

**JARDEL CARDOSO DA ROSA**

**EFEITO DA CORRELAÇÃO ELETRÔNICA NOS DIAGRAMAS DE  
FASES DE MATERIAIS MAGNETOCALÓRICOS ITINERANTES**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Física, da Universidade do Estado de Santa Catarina, Centro de Ciências Tecnológicas - CCT, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Física.

**Orientador:** Ben Hur Bernhard

**Joinville  
2015**

R788e

Rosa, Jardel Cardoso da.

Efeito da correlação eletrônica nos diagramas de fases de materiais magnetocalóricos itinerantes/ Jardel Cardoso da Rosa.— 2015.

111 p. : il. ; 21 cm

Orientador: Ben Hur Bernhard

Bibliografia: 73- 77

Dissertação (Mestrado) — Universidade do Estado de Santa Catarina, Centro de Ciências Tecnológicas, Programa de Pós-Graduação em Física, Joinville, 2015.

1. Física da matéria condensada. 2. Magnetismo. 3. Modelo de Hubbard. 4. Efeito magnetocalórico. 5. Compostos intermetálicos. I. Bernhard, Ben Hur. II. Universidade do Estado de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Física. III. Título.

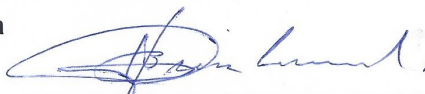
CDD 530 - 23. ed.

**JARDEL CARDOSO DA ROSA**  
**EFEITO DA CORRELAÇÃO ELETRÔNICA NOS DIAGRAMAS**  
**DE FASES DE MATERIAIS MAGNETOCALÓRICOS**  
**ITINERANTES**

Dissertação apresentada ao Curso de Programa de Pós-Graduação em Física como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Física na área de concentração "Física".

**Banca Examinadora**

Orientador:



Prof. Dr. Ben Hur Bernhard  
CCT/UDESC

**Membros**



Prof. Dr. Daniel Vieira  
CCT/UDESC



Prof. Dr. Eduardo Pilad Nóbrega  
UERJ

**Joinville, SC, 25 de setembro de 2015.**





Dedico esta dissertação à minha avó Maria dos Santos da Rosa, aos meus pais Manoel Antônio da Rosa e Valdete Cardoso da Rosa, e aos meus irmãos, pelo incansável incentivo e apoio no encerramento de mais uma etapa em minha vida.



# Agradecimentos

A cada passo que damos, não estamos só! Há sempre alguém a caminhar ao nosso lado. Por isso gostaria de agradecer imensamente...

...ao meu orientador, Dr. Ben Hur Bernhard, por me acolher como seu orientando, pelos conhecimentos compartilhados, pela infinita paciência, pelo apoio nos momentos mais críticos, pela amizade construída e pelas discussões construtivas que foram fundamentais para o enriquecimento deste trabalho.

Aos meus pais, Manoel Antônio da Rosa e Valdete Cardoso da Rosa, dos quais tenho um amor incondicional. Quero agradecer mais uma vez a vocês por me concederem a vida e me apoiar em tudo o que eu faço. Amo vocês!

À minha querida vó, Maria dos Santos da Rosa, por ser meu porto seguro, minha fonte de sabedoria, minha conselheira para todos os momentos. Você é minha segunda mãe!

Aos meus irmãos, Marciano, Viviane, Fernando e Tatiane, pelos bons e maus momentos juntos. Hoje sabemos juntos o verdadeiro significado de uma família.

Aos professores do mestrado, em especial aos professores Dr. Edgar Pacheco Amorin, Dr. Felipe Arrecht e Dr. Daniel Vieira, pelo grande aprendizado e pela troca de experiências que me proporcionaram.

Às professoras Dr. Cíntia Aguiar e Dr. Tatiane Comiotto pela amizade verdadeira, por sempre me ajudarem quando eu precisei. A vocês desejo uma vida repleta de felicidade e que a vida retribua em excesso tudo o que de bom vocês me propiciaram.

Aos professores Dr. César Manchein e Dr. Paulo Rech pela carta de recomendação ao mestrado. Agradeço de coração o incentivo e a atenção dada.

Aos meus colegas do mestrados, em especial as minhas amigas, Ana Carolina Horstmann e Amanda Carolina Mathias, pela amizade construída, pelas longas horas de estudos juntos, pelo apoio e incentivo nos momentos mais complicados de minha vida acadêmica.

Ao meu amigo Mateus Bazan pela ajuda e parceria no laboratório. Amigo desejo à você, nesta nova etapa de sua vida na Austrália, bons momentos de divertimento e estudo.

A Susele Mossoi secretária do Programa de mestrado em Física pela dedicação, comprometimento e pelos bons momentos de risadas.

Aos meus amigos, Osvaldo de França, Jane Beker, Flávio, Gizele e Tuersday Fernanda, pelos bons momentos de descontração e companheirismo.

Aos alunos e colegas professores da E.E.B. Professora Maria Amin Ghanem pela paciência e pelo incentivo, em especial ao Diretor e amigo, Jorge Nascimento, pela compreensão nos momentos de ausência.

E, por fim, à CAPES pelo apoio financeiro que foi de fundamental importância para desenvolver este trabalho.

A maioria das idéias fundamentais da ciência são essencialmente sensíveis e, regra geral, podem ser expressas em linguagem compreensível a todos.

Albert Einstein



# Resumo

Neste trabalho, propomos um modelo para estudar o efeito da correlação eletrônica nos diagramas de fases de materiais magnetocalóricos itinerantes, no qual os elétrons de condução  $d$  são descritos pelo modelo de Hubbard, e que inclui ainda uma interação de troca  $J_{fd}$  entre os momentos localizados e itinerantes, um campo magnético externo, e uma interação de troca  $J_{ff}$  entre os momentos localizados. Discutimos a aplicabilidade do modelo em materiais intermetálicos contendo elementos de terras raras e metais de transição, onde a presença simultânea de momentos localizados interagentes e do magnetismo itinerante produz um comportamento peculiar, que é refletido nas suas propriedades magnetocalóricas. Num primeiro estágio, tratamos o modelo dentro da aproximação de campo médio. A partir do cálculo das curvas de magnetização em uma rede cúbica simples, obtemos os diagramas de fases e investigamos as transições de fase magnéticas e o efeito magnetocalórico. Num segundo estágio, utilizamos a aproximação da analogia de liga para tratar o modelo de Hubbard, que fornece uma descrição mais detalhada e realista para esses materiais.

Palavras chaves: **Modelo de Hubbard, efeito magnetocalórico, compostos intermetálicos.**





# Abstract

In this work we propose a model to study the effect of electron correlation in the phase diagrams of itinerant magnetocaloric materials, where the conduction electrons are described by the Hubbard model, and that also includes the exchange interaction  $J_{fd}$  between localized and itinerant moments, an external magnetic field, and the exchange interaction  $J_{ff}$  between localized moments. We discuss the applicability of the model to intermetallic materials containing rare earth elements and transition metals, where the simultaneous presence of interacting localized moments and itinerant magnetism produces a peculiar behavior that is reflected in their magnetocaloric properties. As a first step, we treat the model within the mean-field approximation. From the computation of the magnetization curves on a simple cubic lattice, we obtain the phase diagrams and investigate the magnetic phase transition and the magnetocaloric effect. In a second step, we use the alloy analogy approximation to treat Hubbard model, which provides a more detailed and realistic description for these materials.

**Key words:** **Hubbard model, magnetocaloric effect, intermetallics compounds.**



## Lista de Figuras

Figura 2.1	Representação pictórica do alinhamento dos momentos magnéticos de um material ferromagnético (a), antiferromagnético (b) e ferrimagnético (c). . . . .	7
Figura 2.2	Curva de magnetização por saturação em função da temperatura para o níquel $Ni$ , com $S = 1/2$ . Para $T < T_c$ o material comporta-se como ferromagnético. Acima desta temperatura, o material comporta-se como paramagnético [6]. . . . .	8
Figura 2.3	Curva da susceptibilidade magnética em função da temperatura [6]. . . . .	9
Figura 2.4	Curva da susceptibilidade magnética em função da temperatura para um material antiferromagnético [3].	10
Figura 2.5	Configuração dos momentos magnéticos das sub-redes sob a influência de um campo magnético forte (a) perpendicular e (b) paralelo. Sobre um valor crítico do campo magnético o sistema sofre uma transição spin-flop para uma fase spin-flop, quando o campo aplicado é paralelo aos momentos magnéticos [3]. .	11
Figura 2.6	Magnetizações das sub-redes de um ferrimagneto. $T_c$ é a temperatura de Néel ferrimagnética. Do lado esquerdo, $ J_{AA}  \gg  J_{AB} ,  J_{BB} $ , e do lado direito, $ J_{BB}  \gg  J_{AB} ,  J_{AA} $ . $T_{Comp}$ é a temperatura de compensação quando a magnetização líquida é igual a zero [6]. . . . .	12

Figura 2.7	Inverso da susceptibilidade magnética sobre a temperatura de Néel ferrimagnética [6]. . . . .	13
Figura 2.8	Representação esquemática dos potenciais magneto-calóricos no diagrama $S - T$ , sob um campo magnético de 0 a $H$ , respectivamente [21]. . . . .	20
Figura 2.9	Variação isotérmica da entropia magnética para diferentes materiais magnetocalóricos com uma variação no campo externo de 0 a 2T [28]. . . . .	21
Figura 2.10	Tabela periódica dos elementos químicos. O bloco $d$ corresponde aos metais de transição externa e o bloco $f$ aos metais de transição interna ou série dos lantanídeos e actinídeos. . . . .	22
Figura 2.11	a) Variação da entropia magnética em função da temperatura b) EMC no composto $TbCo_2$ e $HoCo_2$ [26].	25
Figura 2.12	a) Variação da entropia magnética em função da temperatura b) EMC no composto $ErCo_2$ [26]. . . . .	26
Figura 3.1	Representação pictórica do deslocamento de um elétron sobre a rede cristalina [37]. . . . .	32
Figura 3.2	Níveis de energia de um átomo. . . . .	38
Figura 3.3	Densidade de estados de pseudos-partículas para três valores da razão $W/U$ . $W/U = 1.1547$ corresponde ao valor crítico de $W/U$ [36]. . . . .	45
Figura 4.1	Isotermas de magnetização para $T = 0,001t$ , $J_{fd} = -6,0t$ , $J_{ff} = 0,0t$ , $n = 0,5$ e diferentes valores de $U$ .	48
Figura 4.2	Isotermas de magnetização para $T = 0,001t$ , $J_{fd} = -6,0t$ , $J_{ff} = 0,0t$ , $U = 4,0t$ e diferentes valores de $n$ .	49
Figura 4.3	Isotermas de magnetização para $T = 0,001t$ , $U = 4,0t$ , $J_{ff} = 0,0t$ e $n = 0,5$ e diferentes valores de $J_{fd}$ .	50

Figura 4.4	Curvas de magnetização para $h = 0,0t$ , $J_{fd} = -6,0t$ , $J_{ff} = 0,0t$ , $n = 0,5$ e diferentes valores de $U$ . As linhas sólidas correspondem a magnetição dos spins localizados ( $f$ ) e as linhas pontilhadas a magnetição dos spins itinerantes ( $d$ ). . . . .	51
Figura 4.5	Curvas de magnetização total para $h = 0,0t$ , $J_{fd} = -6,0t$ , $J_{ff} = 0,0t$ , $n = 0,5$ e diferentes valores de $U$ . . . . .	51
Figura 4.6	Curvas de magnetização para $h = 0,0t$ , $J_{fd} = -6,0t$ , $J_{ff} = 0,0t$ , $U = 4,0t$ e diferentes valores de $n$ . As linhas sólidas correspondem a magnetição dos spins localizados ( $f$ ) e as linhas pontilhadas a magnetição dos spins itinerantes ( $d$ ). . . . .	52
Figura 4.7	Curvas de magnetização total para $h = 0,0t$ , $J_{fd} = -6,0t$ , $J_{ff} = 0,0t$ , $U = 4,0t$ e diferentes valores de $n$ . . . . .	53
Figura 4.8	Curvas de magnetização para $h = 0,0t$ , $U = 4,0t$ , $J_{ff} = 0,0t$ , $n = 0,5$ e diferentes valores de $J_{fd}$ . As linhas sólidas correspondem a magnetição dos spins localizados ( $f$ ) e as linhas pontilhadas a magnetição dos spins itinerantes ( $d$ ). . . . .	54
Figura 4.9	Curvas de magnetização total para $h = 0,0t$ , $U = 4,0t$ , $J_{ff} = 0,0t$ , $n = 0,5$ e diferentes valores de $J_{fd}$ . . . . .	54
Figura 4.10	Curvas de magnetização para $h = 0,0t$ , $J_{fd} = -6,0t$ , $U = 4,0t$ , $n = 0,5$ e diferentes valores de $J_{ff}$ . As linhas sólidas correspondem a magnetição dos spins localizados ( $f$ ) e as linhas pontilhadas a magnetição dos spins itinerantes ( $d$ ). . . . .	55
Figura 4.11	Curvas de magnetização total para $h = 0,0t$ , $J_{fd} = -6,0t$ , $U = 4,0t$ , $n = 0,5$ e diferentes valores de $J_{ff}$ . . . . .	56
Figura 4.12	Diagrama de transição de fase $FI$ para $PM$ de $J_{fd}$ em função da temperatura $T_N$ para $U = 4,0t$ , $n = 0,5$ , $J_{ff} = 0,0t$ e $h = 0,0t$ . . . . .	57
Figura 4.13	Diagrama de transição de fases magnéticas de $h$ versus $J_{fd}$ para $T = 0,001t$ , $U = 4,0t$ , $J_{ff} = 0,0t$ e $n = 0,5$ . . . . .	58

Figura 4.14	Variação isotérmica da entropia para diferentes valores de $U$ , com $\Delta h = 0,01t$ , $J_{fd} = -6,0t$ , $J_{ff} = 0t$ e $n = 0,5$ . . . . .	59
Figura 4.15	Variação isotérmica da entropia para diferentes variações de $h$ , com $U = 4,0t$ , $J_{fd} = -6,0t$ , $J_{ff} = 0t$ e $n = 0,5$ . . . . .	60
Figura 4.16	Isotermas de magnetização para $T = 0,001t$ , $U = 6,0t$ , $J_{fd} = -6,0t$ , $J_{ff} = 0$ e alguns valores de $n = 1,0$ . . . . .	61
Figura 4.17	Isotermas de magnetização para $T = 0,001t$ , $J_{fd} = -6,0t$ , $J_{ff} = 0,0t$ , $n = 0,5$ e diferentes valores de $U$ . . . . .	62
Figura 4.18	Curvas de magnetização total para $h = 0,0t$ , $J_{fd} = -6,0t$ , $U = 4,0t$ , $n = 0,5$ e diferentes valores de $J_{ff}$ . . . . .	62
Figura 4.19	Curvas de magnetização total para $h = 0,0t$ , $J_{fd} = -6,0t$ , $U = 4,0t$ , $n = 0,5$ e diferentes valores de $J_{ff}$ . . . . .	63
Figura 4.20	Isotermas de magnetização líquida para $T = 0,001t$ , $J_{fd} = -6,0t$ , $J_{ff} = 0,0t$ , $n = 1,0$ e alguns valores de $U$ . . . . .	64
Figura 4.21	Isotermas de magnetização líquida para $T = 0,001t$ , $U = 4,0t$ , $J_{ff} = 0,0t$ e $n = 1,0$ e alguns valores de $J_{fd}$ . . . . .	65
Figura 4.22	Diagramas de fases em função do campo magnético $h$ e da repulsão coulombiana $U$ para $J_{fd} = -6,0t$ , $J_{ff} = 0$ e $n = 1,0$ . . . . .	66
Figura 4.23	Diagramas de fases em função do campo magnético $h$ e da enteração de troca $J_{fd}$ para $U = 6,0t$ , $J_{ff} = 0$ e $n = 1,0$ . . . . .	67
Figura C.1	Considerando $x$ como uma variável complexa, o integrando da equação (C.6) tem um pólo no inferior semi-plano em $x = -ie$ . Quando $t > 0$ e o contorno deve ser fechado na parte inferior do semi-plano e a integral é igual à unidade . Quando $t < 0$ , o contorno deve ser fechado no semi-plano superior e a integral (C.6) desaparece [45]. . . . .	89

## Lista de Tabelas

Tabela 2.1	Algumas propriedades dos elementos terras-raras. . .	23
Tabela 2.2	Temperatura de ordenamento magnético, valores máximos de isotérmica magnética, variação de entropia e mudança de temperatura adiabática nos compostos $R - Co$ [com $R = Tb, Er, Ho$ e $Dy$ ] [26]. . . . .	24





# Sumário

## Lista de Tabelas

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Materiais Magnetocalóricos</b>	<b>5</b>
2.1	Materiais magnéticos . . . . .	5
2.1.1	Materiais ferromagnéticos . . . . .	7
2.1.2	Materiais antiferromagnéticos . . . . .	9
2.1.3	Materiais ferrimagnéticos . . . . .	11
2.2	Efeito magnetocalórico . . . . .	13
2.3	Descrição termodinâmica do efeito magnetocalórico . . . . .	15
2.4	Efeito magnetocalórico em compostos intermetálicos . . . . .	21
<b>3</b>	<b>Modelo e Aproximações</b>	<b>27</b>
3.1	Modelo microscópico . . . . .	27
3.2	Modelo de momentos localizados interagentes . . . . .	30
3.3	Modelo de Hubbard . . . . .	31
3.3.1	Aproximação Hartree-Fock . . . . .	33
3.3.2	Aproximação de Hubbard I . . . . .	35
3.3.3	Aproximação da Analogia de Liga (AAA) . . . . .	37
3.3.4	Transição metal-isolante . . . . .	44
<b>4</b>	<b>Resultados</b>	<b>47</b>
4.1	Resultados obtidos pela aproximação de campo médio . . . . .	47

4.1.1	Magnetização . . . . .	47
4.1.2	Diagramas de fases magnéticas . . . . .	56
4.1.3	Variação isotérmica da entropia . . . . .	58
4.2	Resultados obtidos pela aproximação da analogia de liga . . .	60
4.2.1	Magnetização . . . . .	60
4.2.2	Diagramas de fases magnéticas . . . . .	65
<b>5</b>	<b>Conclusão</b>	<b>69</b>
	<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>73</b>
<b>A</b>	<b>Segunda Quantização</b>	<b>79</b>
<b>B</b>	<b>Comutadores</b>	<b>83</b>
<b>C</b>	<b>Técnica da Função de Green</b>	<b>87</b>

# Capítulo 1

## Introdução

A descoberta do efeito magnetocalórico (EMC) nos materiais magnéticos tem despertado nas últimas décadas grande interesse de pesquisadores motivados principalmente por sua aplicação na refrigeração magnética em temperaturas próximas a do ambiente, no aferrecimento de componentes eletrônicos e na liquefação de gases. Além do mais, o efeito magnetocalórico fornece informação importantes sobre as propriedades físicas dos materiais magnéticos tais como a transição de fases magnéticas, a entropia, o calor específico, entre outros.

Para um ferromagneto usual, o EMC é caracterizado por uma troca de calor ou mudança de temperatura quando é submetido a um campo magnético variável. Quando magnetizados, os momentos magnéticos desse material tendem a alinhar-se paralelamente. Isto faz com que ocorra uma diminuição na entropia magnética  $\Delta S_M$  e, conseqüentemente, liberação de calor para ambiente. Por outro lado, a remoção do campo magnético faz com que os momentos magnéticos tornam-se desordenado, ocasionando um aumento na entropia magnética e calor do ambiente tem de ser absorvido para manter a temperatura desse material constante. Podemos observar que na primeira situação ocorre um aumento na temperatura do ambiente, ao passo que este último, ocorre uma diminuição da mesma. Desta maneira, pode-se concluir que o efeito magnetocalórico desses materiais magnéticos é caracterizado por duas quantidades importantes: o primeiro caracterizado por uma mudança isotérmica da entropia  $\Delta S_M$  e o segundo por uma mudança adiabática

de temperatura  $\Delta T_{ad}$ . Em sistemas ferrimagnéticos pode ocorrer a inversão do efeito magnetocalórico.

A descoberta do efeito magnetocalórico gigante no  $Gd_5(Si_{1-x}Ge_x)_4$  em 1997 impulsionou a busca por novos materiais que pudessem ser utilizados na construção de refrigeradores magnéticos, que operassem em temperaturas próximas a do ambiente. Dentre estes materiais, nos últimos anos tem sido dado ênfase ao estudo de ligas e compostos à base de terras raras  $R$  e elementos não-magnéticos e terras-raras e elementos de metal  $3d$ . Nos primeiros compostos os únicos portadores de momentos magnéticos são os íons de terras raras (a este grupo pode ser atribuído também os compostos  $R - Ni$ , uma vez que, o  $Ni$  possui um momento magnético de intensidade bem fraca e, portanto, pode ser desprezada). Esses compostos, devido aos efeitos de campo cristalino, podem apresentar além do ordenamento ferromagnético, tipos mais complexos de ordenamento magnético. Nos compostos  $R - Fe$  existem duas sub-redes magnéticas,  $R$  e  $Fe$ , ordenadas ferrimagneticamente, e exibem um comportamento magnético análogo ao observado em granadas de ferro e terras raras. O momento magnético do cobalto  $Co$  em compostos  $R - Co$  apresenta uma natureza itinerante e, de acordo com os modelos existentes, é induzida por um campo molecular agindo de uma sub-rede do elemento de terra-rara. A transição para o estado ordenado magneticamente em alguns destes materiais é de primeira ordem. Há também uma transição metamagnética induzida por um campo magnético externo relacionada com o comportamento itinerante do momento  $Co$ . Devido à este fator é possível esperar valores importantes do efeito magnetocalórico em compostos  $R - Co$ .

Nas últimas décadas o modelo de Hubbard tem sido utilizado para descrever o comportamento dos elétrons nos metais onde o efeito da correlação eletrônica são muito fortes. O Hamiltoniano de Hubbard descreve elétrons que se deslocam entre os sítios da rede cristalina, levando em consideração a repulsão coulombiana  $U$ , caso o elétron desloca-se para um sítio já ocupado por outro elétron com spin oposto, conforme requer o princípio de exclusão de Pauli. Além do mais, o principal interesse no estudo de modelo de Hubbard está na investigação da transição (condutor-isolante) de Mott para finitos valores de  $U$  e na determinação das propriedades magnéticas dos

materiais na presença de um campo magnético externo.

Incluindo o interação de troca entre os momentos localizados e itinerantes na presença de um campo magnético externo no modelo de Hubbard, exploramos teoricamente os diagramas de fases magnéticas e o EMC em compostos intermetálicos, que podem ser aplicados principalmente aos compostos formados por terras raras e cobalto.

No capítulo 2 é realizada uma abordagem sucinta dos materiais magnéticos e do efeito magnetocalórico, incluindo a descrição termodinâmica deste efeito, na qual são determinadas as relações empregadas no cálculo da variação isotérmica da entropia magnética. Ainda é feita uma breve apresentação das principais propriedades dos compostos intermetálicos contendo terras raras e cobaltos e do efeito magnetocalórico nestes materiais.

No capítulo 3 encontram-se o modelo e aproximações utilizadas para descrever os diagramas de fases de materiais magnetocalóricos, principalmente os compostos intermetálicos contendo terras raras e cobalto. Primeiramente é apresentado o modelo utilizado nesta dissertação para descrever o magnetismo itinerante, levando em consideração o efeito da correlação eletrônica em bandas estreitas de energia e a interação entre os momentos localizados e os elétrons da banda de condução. Em seguida são apresentados o modelo que descreve a interação de troca entre os momentos localizados e itinerantes dos compostos intermetálicos e o modelo de Hubbard, seguido da aproximação Hatree-Fock, conhecida também como aproximação de campo médio, que constitui a primeira aproximação utilizada no modelo proposto. Em seguida são apresentadas as aproximações de Hubbard I e da analogia de liga ou aproximação de Hubbard III. A partir da aproximação da analogia de liga é realizado uma discussão sobre a transição metal-isolante, conhecida na literatura como a transição de Hubbard-Mott.

No capítulo 4 é mostrado alguns resultados obtidos a partir do modelo proposto para a aproximação de campo médio e para a aproximação da analogia de liga.

A conclusão e a perspectiva futura são apresentadas no capítulo 5, seguidas da referência bibliográfica e dos anexos.



## Capítulo 2

# Materiais Magnetocalóricos

Neste capítulo, é realizada primeiramente uma breve descrição dos materiais magnéticos, dando atenção especial aos materiais ferromagnéticos, antiferromagnéticos e ferrimagnéticos, que são de fundamental interesse para este trabalho. Em seguida, é realizada sucintamente uma revisão sobre o efeito magnetocalórico, apresentando seus aspectos históricos e teóricos. Uma descrição termodinâmica deste efeito é realizada com o intuito de justificar os modelos e aproximações utilizadas. É feita também uma breve descrição do efeito magnetocalórico em alguns compostos ou ligas intermetálicas, que, próximos à temperatura ambiente, podem ser utilizadas na construção de refrigeradores magnéticos, dentre os quais destacam-se compostos formados por elementos de terras raras e cobalto.

## 2.1 Materiais magnéticos

O magnetismo e as propriedades magnéticas nos materiais têm sua origem na estrutura eletrônica dos átomos, no qual é resultado da combinação dos momentos angulares  $\mathbf{S}$  e orbitais  $\mathbf{L}$  dos elétrons, que dão origem aos dipolos magnéticos e faz com que cada átomo se comporte como um ímã elementar.

O momento angular total do elétron  $\mathbf{J}$  é dado pela soma vetorial

$$\mathbf{J} = \mathbf{S} + \mathbf{L}. \quad (2.1)$$

Considerando um meio magnético, o vetor magnetização  $\mathbf{M}$  desse meio é definido como o vetor soma dos momentos de dipolos magnéticos dos átomos, ( $\mathbf{m}$ ), contidos em um volume unitário e expresso por

$$\mathbf{M} = \lim_{\Delta V \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta V} \sum_i \mathbf{m}_i = \frac{d\mathbf{m}}{dV}. \quad (2.2)$$

Aplicando um campo magnético externo  $\mathbf{H}$ , os materiais podem exibir momentos de dipolos magnéticos intrínsecos ou induzidos, de maneira que o campo magnético resultante  $\mathbf{B}$ , no sistema internacional de unidades e medidas *SI*, é dado por

$$\mathbf{B} = \mu_0(\mathbf{H} + \mathbf{M}). \quad (2.3)$$

em que  $\mu_0$  é a permeabilidade magnética no vácuo.

Em geral, um material se torna magnetizado em resposta a um campo externo  $\mathbf{H}$ . Portanto, o vetor de magnetização  $\mathbf{M}$  pode ser expressa como:

$$\mathbf{M} = \chi \mathbf{H} \quad (2.4)$$

em que  $\chi$  é a susceptibilidade magnética do material.

A magnetização do material magnético pode ser obtida também por meio das equações derivadas da energia livre  $F^1$ , como

$$M = Ng\mu_B J B_J(y), \quad (2.5)$$

em que  $B_J(y)$  é a função de Brillouin definida como

$$B_J(y) = \left( \frac{2J+1}{2J} \right) \coth[(2J+1)y] - \frac{1}{2J} \coth(y) \quad (2.6)$$

com

---

<sup>1</sup>As equações da energia livre de Gibbs são definidas no capítulo 3.



$$y = \frac{g\mu_B}{k_B T} B, \quad (2.7)$$

em que  $J$  é o momento angular total,  $N$  é o número de elétrons,  $g$  é o fator de Landé,  $\mu_B$  é o magneton de Borh,  $k_B$  é a constante de Boltzmann,  $T$  é a temperatura termodinâmica e  $B$  é o campo magnético efetivo.

De acordo com o ordenamento magnético dos spins dos elétrons, os materiais podem ser classificados em ferromagnéticos, antiferromagnéticos e ferrimagnéticos, conforme são ilustradas na figura (2.1).

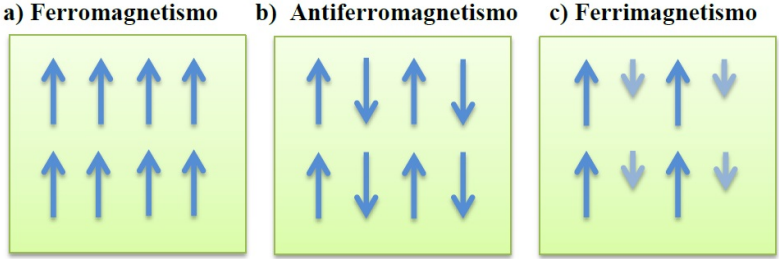


Figura 2.1: Representação pictórica do alinhamento dos momentos magnéticos de um material ferromagnético (a), antiferromagnético (b) e ferrimagnético (c).

## 2.1.1 Materiais ferromagnéticos

Os materiais ferromagnéticos são aqueles que, mesmo na ausência do campo magnético aplicado, possuem uma magnetização espontânea devido ao alinhamento paralelo de todos os momentos magnéticos em uma única direção, como ilustrado na figura (2.1-a). Este efeito é geralmente devido à interação de troca entre eletrões de sítios vizinhos. Para um ferromagneto em um campo magnético aplicado  $\mathbf{H}$ , o Hamiltoniano pode ser descrito como [3]:

$$\mathcal{H} = - \sum_{ij} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j + g\mu_B \sum_j \mathbf{S}_j \cdot \mathbf{H}, \quad (2.8)$$

em que  $g$  é o fator de Landé e  $\mu_B$  é o mangton de Bohr. Para materiais ferromagnéticos a interação de troca é positiva,  $J > 0$ , devido ao alinhamento

paralelo dos momentos magnéticos. O primeiro termo do lado direito da equação (2.8) corresponde a energia de troca de Heisenberg [4] e o segundo termo a energia de Zeeman [5].

Na figura (2.5) é mostrada a curva de magnetização  $M$  de uma substância ferromagnética em função da temperatura. A partir dela, podemos observar que, quando um material ferromagnético atinge ou extrapola uma determinada temperatura, denominada de temperatura de Curie  $T_C$ , ele perde sua magnetização espontânea e comporta-se como um material paramagnético. Acima desta temperatura, a energia térmica predomina sobre a energia de ordenamento dos momentos magnéticos, fazendo com que o material magnético perca sua magnetização [1].

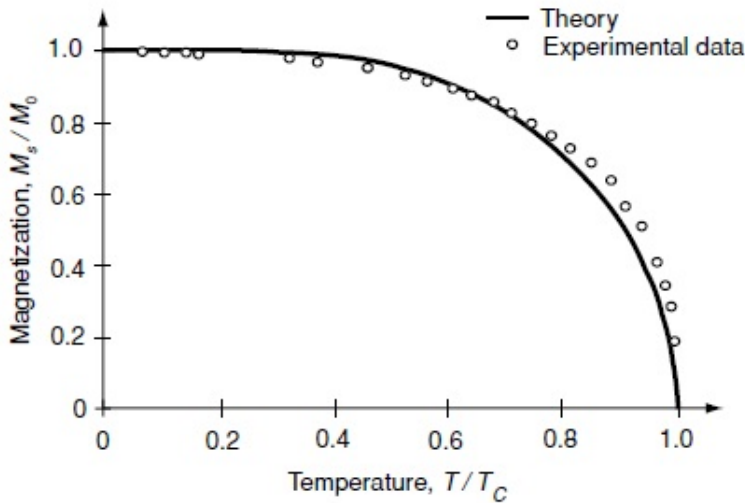


Figura 2.2: Curva de magnetização por saturação em função da temperatura para o níquel  $Ni$ , com  $S = 1/2$ . Para  $T < T_C$  o material comporta-se como ferromagnético. Acima desta temperatura, o material comporta-se como paramagnético [6].

Os únicos materiais ferromagnéticos à temperatura ambiente são o ferro ( $Fe$ ), o níquel ( $Ni$ ), o cobalto ( $Co$ ), que perdem todas as suas propriedades ferromagnéticas acima da temperatura de Curie, que vale  $770^{\circ}C$  ( $1043K$ ) para o ferro. Algumas ligas desses materiais (formadas entre si ou com outros metais) também são ferromagnéticas, como o alnico, uma liga

alumínio-níquel-cobalto com uma pequena quantidade de cobre. Em baixas temperaturas, alguns materiais de terras raras, tais como o gadolínio (*Gd*) e o disprósio (*Dy*), são ferromagnéticos. É interessante, também, que algumas ligas de metais não ferromagnéticos a baixas temperaturas são ferromagnéticas, tal como o bismuto-manganês e o cobre-manganês-estanho [7].

O comportamento da susceptibilidade em função da temperatura para materiais ferromagnéticos é ilustrado na figura (2.3). Podemos observar que a susceptibilidade magnética tende ao infinito à medida que a temperatura se aproxima da temperatura de Curie  $T_c$ .

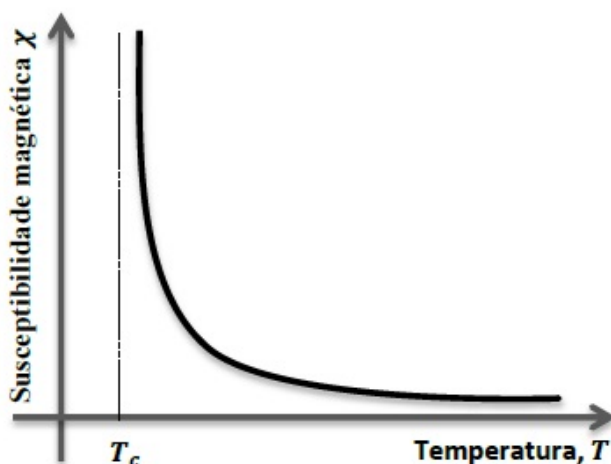


Figura 2.3: Curva da susceptibilidade magnética em função da temperatura [6].

## 2.1.2 Materiais antiferromagnéticos

Os materiais antiferromagnéticos são aqueles que possuem momentos magnéticos alinhados antiparalelamente uns aos outros. Pictoricamente os momentos magnéticos desses materiais podem ser representados como um arranjo composto por duas sub-redes iguais, interpenetradas, porém com momentos magnéticos com sentidos opostos e de mesma intensidade, como ilustrada na figura (2.1-b). Este alinhamento antiparalelo (caracterizado por uma interação de troca negativa  $J < 0$ ) produz uma magnetização líquida nula no material.

Alguns exemplos de materiais antiferromagnético são: o Cromo ( $Cr$ ), o manganês ( $Mg$ ), o óxido de manganês ( $MnO$ ), o óxido de níquel ( $NiO$ ), sulfeto de ferro ( $FeS$ ) e o cloreto de cobalto ( $CoCl_2$ ) [7].

O antiferromagnetismo é definido a partir do comportamento da susceptibilidade magnética em função da temperatura crítica, chamada de temperatura de Néel  $T_N$  [8]. No gráfico (2.4) é mostrado o comportamento da susceptibilidade magnética com o aumento da temperatura. Abaixo da temperatura de Néel, o material se comporta como antiferromagneto. Acima desta de  $T_N$ , a susceptibilidade magnética obedece a lei de Curie-Weiss para materiais paramagnéticos.

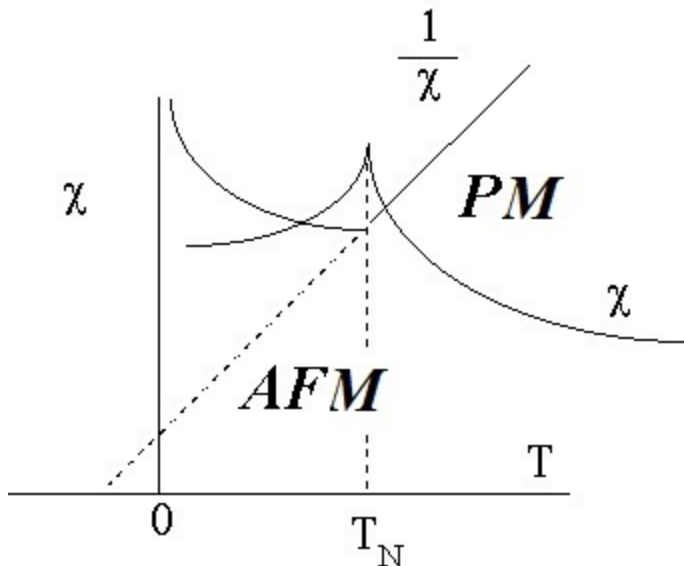


Figura 2.4: Curva da susceptibilidade magnética em função da temperatura para um material antiferromagnético [3].

A aplicação de campo magnético forte sobre uma material antiferromagnético produz um alinhamento antiparalelo entre os momentos magnéticos das sub-redes, uma vez que ele é mais intenso que o campo molecular interno. Como o campo magnético aplicado é crescente, a orientação desses momentos depende fortemente da direção do campo aplicado e da direção

inicial das magnetizações das sub-redes. Se o campo magnético aplicado é perpendicular às magnetizações das sub-redes, os momentos magnéticos são rotacionados na direção do campo até que estejam alinhados colinearmente a ele. No entanto, se o campo magnético aplicado é paralelo às magnetizações das sub-redes, os momentos magnéticos permanecem alinhados e irrotacionais até que o campo exceda o valor crítico  $B_{SF}$ , na qual os momentos magnéticos se orientam em uma configuração diferente, como mostrado na figura (2.5). Esta configuração é chamada de transição *spin-flop*. À medida que o campo aplicado vai crescendo o ângulo entre os momentos magnéticos vai diminuindo até que estejam novamente alinhados paralelamente.

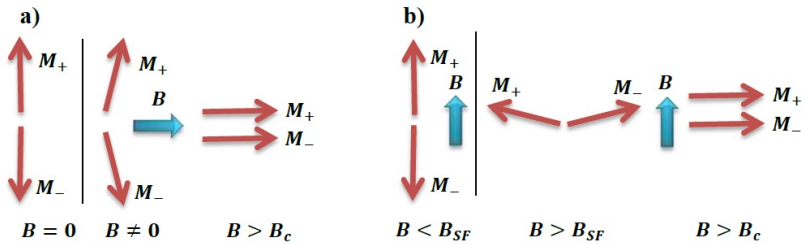


Figura 2.5: Configuração dos momentos magnéticos das sub-redes sob a influência de um campo magnético forte (a) perpendicular e (b) paralelo. Sobre um valor crítico do campo magnético o sistema sofre uma transição spin-flop para uma fase spin-flop, quando o campo aplicado é paralelo aos momentos magnéticos [3].

### 2.1.3 Materiais ferrimagnéticos

Os ferrimagnetos são materiais compostos por uma mistura de duas ou mais espécies magnéticas (átomos ou íons), em que a interação de troca pode orientar todos os átomos semelhantes em um sentido e todos os outros átomos diferentes em sentido oposto, conforme está representada na figura (2.1-c). Cada tipo de átomo ou íon forma uma sub-rede desigual e o efeito global é uma magnetização espontânea diferente de zero, que pode ser forte, mas não tão forte quanto o ferromagnetismo. As ferrites compõem a classe principal de ferrimagnetos e baseiam-se em óxidos de ferro III misturado com metais, tais como Ni, Al, Zn, Mn, Co e nos seus estados de oxidação secundários II. Um exemplo é o de  $Fe_2O_3, MO$  [9].

Chamando as sub-redes magnéticas de  $A$  e  $B$ , a magnetização total é dada pela contribuição de cada sub-rede, como segue:

$$|M| = |M_A| - |M_B|. \quad (2.9)$$

Devemos observar que é necessário representar a interação de troca pelos coeficientes  $J_{AA}$ ,  $J_{AB}$  e  $J_{BB}$ , que correspondem as interações entre as sub-redes. Para ferrimagnetos essa interação de troca é negativa,  $J < 0$ , uma vez que,  $|M_A| \neq |M_B|$  e  $J_{AA} \neq J_{BB}$ .

A magnetização de cada sub-rede é representada por uma função de Brillouin e, quando  $B = 0$ , cada magnetização da sub-rede cai para zero a uma temperatura crítica  $T_c$ , conhecida como a temperatura Néel ferrimagnética. Em algumas circunstâncias, como é ilustrada na figura (2.6), é possível o cancelamento das duas magnetizações das sub-redes exatamente a uma temperatura conhecida como temperatura de compensação  $T_{Comp}$  [6].

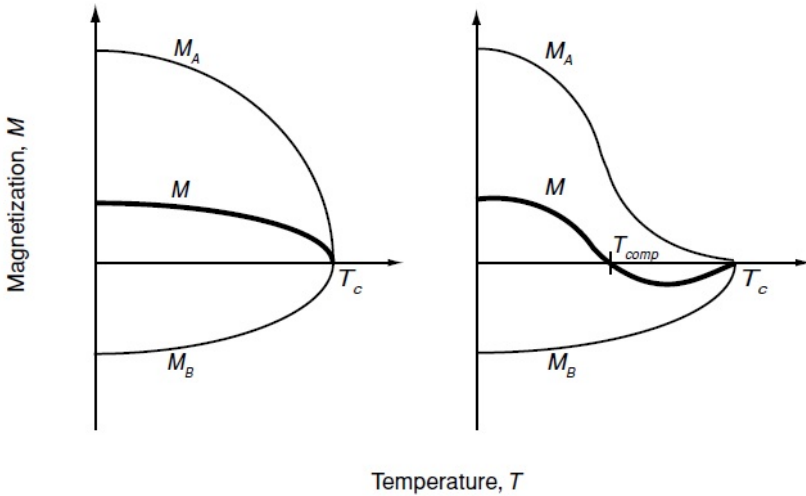


Figura 2.6: Magnetizações das sub-redes de um ferrimagneto.  $T_c$  é a temperatura de Néel ferrimagnética. Do lado esquerdo,  $|J_{AA}| \gg |J_{AB}|, |J_{BB}|$ , e do lado direito,  $|J_{BB}| \gg |J_{AB}|, |J_{AA}|$ .  $T_{Comp}$  é a temperatura de compensação quando a magnetização líquida é igual a zero [6].

O inverso da susceptibilidade magnética para ferromagnetos está re-

presentada na figura (2.7).

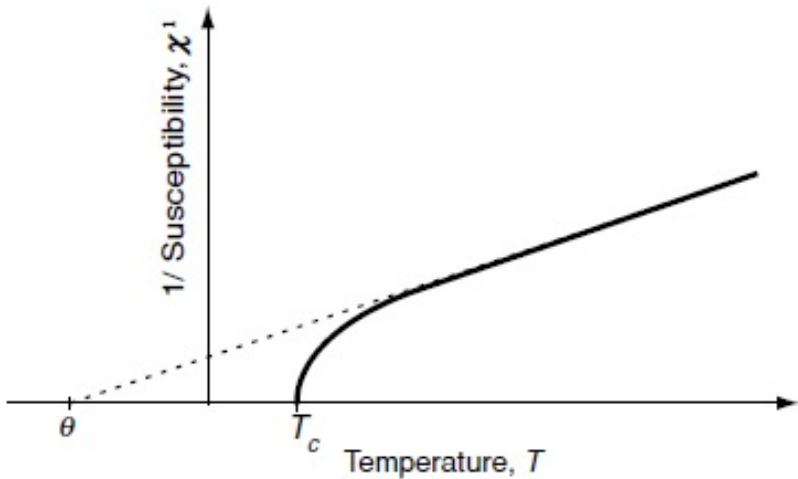


Figura 2.7: Inverso da susceptibilidade magnética sobre a temperatura de Néel ferrimagnética [6].

## 2.2 Efeito magnetocalórico

Nas últimas décadas, muitos pesquisadores têm mostrado um grande interesse na investigação do efeito magnetocalórico devido à possibilidade de se obter informações importantes sobre o estado magnético e a transição de fase magnética dos materiais magnéticos. O potencial de aplicação tecnológica do EMC motivou ainda mais esses pesquisadores, uma vez que, tornou-se viável à possibilidade de construção de refrigeradores magnéticos (frigoríficos, congeladores domésticos, climatizadores de edifícios e veículos) e de sua utilização no resfriamento de componentes eletrônicos e liquefação de gases. Além do mais, o efeito magnetocalórico tem mostrado uma forte influência no comportamento físico das grandezas físicas tais como a temperatura, a entropia, a capacidade térmica, a condução térmica, entre outras.

A primeira observação do efeito magnetocalórico foi feita pelo físico alemão Emil Gabriel Warburg, em 1881, ao fazer um estudo sobre o

comportamento magnético de uma amostra de ferro ( $Fe$ ). Ao magnetizar essa amostra, Warburg verificou que ela sofria um aquecimento de alguns milikelvins e, ao desmagnetizá-la, sofria um resfriamento. Desta forma, concluiu que a variação no campo magnético ocasionava uma mudança na energia térmica da amostra [11].

Motivados pela descoberta de Warburg, Tomas Alva Edison e o físico Nicolas Tesla, em 1890, tentaram, de maneira independente, inventar a primeira máquina térmica baseada no EMC, porém não obtiveram o êxito esperado [12, 13].

A explicação teórica para este efeito foi proposta somente em 1905 pelo físico francês Paul Langevin [14], na qual demonstrou que uma mudança na magnetização paramagnética por um campo magnético externo provoca, de maneira geral, uma variação reversível na temperatura.

Anos mais tarde, o físico holandês P. Debye (1926) e o químico canadense W. Giaque (1927) mostraram independentemente um do outro que era possível obter temperaturas inferiores a 1K utilizando a técnica de magnetização e desmagnetização sucessiva em um sal paramagnético. Surge então, a primeira aplicabilidade para o efeito magnetocalórico [15, 16]. A técnica de magnetização e desmagnetização recorrentes ficou conhecida na literatura como *desmagnetização adiabática*.

O primeiro experimento da refrigeração magnética foi realizado em 1933 por W. Giaque e D. P. MacDougall. Neste experimento utilizaram uma amostra de 61g de sulfato de gadolínio ( $Gd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ ), imerso em um campo magnético de 0,8T. Por meio do processo de desmagnetização adiabática, conseguiram fazer com que a temperatura do sal paramagnético diminuísse de 1,5 K para 0,25 K [17]. Desde então, a refrigeração magnética tem se tornado um equipamento muito útil para o resfriamento de temperaturas da ordem de sub-Kelvins. Por este trabalho W. Giaque foi laureado em 1949 com prêmio nobel de Química.

No ano de 1976, G. V. Brown deu o primeiro passo para a construção de um refrigerador magnético baseado no EMC capaz de funcionar à temperatura ambiente. Neste protótipo ele utilizou como material refrigerante o metal lantanídeo gadolínico (Gd), aplicado a um campo magnético de



7 T produzido por um eletroímã. Nestas circunstâncias, foi possível obter uma redução na temperatura do refrigerador de 519 K (46°C) para 272 K (−1°C) [18].

O EMC teve maior relevância com a descoberta do efeito magnetocalórico gigante-(EMCG), em 1997, pelos físicos K. Pecharsky e K. A. Gschneidner. Aplicando uma variação no campo magnético de 0 – 5T, encontraram uma mudança de aproximadamente 18J/Kg.K na entropia magnética do composto  $Gd_5Si_2Ge_2$  em uma temperatura próxima à temperatura ambiente [19]. Essa variação entrópica do composto  $Gd_5Si_2Ge_2$  é significativamente maior que a do Gd que, quando submetido às mesmas condições, apresenta uma mudança na entropia de aproximadamente (10J/kg.K) [21]. Além do Gd, outros materiais tais como  $LaFe_{13-x}Si_x$  [22, 23],  $MnAs_{1-x}Sb_x$  ( $0 < x < 0.3$ ) [24] e  $MnFeP_{0.45}As_{0.55}$  [25] têm se mostrado fortes candidatos a ser utilizados como materiais refrigerantes na refrigeração magnética.

Após estas descobertas, estudos teóricos e experimentais têm se concentrado nos metais de transição 3d, metais de terras raras e compostos à base destes dois tipos de materiais.

## 2.3 Descrição termodinâmica do efeito magnetocalórico

A descrição do efeito magnetocalórico é feita por meio das grandezas termodinâmicas tais como a energia interna  $U$ , a energia livre de Helmholtz  $F$  e pela energia livre de Gibbs  $G$ .

A energia interna pode ser representada explicitamente em função da entropia  $S$ , do volume  $V$  e do campo magnético  $H$  [26]:

$$U = U(S, V, H). \quad (2.10)$$

ou por meio dos parâmetros extensivos,  $S$  e  $V$ , e da magnetização  $M$ :

$$U = U(S, V, M). \quad (2.11)$$

Da primeira lei da Termodinâmica, a variação infinitesimal da energia interna é dada pela diferença infinitesimal entre o calor trocado  $Q$  e o trabalho realizado  $W$ :

$$dU = \delta Q - \delta W. \quad (2.12)$$

A variação infinitesimal do calor é dado por:

$$\delta Q = T dS. \quad (2.13)$$

A variação infinitesimal do trabalho, levando em consideração a variação infinitesimal do trabalho mecânico e do trabalho magnético, é dado por:

$$\delta W = p dV + M dH. \quad (2.14)$$

Das equações (2.13) e (2.14) a equação (2.10) pode ser escrita:

$$dU = T dS - p dV - M dH. \quad (2.15)$$

De maneira semelhante, a equação (2.11) pode ser escrita como:

$$dU = T dS - p dV - H dM. \quad (2.16)$$

em que  $p$  é a pressão e  $T$  é a temperatura absoluta do sistema.

A energia livre de Helmholtz e de Gibbs são definidas, respectivamente, como:

$$F = U - TS; \quad (2.17)$$

$$G = U - TS + pV - MH. \quad (2.18)$$

Ou na forma do diferencial total as equações (2.17) e (2.18) são expressas, respectivamente, por:

$$dF = -SdT - pdV - MdH; \quad (2.19)$$

$$dG = Vdp - SdT - MdH. \quad (2.20)$$

A equação (2.19) fornece as seguintes equações de estados:

$$S(T, H, V) = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_{H, V} \quad (2.21a)$$

$$M(T, H, V) = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_{V, T} \quad (2.21b)$$

$$p(T, V, H) = - \left( \frac{\partial F}{\partial H} \right)_{H, T} \quad (2.21c)$$

De maneira análoga, para a energia livre de Gibbs temos as seguintes equações de estados:

$$S(T, H, p) = - \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{H, p} \quad (2.22a)$$

$$M(T, H, p) = - \left( \frac{\partial G}{\partial H} \right)_{T, p} \quad (2.22b)$$

$$V(T, H, p) = \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, H} \quad (2.22c)$$

Escolhendo-se a magnetização  $M$  como um parâmetro externo de  $G$ , temos:

$$H = - \left( \frac{\partial G}{\partial M} \right)_{T, p} \quad (2.23)$$

A partir das equações (2.22a) e (2.22b), (2.22a) e (2.22c), e (2.22a) e (2.23) são obtidas as relações de Maxwell:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_{T,p} = \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{H,p} \quad (2.24a)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{T,H} = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{H,p} \quad (2.24b)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial M}\right)_{T,p} = -\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{M,p} \quad (2.24c)$$

O diferencial total da entropia de um sistema magnético expresso em função de  $T$ ,  $p$  e  $H$  é escrito como:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{p,H} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{T,H} dp + \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_{T,p} dH \quad (2.25)$$

Usando as relações de Maxwell (2.24a), (2.24b) e (2.24c), podemos reescrever a equação (2.25) na forma:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{p,H} dT + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,H} dp + \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{p,H} dH \quad (2.26)$$

Considerando um processo isobárico e isotérmico a equação (2.26) reduz-se a:

$$dS = \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{p,H} dH. \quad (2.27)$$

A variação da entropia magnética é obtida integrando-se a equação (2.27) no intervalo de 0 a  $H$ , como segue:

$$\Delta S_M(T,H,p) = S(T,H,p) - S(T,H=0,p) = \int_0^H \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{p,H} dH. \quad (2.28)$$

A capacidade térmica  $C$ , considerando a pressão e o campo constante, pode ser escrita na forma:

$$C_{p,H} = \left( \frac{\delta Q}{dT} \right)_{p,H}, \quad (2.29)$$

em que  $\delta Q$  corresponde a uma variação na quantidade de calor do sistema ao sofrer uma mudança de temperatura  $dT$ .

Da segunda lei da Termodinâmica,  $dS = \delta Q/dT$ , a equação (2.29) é escrita como:

$$C_{p,H} = T \left( \frac{dS}{dT} \right)_{p,H}. \quad (2.30)$$

Explicitando a equação (2.30) na forma:

$$dS = \frac{C_{p,H}}{T} dT, \quad (2.31)$$

a equação (2.28) pode ser reescrita como:

$$\Delta S_M(T, H, p) = \int_0^T \left( \frac{C_{H,p} - C_{0,p}}{T} \right) dT. \quad (2.32)$$

A equação (2.32) fornece o cálculo da variação da entropia magnética a partir da capacidade térmica  $C_H(T)$ .

A expressão para a cálculo da variação adiabática da temperatura é obtida inserindo a equação (2.30) em (2.26), sob a condição adiabática  $dS = 0$  e integrando de 0 a  $H$ , logo temos:

$$\Delta T_{ad}(H, T) = - \int_0^H \frac{T}{C_{p,H}} \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_{p,H} dH. \quad (2.33)$$

As equações (2.32) e (2.33) caracterizam o EMC dos materiais magnéticos e mostram claramente que os potenciais magnetocalóricos,  $\Delta S_M$  e  $\Delta T_{ad}$ , podem ser obtidos a partir das curvas de magnetização a pressão e o campo magnético constantes [27].

Na figura (2.8) é ilustrada esquematicamente a entropia em função da temperatura e a relação entre os potenciais magnetocalóricos  $\Delta S_M$  e  $\Delta T_{ad}$  sob um campo magnético de 0 a  $H$ , respectivamente.

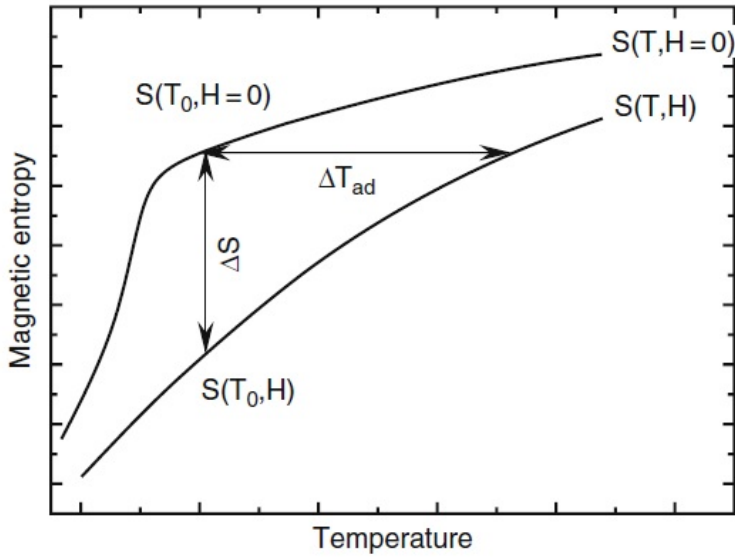


Figura 2.8: Representação esquemática dos potenciais magnetocalóricos no diagrama  $S-T$ , sob um campo magnético de 0 a  $H$ , respectivamente [21].

No caso em que um campo magnético aplicado e a temperatura do material magnético permanece constante, a variação da entropia é obtida pela distância perpendicular de duas curvas isotermais  $T_0$ . Contudo, para um processo adiabático,  $\Delta S = 0$ , a aplicação de um campo magnético ocasiona um aumento na temperatura do material magnético  $\Delta T_{ad}$  [21].

Na figura (2.9) é ilustrado a variação isotérmica da entropia magnética para alguns compostos a diferentes temperaturas, quando submetidos a uma variação no campo magnético de  $2T$ . Nos valores em que a entropia magnética é máxima  $\Delta S_M$ , aparece o ponto de Curie dos compostos e são maiores que  $(2,5J/Kg.K)$ . Podemos observar claramente que acima da temperatura ambiente ( $298K$ ), as ligas metálicas apresentam resultados melhores, tornando-os bons candidatos a serem utilizados como materiais refrigerantes. Abaixo desta temperatura, os compostos de terra-raras se destacam, exibindo uma eficiência melhor [28].

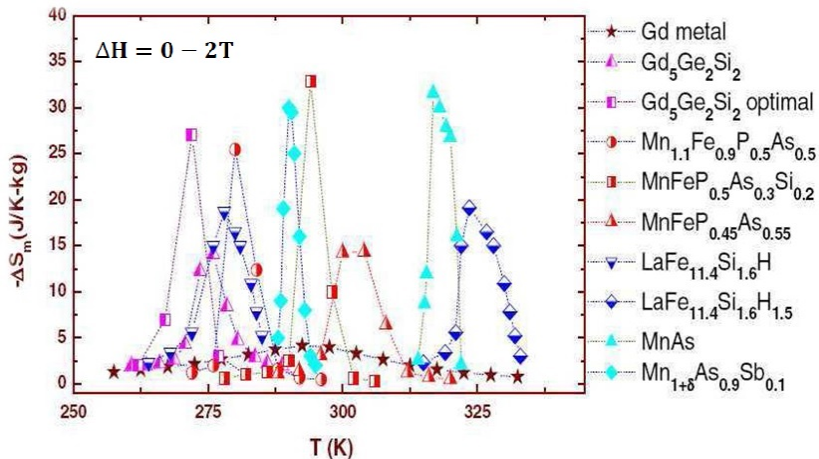


Figura 2.9: Variação isotérmica da entropia magnética para diferentes materiais magnetocalóricos com uma variação no campo externo de 0 a 2T [28].

## 2.4 Efeito magnetocalórico em compostos intermetálicos

Os metais de terras raras são compostos por 17 elementos químicos, dos quais 15 elementos pertencem a série dos lantanídeos: lantânio (La), cério (Ce), praseodímio (Pr), neodímio (Nd), promécio (Pm), samário (Sm), európio (Eu), gadolínio (Gd), térbio (Tb), disprosio (Dy), hólmio (Ho), érbio (Er), túlio (Tm), itérbio (Yb), e lutécio (Lu), e dois elementos pertencem ao grupo III-B da tabela periódica: escândio (Sc) e ítrio (Y). A representação do preenchimento eletrônico destes elementos geralmente tem a forma  $[Xe]4f^n5d^{0-1}6s^2$ , em que o elemento químico entre colchetes é o gás nobre xenônio, denominado de *caroço de xenônio* e  $n$  varia de 1 a 14. Os elementos escândio (SC) e o ítrio (Y) são representados utilizando entre colchetes os gases nobres argônio (Ar) e criptônio (Kr), respectivamente [29].

A figura (2.10) mostra os metais de transição externa (bloco  $d$ ) e os metais de transição interna (bloco  $f$ ). Os metais de transição interna possuem, em geral, os orbitais de valência  $3d$ ,  $4d$  e  $5d$  (níveis mais energéticos).

Os metais de transição externa possuem camadas de valência  $4f$  (lantanídeos) e  $5f$  (actinídeos).

# Tabela Periódica

IA 1 H																	VIIIA 2 He
1s¹ 3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg	IIIB 13 Al	IVB 14 Si	V 15 P	VIA 16 S	VIIA 17 Cl	VIIIA 18 Ar										
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	71 Lu	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	103 La	104 Ce	105 Pr	106 Nd	107 Pm	108 Sm	109 Eu									
ns¹ Bloco s		Bloco d (n - 1)d¹ → 10										np¹ Bloco p np² np³ np⁴ np⁵ np⁶					
Série dos lantanídeos																	
57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb				
Série dos actinídeos																	
89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 Rf				
		Bloco f (n - 2)f¹ → 14															

Figura 2.10: Tabela periódica dos elementos químicos. O bloco  $d$  corresponde aos metais de transição externa e o bloco  $f$  aos metais de transição interna ou série dos lantanídeos e actinídeos.

Com exceção dos elementos Sc, Y, La, Yb e Lu, os metais de terras raras têm as subcamadas  $4f$  parcialmente preenchidas ou geram cátions com subcamadas  $4f$  incompletas. Esta camada por ser mais interna tende a ser blindada pelas camadas  $5s$  e  $5d$ , fazendo com que seus elétrons não participem das ligações químicas e seu nível de energia seja apenas ligeiramente afetado pelo campo cristalino. Esta estrutura eletrônica é responsável pelas propriedades químicas e pelo comportamento magnético das terras raras: a primeira dada pelo elétrons externos e a segunda pelos elétrons internos. Outro fato interessante é que o efeito magnético dado pelos diferentes elétrons do nível  $4f$  não se anulam mutuamente, como no caso de um nível eletrônico totalmente preenchido, resultando em uma forte magnetização.

Na tabela (2.1) é apresentado para cada elemento de terras raras sua configuração eletrônica bem como os valores típicos para o momento angular orbital  $L$ , momento magnético de spin  $S$ , momento angular total  $J$  e o fator de Landé  $g$ , ambos calculados segundo a regra de Hund.



Elemento	Z	Configuração	L	S	J	g
Sc	21	[Ar]3d <sup>1</sup> 4s <sup>2</sup>	-	-	-	-
Y	39	[Kr]4d <sup>1</sup> 5s <sup>2</sup>	-	-	-	-
La	57	[Xe]5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	0	0	0	-
Ce	58	[Xe]4f <sup>1</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	3	1/2	1/5	6/7
Pr	59	[Xe]4f <sup>3</sup> 6s <sup>2</sup>	5	1	4	4/5
Nd	60	[Xe]4f <sup>4</sup> 6s <sup>2</sup>	6	3/2	9/2	8/11
Pm	61	[Xe]4f <sup>5</sup> 6s <sup>2</sup>	6	2	4	3/2
Sm	62	[Xe]4f <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup>	5	5/2	5/2	2/7
Eu	63	[Xe]4f <sup>7</sup> 6s <sup>2</sup>	3	3	0	-
Gd	64	[Xe]4f <sup>7</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	0	7/2	7/2	2
Tb	65	[Xe]4f <sup>9</sup> 6s <sup>2</sup>	3	3	6	3/2
Dy	66	[Xe]4f <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup>	5	5/2	5/2	4/3
Ho	67	[Xe]4f <sup>11</sup> 6s <sup>2</sup>	6	2	8	5/4
Er	68	[Xe]4f <sup>12</sup> 6s <sup>2</sup>	6	3/2	15/2	6/5
Tm	69	[Xe]4f <sup>13</sup> 6s <sup>2</sup>	5	1	6	7/6
Yb	70	[Xe]4f <sup>14</sup> 6s <sup>2</sup>	3	1/2	7/2	8/7
Lu	71	[Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	0	0	0	-

Tabela 2.1: Algumas propriedades dos elementos terras-raras.

Os metais de terras raras pesado (Gd, Tb, Dy, Ho e Er) quando ligados ao cobalto ( $Co_2$ ) dão origem aos compostos intermetálicos, onde são representados pictoricamente na forma  $RCO_2$ . Esses compostos exibem uma transição do estado paramagnético PM para o estado ferrimagnético FI. Nos compostos  $GdCo_2$  ( $T_C = 400K$ ) e  $TbCo_2$  (230K), essa transição de fase é segunda ordem, enquanto que, para os compostos  $DyCo_2$  (140K),  $HoCo_2$  (75K) e  $ErCo_2$  (32K) é de primeira ordem [26].

As propriedades magnéticas dos compostos intermetálicos  $RCO_2$  podem ser descritas pelo modelo de  $s - d$ , na qual leva em consideração a coexistência dos spins localizados 4f e itinerantes 3d dos elétrons. De acordo com este modelo, os íons de terras raras têm momentos magnéticos localizados enquanto que o momento magnético do Co é induzido pelo campo molecular, produzido pelo ordenamento ferromagnético das sub-redes magnéticas das terras raras, abaixo da temperatura de Curie. Geralmente, os compostos  $RCO_x$  demonstram um comportamento metamagnético devido aos elétrons

itinerantes, podendo ocorrer também uma transição entre um estado magnético e não-magnético sob a influência de um campo magnético. A transição metamagnética está relacionada com a natureza itinerante do momento magnético do Co e com a divisão das sub-bandas 3) do Co na presença do campo magnético. A aplicação do campo magnético externo nos compostos  $RCO_2$  pode, ainda, alterar a ordem de transição da fase magnética de primeira ordem para segunda ordem. O ordenamento ferrimagnético dos momentos magnéticos  $3d$  e  $4f$  nos compostos  $RCO_2$  contendo íons de terras raras pesados é resultado da hibridização dos elétrons  $5d$  e  $3d$ .

O efeito magnetocalórico em termos da variação isotérmica da entropia magnética e da mudança adiabática da temperatura nos compostos  $RCO_2$  (com  $R=Er, Ho$  e  $Dy$ ) foram medidos por muitos autores e os resultados importantes encontram-se resumidos na Tabela (2.2).

Composto	$T_C$ (K)	$\Delta H$ (KOe)	$(\Delta S_M)$ (J/kg.K)	$(\Delta T_{ad})$ (K)
TbCo <sub>2</sub>	231	100	68	5
DyCo <sub>2</sub>	138	100	183	9,6
ErCo <sub>2</sub>	35	100	360	10,8
HoCo <sub>2</sub>	82,5	100	225	10
Dy <sub>0,9</sub> Gd <sub>0,1</sub> Co <sub>2</sub>	169	-	2,8	-
Gd <sub>0,4</sub> Tb <sub>0,6</sub> Co <sub>2</sub>	306	-	6	-
Tb <sub>0,8</sub> Er <sub>0,2</sub> Co <sub>2</sub>	200	-	6,11	-
Er <sub>0,8</sub> Y <sub>0,2</sub> Co <sub>2</sub>	24	80	9	8,8

Tabela 2.2: Temperatura de ordenamento magnético, valores máximos de isotérmica magnética, variação de entropia e mudança de temperatura adiabática nos compostos  $R-Co$  [com  $R = Tb, Er, Ho$  e  $Dy$ ] [26].

Nas figuras (2.11) e (2.12) são mostradas as curvas de  $\Delta S_M(T)$  e  $\Delta T(T)$  obtidas experimentalmente para os compostos  $TbCo_2$ ,  $HoCo_2$ ,  $ErCo_2$  e  $DyCo_2$ , respectivamente. Como pode ser observado, as curvas de  $\Delta S_M(T)$  e  $\Delta T(T)$  para o composto  $TbCo_2$  apresentam uma forma quase simétrica, típicas de materiais ferromagnéticos, com um máximo próximo à temperatura de Curie. Esta característica não é observada para os demais compostos na qual apresentam uma assimetria em torno desta temperatura, semelhante ao composto  $Gd_5(Si_xGe_{1-x})_4$  com uma transição da fase magnética de primeira ordem [26].

Como pode ser observado, há uma faixa de temperatura de valores negativos do EMC no composto  $\text{HoCo}_2$  (figuras 2.11-c e -d) que é inferior a cerca de 80K, semelhante ao observado a partir das medições diretas [26]. Esta faixa de valores, no entanto, não é observada nos compostos  $\text{DyCo}_2$  e  $\text{ErCo}_2$  (figuras 2.12-a-b-c e d).

Para temperaturas próximas de 18K no composto  $\text{HoCo}_2$  (onde ocorre a transição magnética devido a reorientação dos spins), a entropia magnética  $\Delta S_M$  e o efeito magnetocalórico muda seus sinais a o efeito magnetocalórico negativo (e  $\Delta S_M$  positiva) típico de materiais antiferromagnéticos. Abaixo desta temperatura, ocorre a inversão do EMC comumente observado em materiais antiferromagnetos e ferrimagnetos [26].

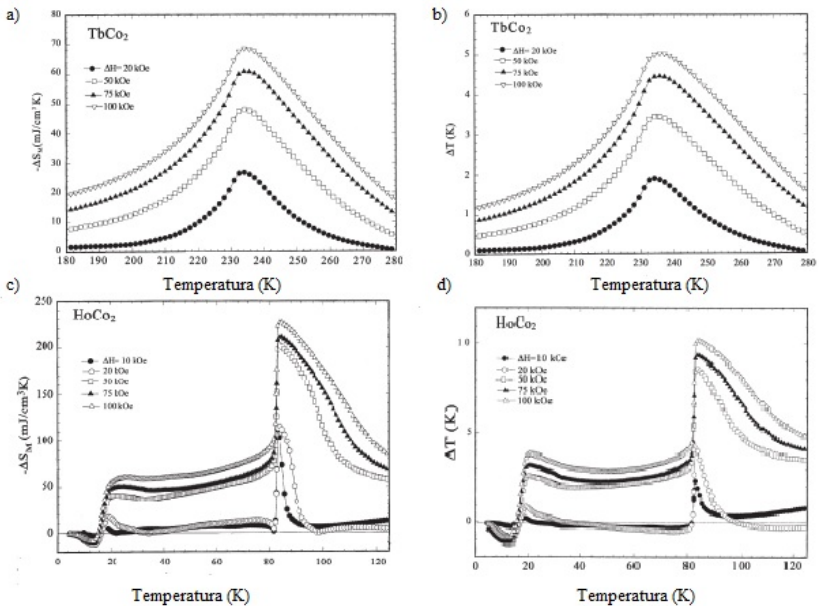


Figura 2.11: a) Variação da entropia magnética em função da temperatura b) EMC no composto  $\text{TbCo}_2$  e  $\text{HoCo}_2$  [26].

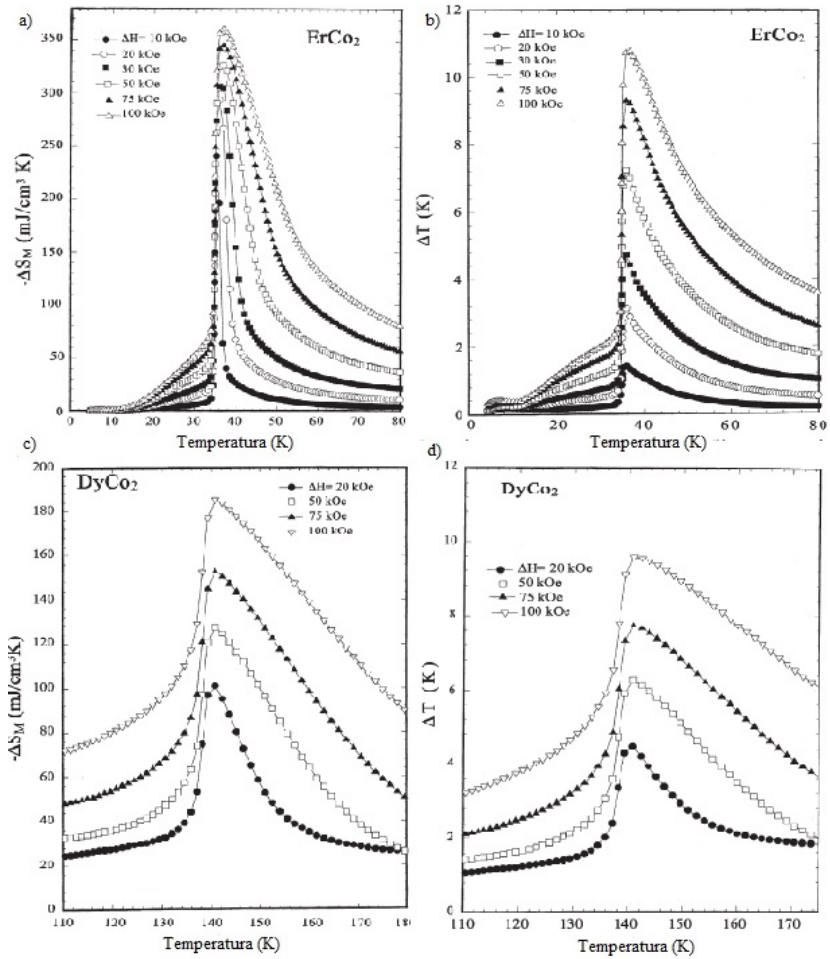


Figura 2.12: a) Variação da entropia magnética em função da temperatura b) EMC no composto  $\text{ErCo}_2$  [26].

# Capítulo 3

## Modelo e Aproximações

Neste capítulo, será apresentado o modelo microscópico utilizado para estudar o efeito da correlação eletrônica e o efeito magnetocalórico no material intermetálico. Em seguida, serão apresentados o modelo de Hubbard e as aproximações utilizadas para tratar o modelo proposto, tal como a aproximação Hartree-Fock <sup>1</sup>, aproximação de Hubbard para o efeito da correlação <sup>2</sup> e a aproximação da analogia de liga <sup>3</sup>. É realizada, também, uma breve descrição da transição metal-isolante de Hubbard e do magnetismo itinerante. Por fim, será apresentado o modelo da interação magnética, que descreve a interação local entre os spins dos elétrons itinerantes da banda  $d$  e os spins dos elétrons localizados da banda  $f$  em um mesmo sítio.

### 3.1 Modelo microscópico

A presença simultânea de momentos localizados interagentes e do magnetismo itinerante produz um comportamento peculiar que é refletido nas propriedades magnetocalóricas dos materiais intermetálicos [26].

---

<sup>1</sup>A aproximação Hartree-Fock é conhecida também na literatura como aproximação do campo molecular.

<sup>2</sup>Hubbard propõem em seu primeiro artigo uma solução aproximada para o efeito da correlação. Para isso ele faz uso da técnica da função de Green da qual permite obter uma solução exata para o limite atômico. A técnica da função de Green, utilizada nesta dissertação é descrita com detalhes no apêndice (C).

<sup>3</sup>A aproximação da analogia de liga ou aproximação de Hubbard III é foi proposta por Hubbard de maneira a melhorar o modelo para correlação eletrônica para banda de energias estreitas.

As propriedades magnéticas destes compostos podem ser descritas quantitativamente a partir do Hamiltoniano

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_t + \mathcal{H}_U + \mathcal{H}_J + \mathcal{H}_h. \quad (3.1)$$

em que:

$$\mathcal{H}_t = - \sum_{i,j,\sigma} t_{ij} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma}, \quad (3.2)$$

corresponde a energia cinética da banda  $d$  na aproximação "tight-binding". Aqui,  $t_{ij}$  é a energia de tunelamento entre os sítios  $i$  e  $j$ ,  $c_{i\sigma}^\dagger$  e  $c_{j\sigma}$ <sup>4</sup> são nessa ordem os operadores criação e destruição para um elétron de spin  $\sigma$  no estado de Wannier do  $i$ -ésimo sítio da rede;

$$\mathcal{H}_U = \frac{1}{2} U \sum_{i\sigma} n_{i\sigma} n_{i\bar{\sigma}}, \quad (3.3)$$

descreve a correlação  $U$  da band  $d$  em um sítio duplamente ocupado por dois elétrons de spins opostos, de acordo com o princípio de exclusão de Pauli;

$$\mathcal{H}_J = -J_{ff} \sum_i \mathbf{S}_i^f \cdot \mathbf{S}_i^f - J_{fd} \sum_i \mathbf{S}_i^f \cdot \mathbf{s}_i^d, \quad (3.4)$$

descreve a interação de troca local entre os spins localizados ( $f$ ) e itinerantes ( $d$ ) no mesmo sítio;

E, por fim,

$$\mathcal{H}_h = -g_f h \sum_i S_i^z - g_d h \sum_i s_i^z, \quad (3.5)$$

---

<sup>4</sup>Nesta dissertação utilizaremos a notação  $-\sigma = \bar{\sigma}$

descreve o efeito de um campo magnético externo  $\mathbf{H}$  sobre os elétrons localizados e itinerantes.

Com relação ao Hamiltoniano (3.1) é importante observar que os dois primeiros termos correspondem ao modelo de Hubbard puro e, neste contexto, serão utilizados para descrever a banda de condução associada ao orbital  $d$  do metal de transição.

Uma outra observação importante é que o tratamento de campo médio deste modelo implica em bandas rígidas e corresponde à teoria de Stoner para o magnetismo itinerante.

Utilizaremos também a chamada aproximação do potencial coerente (CPA), que, no presente contexto, é equivalente à aproximação da analogia de liga (AAA) para o modelo de Hubbard, conforme descrita na seção (3.3.2).

O estudo do efeito do campo magnético no modelo de Hubbard puro será fundamental para analisar os resultados que serão obtidos para o modelo completo (incluindo os spins localizados).

Um dos efeitos importantes revelados pela CPA (e que não é explicado em campo médio) é a necessidade de um valor mínimo do campo magnético  $h$  para produzir uma magnetização nos sítios dos metais de transição, conforme observado nos compostos de cobalto.

A introdução da interação de troca  $J_{ff}$  permite uma magnetização espontânea (caso  $h = 0$ ) dos elétrons  $f$  independentemente do estado magnético dos momentos  $d$ .

Além disso, não estamos incluindo no modelo uma interação de troca  $J_{dd}$  entre os sítios dos metais de transição, devido o seu efeito ser de magnitude muito menor que a interação  $J_{fd}$ . Assim, o acoplamento  $J_{fd}$  entre os elétrons  $f$  e  $d$  deve ter um valor mínimo para magnetizar os elétrons  $d$ .

As magnetizações dos spins da banda de condução  $\langle s^d \rangle$  e dos spins localizados  $\langle S^f \rangle$  são calculadas, respectivamente, pelas expressões:

$$\langle s^d \rangle = \frac{1}{2} (n_{i\sigma} - n_{i\bar{\sigma}}), \quad (3.6)$$

e

$$\langle S^f \rangle = SB_J(y). \quad (3.7)$$

com  $B_J(y)$  dada pela equação (2.6).

A magnetização total é calculada por:

$$M = \langle S^f \rangle + \langle S^d \rangle. \quad (3.8)$$

## 3.2 Modelo de momentos localizados interagentes

As propriedades magnéticas dos compostos intermetálicos podem ser compreendidas em termos da interação de troca, uma vez que, esta interação leva em consideração a relação entre todos os spins do sistema  $f-d$ . Essas interações são geralmente consideradas para ser do tipo de Heisenberg. Devido haver três maneiras distintas de interação de pares de spins ( $ff, fd, dd$ ), a interação são formalmente descritas por três diferentes parâmetros de interação de troca,  $J_{ff}$ ,  $J_{fd}$  e  $J_{dd}$ .

Para  $J_{ff} > 0$ , ocorre um alinhamento paralelo entre os spins localizados  $f$ , levando o sistema a um acoplamento ferromagnético. Para  $J_{ff} < 0$ , ocorre um alinhamento antiparalelo, levando o sistema a um acoplamento antiferromagnético. O parâmetro de interação  $J_{fd}$  é responsável pela estrutura magnética interna. Seu sinal negativo,  $J_{fd} < 0$ , reflete em um acoplamento antiparalelo entre os spins  $f-d$  para os metais de terras raras pesados, fornecendo um acoplamento antiferromagnético. Para  $J_{fd} > 0$  o sistema é ferromagnético (spins  $f-d$  paralelos).

Para sistemas intermetálicos podemos escrever o hamiltoniano dos momentos localizados interagentes como

$$\mathcal{H}_J = \mathcal{H}_{ff} + \mathcal{H}_{fd} + \mathcal{H}_{dd} \quad (3.9)$$



ou ainda,

$$\mathcal{H}_J = -J_{ff} \sum_i \mathbf{S}_i^f \cdot \mathbf{S}_i^f - J_{fd} \sum_i \mathbf{S}_i^f \cdot \mathbf{s}_i^d - J_{dd} \sum_i \mathbf{s}_i^d \cdot \mathbf{s}_i^d. \quad (3.10)$$

O Hamiltoniano (3.10) representa somente a interação entre os spins no mesmo sítio. Portanto é necessário também acrescentar a energia de Zeeman referente a interação dos spins com o campo magnético externo  $\mathbf{H}$  aplicado ao sistema, uma vez que é preciso para descrição do efeito magnetocalórico [27]. Considerando a aplicação de um campo magnético externo orientado na direção do eixo  $z$ , podemos reescrever o Hamiltoniano, incluindo a energia de Zeeman, na forma

$$\mathcal{H}_J' = -J_{ff} \sum_i \mathbf{S}_i^f \cdot \mathbf{S}_i^f - J_{fd} \sum_i \mathbf{S}_i^f \cdot \mathbf{s}_i^d - J_{dd} \sum_i \mathbf{s}_i^d \cdot \mathbf{s}_i^d + \mathcal{H}_Z. \quad (3.11)$$

Aqui  $\mathcal{H}_Z$  é escrito como

$$\mathcal{H}_Z = -g_f h \sum_i S_i^z - g_d h \sum_i s_i^z, \quad (3.12)$$

em que  $g_f$  é o fator de Landé do spin localizado,  $g_d$  é o fator de Landé do elétrons de condução,  $h \equiv \mu_B B$  e  $\mu_B$  é o magneton de Bohr.

### 3.3 Modelo de Hubbard

O modelo de Hubbard<sup>5</sup> é um modelo que descreve a competição fundamental entre a energia cinética e a energia de interação de elétrons ao se deslocarem pelas redes atômicas cristalinas [30–32]. Foi proposto por John Hubbard, a partir de 1963, em uma série de artigos intitulados *Efeito da*

---

<sup>5</sup>O modelo de Hubbard surgiu de maneira independente em dois artigos subsequentes - o primeiro por Gutzwiller, em 1962 [33] e o segundo por Hubbard, em 1963 [34] - como um método simplificado para descrever o efeito da correlação eletrônica para elétrons- $d$  em metais de transição.

*correlação eletrônica em bandas de energias estreitas* [34–36] para investigar o efeito de fenômenos da correlação eletrônica em bandas de energia  $d$  e  $f$ .

A figura (3.1) ilustra o deslocamento de um elétron pela rede cristalina. Ao deslocar-se de um sítio para outro o elétron pode encontrar um sítio vazio, ou ocupado por um elétron de spin *up* ou *down*, ou ainda um sítio duplamente ocupado por elétrons com spins opostos.

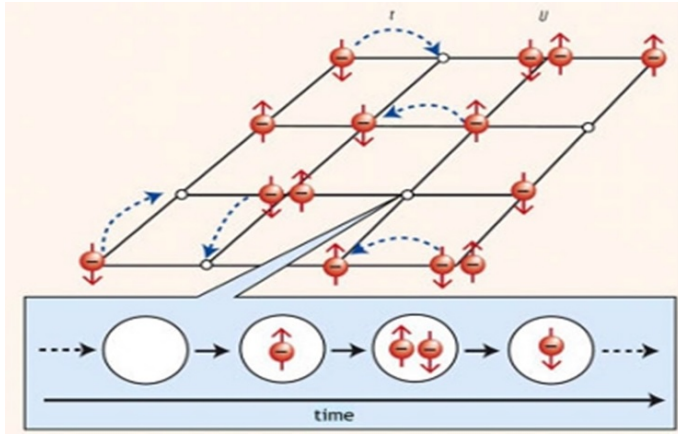


Figura 3.1: Representação pictórica do deslocamento de um elétron sobre a rede cristalina [37].

Considerando uma rede cristalina contendo  $N_\alpha$  sítios com  $N \leq 2N_\alpha$  elétrons, o Hamiltoniano de Hubbard pode ser escrito na forma

$$\mathcal{H}_{\text{hubbard}} = \sum_{i,j,\sigma} t_{ij} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + \frac{U}{2} \sum_{i,\sigma} n_{i\sigma} n_{i\bar{\sigma}}. \quad (3.13)$$

O primeiro termo da equação (3.13) descreve a integral de salto ou integral de *hopping* de um elétron entre dois sítios vizinhos próximos  $i$  e  $j$  de uma rede e o operador fermiônico  $c_{j\sigma}$  destrói um elétron com spin  $\sigma$  no sítio  $j$  e o operador  $c_{i\sigma}^\dagger$  cria um elétron no sítio  $i$  de mesmo spin  $\sigma$ . O segundo termo descreve a interação coulombiana  $U$  entre dois elétrons no mesmo sítio com spins opostos, de acordo com o princípio de exclusão de Pauli. Os operadores  $n_{i\sigma} = c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma}$  e  $n_{i\bar{\sigma}} = c_{i\bar{\sigma}}^\dagger c_{i\bar{\sigma}}$  são denominados operadores números.

### 3.3.1 Aproximação Hartree-Fock

A aproximação Hartree-Fock fornece muitos resultados interessantes em diversas áreas da ciência [38], porém, nos restringiremos aqui, a averiguar somente as soluções que podem representar os estados não - ferromagnéticos ou ferromagnéticos. O interesse prático em se utilizar a aproximação Hartree-Fock está no fato de que ao invés de levar em consideração a interação simultânea entre todos os elétrons de um átomo ou molécula, podemos substituí-la pela interação de um elétron com um campo médio produzido pelos demais elétrons.

Considerando a interação média de todos elétrons do sistema [39], podemos fazer a seguinte aproximação <sup>6</sup>:

$$n_{i\sigma}n_{i\bar{\sigma}} \cong (n_{i\sigma} \langle n_{i\bar{\sigma}} \rangle + n_{i\bar{\sigma}} \langle n_{i\sigma} \rangle - \langle n_{i\sigma} \rangle \langle n_{i\bar{\sigma}} \rangle). \quad (3.14)$$

Os valores de  $\langle n_{i\sigma} \rangle$  representam o valor esperado do número de ocupação de  $n_{i\sigma}$  no ensemble canônico na mesma temperatura T e devem ser determinados de forma autoconsistente.

Aplicando a aproximação (3.14) no hamiltoniano (3.13), temos:

$$\mathcal{H}_{hf} = \sum_{i,j,\sigma} t_{ij} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + U \sum_{i\sigma} n_{i\sigma} \langle n_{i\bar{\sigma}} \rangle. \quad (3.15)$$

Considerando somente as soluções em que  $\langle n_{i\bar{\sigma}} \rangle = n_{\bar{\sigma}}$  para todo  $i$ , o Hamiltoniano (3.15) pode ser reescrito como:

$$\mathcal{H}_{hf} = \sum_{i,j,\sigma} t_{ij} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + U \sum_{i,\sigma} n_{\bar{\sigma}} c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma}, \quad (3.16)$$

ou, reescrevendo em termos dos operadores  $c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger, c_{\mathbf{k}\sigma}$

$$\mathcal{H}_{hf} = \sum_{\mathbf{k},\sigma} \epsilon_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} + U \sum_{\mathbf{k},\sigma} n_{\bar{\sigma}} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma}, \quad (3.17)$$

---

<sup>6</sup>Na aproximação Hartree-Fock as flutuações na ocupação dupla  $n_{i\uparrow}n_{i\downarrow}$  são desprezadas [40].

$$\mathcal{H}_{hf} = \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \{ \epsilon_{\mathbf{k}} + U n_{\bar{\sigma}} \} c_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k}\sigma}. \quad (3.18)$$

O termo  $\epsilon_{\mathbf{k}} + U n_{\bar{\sigma}}$  no Hamiltoniano (3.18) corresponde a energia do estado  $(\mathbf{k}, \sigma)$  para um conjunto de elétrons não-interagentes com a estrutura da banda ligeiramente modificada.

Sendo  $\rho_{\sigma}(\omega)$  a densidade de estados para o caso interagente e  $P(\omega)$  a densidade de estados da banda  $\epsilon_{\mathbf{k}}$ , em que  $\sigma = \pm 1$ , segue do Hamiltoniano (3.18) que

$$\rho_{\sigma}(\omega) = P(\omega) - U n_{\bar{\sigma}} = P(\omega - U n + U n_{\sigma}), \quad (3.19)$$

na qual o último termo vem de

$$n_{\uparrow} + n_{\downarrow} = n. \quad (3.20)$$

A densidade de partículas  $n_{\sigma}$  é calculada pela equação

$$n_{\sigma} = \int \rho_{\sigma}(\omega) f(\omega) d(\omega) = \int P_{\sigma}(\omega - U n + U n_{\sigma}) f(\omega) d(\omega), \quad (3.21)$$

em que  $f(\omega)$  é a função de Fermi-Dirac definida como:

$$f(\omega) = \frac{1}{e^{(\omega - \mu)/k_B T} + 1} \quad (3.22)$$

e  $\mu$  é o potencial químico dos elétrons,  $k_B$  é a constante de Boltzmann e  $T$  é a temperatura absoluta.

A equação (3.21) pode ser resolvida concomitantemente com a equação (3.20) para  $n_{\uparrow}$ ,  $n_{\downarrow}$  e  $\mu$ .

Uma das soluções obtidas pela equação (3.21) é

$$n_{\uparrow} = n_{\downarrow} = \frac{1}{2} n, \quad (3.23)$$

que representa o estado não-magnético do sistema e, a partir dele, podemos determinar o valor do potencial químico  $\mu$  fazendo:

$$\frac{1}{2}n = \int_{-\infty}^{\mu} P(\omega - \frac{1}{2}Un) d\omega. \quad (3.24)$$

Se  $U$  for suficientemente grande é possível encontrar duas soluções ferromagnéticas para  $n_{\uparrow} \neq n_{\downarrow}$ , a partir da equação (3.21) e que satisfaça a equação (3.20). Logo, temos a solução

$$1 = UP(\mu - \frac{1}{2}Un). \quad (3.25)$$

Por outro lado, se para qualquer  $E$  a condição  $UP(\omega) > 1$  é satisfeita, para algum  $n$  ou  $\mu$  determinados pelas equações (3.24) e (3.25) a teoria Hartree-fock prevê que o sistema será ferromagnético.

Devemos ressaltar que embora a aproximação Hartree-fock seja uma aproximação simples, ela é aplicável somente para sistemas com poucos elétrons, sendo portanto, necessário recorrer a outros tipos de aproximações.

### 3.3.2 Aproximação de Hubbard I

Utilizando a técnica da função de Green no hamiltoniano (3.13), J. Hubbard [34] obtém uma solução exata para o limite de largura de banda zero (limite atômico) e propõe uma solução aproximada para o problema de correlação para o caso de uma largura de banda não nula que ficou conhecida, posteriormente, como aproximação de Hubbard I.

Do hamiltoniano (3.13), encontramos as seguintes relações

$$[c_{i\sigma}, \mathcal{H}] = \sum_j t_{ij} c_{j\sigma} + U n_{i\bar{\sigma}} c_{i\sigma}, \quad (3.26)$$

$$[n_{i\sigma}, \mathcal{H}] = \sum_j t_{ij} \left( c_{i\sigma}^{\dagger} c_{j\sigma} - c_{j\sigma}^{\dagger} c_{i\sigma} \right). \quad (3.27)$$

Usando a relação abaixo, descrita no apêndice C,

$$E \langle \langle A; B \rangle \rangle_{\omega} = \frac{1}{2\pi} \langle \langle [A, B]_{\eta} \rangle \rangle + \langle \langle [A, \mathcal{H}]; B \rangle \rangle_{\omega}. \quad (3.28)$$

e reescrevendo-a para a função de Green

$$G_{jk}^{\sigma}(\omega) = \left\langle \left\langle c_{j\sigma}; c_{k\sigma}^{\dagger} \right\rangle \right\rangle_{\omega} \quad (\eta = -1), \quad (3.29)$$

obtemos a equação de movimento

$$\omega G_{ij}^{\sigma}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \delta_{ij} + \sum_k t_{ik} G_{kj}^{\sigma}(\omega) + U \Gamma_{kj}^{\sigma}(\omega), \quad (3.30)$$

em que  $\Gamma_{ij}^{\sigma}(\omega)$  é a função de Green de ordem superior definido como

$$\Gamma_{ij}^{\sigma}(\omega) = \left\langle \left\langle n_{i\bar{\sigma}} c_{i\sigma}; c_{j\sigma}^{\dagger} \right\rangle \right\rangle_{\omega}, \quad (\eta = -1). \quad (3.31)$$

Assumindo que  $t_{ij} = -t_0$  para  $i = j$  e  $t_{ij} = 0$  para  $i \neq j$ , obtemos a energia média da banda como segue

$$T_0 = N^{-1} \sum_{\mathbf{k}} \epsilon_{\mathbf{k}}. \quad (3.32)$$

Desta maneira, podemos reescrever a equação de movimento para  $\Gamma_{ij}^{\sigma}(\omega)$  como

$$\begin{aligned} \omega \Gamma_{ij}^{\sigma}(\omega) = & \frac{1}{2\pi} \delta_{ij} \langle n_{i\bar{\sigma}} \rangle + T_0 \Gamma_{ij}^{\sigma}(\omega) + U \Gamma_{ij}^{\sigma}(\omega) + \sum_{k \neq i} t_{ik} \left\langle \left\langle n_{i\bar{\sigma}} c_{k\sigma}; c_{j\sigma}^{\dagger} \right\rangle \right\rangle_E \\ & + \sum_{k \neq i} t_{ik} \left\{ \left\langle \left\langle c_{i\bar{\sigma}}^{\dagger} c_{k\bar{\sigma}} c_{i\sigma}; c_{j\sigma}^{\dagger} \right\rangle \right\rangle_{\omega} - \left\langle \left\langle c_{k\bar{\sigma}}^{\dagger} c_{i\bar{\sigma}} c_{i\sigma}; c_{j\sigma}^{\dagger} \right\rangle \right\rangle_{\omega} \right\} \end{aligned} \quad (3.33)$$

Os três primeiros termos da equação (3.33) corresponde à solução no limite atômico<sup>7</sup>, enquanto que o último par de termos se anula neste limite [34]. Logo, qualquer aproximação efetuada para tratar os dois últimos termos da equação (3.33), leva à solução exata no limite de lagura de banda nula.

---

<sup>7</sup>O limite atômico corresponde a situação em que os “overlaps” das funções dos diferentes átomos são desprezíveis.

A aproximação de Hubbard I consiste em desacoplar os dois últimos termos da equação (3.33), utilizando as seguintes aproximações

$$\left\langle \left\langle n_{i\bar{\sigma}} c_{k\sigma}; c_{j\sigma}^\dagger \right\rangle \right\rangle_{\omega} \approx \langle n_{i\bar{\sigma}} \rangle G_{kj}^{\sigma}(\omega); \quad (3.34)$$

$$\left\langle \left\langle c_{i\bar{\sigma}}^\dagger c_{k\bar{\sigma}} c_{i\sigma}; c_{j\sigma}^\dagger \right\rangle \right\rangle_{\omega} \approx \left\langle c_{i\bar{\sigma}}^\dagger c_{k\bar{\sigma}} \right\rangle G_{ij}^{\sigma}(\omega); \quad (3.35)$$

$$\left\langle \left\langle c_{k\bar{\sigma}}^\dagger c_{i\bar{\sigma}} c_{i\sigma}; c_{j\sigma}^\dagger \right\rangle \right\rangle_{\omega} \approx \left\langle c_{k\bar{\sigma}}^\dagger c_{i\bar{\sigma}} \right\rangle G_{ij}^{\sigma}(\omega); \quad (3.36)$$

Considerando  $\langle n_{i\sigma} \rangle = n_{i\sigma}$  (devido à invariança translacional) e substituindo as aproximações (3.34), (3.35) e (3.36) em (3.33) obtemos a expressão para o propagador eletrônico dada por

$$G_{\mathbf{k}}^{\sigma}(\omega) = \frac{1}{2\pi N} \frac{\omega - T_0 - U(1 - n_{\bar{\sigma}})}{(\omega - \epsilon_{\mathbf{k}})(\omega - T_0 - U) + n_{\bar{\sigma}}U(T_0 - \epsilon_{\mathbf{k}})}. \quad (3.37)$$

No limite atômico ( $T_0 = \epsilon_{\mathbf{k}}$ ) a equação (3.37) se reduz à

$$G_{\mathbf{k}}^{\sigma}(\omega) = \frac{1}{2\pi N} \left( \frac{1 - n_{\bar{\sigma}}}{\omega - T_0} + \frac{n_{\bar{\sigma}}}{\omega - T_0 - U} \right). \quad (3.38)$$

A equação (3.38) mostra que o sistema possui uma fração  $1 - n_{\bar{\sigma}}$  com energia  $T_0$  e uma fração  $n_{\bar{\sigma}}$  com energia  $T_0 + U$ .

### 3.3.3 Aproximação da Analogia de Liga (AAA)

A aproximação de Hubbard I, descrita acima, mostra que para pequenos valores arbitrários da repulsão colombiana  $U$  ocorre uma divisão da banda em duas sub-bandas separadas por um gap de energia [37]. Isto impede que ocorra uma transição metal-isolante do tipo Mott. Para apresentar

uma aproximação mais realista para descrever o efeito da correlação eletrônica, Hubbard [36] propõem a aproximação da analogia de liga (AAA). Esta aproximação consiste em considerar correções de ordem superiores à aproximação proposta na seção anterior, na qual leva em conta a existência de sítios proibidos para um elétron de spin  $\sigma$ .

A ideia principal da analogia de liga, proposta por Hubbard, consiste em considerar a propagação de um elétron de spin  $\sigma$  na rede com elétrons  $-\sigma$  "parados" e distribuídos estatisticamente sobre o cristal. Quando um elétron de spin  $\sigma$  desloca-se pelo sítio da rede ele pode se deparar com um elétron de spin  $-\sigma$  ou não. A figura (3.2) ilustra essas duas possibilidades.

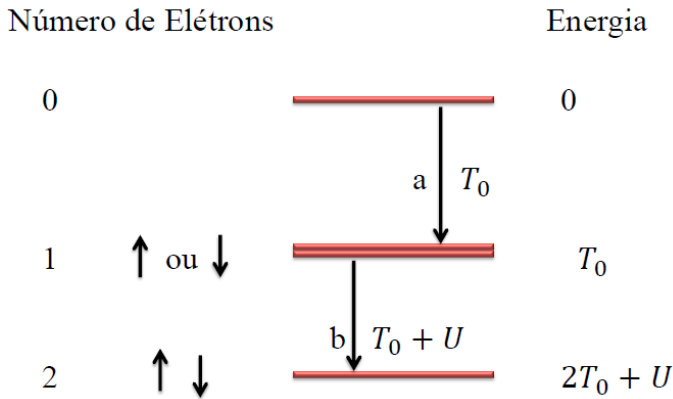


Figura 3.2: Níveis de energia de um átomo.

Assumindo as considerações feitas na aproximação de Hubbard I e negligenciando os efeitos da interação dos elétrons sobre diferentes átomos, podemos escrever o hamiltoniano na forma:

$$\mathcal{H} = \sum_{i,j,\sigma} t_{ij} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + T_0 \sum_{i,\sigma} n_{i\sigma} + \frac{1}{2} U \sum_{i,\sigma} n_{i\sigma} n_{i\bar{\sigma}}, \quad (3.39)$$

na qual definiremos agora



$$t_{ij} = N^{-1} \sum \mathbf{k} (\epsilon_{\mathbf{k}} - T_0) e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)} = T_{ij} - T_0 \delta_{ij}, \quad (3.40)$$

com  $t_{ii} = 0$ .

No Hamiltoniano (3.39) o termo  $t_{ij}$  representa o movimento de banda dos elétrons, o termo em  $t_0$  a energia de ligação atômica, e o termo  $U$  a energia de interação.

Utilizando a notação

$$\begin{cases} n_{i\sigma}^+ \equiv n_{i\sigma} \\ n_{i\sigma}^- \equiv 1 - n_{i\sigma} \end{cases}, \quad (3.41)$$

as quantidades  $n_{i\sigma}^{\pm}$  comportam-se como projetores e, portanto, obedecem as relações

$$n_{i\sigma}^{\alpha} n_{i\sigma}^{\beta} = \delta_{\alpha\beta} n_{i\sigma}^{\alpha} \quad (\alpha, \beta = \pm 1) \quad (3.42)$$

e

$$\sum_{\alpha=\pm} n_{i\sigma}^{\alpha} = 1. \quad (3.43)$$

A partir desses projetores podemos reescrever a função de Green (3.29) na forma

$$G_{ij}^{\sigma}(\omega) = \sum_{\alpha=\pm} \left\langle \left\langle n_{i\sigma}^{\alpha} c_{i\sigma}; c_{j\sigma}^{\dagger} \right\rangle \right\rangle_{\omega} \quad (3.44)$$

Utilizando o Hamiltoniano (3.39), encontramos que as funções de Green  $\left\langle \left\langle n_{i\sigma}^{\alpha} c_{i\sigma}; c_{j\sigma}^{\dagger} \right\rangle \right\rangle_{\omega}$ , com  $(\alpha = \pm)$ , satisfazem a equação de movimento

$$\begin{aligned}
\omega \left\langle \left\langle n_{i\bar{\sigma}}^{\alpha} c_{i\sigma}; c_{j\sigma}^{\dagger} \right\rangle \right\rangle_{\omega} &= \frac{n_{\bar{\sigma}}^{\alpha}}{2\pi} \delta_{ij} + \varepsilon_{\alpha} \left\langle \left\langle n_{i\bar{\sigma}}^{\alpha} c_{i\sigma}; c_{j\sigma}^{\dagger} \right\rangle \right\rangle_{\omega} + \sum_k t_{ik} \left\langle \left\langle n_{i\bar{\sigma}}^{\alpha} c_{k\sigma}; c_{j\sigma}^{\dagger} \right\rangle \right\rangle_{\omega} \\
&+ \xi_{\alpha} \sum_k t_{ik} \left\{ \left\langle \left\langle c_{i\bar{\sigma}}^{\dagger} c_{k\bar{\sigma}} c_{i\sigma}; c_{j\sigma}^{\dagger} \right\rangle \right\rangle_{\omega} - \left\langle \left\langle c_{k\bar{\sigma}}^{\dagger} c_{i\bar{\sigma}} c_{i\sigma}; c_{j\sigma}^{\dagger} \right\rangle \right\rangle_{\omega} \right\}
\end{aligned} \tag{3.45}$$

em que  $n_{\sigma}^{+} \equiv n_{\sigma}$ ,  $n_{\sigma}^{-} \equiv 1 - n_{\sigma}$ ,  $\varepsilon_{+} \equiv T_0 + U$ ,  $\varepsilon_{-} \equiv T_0$  e  $\xi_{\pm} = \pm$ .

Para obter a aproximação de Hubbard I basta introduzir no lado direito da equação (3.45) as seguintes aproximações [36]

$$\left\langle \left\langle n_{i\bar{\sigma}}^{\alpha} c_{k\sigma}; c_{j\sigma}^{\dagger} \right\rangle \right\rangle_{\omega} \cong n_{i\bar{\sigma}}^{\alpha} \left\langle \left\langle c_{k\sigma}; c_{j\sigma}^{\dagger} \right\rangle \right\rangle_{\omega} \quad (i \neq k), \tag{3.46}$$

$$\left\langle \left\langle c_{i\bar{\sigma}}^{\dagger} c_{k\bar{\sigma}} c_{i\sigma}; c_{j\sigma}^{\dagger} \right\rangle \right\rangle_{\omega} - \left\langle \left\langle c_{k\bar{\sigma}}^{\dagger} c_{i\bar{\sigma}} c_{i\sigma}; c_{j\sigma}^{\dagger} \right\rangle \right\rangle_{\omega} \cong 0 \quad (i \neq k), \tag{3.47}$$

que, quando inseridas na equação (3.45), fornece

$$\begin{aligned}
\omega \left\langle \left\langle n_{i\bar{\sigma}}^{\alpha} c_{i\sigma}; c_{j\sigma}^{\dagger} \right\rangle \right\rangle_{\omega} &= n_{\bar{\sigma}}^{\alpha} \left\{ \frac{1}{2\pi} \delta_{ij} + \sum_k t_{ik} \left\langle \left\langle c_{k\sigma}; c_{j\sigma}^{\dagger} \right\rangle \right\rangle_{\omega} \right\} \\
&+ \varepsilon_{\alpha} \left\langle \left\langle n_{i\bar{\sigma}}^{\alpha} c_{i\sigma}; c_{j\sigma}^{\dagger} \right\rangle \right\rangle_{\omega},
\end{aligned} \tag{3.48}$$

em que

$$\left\langle \left\langle n_{\bar{\sigma}}^{\alpha} c_{i\sigma}; c_{j\sigma}^{\dagger} \right\rangle \right\rangle_{\omega} = \frac{n_{\bar{\sigma}}^{\alpha}}{\omega - \varepsilon_{\alpha}} \left\{ \frac{1}{2\pi} \delta_{ij} + \sum_k t_{ik} \left\langle \left\langle c_{k\sigma}; c_{j\sigma}^{\dagger} \right\rangle \right\rangle_{\omega} \right\}. \tag{3.49}$$

Introduzido este resultado em (3.44) obtemos

$$G_{ij}^{\sigma}(\omega) = \left\langle \left\langle c_{i\sigma}; c_{j\sigma}^{\dagger} \right\rangle \right\rangle_{\omega} = \frac{1}{g^{\sigma}(\omega)} \left\{ \frac{1}{2\pi} \delta_{ij} + \sum_k t_{ik} \left\langle \left\langle c_{k\sigma}; c_{j\sigma}^{\dagger} \right\rangle \right\rangle_{\omega} \right\}, \quad (3.50)$$

em que

$$\frac{1}{g^{\sigma}(\omega)} = \frac{1 - n_{\bar{\sigma}}}{\omega - T_0} + \frac{n_{\bar{\sigma}}}{\omega - T_0 - U}. \quad (3.51)$$

Os resultados obtidos pela aproximação de Hubbard I, podem ser reproduzidos introduzindo a transformada de Fourier na equação (3.50)

$$G_{ij}^{\sigma}(\omega) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} G^{\sigma}(\mathbf{k}, \omega) e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)}, \quad (3.52)$$

onde a solução de  $G_k^{\sigma}(\omega)$  é dada por

$$G_k^{\sigma}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \left\{ \frac{1}{g^{\sigma}(\omega) - (\epsilon_{\mathbf{k}} - T_0)} \right\}, \quad (3.53)$$

em que  $\epsilon_{\mathbf{k}}$  corresponde à energia da banda,  $\sigma (= \pm 1)$  é o spin eletrônico,  $n_{\sigma}$  é o número de elétrons por átomo e  $T_0$  é a energia de ligação do nível atômico oriundo da banda  $s$ .

A analogia de liga sugere dois melhoramentos a serem introduzidos na aproximação de Hubbard I: a "correção para o espalhamento" devido ao amortecimento da onda eletrônica resultante de espalhamento desordenada da liga e a "correção para alargamento de ressonância" devido ao deslocamento do elétron de spin  $-\sigma$  a rede que tem sua energia de ressonância alternando entre  $T_0$  e  $T_0 + U$ .

A equação de movimento (3.45) para a componente  $\left\langle \left\langle n_{i\bar{\sigma}}^{\alpha} c_{i\sigma}; c_{i\sigma}^{\dagger} \right\rangle \right\rangle_{\omega}$  de  $G_{ij}^{\sigma}$  pode ser rescrita como

$$\begin{aligned}
\omega \left\langle \left\langle n_{i\bar{\sigma}}^{\alpha} C_{i\sigma}; C_{j\sigma}^{\dagger} \right\rangle \right\rangle_{\omega} &= n_{\bar{\sigma}}^{\alpha} \left\{ \frac{1}{2\pi} \delta_{ij} + \sum_k t_{ik} \left\langle \left\langle c_{k\sigma}; c_{j\sigma}^{\dagger} \right\rangle \right\rangle_{\omega} \right\} \\
&+ \varepsilon_{\alpha} \left\langle \left\langle n_{i\bar{\sigma}}^{\alpha} C_{i\sigma}; C_{j\sigma}^{\dagger} \right\rangle \right\rangle_{\omega} + \sum_k t_{ik} \left\langle \left\langle (n_{i\bar{\sigma}}^{\alpha} - n_{\bar{\sigma}}^{\alpha}) c_{k\sigma}; c_{j\sigma}^{\dagger} \right\rangle \right\rangle_{\omega} \\
&+ \xi_{\alpha} \sum_k t_{ik} \left\{ \left\langle \left\langle c_{i\bar{\sigma}}^{\dagger} c_{k\bar{\sigma}} c_{i\sigma}; c_{j\sigma}^{\dagger} \right\rangle \right\rangle_{\omega} - \left\langle \left\langle c_{k\bar{\sigma}}^{\dagger} c_{i\bar{\sigma}} c_{i\sigma}; c_{j,\sigma}^{\dagger} \right\rangle \right\rangle_{\omega} \right\}. \quad (3.54)
\end{aligned}$$

Na equação (3.54) o terceiro termo do lado direito leva em consideração o efeito descrito como "correção de espalhamento", enquanto que o último termo refere-se à "correção para o alargamento de ressonância".

Desprezando o último termo de (3.54) e inserindo nela a expressão aproximada  $\left\langle \left\langle (n_{i\bar{\sigma}}^{\alpha} - n_{\bar{\sigma}}^{\alpha}) c_{k\sigma}; c_{j\sigma}^{\dagger} \right\rangle \right\rangle_{\omega}$  para a função de Green, podemos decompô-la na forma

$$\left\langle \left\langle (n_{i\bar{\sigma}}^{\alpha} - n_{\bar{\sigma}}^{\alpha}) c_{k\sigma}; c_{j\sigma}^{\dagger} \right\rangle \right\rangle_{\omega} = \sum_{\beta=\pm} \left\langle \left\langle (n_{i\bar{\sigma}}^{\alpha} - n_{\bar{\sigma}}^{\alpha}) n_{k\bar{\sigma}}^{\beta} c_{k\sigma}; c_{j\sigma}^{\dagger} \right\rangle \right\rangle_{\omega}, \quad (3.55)$$

com cada componente satisfazendo a equação de movimento

$$\begin{aligned}
\omega \left\langle \left\langle (n_{i\bar{\sigma}}^{\alpha} - n_{\bar{\sigma}}^{\alpha}) n_{k\bar{\sigma}}^{\beta} c_{k\sigma}; c_{j\sigma}^{\dagger} \right\rangle \right\rangle_{\omega} &= \frac{1}{2\pi} \delta_{jk} \left\langle (n_{i\bar{\sigma}}^{\alpha} - n_{\bar{\sigma}}^{\alpha}) n_{k\bar{\sigma}}^{\beta} \right\rangle \\
&+ \varepsilon_{\beta} \left\langle \left\langle (n_{i\bar{\sigma}}^{\alpha} - n_{\bar{\sigma}}^{\alpha}) n_{k\bar{\sigma}}^{\beta} c_{k\sigma}; c_{j\sigma}^{\dagger} \right\rangle \right\rangle_{\omega} + \sum_l t_{kl} \left\langle \left\langle (n_{i\bar{\sigma}}^{\alpha} - n_{\bar{\sigma}}^{\alpha}) n_{k\bar{\sigma}}^{\beta} c_{l\sigma}; c_{j\sigma}^{\dagger} \right\rangle \right\rangle_{\omega} \\
&+ \text{outros termos.} \quad (3.56)
\end{aligned}$$

Os "outros termos" da equação (3.56) surgem da relação de comutadores  $[n_{i\bar{\sigma}}^{\alpha}]$  e  $[n_{k\bar{\sigma}}^{\beta}]$  e referem-se à "correção para o alargamento de ressonância", onde são desprezados aqui.

A equação (3.57) pode ser simplificada negligenciando a função correlação  $\left\langle (n_{i\bar{\sigma}}^{\alpha} - n_{\bar{\sigma}}^{\alpha}) n_{k\bar{\sigma}}^{\beta} \right\rangle = \left\langle n_{i\bar{\sigma}}^{\alpha} n_{k\bar{\sigma}}^{\beta} \right\rangle - n_{\bar{\sigma}}^{\alpha} n_{\bar{\sigma}}^{\beta}$ , que refere-se a correlação entre ocupações de sítios, e introduzindo no terceiro termo a aproximação

$$\left\langle \left\langle (n_{i\bar{\sigma}}^{\alpha} - n_{\bar{\sigma}}^{\alpha}) n_{k\bar{\sigma}}^{\beta} c_{l\sigma}; c_{j\sigma}^{\dagger} \right\rangle \right\rangle_{\omega} \approx n_{\bar{\sigma}}^{\beta} \left\langle \left\langle (n_{i\bar{\sigma}}^{\alpha} - n_{\bar{\sigma}}^{\alpha}) c_{l\sigma}; c_{j\sigma}^{\dagger} \right\rangle \right\rangle_{\omega}. \quad (3.57)$$

Logo, obtemos

$$\begin{aligned} \omega \left\langle \left\langle (n_{i\bar{\sigma}}^{\alpha} - n_{\bar{\sigma}}^{\alpha}) n_{k\bar{\sigma}}^{\beta} c_{k\sigma}; c_{j\sigma}^{\dagger} \right\rangle \right\rangle_{\omega} &\approx \epsilon_{\beta} \left\langle \left\langle (n_{i\bar{\sigma}}^{\alpha} - n_{\bar{\sigma}}^{\alpha}) n_{k\bar{\sigma}}^{\beta} c_{k\sigma}; c_{j\sigma}^{\dagger} \right\rangle \right\rangle_{\omega} \\ &+ n_{\bar{\sigma}}^{\beta} \sum_l t_{kl} \left\langle \left\langle (n_{i\bar{\sigma}}^{\alpha} - n_{\bar{\sigma}}^{\alpha}) c_{l\sigma}; c_{j\sigma}^{\dagger} \right\rangle \right\rangle_{\omega}. \end{aligned} \quad (3.58)$$

Resolvendo a equação (3.58) para  $\left\langle \left\langle (n_{i\bar{\sigma}}^{\alpha} - n_{\bar{\sigma}}^{\alpha}) n_{k\bar{\sigma}}^{\beta} c_{k\sigma}; c_{j\sigma}^{\dagger} \right\rangle \right\rangle_{\omega}$  em termos de  $\left\langle \left\langle (n_{i\bar{\sigma}}^{\alpha} - n_{\bar{\sigma}}^{\alpha}) c_{l\sigma}; c_{j\sigma}^{\dagger} \right\rangle \right\rangle_{\omega}$  e substituindo a solução na equação (3.55), obtemos para  $i \neq k$

$$\begin{aligned} \left\langle \left\langle (n_{i\bar{\sigma}}^{\alpha} - n_{\bar{\sigma}}^{\alpha}) c_{k\sigma}; c_{j\sigma}^{\dagger} \right\rangle \right\rangle_{\omega} &= \frac{1}{g^{\sigma}(\omega)} t_{ik} \left\langle \left\langle (n_{i\bar{\sigma}}^{\alpha} - n_{\bar{\sigma}}^{\alpha}) c_{i\sigma}; c_{j\sigma}^{\dagger} \right\rangle \right\rangle_{\omega} \\ &+ \frac{1}{g^{\sigma}(\omega)} \sum_{l \neq i} t_{kl} \left\langle \left\langle (n_{i\bar{\sigma}}^{\alpha} - n_{\bar{\sigma}}^{\alpha}) c_{l\sigma}; c_{j\sigma}^{\dagger} \right\rangle \right\rangle_{\omega} \end{aligned} \quad (3.59)$$

em que  $g^{\sigma}(\omega)$  é dado por (3.51).

A equação (3.59) pode ser escrita ainda na forma [34].

$$\left\langle \left\langle (n_{i\bar{\sigma}}^{\alpha} - n_{\bar{\sigma}}^{\alpha}) c_{k\sigma}; c_{j\sigma}^{\dagger} \right\rangle \right\rangle_{\omega} = \sum_l G_{kl,i}^{\sigma}(\omega) t_{li} \left\langle \left\langle (n_{i\bar{\sigma}}^{\alpha} - n_{\bar{\sigma}}^{\alpha}) c_{i\sigma}; c_{j\sigma}^{\dagger} \right\rangle \right\rangle_{\omega}, \quad (3.60)$$

em que

$$G_{kl,i}^{\sigma}(\omega) = 2\pi \left\{ G_{kl}^{\sigma}(\omega) - \frac{G_{ki}^{\sigma}(\omega) G_{il}^{\sigma}(\omega)}{G_{ii}^{\sigma}(\omega)} \right\}, \quad (3.61)$$

corresponde à função de Green de cavidade do problema.

Na expansão do limite atômico obtemos para o sistema de equações na analogia de liga [41]:

$$G_{ij}^{\sigma}(\omega) = g^{\sigma}(\omega)\delta_{ij} + g^{\sigma}(\omega)\sum_k t_{ik}G_{kj}^{\sigma}, \quad (3.62)$$

em que

$$g^{\sigma}(\omega) = \frac{\omega - U + Un_{\bar{\sigma}} - \lambda_{\sigma}}{\omega(\omega - U - \lambda_{\sigma}) + Un_{\bar{\sigma}}\lambda_{\sigma}} \quad (3.63)$$

com

$$\lambda_{\sigma}(\omega) = \sum_{kl} t_{ik}G_{kl}^{(i)\sigma}t_{li} = [g^{\sigma}]^{-1} - [G_{ii}^{\sigma}]^{-1}, \quad (3.64)$$

representa a correção de espalhamento na analogia de liga.

A aproximação de Hubbard I pode ser resgatada como um caso particular, considerando-se  $\lambda_{\sigma} = 0$  na equação 3.63.

### 3.3.4 Transição metal-isolante

A aproximação da analogia de liga proposta por Hubbard explica a transição metal-isolante prevista por Mott. Ao calcular a densidade de estados para o caso de uma banda semipreenchida (cada átomo contendo somente um elétron), assumindo um sistema não-ferromagnético e com uma estrutura de banda não perturbada parabólica, Hubbard encontrou para a razão  $W/U$  o valor crítico de  $(W/U)_c = 2\sqrt{3}$  ( $W$  largura da banda não perturbada), na qual abaixo deste valor tem-se duas sub-bandas, uma completa e a outra vazia, caracterizando sistema como isolante (ou semiconductor). Para valores de  $W/U$  que excedem este valor crítico, na qual está definida uma superfície de Fermi, tem-se apenas uma banda, e o sistema é caracterizado como condutor [36]. Na figura (3.3) é mostrado a densidade de estados para três valores diferentes da razão  $W/U$ .

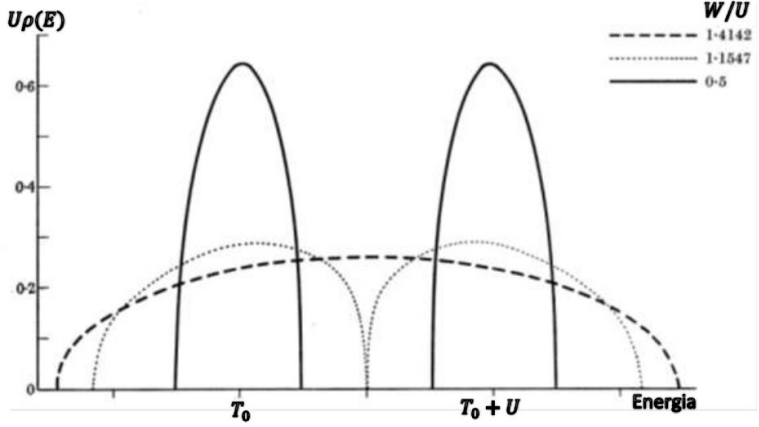


Figura 3.3: Densidade de estados de pseudos-partículas para três valores da razão  $W/U$ .  $W/U = 1.1547$  corresponde ao valor crítico de  $W/U$  [36].

É importante salientar, no entanto, que há uma singular diferença entre a transição metal-isolante encontrada por Hubbard e a prevista por Mott. Em seus cálculos Hubbard mostrou que esta transição ocorre de maneira contínua<sup>8</sup>, enquanto que Mott prevê uma transição abrupta. Hubbard justifica esta disparidade ao fato de sua teoria negligenciar as interações entre elétrons em átomos diferentes.

<sup>8</sup>Na literatura a transição encontrada por Hubbard é denominada de transição Mott-Hubbard.





## Resultados

Utilizando o modelo proposto, apresentaremos neste capítulo os resultados numéricos para o efeito magnetocalórico obtidos na aproximação de campo médio (ACM) e na aproximação da analogia de liga (AAA). Estes resultados podem ser aplicados a materiais intermetálicos contendo elementos de terras raras e metais de transição, como, por exemplo, o cobalto. Para efetuar os cálculos utilizamos uma rede cúbica simples, caracterizada por uma lagura de banda  $W = 12t$ , e consideramos alguns parâmetros fixos, adotando-se  $S = 1/2$ ,  $g_S = 2$ ,  $J_{dd} = 0$  e as constantes  $\hbar = 1$  e  $k_B = 1$ .

### 4.1 Resultados obtidos pela aproximação de campo médio

#### 4.1.1 Magnetização

A baixa temperatura, a magnetização  $\langle S^f \rangle$  dos spins localizados é saturada, portanto, o comportamento da magnetização total  $M$  do sistema é governada pela magnetização  $\langle s^d \rangle$  dos elétrons de condução. A figura 4.1 mostra as isotermas de magnetização em função do campo magnético externo para  $J_{fd} = -6,0t$ ,  $J_{ff} = 0$ ,  $n = 0,5$  e diferentes valores de  $U$ . O sinal negativo da interação de troca  $J_{fd}$  implica em um acoplamento antiparalelo entre as magnetizações  $\langle S^f \rangle$  e  $\langle s^d \rangle$ . As curvas são simétricas em torno de  $h = 3,0t$ , que corresponde ao valor do campo magnético externo que equi-

libra a componente do campo molecular produzida por  $J_{fd}$ . Para campos magnéticos inferiores a  $h = 3,0t$ , a magnetização  $\langle S^d \rangle$  tem sentido contrário à magnetização  $\langle S^f \rangle$ , o que caracteriza a fase ferrimagnética FI. Para campos magnéticos acima desse valor,  $\langle s^d \rangle$  orienta-se paralelamente a  $\langle S^f \rangle$ , o que corresponde à fase ferromagnética FM. A inversão de  $\langle s^d \rangle$  em função do campo externo constitui uma transição metamagnética itinerante. Para algum valor ainda maior de  $h$  (que vai depender do valor de  $U$ ), ocorre a saturação de  $\langle S^f \rangle$ , e o sistema passa para uma fase ferromagnética saturada FMS. Considerando a simetria das curvas, existe um valor mínimo de  $h$  abaixo do qual  $\langle s^d \rangle$  está saturada no sentido contrário a  $\langle S^f \rangle$ , o que corresponde a uma fase ferrimagnética saturada FIS. Para valores pequenos de  $U$ , a transição metamagnética é gradual, tornando-se descontínua quando  $U > 6t$ . Neste caso, as curvas de magnetização apresentam um salto abrupto, que aumenta com o valor de  $U$ .

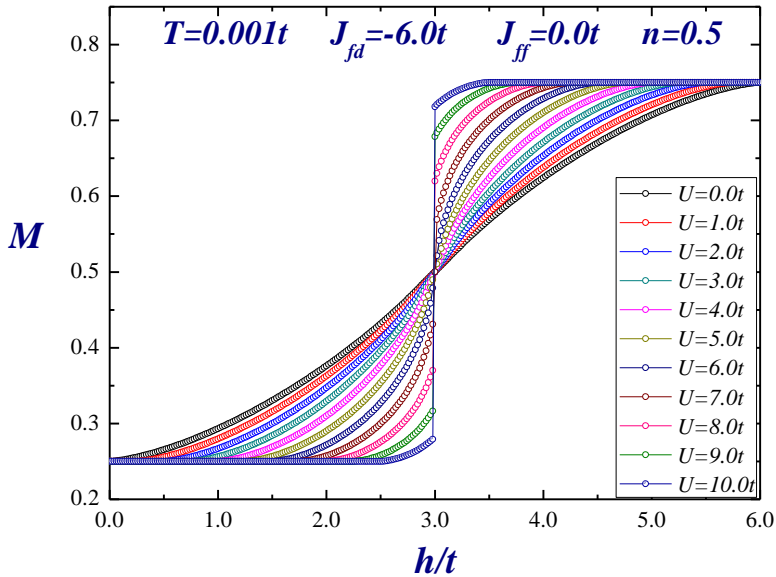


Figura 4.1: Isotermas de magnetização para  $T = 0,001t$ ,  $J_{fd} = -6,0t$ ,  $J_{ff} = 0,0t$ ,  $n = 0,5$  e diferentes valores de  $U$ .

As isotermas de magnetização para diferentes valores da densidade

eletrônica  $n$ , considerando fixos os parâmetros  $T = 0,001t$ ,  $J_{fd} = -6,0t$ ,  $J_{ff} = 0,0t$  e  $U = 4,0t$ , é apresentada na figura (4.2). Novamente, podemos observar que as curvas de magnetização são simétricas em torno de  $h = 3,0t$ . Com o aumento do números de elétrons na banda de condução as fases *FIS* e *FMS* diminuem, aumentando a contribuição dos elétrons de condução para a magnetização. É interessante observar que, para a concentração eletrônica  $n = 1,0$ , a fase *FIS* desaparece completamente para campos magnéticos positivos e é necessário um campo de intensidade maior para que o sistema atinja a fase *FMS*.

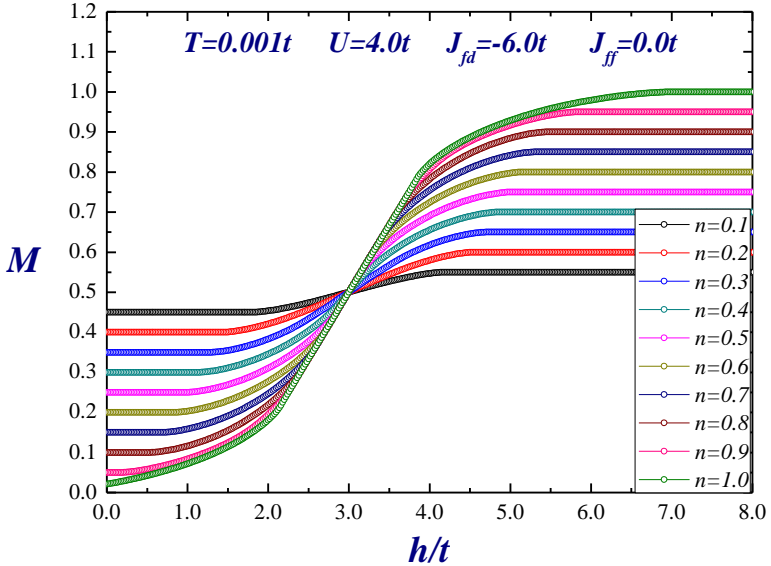


Figura 4.2: Isotermas de magnetização para  $T = 0,001t$ ,  $J_{fd} = -6,0t$ ,  $J_{ff} = 0,0t$ ,  $U = 4,0t$  e diferentes valores de  $n$ .

O efeito da interação entre os momentos localizados e itinerantes sobre as isotermas de magnetização para diferentes valores de  $J_{fd}$  negativos são apresentados na figura (4.3). Consideramos fixos os parâmetros  $T = 0,001t$ ,  $J_{ff} = 0,0t$ ,  $U = 4,0t$ ,  $n = 0,5$ . Aumentando o valor de  $J_{fd}$ , em módulo, observamos o deslocamento monótono das isotermas de magnetização para a direita, revelando a necessidade de campos magnéticos de intensidade maiores para que ocorra a magnetização dos elétrons da banda de condução.

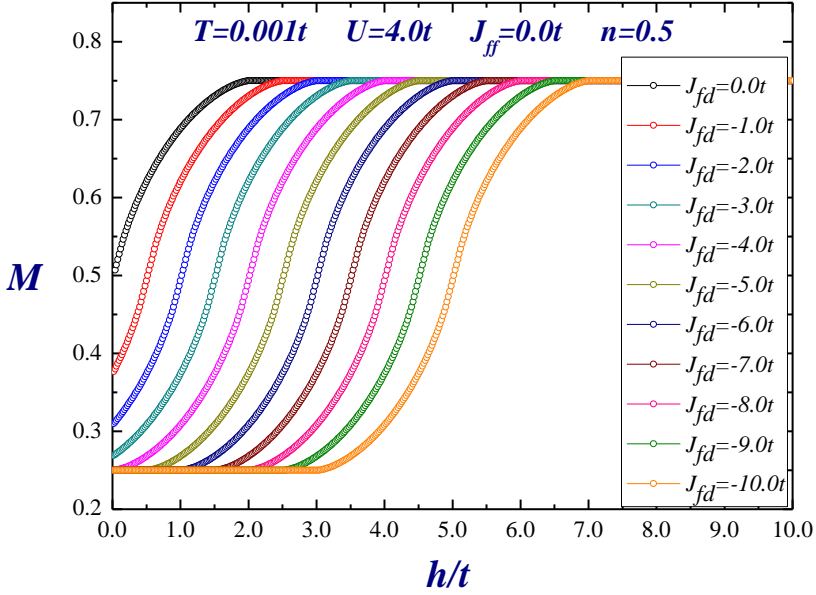


Figura 4.3: Isotermas de magnetização para  $T = 0,001t$ ,  $U = 4,0t$ ,  $J_{ff} = 0,0t$  e  $n = 0,5$  e diferentes valores de  $J_{fd}$ .

A figura (4.4) mostra as curvas de magnetização dos spins localizados (linhas sólidas) e dos spins itinerantes (linhas pontilhadas) em função da temperatura para  $h = 0,0t$ ,  $J_{fd} = -6,0t$ ,  $J_{ff} = 0,0t$ ,  $n = 0,5$  e diferentes valores de  $U$ . Podemos observar que à medida que o valor de  $U$  aumenta as curvas de magnetização são deslocadas para a direita e é necessário uma temperatura mínima para magnetizar os elétrons da banda de condução, que aumenta com o aumento da intensidade da repulsão coulombiana  $U$ . A magnetização líquida está representada na figura (4.5). As temperaturas em que a magnetização cai a zero para  $h = 0,0t$ , representam a temperatura de Néel ferrimagnética. Podemos observar, ainda, que há uma inversão nas curvas de magnetização para valores da repulsão coulombiana maiores que  $U = 6,0t$  e, nesta temperatura, ocorre o cancelamento das duas magnetizações a uma temperatura característica denominada de temperatura de compensação  $T_{Comp}$ .

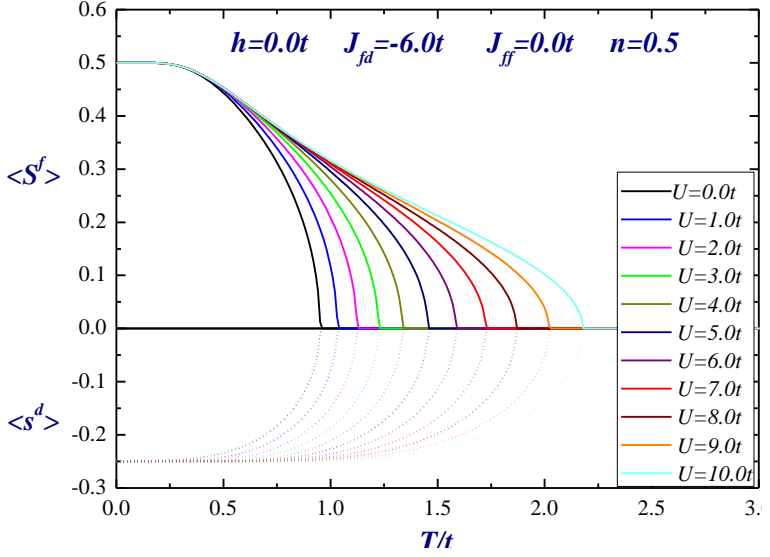


Figura 4.4: Curvas de magnetização para  $h=0.0t$ ,  $J_{fd}=-6.0t$ ,  $J_{ff}=0.0t$ ,  $n=0.5$  e diferentes valores de  $U$ . As linhas sólidas correspondem a magnetização dos spins localizados ( $f$ ) e as linhas pontilhadas a magnetização dos spins itinerantes ( $d$ ).

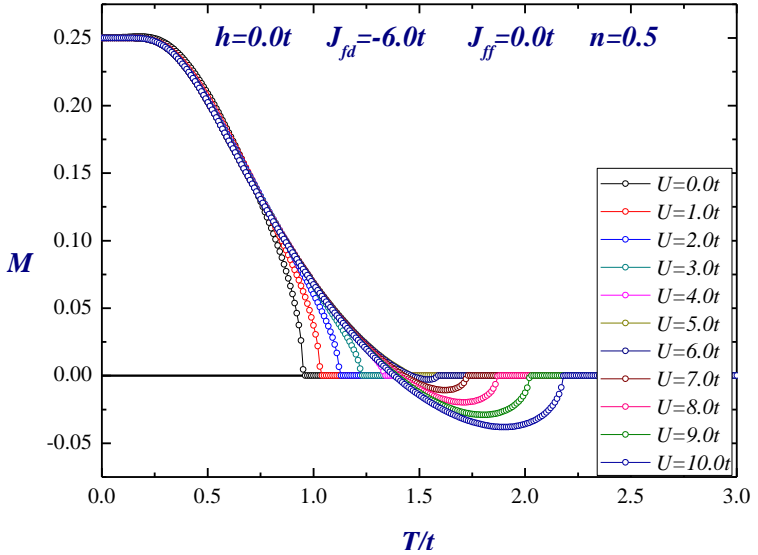


Figura 4.5: Curvas de magnetização total para  $h=0.0t$ ,  $J_{fd}=-6.0t$ ,  $J_{ff}=0.0t$ ,  $n=0.5$  e diferentes valores de  $U$ .

A figura (4.6) mostra a magnetização em função da temperatura para  $h = 0,0t$ ,  $J_{fd} = -6,0t$ ,  $J_{ff} = 0,0t$ ,  $U = 4,0t$  e diferentes valores de  $n$ . As linhas sólidas correspondem a magnetização dos spins localizados e as linhas pontilhadas a magnetização dos elétrons da banda de condução. Com o aumento do número de elétrons na banda de condução a temperatura de Néel ferrimagnética também aumenta e a contribuição dos elétrons de condução para a magnetização também aumenta. À medida que a concentração de elétrons da banda de condução se aproxima de  $n = 1,0$  (o que corresponde a uma banda semipreenchida), as curvas de magnetização dos elétrons de localizados e da banda de condução tornam-se praticamente simétricas. As curvas de magnetização total estão representadas na figura (4.7). Nela podemos observar novamente a inversão das curvas de magnetização e o aparecimento da temperatura de compensação  $T_{Comp}$  para valores da concentração eletrônica  $n \geq 0,5$ .

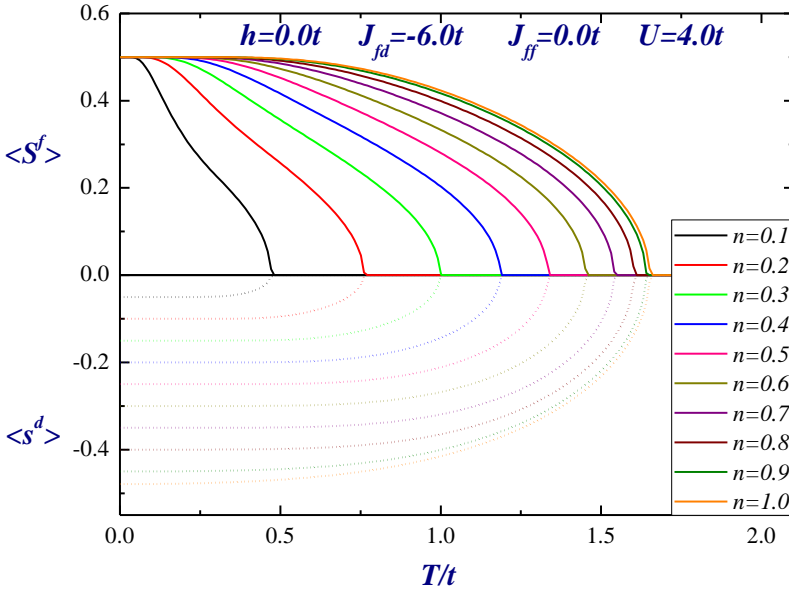


Figura 4.6: Curvas de magnetização para  $h = 0,0t$ ,  $J_{fd} = -6,0t$ ,  $J_{ff} = 0,0t$ ,  $U = 4,0t$  e diferentes valores de  $n$ . As linhas sólidas correspondem a magnetização dos spins localizados ( $f$ ) e as linhas pontilhadas a magnetização dos spins itinerantes ( $d$ ).

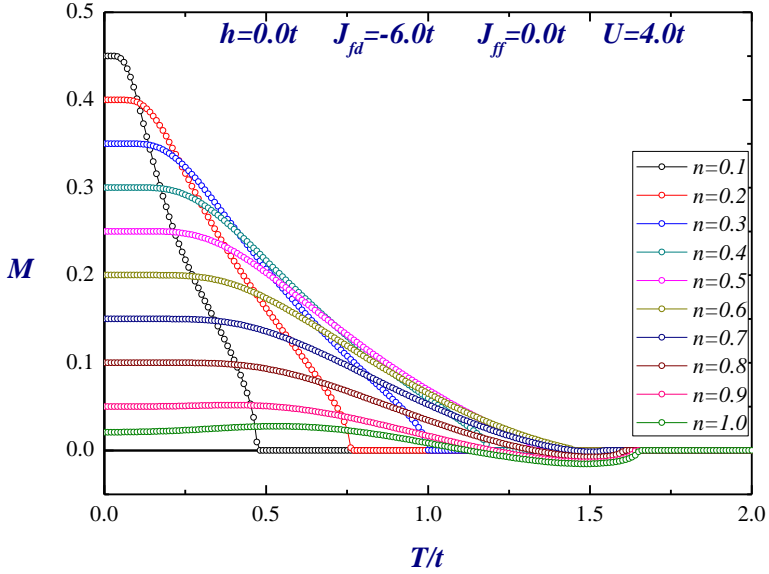


Figura 4.7: Curvas de magnetização total para  $h = 0,0t$ ,  $J_{fd} = -6,0t$ ,  $J_{ff} = 0,0t$ ,  $U = 4,0t$  e diferentes valores de  $n$ .

A figura (4.8) mostra o efeito da interação entre os momentos localizados e itinerantes dos elétrons para diferentes valores de  $J_{fd}$  em função da temperatura na ausência de campo magnético externo. Adotamos fixos os parâmetros  $U = 4,0t$ ,  $J_{ff} = 0,0t$ ,  $n = 0,5$ . Como podemos observar, o aumento em módulo de  $J_{fd}$  desloca monotonicamente as curvas de magnetização, aumentando uniformemente a temperatura de Néel ferrimagnética. Podemos notar ainda que é preciso uma temperatura mínima (que depende do valor em módulo de  $J_{fd}$ ) para que os elétrons da banda de condução comecem a magnetizar-se. Além do mais, para valores muito alto, em módulo, de  $J_{fd}$  é necessário também um temperatura maior para que os elétrons do momento localizado se magnetizem. As curvas de magnetização líquida estão representadas na figura (4.9). Nela podemos observar que à medida que a intensidade da interação entre os momentos localizados e itinerantes dos elétrons  $J_{fd}$  aumenta, as curvas de magnetização total cai suavemente para zero.

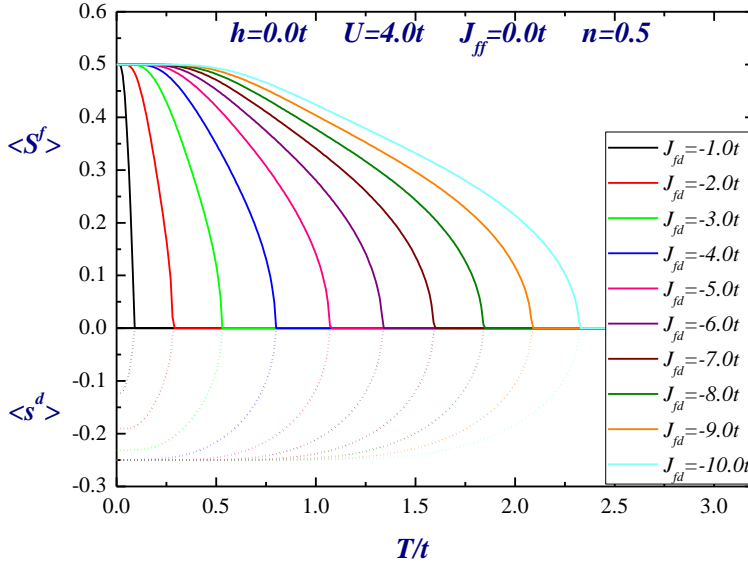


Figura 4.8: Curvas de magnetização para  $h = 0,0t$ ,  $U = 4,0t$ ,  $J_{ff} = 0,0t$ ,  $n = 0,5$  e diferentes valores de  $J_{fd}$ . As linhas sólidas correspondem a magnetição dos spins localizados ( $f$ ) e as linhas pontilhadas a magnetição dos spins itinerantes ( $d$ ).

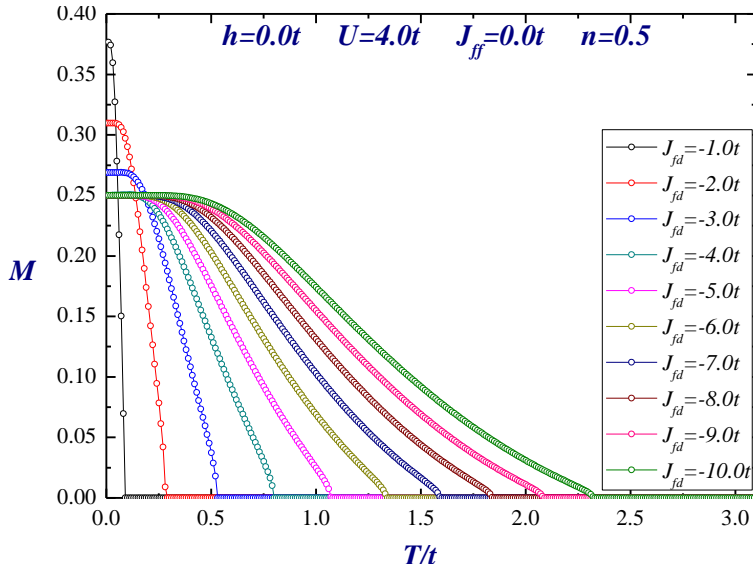


Figura 4.9: Curvas de magnetização total para  $h = 0,0t$ ,  $U = 4,0t$ ,  $J_{ff} = 0,0t$ ,  $n = 0,5$  e diferentes valores de  $J_{fd}$ .



O efeito da interação dos momentos localizados em função da temperatura está representado na figura (4.10). Consideramos fixo os parâmetros  $h = 0,0t$ ,  $J_{fd} = -6,0t$ ,  $U = 4,0t$ ,  $n = 0,5$ . As linhas sólidas correspondem a magnetização dos spins localizados  $f$  e as linhas pontilhadas a magnetização dos spins itinerantes  $d$ . Como podemos observar, é necessário uma temperatura mínima para os elétrons da banda de condução se magnetizarem. Isto mostra que o aumento da interação entre os momentos localizados  $J_{ff}$  dificulta a magnetização dos elétrons da banda de condução. A magnetização total é ilustrada na figura (4.11). Em função da temperatura, a intensidade da magnetização é favorecida em virtude do aumento do valor de  $J_{ff}$ , caracterizado por aumento suave nas curvas da magnetização. Ainda podemos observar que, com o aumento do valor de  $J_{ff}$ , a temperatura de Néel ferrimagnética é deslocada uniformemente para a direita.

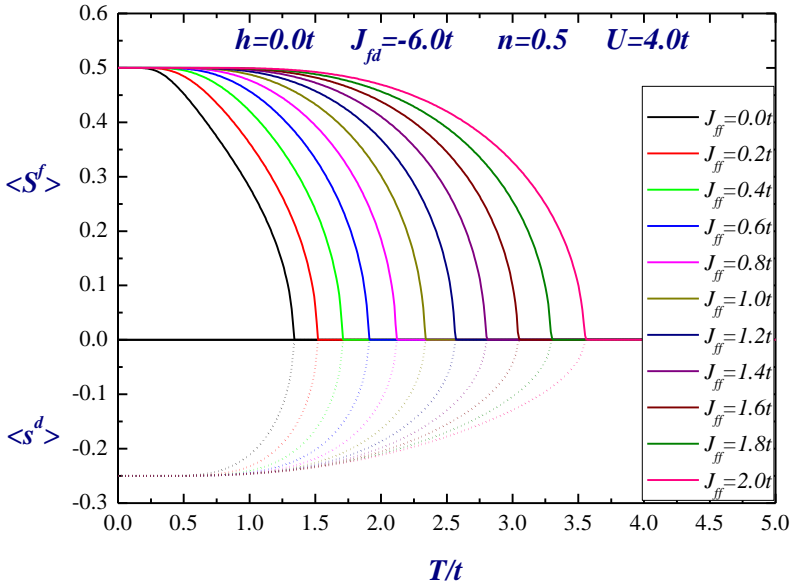


Figura 4.10: Curvas de magnetização para  $h = 0,0t$ ,  $J_{fd} = -6,0t$ ,  $U = 4,0t$ ,  $n = 0,5$  e diferentes valores de  $J_{ff}$ . As linhas sólidas correspondem a magnetização dos spins localizados ( $f$ ) e as linhas pontilhadas a magnetização dos spins itinerantes ( $d$ ).

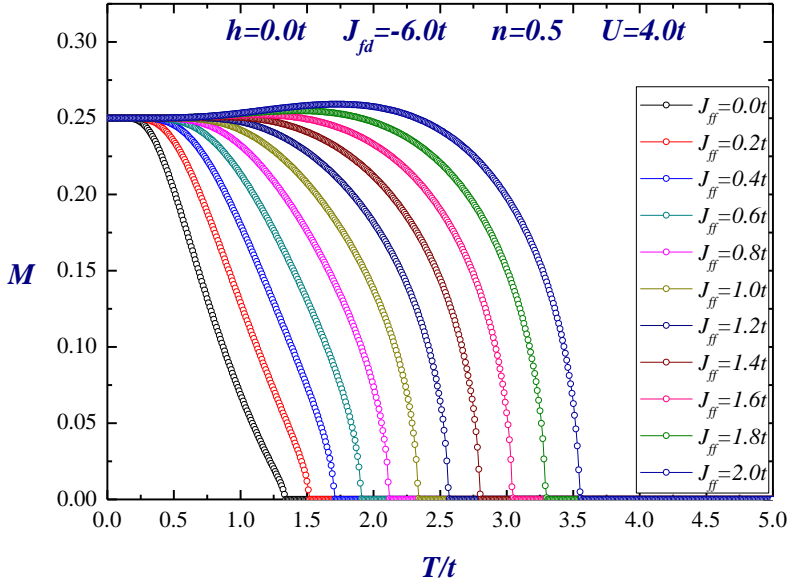


Figura 4.11: Curvas de magnetização total para  $h = 0,0t$ ,  $J_{fd} = -6,0t$ ,  $U = 4,0t$ ,  $n = 0,5$  e diferentes valores de  $J_{ff}$ .

### 4.1.2 Diagramas de fases magnéticas

Para analisar as transições de fases magnéticas, construímos o diagrama de fase  $J_{fd}$  em função da temperatura de Néel ferrimagnética  $T_N$  apresentada na figura (4.12), uma vez que esta temperatura depende da interação entre os momentos localizados e os elétrons de banda de condução. Consideramos fixos os parâmetros  $U = 4,0t$ ,  $n = 0,5$ ,  $J_{ff} = 0,0t$  e  $h = 0,0t$ . A partir do diagrama, podemos observar que a fase  $FI$  é favorecida à medida que a intensidade da interação de troca entre os momentos localizados e itinerantes,  $J_{fd}$ , aumentada. A temperatura de Néel ferrimagnética é deslocada para a direita para valores maiores de  $J_{fd}$ , aumentando a região da fase ferrimagnética  $FI$ . Para valores menores de  $J_{fd} < -1$  o aumento da temperatura de Néel torna-se praticamente linear.

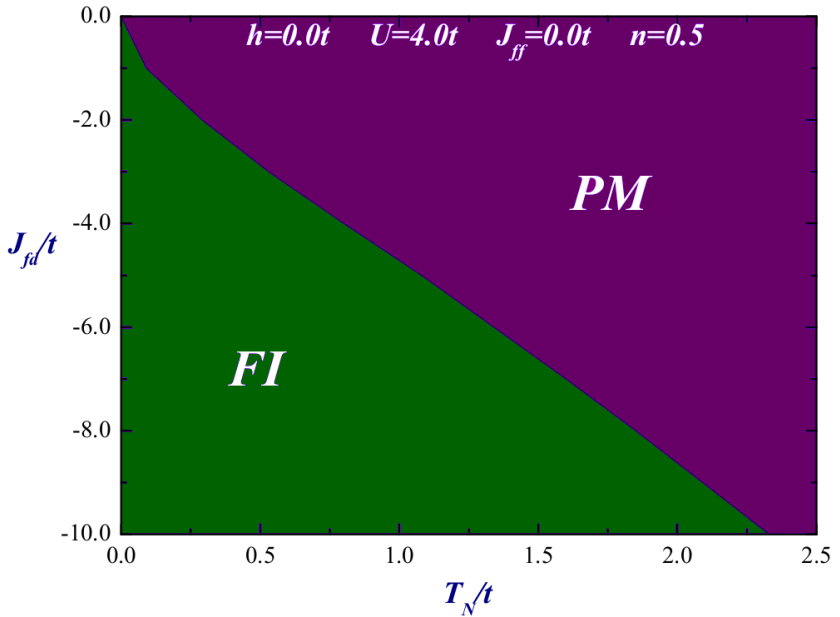


Figura 4.12: Diagrama de transição de fase *FI* para *PM* de  $J_{fd}$  em função da temperatura  $T_N$  para  $U = 4,0t$ ,  $n = 0,5$ ,  $J_{ff} = 0,0t$  e  $h = 0,0t$ .

Na figura (4.13) está representado o diagrama de fases magnéticas em função do campo magnético  $h$  e da interação entre os momentos localizados e itinerantes dos elétrons  $J_{fd}$ , adotando-se como parâmetros fixos, os valores  $T = 0,001t$ ,  $U = 4,0t$ ,  $J_{ff} = 0,0t$  e  $n = 0,5$ . Podemos observar, a partir do diagrama de fases, que para valores pequenos de  $|J_{fd}|$  a fase ferromagnética *FM* é favorecida e a fase ferrimagnética *FI* é suprimida à medida que a intensidade do campo magnético  $h$  aumenta. Para campos magnéticos de intensidade muito grande, a fase ferromagnética saturada *FMS* é antecipada. Para valores de  $J_{fd} > -3,0t$  aparece a fase ferrimagnética saturada *FIS*, que aumenta com a intensidade de  $J_{fd}$ , evidenciando a necessidade de um campo magnético mínimo para que o sistema se ordene ferrimagneticamente. A fase ferromagnética saturada *FMS*, no entanto, é retardada com o aumento na intensidade de  $J_{fd}$ , sendo necessário campos magnéticos intensos para que ela seja atingida.

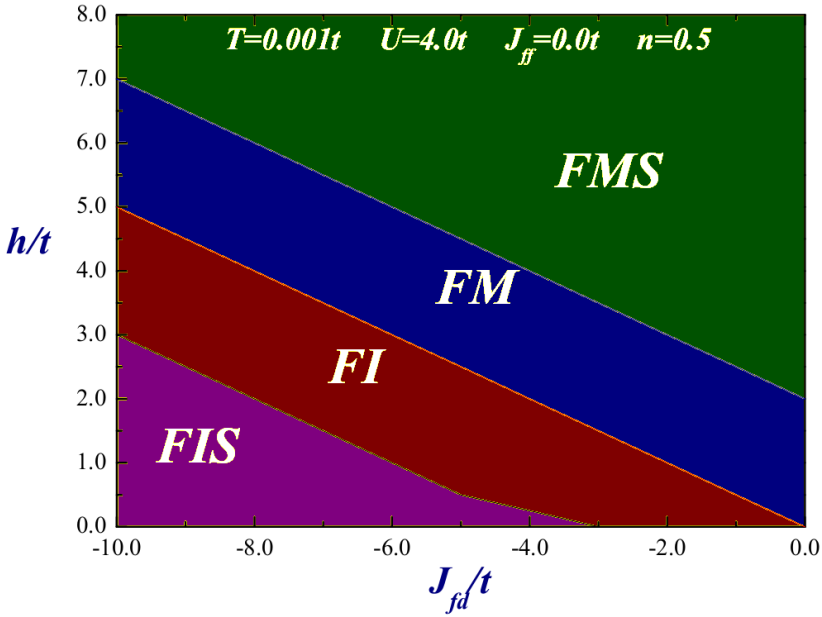


Figura 4.13: Diagrama de transição de fases magnéticas de  $h$  versus  $J_{fd}$  para  $T = 0,001t$ ,  $U = 4,0t$ ,  $J_{ff} = 0,0t$  e  $n = 0,5$ .

### 4.1.3 Variação isotérmica da entropia

Para analisar o efeito magnetocalórico no modelo proposto, apresentamos na figura (4.14) a variação isotérmica da entropia para diferentes valores da repulsão coulombiana  $U$ , em correspondência a figura (4.5). Consideramos aqui uma variação do campo magnético igual a  $\Delta h = 0,01t$  e fixamos os parâmetros  $J_{fd} = -6,0t$ ,  $J_{ff} = 0t$  e  $n = 0,5$ . O efeito peculiar mostrado na figura (4.5), devido ao aumento da intensidade da repulsão coulombiana  $U$ , reflete diretamente no comportamento do efeito magnetocalórico. Em baixas temperaturas  $\Delta S$  apresenta um efeito magnetocalórico positivo. Para valores de  $U > 5$ , no entanto, o efeito magnetocalórico é invertido. Ainda é possível notar que com o aumento da repulsão coulombiana há um deslocamento da

temperatura de Néel ferrimagnética para a região de altas temperaturas.

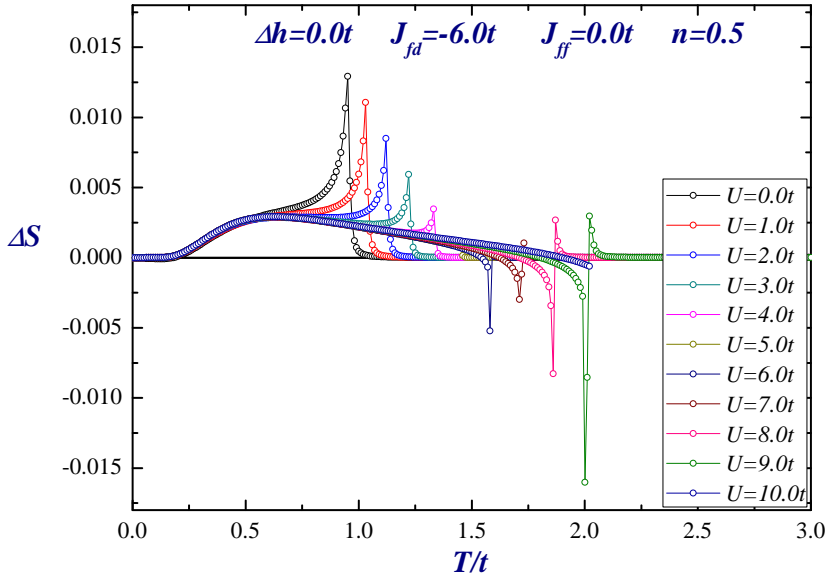


Figura 4.14: Variação isotérmica da entropia para diferentes valores de  $U$ , com  $\Delta h = 0,01t$ ,  $J_{fd} = -6,0t$ ,  $J_{ff} = 0t$  e  $n = 0,5$ .

A variação isotérmica da entropia para diferentes variações do campo magnético  $h$  está representada na figura (4.15). Consideramos fixos os parâmetros  $U = 4,0t$ ,  $J_{fd} = -6,0t$ ,  $J_{ff} = 0t$  e  $n = 0,5$ . Os valores negativos de  $\Delta S$  ocorrem abaixo da temperatura de compensação  $T_{comp}$ . Acima de  $T_{comp}$ , as curvas de  $\Delta S$  apresentam valores positivos aumentando com a temperatura, até o valor de temperatura em que a variação isotérmica de entropia é máxima. Para valores maiores que esta temperatura as curvas de  $\Delta S$  decrescem suavemente, até a temperatura de Néel ferrimagnética  $T_N$ , onde ocorre o aparecimento dos “picos”. Como podemos observar, a temperatura de Néel ferrimagnética é suavemente afetada pela variação do campo magnético  $h$ . Os valores mínimos das curvas de  $\Delta S$  dependem da intensidade do campo magnético, como observado na figura (4.15). Podemos notar ainda que, para campos magnéticos altos, ocorre a inversão do efeito magnetocalórico.

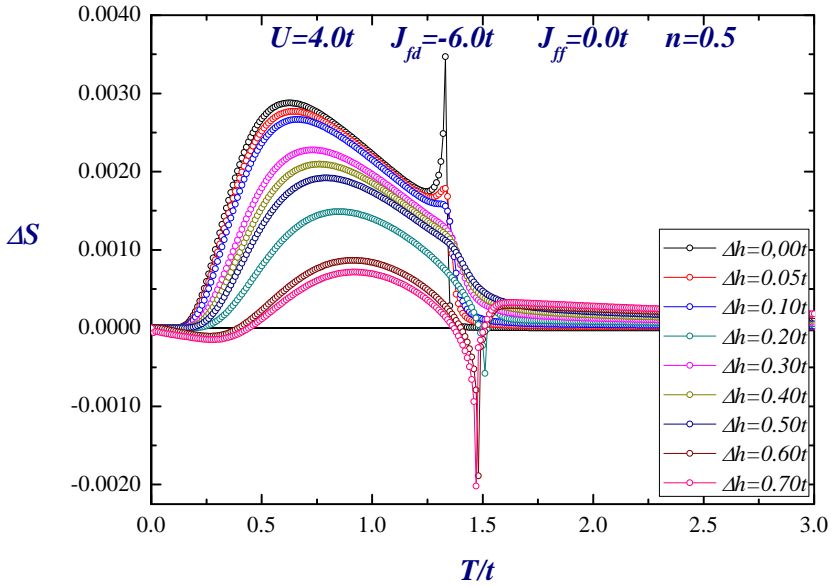


Figura 4.15: Variação isotérmica da entropia para diferentes variações de  $h$ , com  $U = 4,0t$ ,  $J_{fd} = -6,0t$ ,  $J_{ff} = 0t$  e  $n = 0,5$ .

## 4.2 Resultados obtidos pela aproximação da analogia de liga

### 4.2.1 Magnetização

As isotermas de magnetização obtidas na aproximação da analogia de liga apresentam diferenças importantes em relação aos resultados de campo médio, particularmente, no caso particular de banda semipreenchida  $n = 1,0$ , onde a diferença mais evidente é a presença de platôs para valores grandes para a repulsão coulombiana  $U$ .

A figura (4.16) mostra as isotermas de magnetização para alguns valores de  $n$ , considerando fixos os parâmetros  $T = 0,001t$ ,  $U = 6,0t$ ,  $J_{fd} =$

$-6,0t$ ,  $J_{ff} = 0$ . Podemos observar que para valores de  $n > 1,0$  a transição da fase ferrimagnética  $FI$  para a fase ferromagnética  $FM$  ocorre de maneira gradual, enquanto que para  $n = 1,0$ , a transição das fases  $FI$  para  $FM$  é marcada pela presença de um platô. Essa região indica que o sistema prefere ficar em uma fase isolante não magnética antes de passar para a fase  $FM$ .

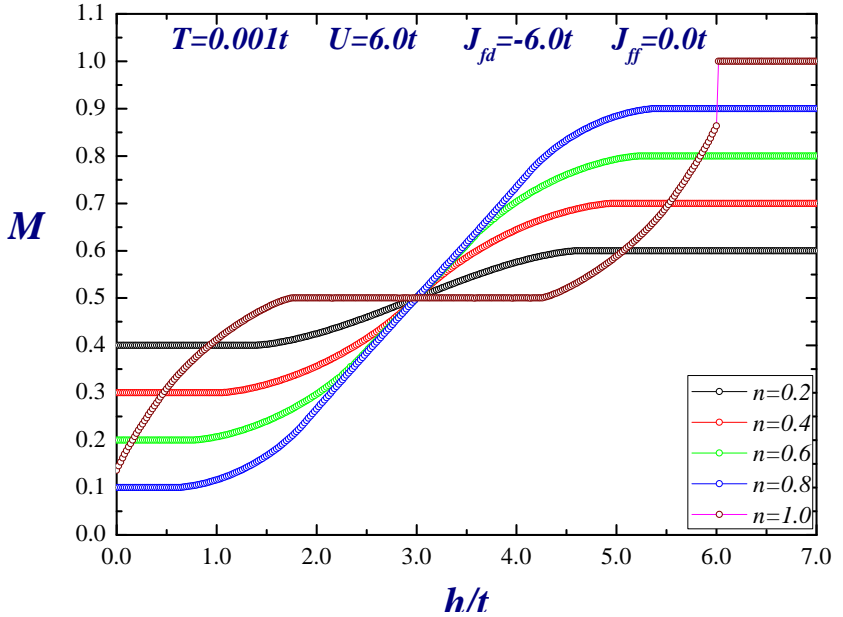


Figura 4.16: Isothermas de magnetização para  $T = 0,001t$ ,  $U = 6,0t$ ,  $J_{fd} = -6,0t$ ,  $J_{ff} = 0$  e alguns valores de  $n = 1,0$ .

No caso  $n = 0,5$ , as diferenças em relação aos resultados de campo médio são mais discretas, conforme mostrados nas figuras (4.17) (4.18) e (4.19), que são análogas às magnetizações mostradas nas figuras (4.1), (4.4) e (4.5). Elas podem ser compreendidas a partir da observação de que a aproximação de campo médio tende a favorecer as fases magnéticas no modelo de Hubbard, como é bem conhecido, enquanto que a analogia de liga tende a restringi-las, conforme ilustram os resultados.

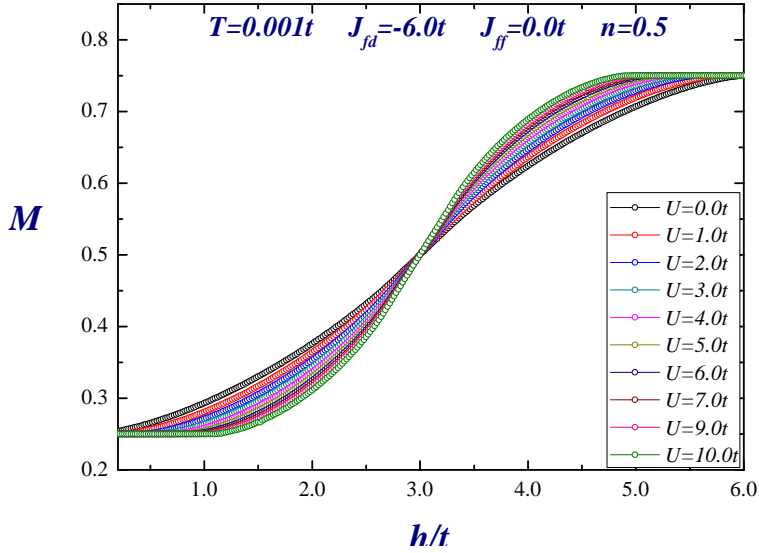


Figura 4.17: Isotermas de magnetização para  $T = 0,001t$ ,  $J_{fd} = -6,0t$ ,  $J_{ff} = 0,0t$ ,  $n = 0,5$  e diferentes valores de  $U$ .

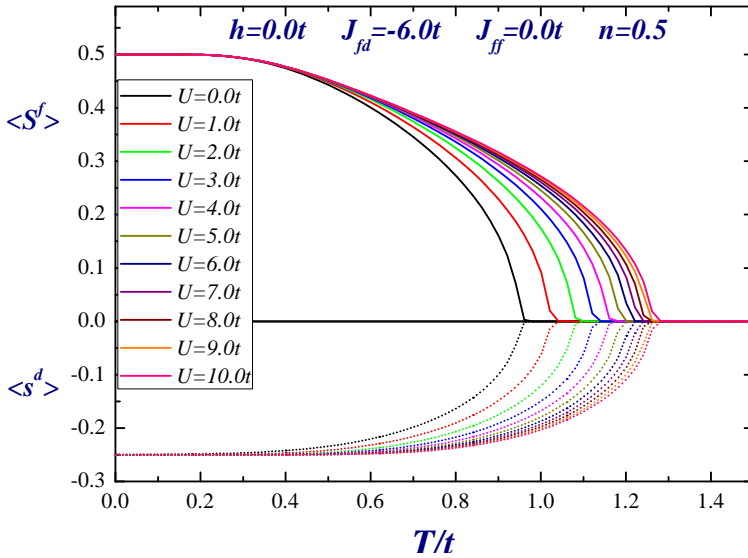


Figura 4.18: Curvas de magnetização total para  $h = 0,0t$ ,  $J_{fd} = -6,0t$ ,  $U = 4,0t$ ,  $n = 0,5$  e diferentes valores de  $J_{ff}$ .



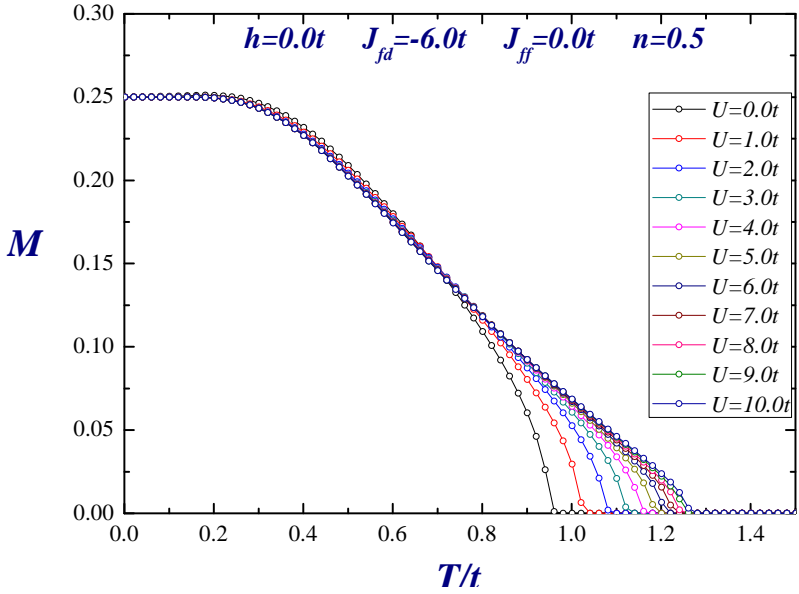


Figura 4.19: Curvas de magnetização total para  $h = 0,0t$ ,  $J_{fd} = -6,0t$ ,  $U = 4,0t$ ,  $n = 0,5$  e diferentes valores de  $J_{ff}$ .

Como mencionado anteriormente, a diferença mais evidente entre a aproximação da analogia de liga e do campo médio, ocorre para a concentração eletrônica  $n = 1,0$ , onde há a presença de platôs para valores de  $U \geq 2$ , conforme ilustrado na figura (4.20). Estes platôs são simétricos em torno de  $h = h^* = 3,0t$ , que corresponde ao valor de  $h$  que compensa o campo molecular oposto produzido por  $J_{fd}$  sobre os elétrons de condução. Eles indicam que os sítios do metal de transição não apresentam magnetização, ou seja, que existe um valor mínimo de  $h$  (acima do valor de equilíbrio  $h^*$ ) para iniciar a magnetização estes sítios. Por simetria, também deve existir um valor mínimo do campo molecular associado a  $J_{fd}$  para magnetizar o metal de transição no sentido oposto. Podemos perceber que, em ambos os casos, a repulsão coulombiana  $U$  contribui para dificultar o aparecimento do magnetismo itinerante, seja com relação à fase ferrimagnética FI, em torno de  $h = 0$ , seja na fase ferromagnética FM, para  $h > h^*$ . Portanto, o modelo implicaria numa espécie de “critério de Stoner invertido”. Por outro lado, um valor maior de  $U$  tende a acentuar a transição metamagnética itinerante asso-

ciada ao aumento da magnetização  $M$  pela aplicação de  $h$ , além de antecipar o surgimento da fase saturada. Este comportamento anormal é consequência da transição metal-isolante presente no modelo de Hubbard quando  $n = 1,0$ : o sistema prefere se organizar em uma fase isolante não magnética antes de passar para a fase FM. Esta situação não ocorre na aproximação de campo médio, onde a transição metal isolante está sempre associada a uma magnetização saturada, através de um deslocamento de bandas rígidas. A evolução correspondente das densidades de estados deve ser investigada em trabalhos futuros.

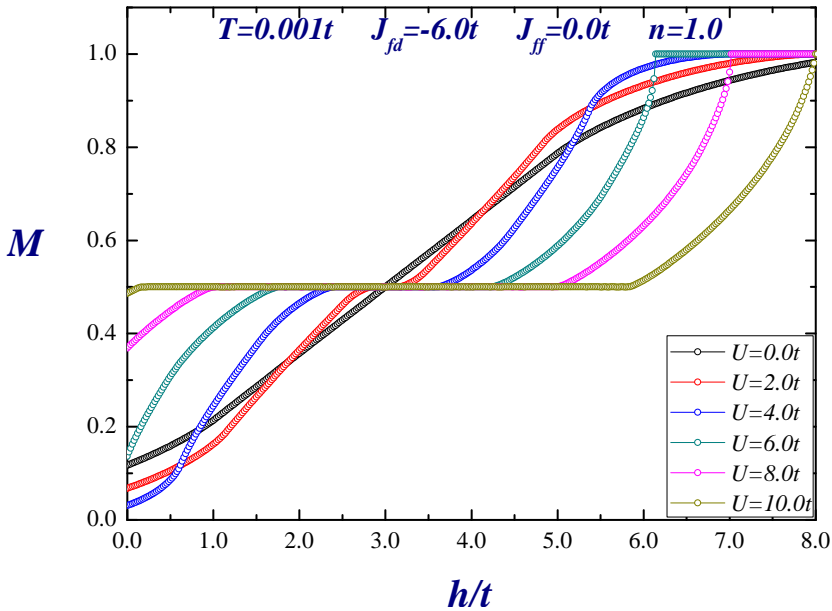


Figura 4.20: Isotermas de magnetização líquida para  $T = 0,001t$ ,  $J_{fd} = -6,0t$ ,  $J_{ff} = 0,0t$ ,  $n = 1,0$  e alguns valores de  $U$ .

A figura (4.21) ilustra as isotermas de magnetização líquida para diferentes valores de  $J_{fd}$  negativos com  $T = 0,001t$ ,  $U = 4,0t$ ,  $J_{ff} = 0,0t$  e  $n = 1,0$ . A intensidade de  $J_{fd}$  provoca um deslocamento monotôno das isotermas de magnetização para direita. Outro fato que podemos observar, é que para valores de  $J_{fd} > -2,0t$  é necessário um campo magnético mínimo

para magnetizar os elétrons da banda de condução. Isto volta a acontecer novamente na transição da fase *FI* para a *FM*, onde tem a ocorrência novamente dos platôs. Para valores de  $J_{fd} > -6,0t$  aparece a fase ferrimagnética saturada *FIS*, não encontrada na aproximação de campo médio.

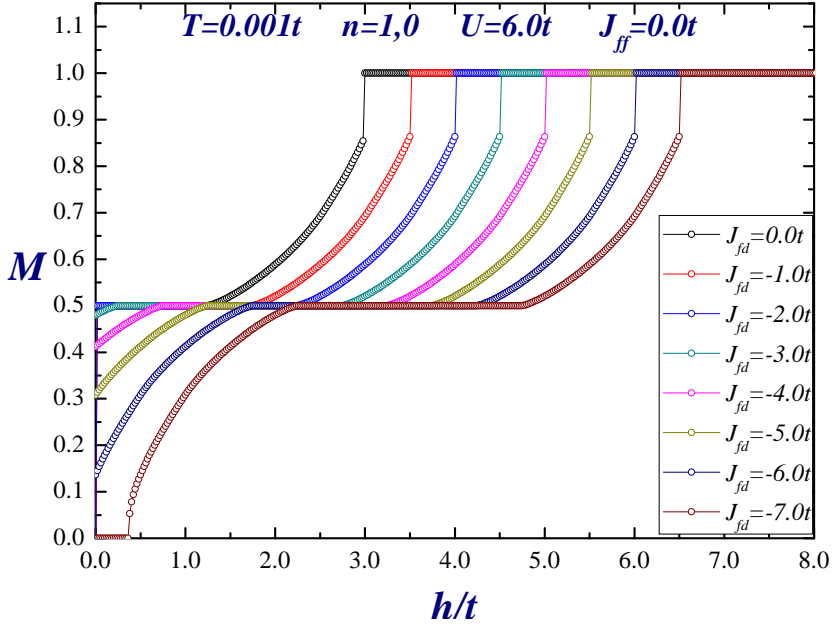


Figura 4.21: Isotermas de magnetização líquida para  $T = 0,001t$ ,  $U = 4,0t$ ,  $J_{ff} = 0,0t$  e  $n = 1,0$  e alguns valores de  $J_{fd}$ .

## 4.2.2 Diagramas de fases magnéticas

Para compreender as transições de fases magnéticas no estado fundamental em função de campo magnético e da repulsão coulombiana, construímos o diagrama,  $h - U$ , figura (4.22), considerando fixos os parâmetros  $J_{fd} = -6,0t$ ,  $J_{ff} = 0$  e  $n = 1,0$ , para baixas temperaturas. A fase ferrimagnética *FI* aparece para valores do campo magnético menores que  $h = 3,0t$  e

diminui à medida que o valor da repulsão coulombiana  $U$  aumenta. Acima desse valor as fases  $FM$  e  $FMS$  são favorecidas com o aumento de  $U$ . A região não magnética  $NM$  representa os platôs, que por sua vez, está associado a não magnetização dos elétrons da banda de condução.

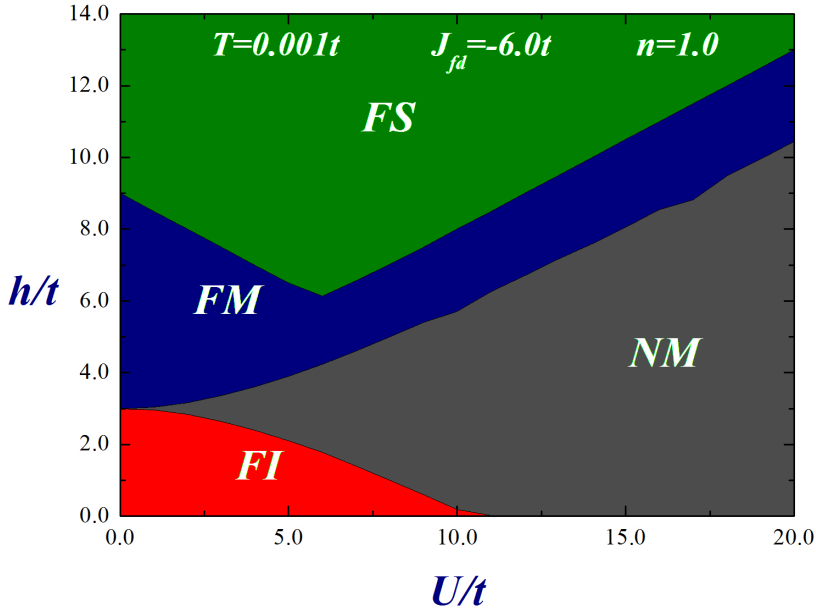


Figura 4.22: Diagramas de fases em função do campo magnético  $h$  e da repulsão coulombiana  $U$  para  $J_{fd} = -6,0t$ ,  $J_{ff} = 0$  e  $n = 1,0$ .

A figura (4.23) mostra o diagrama de fases do campo magnético em função da interação entre os momentos localizados e os elétrons da banda de condução,  $h - J_{fd}$ . Adotando os valores fixos para  $J_{fd}$  para  $U = 6,0t$ ,  $J_{ff} = 0$  e  $n = 1,0$ , a baixa temperatura, podemos notar que para valores de  $J_{fd} < -2,0t$  a fase ferrimagnética  $FI$  é favorecida, enquanto que, para a fase ferromagnética saturada  $FMS$  ser atingida é necessário campos magnéticos de intensidades maiores. Por meio do diagrama podemos observar também que independente do valor de  $J_{fd}$  sempre ocorrerá uma região em que os elétrons da banda de condução não se magnetizam, evidenciado pela presença dos platôs.

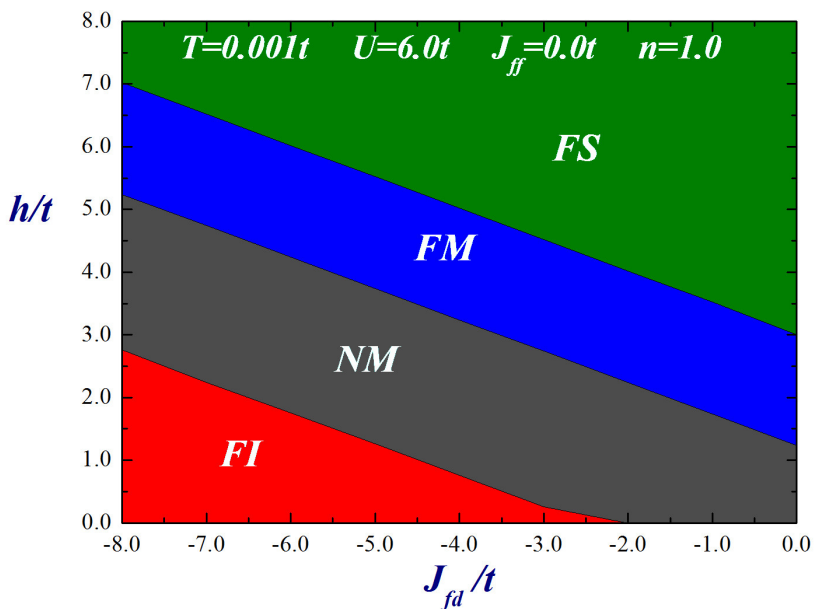


Figura 4.23: Diagramas de fases em função do campo magnético  $h$  e da interação de troca  $J_{fd}$  para  $U = 6,0t$ ,  $J_{ff} = 0$  e  $n = 1,0$ .



# Capítulo 5

## Conclusão

Neste trabalho, fizemos um estudo teórico de um sistema composto contendo momentos magnéticos localizados conectados com uma banda eletrônica de condução, com possíveis aplicações em uma série de materiais magnéticos intermetálicos.

Os momentos magnéticos foram descritos através de operadores de spin  $\mathbf{S}_i$ , e os elétrons da banda de condução através do modelo de Hubbard, em termos de operadores fermiônicos de criação  $c_{i\sigma}^\dagger$  e destruição  $c_{i\sigma}$ .

O modelo completo adotado considera como parâmetros relevantes as interações de troca locais  $J_{fd}$  entre os spins localizados  $\mathbf{S}_i$  e os spins dos elétrons de condução  $\mathbf{s}_i$ , podendo incluir também as interações de troca  $J_{ff}$  entre os spins localizados  $\mathbf{S}_i$  e  $\mathbf{S}_j$  de sítios vizinhos. A correlação eletrônica dentro da banda de condução é totalmente descrita pelo modelo de Hubbard.

As interações de spin foram computadas dentro da aproximação do campo molecular. A contribuição proveniente do termo  $J_{fd}$  implica numa interação mútua entre os dois subsistemas ( $f$  e  $d$ ). Para o modelo de Hubbard, consideramos duas aproximações alternativas: a aproximação de campo médio (ACM) e a aproximação do potencial coerente (CPA).

No nosso estudo sistemático, obtivemos como resultados as curvas de magnetização em função da temperatura  $T$  e do campo externo  $h$ . A partir destas curvas, determinamos os diagramas de fases, e as propriedades magnetocalóricas através da variação isotérmica da entropia.

Na aproximação de campo médio observamos que para diferentes

valores de  $U$ , as isotermas de magnetização apresentam uma simetria em torno do campo magnético  $h = 3,0t$  corresponde ao valor do campo externo necessário para contrabalancear o campo interno (oposto) devido à interação de troca  $J_{fd}$ . Além do mais, observamos também uma descontinuidade nas isotermas de magnetização para valores de  $U$  grande. Na aproximação da analogia de liga, no entanto, essa descontinuidade é suprimida para qualquer valor de  $U$ .

Diferentemente da aproximação da analogia de liga, na aproximação de campo médio ocorre a inversão das curvas de magnetização para valores grandes de  $U$ , onde a magnetização é nula ( $m = 0$ ), a uma temperatura denominada de temperatura de compensação  $T_{comp}$ .

O aumento da concentração eletrônica  $9n$ ) na aproximação do campo médio, diminui as fases ferrimagnética saturada *FIS* e ferromagnética saturada *FMS*, desaparecendo completamente para o valor da concentração eletrônica  $n = 1,0$ . Entretanto, na aproximação da analogia de liga (AAA), para este valor ocorre o aparecimento de platôs, que corresponde a regiões onde os elétrons da banda de condução  $d$  preferem não magnetizar-se, caracterizando uma fase isolante não magnética. Para a banda de condução  $d$  magnetizar-se novamente, é necessário um valor de campo magnético mínimo  $h$ . A largura do platô está associada com o valor da repulsão coulombiana  $U$  e cresce à medida que a intensidade de  $U$  aumenta e, conseqüentemente, é necessário um valor maior do campo  $h$  para magnetizar o sistema. Isto está associado à transição metal-isolante, que ocorre no modelo de Hubbard para banda semipreenchida. Este é um caso singular do magnetismo "itinerante", onde se percebe uma dificuldade do sistema em passar de um estado não magnético isolante a um estado magnético também isolante, envolvendo transferências de peso espectral importantes entre as bandas *up* e *down*. Esta situação não ocorre na aproximação de campo médio, onde a transição metal isolante está sempre associada a uma magnetização saturada, através de um deslocamento de bandas rígidas.

O efeito de  $J_{fd}$  é relativamente simples tanto na aproximação do campo médio quanto na aproximação da analogia de liga, onde ocorre um deslocamento das curvas para a direita à medida que  $J_{fd}$  aumenta.



Contrariamente ao que se obtém em campo médio, não existe magnetização espontânea na ausência de  $h$  e de  $J_{fd}$ . Se, por outro lado, incluírmos uma interação de troca direta  $J_{ff}$ , aparecerá uma magnetização  $f$ , pelo campo molecular usual. Entretanto, nada garante que os elétrons da banda  $d$  estarão polarizados: ambas as situações podem ser observadas nos compostos de cobalto.

O efeito magnetocalórico é afetado pelo aumento da repulsão coulombiana  $U$ . Para valores de  $U \geq 5t$  ocorre a inversão do efeito magnetocalórico. A temperatura ferrimagnética de Néel,  $T_N$  aumenta à medida que  $U$  também aumenta. No gráfico da variação isotérmica da entropia, as curvas  $\Delta$  é afetada pela intensidade do campo magnético  $h$ . Para valores menores da temperatura de compensação,  $T_{comp}$ , as curvas  $\Delta$  são negativas e apresentam valores positivos acima dessa temperatura. Além do mais, o campo magnético produz um pequeno deslocamento na temperatura de Néel ferrimagnética  $T_N$ .

Por meio dos diagramas de fases, podemos observar que a aproximação da analogia de liga tende a restringir as fases magnéticas que, na aproximação do campo médio, tende a favorecer-las.

Uma série de detalhes importantes permanecem para ser investigados em estudos posteriores, por exemplo, a evolução das densidades de estados em função dos parâmetros do modelo, o efeito magnetocalórico na aproximação da analogia de liga, entre outros.



## Referências Bibliográficas

- [1] PERUZZO, J. *Física Quântica: conceitos e aplicações*. 1 ed, IFC, Santa Catarina, Concórdia, 2014.
- [2] OLIVEIRA, I.S. DE JESUS, V.L.B. *Introdução à Física do estado sólido*. 1ª ed, Livraria da Física, São Paulo, 2005.
- [3] BLUNDELL, S. *Magnetism in condensed matter*. 1 ed, Oxford university press, New York, 2001.
- [4] BUSCHOW, K.H.J. BOER, F.R. *Physics of Magnetism and Magnetic Material*. 1 ed, v.7, Springer Science Business Media, 2007.
- [5] LAURENT, P. L. *Magnetism and Superconductivity*. Springer Science Business Media, 2013.
- [6] COEY, J. M. D. *Magnetism and Magnetic Materials*. Cambridge University Press, 2010.
- [7] HAYT, W. H. Jr. BUCK, J. A. *Eletromagnetism*. 8 ed, Bookman Editora, 2013.
- [8] NÉEL, L. Magnetism and Local Molecular Field. *Science*, v.174, n.4013, p.985-992, 1971.
- [9] COOK, D. M. *The Theory of the Electromagnetic Field*. 1 ed, Courier Corporation, 1975.

- [10] REIS, M. A reinvenção da geladeira. *Scientific American Brasil*, n.34, p.44-45, 2005.
- [11] WARBURG, E. Magnetische Untersuchungen. *Annalen der Physik*, v.249, p.141-164, 1881.
- [12] ROSENSWEIG, R. E. *Ferrohydrodynamics*. Mineola: Courier Dover Publications, 1997.
- [13] KITANOVSKI, A. EGOLF, P. W. Thermodynamics of magnetic refrigeration. *International Journal of Refrigeration*, V.29, p.03-21, 2006.
- [14] LAVEGIN, P. Magnétisme et theorie des électrons. *Annales de Chimie et de Physique*, v.8, p.70-127, 1905.
- [15] DEBYE, P. Einige bemerkungen zur magnetisierung bei tiefer temperatur. *Annalen der Physik*, Leipzig. v.386, n.25, p.1154-1160, 1926.
- [16] GIAUQUE, W. F. A Thermodynamic treatment of certain magnetic effects. A proposed method of producing temperatures considerably below 1 absolute. *Journal of American Chemical Society*, v.49, p.1864-1870, 1927.
- [17] GIAUQUE, W. F. MACDOUGALL, D. P. Attainment of temperatures below 1 absolute by demagnetization of  $Gd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ . *Physics. Review*, v.43, p.768, 1933.
- [18] BROWN, G. V. Magnetic stirling cycles - a new application for magnetic materials. *IEEE trans. Mag.*, v.13, n.5, p.1146-1148, 1977.
- [19] PERCHARSKY, V. K. GSCHNEIDNER, K. A. Tunable magnetic regenerator alloys with a giant magnetocaloric effect for magnetic refrigeration from 20 to 290 K. *Applied Physics Letters*, v.70, p.3299, 1997.
- [20] PERCHARSKY, V. K. GSCHNEIDNER, K. A. Magnetocaloric effect and magnetic refrigeration. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v.200, p.44-56, 1999.

- [21] LIU, J. et al. *Nanoscale Magnetic Materials and Applications*. New York: Springer, 2014.
- [22] HU, F. X. et al. Great magnetic entropy change in  $La(Fe,M)_{13}$  ( $M = Si, Al$ ) with Co doping. *Chinese Physics*, v.9, n.7, p.550, 2000.
- [23] HU, F. X. et al. Influence of negative lattice expansion and meta-magnetic transition on magnetic entropy change in the compound  $LaFe_{11.4}Si_{1.6}$ . *Applied Physics Letters*, v.78, p.3675, 2001.
- [24] WADA, H. TANABE, Y. Giant magnetocaloric effect of  $MnAs_{1-x}Sb_x$ . *Applied Physics Letters*, v.79, p.3302, 2001.
- [25] TEGUS, O. et. al. Transition-metal-based magnetic refrigerants for room-temperature applications. *Nature international weekly journal of science*, v.415, p.150-152, 2002.
- [26] TISHIN, A.M. SPICHKIN, Y.I. *The Magnetocaloric Effect and its Applications*. 1 ed, Institute of Physics, Bristol, Philadelphia, 2003.
- [27] NASCIMENTO, D. Descrição do efeito magnetocalórico em sistemas antiferromagnéticos itinerantes a partir do modelo da rede de Kondo ferromagnética. 2013. 117 f. Dissertação (Mestrado em Física). Universidade do Estado de Santa Catarina. Joinville, 2013.
- [28] BRÜCK, E. Developments in magnetocaloric refrigeration. *Journal of Physics D: Applied Physics*, v.38, n.23, 2005.
- [29] ALHO, B. P. Theoretical investigation on the existence of inverse and direct magnetocaloric effect in perovskite  $EuZrO_3$ . *Journal Applied Physics*, p.109, 2011.
- [30] MONTORSI, A. *The Hubbard Model: A Reprint Volume*. New York: World Scientific, p.282, 1992.
- [31] ESSLER, F.H.L. *The One-dimensional Hubbard Model*. New York: Cambridge University Press, 2005.

- [32] RASETTI, M. *The Hubbard Model: Recent results*. Singapura: World Scientific, 1991. 232 p.
- [33] GUTZVILLER, M. C. Effect of correlation on the Ferromagnetism of Transition Metals. *Physical Review Letters*, v. 10, n.5, p. 159-162, 1962.
- [34] HUBBARD, J. Electron Correlations in Narrow Energy Bands. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical sciences*, v. 276, n. 1365, p. 238-257, 1963.
- [35] HUBBARD, J. Electron Correlations in Narrow Energy Bands. II. An Improved Solution. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical sciences*. v. 281, n. 1386, p. 401-419, 1964.
- [36] HUBBARD, J. Electron Correlations in Narrow Energy Bands. III. An Improved Solution. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical sciences*. v. 281, n. 1386, p. 401-419, 1964.
- [37] MIZIA, J. GÓRSKI, G. *Models and Itinerant Ordering in Crystals: an introduction*, 1<sup>a</sup> ed, London, 2007.
- [38] RUSSO, N. SALAHUB, D. R. Metal-Ligand Interactions in Chemistry. *Physics and Biology*, Itália: Springer Science Business Media, 2000.
- [39] NOLTING, W. *Fundamentals of Many-body Physics*. Berlin: Springer-Verlag, 2009.
- [40] MOHN, P. *Magnetism in the Solid State: An Introduction*. Berlin: Springer-Verlag, 2006.
- [41] BERNHARD, B.H. Describing ferromagnetism in the Hubbard model. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v.320, p.440-442, 2008.
- [42] MAJLIS, N. *The Quantum theory of magnetism*. 2<sup>a</sup> ed, USA: World Scientific, 2007.

- [43] AUERBACH, A. *Interactions Electrons and Quantum Magnetism*. New York: Springer-Verlag, 1994.
- [44] COHEN-TANNOUDJI, C. et al. *Quantum Mechanics*. New York: Wiley-Interscience, 1977.
- [45] ZUBAREV, D.N. Double-time Green Functions in statistical physics. *Soviet Physics Uspekhi*, V.3, p.320-345, 1960.





# Apêndice A

## Segunda Quantização

Nesta seção será apresentada as principais definições e relações básicas da teoria de segunda quantização [43] utilizadas nesta dissertação.

Considerando uma base ortonormal de uma única partícula,  $\{|\phi_i\rangle\}_{i=1}^N$ , temos:

$$\langle\phi_i|\phi_j\rangle = \delta_{ij} \quad (\text{A.1})$$

O *operador criação* de estado  $i$  e o seu Hermitiano conjugado (o *operador aniquilação*) serão representados, respectivamente, por  $a_i^\dagger$  e  $a_i$ . Esses dois operadores são definidos escolhendo-se como referência o *estado de vácuo*  $|0\rangle_i$ <sup>1</sup>, de maneira que:

$$|\phi_i\rangle = a_i^\dagger |0\rangle_i, \quad a_i |0\rangle_i = 0. \quad (\text{A.2})$$

O operador número de partículas que ocupam o estado  $|\phi_i\rangle$  é definido como:

$$n_i \equiv a_i^\dagger a_i. \quad (\text{A.3})$$

Da regra de comutação<sup>2</sup>

---

<sup>1</sup>O ket  $|0\rangle_i$  corresponde ao estado de menor energia e é diferente de  $\mathbf{0}$ , que representa o vetor nulo.

<sup>2</sup>Para saber de mais detalhes sobre a regra da comutação (anticomutação) consulte a referência [44].

$$\left[ a_i^\dagger a_i, \left( a_i^\dagger \right)^n \right] = n \left( a_i^\dagger \right)^{n-1}, \quad (\text{A.4})$$

verifica-se que aplicação sucessiva do operador  $a_i^\dagger(a_i)$ , faz com que haja um aumento (diminuição) no número de partículas no estado  $|\phi_i\rangle$ . Em termos do número de ocupação  $n_i$ , o estado de Fock é definido por

$$|n_1, n_2, \dots\rangle = \prod_i \frac{\left( a_i^\dagger \right)^{n_i}}{\sqrt{n_i!}} |0\rangle_i. \quad (\text{A.5})$$

Para um sistema de N partículas, a simetria (ou a antissimetria) do estado de Fock é estabelecida pelas relações de comutação (ou anticomutação)

$$\left[ a_i, a_j^\dagger \right]_\eta = a_i a_j^\dagger - \eta a_j^\dagger a_i = \delta_{ij}, \quad (\text{A.6})$$

$$[a_i, a_j]_\eta = 0, \quad (\text{A.7})$$

em que  $\eta = +1$  para os bósons e  $\eta = -1$  para os férmions.

A equação (A.7) mostra a impossibilidade de duas partículas ocuparem o mesmo estado, obedecendo assim ao *princípio de exclusão de Pauli*.

Para os bósons e férmions, o número de ocupação total fica restrito a soma de todos os operadores números

$$N = \sum_i n_i = \sum_i a_i^\dagger a_i. \quad (\text{A.8})$$

A álgebra de segunda quantização é definida pelas relações de comutação (ou anticomutação), que sob a transformação canônica é invariante.

Considerando uma transformação unitária U sobre a base de uma única partícula dada por

$$a_\alpha^\dagger = \sum_i U_{\alpha i} a_i^\dagger, \quad U^\dagger U = \mathbf{I}. \quad (\text{A.9})$$

Pode ser verificado facilmente que  $a_\alpha^\dagger$  e  $\{a_\alpha\}$  satisfaz a álgebra canô-

nica (A.6) e (A.7).

Para operadores com duas variáveis lineares podemos escrever

$$\hat{A} = \sum_{ij} a_i^\dagger A_{ij} a_j \equiv \mathbf{a}^\dagger \cdot A \cdot \mathbf{a}, \quad (\text{A.10})$$

onde  $A$  é a matriz hermitiana no conjunto de bases  $\phi_i$ , ou seja, um operador de uma única partícula.

As relações de comutação dos operadores bilineares para bósons e férmions são obtidos por meio do operador  $\hat{\mathbf{v}}^\dagger$  definido como

$$\hat{\mathbf{v}}^\dagger = \sum_i v_i a_i^\dagger = \mathbf{v} \cdot \mathbf{a}^\dagger. \quad (\text{A.11})$$

Pela comutação de (A.10) com (A.11) encontramos que

$$[A, \hat{\mathbf{v}}^\dagger] = (\mathbf{A}\mathbf{v}) \cdot \mathbf{a}^\dagger. \quad (\text{A.12})$$

Se  $\mathbf{v}$  é um autovetor de  $A$  com autovalor de  $v$ , então  $\hat{\mathbf{v}}^\dagger$  é um autooperador de  $[A, \hat{\mathbf{v}}^\dagger]$  com autovalor  $v$ . Logo, podemos transformar  $\hat{\mathbf{v}}^\dagger$  sob a rotação:

$$e^{i\theta\hat{\mathbf{A}}} \hat{\mathbf{v}}^\dagger e^{-i\theta\hat{\mathbf{A}}} = \hat{\mathbf{v}}^\dagger + i\theta[A, \hat{\mathbf{v}}^\dagger] + \frac{(i\theta)^2}{2} [\hat{\mathbf{A}}, [A, \hat{\mathbf{v}}^\dagger]] + \dots = e^{i\theta v} \hat{\mathbf{v}}^\dagger. \quad (\text{A.13})$$

Uma matriz unitária  $U$  pode ser escrita em termos de um conjunto de geradores Hermitianos  $A_\alpha$  e parâmetros  $\theta_\alpha$ :

$$U_\theta = e^{i \sum_\alpha \theta_\alpha A_\alpha}. \quad (\text{A.14})$$

Um operador para muitas partículas  $\hat{U}$  correspondente é definido como

$$\hat{U}_\theta = e^i \sum_\alpha \theta_\alpha \hat{A}_\alpha. \quad (\text{A.15})$$

Usando (A.13) encontramos

$$\hat{U}_\theta \hat{\mathbf{v}}^\dagger \hat{U}_\theta^{-1} = (U_\theta \mathbf{v}) \cdot \mathbf{a}^\dagger. \quad (\text{A.16})$$

A relação de comutação entre os dois operadores bilineares é

$$[\hat{A}, \hat{B}] = \mathbf{a}^\dagger [A, B] \mathbf{a}. \quad (\text{A.17})$$

As relações (A.16) e (A.17) são aplicadas para férmions e bósons.

# Apêndice B

## Comutadores

Apresentaremos neste apêndice as principais relações e cálculos dos anticomutadores para os operadores fermiônicos necessários para a determinação das funções de Green e, conseqüentemente, para a determinação da magnetização dos elétrons de condução.

As relações de anticomutação para os operadores fermiônicos, de acordo com o apêndice A e com a referência [42], obedecem as seguintes relações:

$$[a_i, a_j^\dagger] = a_i a_j^\dagger - a_j^\dagger a_i = \delta_{ij}, \quad (\text{B.1})$$

$$[a_i, a_j] = 0, \quad (\text{B.2})$$

Das relações de comutação (e anticomutação), temos:

$$\{A, B\} = AB + BA \quad (\text{B.3})$$

$$[A, B] = AB - BA. \quad (\text{B.4})$$

Das relações (B.3) e (B.4), obtemos:

$$[A, B] = \{A, B\} - 2BA \quad (\text{B.5})$$

ou ainda

$$[A, B] = 2AB - \{A, B\}. \quad (\text{B.6})$$

Temos ainda que:

$$[A, BC] = ABC - BCA, \quad (\text{B.7})$$

Somando e subtraindo  $BCA$  na relação (B.7), temos:

$$[A, BC] = ABC - BAC + BCA - BCA, \quad (\text{B.8})$$

$$[A, BC] = [A, B]C + B[A, C]. \quad (\text{B.9})$$

De acordo com a equação (B.9) podemos escrever em termos dos operadores criação e destruição a relação:

$$[c_{i\sigma}, c_{k\sigma}^\dagger c_{m\alpha}] = [c_{i\sigma}, c_{k\alpha}^\dagger] c_{m\alpha} + c_{k\alpha}^\dagger [c_{i\sigma}, c_{m\alpha}]. \quad (\text{B.10})$$

Usando a relação (B.5) a equação (B.10) é reescrita na forma:

$$[c_{i\sigma}, c_{k\sigma}^\dagger c_{m\alpha}] = c_{i\sigma} c_{k\alpha}^\dagger c_{m\alpha} + c_{k\alpha}^\dagger c_{i\sigma} c_{m\alpha} - 2c_{k\alpha}^\dagger c_{i\sigma} c_{m\alpha}. \quad (\text{B.11})$$

Das relações (B.1) e (B.2) obtemos:

$$\{c_{i\sigma}, c_{k\alpha}^\dagger\} = \delta_{ik} \delta_{\sigma\alpha}, \quad (\text{B.12})$$

$$\{c_{i\sigma}, c_{m\alpha}\} = 0. \quad (\text{B.13})$$

Portanto, o comutador (B.11) pode ser escrito na forma:

$$[c_{i\sigma}, c_{k\sigma}^\dagger c_{m\alpha}] = \delta_{ik} \delta_{\sigma\alpha} c_{m\alpha}. \quad (\text{B.14})$$

De maneira semelhante, podemos obter os demais comutadores ne-

cessários para a determinação das funções de Green, como segue:

$$[c_{i\sigma}, c_{m\bar{\alpha}}^{\dagger} c_{m\alpha}] = \delta_{im} \delta_{\sigma\bar{\alpha}} c_{m\alpha}, \quad (\text{B.15})$$

$$[c_{i\sigma}, c_{m\alpha}^{\dagger} c_{m\alpha}] = \delta_{im} \delta_{\sigma\alpha} c_{m\alpha}. \quad (\text{B.16})$$

Os apêndices A e B são usados na seção 3.3 e nas subseções 3.3.1, 3.3.2 e 3.3.3.





# Apêndice C

## Técnica da Função de Green

Nesta seção será descrita a técnica da função de Green<sup>1</sup>, utilizada nesta dissertação. O método de cálculo, as definições principais e as equações básicas da função de Green são baseados no formalismo descrito por Zubarev em 1960 [45].

Seja  $X$  um operador no ensemble grande canônico, então definimos:

$$\langle X \rangle = \frac{1}{Z} \text{tr} \left[ X e^{-\beta(H - \mu N)} \right], \quad (\text{C.1})$$

e

$$Z = \text{tr} \left[ e^{-\beta(H - \mu N)} \right], \quad \beta = (\kappa T)^{-1}, \quad (\text{C.2})$$

em que  $H$  é o Hamiltoniano do sistema,  $N$  é o operador número,  $\kappa$  é a constante de Boltzmann,  $T$  é a temperatura absoluta e  $\mu$  é o potencial químico dos elétrons.

Considerando  $A(t) = e^{iHt/\hbar} A(0) e^{-iHt/\hbar}$  e  $B(t')$  dois operadores dependentes do tempo, as funções de Green retardada (+) e avançada (-), podem ser definidas pela equação

$$G_{A,B}^{(\pm)}(t, t') = \langle \langle A(t); B(t') \rangle \rangle^{(\pm)} = \mp i \theta \{ \pm(t - t') \} \langle [A(t); B(t')]_{\eta} \rangle, \quad (\text{C.3})$$

---

<sup>1</sup>Os detalhes dos cálculos do método da função de Green podem ser encontrados nas referências [42] e [45].

em que  $[A, B]_{\eta} = AB - \eta BA^2$ ,  $\eta = \pm 1$  e  $\theta(t - t')$  é a função degrau definida como:

$$\theta(t - t') = \begin{cases} 1 & \text{se } t \geq t' \\ 0 & \text{se } t < t' \end{cases} \quad (\text{C.4})$$

A equação (C.3) é função somente de  $t$  e  $t'$  e satisfaz a equação de movimento

$$i\hbar \frac{d \langle \langle A(t); B(t') \rangle \rangle^{(\pm)}}{dt} = \delta(t - t') \langle [A(t), B(t)]_{\eta} \rangle + \langle \langle [A(t), H]; B(t') \rangle \rangle^{(\pm)}. \quad (\text{C.5})$$

É mais conveniente definir para uma quantidade real  $E$  as transformadas de Fourier das funções de Green, como segue:

$$\langle \langle A; B \rangle \rangle_{\omega}^{\pm} = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \langle \langle A(t); B(0) \rangle \rangle^{\pm} e^{i\omega t} dt. \quad (\text{C.6})$$

Para o caso da função de Green retardada (+) a integral (C.6) converge também para  $\omega$  complexo se  $\text{Im } \omega > 0$ , então  $\langle \langle A; B \rangle \rangle_{\omega}^{(+)}$  pode ser definida e é uma função regular de  $E$  na metade superior do plano complexo  $\omega$ . Semelhantemente,  $\langle \langle A; B \rangle \rangle_{\omega}^{(-)}$  é uma função regular na metade inferior do plano complexo  $\omega$ . Desta maneira, podemos definir a relação

$$\langle \langle A; B \rangle \rangle_{\omega} = \begin{cases} \langle \langle A; B \rangle \rangle_{\omega}^{+} & \text{se } \text{Im } \omega > 0 \\ \langle \langle A; B \rangle \rangle_{\omega}^{-} & \text{se } \text{Im } \omega < 0 \end{cases}, \quad (\text{C.7})$$

na qual é uma função regular que consiste de dois ramos, uma definida na parte superior, e o outro na parte inferior do semi-plano de valores complexos de  $\omega$ , conforme pode ser visualizado na figura (C.1).

---

<sup>2</sup>As relações de comutação utilizadas nesta dissertação pode ser vista no apêndice A.

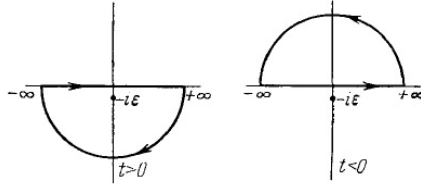


Figura C.1: Considerando  $x$  como uma variável complexa, o integrando da equação (C.6) tem um pólo no inferior semi-plano em  $x = -ie$ . Quando  $t > 0$  e o contorno deve ser fechado na parte inferior do semi-plano e a integral é igual à unidade. Quando  $t < 0$ , o contorno deve ser fechado no semi-plano superior e a integral (C.6) desaparece [45].

Aplicando as transformadas de Fourier da equação (C.5), encontramos a equação de movimento:

$$E \langle \langle A; B \rangle \rangle_{\omega} = \frac{1}{2\pi} \langle [A, B]_{\eta} \rangle + \langle \langle [A, H]; B \rangle \rangle_{\omega}. \quad (C.8)$$

Conforme é descrito por Zubarev [45], podemos ainda escrever a equação:

$$\langle B(t') A(t) \rangle = i \lim_{\epsilon \rightarrow 0+} \int_{-\infty}^{\infty} [\langle \langle A; B \rangle \rangle_{\omega+i\epsilon} - \langle \langle A; B \rangle \rangle_{\omega-i\epsilon}] \frac{e^{-i\omega(t-t')}}{e^{-\beta(\omega-\mu)-\eta}} d\omega. \quad (C.9)$$

O apêndice C é usado nas subseções 3.3.2 e 3.3.3.