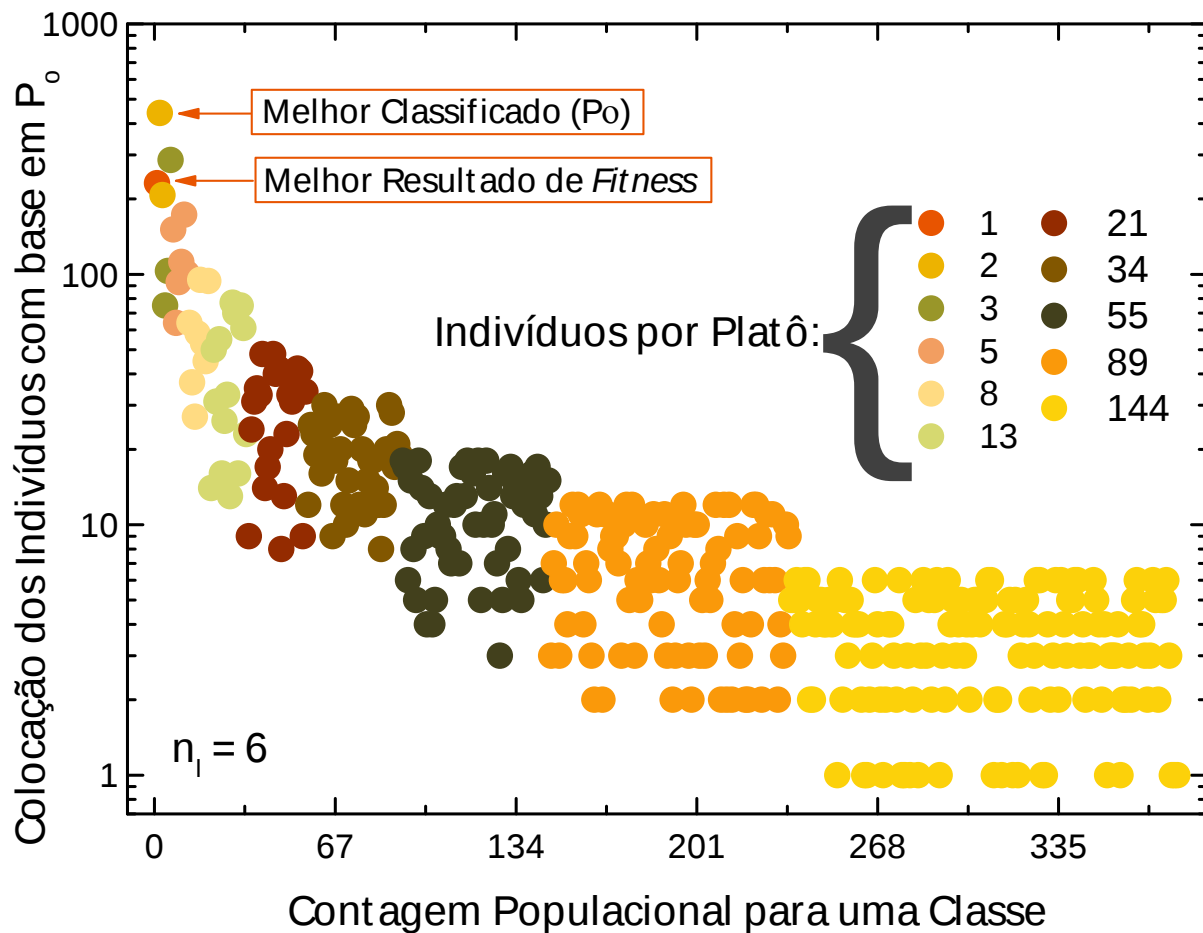


Fonte: Produção original.

garantida. Podemos elucidar essa problemática com a seguinte sentença: mesmo o mais belo dos grilos não necessariamente encontrará o segundo mais belo dos grilos, já que tal ocorrência depende também do acaso.

Com isso, a Figura 61 apresenta o alcance da capacidade de reprodução de cada platô, com base na utilização de dados de seis lados. Essa mecânica faz com que a probabilidade de ocorrência de reprodução (P_o) contenha delimitações relativas ao número de dados por platô e ao número de lados de cada dado. Vemos, destacado na área vermelha, os platôs que podem, probabilisticamente, conter indivíduos que possam se reproduzir com o indivíduo do primeiro platô, como mostrado para os platôs 2 e 3. Vemos também que os platôs que apresentam maior “mobilidade probabilística” são aqueles contidos no centro da distribuição dos termos da série, por exemplo, os indivíduos do platô 13 podem se reproduzir, probabilisticamente, com os indivíduos dos platôs 3, 5, 8, 13, 21, 34 e 55,

Figura 62 – Probabilidade de ocorrência de reprodução por platô (P_o), para um dado com 6 lados ($n_l = 6$) após a rolagem dos dados. Os indivíduos do mesmo platôs estão evidenciados pela mesma cor.



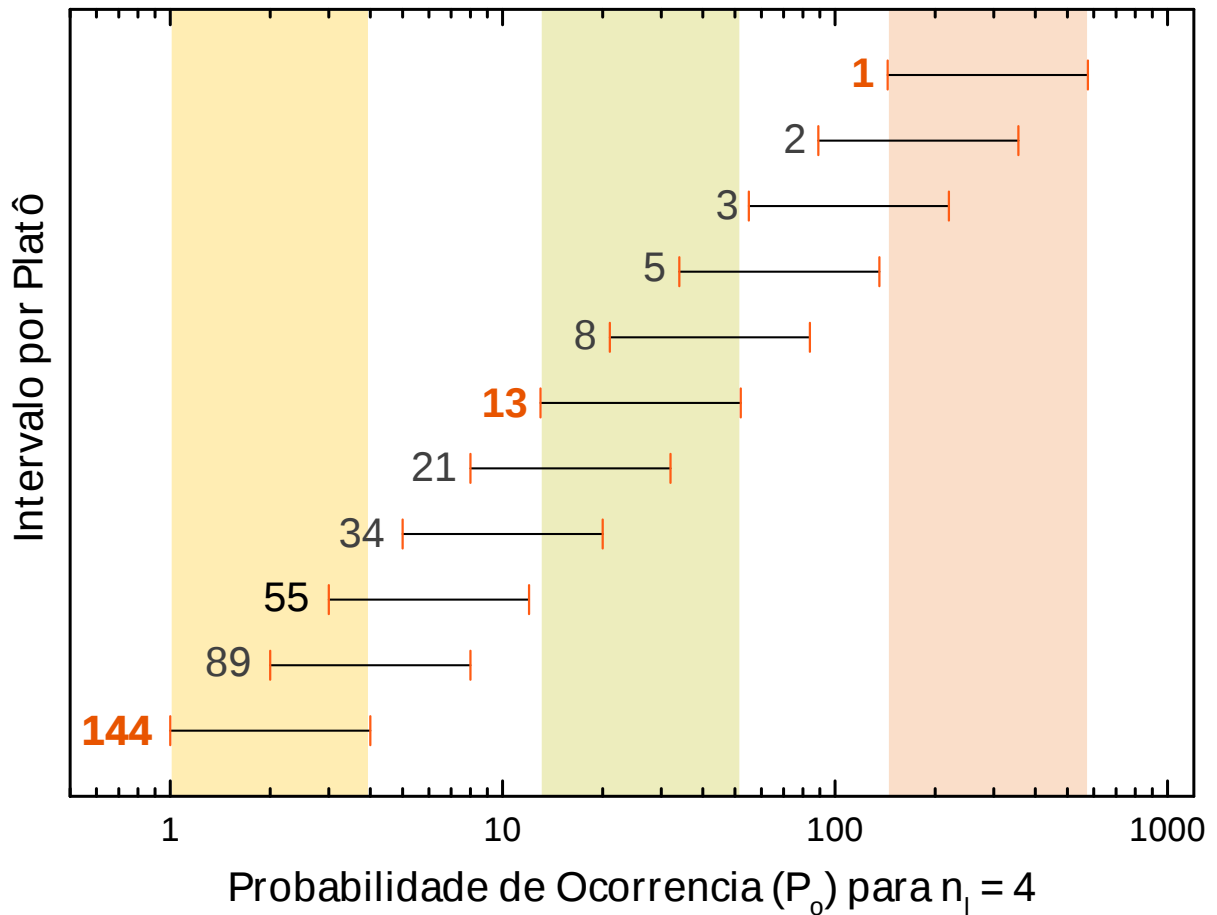
Fonte: Produção original.

bem diferente do que ocorre com aqueles do primeiro e do último platô.

A Figura 62 mostra como ficam as probabilidades de ocorrência de reprodução após a rolagem dos dados, para o caso de $n_l = 6$. Vemos, claramente, que os indivíduos que outrora estavam alinhados com a mesma probabilidades de ocorrência de reprodução por platô (como visto na Figura 60), agora estão distribuídos aleatoriamente dentro do intervalo contingente à cada platô (presente na Figura 61). Observamos também que, na classificação final, o individuo melhor ranqueado não foi o que obteve o melhor valor oriundo da função de *fitness*, vemos ainda que o mesmo se reproduzirá com um indivíduo que estava ranqueado no terceiro platô, assim como, que o melhor avaliado pela função de *fitness* participará da próxima reprodução com um indivíduo localizado no segundo platô e assim consecutivamente até que o último dos indivíduos se reproduza.

Nossa abordagem envolvendo lançamento de dados gera um novo parâmetro as-

Figura 63 – Probabilidade de ocorrência de reprodução por platô (P_o), para um dado com 4 lados ($n_l = 4$). Os números marcados ao lado dos intervalos representam o número de indivíduos em cada platô. As áreas coloridas são um artifício de comparação entre os platôs das Figuras 60 e 61.



Fonte: Produção original.

sociado à dinâmica da minimização, o número de lados que os dados utilizados pelos indivíduos nos platôs contêm (n_l). Assim como mostrado na Figura 63, em comparação com a Figura 61, vemos que n_l impacta diretamente na abrangência de P_o , sendo que, quanto maior o número de lados, maior a probabilidade de que um indivíduo de um platô se relacione com indivíduos de outros platôs.

Assim que os indivíduos são ranqueados, prosseguimos com a reprodução e aplicamos o operador de *crossover*, com isso, seleciona-se aleatoriamente uma posição no vetor de solução e alternam-se os genes dos indivíduos participantes para produção da nova geração. Por exemplo, suponhamos que temos as seguintes soluções:

$$\{ a_1, a_2, a_3, a_4, a_5, a_6, a_7 \},$$

$$\{ b_1, b_2, b_3, b_4, b_5, b_6, b_7 \},$$

onde os termos a_i e b_i representam os parâmetros que compõem as soluções de dois indivíduos, se a posição sorteada for a terceira, a nova geração será composta do seguinte modo:

$$\begin{aligned} & \{ b_1, b_2, b_3, a_4, a_5, a_6, a_7 \}, \\ & \{ a_1, a_2, a_3, b_4, b_5, b_6, b_7 \}. \end{aligned}$$

Outro operador presente nessa etapa é o operador de mutação, capaz de mudar aleatoriamente um dos genes de um indivíduo com base em uma probabilidade de mutação. No entanto, este é um operador problemático, visto que uma alta probabilidade de mutação também pode tornar o algoritmo em uma busca aleatória e, até mesmo, impossibilitar a convergência. Uma vez que um indivíduo é sorteado para sofrer mutação, escolhe-se aleatoriamente um gene do indivíduo e altera-se seu valor aleatoriamente dentro do domínio no qual o valor é contingente, em nosso caso, números inteiros indo de 0 até 255.

Agora que a nova geração foi propriamente gerada, aplicamos novamente um critério elitista e eliminamos parcialmente a geração anterior, mantendo apenas alguns poucos indivíduos, coletados com base no ranqueamento após o lançamento dos dados. O número de indivíduos preservados é decidido aleatoriamente no início da solução e se manterá constante ao longo de todas as iterações. Por uma questão de consistência, escolhemos um dos termos F_n da série de Fibonacci (para $3 < i < n$) para representar o número de indivíduos poupados por geração. Para manter a população com o mesmo tamanho, um número igual ao número indivíduos poupados é eliminado da próxima geração.

Visto tudo isso, na elaboração com apenas um objetivo, basta repetir o procedimento que acabamos de descrever até que o resultado almejado seja obtido. Contudo, nem sempre um resultado ideal é encontrado, logo, critérios de parada são necessários e precisam ser estabelecidos. Aqui estipulamos um número máximo de iterações em conjunção com uma verificação da evolução dos resultados de *fitness*, de modo que, quando a mesma solução começa a se repetir constantemente paramos o programa.

Passamos agora para a implementação final, a generalização do algoritmo de um objetivo para múltiplos objetivos. Assim como já enunciamos, para nosso sistema, várias temperaturas, cada uma com seu respectivo conjunto de parâmetros, precisam ser ajustadas e simultaneamente conciliadas. A maior problemática, decorrente dessa necessidade, se origina no fato de que alguns parâmetros são comuns a todas as temperaturas enquanto outros são únicos de cada uma delas. Outro agravante é proveniente da origem dos grupos de temperaturas, visto que podem ser agrupadas por direção, concentração ou ambos simultaneamente. Com isso, tomaremos cada temperatura como uma classe de resultados, o que, em nosso algoritmo, significa uma classe de indivíduos (como visto nas Figuras 60 e 62).

O primeiro passo para essa implementação é redefinir a escrita do vetor que representa nossa solução. Basicamente, aumentaremos o número de cromossomos por indivíduo e faremos com que a reprodução ocorra para cada cromossomo. Os parâmetros que são comuns a todas as classes serão agrupados em um único cromossomo, enquanto aqueles que são únicos ao indivíduo serão separados em um novo cromossomo, de modo que, cada um desses novos cromossomos conterá um conjunto dos valores individuais para cada parâmetro.

Como exemplo, suponhamos que temos um indivíduo “a”, com seus parâmetros nomeados de 1 até 7, do seguinte modo:

$$\{ a_1, a_2, a_3, a_4, a_5, a_6, a_7 \},$$

imaginemos agora que os parâmetros de 1 até 5 são compartilhados, enquanto os parâmetros 6 e 7 são únicos de cada indivíduo, desse modo, reescrevemos o vetor que representa a solução da seguinte maneira:

$$\{ a_1, a_2, a_3, a_4, a_5 \}, \{ a_6 \}, \{ a_7 \},$$

agora, como temos mais de um cromossomo, redefiniremos a notação e adicionaremos mais um índice para diferenciação dos cromossomos, seguindo uma notação matricial, onde o primeiro índice representa o cromossomo e o segundo o parâmetro minimizável, como isso obtemos:

$$\{ a_{11}, a_{12}, a_{13}, a_{14}, a_{15} \}, \{ a_{21} \}, \{ a_{31} \},$$

finalmente, digamos que nosso problema compreende três classes, o que seria equivalente a dizer que estamos minimizando três temperaturas simultaneamente, cada uma com seu conjunto respectivo de parâmetros. Para isso, adicionamos os parâmetros novos ao nosso cromossomo, sendo esse um processo indefinidamente escalonável⁷. Dado isso, nossa representação fica:

$$\{ a_{11}, a_{12}, a_{13}, a_{14}, a_{15} \}, \{ a_{21}, a_{22}, a_{23} \}, \{ a_{31}, a_{32}, a_{33} \}.$$

Nessa nova representação, o operador de *crossover* é aplicado entre os mesmos cromossomos de dois indivíduos distintos, onde a posição de aplicação é escolhida aleatoriamente para cada cromossomo. Felizmente, todos os outros operadores e procedimentos, que já elaboramos, permanecem inalterados para essa nova formulação.

Por implicação da mudança que realizamos, é preciso que a função de *fitness* também seja redefinida, ou melhor, parametrizada. Assim como anteriormente, cada

⁷ Tendo em vista as limitações computacionais impostas pelo aumento no número de parâmetros.

temperatura é comparada com os respectivos dados experimentais e uma quantificação da soma quadrada das distâncias é obtida, no entanto, se aplicarmos isso ao nosso exemplo, ficaremos agora com três soluções distintas, uma para cada temperatura.

Para minimizarmos o sistema, definiremos um espaço de soluções que quantifica mutuamente a proximidade de cada solução do caso ideal, onde a simulação se sobrepõem precisamente aos dados experimentais. Como isso, sabemos que o resultado ideal é uma soma nula, o que nos permite propor que as soluções se interceptam nesse ponto, de modo que são todas ortogonais entre si. Logo, minimizaremos o modulo do vetor obtido pela combinação das soluções ortogonais.

Mesmo que cada simulação, individualmente, apresente um custo computacional significativamente maior com este método em relação ao *Simulated Annealing*, sua implementação reduz as permutações sistemáticas, reduzindo drasticamente a demanda computacional total. A utilização do algoritmo genético, como acabamos de descrever, foi imprescindível para nossos estudos relacionados ao SmB_6 , diminuindo, de modo absolutamente relevante, nosso tempo de simulação, o que permitiu uma exploração muito maior das possíveis origens dos efeitos anômalos observados, como discutido na Seção 6.2.

5.4 Nota Autoral II.

No presente momento no qual este trabalho foi redigido, não disponibilizamos, de modo aberto, os algoritmos aqui desenvolvidos, sendo eles, acessíveis exclusivamente aos integrantes do grupo de pesquisa afiliado à esta Tese.

Pretendemos, no entanto, através de uma metodológica e sucessiva etapa de desenvolvimento, disponibilizar todos os algoritmos aqui utilizados para comunidade científica, por intermédio de uma plataforma *Web* centralizada, mediante a uma licença de código proprietário.

Contudo, deve-se salientar que este é um processo lento, onde cada etapa deve ser cuidadosamente planejada e revisada. Disponibilizaremos, primeiramente, nossa plataforma para nossos coautores e parceiros, em especial ao nosso grupo parceiro do Instituto Física Gleb Wataghin da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP) (UNICAMP, 2022).

Dito isso, uma versão preliminar, de um de nossos protótipos, na data contemporânea à defesa deste trabalho, está disponível em: <<https://www.carlonem.tk>>. Caso, na data em questão na qual este trabalho esteja sendo objeto de estudo, o *link* informado acima encontre-se indisponível, uma nova versão pode ser solicitada pelo *e-mail*: <maicon.carlone@unesp.br>.

Carlone M. S.

6 Resultados e Discussões.

6.1 Estudo do YPb_3 .

Começamos essa seção pela própria natureza de como os espectros de absorção de EPR foram tomados de nossas amostras. Como já discutimos nas respectivas Seções 3.2 e 3.3 de estudos sobre as características experimentais desse material, para a realização dos experimentos de EPR, os monocristais foram triturados e as amostras de pó foram preparadas com base no tamanho médio das partículas, onde apenas aquelas com tamanhos maiores que $100 \mu\text{m}$ foram selecionadas.

Se considerarmos que nossas amostras são ideais, ou seja, que todas as direções, dos muitos microcristais pulverizados, são aleatórias e ocorrem com a mesma probabilidade, podemos descrever as implicações do campo cristalino sobre as impurezas como uma superposição dos espectros obtidos para toda a variação angular.

Felizmente, o estudo de materiais policristalinos não implica em nenhuma mudança na descrição da susceptibilidade em si. Graças a esse fato, não é necessário reescrever a matriz de transição (vista na Seção 4.6) reaplicando os operadores equivalentes de Mori. O que precisamos é definir uma função de distribuição angular, onde cada ponto dessa distribuição representa um espectro calculado para um valor distinto de θ e ϕ (visto nas Seções 2.3 e 4.7).

Com isso, definimos a distribuição $W(\theta)$ (VENEGAS, 1990; BARNES, 1980), que determina a probabilidade de desdobramento de cada nível de campo cristalino ($\Delta M \pm 1$), dado que ϕ é a frequência de repetição dos diferentes valores de θ e ϕ , podemos escrever a integral sobre todos os valores de campo, como:

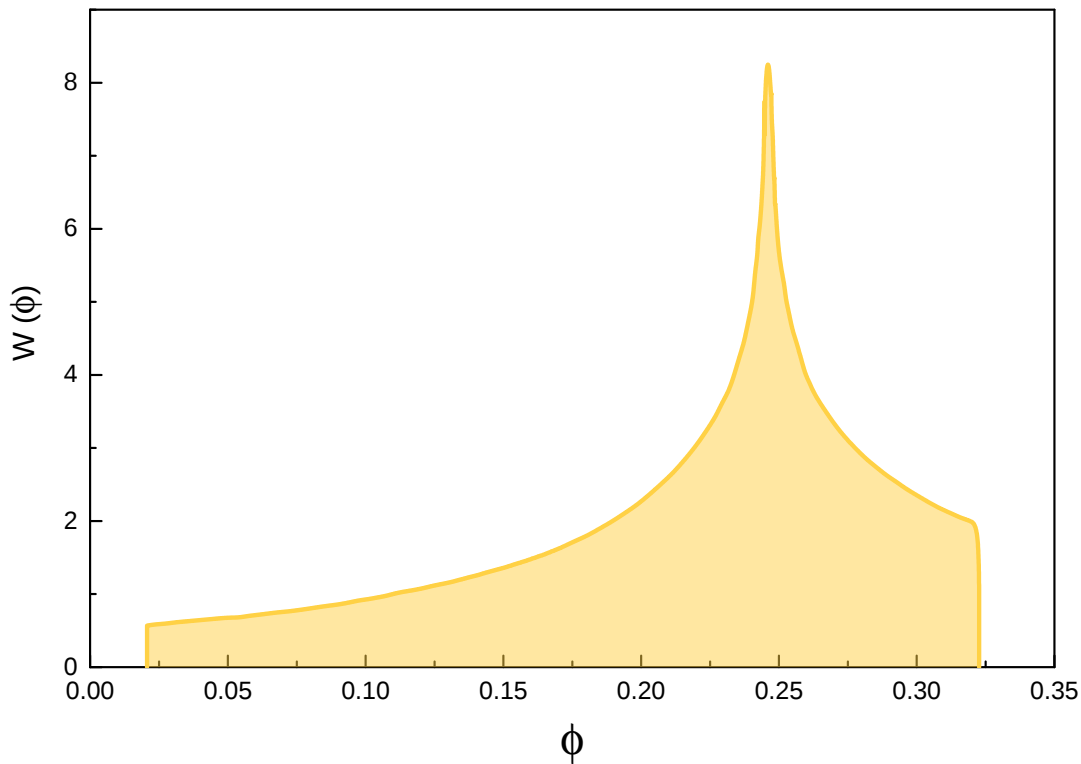
$$W(\theta) = \frac{1}{4\pi} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \delta[\phi - (\sin^2 \theta \cos^2 \theta + \sin^4 \theta \sin^2 \varphi \cos^2 \varphi)] \sin \theta \, d\theta d\varphi. \quad (6.1)$$

Uma visualização da forma de distribuição de frequências está disponível na Figura 64. Podemos agora escrever o peso utilizado para a superposição dos n espectros monocristalinos ($P(W)$), onde $P(W, \phi)$ representa a contribuição de cada direção e $\Delta\phi$ é o passo dos valores de ϕ .

$$P(\omega) = \sum_{\phi=0}^n P(W, \phi) W(\phi) \Delta\phi. \quad (6.2)$$

Dada essa introdução sucinta sobre como o campo cristalino é calculado para o caso singular de amostras policristalinas, podemos começar a observar os resultados obtidos para o YPb_3 . Todos os dados experimentais de EPR simuladas nesta Seção foram obtidas para o material no estado normal.

Figura 64 – Comportamento da distribuição de frequências $P(W)$ em função de ϕ , utilizada para ponderar os n espectros com variações angulares individuais que compõem o espectro total policristalino.

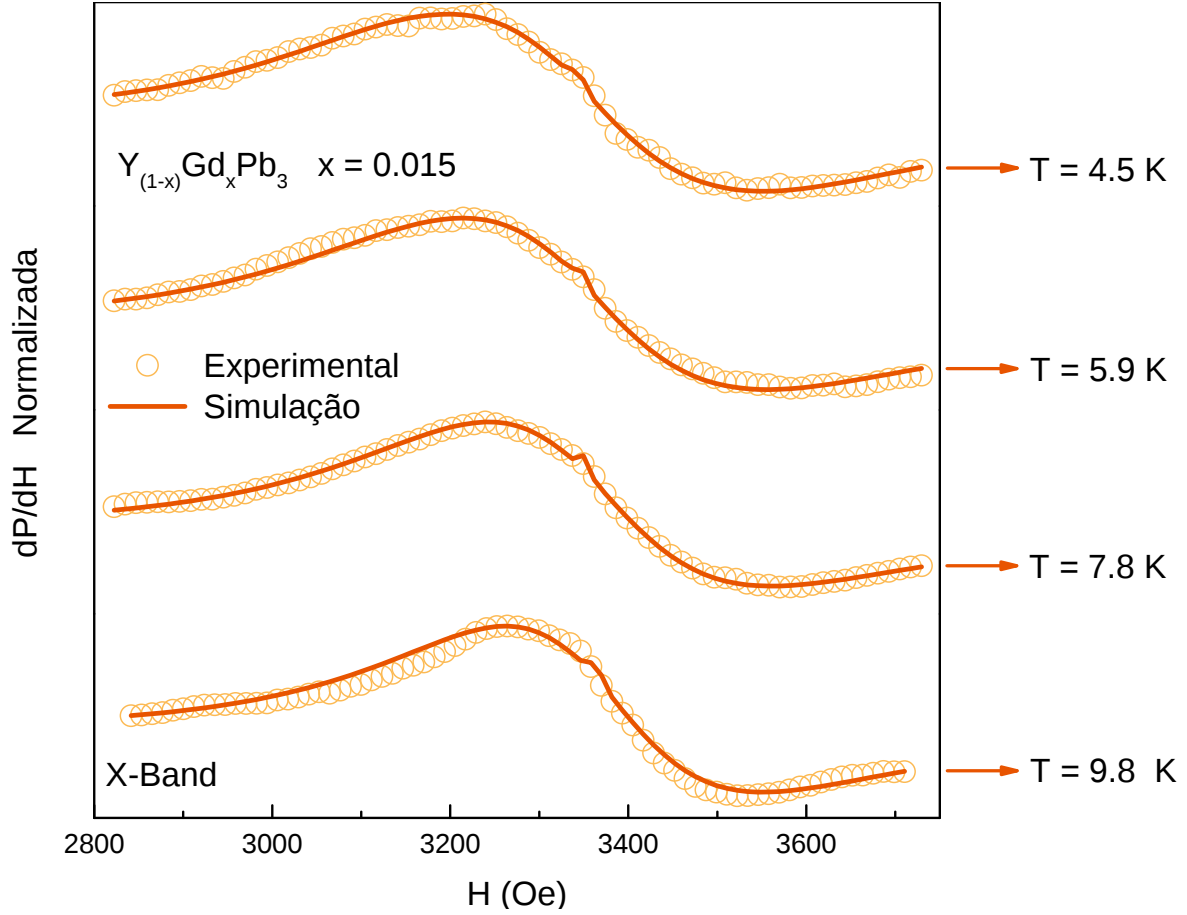


Fonte: Adaptação de (VENEGAS, 1990).

O efeito de $\mathcal{H}_{ex}$ é notoriamente implicado pela concentração e já está presente mesmo nas concentrações mais baixas ($\mathcal{H}_{ex} < 100$ no primeiro regime). A Figura 65 apresenta os espectros de EPR de $Y_{(1-x)}Gd_xPb_3$ para $x = 0.015$. Vemos como o espectro é perfeitamente reproduzido. Vemos também que mesmo que já exista uma pequena componente da interação de *exchange* atuante entre os íons de Gd, ela ainda não é preponderante, provendo um acréscimo mínimo de largura de linha na composição final do espectro.

Nesta concentração inicial, já é observado um claro estreitamento da linha de Gd^{3+} à medida que a temperatura aumenta, como pode ser aferido por intermédio da Figura 66. Além disso, o estreitamento final resultante das implicações da temperatura aparenta ser da metade da largura de linha original vista em $T = 4.5$ K. Associamos este estreitamento com a interação da troca da estrutura fina Gd^{3+} devido primordialmente ao mecanismo de relaxação de Korringa. Logo, nesta etapa, o estreitamento deve-se às interações entre os elétrons de condução e os momentos localizados, assim como entre as diferentes linhas associadas as muitas transições do Gd, onde um momento localizado relaxa a magnetização para outro.

Figura 65 – Espectros de EPR de $Y_{(1-x)}Gd_xPb_3$ para $x = 0.015$. As linhas vermelhas sólidas são as simulações, enquanto os pontos vazios amarelos são os respectivos dados experimentais para cada temperatura T .

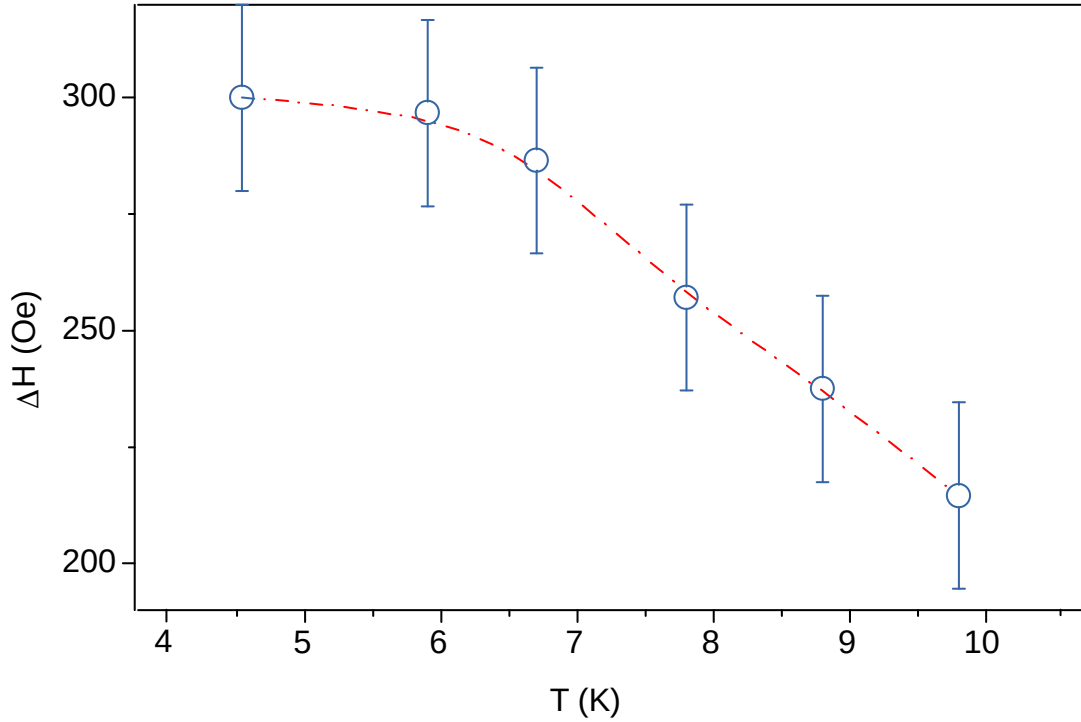


Fonte: Produção original.

Outra característica importante está no valor apresentado pelo parâmetro de Korringa nesta concentração. Foi determinado $b_{K(x=0.015)} \approx 2.3$ para todos os espectros contidos na Figura 65. Este será o valor mais alto que obteremos para este parâmetro em relação a todas as concentrações, característica essa que exploraremos melhor mais adiante e veremos sua correlação com o comportamento da supercondutividade no material estudado.

Todos os espectros contidos na Figura 65 estão apresentados na mesma escala, muito embora eles não sejam perfeitamente simétricos, é evidente que a característica preponderante ao longo da evolução da temperatura é Lorentziana, onde o parâmetro responsável pela mistura entre absorção e dispersão ξ (visto nas Seções 2.2 e 4), tal que $0 < \xi < 1$, apresenta um deslocamento aproximado de $\Delta\xi_{(x=0.015)} \approx 0.1$, o que mais corresponde a uma oscilação esperada do que uma mudança significativa das propriedades condutivas.

Figura 66 – Evolução da largura de linha (ΔH) dos Espectros de EPR de $Y_{(1-x)}Gd_xPb_3$ para $x = 0.015$, em função da temperatura T .



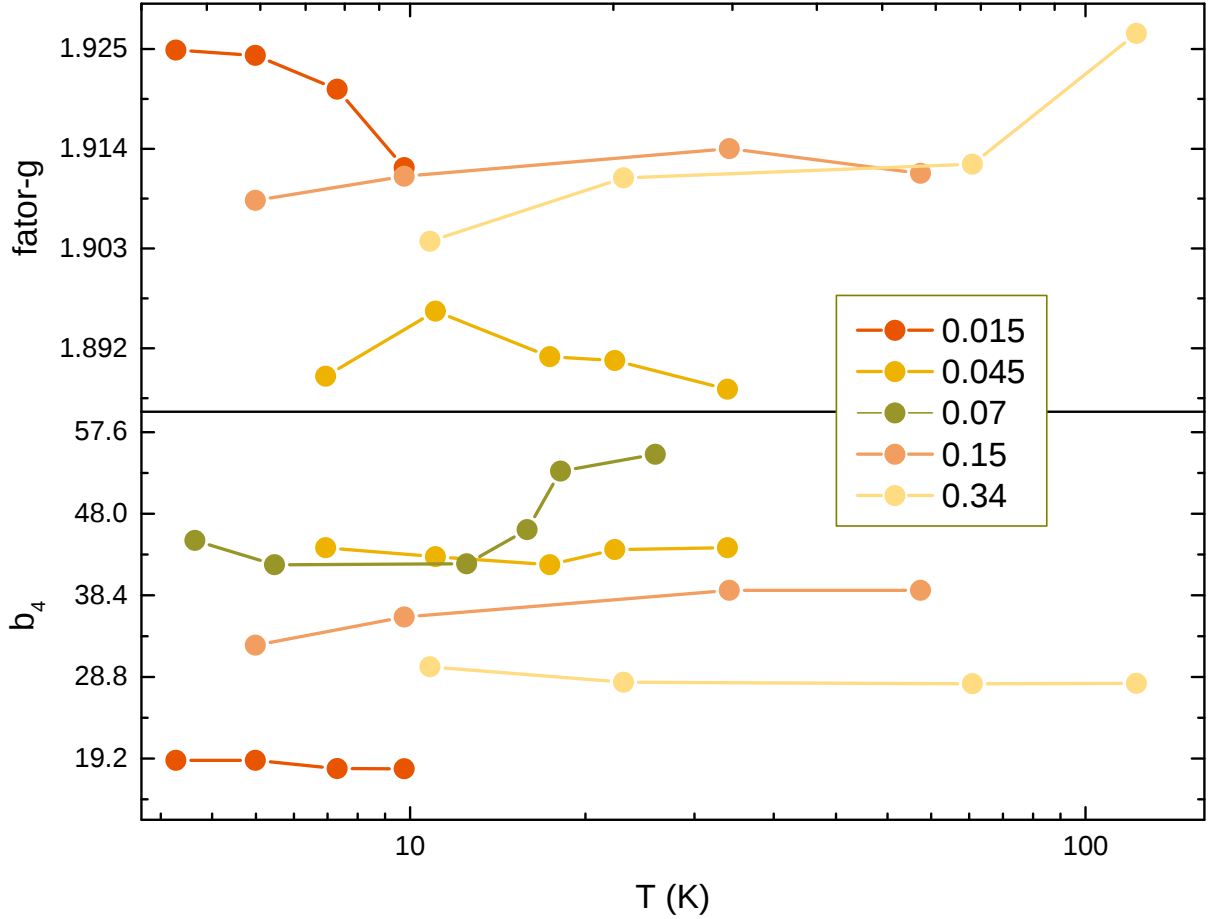
Fonte: Adaptação da Figura 9 de (CABRERA-BAEZ et al., 2018).

Os valores de b_4 se mantiveram bastante estáveis ao longo da variação de temperatura, com valor $b_{4(x=0.015)} \approx 18$ Oe. Em contraposição, houve uma queda pequena, porém acentuada no valor de g , o que pode sugerir que a mudança em ξ , mesmo pequena, pode representar um aumento real no número de estados acessíveis. O comportamento desses dois parâmetros em função da temperatura está disponibilizado na Figura 67.

A largura residual não apresentou um aumento em função da temperatura, se mantendo constante, $\Delta H_{res(x=0.015)} \approx 178$ Oe. Muito embora já tenhamos debatido sobre este assunto, a largura residual tende a representar uma capacidade de aglutinação de efeitos não completamente descritos ou incorporados. Essa natureza “aglutinadora”, presente na descrição da largura residual, pode servir como indicativo da acurácia de nossas simulações, uma vez que, caso os efeitos introduzidos não estivessem variando conforme devido, uma dependência da largura residual em função da temperatura deveria ser aparente. Com isso, verificaremos esse comportamento em todas as concentrações e iremos testar a “solidez” desta hipótese.

Passamos agora para a segunda concentração em ordem crescente de Gd, $x = 0.045$.

Figura 67 – Conjunto de parâmetros obtidos pela simulação de $Y_{(1-x)}Gd_xPb_3$. Os parâmetros de campo cristalino fator- g e b_4 estão dispostos sob a mesma escala de T . Estão presentes os dados obtidos para todas as concentrações (0.015, 0.045, 0.07, 0.15 e 0.34)



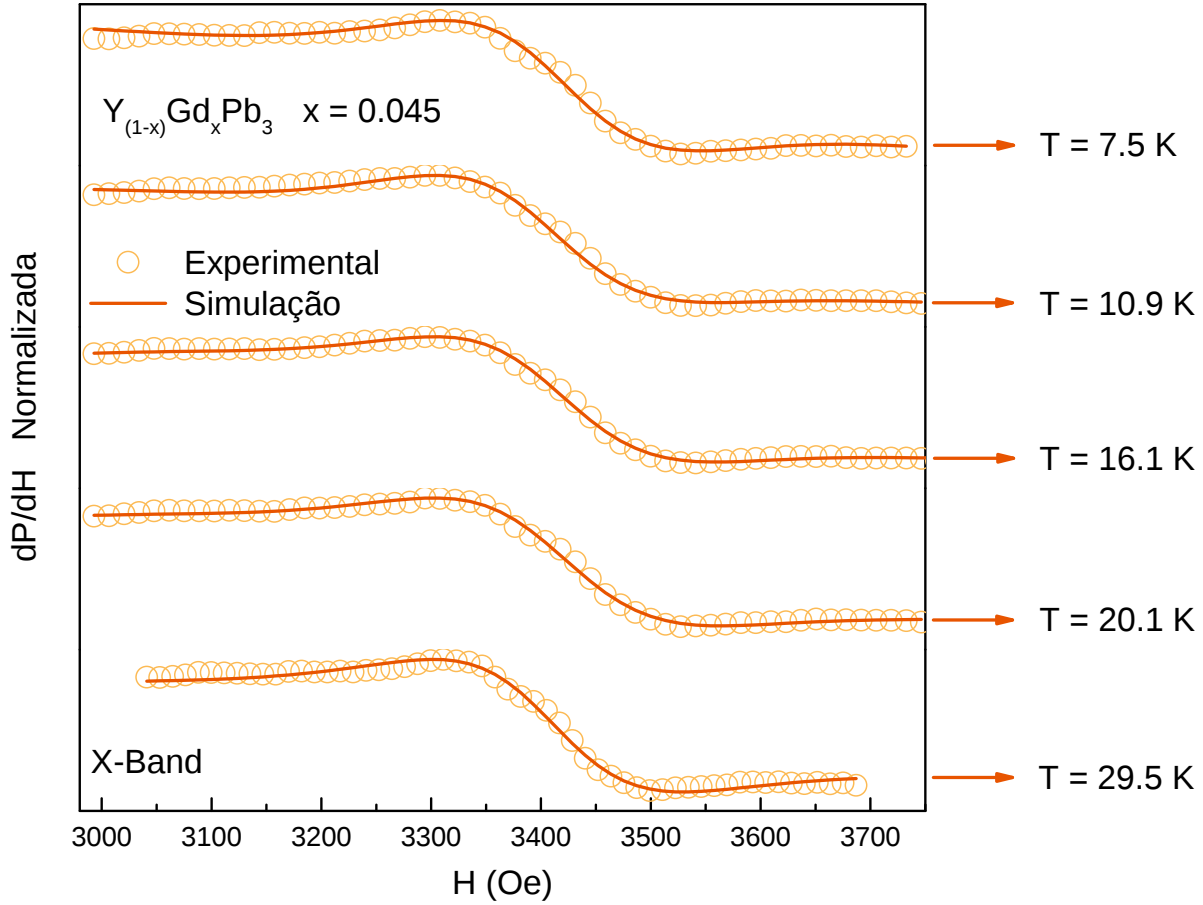
Fonte: Produção original.

Os espectros simulados estão disponíveis na Figura 68, vemos que novamente houve uma ótima representação das principais características espectrográficas.

Neste ponto o espectro ainda é dominado primordialmente pelas mesmas interações que descrevemos para o caso de $x = 0.015$. Curiosamente a interação mútua *spin-spin* entre os íons de Gadolínio apresentou um valor menor para esta concentração do que para a anterior. Como veremos em sequência, muito embora em uma escala maior se observe um crescimento dessa interação em função da concentração, para concentrações relativamente próximas, essa relação, aparentemente, não é respeitada.

Efetivamente para concentrações pequenas (onde $x \leq 0.07$), os valores de $\mathcal{H}_{ex}$ foram significativamente próximos (como pode ser constatado na Figura 69), visto que o acréscimo de largura de linha por implicação de $\Delta H_{\mathcal{H}_{ex}}$ é muito pequeno. A maneira mais prática de mensurar essa dependência, consiste na realização de uma simulação na qual a

Figura 68 – Espectros de EPR de $Y_{(1-x)}Gd_xPb_3$ para $x = 0.045$. As linhas vermelhas sólidas são as simulações, enquanto os pontos vazios amarelos são os respectivos dados experimentais para cada temperatura T .



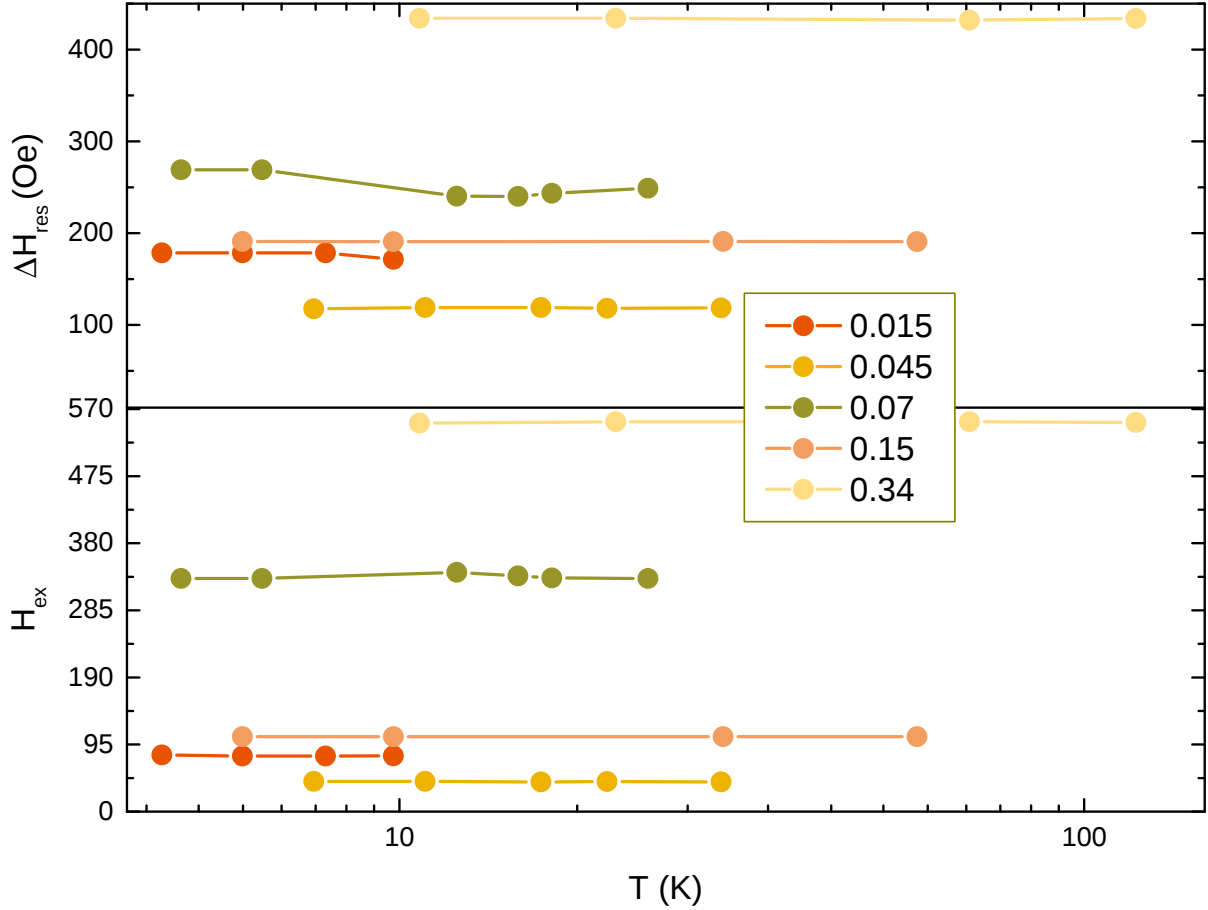
Fonte: Produção original.

contribuição de *exchange* Gd-Gd não está presente, assim podemos quantificar o aumento não-usual da largura residual e simular novamente o espectro, dessa vez considerando esse aumento observado como proveniente das implicações de $\mathcal{H}_{ex}$ sobre o sistema.

Devemos lembrar também que a contribuição de $\mathcal{H}_{ex}$ para largura de linha (ΔH) não apresenta um comportamento linear em função da concentração, mantendo-se virtualmente constante em função da temperatura. Podemos observar que o mesmo fator de crescimento é aparentemente observado em relação ao próprio valor de $\mathcal{H}_{ex}$, como vemos na Figura 69. Esse fato, implica diretamente na dificuldade que tivemos em aferir a contribuição de $\Delta H_{\mathcal{H}_{ex}}$ sobre a largura de linha da concentração $x = 0.015$, onde os dados experimentais disponíveis não atingiram nem ao menos a temperatura de 10 K, dificultando a análise comparativa.

Não podemos descartar que o comportamento observado de $\mathcal{H}_{ex}$, esteja sendo implicado pela dificuldade de mensurar o valor desse parâmetro em baixas concentrações

Figura 69 – Conjunto de parâmetros obtidos pela simulação de $Y_{(1-x)}Gd_xPb_3$. Os parâmetros de largura residual ΔH_{res} e a interação de troca mútua entre os íons de Gd $\mathcal{H}_{ex}$ estão dispostos sob a mesma escala de T . Estão presentes os dados obtidos para todas as concentrações (0.015, 0.045, 0.07, 0.15 e 0.34).



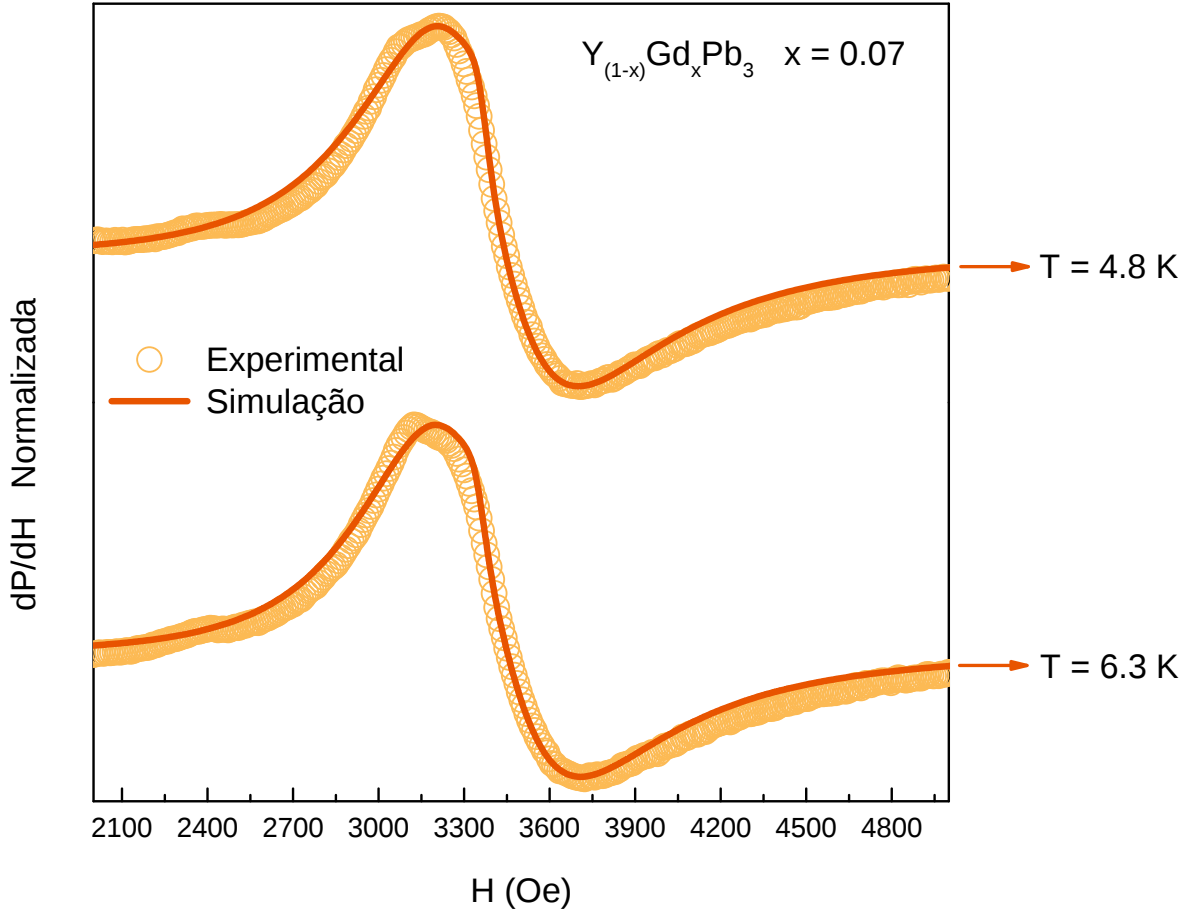
Fonte: Produção original.

por implicância de sua baixa magnitude. Outra possibilidade são pequenas variações na homogeneidade da dissolução do Gadolínio na matriz cristalina, assim como a atuação de efeitos de comensurabilidade entre a quantidade de elementos dopantes e as vacâncias do sistema. Na prática, em cada concentração estamos lidando com um material levemente distinto, situação esse que só se agrava à medida que as concentrações aumentam.

Uma correlação interessante que pode ser constatada na Figura 69 é o comportamento atrelado da largura residual (ΔH_{res}) com o parâmetro $\mathcal{H}_{ex}$. Essa correlação se mostrou válida para todos os espectros simulados de $Y_{(1-x)}Gd_xPb_3$, para todas as concentrações. É curioso observar que a mesma tendência de aumento em longa escala está presente em ambos os casos. Vemos também que o mesmo posicionamento relativo é obtido comparativamente em relação a cada concentração.

Essa inusitada paridade comportamental entre ΔH_{res} e $\mathcal{H}_{ex}$ corrobora nossas

Figura 70 – Espectros de EPR de $Y_{(1-x)}Gd_xPb_3$ para $x = 0.07$. Estão dispostas apenas os dados das baixas temperaturas dessa concentração. As linhas vermelhas sólidas são as simulações, enquanto os pontos vazios amarelos são os respectivos dados experimentais para cada temperatura T .



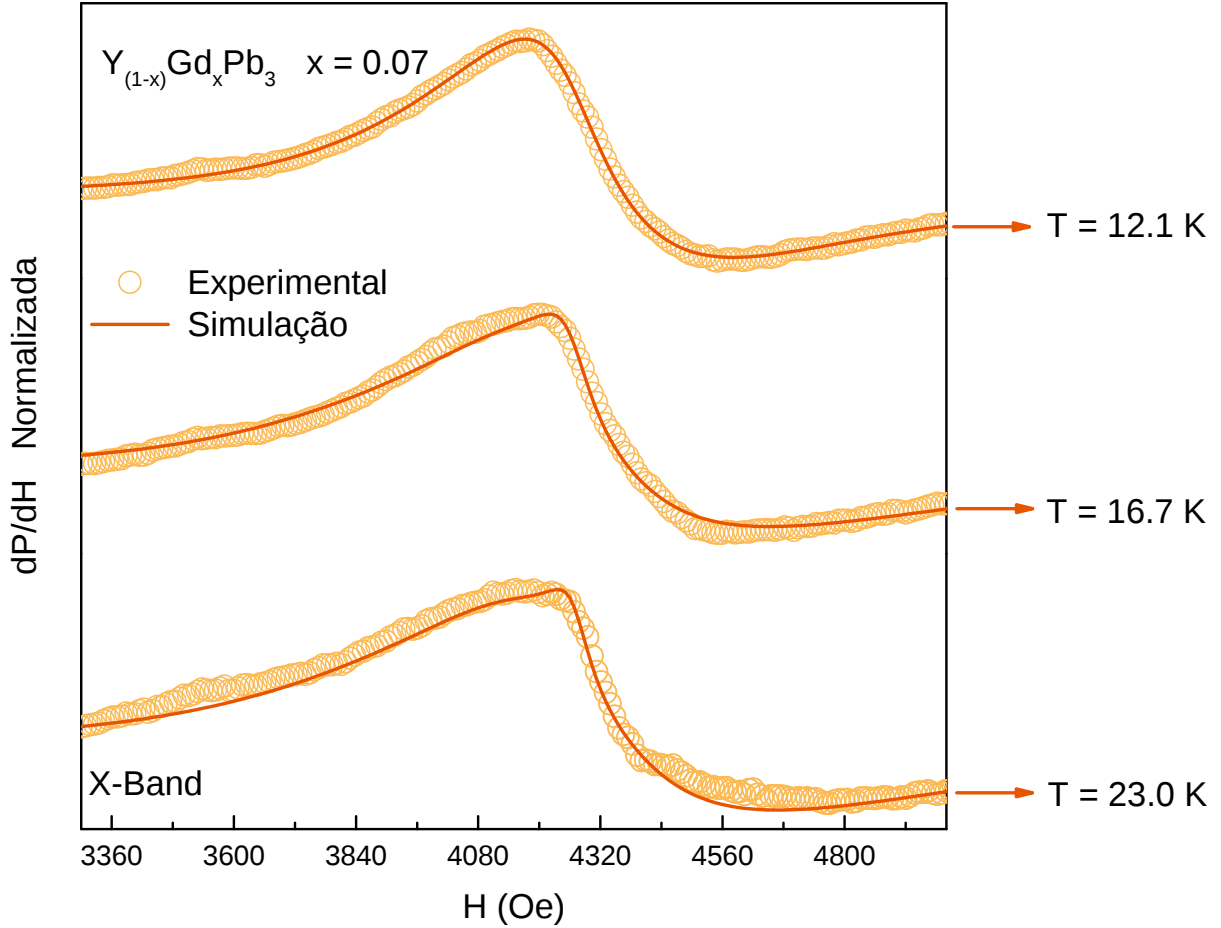
Fonte: Produção original.

suposições, há pouco mencionadas, sobre o comportamento aglutinador da largura de linha quando todos os efeitos do sistema não estão completamente compreendidos dentro do modelo teórico. Parece cada vez mais seguro afirmarmos, que em uma situação ideal, a largura de linha deve se manter invariável em função da temperatura. O valor da largura residual nesta concentração mostrou-se menor do que o caso anterior, resultando em $\Delta H_{res} \approx 118$ Oe.

Ainda para $x = 0.045$, podemos constatar que os parâmetros de campo cristalino se mostraram mais estáveis em função da temperatura do que o caso anterior, principalmente para o caso do fator- g . O valor médio obtido para o parâmetro de quarta ordem e $b_4(x=0.045)$ foi de aproximadamente 42 Oe, sem a presença de um deslocamento que mereça ser tomado como relevante.

Em relação à mistura entre absorção e dispersão, temos nessa concentração um

Figura 71 – Espectros de EPR de $Y_{(1-x)}Gd_xPb_3$ para $x = 0.07$. Estão dispostas apenas as baixas temperaturas dessa concentração. As linhas vermelhas sólidas são as simulações, enquanto os pontos vazios amarelos são os respectivos dados experimentais para cada temperatura T .

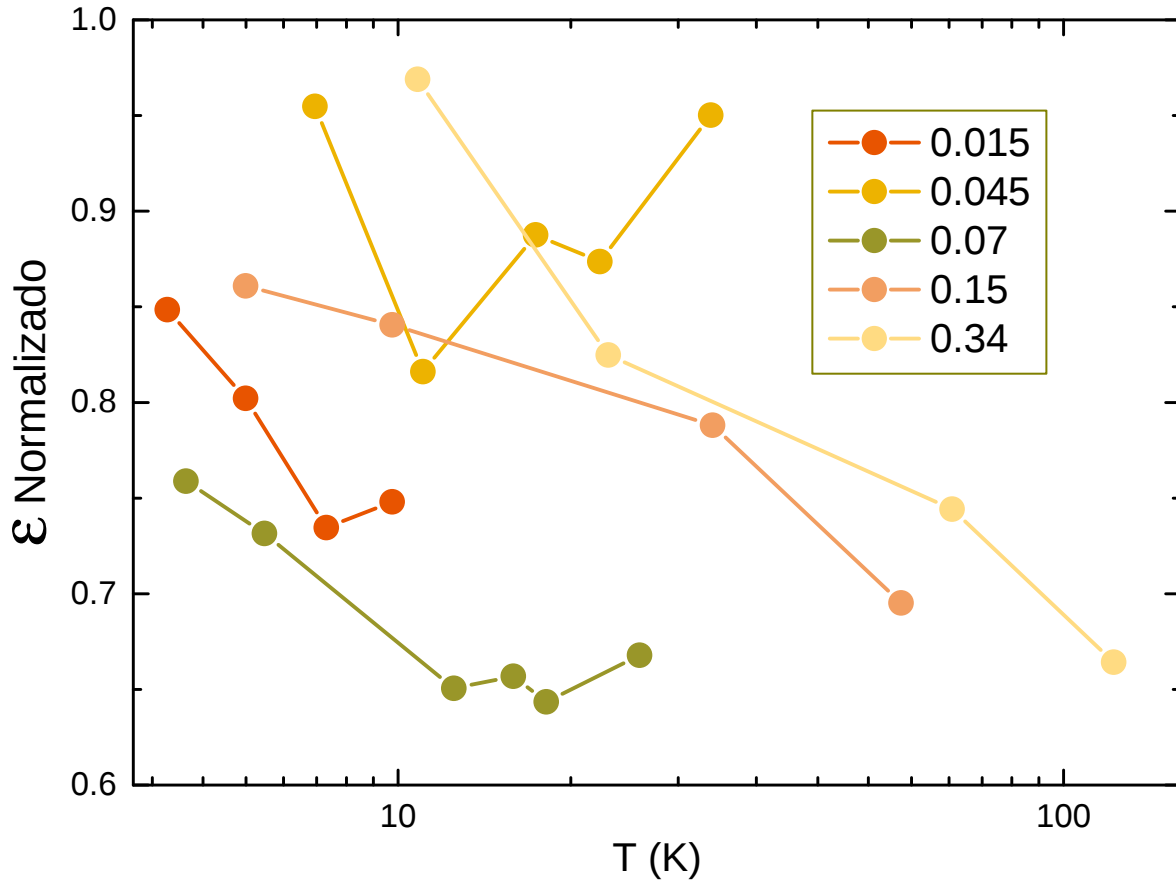


Fonte: Produção original.

dos casos mais simétricos, onde os valores de $\xi_{(x=0.045)}$ flutuam em torno de 1 (Figura 72), o que está de acordo com o comportamento dos parâmetros de campo cristalino obtidos para essa concentração. Temos ainda uma queda significativa do parâmetro de Korringa em relação ao caso anterior, marcado metade do que foi obtido para $x = 0.015$, tal que $b_{K(x=0.045)} \approx 1.2$. Veremos que esse comportamento em relação a b_k se mostrará curiosamente um padrão em relação ao aumento da concentração.

A próxima concentração que estudaremos é aquela que apresentou o comportamento mais exótico. Vemos na Figura 70 os espectros reproduzidos para as baixas temperaturas da concentração $x = 0.07$. Apenas observando a escala do gráfico e o campo central, vemos que houve um deslocamento abrupto de g em relação às concentrações passadas, assim como um aumento exorbitante da largura de linha. Esse comportamento é inesperado mesmo com base nos efeitos de percolação, ao qual o sistema está submetido por consequência da

Figura 72 – Conjunto de parâmetros obtidos pela simulação de $Y_{(1-x)}Gd_xPb_3$. Está retratado o parâmetro de peso relativo entre a absorção e a dispersão (ξ) em função de T . Estão presentes os dados obtidos para todas as concentrações (0.015, 0.045, 0.07, 0.15 e 0.34).



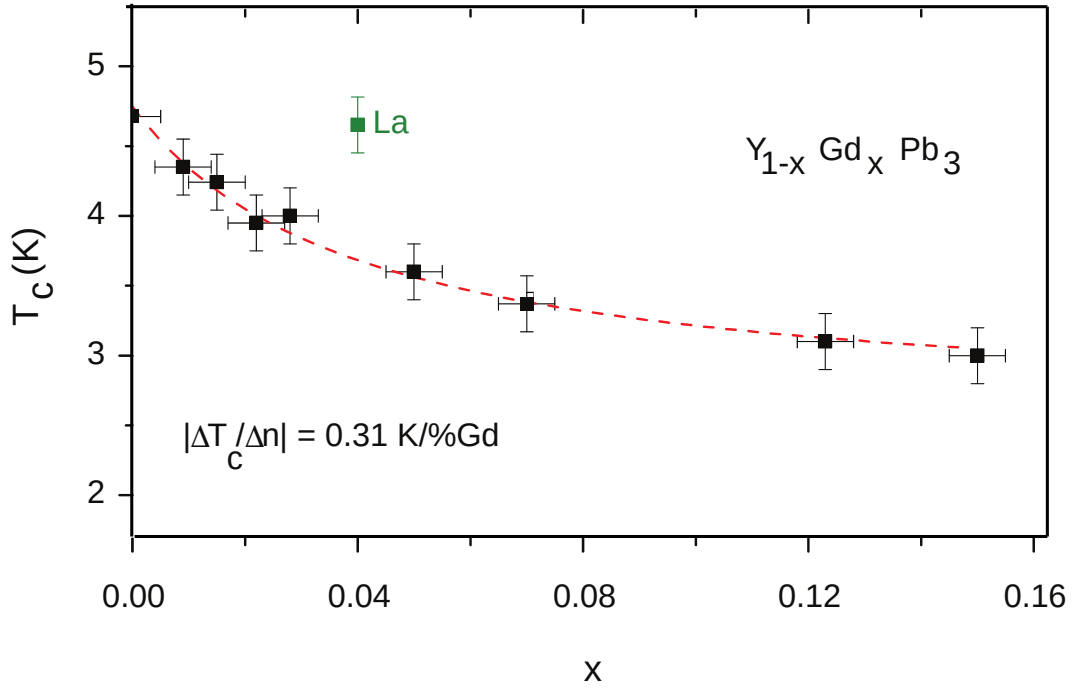
Fonte: Produção original.

variação da concentração.

O deslocamento incomum de $g_{(x=0.07)}$ fica ainda menos crível quando observamos os espectros das temperaturas subsequentes desta mesma concentração, disponíveis na Figura 71. Os dados de $b_{4(x=0.07)}$ apresentaram a maior variação dentre todas as temperaturas, desqualificando o sentido da tomada de um valor médio, como visto na Figura 67. Devido ao deslocamento fora de escala, os valores do fator- $g_{(x=0.07)}$ não foram plotados na Figura 67.

A concentração de $x = 0.07$ mostrou a maior assimetria para as menores temperaturas e também foi aquela que apresentou os valores mais baixos de ξ para temperaturas menores que $T \approx 30$ K. Podemos observar o comportamento comparativo de ξ na Figura 72 em função da temperatura para as todas as concentrações (0.015, 0.045, 0.07, 0.15 e 0.34). Um dos pontos cruciais que devemos ressaltar para $x = 0.07$ é sua posição, em

Figura 73 – Evolução da temperatura crítica T_c em função da concentração x em $Y_{(1-x)}Gd_xPb_3$.



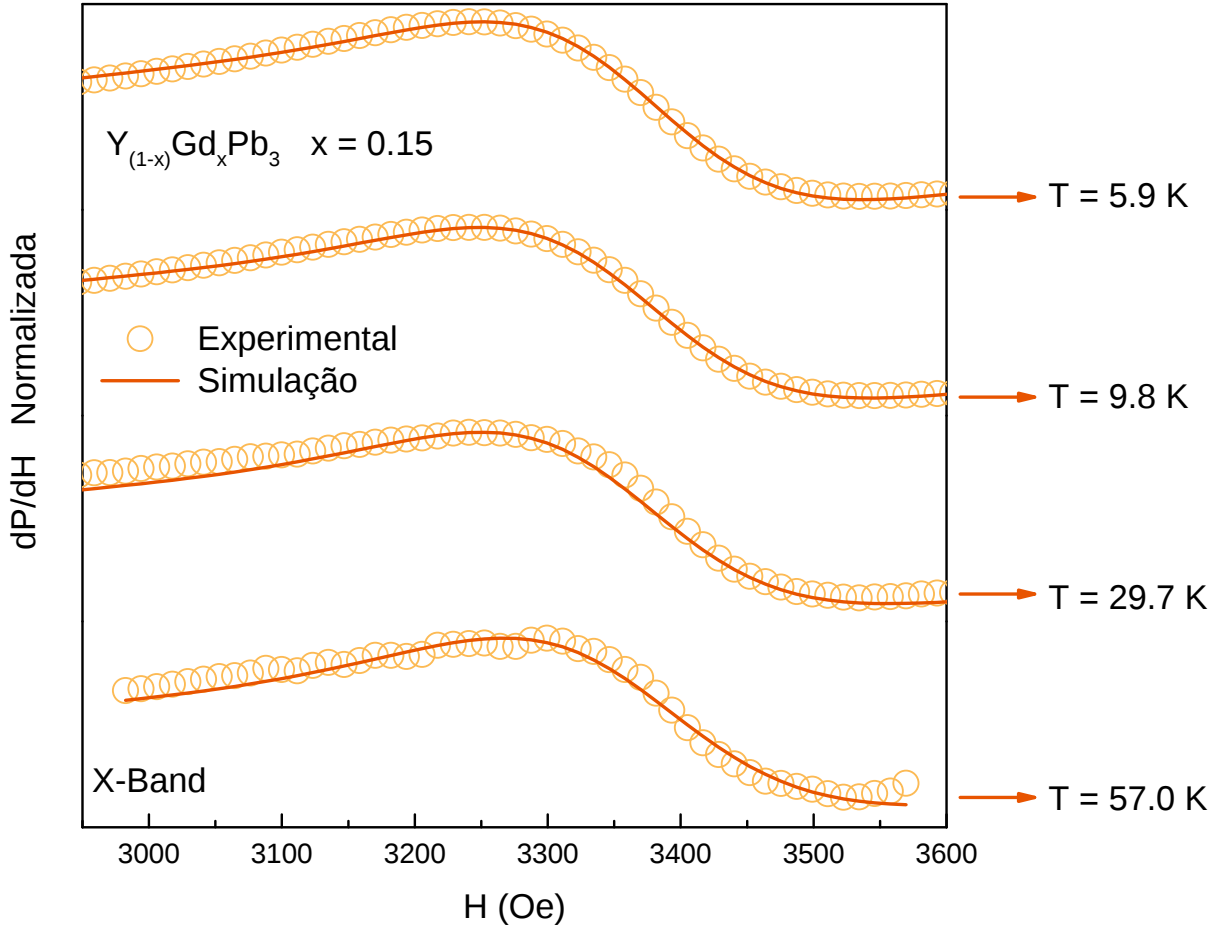
Fonte: Adaptação da Figura 6 de (CABRERA-BAEZ et al., 2018).

detrimento às outras concentrações, como “ponto de transição”, assim como qualificado por (CABRERA-BAEZ et al., 2018). Temos aqui a mudança de um regime caracterizado pelo mecanismo de Korringa como preponderante, para um regime misto, onde as contribuições passadas dividem, ou melhor, competem com a contribuição de ΔH_{Hex} .

Vemos pela Figura 73 que para $x = 0.07$ acontece o fim da queda acentuada da temperatura crítica (T_c) em função da concentração e precede uma tendência de constância, reforçando sua posição como uma concentração tomada em um ponto de ruptura de regimes. Talvez um paralelo possa ser traçado, como o bem conhecido, comportamento conturbado observado na transição de regimes dinâmicos, onde a determinação das propriedades do sistema se torna extremamente difícil e caótica nas imediações dos pontos de transição.

Diferentemente das concentrações anteriores, assim como o que constataremos para as posteriores, os parâmetros $H_{ex(x=0.07)}$ e $\Delta H_{res(x=0.07)}$ apresentam uma leve variação em função da temperatura, corroborando a sugestão de que, muito embora a reprodução do

Figura 74 – Espectros de EPR de $Y_{(1-x)}Gd_xPb_3$ para $x = 0.15$. As linhas vermelhas sólidas são as simulações, enquanto os pontos vazios amarelos são os respectivos dados experimentais para cada temperatura T .

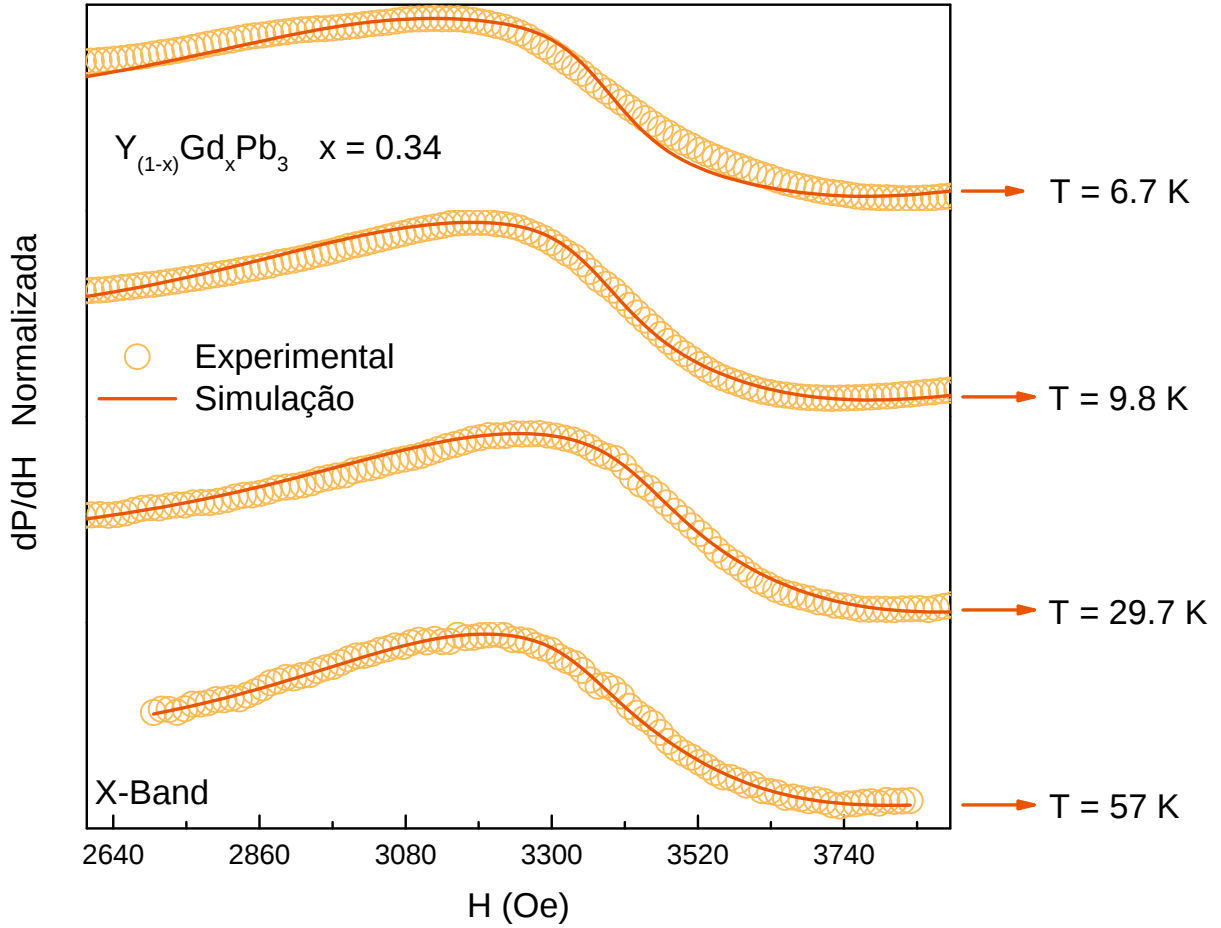


Fonte: Produção original.

espectro experimental seja fidedigna, talvez algum efeito adicional, não tratado, possa estar atuando nesse caso específico. Vemos que a discrepância dos valores desses parâmetros ao longo da temperatura, se agrupa em valores médios para os espectros de baixa e alta concentração vistos nas Figuras 70 e 71.

As próximas duas concentrações $x = 0.15$ e $x = 0.34$ apresentaram resultados bastante similares, participando do regime final agrupado por Cabrera e outros em 2018, durante nossa colaboração teórico-experimental (CABRERA-BAEZ et al., 2018). Em ambas as concentrações, novamente, as reproduções dos espectros experimentais pelo modelo de Plefka foram excelentes (vistas nas Figuras 74 e 75), com todas as principais características devidamente reproduzidas. Nessa etapa, a interação mútua entre os íons de Gd torna-se preponderante e a queda de T_c vs T entra em uma zona de constância. Efetivamente, devido á limitações técnicas, a concentração de $x = 0.15$ foi a última na qual a temperatura crítica pode ser mensurada.

Figura 75 – Espectros de EPR de $Y_{(1-x)}Gd_xPb_3$ para $x = 0.34$. As linhas vermelhas sólidas são as simulações, enquanto os pontos vazios amarelos são os respectivos dados experimentais para cada temperatura T .

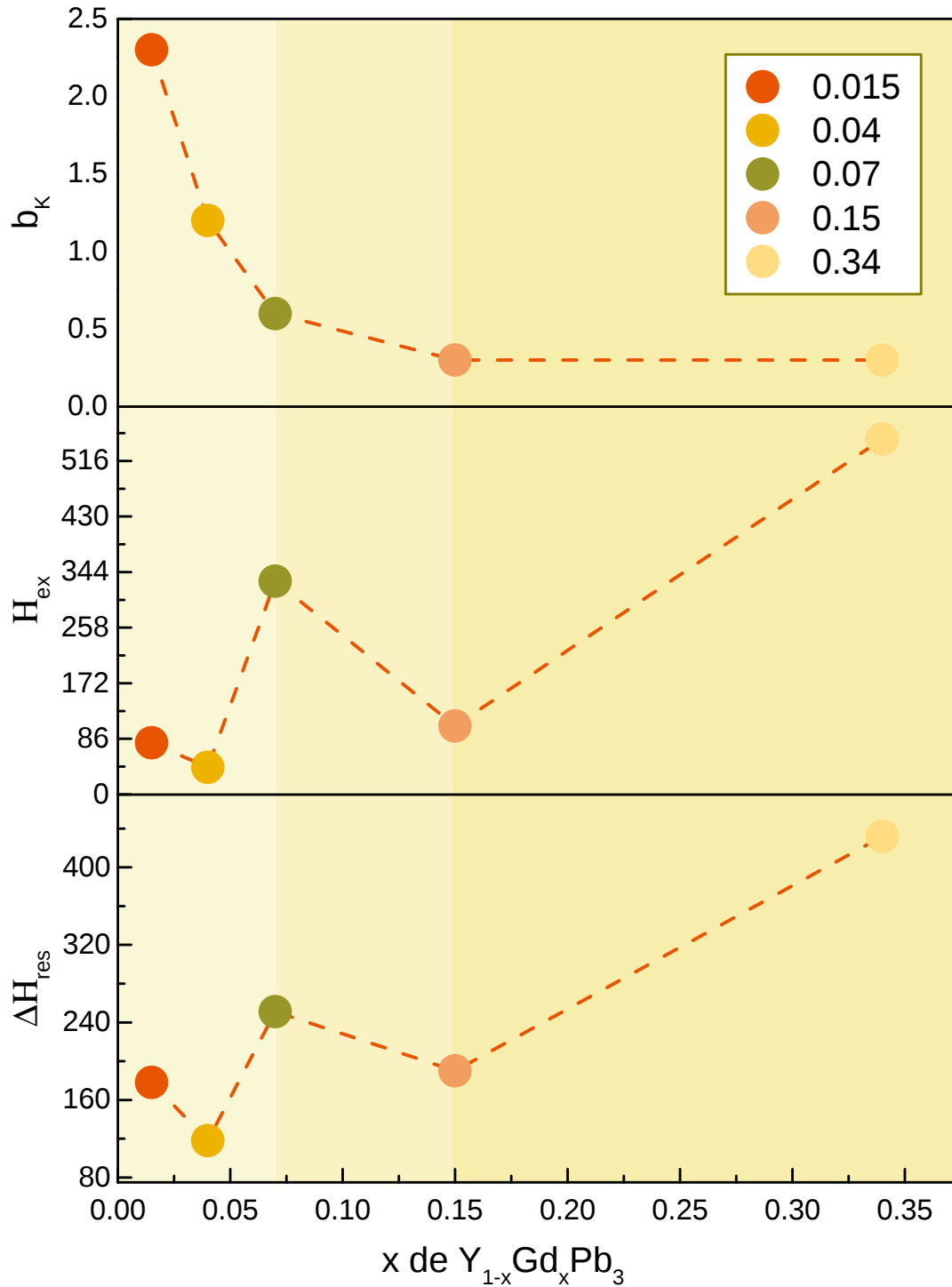


Fonte: Produção original.

Curiosamente, vemos que o valor obtido para o parâmetro de $H_{ex(x=0.15)}$ se mostra significativamente inferior ao obtido para concentração de $x = 0.07$, fato que contrariou nossas expectativas, uma vez que esperamos um crescimento evidente. Contudo, o comportamento geral deste parâmetro continuou a crescer, sendo esta casualidade tratada como uma flutuação, atingindo seu valor máximo em $x = 0.34$ ($H_{ex(x=0.34)} \approx 550$), assim como aparente na Figura 69. Em concordância com o que já constatamos para a largura residual, vemos que $\Delta H_{res(x=0.15)}$ e $H_{ex(x=0.15)}$ mantêm seu comportamento atrelado, o que pode também ser visualizado pelos valores médios dos parâmetros contidos na Figura 76.

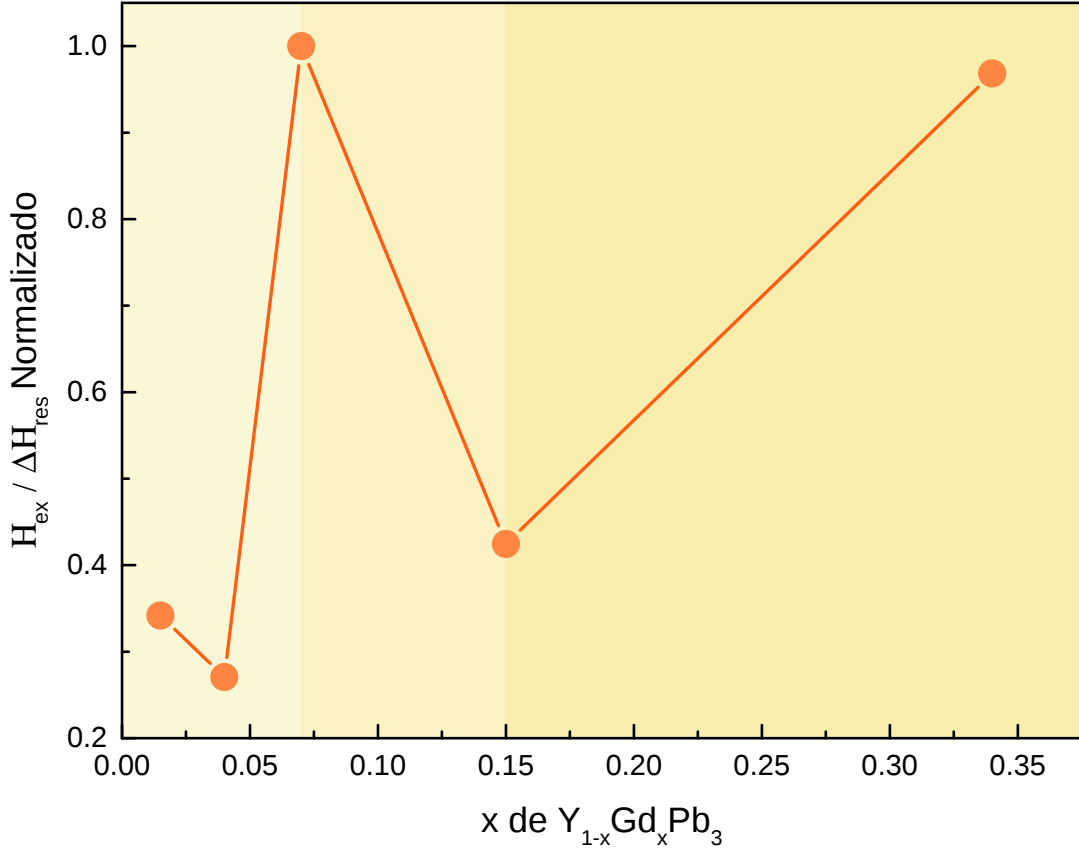
Os parâmetros de campo cristalino, para as duas concentrações finais ($x = 0.15$ e $x = 0.34$), dentro de uma escala de flutuação aceitável, se mostraram praticamente constantes em função da temperatura, onde a forma de crescimento é similar em ambas as concentrações, o que pode ser observado na Figura 67.

Figura 76 – Conjunto de parâmetros médios obtidos pela simulação de $Y_{(1-x)}Gd_xPb_3$. Estão plotados b_K , ΔH_{res} e H_{ex} e em função da concentração de Gd_x . As áreas em escalas de amarelo representam os regimes categorizados por (CABRERA-BAEZ et al., 2018), agrupados sob a perspectiva das concentrações tratadas neste trabalho. Estão presentes os dados obtidos para todas as concentrações (0.015, 0.045, 0.07, 0.15 e 0.34).



Fonte: Produção original.

Figura 77 – Relação entre os parâmetros médios normalizados de ΔH_{res} e $\mathcal{H}_{ex}$. As áreas em escalas de amarelo representam os regimes categorizados por (CABRERA-BAEZ et al., 2018), agrupados sob a perspectiva das concentrações tratadas neste trabalho. Estão presentes os dados obtidos para todas as concentrações (0.015, 0.045, 0.07, 0.15 e 0.34).



Fonte: Produção original.

Também constatamos uma correlação entre as concentrações $x = 0.15$ e $x = 0.34$ em relação à variação da simetria. Vemos que em ambos os casos, ξ apresenta uma grande variação em função da temperatura, em especial para $\xi_{(x=0.34)}$, onde a linha passa de uma forma quase totalmente simétrica ($T_{(x=0.34)} = 10.7$ K), para outra, quase completamente assimétrica ($T_{(x=0.34)} = 109$ K). Contudo, em $x = 0.34$ foi realizada a experimentação de maior temperatura, devido a este fato, podemos pressupor que em relação à posição comparada de T , $x = 0.15$ e $x = 0.34$ são semelhantes, indicando que uma evolução similar à aquela apresentada por $\xi_{(x=0.34)}$ deve ser esperada para $\xi_{(x=0.15)}$.

Dentre todos os parâmetros estudados, o comportamento de b_K em função da concentração é aquele que apresentou a maior correlação com a queda de T_c em função da concentração de Gadolínio, se mostrando um indicador ainda mais confiável do que $\mathcal{H}_{ex}$, como pressupomos inicialmente. Sabemos que o parâmetro de Korringa resume as contribuições à densidade de estados no nível de Fermi. Com base em nossos resultados,

esse parâmetro aparenta estar relacionado à quebra de pares de Cooper em função da concentração.

O parâmetro $\mathcal{H}_{ex}$ se mostrou bastante sensível em função da variação da concentração, contudo, sua forma de crescimento é de aumento em longa escala, apresentando flutuações em relação às concentrações vizinhas, como visível na Figura 76. Algumas hipóteses podem ser levantadas para a explicação desse comportamento. Poderíamos supor que os pontos divergentes são atribuídos ao erro experimental esperado. No entanto, não podemos esquecer que existem algumas simplificações que podem estar atuando na descrição dos resultados. Vemos destacado na Figura 77 a relação entre os parâmetros ΔH_{res} e $\mathcal{H}_{ex}$, que evidencia seu comportamento atrelado observado ao longo das simulações.

Devido ao tipo de amostra que lidamos neste trabalho, assumimos que todas as direções de campo aplicado têm probabilidade igual de ocorrência, portanto pequenas diferenças nas estruturas dos grãos poderiam afetar significativamente o resultado comparativo entre as concentrações, o que poderia explicar a diferença nos resultados de $x = 0.07$. Efeitos de comensurabilidade, entre as concentrações e as propriedades do material, como vacâncias naturais e mecanismos de difusão, podem gerar estruturas que afetam as propriedades eletrônicas do material, o que poderia também explicar os picos e vales obtidos para $\mathcal{H}_{ex}$.

Contudo, no geral, nossas simulações se mostraram condizentes com o esperado. Todos os espectros de EPR foram devidamente simulados e, com exceção de alguns pontos peculiares, os parâmetros obtidos se correlacionaram apropriadamente com a evolução da supercondutividade em função do aumento de Gd^{3+} , assim como pode ser aferido por intermédio da Figura 76.

Por fim, para o estudo dos espectros de absorção em função da concentração, devemos ressaltar a importância da análise comparativa da largura residual (ΔH_{res}) com ($\mathcal{H}_{ex}$), como indicativo da mitigação da descrição de efeitos apresentados pelo material em determinadas concentrações.

6.2 Estudo do SmB_6 .

Estudaremos nesta Seção os resultados da simulação dos dados experimentais de EPR de $\text{Sm}_{(1-x)}\text{Gd}_x\text{B}_6$, para apenas uma concentração ($x = 0.0004$), em função da temperatura (apresentado nas Seções 3.4 e 3.5). A Figura 78 apresenta os dados experimentais da resposta de Gd^{3+} para $T \approx 4.5$ K, obtidos para a banda X (9.4 GHz), com o campo aplicado nas direções [001] e [110], assim como indicadas na Figura 78. Os pontos experimentais estão destacados por círculos vazios azuis, enquanto suas respectivas simulações estão indicadas por linhas vermelhas sólidas.

As simulações presentes na Figura 78 são compostas pelas sete linhas Lorentzianas que compõem a estrutura fina de Gd^{3+} , com $J = 7/2$. Vemos que a forma de linha apresentada nestas baixas temperaturas, se assemelha àquelas esperadas por materiais isolantes. Não foram observadas efeitos associados ao *skin depth* nas propriedades condutivas do material, sendo esse fato constatado para ambas as bandas (X e Q).

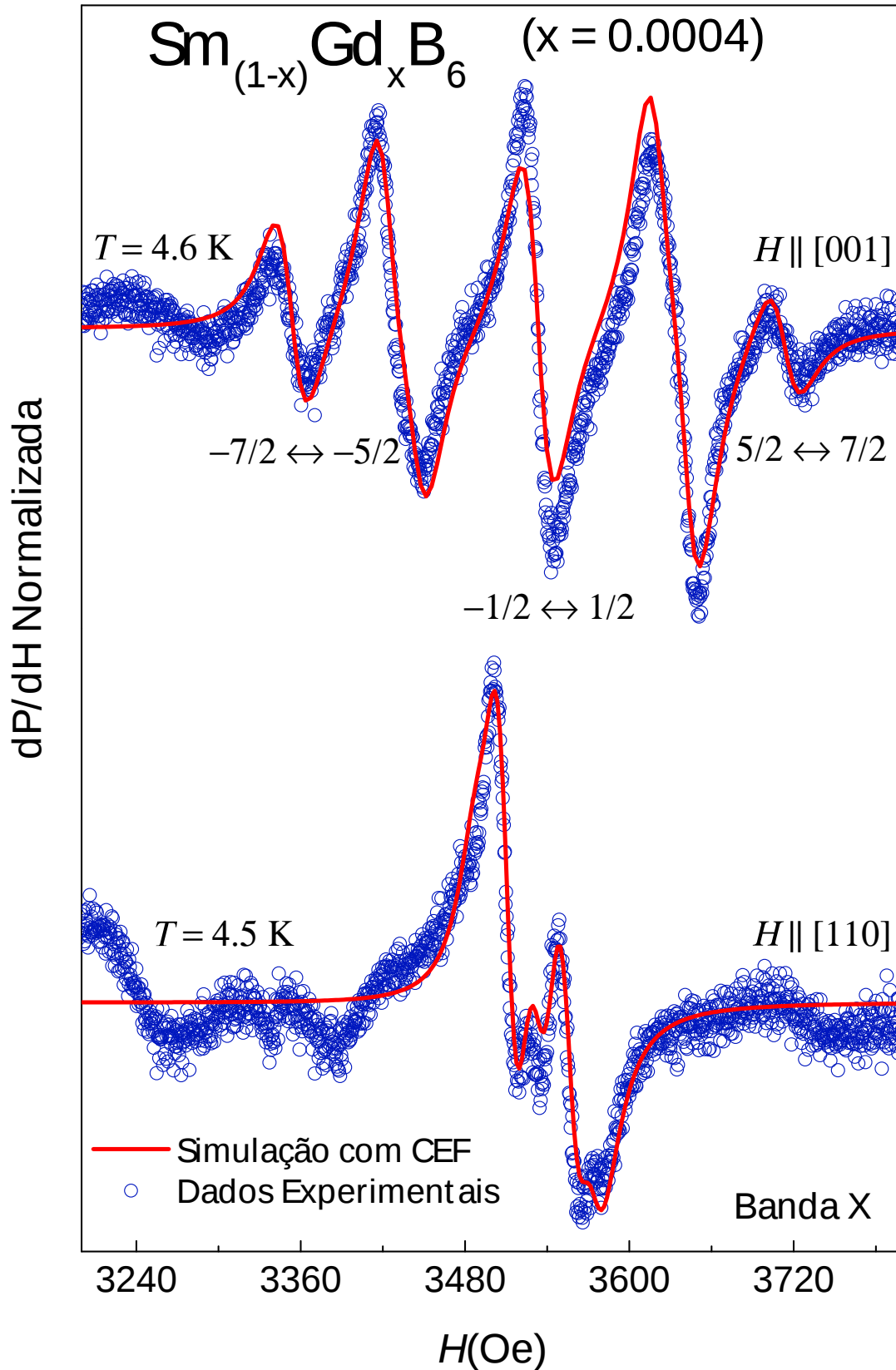
Devemos alertar, que muito embora nos focaremos na concentração de $x = 0.0004$ durante esse estudo, efeitos e comportamentos análogos aos vistos aqui foram reportados para outras concentrações (tais como $x = 0.0002$ e $x = 0.02$), inclusive o alargamento anômalo inhomogêneo da largura de linha também pode ser observado em outras concentrações (SOUZA et al., 2020).

Desse modo, iniciamos nossa discussão sob a premissa clara de que a anormalidade que abordaremos aqui é, na verdade, um efeito apresentado pelo material, não possuindo nenhuma associação à qualquer possível erro experimental. Os parâmetros relacionados ao campo cristalino, para ambos os espectros simulados na Figura 78, foram: $b_4 = (-9.9 \pm 1.2)$ Oe; $g = (1.821 \pm 0.00305)$ para H aplicado paralelo à direção [001] e $b_4 = (-9.0 \pm 1.2)$ Oe; $g = (1.821 \pm 0.00169)$ para H aplicado paralelo à direção [110]. Além disso, em ambos os casos mostrados na Figura 78, larguras de linha residuais relativamente pequenas foram constatadas por intermédio de nossas simulações, $\Delta H_{res}^{[001]} = (19.5 \pm 1.0)$ Oe e $\Delta H_{res}^{[110]} = (17.4 \pm 0.9)$ Oe.

Para tornar possível o estudo deste composto em função da temperatura (T), foram incorporados os efeitos da valência intermediária à matriz de transição (como abordado na Seção 4.6), com isso o processo de relaxação relacionado à flutuação entre os níveis $4f^n$ e $4f^{n+1}$ do íon soluto foram tratados. Isso implica na presença de um campo flutuante atuando no sítio de Gd^{3+} , ampliando homogeneamente a largura de linha das linhas de ressonâncias individuais, conseqüentemente, levando ao estreitamento prematuro da estrutura fina em função da temperatura (GAMBKE; ELSCHNER; HIRST, 1978; Priscila F. S. Rosa, 2021; VENEGAS; BARBERIS, 1992; VENEGAS et al., 2016).

Desse modo, calculamos a largura de linha individual $\Delta H(T)$ para qualquer orientação de campo aplicado (H), usando uma largura de linha residual independente de

Figura 78 – Espectros de EPR de $\text{Sm}_{(1-x)}\text{Gd}_x\text{B}_6$, para $x = 0.0004$, com H aplicado paralelo às direções $[001]$ e $[110]$. Estão dispostos os dados das duas menores temperaturas estudadas para ambas as direções. As linhas vermelhas sólidas são as simulações, enquanto os pontos vazios azuis são os dados experimentais.



T , assim como contribuições homogêneas dependentes de T devido aos mecanismos de relaxação Korringa e da valência intermediária. A equação 6.3 apresenta as componentes da largura de linha dependentes de T , onde o primeiro termo é a usual taxa de relaxação de Korringa (KORRINGA, 1950) associada ao processo de relaxação proveniente da interação entre os momentos localizados (S) e os elétrons de condução (ce); enquanto o segundo fornece a contribuição exponencial dada pelo processo de relaxação de Gd^{3+} mediante a flutuação de valência (VENEGAS; BARBERIS, 1992).

Lembrando que E_{ex} é descrita como a energia necessária para que um elétron transite entre a banda de ce e o estado $4f$, assim como, a energia requerida para a excitação de um elétron da banda de valência hibridizada para a banda de condução, onde A é constante, podemos escrever $\Delta H(T)$ como:

$$\Delta H(T) = b_k T + A e^{-E_{ex}/T}. \quad (6.3)$$

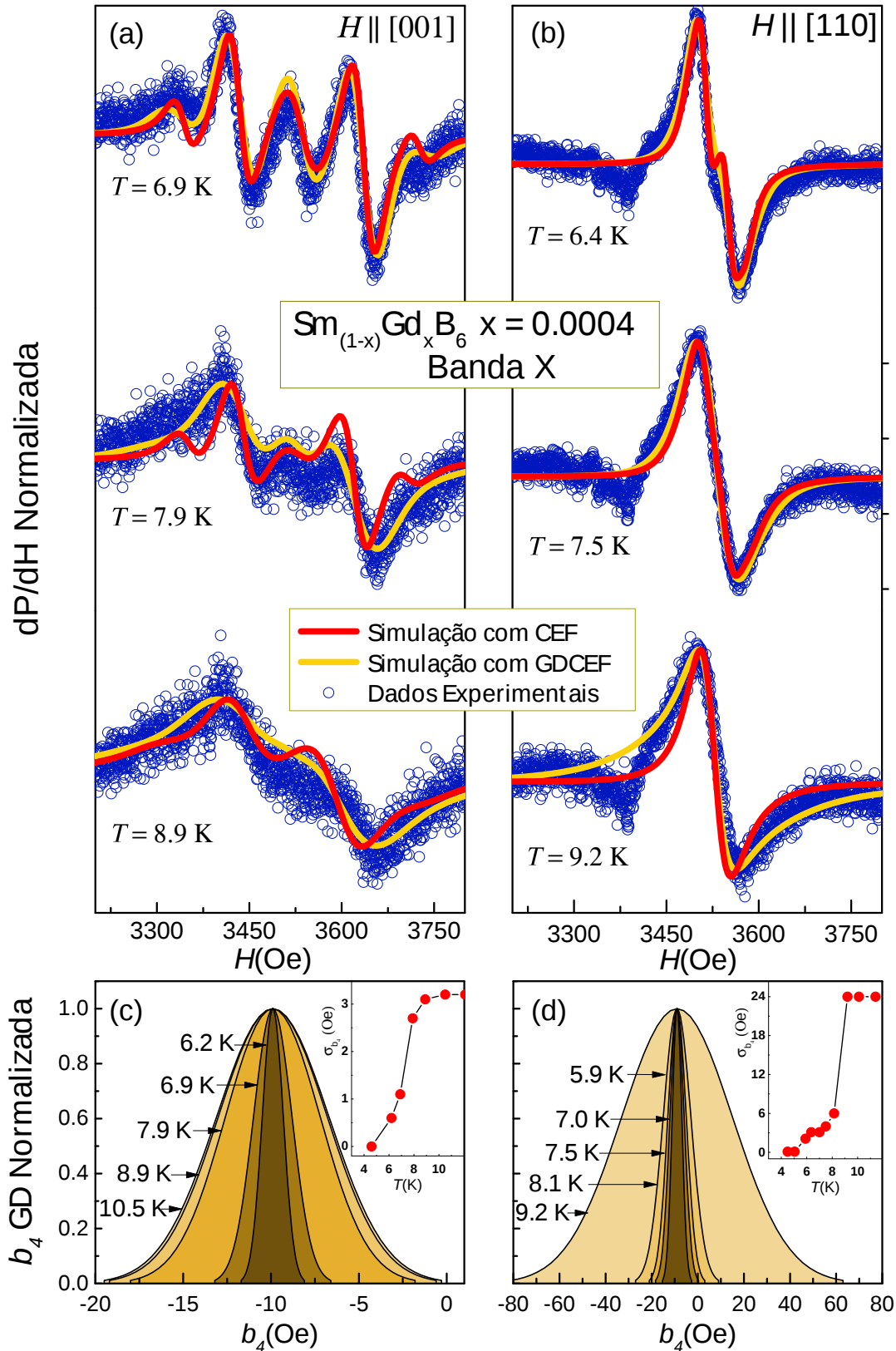
Como sabemos, a largura de linha aumenta exponencialmente devido à flutuação de valência em função da temperatura, portando, para os espectros vistos na Figura 78, as contribuições oriundas da flutuação de valência para a largura de linha são desprezíveis (para $T < 5.3$ K), efetivamente, neste caso, o mesmo é verdadeiro para toda a componente térmica da composição da largura de linha. Dadas as definições iniciais e a observação dos espectros de menor temperatura, podemos adentrar na zona de temperaturas intermediárias, onde se encontra a zona de anormalidade da largura de linha.

A Figura 79 descreve o alargamento inhomogêneo constatado na faixa de temperaturas intermediárias. As Figuras 79 (a) e 79 (b) apresentam a evolução dos espectros EPR da banda X de Gd^{3+} mostrados na Figura 78. Estão destacadas duas simulações distintas para cada espectro, uma delas contendo as interações de campo cristalino com um único parâmetro b_4 e outra contendo uma distribuição Gaussiana dos parâmetros de quarta ordem b_4 , respectivamente destacadas pelas cores vermelha e amarela.

Com o propósito de contextualizar a análise dos dados experimentais e teóricos, utilizamos a Equação 2.23 para descrever a forma geral da largura de linha e os parâmetros espectrográficos que por ela podem ser aferidos, propiciando uma maior facilidade para a reprodutibilidade dos resultados apresentados nesta Seção e em (CARLONE et al., 2022). Os demais parâmetros são diretamente provenientes do modelo de Plefka (PLEFKA, 1973), como apresentado na Seção 4.6.

É evidente que as simulações contidas na Figura 79, para o caso CEF, conseguiram capturar a maioria dos detalhes esperados da estrutura fina dos espectros experimentais de EPR para íons Gd^{3+} solutos na estrutura cristalina cúbica do SmB_6 , fato que corrobora a alta homogeneidade da dissolução das impurezas nos monocristais estudados. Se compararmos as simulações presentes na Figura 79 (linhas sólidas vermelhas e amarelas), vemos que apesar das simulações do tipo CEF retratarem os dados experimentais, partes

Figura 79 – Espectros de EPR de $\text{Sm}_{(1-x)}\text{Gd}_x\text{B}_6$, para: (a) $H \parallel [001]$ e (b) $H \parallel [110]$. As linhas sólidas amarelas e vermelhas são, respectivamente, as melhores simulações com e sem a influência da distribuição Gaussiana de b_4 (GDCEF). Os quadros (c) e (d) apresentam a GDCEF para ambos os casos e os *insets* a largura de GDCEF (σ_{b_4}) em função de T .



fundamentais da estrutura fina, em especial nas imediações do campo central, mostram-se mal reproduzidas pela simulação.

Portanto, podemos dizer que o SmB_6 se comporta como um isolante em baixas temperaturas ($T \leq 6$ K), onde os espectros Gd^{3+} EPR são bem descritos utilizando-se os campos de ressonância (H_M) como formulados pela Equação 6.4. Estes resultados estão mostrados para o caso CEF nas Figuras 78 e 79 por linhas vermelhas sólidas, apresentando larguras de linha residuais (ΔH_{res}) estreitas.

Em uma estrutura cristalina cúbica, os campos de ressonância (H_M) de estrutura fina, incluindo sua dependência angular, são dados da seguinte forma:

$$H_M = (1/60)b_4p(\theta) \langle M|O_4^0 + 5O_4^4|M \rangle, \quad (6.4)$$

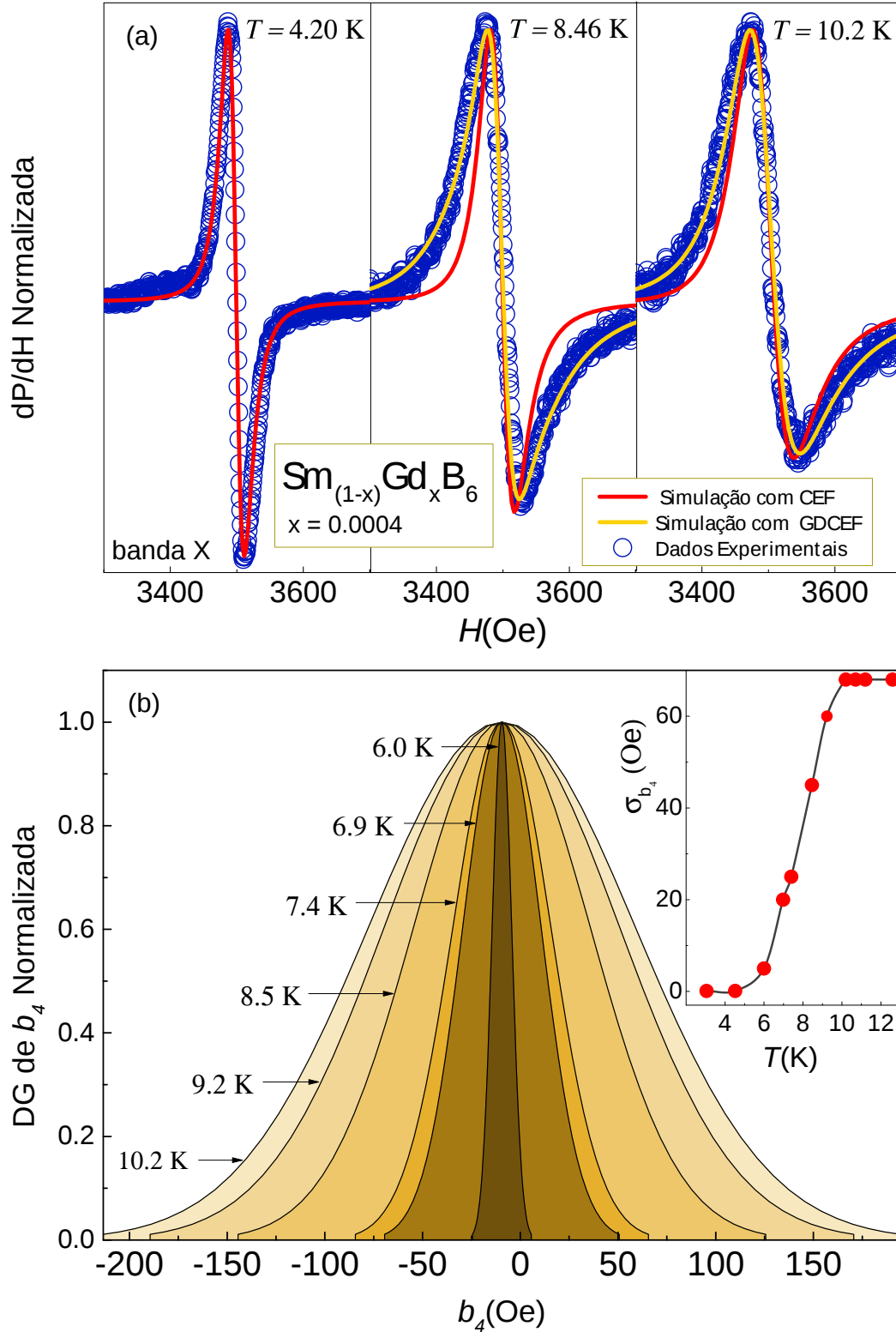
onde $p(\theta) = 1 - 5[\sin^2\theta - (3/4)\sin^4\theta]$ é a dependência angular para simetria cúbica, θ o ângulo entre o campo magnético aplicado (H) e o eixo cristalográfico, b_4 o parâmetro de CEF de quarta ordem e O_4^m os operadores equivalentes de Stevens de quarta ordem (STEVENSON, 1952; PRATHER, 1961). A contribuição do termo de CEF de sexta ordem é desprezível e não foi considerada (HUTCHINGS, 1964; URBAN et al., 1975). Neste trabalho, o campo magnético aplicado H é sempre girado dentro do plano (110).

Ainda para o caso de baixas temperaturas ($T \approx 4.5$ K), os parâmetros obtidos para os espectros na Figura 78 (em ambas as direções) foram ainda confirmados pelos espectros de EPR tomados para H aplicado há aproximadamente 30° da direção [001] no plano (110) onde a estrutura fina cúbica encontra-se na eminência do colapso, como mostrado na Figura 80(a) para $T = 4.2$ K.

No entanto, em temperaturas intermediárias ($5.3 \text{ K} \leq T \leq 12 \text{ K}$), destacadas dentro da área amarela presente na Figura 81, essas contribuições não foram capazes de simular satisfatoriamente os espectros de EPR experimentais, conforme mostrado pelas linhas sólidas vermelhas nas Figuras 79(a), 79(b) e 80(a). Visando solucionar a discrepância observada entre experimento e a simulação, foi introduzido um alargamento de largura de linha não homogêneo através da influência de uma distribuição Gaussiana de b_4 (*Gaussian distribution of b_4* - GDCEF), com uma largura σ_{b_4} , que se mostrou dependente de T .

As linhas sólidas amarelas, presentes nas Figuras 79(a), 79(b) e 80(a), são as melhores simulações dos espectros de EPR de Gd^{3+} obtidos pela introdução da GDCEF (discutida na Seção 4.7). Vemos que após a introdução desta distribuição, a melhora de concordância entre as simulações e os dados experimentais é perceptível. As Figuras 79(c) e 79(d) mostram a dependência de GDCEF em função da temperatura. As duas distribuições, respectivamente há pouco citadas, foram empregadas na simulação dos espectros contidos nas Figuras 79(a) e 79(b). Vemos que foram empregadas distribuições com larguras distintas para que todas as características dos espectros experimentais fossem devidamente reproduzidas. Logo, GDCEF depende da direção do campo aplicado.

Figura 80 – (a) Espectros de EPR de $\text{Sm}_{(1-x)}\text{Gd}_x\text{B}_6$, nas imediações do ângulo de colapso. As linhas sólidas amarelas e vermelhas são, respectivamente, as melhores simulações com e sem a influência de GDCEF. Todos os três espectros estão na mesma escala; (b) Distribuição Gaussiana de b_4 (GDCEF). O *inset* mostra a largura de GDCEF (σ_{b_4}) em função de T .



Fonte: Diretamente extraída da Figura 3 de (CARLONE et al., 2022).

A presença de uma distribuição não homogênea de b_4 dependente da temperatura pode ser confirmada por uma análise completa dos espectros de EPR para a direção do campo aplicado na qual ocorre o colapso da estrutura fina em uma única linha de ressonância aparente. Para o caso particular da simetria cúbica, o colapso total dos espectros é esperado em $\theta_0 = 29.67^\circ$ da direção $[001]$ no plano (110) , ou seja, temos que a componente angular da Equação 6.4 na situação de colapso é dado por $p(\theta_0) = 0$.

Neste ângulo (θ_0) não há contribuição para a “posição” dos espectros devido aos efeitos do campo cristalino (visto nas Seções 4.6 e 4.7). Desse modo, as sete linhas de ressonâncias do Gd^{3+} se sobrepõem em $(+1/2 \leftrightarrow -1/2)$, como isso, todo o espectro de EPR se comporta de modo similar ao esperado para o caso no qual o *spin* efetivo é $S = 1/2$. Como sabemos, em experimentos reais, um alinhamento perfeito do campo magnético é difícil de ser alcançado, devido a pequenas desorientações do campo ou defeitos presentes no cristal. Consequentemente, sempre existe um pequeno desalinhamento remanescente no experimento, portanto, $p(\theta) \neq 0$.

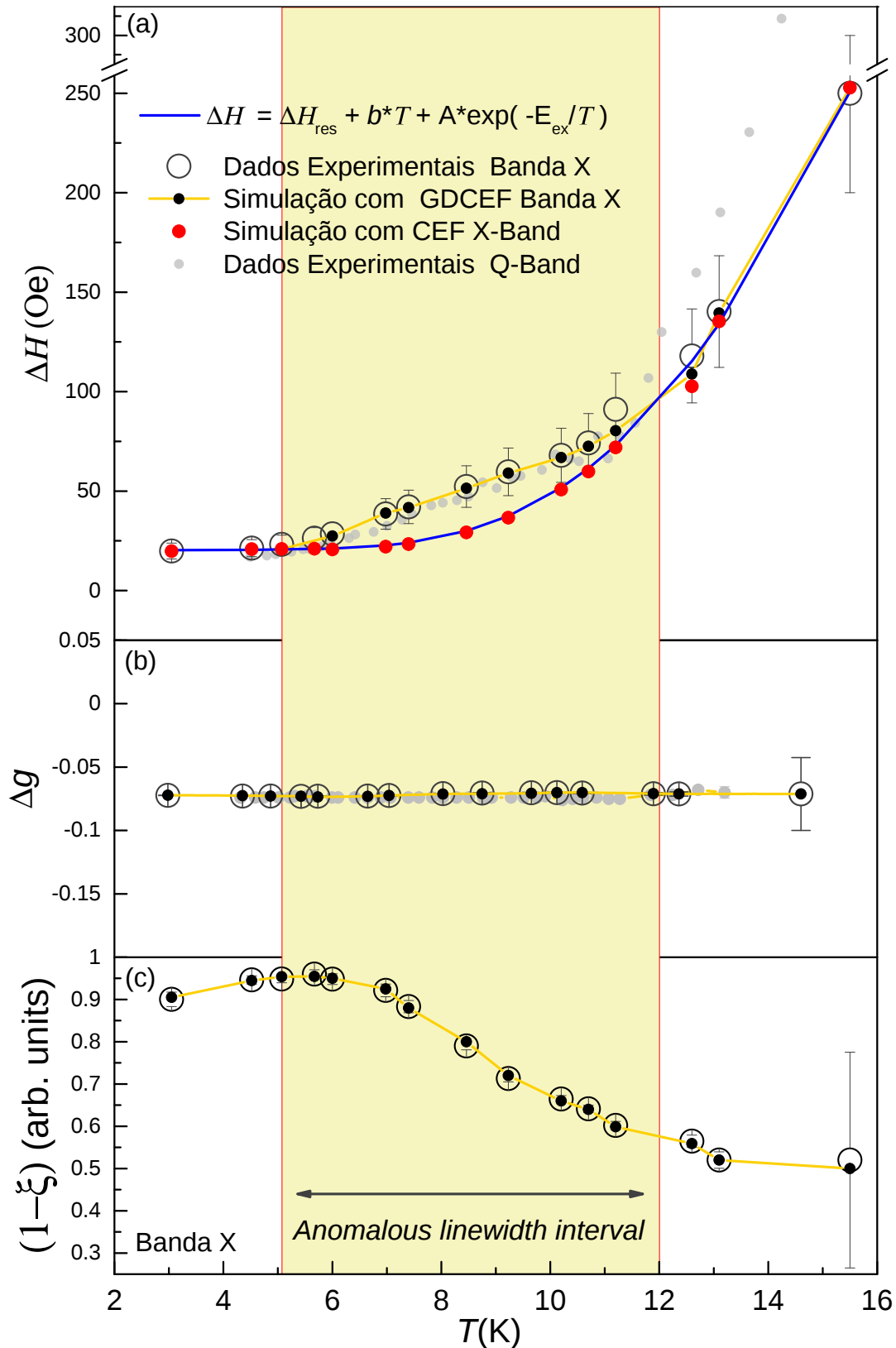
Assim, mesmo que o espectro observado aparente ser constituído precisamente uma única linha de ressonância, se considerarmos a variação experimental na medida de θ , a largura de linha associada a esses espectros ainda poderá ser ampliada de forma não homogênea pelos efeitos de CEF. A introdução deste pequeno desalinhamento de θ , permitirá que constataremos qualquer anomalia de largura de linha associada ao campo cristalino. Vemos, portanto, que a descrição do comportamento do campo cristalino do Gd^{3+} será a questão central na interpretação dos resultados que obtivemos.

A Figura 80(b) apresenta a distribuição Gaussiana de b_4 utilizada para a simulação dos espectros de EPR, quase colapsados. A zona onde a GDCEF apresenta uma evolução em função da temperatura ($5.3 \text{ K} \leq T \leq 12.0 \text{ K}$) está denotada pela faixa amarelada contida no fundo da Figura 81. Em conformidade com o que foi apresentado para a Figura 79, a Figura 80(a) mostra os espectros experimentais de EPR e suas respectivas simulações para três temperaturas, com (linhas amarelas sólidas) e sem (linhas vermelhas sólidas) a presença da GDCEF. É evidente como a reprodução se torna muito mais fidedigna, dentro da zona anômala, quando os efeitos da GDCEF são considerados.

A largura da linha sofre um alargamento inomogêneo devido à lenta flutuação dinâmica do campo cristalino, com isso, a forma dos espectros de EPR passa de uma linha “puramente” Lorentziana para uma linha assimétrica ou Dysoniana. Sendo essa, uma das consequências do aumento da condutividade no intervalo de temperatura de largura de linha anômala (SOUZA et al., 2020). Podemos observar na Figura 82 o comportamento normalizado de σ_{b_4} em função da temperatura. Vemos que apesar das diferenças de magnitude observadas nas Figuras 79(c), 79(d) e 80(b), todas as direções apresentam aproximadamente o mesmo comportamento em relação à evolução da temperatura.

A Figura 81(a) mostra a largura de linha da banda X e Q dos espectros de EPR

Figura 81 – Evolução dos principais parâmetros em função da temperatura. (a) Largura de linha (ΔH) com e sem a presença da GDCEF, respectivamente representadas pelas cores amarela e vermelha. (b) Deslocamento do fator g (Δg) para a GDCEF. (c) Peso relativo entre a absorção e a dispersão (ξ). A área amarela apresenta o intervalo de anomalia da largura de linha.



de Gd^{3+} , nas imediações do ângulo colapsado para $\text{Sm}_{0.9996}\text{Gd}_{0.0004}\text{B}_6$. Para o caso onde a contribuição de GDCEF para a largura da linha não está presente (círculos sólidos vermelhos na Figura 81(a)), obtemos $E_{ex} = 60$ K, valor próximo ao constatado para o *gap* de hibridização do SmB_6 (EO et al., 2019).

Assim como observado para as outras direções, foi obtido $\Delta H_{res} \approx 20$ Oe. Também constatou-se que a taxa de relaxação de Korringa mostrou-se desprezível em baixas temperaturas, contudo, um pequeno valor de $b = 0.1$ Oe /K foi aferido para $T > 8$ K, consistente com a condutividade de *bulk* que se estabelece aproximadamente nesta mesma faixa de temperatura (EO et al., 2019; SOUZA et al., 2020).

Na Figura 81(c) apresentamos o parâmetro de assimetria, ou mais apropriadamente, o peso relativo entre a absorção e a dispersão (ξ) em função da temperatura. Podemos constatar que os espectros de EPR da Figura 81(a) mostram claramente uma mudança de simetria com o aumento da temperatura, onde a forma de linha passa daquela esperada para materiais isolantes ($\xi \approx 1$) para metálicos ($\xi \approx 0.55$). Esta mudança significativa de comportamento ocorre dentro do intervalo de temperatura onde o alargamento anômalo é observado.

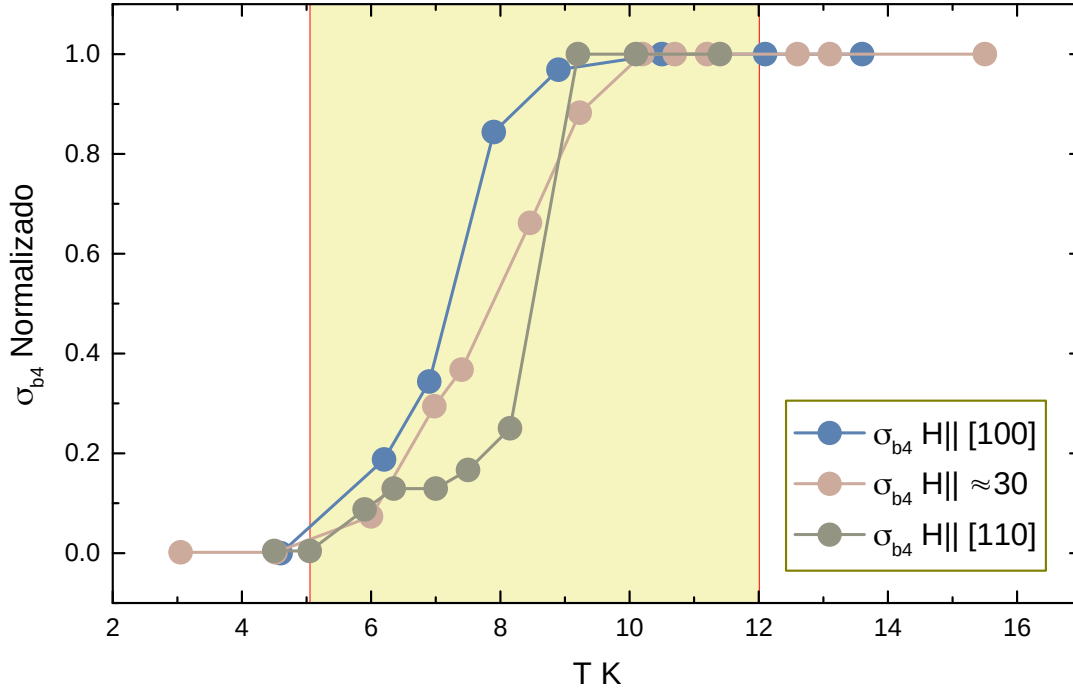
Em conformidade com o que foi observado para as outras direções de campo aplicado, foi mostrado que a forma de linha evolui de uma linha Lorentziana simétrica para um Dysoniana assimétrica, devido ao aumento da temperatura. Esse comportamento, em conjunção com o aumento da condutividade, pode ser associado a uma transição monotônica das fases isolante-metálica, ocorrendo no intervalo de $6 \text{ K} \leq T \leq 12 \text{ K}$. Essa transição fornece fortes evidências para o fechamento local do *gap* de hibridização, causado, ao menos parcialmente, pelas interações entres elétrons e fônons que estão atuando no sistema (VENEGAS et al., 2016).

O comportamento da largura de linha, conforme descrito pela Equação 6.4, está apresentado na Figura 81(a) (dado pela linha sólida azul), vemos que a largura de linha de Gd^{3+} é razoavelmente bem descrita nos regimes de T baixa e T alta. No entanto, no intervalo de temperatura onde observamos a largura de linha anômala (denotado pela faixa amarela), há uma evidente discrepância entre a largura de linha experimental e aquela prevista pela Equação 6.4.

Desse modo, utilizando os mecanismos de relaxação relacionados a flutuação de valência, Korringa e a GDCEF (com σ_{b_4} dependente de T), a forma de linha experimental e a largura de linha são bem reproduzidas nessa faixa de temperatura, para todas as orientações de campo estudadas. Não houve necessidade de considerar qualquer contribuição da interação de troca *spin-spin* entre os íons de Gd^{3+} em nossas simulações, o que é consistente com a concentração extremamente baixa de Gadolínio em nossos monocristais.

É notável que o intervalo de temperatura onde a largura de linha exhibe o comporta-

Figura 82 – Crescimento normalizado da largura (σ_{b_4}) da distribuição Gaussiana de b_4 (GDCEF) em função da temperatura (T). A área amarela apresenta o intervalo de anomalia da largura de linha ($5.3 \text{ K} \leq T \leq 12.0 \text{ K}$).



Fonte: produção original.

mento anômalo seja coincidente com o, já reportado (STANKIEWICZ et al., 2021), regime de impedância anômala, encontrado por intermédio de um estudo de espectroscopia de impedância realizado em baixas temperaturas nos monocristais de SmB_6 .

Segundo J. Stankiewicz e outros (STANKIEWICZ et al., 2021), a resposta dielétrica do SmB_6 , apresentada em baixas temperaturas, pode ser dividida em três regimes distintos com base em faixas de temperatura, sendo eles: (I) para $T < 4 \text{ K}$, onde a condução ocorre apenas por intermédio dos estados superficiais topológicos, enquanto os estados relacionados ao *bulk* estão “congelados”; (II) no caso de $T > 10 \text{ K}$, a condução é predominantemente realizada através dos estados semicondutores ativos; (III) ambos os canais atuam mutuamente nas propriedades condutivas.

Ainda seguindo o estudo de J. Stankiewicz e outros, foram obtidos resultados para a impedância do SmB_6 aproximadamente na mesma faixa de temperatura que estamos trabalhando. A tensão e a corrente mostraram-se fora de fase, dando origem a curvas de Lissajous, vistas na região intermediária, denominada em seu trabalho como região (II). Também foi constatado para o caso particular de filmes muito finos que uma resistência diferencial negativa levou a oscilações de tensão como consequência do aquecimento Joule (STERN et al., 2016; CASAS et al., 2018). Curiosamente, a região de temperatura

intermediária (II), aferida por J. Stankiewicz e outros, corresponde, aproximadamente, ao intervalo de temperatura de largura de linha anômala, presente na Figura 81.

A quantidade ξ , mostrada na Figura 81(c), parametriza a transição de uma fase isolante para outra metálica. Vemos que essa transição ocorre dentro da zona de anormalidade da largura de linha, o que sugere uma correspondência entre as anomalias presentes em nossos espectros de EPR e às anomalias constatadas por J. Stankiewicz e outros para a impedância. Portando, acreditamos que seja seguro supor que o comportamento de ξ é consistente com o aquecimento Joule.

Visto isso, voltamos à discussão sobre como a anormalidade vista na largura de linha foi tratada em nossos resultados. Conforme ilustrado na Figura 80(b), σ_{b_4} aumenta drasticamente dentro do intervalo de temperatura anômala. Este comportamento também é evidenciado no *inset* da Figura 80(b), onde σ_{b_4} aumentou até se estabilizar em $T \approx 10$ K. Devido à isso, para as temperaturas mais elevadas, a contribuição da GDCEF para a largura de linha são superadas pelos efeitos de estreitamento devidos aos mecanismos de Korringa e VF.

Muito embora a forma de crescimento da GDCEF seja semelhante para todas as direções (Figura 82), devemos observar que o aumento de σ_{b_4} , embora evidente, é menos pronunciado quando H é aplicado ao longo das direções [001] e [110]. Isso ocorre por consequência da composição das linhas individuais mediante à variação angular. A mesma distribuição Gaussiana causa aumentos distintos de largura de linha devido às diferentes formas como as linhas individuais são superpostas por implicação do campo cristalino cúbico (p). Devemos salientar que as distribuições Gaussianas de b_4 , utilizadas para simular os espectros de EPR para todas as direções, levam em consideração tanto valores positivos quanto negativos de b_4 (Figuras 79(c),(d) e 80(b)).

Experimentalmente, verifica-se que a maioria dos materiais isolantes apresentam valores de b_4 negativos, enquanto os materiais condutores comumente dispõem de valores positivos (DUQUE et al., 2007; BARBERIS et al., 1979), como discutimos nas Seções 2.2 e 4.7. Até onde sabemos, SmB_6 é o primeiro composto onde a convivência de valores negativos e positivos de b_4 foi constatada, onde a temperatura desempenha um papel de parâmetro de controle.

Outro aspecto que devemos ressaltar é que a convivência de valores positivos e negativos de b_4 pode indicar a presença de uma fase heterogênea, onde coexistem regiões metálicas e isolantes na mesma faixa de temperatura. Essa convivência inusitada, como descrita há pouco, também nos leva a cogitar um modelo dinâmico tipo Jahn-Teller, no intuito de explicar as variações lentas do parâmetro b_4 em função do tempo, o que culminaria na origem dos valores isolantes e metálicos de b_4 observados. Desse modo, a superposição dos modos Γ_1 pode produzir distribuições como as contidas nas Figuras 79 e 80. Esse mecanismo *Jahn-Teller-like* dá origem a uma modulação dos valores de b_4 com o

tempo. Desse modo, temos também a origem de uma distribuição de valores de b_4 para um determinado momento. Se esta modulação for grande o suficiente, o sistema pode apresentar algumas regiões com b_4 negativo e outras com b_4 positivo (CARLONE et al., 2022).

Está apresentado na Figura 81(b) o termo *g-shift* ($\Delta g = g_{exp} - g_{ins}$), calculado em relação ao valor de g de Gd^{3+} isolado em uma matriz isolante ($g_{ins} = 1.993$) (ABRAGAM; BLEANEY, 2012). O deslocamento de g negativo, medido nas bandas X e Q, mostra-se quase independente da temperatura, sendo provavelmente associado ao acoplamento antiferromagnético covalente entre o estado ligado do doador com a impureza (DUQUE et al., 2007).

Sabemos também que os pequenos íons de $Sm^{2.6+}$ podem experimentar vibrações anarmônicas em posições intersticiais da estrutura cristalina do SmB_6 (LESSEUX et al., 2017). Assim, é de se esperar que as vibrações da rede (fônons) interfiram fortemente com a flutuação de valência presente no sistema. Essas duas frequências características ($10^{12} s^{-1}$ no caso de fônons e $10^{15} s^{-1}$ para VF), associadas à esses efeitos mutuamente atuantes, se encontram em uma situação de interferência, uma vez que estão convivendo e interagindo mutuamente. Portanto, é concebível que lentas flutuações de carga levem à lentas flutuações no campo cristalino (ALEKSEEV et al., 1989; ZIRNGIEBL et al., 1986; BATKOVA; BATKO, 2017).

7 Conclusões.

Começaremos nossa Seção final pelo estudo de YPb_3 . Em resumo, a combinação das análises experimentais em conjunção com nossas simulações da estrutura fina dos espectros de EPR, nos permitem elucidar o desenvolvimento anômalo da supercondutividade em $\text{Y}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Pb}_3$ em função do aumento na concentração dos íons de Gd^{3+} , com base nas correlações e comportamentos atrelados dos parâmetros de EPR estudados em nossas simulações.

Através da teoria de Abrikosov e Gorkov (AG), foi obtido um pequeno valor experimental para o parâmetro de troca efetiva, o que revela um fraco acoplamento entre os íons de Gd^{3+} e os elétrons de condução (*ce*) do tipo *s*. Associamos esta situação às propriedades supercondutoras do material.

Considerando a precisão dos experimentos de EPR, assim como àquelas envolvidas nas simulações de forma de linha, mostramos que os resultados obtidos pela teoria AG apresentam uma concordância significativa com aqueles obtidos a partir da análise de forma de linha de EPR, baseada no estreitamento da estrutura fina através dos mecanismos de relaxação de Korringa e de interação mútua Gd-Gd.

Mostramos também como a evolução da interação de troca entre os íons de Gadolínio aumenta, de modo não-linear, em função da concentração, além disso, mostramos que o parâmetro mais sensível à variação de T_c foi o parâmetro de Korringa (b_K), que teve sua magnitude diminuída em função do aumento da concentração.

Passamos agora para o caso do SmB_6 . Em resumo, realizamos a simulação dos experimentos de EPR em função da temperatura e com o campo aplicado em três direções cristalográficas, no composto $\text{Sm}_{(1-x)}\text{Gd}_x\text{B}_6$ dopado com Gd^{3+} , tal que $x = 0.0004$.

A utilização do modelo de flutuação de valência, associado aos efeitos de estreitamento da estrutura fina dos espectros de EPR de Gd^{3+} , para diferentes direções cristalográficas, mostrou-se crucial para a reprodução dos dados experimentais. Contudo, não foi suficiente para a completa reprodução dos dados contidos na zona de temperatura anômala.

Para H aplicado nas imediações de θ_0 , a estrutura fina quase colapsada e a largura de linha mostram o comportamento exponencial esperado, produzindo uma energia de ativação de $E_{ex} \approx 60$ K, comparável com o *gap* de hibridização do SmB_6 . No entanto, no intervalo de temperatura de $5.3 \text{ K} \leq T \leq 12.0 \text{ K}$, observa-se uma contribuição anômala e não homogênea para a largura de linha.

Neste intervalo de desconformidade da largura de linha, empregamos uma distribui-

ção Gaussiana do parâmetro de quarta ordem de campo cristalino (CEF), b_4 . Mostramos que esse artifício conseguiu imitar as flutuações lentas de CEF (menores que ~ 10 GHz) e reproduzir o alargamento anômalo de largura de linha observado neste intervalo de T .

Nossas simulações também indicaram a coexistência de valores positivos e negativos de b_4 , sugerindo a existência de uma fase heterogênea metálica, assim como, regiões isolantes. Mostramos que nossos dados de EPR podem ser totalmente explicados assumindo uma flutuação lenta de CEF associada aos efeitos rápidos de fônons e VF.

Neste intervalo de temperatura observou-se uma transição isolante-metal, que coincide com anomalias, já reportadas, nas medidas de impedância do SmB_6 . Sugerimos um modelo dinâmico tipo Jahn-Teller para explicar as flutuações lentas de b_4 , assim como os valores positivos e negativos presentes na distribuição.

Acreditamos que nossos resultados capturaram as características mais relevantes deste sistema, como Flutuação de Valência, fônons e flutuações de carga ([CALDWELL et al., 2007](#); [TAKIGAWA et al., 1981](#); [VENEGAS et al., 2016](#); [BISWAS et al., 2014](#); [BISWAS et al., 2017](#); [ALEKSEEV et al., 1989](#); [RISEBOROUGH, 2000](#)).

Por fim, acreditamos também que este trabalho mostra o quão capaz e acurado é o modelo teórico empregado. Esperamos que os resultados aqui apresentados sirvam como exemplo das inúmeras capacidades que podem ser exploradas pelo modelo proposto por Plefka, assim como, que sirva de motivação para novas implementações e futuros aprimoramentos.

Referências

- ABRAGAM, A.; BLEANEY, B. *Electron paramagnetic resonance of transition ions*. Oxford: Oxford University Press, 2012. (Oxford classic texts in the physical sciences). ISBN 9780199651528. Citado 3 vezes nas páginas 55, 60 e 220.
- ABRAHAM, J. A.; PAGARE, G.; SANYAL, S. P. Electronic structure, electronic charge density, and optical properties analysis of gdx_3 (x = in, sn, tl, and pb) compounds: Dft calculations. *Indian Journal of Materials Science*, Hindawi Publishing Corporation, v. 2015, p. 296095, Aug 2015. ISSN xxxx-xxxx. Disponível em: <<https://doi.org/10.1155/2015/296095>>. Citado na página 89.
- ABRIKOSOV, A. A. On the magnetic properties of superconductors of the second group. *Soviet Physics-JETP*, v. 5, p. 1174–1182, 1957. Citado 2 vezes nas páginas 29 e 83.
- ABRIKOSOV, A. A.; GORKOV, L. P. Contribution to the theory of superconducting alloys with paramagnetic impurities. *Zhur. Eksptl'. i Teoret. Fiz.*, Inst. of Problems in Physics, Academy of Sciences, USSR, v. 39, 1960. Citado 3 vezes nas páginas 29, 84 e 88.
- AFFLECK, I. The Kondo Screening Cloud: What It Is and How to Observe It. In: *Perspectives of Mesoscopic Physics*. Singapore: WORLD SCIENTIFIC, 2010. p. 1–44. ISBN 978-981-4299-43-5. Citado na página 99.
- ALEKSEEV, P. et al. Magnetic excitations in SmB_6 single crystals. *Physica B: Condensed Matter*, v. 186-188, p. 384–386, 1993. ISSN 0921-4526. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/092145269390580Y>>. Citado 2 vezes nas páginas 54 e 55.
- ALEKSEEV, P. A. et al. Lattice Dynamics of Intermediate Valence Semiconductor SmB_6 . *Europhysics Letters (EPL)*, IOP Publishing, v. 10, n. 5, p. 457–463, nov 1989. Disponível em: <<https://doi.org/10.1209/0295-5075/10/5/012>>. Citado 3 vezes nas páginas 55, 220 e 222.
- Books and review articles on paramagnetic resonance. In: AL'TSHULER, S.; KOZYREV, B. (Ed.). *Electron Paramagnetic Resonance*. Academic Press, 1964. p. 369. ISBN 978-1-4832-0053-8. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9781483200538500146>>. Citado 6 vezes nas páginas 45, 59, 60, 62, 70 e 114.
- AL'TSHULER, S.; KOZYREV, B. Chapter i - introduction. In: AL'TSHULER, S.; KOZYREV, B. (Ed.). *Electron Paramagnetic Resonance*. Academic Press, 1964. p. 5–23. ISBN 978-1-4832-0053-8. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9781483200538500067>>. Citado 6 vezes nas páginas 37, 44, 45, 46, 49 e 51.
- AL'TSHULER, S.; KOZYREV, B. Chapter ii - methods of measurement. In: AL'TSHULER, S.; KOZYREV, B. (Ed.). *Electron Paramagnetic Resonance*. Academic Press, 1964. p. 24–40. ISBN 978-1-4832-0053-8. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9781483200538500079>>. Citado 4 vezes nas páginas 34, 35, 37 e 40.

- ALVAREZ, L. W.; BLOCH, F. A quantitative determination of the neutron moment in absolute nuclear magnetons. *Physical review*, APS, v. 57, n. 2, p. 111, 1940. Citado na página 45.
- ALVES, M. J.; ALMEIDA, M. MOTGA: A multiobjective Tchebycheff based genetic algorithm for the multidimensional knapsack problem. *Computers & Operations Research*, Pergamon, v. 34, n. 11, p. 3458–3470, nov. 2007. ISSN 0305-0548. Citado na página 184.
- ANDERSON, P. W. A mathematical model for the narrowing of spectral lines by exchange or motion. *Journal of the Physical Society of Japan*, v. 9, n. 3, p. 316–339, 1954. Disponível em: <<https://doi.org/10.1143/JPSJ.9.316>>. Citado 2 vezes nas páginas 123 e 130.
- AOKI, D.; FLOUQUET, J. Ferromagnetism and Superconductivity in Uranium Compounds. *J. Phys. Soc. Jpn.*, The Physical Society of Japan, v. 81, n. 1, p. 011003, dez. 2011. ISSN 0031-9015. Citado na página 92.
- AOKI, D. et al. de haas-van alphen oscillations and magnetic properties of ybpb 3 and eupb 3. *Journal of the Physical Society of Japan*, v. 67, n. 12, p. 4251–4259, 1998. Disponível em: <<https://doi.org/10.1143/JPSJ.67.4251>>. Citado na página 82.
- BARBERIS, G. E. et al. Comment on the Gd crystalline field and the Gd–Pr exchange in the van Vleck monopnictides. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 19, p. 2385–2389, Feb 1979. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.19.2385>>. Citado 4 vezes nas páginas 114, 127, 130 e 219.
- BARNES, S. E. Theory of electron spin resonance of magnetic ions in metals. *Advances in Physics*, v. 30, n. 6, p. 801–938, 1980. ISSN 0001-8732. Citado 18 vezes nas páginas 48, 49, 51, 52, 53, 54, 55, 57, 58, 60, 70, 101, 128, 130, 131, 132, 145 e 193.
- BARROSO, L. C. et al. Cálculo numérico. *Harbra Ltd.*, São Paulo, 1987. Citado 2 vezes nas páginas 155 e 171.
- BATKOVA, M.; BATKO, I. *Effect of valence fluctuations on the ground state properties of SmB₆*. 2017. Citado na página 220.
- BAUER, W. F. The Monte Carlo Method. *Journal of the Society for Industrial and Applied Mathematics*, Society for Industrial and Applied Mathematics, jul. 1958. Disponível em: <<https://epubs.siam.org/doi/abs/10.1137/0106028?journalCode=smjmap.1>>. Citado na página 173.
- BAUMINGER, E. R. et al. Charge fluctuations in europium in metallic eucu₂si₂. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 30, p. 1053–1056, May 1973. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.30.1053>>. Citado 3 vezes nas páginas 101, 103 e 104.
- BERTSIMAS, D.; TSITSIKLIS, J. Simulated Annealing. *Statist. Sci.*, Institute of Mathematical Statistics, v. 8, n. 1, p. 10–15, fev. 1993. ISSN 0883-4237. Citado na página 176.
- BISWAS, P. K. et al. Suppression of magnetic excitations near the surface of the topological Kondo insulator SmB₆. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 95, p. 020410, Jan 2017. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.95.020410>>. Citado na página 222.

- BISWAS, P. K. et al. Low-temperature magnetic fluctuations in the Kondo insulator SmB_6 . *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 89, p. 161107, Apr 2014. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.89.161107>>. Citado na página 222.
- BITTAR, E. et al. Electron spin resonance study of the $\text{LaNi}_3\text{-xSn}_x$ superconducting system. *Journal of Physics: Condensed Matter*, IOP Publishing, v. 23, n. 45, p. 455701, 2011. Citado 3 vezes nas páginas 84, 86 e 87.
- BLEANEY, B.; STEVENS, K. W. H. Paramagnetic resonance. *Rep. Prog. Phys.*, IOP Publishing, v. 16, n. 1, p. 108–159, Jan 1953. ISSN 0034-4885. Citado na página 37.
- BLOCH, F. Nuclear induction. *Phys. Rev.*, American Physical Society, v. 70, p. 460–474, Oct 1946. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.70.460>>. Citado 3 vezes nas páginas 48, 53 e 57.
- BOORSE, H. A.; COOK, D. B.; ZEMANSKY, M. W. Superconductivity of lead. *Phys. Rev.*, American Physical Society, v. 78, p. 635–636, Jun 1950. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.78.635>>. Citado na página 92.
- BRUZZONE, G.; RUGGIERO, A. Struttura di alcuni composti intermetallici dell'itrio. ii. composti con al, ga, in, tl, pb, sn. *Atti della Accademia Nazionale dei Lincei, Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali, Rendiconti, Serie 8 (1, 1946-)*, v. 33, p. 465–471, 1962. Citado 4 vezes nas páginas 82, 83, 95 e 96.
- CABRERA-BAEZ, M. et al. Unusual evolution from a superconducting to an antiferromagnetic ground state in $\text{Y}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Pb}_3$ ($0 \leq x \leq 1$). *Physical Review B*, APS, v. 97, n. 22, p. 224425, 2018. Citado 18 vezes nas páginas 24, 29, 64, 78, 82, 86, 90, 91, 92, 93, 117, 122, 142, 196, 203, 204, 206 e 207.
- CALDWELL, T. et al. High-field suppression of in-gap states in the Kondo insulator SmB_6 . *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 75, p. 075106, Feb 2007. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.75.075106>>. Citado na página 222.
- CANFIELD, P. C.; FISK, Z. Growth of single crystals from metallic fluxes. *Philos. Mag. B*, Taylor & Francis, v. 65, n. 6, p. 1117–1123, jun. 1992. ISSN 1364-2812. Citado na página 89.
- 1 - introduction to theory of finite-size scaling. In: CARDY, J. L. (Ed.). *Finite-Size Scaling*. Elsevier, 1988, (Current Physics–Sources and Comments, v. 2). p. 1–7. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780444871091500066>>. Citado na página 148.
- CARLONE, M. et al. Slow crystalline electric field fluctuations in the kondo lattice SmB_6 . *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 105, p. 205116, May 2022. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.105.205116>>. Citado 15 vezes nas páginas 31, 33, 59, 95, 105, 108, 115, 117, 122, 210, 211, 212, 214, 216 e 220.
- CARMINATI, G. et al. Atmospheric muons from parametric formulas: a fast generator for neutrino telescopes (mupage). *Computer Physics Communications*, v. 179, n. 12, p. 915–923, 2008. ISSN 0010-4655. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S001046550800266X>>. Citado na página 155.

- CASAS, B. et al. Direct observation of surface-state thermal oscillations in SmB_6 oscillations. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 97, p. 035121, January 2018. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.97.035121>>. Citado na página 218.
- CASIMIR, H. B. G.; PRÉ, F. K. du. Note on the thermodynamic interpretation of paramagnetic relaxation phenomena. *Physica*, North-Holland, v. 5, n. 6, p. 507–511, jun. 1938. ISSN 0031-8914. Citado na página 46.
- CHANG, P.-Y.; COLEMAN, P. Parity-violating hybridization in heavy Weyl semimetals. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 97, p. 155134, Apr 2018. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.97.155134>>. Citado na página 95.
- CHRISTENSEN, K. Percolation theory. *Imperial College London*, v. 1, 2002. Citado na página 87.
- CUMMEROW, R. L.; HALLIDAY, D.; MOORE, G. E. Paramagnetic resonance absorption in salts of the iron group. *Phys. Rev.*, American Physical Society, v. 72, p. 1233–1240, Dec 1947. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.72.1233>>. Citado na página 37.
- DAVIDOV, D. et al. Crystalline-field effects in the electron-spin resonance of rare earths in the noble metals. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 8, p. 3563–3568, Oct 1973. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.8.3563>>. Citado 2 vezes nas páginas 118 e 119.
- DEUTSCH, M.; BROWN, S. C. Zeeman effect and hyperfine splitting of positronium. *Phys. Rev.*, American Physical Society, v. 85, n. 6, p. 1047–1048, mar. 1952. ISSN 1536-6065. Citado na página 45.
- DUQUE, J. G. S. et al. Exchange and crystal field effects in the ESR spectra of Eu^{2+} in LaB_6 . *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 76, p. 125114, Sep 2007. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.76.125114>>. Citado 3 vezes nas páginas 122, 219 e 220.
- DYSON, F. J. Electron Spin Resonance Absorption in Metals. II. Theory of Electron Diffusion and the Skin Effect. *Phys. Rev.*, American Physical Society, v. 98, p. 349–359, Apr 1955. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.98.349>>. Citado 16 vezes nas páginas 17, 19, 29, 38, 40, 62, 63, 64, 77, 79, 87, 108, 112, 113, 134 e 146.
- DZERO, M. et al. Topological kondo insulators. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 104, p. 106408, Mar 2010. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.104.106408>>. Citado na página 97.
- DZERO, M. et al. Topological Kondo Insulators. *Annual Review of Condensed Matter Physics*, Annual Reviews, v. 7, n. 1, p. 249–280, Mar 2016. ISSN 1947-5454. Disponível em: <<https://doi.org/10.1146/annurev-conmatphys-031214-014749>>. Citado 3 vezes nas páginas 95, 96 e 98.
- EDMONDS, A. R. *Angular momentum in quantum mechanics*. [S.l.]: Princeton university press, 1996. Citado na página 70.

- ELSCHNER, B.; WEIMANN, G. Anisotropic behaviour of the EPR of single crystals of yttrium doped with gadolinium. *Solid State Commun.*, Pergamon, v. 9, n. 22, p. 1935–1938, nov. 1971. ISSN 0038-1098. Citado na página 118.
- ENDOH, D. et al. Elastic properties in $auCu_3$ -type samarium intermetallic compounds. *Journal of the Physical Society of Japan*, v. 58, n. 3, p. 940–948, 1989. Disponível em: <<https://doi.org/10.1143/JPSJ.58.940>>. Citado na página 82.
- EO, Y. S. et al. Transport gap in SmB_6 protected against disorder. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, National Academy of Sciences, v. 116, n. 26, p. 12638–12641, 2019. ISSN 0027-8424. Disponível em: <<https://www.pnas.org/content/116/26/12638>>. Citado 7 vezes nas páginas 31, 95, 99, 105, 108, 113 e 217.
- EO, Y. S. et al. Comprehensive surface magnetotransport study of smb_6 . *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 101, p. 155109, Apr 2020. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.101.155109>>. Citado na página 108.
- ESSIN, A. M.; MOORE, J. E.; VANDERBILT, D. Magnetoelectric polarizability and axion electrodynamics in crystalline insulators. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 102, p. 146805, Apr 2009. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.102.146805>>. Citado na página 95.
- FEHER, G.; KIP, A. F. Electron Spin Resonance Absorption in Metals. I. Experimental. *Phys. Rev.*, American Physical Society, v. 98, p. 337–348, Apr 1955. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.98.337>>. Citado 14 vezes nas páginas 19, 29, 38, 39, 40, 62, 63, 78, 79, 108, 112, 113, 134 e 146.
- FORREST, S. Genetic algorithms. *ACM computing surveys (CSUR)*, ACM New York, NY, USA, v. 28, n. 1, p. 77–80, 1996. Citado na página 176.
- FUHRMAN, W. T. et al. Screened moments and extrinsic in-gap states in samarium hexaboride. *Nat. Commun.*, Nature Publishing Group, v. 9, n. 1539, p. 1–7, abr. 2018. ISSN 2041-1723. Citado 3 vezes nas páginas 108, 110 e 111.
- GAMBKE, T.; ELSCHNER, B.; HIRST, L. L. EPR of Gd^{3+} Impurities in a Host with Interconfiguration Fluctuations. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 40, p. 1290–1293, May 1978. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.40.1290>>. Citado 4 vezes nas páginas 64, 141, 142 e 209.
- GARCIA, F. A. et al. Thermally activated exchange narrowing of the gd^{3+} esr fine structure in a single crystal of $ce_{1-x}gd_xfe_4p_{12}$ ($x \approx 0.001$) skutterudite. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 84, p. 125116, Sep 2011. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.84.125116>>. Citado na página 122.
- GENTLE WOLFGANG HSRDLE, Y. M. J. *Handbook of computational statistics: Concepts and methods*. 1. ed. Springer, 2004. ISBN 3540404643,9783540404644. Disponível em: <<http://gen.lib.rus.ec/book/index.php?md5=9435e6b5cf8ab26d1a560a53ccb3f811>>. Citado na página 161.
- GORTER, C. Negative result of an attempt to detect nuclear magnetic spins. *Physica*, Elsevier BV, v. 3, n. 9, p. 995–998, nov. 1936. ISSN 0031-8914. Citado na página 34.

- GORTER, C. J. *Paramagnetic relaxation*. [S.l.]: Elsevier Publishing Company, 1947. Citado 2 vezes nas páginas 34 e 47.
- GORTER, C. J.; VLECK, J. H. van. The role of exchange interaction in paramagnetic absorption. *Phys. Rev.*, American Physical Society, v. 72, p. 1128–1129, Dec 1947. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.72.1128.2>>. Citado na página 123.
- GRIFFITH J, S. The theory of transition-metal ions. *Cambridge Univ. Press*, v. 16, n. 9, p. 597, 1961. Citado na página 68.
- GRISWOLD, T.; KIP, A.; KITTEL, C. Microwave spin resonance absorption by conduction electrons in metallic sodium. *Physical Review*, APS, v. 88, n. 4, p. 951, 1952. Citado na página 38.
- HAAHR, M. *RANDOM.ORG - Company Information*. 2023. [Online; accessed 20. Feb. 2023]. Disponível em: <<https://www.random.org/company>>. Citado na página 154.
- HAAHR, M. *RANDOM.ORG - Statistical Analysis*. 2023. [Online; accessed 20. Feb. 2023]. Disponível em: <<https://www.random.org/analysis>>. Citado na página 154.
- HASAN, M. Z.; KANE, C. L. Colloquium: Topological insulators. *Rev. Mod. Phys.*, American Physical Society, v. 82, p. 3045–3067, Nov 2010. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.82.3045>>. Citado na página 97.
- HASEGAWA, H. Dynamical Properties of s-d Interaction. *Progress of Theoretical Physics*, v. 21, n. 4, p. 483–500, 04 1959. ISSN 0033-068X. Disponível em: <<https://doi.org/10.1143/PTP.21.483>>. Citado 3 vezes nas páginas 53, 117 e 130.
- HAVINGA, E. W-like dependence of critical temperature on number of valence electrons in non-transition metal Cu₃Au - type alloys. *Physics Letters A*, v. 28, n. 5, p. 350–351, 1968. ISSN 0375-9601. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0375960168903307>>. Citado na página 82.
- HAVINGA, E.; DAMSMA, H.; Van Maaren, M. Oscillatory dependence of superconductive critical temperature on number of valency electrons in Cu₃Au-type alloys. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 31, n. 12, p. 2653–2662, 1970. ISSN 0022-3697. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022369770902611>>. Citado 4 vezes nas páginas 82, 83, 95 e 96.
- HE, J.; CHEN, T.; YAO, X. On the Easiest and Hardest Fitness Functions. *IEEE Trans. Evol. Comput.*, IEEE, v. 19, n. 2, p. 295–305, abr. 2014. ISSN 1941-0026. Citado na página 179.
- HOENTZSCH, Ch.; NIKLAS, J. R.; SPAETH, J. M. Sensitivity enhancement in ESR/ENDOR spectrometers by use of microwave amplifiers. *Rev. Sci. Instrum.*, American Institute of Physics, v. 49, n. 8, p. 1100–1102, ago. 1978. ISSN 0034-6748. Citado na página 170.
- HORST, R.; TUY, H. *Global optimization: Deterministic approaches*. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2013. Citado na página 155.

- HUTCHENS, R.; WALLACE, W. Magnetic properties of rare earth—lead intermetallics. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 3, n. 4, p. 564–566, 1971. ISSN 0022-4596. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022459671901022>>. Citado na página 101.
- HUTCHINGS, M. T. Point-Charge Calculations of Energy Levels of Magnetic Ions in Crystalline Electric Fields. In: *Solid State Physics*. Cambridge, MA, USA: Academic Press, 1964. v. 16, p. 227–273. Citado 13 vezes nas páginas 31, 48, 65, 66, 67, 68, 69, 70, 71, 72, 76, 145 e 213.
- III, W. G.; BLINT, R. The generalized valence bond view of molecules; the bhn series. *Chemical Physics Letters*, Elsevier, v. 14, n. 5, p. 616–622, 1972. Citado na página 101.
- JIAO, L. et al. Magnetic and defect probes of the SmB6 surface state. *Sci. Adv.*, American Association for the Advancement of Science, v. 4, n. 11, p. eaau4886, nov. 2018. ISSN 2375-2548. Citado 2 vezes nas páginas 101 e 106.
- JOFRE, M. et al. True random numbers from amplified quantum vacuum. *Optics express*, Optica Publishing Group, v. 19, n. 21, p. 20665–20672, 2011. Citado na página 154.
- JR, W. W. et al. Epr study of spin dynamics near the percolation threshold of rb 2 mn c mg 1- c f 4. *Physical Review B*, APS, v. 20, n. 11, p. 4645, 1979. Citado na página 88.
- JáNOSSY, A. et al. Antiferromagnetic domains in $\text{yba}_2\text{cu}_3\text{o}_{6+x}$ probed by gd^{3+} esr. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 59, p. 1176–1184, Jan 1999. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.59.1176>>. Citado na página 39.
- KAHN, H. Stochastic (monte carlo) attenuation analysis, rand corp. *Santa Monica, Calif., Report No.* Citado na página 173.
- KALLEL, L.; NAUDTS, B.; REEVES, C. R. Properties of Fitness Functions and Search Landscapes. In: *Theoretical Aspects of Evolutionary Computing*. Berlin, Germany: Springer, 2001. p. 175–206. Citado na página 179.
- KANG, C.-J. et al. Band symmetries of mixed-valence topological insulator: Smb6. *Journal of the Physical Society of Japan*, v. 84, n. 2, p. 024722, 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.7566/JPSJ.84.024722>>. Citado na página 95.
- KASTLER, A. Les méthodes optiques de la résonance hertzienne. *Il Nuovo Cimento (1955-1965)*, Springer, v. 6, n. 3, p. 1148–1167, 1957. ISSN 1827-6121. Citado na página 45.
- KASUYA, T. A Theory of Metallic Ferro- and Antiferromagnetism on Zener's Model. *Progress of Theoretical Physics*, v. 16, n. 1, p. 45–57, 07 1956. ISSN 0033-068X. Disponível em: <<https://doi.org/10.1143/PTP.16.45>>. Citado na página 59.
- KASUYA, T. et al. Valence Fluctuating State in SmB6. *J. Phys. Colloques*, EDP Sciences, v. 40, n. C5, p. C5–308–C5–313, maio 1979. ISSN 0449-1947. Citado na página 101.
- KATOCH, S.; CHAUHAN, S. S.; KUMAR, V. A review on genetic algorithm: past, present, and future. *Multimed. Tools Appl.*, Springer US, v. 80, n. 5, p. 8091–8126, fev. 2021. ISSN 1573-7721. Citado 2 vezes nas páginas 181 e 184.

KHAJEHZADEH, M. et al. A survey on meta-heuristic global optimization algorithms. *Research Journal of Applied Sciences, Engineering and Technology*, Maxwell Science Publishing, v. 3, n. 6, p. 569–578, 2011. Citado na página 157.

KIM, D. J.; GRANT, T.; FISK, Z. Limit cycle and anomalous capacitance in the kondo insulator SmB_6 . *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 109, p. 096601, Aug 2012. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.109.096601>>. Citado na página 97.

KIM, D. J. et al. Surface Hall Effect and Nonlocal Transport in SmB_6 : Evidence for Surface Conduction. *Scientific Reports*, v. 3, n. 1, p. 3150, Nov 2013. ISSN 2045-2322. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/srep03150>>. Citado na página 105.

KIM, D. J.; XIA, J.; FISK, Z. Topological surface state in the Kondo insulator samarium hexaboride. *Nature Materials*, v. 13, n. 5, p. 466–470, May 2014. ISSN 1476-4660. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/nmat3913>>. Citado na página 105.

KIMURA, S.-i. et al. Low-energy optical excitation in rare-earth hexaborides. *Physical Review B*, APS, v. 50, n. 3, p. 1406, 1994. Citado na página 99.

KIRKPATRICK, S.; JR, C. D. G.; VECCHI, M. P. Optimization by simulated annealing. *science*, American association for the advancement of science, v. 220, n. 4598, p. 671–680, 1983. Citado 3 vezes nas páginas 176, 178 e 179.

KITTEL, C. On the gyromagnetic ratio and spectroscopic splitting factor of ferromagnetic substances. *Phys. Rev.*, American Physical Society, v. 76, p. 743–748, Sep 1949. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.76.743>>. Citado na página 58.

KITTEL, C. *Quantum theory of solids*. Second edition. New York: Wiley, 1985. ISBN 0471825638. Citado 2 vezes nas páginas 35 e 48.

KITTEL, C.; MCEUEN, P.; MCEUEN, P. *Introduction to solid state physics*. [S.l.]: Wiley New York, 1996. v. 8. Citado 9 vezes nas páginas 41, 46, 52, 54, 78, 108, 110, 120 e 134.

KONDO, J. Resistance Minimum in Dilute Magnetic Alloys. *Progress of Theoretical Physics*, v. 32, n. 1, p. 37–49, 07 1964. ISSN 0033-068X. Disponível em: <<https://doi.org/10.1143/PTP.32.37>>. Citado na página 59.

KONDO, J. Solid state physics, vol. 23. *Academic Press, New York*, p. 183, 1969. Citado 2 vezes nas páginas 59 e 61.

KORRINGA, J. Nuclear magnetic relaxation and resonance line shift in metals. *Physica*, v. 16, n. 7, p. 601–610, 1950. ISSN 0031-8914. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0031891450901054>>. Citado 5 vezes nas páginas 88, 117, 123, 137 e 211.

KRAMER, O.; KRAMER, O. *Genetic algorithms*. [S.l.]: Springer, 2017. Citado na página 176.

KUBO, R. Statistical-mechanical theory of irreversible processes. i. general theory and simple applications to magnetic and conduction problems. *Journal of the Physical Society of Japan*, The Physical Society of Japan, v. 12, n. 6, p. 570–586, 1957. Citado na página 134.

KUZ'MA, Y.; SKOLOZDRA, R.; MARKIV, V. Crystal structure of compounds Rpb_3 in systems rare-earth metal - lead. *Dopovidi Akademii Nauk Ukrain's'koi RSR*, v. 1964, p. 1070–1072, 1964. Citado 4 vezes nas páginas 82, 83, 95 e 96.

LAI, H.-H. et al. Weyl–Kondo semimetal in heavy-fermion systems. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, National Academy of Sciences, v. 115, n. 1, p. 93–97, 2018. ISSN 0027-8424. Disponível em: <<https://www.pnas.org/content/115/1/93>>. Citado na página 95.

LAURITA, N. et al. Impurities or a neutral Fermi surface? A further examination of the low-energy ac optical conductivity of SmB_6 . *Physica B: Condensed Matter*, v. 536, p. 78–84, 2018. ISSN 0921-4526. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921452617306026>>. Citado 5 vezes nas páginas 19, 99, 113, 114 e 115.

LAURITA, N. J. et al. Anomalous three-dimensional bulk ac conduction within the Kondo gap of SmB_6 single crystals. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 94, p. 165154, Oct 2016. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.94.165154>>. Citado na página 95.

LAWRENCE, J. Scaling behavior near a valence instability: The magnetic susceptibility of $\text{CeIn}_{3-x}\text{Sn}_x$. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 20, p. 3770–3782, Nov 1979. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.20.3770>>. Citado na página 85.

LEA, K.; LEASK, M.; WOLF, W. The raising of angular momentum degeneracy of f-electron terms by cubic crystal fields. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 23, n. 10, p. 1381–1405, 1962. ISSN 0022-3697. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022369762901920>>. Citado 3 vezes nas páginas 71, 72 e 145.

LESSEUX, G. G. et al. Anharmonic rattling vibrations effects in the ESR of Er^{3+} doped SmB_6 Kondo insulator. *AIP Advances*, v. 7, n. 5, p. 055709, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.4974914>>. Citado 3 vezes nas páginas 95, 111 e 220.

LI, G. et al. Two-dimensional Fermi surfaces in Kondo insulator SmB_6 . *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 346, n. 6214, p. 1208–1212, dez. 2014. ISSN 0036-8075. Citado na página 99.

LI, Y. C.; ZHAO, L. N.; ZHOU, S. J. Review of Genetic Algorithm. *Advanced Materials Research*, Trans Tech Publications Ltd, v. 179-180, p. 365–367, 2011. ISSN 1662-8985. Citado na página 184.

LÜ, H.-F. et al. Quantum impurity in the bulk of a topological insulator. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 87, p. 195122, May 2013. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.87.195122>>. Citado na página 101.

MAPLE, M. B.; WOHLLEBEN, D. Nonmagnetic 4f shell in the high-pressure phase of SmS . *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 27, p. 511–515, Aug 1971. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.27.511>>. Citado na página 104.

MAPLE, M. B.; WOHLLEBEN, D. Demagnetization of Rare Earth Ions in Metals Due to Valence Fluctuations. *AIP Conf. Proc.*, American Institute of Physics, v. 18, n. 1, p. 447–462, mar. 1974. ISSN 0094-243X. Citado na página 101.

MARGENAU, H.; MURPHY, G. M. et al. Mathematics of physics and chemistry. van Nostrand, 1956. Citado 3 vezes nas páginas 68, 97 e 98.

MEHDIZADEH, M. Chapter 2 - fundamentals of field applicators and probes at radiofrequencies and microwave frequencies. In: MEHDIZADEH, M. (Ed.). *Microwave/RF Applicators and Probes (Second Edition)*. Second edition. Boston: William Andrew Publishing, 2015. p. 34–67. ISBN 978-0-323-32256-0. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B978032332256000026>>. Citado 2 vezes nas páginas 35 e 36.

METROPOLIS, N. et al. Equation of state calculations by fast computing machines. *The journal of chemical physics*, American Institute of Physics, v. 21, n. 6, p. 1087–1092, 1953. Citado na página 174.

METROPOLIS, N.; ULAM, S. The Monte Carlo Method. *J. Am. Stat. Assoc.*, Taylor & Francis, v. 44, n. 247, p. 335–341, set. 1949. ISSN 0162-1459. Citado 2 vezes nas páginas 173 e 174.

MICROSOFT. *Microsoft - Company Information*. 2023. [Online; accessed 20. Feb. 2022]. Disponível em: <<https://www.microsoft.com>>. Citado na página 154.

MITCHELL, M. Genetic algorithms: An overview. In: CITESEER. *Complex*. [S.l.], 1995. v. 1, n. 1, p. 31–39. Citado na página 176.

MOLLIER, J. C.; HARDIN, J.; UEBERSFELD, J. Theoretical and experimental sensitivities of esr spectrometers using maser techniques. *Review of Scientific Instruments*, v. 44, n. 12, p. 1763–1771, 1973. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.1686050>>. Citado na página 170.

MOLNAR, S. V. et al. Valence instabilities. *Amsterdam: NorthHolland*, p. 389, 1982. Citado na página 99.

MONG, R. S. K.; ESSIN, A. M.; MOORE, J. E. Antiferromagnetic topological insulators. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 81, p. 245209, Jun 2010. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.81.245209>>. Citado na página 95.

MORI, H. A Continued-Fraction Representation of the Time-Correlation Functions. *Progress of Theoretical Physics*, v. 34, n. 3, p. 399–416, 09 1965. ISSN 0033-068X. Disponível em: <<https://doi.org/10.1143/PTP.34.399>>. Citado 2 vezes nas páginas 134 e 135.

NAKAJIMA, T.; ARIMA, T.-h. Observation of magnetic skyrmions by neutron scattering. *Journal of the Physical Society of Japan*, v. 88, n. 8, p. 081006, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.7566/JPSJ.88.081006>>. Citado na página 77.

NANBA, T. et al. Gap state of smb₆. *Physica B: Condensed Matter*, v. 186–188, p. 440–443, 1993. ISSN 0921-4526. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/092145269390598Z>>. Citado na página 99.

NICKERSON, J. C. et al. Physical properties of smb₆. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 3, p. 2030–2042, Mar 1971. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.3.2030>>. Citado na página 101.

NISTICÒ, R.; CESANO, F.; GARELLO, F. Magnetic materials and systems: Domain structure visualization and other characterization techniques for the application in the materials science and biomedicine. *Inorganics*, Multidisciplinary Digital Publishing Institute, v. 8, n. 1, p. 6, Jan 2020. ISSN 2304-6740. Citado na página 43.

NOFFSINGER, J.; COHEN, M. L. Superconductivity in monolayer pb on si(111) from first principles. *Solid State Communications*, v. 151, n. 6, p. 421–424, 2011. ISSN 0038-1098. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0038109811000263>>. Citado na página 77.

NUMANDYANOVNA, M. S. Russian scientists evacuated in the second world war and their contribution to the development of uzbekistan history science. *History Research Journal*, <https://thematicsjournals.org/index.php/hrj/article/view/9165>, v. 5, p. 1159–1164, 2019. ISSN 0976-5425. Citado na página 34.

NÁFRÁDI, B. et al. Microwave frequency modulation in continuous-wave far-infrared esr utilizing a quasi-optical reflection bridge. *Journal of Magnetic Resonance*, v. 192, n. 2, p. 265–268, 2008. ISSN 1090-7807. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1090780708000918>>. Citado na página 39.

NÁFRÁDI, B. et al. Continuous-wave far-infrared esr spectrometer for high-pressure measurements. *Journal of Magnetic Resonance*, v. 195, n. 2, p. 206–210, 2008. ISSN 1090-7807. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1090780708002887>>. Citado na página 39.

O'HANDLEY, R. C. *Modern magnetic materials: principles and applications*. [S.l.]: Wiley, 2000. Citado 2 vezes nas páginas 41 e 42.

ORENDÁČ, M. et al. Isosbestic points in doped SmB_6 as features of universality and property tuning. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 96, p. 115101, Sep 2017. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.96.115101>>. Citado na página 110.

OSEROFF, S. et al. Experimental evidence for a new interpretation of local-moment resonances in metals. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 35, p. 679–682, Sep 1975. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.35.679>>. Citado na página 58.

OVERHAUSER, A. W. Paramagnetic relaxation in metals. *Phys. Rev.*, American Physical Society, v. 89, p. 689–700, Feb 1953. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.89.689>>. Citado na página 53.

PAGLIUSO, P. G. et al. Electron spin resonance of gd^{3+} in the normal state of $\text{rni}_2\text{b}_2\text{C}$ ($r = \text{Y, Lu}$). *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 57, p. 3668–3671, Feb 1998. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.57.3668>>. Citado na página 85.

PALAGUMMI, S.; YUAN, F.-G. Magnetic levitation and its application for low frequency vibration energy harvesting. In: *Structural Health Monitoring (SHM) in Aerospace Structures*. Buckingham, England, UK: Woodhead Publishing, 2016. p. 213–251. ISBN 978-0-08-100148-6. Citado 2 vezes nas páginas 43 e 44.

PARDALOS, P. M.; ROMEIJN, H. E. *Handbook of global optimization: Volume 2*. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2013. v. 62. Citado 2 vezes nas páginas 153 e 155.

PESIN, D.; BALENTS, L. Mott physics and band topology in materials with strong spin-orbit interaction. *Nature Physics*, v. 6, n. 5, p. 376–381, May 2010. ISSN 1745-2481. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/nphys1606>>. Citado na página 96.

PETER, M. et al. Paramagnetic resonance of *s*-state ions in metals. *Phys. Rev.*, American Physical Society, v. 126, p. 1395–1402, May 1962. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.126.1395>>. Citado na página 44.

PHILANDER, K. S.; RAAB, C.; BEREZAN, O. Understanding discount program risk in hospitality: a monte carlo approach. *Journal of Hospitality Marketing & Management*, Taylor & Francis, v. 25, n. 2, p. 218–237, 2016. Citado na página 173.

PINT, W.; SCHACHINGER, E. Superconducting alloys with paramagnetic impurities i: Theory of the upper critical field. *Physica C: Superconductivity*, v. 159, n. 1, p. 33–42, 1989. ISSN 0921-4534. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0921453489901007>>. Citado na página 85.

PIRIE, H. et al. Imaging emergent heavy Dirac fermions of a topological Kondo insulator. *Nat. Phys.*, Nature Publishing Group, v. 16, p. 52–56, jan. 2020. ISSN 1745-2481. Citado na página 101.

PLEFKA, T. Theory of Resolved and Unresolved Crystal Field Structure of ESR Spectra in Dilute Magnetic Alloys. *physica status solidi (b)*, v. 55, n. 1, p. 129–141, 1973. Citado 15 vezes nas páginas 40, 64, 65, 77, 117, 121, 122, 132, 134, 137, 138, 139, 145, 180 e 211.

POULARIKAS, A. D. *The handbook of formulas and tables for signal processing*. 1. ed. CRC Press; Springer ;, IEEE Press, 1999. (The electrical engineering handbook series). ISBN 9780849385797,0-8493-8579-2. Disponível em: <<http://gen.lib.rus.ec/book/index.php?md5=addced818ac17d37508c249afc56dd7a>>. Citado na página 161.

PRATHER, J. L. *Atomic energy levels in crystals*. [S.l.]: US Department of Commerce, National Bureau of Standards, 1961. v. 19. Citado 4 vezes nas páginas 68, 71, 145 e 213.

Priscila F. S. Rosa, Z. F. Bulk and Surface Properties of SmB₆. In: _____. *Rare-Earth Borides*. 1st. ed. Jenny Stanford Publishing, 2021. p. 59. ISBN 9781003146483. Disponível em: <<https://www.jennystanford.com/9781003146483/rareearth-borides/>>. Citado na página 209.

QI, X.-L.; HUGHES, T. L.; ZHANG, S.-C. Topological field theory of time-reversal invariant insulators. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 78, p. 195424, Nov 2008. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.78.195424>>. Citado na página 95.

QI, X.-L.; ZHANG, S.-C. Topological insulators and superconductors. *Rev. Mod. Phys.*, American Physical Society, v. 83, p. 1057–1110, Oct 2011. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.83.1057>>. Citado na página 98.

RABI, I. I. Space quantization in a gyrating magnetic field. *Physical Review*, APS, v. 51, n. 8, p. 652, 1937. Citado na página 45.

- RAMAPRABHA, R.; BALAJI, M.; MATHUR, B. Maximum power point tracking of partially shaded solar pv system using modified fibonacci search method with fuzzy controller. *International Journal of Electrical Power & Energy Systems*, Elsevier, v. 43, n. 1, p. 754–765, 2012. Citado na página 184.
- REDFIELD, A. The theory of relaxation processes. In: *Advances in Magnetic and Optical Resonance*. [S.l.]: Elsevier, 1965. v. 1, p. 1–32. Citado na página 144.
- REGNARD, J. R.; PELZL, J. Isomer Shift of Multiple Charge States of Iron in CaO and CaF₂. *Phys. Status Solidi B*, John Wiley & Sons, Ltd, v. 56, n. 1, p. 281–289, mar. 1973. ISSN 0370-1972. Citado 3 vezes nas páginas 100, 102 e 103.
- RISEBOROUGH, P. S. Magnetic bound states in SmB₆. *Annalen der Physik*, v. 9, n. 9, p. 813–820, set. 2000. ISSN 1521-3889. Citado na página 222.
- ROBERT, C.; CASELLA, G. A Short History of Markov Chain Monte Carlo: Subjective Recollections from Incomplete Data. *Statist. Sci.*, Institute of Mathematical Statistics, v. 26, n. 1, p. 102–115, fev. 2011. ISSN 0883-4237. Citado 2 vezes nas páginas 173 e 175.
- ROBINSON, P. J. et al. Dynamical Bonding Driving Mixed Valency in a Metal Boride. *Angewandte Chemie*, v. 132, n. 27, p. 11089–11095, 2020. ISSN 1521-3757. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/ange.202000945>>. Citado na página 99.
- SALAMON, M. B. Anisotropic behavior of dilute scandium-gadolinium alloys. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 26, p. 704–707, Mar 1971. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.26.704>>. Citado 3 vezes nas páginas 118, 119 e 120.
- SALIKHOV, K. M.; ZAVOISKAYA, N. E. Zavoisky and the discovery of epr. *Resonance*, Springer, v. 20, n. 11, p. 963–968, 2015. ISSN 0973-712X. Citado na página 34.
- SCHLOTTMANN, P.; HELLBERG, C. S. Metal-insulator transition in dirty Kondo insulators. *J. Appl. Phys.*, American Institute of Physics, v. 79, n. 8, p. 6414–6416, abr. 1996. ISSN 0021-8979. Citado na página 101.
- SEN, S. et al. Fragility of the Kondo insulating gap against disorder: Relevance to recent puzzles in topological Kondo insulators. *Phys. Rev. Research*, American Physical Society, v. 2, p. 033370, Sep 2020. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevResearch.2.033370>>. Citado 2 vezes nas páginas 109 e 110.
- SETTAI, R. et al. Magnetic and electrical properties in a dense kondo compound prsn 3. *Journal of the Physical Society of Japan*, v. 69, n. 12, p. 3983–3995, 2000. Disponível em: <<https://doi.org/10.1143/JPSJ.69.3983>>. Citado na página 82.
- SHALTIEL, D.; WERNICK, J. H. Magnetic-resonance spectra of mn in au and pd. *Phys. Rev.*, American Physical Society, v. 136, p. A245–A248, Oct 1964. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.136.A245>>. Citado na página 57.
- SIMONCINI, D.; ZHANG, K. Y. J. Population-Based Sampling and Fragment-Based De Novo Protein Structure Prediction. In: *Encyclopedia of Bioinformatics and Computational Biology*. Cambridge, MA, USA: Academic Press, 2019. v. 1, p. 774–784. ISBN 978-0-12-811432-2. Citado na página 180.

- SLICHTER, C. P. *Principles of magnetic resonance*. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2013. v. 1. Citado 6 vezes nas páginas 45, 49, 51, 54, 60 e 114.
- SOLLIE, R.; SCHLOTTMANN, P. A simple theory of the kondo hole. *Journal of Applied Physics*, v. 69, n. 8, p. 5478–5480, 1991. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.347971>>. Citado na página 101.
- SOLUYANOV, A. A.; VANDERBILT, D. Wannier representation of z_2 topological insulators. *Physical Review B*, APS, v. 83, n. 3, p. 035108, 2011. Citado na página 97.
- SOUZA, J. *Jean Souza Orcid*. 2022. [Online; accessed 4. Oct. 2022]. Disponível em: <<https://orcid.org/0000-0001-8931-2032>>. Citado na página 106.
- SOUZA, J. et al. Magnetic interactions of 4 f electrons in the topological insulator chalcogenide Bi_2Se_3 . *Physical Review B*, APS, v. 106, n. 23, p. 235109, 2022. Citado na página 76.
- SOUZA, J. C. et al. Metallic islands in the Kondo insulator SmB_6 . *Phys. Rev. Research*, American Physical Society, v. 2, p. 043181, Nov 2020. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevResearch.2.043181>>. Citado 16 vezes nas páginas 33, 95, 101, 105, 107, 108, 111, 112, 113, 115, 117, 122, 142, 209, 215 e 217.
- SPALDING, N. *Magnetic Materials: Fundamentals and Device Applications*. [S.l.]: Cambridge University Press, 2003. Citado 2 vezes nas páginas 42 e 44.
- SRIVASTAVA, A. K. et al. Observation of robust néel skyrmions in metallic $PtMnGa$. *Advanced Materials*, v. 32, n. 7, p. 1904327, 2020. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/adma.201904327>>. Citado na página 77.
- STANKIEWICZ, J. et al. Impedance Spectroscopy of SmB_6 single crystals. *arXiv:2109.05313*, 2021. Citado na página 218.
- STERN, A. et al. Radio frequency tunable oscillator device based on a SmB_6 microcrystal. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 116, p. 166603, April 2016. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.116.166603>>. Citado na página 218.
- STEVENS, K. W. H. Matrix elements and operator equivalents connected with the magnetic properties of rare earth ions. *Proceedings of the Physical Society. Section A*, IOP Publishing, v. 65, n. 3, p. 209–215, mar 1952. Disponível em: <<https://doi.org/10.1088/0370-1298/65/3/308>>. Citado 4 vezes nas páginas 69, 70, 71 e 213.
- STORN, R.; PRICE, K. Differential evolution—a simple and efficient heuristic for global optimization over continuous spaces. *Journal of global optimization*, Springer Nature BV, v. 11, n. 4, p. 341, 1997. Citado na página 157.
- TAKIGAWA, M. et al. NMR Study of a Valence Fluctuating Compound SmB_6 . *Journal of the Physical Society of Japan*, v. 50, n. 8, p. 2525–2532, 1981. Disponível em: <<https://doi.org/10.1143/JPSJ.50.2525>>. Citado na página 222.
- TAN, B. S. et al. Unconventional Fermi surface in an insulating state. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 349, n. 6245, p. 287–290, jul. 2015. ISSN 0036-8075. Citado na página 99.

- TAO, L. J. et al. Anisotropic behavior of dilute magnesium-gadolinium alloys. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 26, p. 1438–1440, Jun 1971. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.26.1438>>. Citado na página 118.
- THOMAS, S. M. et al. Quantum oscillations in flux-grown SmB_6 with embedded aluminum. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 122, p. 166401, Apr 2019. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.122.166401>>. Citado na página 99.
- THOMAS, S. M. et al. Quantum Oscillations in Flux-Grown SmB_6 with Embedded Aluminum. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 122, p. 166401, Apr 2019. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.122.166401>>. Citado na página 108.
- TOKUNAGA, C.; BLAAUW, D.; MUDGE, T. True random number generator with a metastability-based quality control. *IEEE journal of solid-state circuits*, IEEE, v. 43, n. 1, p. 78–85, 2008. Citado na página 154.
- TOOLEY, M. H. *Electronic Circuits*. Waltham, MA, USA: Elsevier, 2006. ISBN 978-0-75066923-8. Disponível em: <<https://books.google.com/books?id=rwWWvtQYEO0C&pg=PA78#v=onepage&q&f=false>>. Citado na página 38.
- TOXEN, A. M.; GAMBINO, R. J.; WELSH, L. B. Microscopic and macroscopic electronic properties of the AuCu_3 -type alloys: The LaSn_3 - LaIn_3 pseudobinary alloy system. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 8, p. 90–97, Jul 1973. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.8.90>>. Citado na página 84.
- TSALLIS, C.; STARIOLO, D. A. Generalized simulated annealing. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, v. 233, n. 1, p. 395–406, 1996. ISSN 0378-4371. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378437196002713>>. Citado 3 vezes nas páginas 158, 176 e 180.
- U., P. A. V.; BARBERIS, G. E. Crystal field narrowing and relaxation rates in the ESR spectra of CePd_3Gd intermediate valence compound. *Solid State Commun.*, Pergamon, v. 58, n. 7, p. 447–450, maio 1986. ISSN 0038-1098. Citado 2 vezes nas páginas 122 e 142.
- UNICAMP. *instituto Física Glebb Wataghin*. 2022. [Online; accessed 4. Oct. 2022]. Disponível em: <<https://portal.ifi.unicamp.br>>. Citado 3 vezes nas páginas 79, 106 e 191.
- URBAN, P. et al. Narrowing effects in the ESR spectra of Gd in metals: Application to LaSbGd . *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 12, p. 72–77, Jul 1975. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.12.72>>. Citado 13 vezes nas páginas 64, 65, 71, 72, 76, 80, 86, 120, 122, 141, 142, 145 e 213.
- URBAN, P. et al. Crystal field splitting of gadolinium in single crystals of metallic LaB_6 . *Physics Letters A*, v. 49, n. 6, p. 418–420, 1974. ISSN 0375-9601. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0375960174902965>>. Citado 2 vezes nas páginas 121 e 145.
- URBANO, R. R. et al. Gradual transition from insulator to semimetal of $\text{Ca}_{1-x}\text{Eu}_x\text{B}_6$ with increasing eu concentration. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 71, p. 184422, May 2005. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.71.184422>>. Citado na página 80.

- VALENTINE, M. E. et al. Breakdown of the kondo insulating state in SmB_6 by introducing sm vacancies. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 94, p. 075102, Aug 2016. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.94.075102>>. Citado 2 vezes nas páginas 99 e 101.
- VALENTINE, M. E. et al. An effect of Sm vacancies on the hybridization gap in topological Kondo insulator candidate SmB_6 . *Physica B: Condensed Matter*, v. 536, p. 60–63, 2018. ISSN 0921-4526. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921452617307846>>. Citado na página 99.
- VEGARD, L. Die konstitution der mischkristalle und die raumfüllung der atome. *Zeitschrift für Physik*, v. 5, n. 1, p. 17–26, Jan 1921. ISSN 0044-3328. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/BF01349680>>. Citado na página 91.
- VENEGAS, P. A. *Estudo teórico dos espectros de EPR dos íons de terra rara Gd^{3+} e Dy^{3+} diluídos no composto de valência intermediária CePd_3* . 1990. Citado 22 vezes nas páginas 31, 50, 59, 61, 65, 72, 80, 101, 104, 121, 122, 124, 125, 127, 132, 134, 138, 142, 145, 180, 193 e 194.
- VENEGAS, P. A.; BARBERIS, G. E. EPR linewidth of local magnetic moments diluted in Ce intermediate-valence compounds. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 46, p. 911–914, Jul 1992. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.46.911>>. Citado 4 vezes nas páginas 65, 122, 209 e 211.
- VENEGAS, P. A. et al. Collapse of the Gd^{3+} ESR fine structure throughout the coherent temperature of the Gd-doped Kondo Semiconductor $\text{CeFe}_4\text{P}_{12}$. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 94, p. 235143, Dec 2016. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.94.235143>>. Citado 5 vezes nas páginas 64, 122, 209, 217 e 222.
- VENEGAS, P. A.; NETTO, P. R. S. Exchange narrowing effects in the EPR linewidth of Gd diluted in Ce compounds. *J. Appl. Phys.*, American Institute of Physics, v. 83, n. 11, p. 6958–6960, jun. 1998. ISSN 0021-8979. Citado na página 122.
- VLECK, V. The theory of electric and magnetic susceptibilities oxford; at the clarendon press, 1932. *Phys. Rev.*, v. 29, n. 727, p. 302, 1927. Citado na página 44.
- WANG, X. et al. Fibonacci multi-modal optimization algorithm in noisy environment. *Applied Soft Computing*, Elsevier, v. 88, p. 105874, 2020. Citado na página 184.
- WEISE, T. Global optimization algorithms-theory and application. *Self-Published Thomas Weise*, v. 361, 2009. Citado na página 153.
- WHITMER, C. A. et al. Magnetic resonance absorption in the chrome alums. *Phys. Rev.*, American Physical Society, v. 74, p. 1478–1484, Nov 1948. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.74.1478>>. Citado na página 37.
- WILCZEK, F. Two applications of axion electrodynamics. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 58, p. 1799–1802, May 1987. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.58.1799>>. Citado na página 95.
- WILMSHURST, T. H. Low-Noise Microwave Pre-amplifiers. In: *Electron Spin Resonance Spectrometers*. Boston, MA, USA: Springer, Boston, MA, 1967. p. 217–224. Citado na página 170.

YAMAUCHI, T.; UEDA, Y.; MÔRI, N. Pressure-induced superconductivity in $\beta - \text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ beyond charge ordering. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 89, p. 057002, Jul 2002. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.89.057002>>. Citado na página 77.

YANG, D.; LI, G.; CHENG, G. On the efficiency of chaos optimization algorithms for global optimization. *Chaos, Solitons & Fractals*, Elsevier, v. 34, n. 4, p. 1366–1375, 2007. Citado na página 155.

YOSIDA, K. Bound state due to the $s - d$ exchange interaction. *Phys. Rev.*, American Physical Society, v. 147, p. 223–227, Jul 1966. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.147.223>>. Citado 2 vezes nas páginas 57 e 60.

ZAVOISKY, E. Paramagnetic relaxation of liquid solutions for perpendicular fields. *J. Phys. USSR*, v. 9, p. 211p, 1945. Citado na página 34.

ZAVOISKY, E. Spin-magnetic resonance in paramagnetics. *J Phys USSR*, v. 9, p. 211–245, 1945. Disponível em: <<https://cir.nii.ac.jp/crid/1573105973936064640>>. Citado na página 34.

ZAVOISKY, E. Paramagnetic absorption in some salts in perpendicular magnetic fields. *Zhurnal Eksperimentalnoi I Teoreticheskoi Fiziki*, MEZHDUNARODNAYA KNIGA 39 DIMITROVA UL., 113095 MOSCOW, RUSSIA, v. 16, n. 7, p. 603–606, 1946. Citado na página 34.

ZAVOYSKIY, Y. K. Doctoral dissertation, moscow,. *Phys. Inst.*, 1949. Citado 2 vezes nas páginas 34 e 38.

ZENER, C. Interaction between the d -shells in the transition metals. ii. ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure. *Phys. Rev.*, American Physical Society, v. 82, p. 403–405, May 1951. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.82.403>>. Citado na página 59.

ZIRNGIEBL, E. et al. Relation of phonon anomalies to charge fluctuation rates in intermediate valence compounds. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 54-57, p. 359–360, 1986. ISSN 0304-8853. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0304885386906190>>. Citado na página 220.