

UNIVERSIDADE DO ESTADO DE SANTA CATARINA - UDESC

CENTRO DE CIÊNCIAS TECNOLÓGICAS - CCT

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA - PPGF

Formação: Mestrado acadêmico em Física

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO OBTIDA POR

MARIANA COUTO SIQUEIRA

**ESTUDO DO MODELO DA DUPLA TROCA
APLICADO AOS MATERIAIS MAGNETOCALÓRICOS**

Apresentada em 26/06/2009 Perante a Banca Examinadora:

Dr. Ben Hur Bernhard - CCT/UDESC - (presidente)

Dr. Valter Luiz Líbero - USP

Dr. Fábio Mallmann Zimmer - CCT/UDESC

Joinville 2009

UNIVERSIDADE DO ESTADO DE SANTA CATARINA - UDESC

CENTRO DE CIÊNCIAS TECNOLÓGICAS - CCT

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA - PPGF

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Mestrando: Mariana Couto Siqueira

Orientador Prof. Dr. Ben Hur Bernhard - CCT/UDESC

ESTUDO DO MODELO DA DUPLA TROCA
APLICADO AOS MATERIAIS MAGNETOCALÓRICOS

DISSERTAÇÃO APRESENTADA PARA A
OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM
FÍSICA DA UNIVERSIDADE DO ESTADO DE
SANTA CATARINA, CENTRO DE CIÊNCIAS
TECNOLÓGICAS - CCT, ORIENTADA PELO
PROF. DR. BEN HUR BERNHARD.

Joinville

2009

**“ESTUDO DO MODELO DA DUPLA TROCA APLICADO AOS MATERIAIS
MAGNETOCALÓRICOS”**

por

MARIANA COUTO SIQUEIRA

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de

MESTRE EM FÍSICA

área de concentração em “Física,” e aprovada em sua forma final pelo

CURSO DE MESTRADO ACADÊMICO EM FÍSICA

CENTRO DE CIÊNCIAS TECNOLÓGICAS DA

UNIVERSIDADE DO ESTADO DE SANTA CATARINA.

Banca Examinadora:

Joinville, 26 de junho de 2009

Dr. Bem Hur Bernhard
CCT/UDESC (presidente/orientador)

Dr. Fábio Mallmann Zimmer
CCT/UDESC

Dr. Ricardo Antonio De Simone Zanon
CCT/UDESC (suplente)

Dr. Valter Luiz Libero
USP/São Carlos

FICHA CATALOGRÁFICA

NOME: Mariana Couto Siqueira	
DATA DEFESA: 26/06/2009	
LOCAL: Joinville, CCT/UDESC	
NÍVEL: Mestrado	Número de ordem: 05 - CCT/UDESC
FORMAÇÃO: Física	
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Física	
TÍTULO: Estudo do Modelo da Dupla Troca Aplicado aos Materiais Magnetocalóricos	
PALAVRAS-CHAVE: Dupla Troca, Efeito magnetocalórico, Ferromagnetismo	
NÚMERO DE PÁGINAS: xi, 73 p.	
CENTRO/UNIVERSIDADE: Centro de Ciências Tecnológicas da UDESC	
PROGRAMA: Pós-graduação em Física - PPGF	
CADASTRO CAPES: 41002016011P-4	
PRESIDENTE DA BANCA: Dr. Ben Hur Bernhard	
MEMBROS DA BANCA: Dr. Valter Luiz Líbero, Dra. Fábio Mallmann Zimmer	

Agradecimentos

- Agradeço ao meu orientador **Ben Hur Bernhard** que alimentou meu interesse pela física da matéria condensada durante o mestrado, pela colaboração nesta Dissertação.
- Agradeço à minha **família** pela compreensão e paciência devido aos momentos em que estive ausente.
- Agradeço a meus **professores do mestrado** pela dedicação nas aulas que tanto enriqueceram meus conhecimentos científicos.
- Agradeço a todos os **colegas do mestrado** pelos momentos de estudos e descontração.

Sumário

1	Introdução	11
2	Efeito Magnetocalórico e Relações Termodinâmicas	13
3	Modelos	20
3.1	Modelo da Dupla Troca	20
3.2	Modelo de Kondo de uma Impureza	24
3.3	Modelo da Rede de Kondo	27
4	Métodos e Aproximações	31
4.1	Cálculo da Magnetização dos Elétrons de Condução por Aproximação de Campo Médio	32
4.2	Aproximação das Funções de Green além de campo médio	43
5	Resultados	53
5.1	Resultados obtidos por meio de aproximação em campo médio	54
5.2	Resultados obtidos além de campo médio	63
6	Conclusão	70
A	Relações de Comutação Importantes	72
B	Cálculo do Comutador	77
C	Funções de Green	80

Lista de Figuras

2.1	Variação isotérmica da entropia magnética para diferentes materiais com uma variação no campo externo de $2T$. Ref. [9].	13
2.2	Gráfico da variação isotérmica da entropia com variações de campo magnético pelo modelo de Hubbard, sendo as curvas: de $0T$ a $1T$ (linha pontilhada), de $0T$ a $2T$ (linha cheia) e de $0T$ a $5T$ (linha tracejada), os triângulos são resultados experimentais. Ref. [10].	14
2.3	Variação da temperatura de um material magnetocalórico com aplicação de um campo magnético externo, em consequência da variação da entropia magnética. V. K. Pecharsky, Presentation: Thermodynamics of the Magnetocaloric Effect.	15
2.4	Diagrama $S \times T$, apresentando as grandezas do efeito magnetocalórico, ΔT_{ad} e ΔS_{mag} . Aplicando um campo magnético externo ocorre variação isotérmica da entropia.	16
3.1	Mecânismo de dupla troca. Degenerescência da camada $3d$, devido a estrutura formada por manganês e oxigênio, nos orbitais e_g e t_{2g} , separados pela regra de Hund.	21
3.2	Adição dos spins na dupla troca, com diferentes direções. Ref [2]	22
3.3	Arranjo antiferromagnético em uma rede cristalina. Ref. [4]	25
3.4	Diagrama de Doniach. Ilustra a competição existente entre o efeito Kondo e a interação RKKY. Ref. [19]	28
5.1	Curvas de Magnetização de $\langle S_z \rangle$ para $n = 0.5$ e diferentes valores de J . As linhas pontilhadas dão a contribuição $\langle s_z \rangle$ dos elétrons de condução.	54

5.2	Curvas de Magnetização para $J = 10t$ e diferentes valores de n . As linhas pontilhadas descrevem a contribuição $\langle s_z \rangle$ dos elétrons de condução.	55
5.3	Magnetização dos spins localizados e dos elétrons de condução em função de T , para $J = 10t$ e $n = 0.02$, com campo $h = 0.01t$ (linhas contínuas), e sem campo $h = 0.0t$ (linhas tracejadas).	56
5.4	Diagrama de fases da temperatura de Curie T_C em função de n , para $n = 0.1$ e $J = 25t$	57
5.5	Calor específico em função de T/t para diferentes valores de J , com $n = 0.05$. As linhas tracejadas indicam $h = 0t$, as linhas o campo magnético é igual a $h = 0.01t$	58
5.6	Calor específico em função de T/t para diferentes valores de J , com $h = 0t$ e concentração eletrônica fixa $n = 0.02$	59
5.7	Calor específico em função de T/t para diferentes valores de J , com $h = 0.01t$ e $n = 0.02$	60
5.8	Variação isotérmica da entropia para diferentes valores de J , com campo aplicado $h = 0.01t$ e concentração eletrônica $n = 0.5$	61
5.9	Variação isotérmica da entropia para diferentes valores de n , com campo aplicado $h = 0.01t$ e interação $J = 10t$	62
5.10	Magnetização dos spins localizados diferentes valores de n sem campo magnético, com $J = 10t$. Linhas tracejadas fornecem a magnetização proveniente dos elétrons de condução $\langle s_z \rangle$	63
5.11	Magnetização dos spins localizados para diferentes valores de J , campo magnético $h = 0.01t$ e com $n = 0.02$	64
5.12	Interação γ em relação a temperatura, com $h = 0.01t$, $J = 10t$ e $n = 0.02$. .	65
5.13	Interação λ com campo $h = 0.01t$, sendo $J = 10t$ e $n = 0.02$	66
5.14	Curvas de calor específico para diferentes J , com $h = 0.01t$ e $n = 0,02$. . .	67
5.15	Curvas de variação isotérmica da entropia para diferentes valores de J , com $h = 0.01t$ e $n = 0.01$	68
5.16	Curvas de variação isotérmica da entropia para $J = 10t$ variável, $h = 0.01t$, valores diferentes da concentração eletrônica n	69

*

Resumo

O modelo da dupla troca é utilizado para descrever diferentes materiais magneto-calóricos contendo momentos magnéticos localizados e elétrons itinerantes. O modelo inclui a regra de Hund para a troca J entre os spins localizados e elétrons de condução. Utilizando o método de equações de movimento, aplicamos um desacoplamento de ordem superior para as funções de Green dos elétrons de condução. O magnetismo dos momentos magnéticos localizados é descrito em termos do modelo de Heisenberg efetivo. Obtemos uma descrição simples das curvas de magnetização e variação isotérmica da entropia ΔS . Os resultados exibem uma elevação nas curvas ΔS em baixa concentração de n separada do máximo usual na temperatura crítica. O método pode também se aplicado aos compostos da rede Kondo, no caso de acoplamento negativo J .

PALAVRAS-CHAVE: Dupla Troca. Efeito Magnetocalórico. Ferromagnetismo.

Abstract

The double exchange model is used to describe different magnetocaloric materials containing localized magnetic moments and itinerant electrons. The model includes the Hund rule exchange J between the localized spins and the conduction electrons. By using the equation of motion method, we apply a higher-order decoupling for the conduction electron *Green's* functions. The magnetism of the localized moments is described in terms of an effective Heisenberg model. We obtain a simple description of the magnetization curves and the isothermal entropy change ΔS . The results exhibit an additional low-temperature bump in the ΔS curves at low concentrations n separated from the usual maximum at the critical temperature. The method can also be addressed to the Kondo lattice compounds, in the case of a negative coupling J .

KEY WORDS: Double-Exchange. Magnetocaloric Effect. Ferromagnetism.

Capítulo 1

Introdução

Algumas famílias de materiais magnéticos que exibem efeito magnetocalórico pronunciado tornaram-se objeto de intenso estudo científico devido ao seu potencial de uso tecnológico na refrigeração magnética. Em tais materiais, a coexistência do magnetismo localizado (devido aos metais de transição ou terras-raras), com o magnetismo itinerante associado aos elétrons de condução acarreta em fenômenos físicos peculiares. Podemos citar como exemplos de materiais magnetocalóricos de interesse os compostos de *LaFeSi*, *GdSiGe* e as manganitas.

Do estudo destes compostos, modelos teóricos vêm sendo desenvolvidos visando constatar os diversos fenômenos existentes. Das observações experimentais, verificam-se os diagramas de fases correspondentes e diferentes propriedades termodinâmicas, além do efeito magnetocalórico.

Neste sentido, na presente dissertação, será feita uma abordagem inicial referente ao efeito magnetocalórico e as relações termodinâmicas envolvidas (cap. 2). A partir da descrição termodinâmica do efeito magnetocalórico, obtêm-se as relações de Maxwell (2.24) e (2.26), que serão utilizadas para obter curvas de magnetização e outras grandezas físicas do sistema estudado.

No terceiro capítulo são discutidos modelos teóricos propostos para estudo das interações entre elétrons de condução e spins localizados. São então apresentados o modelo da dupla troca [1, 2, 3] que será o modelo de fato utilizado nos cálculos desenvolvidos neste trabalho, o modelo de Kondo de uma impureza [4, 5, 6, 20] e o modelo da Rede de Kondo [7, 8].

Na sequência, apresentamos o método da função de Green de operadores fermiônicos (cap. 4), onde as equações de movimento para os elétrons de condução e spins localizados são obtidas por intermédio de duas aproximações alternativas. Primeiramente, por aproximação de campo médio, e, posteriormente, por um desacoplamento além de campo médio, tanto no cálculo da magnetização dos elétrons de condução, quanto no cálculo da magnetização dos spins localizados.

No capítulo 5, são apresentados os resultados obtidos numericamente por meio das relações obtidas no capítulo anterior. São apresentadas curvas de magnetização, calor específico, variação isotérmica da entropia e densidades de estados, todas calculadas próximas à temperatura de Curie.

No último capítulo, são apresentadas as conclusões deste trabalho.

Capítulo 2

Efeito Magnetocalórico e Relações Termodinâmicas

A parte essencial de qualquer dispositivo de refrigeração magnética é o material magnetocalórico, que é o responsável pelas variações de temperatura, quando submetido a um campo magnético externo. A física contida nos materiais magnetocalóricos traz a possibilidade de desenvolver materiais com larga escala de variação de temperatura, sendo esta uma das principais motivações no estudo dos aspectos físicos dos mesmos.

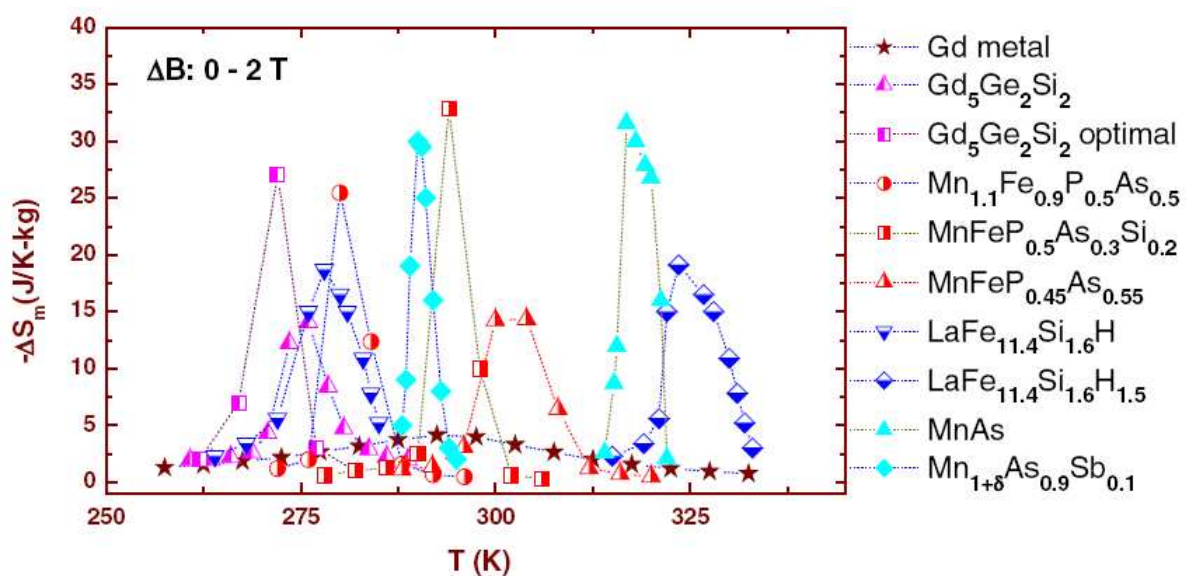


Figura 2.1: Variação isotérmica da entropia magnética para diferentes materiais com uma variação no campo externo de $2T$. Ref. [9].

Pelos dados experimentais Ref.[9] mostrados na figura (2.1), observa-se nos diagramas de fases magnéticas e estruturais de diversos compostos, que na temperatura ambiente, os materiais a base de metais de transição têm um potencial magnetocalórico melhor do que os outros. No entanto, um pouco abaixo dessa temperatura, os materiais a base de terras raras, mostram ter um efeito magnetocalórico mais satisfatório.

Na figura (2.2) abaixo (Ref.[10]), os resultados numéricos são comparados com o resultado experimental da variação isotérmica da entropia, caracterizando o efeito magnetocalórico no composto de lantânio.

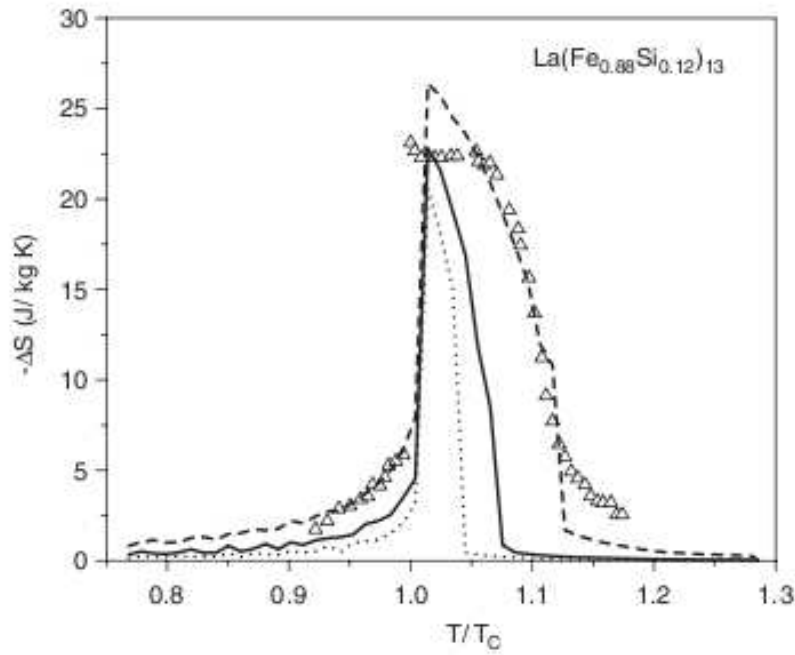


Figura 2.2: Gráfico da variação isotérmica da entropia com variações de campo magnético pelo modelo de Hubbard, sendo as curvas: de $0T$ a $1T$ (linha pontilhada), de $0T$ a $2T$ (linha cheia) e de $0T$ a $5T$ (linha tracejada), os triângulos são resultados experimentais. Ref. [10].

A refrigeração magnética Ref.[11, 12] está baseada em uma propriedade termodinâmica fundamental dos materiais: o efeito magnetocalórico Ref.[13, 14], que causa uma variação na temperatura se o material está sujeito a um campo magnético aplicado sob condições adiabáticas (ver Figura (2.4)). Em geral, ocorre o aumento da temperatura do material com a aplicação do campo magnético, e diminuição da temperatura com a retirada deste

campo.

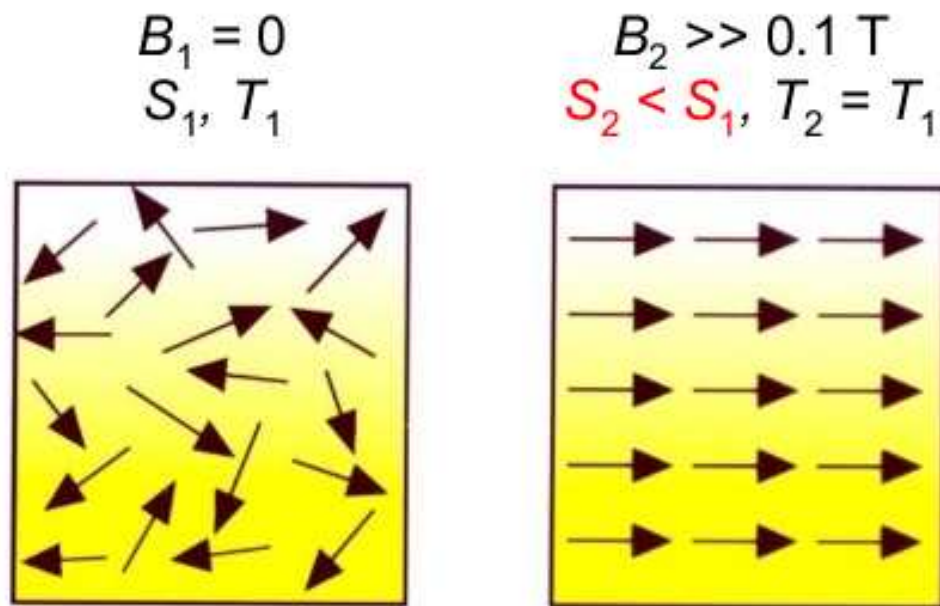


Figura 2.3: Variação da temperatura de um material magnetocalórico com aplicação de um campo magnético externo, em consequência da variação da entropia magnética. V. K. Pecharsky, Presentation: Thermodynamics of the Magnetocaloric Effect.

Neste sentido, efeito magnetocalórico está relacionado com a entropia associada aos momentos magnéticos dos átomos em um material, e a entropia associada com a rede cristalina. Se um campo magnético externo for aplicado sobre um determinado material, ele tenderá a ordenar os spins dos momentos magnéticos localizados conforme figura (2.3), diminuindo assim a entropia magnética. Se o material é isolado em sua vizinhança, a diminuição na entropia magnética deve ser compensada pelo aumento da entropia da rede, consequentemente, aumentando a temperatura, conforme figura (2.4).

Contribuem assim para a entropia S de um sólido: a entropia da rede, devidos aos íons fixos na estrutura cristalina S_r ; a entropia dos elétrons S_e , que tunelam de um sítio para outro e a entropia magnética S_{mag} . Nos compostos metálicos com transição de fase magnética de segunda ordem, uma boa aproximação é escrever a entropia sob pressão constante, na forma:

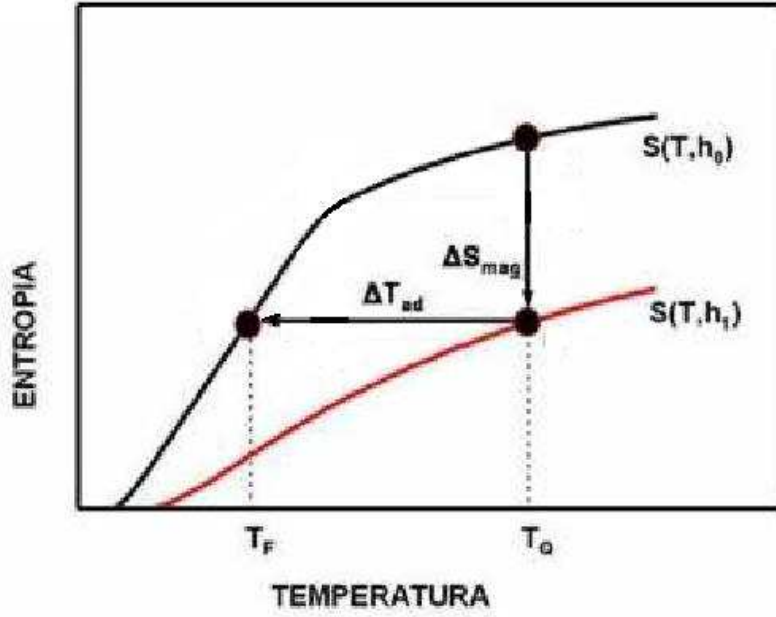


Figura 2.4: Diagrama $S \times T$, apresentando as grandezas do efeito magnetocalórico, ΔT_{ad} e ΔS_{mag} . Aplicando um campo magnético externo ocorre variação isotérmica da entropia.

$$S(H, T) = S_{mag}(H, T) + S_r(H, T) + S_e(H, T), \quad (2.1)$$

expressão válida para os materiais magnéticos de terras raras. Já para os compostos a base de metais de transição, a separação das contribuições da entropia total não é tão evidente.

Em geral, as três contribuições da entropia (2.1) são dependentes da temperatura e do campo magnético, e não podem ser separadas explicitamente. No entanto, em uma primeira aproximação, considera-se que, as contribuições eletrônica e da rede para a entropia total, dependem apenas da temperatura. Assim, toda a influência do campo magnético na entropia total do sistema está contida somente em S_{mag} na equação acima, ou seja:

$$S(H, T) = S_{mag}(H, T) + S_r(T) + S_e(T), \quad (2.2)$$

tornando-se evidente que a variação isotérmica da entropia total é igual a variação isotérmica da entropia magnética. Assim:

$$\Delta S_{mag} = S_{mag}(H + \Delta H, T) - S_{mag}(H, T) = \Delta S(H, T). \quad (2.3)$$

O efeito magnetocalórico é mais pronunciado na região de transição de fase do material, ou seja, na transição de fase desordenada para o estado ferromagnético em um ciclo termodinâmico. Salienta-se que, para conseguir grande capacidade de refrigeração, é preciso obter simultaneamente uma variação isotérmica máxima de entropia magnética $\Delta S(H, T)$ e uma variação máxima de temperatura adiabática ΔT .

Os efeitos “magnetotérmicos” dos materiais magnetocalóricos, podem ser descritos na termodinâmica pela energia interna U , energia livre de Helmholtz F e energia livre de Gibbs G . Tais energias, devem ser definidas, como funções dependentes de parâmetros termodinâmicos que sejam suficientes para descrever o sistema. Portanto, é necessário que as energias U , F e G tenham a magnetização ou o campo magnético explicitados em sua definição.

Desta forma, definiremos U como função dos parâmetros extensivos. Logo, U será função da entropia S , do volume V e da magnetização M :

$$U = U(S, V, M). \quad (2.4)$$

O aumento da energia interna do sistema, em qualquer processo em que não há variação em suas energias cinética e potencial, será igual ao fluxo líquido de calor Q para o sistema, menos o trabalho total W realizado sobre a vizinhança:

$$\Delta U = Q - W, \quad (2.5)$$

para um acréscimo infinitesimal na energia U , temos:

$$dU = d'Q - d'W. \quad (2.6)$$

Sabendo que o sistema sofre a influência de um campo magnético H e que a única forma dele perder ou ganhar calor é variando sua entropia S , podemos escrever:

$$d'W = pdV - HdM, \quad (2.7)$$

e

$$d'Q = TdS, \quad (2.8)$$

fazendo então a substituição de (2.7) e (2.8) na equação (2.6) chegamos à forma diferencial de U para tal sistema:

$$dU = TdS - pdV + HdM. \quad (2.9)$$

Obtendo a energia livre de Gibbs G , esta deve ser escrita como função dos seguinte parâmetros intensivos: temperatura T , pressão p e campo magnético H . Isso é de grande importância visto que esses parâmetros são possíveis de medir no arranjo experimental, o que torna mais fácil a comparação teórica do problema com os resultados experimentais.

Para o sistema de estudo, G deve ser assim definida:

$$G(T, p, H) = U - TS + pV - MH. \quad (2.10)$$

Escrevendo G na forma diferencial e usando a equação (2.9), obtemos:

$$dG = Vdp - SdT - MdH, \quad (2.11)$$

que por sua vez, fornece as seguintes equações de estado:

$$S(T, p, H) = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,H}, \quad (2.12)$$

$$M(T, p, H) = -\left(\frac{\partial G}{\partial H}\right)_{T,p}, \quad (2.13)$$

$$V(T, p, H) = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,H}. \quad (2.14)$$

Com essas equações de estado podemos obter as relações de Maxwell escritas a seguir:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_{T,p} = \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{p,H}, \quad (2.15)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{T,H} = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,H}. \quad (2.16)$$

Supondo que a entropia seja função de T , p e H , podemos escrever:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{p,H} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{T,H} dp + \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_{T,p} dH \quad (2.17)$$

e usando as relações de Maxwell, dS fica da forma:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{p,H} dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,H} dp + \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{p,H} dH. \quad (2.18)$$

Podemos usar a definição de dois coeficientes termodinâmicos, a *capacidade térmica* e o *coeficiente de expansão térmica*, para substituí-los em (2.18).

A capacidade térmica de um corpo é definida como a razão $\Delta Q/\Delta T$ entre o calor ΔQ recebido e o correspondente incremento na temperatura ΔT , quando $\Delta T \rightarrow 0$. Escrevendo a capacidade térmica à p e H constantes:

$$C_{p,H} = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_{p,H}, \quad (2.19)$$

e substituindo (2.8) na equação acima, obtemos:

$$C_{p,H} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{p,H}. \quad (2.20)$$

O coeficiente de expansão térmica é definido como a razão entre o incremento no volume e o incremento na temperatura, portanto, para um processo realizado à p e H constantes, temos:

$$\alpha_T(T, p, H) = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,H}. \quad (2.21)$$

Usando as equações (2.20) e (2.21), podemos escrever a diferencial total da entropia (2.18) em termos da capacidade térmica e do coeficiente de expansão térmica:

$$dS = \frac{C_{p,H}}{T} dT + \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{p,H} dH - \alpha_T V dp. \quad (2.22)$$

Podemos agora obter as duas grandezas que caracterizam o efeito magnetocalórico, ΔS e ΔT_{ad} . Para isso basta considerarmos os processos isotérmico-isobárico e adiabático-isobárico na equação (2.22), ou seja:

- para um processo isotérmico-isobárico, $dT = 0$ e $dp = 0$:

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

$$\Delta S(H, T) = \int_{H_1}^{H_2} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{p,H} dH. \quad (2.24)$$

- para um processo adiabático-isobárico, $dS = 0$ e $dp = 0$:

$$dT = -\frac{T}{C_{p,H}} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{p,H} dH, \quad (2.25)$$

$$\Delta T_{ad}(H, T) = - \int_{H_1}^{H_2} \frac{T}{C_{p,H}} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{p,H} dH. \quad (2.26)$$

Pelas relações de Maxwell desenvolveremos os cálculos de entropia, calor específico entre outras grandezas físicas, para obter relações eletrônicas importantes que serão melhor detalhadas no capítulo referente a Métodos e Aproximações.

Capítulo 3

Modelos

Neste capítulo, são apresentados os modelos da dupla troca [1, 2, 3, 15], modelo de Kondo de uma impureza [5], e o modelo da rede de Kondo. Em específico, o modelo da dupla troca é utilizado para desenvolvimento das equações que descrevem o sistema físico proposto.

É dada ênfase aos modelos apresentados a seguir para importantes fenômenos, tais como: dupla troca em misturas de valência de certas manganitas, que resulta da interação magnética indireta entre átomos $3d$; efeito Kondo, que consiste na blindagem dos momentos magnéticos da impureza através da interação desta com elétrons de condução, acarretando em um mínimo na resistividade do composto metálico; interação RKKY [16, 18, 17], na qual impurezas se acoplam indiretamente via elétrons de condução, gerando fases magnéticas na liga.

3.1 Modelo da Dupla Troca

A fim de estudar o comportamento físico na fase ferromagnética de compostos metálicos, utilizaremos o modelo de dupla troca, que foi primeiramente apresentado por Zener [1]. O modelo da dupla troca, refere-se ao mecanismo de troca de um elétron entre dois átomos, com acoplamento de interação magnética. Foi sugerido por Zener, que tal mecanismo, fosse responsável pelo ferromagnetismo presente em manganitas com mistura de valência.

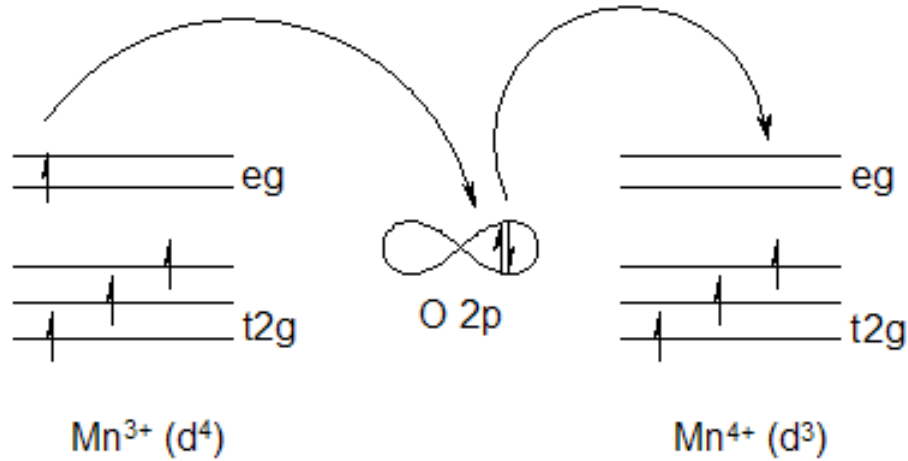


Figura 3.1: Mecanismo de dupla troca. Degenerescência da camada $3d$, devido a estrutura formada por manganês e oxigênio, nos orbitais e_g e t_{2g} , separados pela regra de Hund.

A explicação deste comportamento, foi proposta por Zener [1], em termos de sua teoria da interação indireta magnética entre átomos $3d$ (ver ilustração 3.1). Tendo interpretado o ferromagnetismo como proveniente de um acoplamento indireto das camadas d (degeneradas), entre metais de transição via elétrons de condução (orbitais e_g). Sendo que, todos os elétrons despareados contidos no átomo ou íon, devem empenhar-se para manter a configuração de mais baixa energia, na qual, de acordo com a regra de Hund, todos os spins são paralelos entre si. Visto que os elétrons de condução transportam-se de átomo em átomo sem alterar seus próprios spins, eles estão aptos a mover dentro de um ambiente de spins paralelos, apenas se todos os spins das camadas d incompletas estiverem apontando na mesma direção. Assim, este acoplamento indireto via elétrons de condução irá então baixar a energia do sistema, quando os spins das camadas d estiverem alinhados paralelamente. Foi assumido também, que o acoplamento direto entre as camadas d incompletas, sempre tende a alinhar seus spins de forma antiparalela. Prevendo assim que o ferromagnetismo nunca ocorre na ausência de elétrons de condução ou de algum outro tipo de acoplamento indireto.

Assim, o problema da troca entre íons Mn^{3+} e Mn^{4+} e um íon de oxigênio, pode ser compreendido introduzindo-se o conceito de transferência simultânea de um elétron do Mn^{3+} para o oxigênio e do oxigênio para o vizinho Mn^{4+} (conforme ilustração 3.1). Dupla troca é sempre ferromagnética, diferentemente da interação de super-troca a qual

envolve transferência virtual de elétrons, e é frequentemente antiferromagnética. Se os spins do manganês não são paralelos ou se a ligação Mn-O-Mn é curvada, a transferência de elétron torna-se mais difícil e a mobilidade diminui. Existindo assim uma conexão direta entre condutividade e ferromagnetismo.

Anderson e Hasegawa [2] investigaram o mecanismo de dupla interação de troca proposto por Zenner [1] de forma mais detalhada. Diferindo em alguns aspectos do trabalho de Zener, por trazer um grau de liberdade a mais para o problema devido ao movimento do elétron. Generalizaram o mecanismo de dupla troca considerando interações entre pares de íons magnéticos com direção de spin geral (conforme ilustração 3.2).

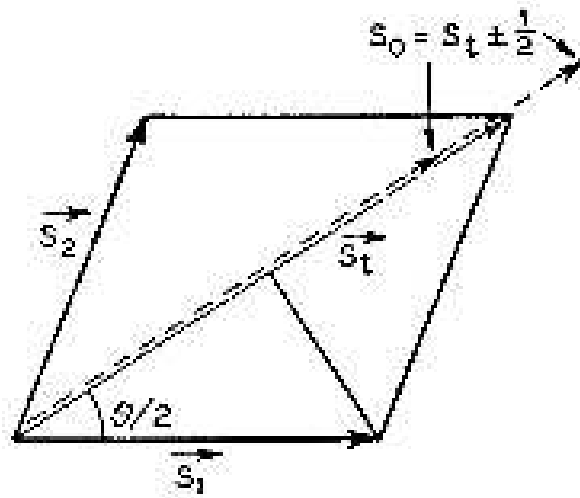


Figura 3.2: Adição dos spins na dupla troca, com diferentes direções. Ref [2]

Calcularam a integral de transferência t , de forma a ser dependente do ângulo formado entre spins dos íons vizinhos Mn^{3+} e Mn^{4+} , sendo expressa na forma:

$$t = t_0 \cos \left(\frac{\theta}{2} \right), \quad (3.1)$$

onde t_0 é a integral de transferência normal que depende da função de onda espacial, e o termo $\cos \left(\frac{\theta}{2} \right)$ deve-se à função de onda do spin. Também consideraram o problema do estado paramagnético de alta temperatura das manganitas, onde a energia de troca deveria ser muito maior que a integral de transferência e previram que a suscetibilidade deve ser tipo Curie.

Anderson e Hasegawa trataram o problema semi-clássico, considerando os dois íons com spin S muito grande tal que possa atribuir uma direção definida no espaço e um ângulo relativo entre eles. Quando o elétron está no primeiro átomo ele pode ter dois estados de energia:

$$E = \pm JS, \quad (3.2)$$

sendo J a interação de troca efetiva, e S a direção de spin do elétron de condução. Podendo S estar apontando paralela ou antiparalelamente ao spin \hat{S}_1 do primeiro íon. No segundo íon (2) também pode ter estes estados, porém aponta na direção de \hat{S}_2 . Considerando que o elétron transferido vai apenas no estado paralelo, foi utilizada a seguinte relação a fim corrigir a diferença na direção.

$$E = \frac{-J_H}{S_2} \pm t_0 \cos\left(\frac{\theta}{2}\right), \quad (3.3)$$

Estes auto-estados correspondem as combinações simétricas e anti-simétricas dos orbitais localizados, com o spin do elétron paralelo ao primeiro ou segundo íon do núcleo Mn^{4+} . A implicação física é que a integral de transferência efetiva é reduzida pelo $\cos(\frac{\theta}{2})$.

O Hamiltoniano da dupla troca para todo o sólidos é então escrito como:

$$H = \sum_{\langle ij \rangle} t_0 \cos\left(\frac{\theta_{ij}}{2}\right) c_i^\dagger c_j - J_H \sum_i \hat{S}_i \cdot s_i, \quad (3.4)$$

onde $c_i^\dagger(c_j)$ cria (aniquila) um elétron no sítio i com spin paralelo ao núcleo iônico. Tal modelo será utilizado para investigar as interações eletrônicas em compostos intermetálicos, quando a interação de troca entre elétrons de condução e spins localizados for ferromagnética.

Outra contribuição importante proveniente de De Gennes [3], que estudou o caso da baixa dopagem do membro final $LaMnO_3$ em mais detalhes. Mostrou de forma geral que os elétrons móveis em uma rede antiferromagnética produzem algum desvio do arranjo de spins. Calculou o ângulo fixo entre os planos de magnetizações adjacentes para serem proporcionais a concentração de portadores x .

3.2 Modelo de Kondo de uma Impureza

O modelo de uma impureza de Kondo é apresentado, pois no estudo de ligas magnéticas diluídas traz importantes resultados. O sistema de férmions pesados pode ser considerado como constituído de dois tipos de elétrons. Um tipo é formado pelo conjunto de elétrons de condução (elétrons pertencentes ao orbital s , ou p ou ainda d), que movem-se através da rede, formando bandas mais alargadas. O outro tipo é constituído pelos elétrons no interior do orbital f semi-preenchido¹. Visto que, nas ligas magnéticas diluídas, consideram-se as propriedades de metais (orbital s) contendo pequena concentração de impurezas.

Zener [4] propôs um modelo onde os elétrons da camada f (impureza) estivessem localizados em sítios atômicos, e os elétrons s (metal paramagnético) fossem itinerantes sobre todo cristal.

Considerando um átomo isolado que, em geral, tem momento angular orbital e de spin de acordo com as regras de Hund, a perturbação que atua no metal sobre a impureza, pode não ser suficientemente forte para destruir o momento magnético deste átomo. Porém em alguns casos o átomo impuro pode reter seu momento magnético no metal, propiciando a formação de uma fase fase magnética no mesmo.

Visando explicar os fenômenos físicos característicos destas ligas metálicas, Zener [4] sugeriu a ocorrência de três interações de spin distintas. Considerando, primeiramente uma interação direta entre as camadas f adjacentes (primeiros vizinhos) que promove a tendência do alinhamento antiferromagnético dos spins f , outra interação existente entre impurezas ocorre de forma indireta (via elétrons de condução, denominada interação RKKY), acarretando num acoplamento ferromagnético entre estas. Uma terceira interação induz o acoplamento antiferromagnético entre os elétrons s de condução e os elétrons da camada f da impureza, podendo suprimir a fase magnética na liga (efeito Kondo). Desta forma, Zener pôde explicar a ocorrência de fases magnéticas em ligas onde o paramagnetismo deveria ser predominante, conforme figura 3.3.

¹O modelo $s - f$ e demais modelos descritos, podem ser utilizados para impurezas com camada de valência d incompletas, tais como metais de transição que possuem os orbitais $3d$ parcialmente preenchidos.

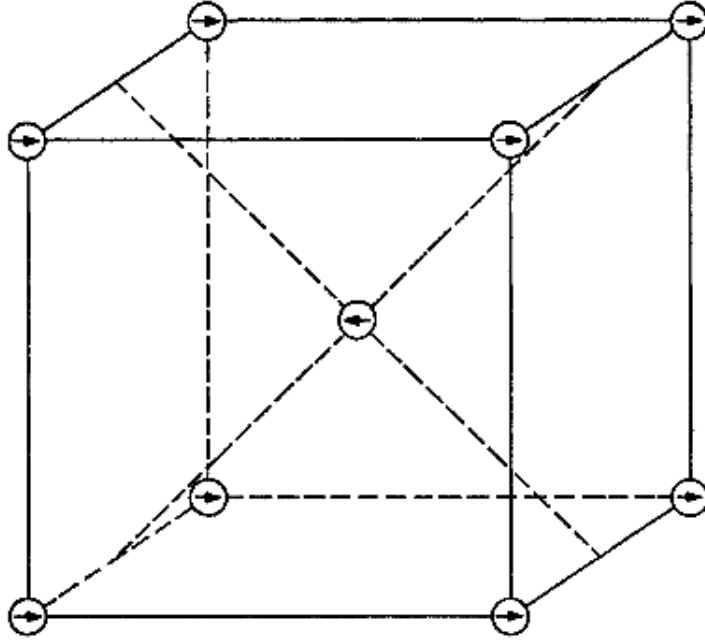


Figura 3.3: Arranjo antiferromagnético em uma rede cristalina. Ref. [4]

Para esta estrutura cristalina de corpo centrado (onde em cada ponto da célula primitiva possui uma impureza), os tipos de interações sugerem um alinhamento antiparalelo entre os momentos magnéticos existentes. Este exemplo ilustra as interações entre impurezas.

Kondo [5] propôs um modelo teórico para descrever sistemas de impurezas magnéticas diluídas em metais não magnéticos. Utilizando considerações análogas às propostas por Zener [4], ele considerou um acoplamento constante entre os spins da impureza e os elétrons de condução do metal, via interação de troca J . O modelo matemático que descreve esta interação é expresso pelo Hamiltoniano:

$$H = \sum_{ij\sigma} T_{ij} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} - J \sum_i \hat{s}_i \cdot \hat{S}. \quad (3.5)$$

onde o primeiro termo do Hamiltoniano representa a energia cinética dos elétrons de condução, o segundo termo trata a interação de troca entre os elétrons de condução \hat{s}_i , e o spin da impureza \hat{S} .

De acordo com o sinal do acoplamento de troca J , um alinhamento paralelo ($itJ > 0$) ou antiparalelo ($J < 0$) dos spins localizados e itinerantes é favorecido, tendo consideráveis

diferenças nas propriedades físicas. Para $J > 0$ temos a caracterização de um acoplamento ferromagnético, já quando $J < 0$ o acoplamento é antiferromagnético.

Os estudos de Kondo trouxeram significativos avanços no estudo das ligas diluídas, principalmente por explicar a ocorrência do mínimo na resistividade elétrica, observada experimentalmente nestes compostos. Este resultado foi obtido usando teoria de perturbação de 2ª ordem em J , possibilitando então demonstrar que essa interação gera um espalhamento singular dos elétrons de condução próximos ao nível de Fermi, e consequentemente uma contribuição proporcional a $\ln(1/T)$ (conforme ilustração) para a resistividade. Embora este resultado perturbativo explique o mínimo na resistividade, ele apresenta uma divergência quando $T \rightarrow 0$, que não é observada experimentalmente. Sendo esta propriedade da liga metálica devida ao efeito Kondo. Pois suprimindo-se a fase antiferromagnética da impureza, abaixo da temperatura T_K (Temperatura Kondo), os elétrons de condução que “contribuem” para condutividade elétrica, quando próximos desta temperatura estarão blindando os momentos magnéticos da impureza, o que promove um aumento na resistividade da liga ao contrário do esperado, que seria resistividade praticamente nula.

Desta forma as características principais deste modelo são: a altas temperaturas a impureza está fracamente acoplada ao gás de elétrons livres, e portanto o sistema se comporta como o de um spin livre, apresentando fase magnética e, quando a temperatura diminui a impureza se acopla cada vez mais fortemente aos elétrons de condução resultando, para temperaturas $T < T_K$, na formação de um estado fundamental singleto com momento local totalmente blindado (efeito Kondo) e, Os elétrons de condução restantes comportam-se como partículas livres sendo espalhadas pela impureza.

Uma transformação canônica é utilizada para relacionar o modelo de Anderson [6] de uma impureza com o modelo de Kondo de uma impureza. No procedimento matemático desenvolvido por Schrieffer e Wolff [20] partindo do Hamiltoniano do modelo de Anderson [6], obtém-se a seguinte interação de troca:

$$J_{k_F k_F} = 2 |V_{k_F f}|^2 \frac{U}{E(E + U)}. \quad (3.6)$$

Verifica-se que a interação de troca $J_{k_F k_F} < 0$ resulta em um acoplamento antiferromagnético, termo este correspondente ao existente no modelo de Kondo de uma impureza.

Este termo torna possível relacionar o modelo de Kondo de uma impureza e o modelo Anderson de uma impureza.

3.3 Modelo da Rede de Kondo

O modelo de Kondo [5] para uma impureza pode ser estendido para uma rede de impurezas concentradas (uma impureza por sítio). O modelo da rede de Kondo, resume-se ao estudo das interações de troca entre spins localizados nos sítios de uma estrutura cristalina com elétrons de condução do metal paramagnético. Matematicamente estuda-se tal modelo pelo Hamiltoniano:

$$H = -\sum_{ij\sigma} T_{ij} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} - J \sum_i \hat{s}_i \cdot \hat{S}_i. \quad (3.7)$$

O primeiro termo do Hamiltoniano de Kondo descreve os elétrons descorrelacionados em uma banda de energia não-degenerada (elétrons \hat{s}) e de largura W , onde os operadores $c_{i\sigma}^\dagger$ e $c_{j\sigma}$ respectivamente criam e aniquilam um elétron no sítio i ou j com spin σ . T_{ij} são as integrais de salto de um sítio i para um sítio j dos respectivos elétrons de condução.

O segundo termo representa a troca entre-bandas, como uma interação entre spins, por meio de uma interação de troca constante J , onde os elétrons s itinerantes de spin σ interagem com o átomo ímpuro de spins localizados \hat{S}_i .

Uma das importantes questões provenientes do modelo de Kondo [5], trata da relação entre o espalhamento Kondo e a interação RKKY. O espalhamento Kondo favorece um estado singlete não magnético, enquanto a interação RKKY tende a estabilizar a fase magnética ordenada. Entretanto, a interação que dá origem à interação RKKY também tende a blindar os momentos locais. Isso gera uma das características mais interessantes deste sistema, a competição entre o efeito Kondo e a interação RKKY devido à variação da interação de troca J .

A intensidade da interação Kondo varia exponencialmente com a razão da interação de troca e a largura da banda de condução, tal que $T_K \propto e^{J/W}$. Já a intensidade de

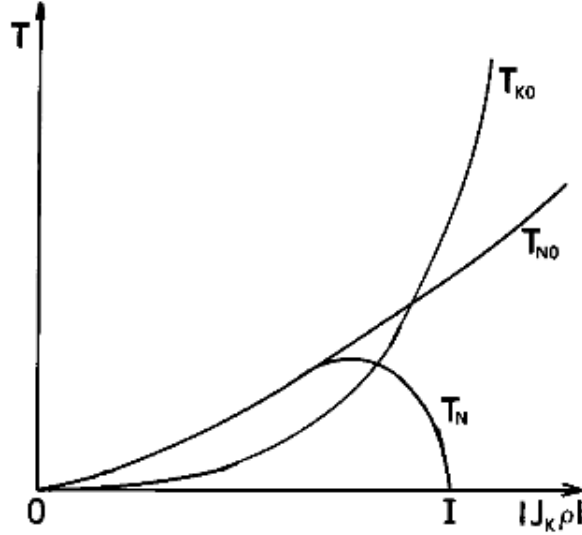


Figura 3.4: Diagrama de Doniach. Ilustra a competição existente entre o efeito Kondo e a interação RKKY. Ref. [19]

interação de troca RKKY antiferromagnética é diretamente proporcional ao quadrado da mesma razão J/W , logo, $T_{N0} \propto (J/W)^2$, onde T_{N0} corresponde à temperatura da fase magnética. Portanto, a competição existente pode dar origem, tanto a um estado fundamental magnético quanto um estado não-magnético, dependendo do valor correspondente a razão J/W .

Ao considerar um sistema rede de Kondo unidimensional, Doniach [7] mostrou a existência de um valor crítico J_c onde ocorre a separação do estado singlete (sendo $J/W > J_c/W$), do estado com ordem magnética (sendo $J/W < J_c/W$). Em seu diagrama de fase, (conforme ilustração 3.4), Doniach comparou as energias de cada estado em relação ao parâmetro J .

Neste diagrama de fases verifica-se que para pequenos valores de J a interação RKKY domina, e com o aumento deste mesmo parâmetro observa-se a formação do estado singlete e, conseqüentemente, o predomínio do efeito Kondo. O regime de valores intermediários de J/W , nos quais $T_K = T_{N0}$ caracteriza a região de competição entre os dois estados, sendo sugerida uma transição de fase de segunda ordem, do estado fundamental antiferromagnético para o estado singlete, a medida que o parâmetro de interação J aumenta para um valor crítico J_c .

Faremos a seguir a extensão do modelo da rede de Kondo para o caso em que está

presente um campo magnético externo, re-escrevendo o segundo termo de (3.7). Introduz-se um termo referente ao campo magnético externo (campo magnético \mathbf{B} orientado na direção z) que irá interagir com os spins, sendo neste caso representado pela energia de Zeeman. Assim trabalharemos com o seguinte Hamiltoniano:

$$\begin{aligned}\mathcal{H} = & -\sum_{i,j,\sigma} T_{ij} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} - \frac{J}{2} \sum_{i,\sigma} \left(\hat{S}_i^\sigma c_{i\bar{\sigma}}^\dagger c_{j\sigma} + \sigma \hat{S}_i^z n_{i\sigma} \right) + \\ & -\frac{1}{2} g_S \mu_B B \sum_i \hat{S}_i^z - \frac{1}{2} g_{el} \mu_B B \sum_{i,\sigma} \sigma n_{i\sigma},\end{aligned}\quad (3.8)$$

$$\begin{aligned}com \quad \sigma &= \pm, \\ \bar{\sigma} &= -\sigma, \quad e \\ n_\sigma &= c_\sigma^\dagger c_\sigma.\end{aligned}$$

Os operadores de spin dos momentos localizados são representados por \hat{S}_i , presentes no segundo e terceiro termo do hamiltoniano que representam a energia das interações de troca no sítio i entre elétrons de condução e os spins localizados. Sendo que $S_i^\sigma = S_i^x + i\sigma S_i^y$. No quarto e quinto termos do Hamiltoniano temos respectivamente g_S que representa o fator g do spin localizado, g_{el} o fator g dos elétrons de condução e μ_B o magnetons de Bohr.

Definimos também os seguintes termos como:

$$\begin{aligned}h &= -\frac{1}{2} g_{el} \mu_B B, \\ h_{\hat{S}} &= -\frac{1}{2} g_S \mu_B B.\end{aligned}$$

De forma que podemos reescrever o Hamiltoniano de Kondo (3.9) como:

$$\begin{aligned}\mathcal{H} = & -\sum_{i,j,\sigma} T_{ij} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} - \frac{J}{2} \sum_{i,\sigma} \left(\hat{S}_i^\sigma c_{i\bar{\sigma}}^\dagger c_{j\sigma} + \sigma \hat{S}_i^z n_{i\sigma} \right) + \\ & -h_{\hat{S}} \sum_i \hat{S}_i^z - h \sum_{i,\sigma} \sigma n_{i\sigma}.\end{aligned}\quad (3.9)$$

A equação (3.9) é utilizada para os cálculos das seções seguintes do capítulo seguinte.

Observando as equações (3.4) e (3.7) pode-se relacionar o modelo de dupla troca com o modelo da rede de Kondo na fase ferromagnética. Comparando os dois termos do Hamiltoniano de dupla troca com a integral de salto T_{ij} e a interação de troca J , verifica-se

a equivalência dos dois modelos.

Capítulo 4

Métodos e Aproximações

Abordaremos a seguir métodos para o cálculo da magnetização dos elétrons de condução e para spins localizados. Para tal, faz-se necessário estudar as correlações entre operadores dos pares de spins.

Utilizando o método de funções de Green, pode-se escrever a função de Green associada ao movimento dos elétrons de condução, resolvendo-a para obtenção da respectiva equação de movimento, equação essa que possibilitará encontrar as propriedades físicas do sistema em questão.

No formalismo de funções de Green de dois tempos, a propagação dos elétrons de condução pode ser expressa da seguinte maneira:

$$G_{i,j}^{\sigma}(t, t') = -i\theta(t - t') \left\langle \left\{ c_{i\sigma}(t); c_{j\sigma}^{\dagger}(t') \right\} \right\rangle \quad (4.1)$$

e com

$$\theta(t - t') = \begin{cases} 1 & (t \geq t') \\ 0 & (t < t') \end{cases}$$

Como o anti-comutador em (4.1) envolve a criação de um elétron com spin σ no sítio j em um tempo t' e a aniquilação de um elétron de mesmo spin, porém no sítio i em um tempo $t \geq t'$, temos uma função de Green retardada.

Tal propagação dos elétrons de condução pode também ser descrita através da transformada de Fourier da função de Green, conforme Apêndice C. Para simplificação do cálculo supõe-se que $t' = 0$ e utiliza-se as condições acima para a função $\theta(t)$, de forma a obter:

$$G_{i,j}^{\sigma}(\omega) = \langle \langle c_{i,\sigma}; c_{j\sigma}^{\dagger} \rangle \rangle = -i \int_0^{\infty} dt e^{-i\omega(t-t')} \langle \{ c_{i\sigma}(t); c_{j\sigma}^{\dagger}(0) \} \rangle. \quad (4.2)$$

Sendo a equação de movimento de $G_{i,j}^{\sigma}(\omega)$ desejada para escrever a seguinte equação de movimento:

$$\omega G_{i,j}^{\sigma}(\omega) = \langle \{ c_{i,\sigma}; c_{j\sigma}^{\dagger} \} \rangle + \langle \langle [c_{i,\sigma}, H]; c_{j\sigma}^{\dagger} \rangle \rangle \quad (4.3)$$

Calculando as relações entre os operadores, pode-se obter respectivamente a equação de movimento da função de Green associada ao sistema físico em estudo. Trataremos nas seções deste capítulo algumas relações pelo método de funções de Green.

4.1 Cálculo da Magnetização dos Elétrons de Condução por Aproximação de Campo Médio

O modelo da dupla troca foi relacionado no capítulo anterior (cap.3) com o Hamiltoniano do modelo da rede de Kondo eq.(3.9) na fase ferromagnética, logo, utilizaremos na equação (4.3) tal Hamiltoniano para obter as relações desejadas. Assim, explicitando as relações de comutação de (4.3), e escrevendo os termos com novos índices, temos:

$$\begin{aligned} [c_{i\sigma}, \mathcal{H}] = & - \sum_{k,m,\alpha} t_{km} [c_{i\sigma}, c_{k\alpha}^{\dagger} c_{m\alpha}] - \frac{J}{2} \sum_{k,\alpha} \hat{S}_k^{\alpha} [c_{i\sigma}, c_{m\bar{\alpha}}^{\dagger} c_{m\alpha}] + \\ & - \frac{J}{2} \sum_{k,\alpha} \sigma \hat{S}_k^z [c_{i\sigma}, c_{m\alpha}^{\dagger} c_{m\alpha}] - \frac{1}{2} g_{el} \mu_B \hbar^{ext} \sum_{k,\alpha} \alpha [c_{i\sigma}, c_{m\alpha}^{\dagger} c_{m\alpha}]. \end{aligned} \quad (4.4)$$

Estes comutadores são calculados no Apêndice A e nos fornecem as seguintes relações:

$$\begin{aligned}
\langle\langle [c_{i\sigma}, \mathcal{H}]; c_{j\sigma}^\dagger \rangle\rangle &= - \sum_m t_{im} \langle\langle c_{m\sigma}; c_{j\sigma}^\dagger \rangle\rangle + \\
&\quad - \frac{J}{2} \langle\langle \hat{S}_i^{\bar{\sigma}} c_{i\bar{\sigma}}; c_{j\sigma}^\dagger \rangle\rangle + \\
&\quad - \frac{J}{2} \sigma \langle\langle \hat{S}_i^z c_{i\sigma}; c_{j\sigma}^\dagger \rangle\rangle + \\
&\quad - \frac{1}{2} g_{el} \mu_B \hbar^{ext} \sigma \langle\langle c_{i\sigma}; c_{j\sigma}^\dagger \rangle\rangle,
\end{aligned} \tag{4.5}$$

ou ainda:

$$\begin{aligned}
\langle\langle [c_{i\sigma}, \mathcal{H}]; c_{j\sigma}^\dagger \rangle\rangle &= - \sum_m t_{im} G_{mj}^\sigma - \frac{J}{2} (\Lambda_{ij}^\sigma(\omega) + \sigma \Gamma_{ij}^\sigma(\omega)) + \\
&\quad - \frac{1}{2} g_{el} \mu_B \hbar^{ext} \sigma G_{ij}^\sigma(\omega).
\end{aligned} \tag{4.6}$$

De forma que a equação de movimento resultante da substituição de (4.6) em (4.3) seja:

$$\left(\frac{1}{2} g_{el} \mu_B \hbar^{ext} \sigma + \omega \right) G_{ij}^\sigma(\omega) = \delta_{ij} - \sum_m t_{im} G_{mj}^\sigma(\omega) - \frac{J}{2} (\Lambda_{ij}^\sigma(\omega) + \sigma \Gamma_{ij}^\sigma(\omega)), \tag{4.7}$$

Obtendo as relações entre spins,

$$\Lambda_{ij}^\sigma(\omega) \equiv \langle\langle \hat{S}_i^{\bar{\sigma}} c_{i\bar{\sigma}}; c_{j\sigma}^\dagger \rangle\rangle \tag{4.8}$$

$$e \quad \Gamma_{ij}^\sigma(\omega) \equiv \langle\langle \hat{S}_i^z c_{i\sigma}; c_{j\sigma}^\dagger \rangle\rangle, \tag{4.9}$$

sendo estas funções de Green de segunda geração. Tais expressões (4.8) e (4.9) permitem calcular as interações entre os momentos magnéticos localizados e os elétrons de condução na aproximação de campo médio.

A aproximação que se segue consiste em negligenciar as correlações dos operadores de spin localizados \hat{S} e os operadores dos elétrons de condução c_i e c_j^\dagger , ou seja, as segundas gerações das funções de Green são aproximadas e reescritas da seguinte maneira:

$$A_{ij}^\sigma(\omega) \equiv \langle \langle \hat{S}_i^{\bar{\sigma}} c_{i\bar{\sigma}}; c_{j\sigma}^\dagger \rangle \rangle \sim \langle \hat{S}_i^{\bar{\sigma}} \rangle \langle \langle c_{i\bar{\sigma}}; c_{j\sigma}^\dagger \rangle \rangle = 0, \quad (4.10)$$

$$\Gamma_{ij}^\sigma(\omega) \equiv \langle \langle \hat{S}_i^z c_{i\sigma}; c_{j\sigma}^\dagger \rangle \rangle \sim \langle \hat{S}_i^z \rangle \langle \langle c_{i\sigma}; c_{j\sigma}^\dagger \rangle \rangle = \langle \hat{S}_i^z \rangle G_{ij}^\sigma(\omega). \quad (4.11)$$

Portanto, a equação de movimento (4.7) fica da forma:

$$\left(\sigma B + \omega + \sigma \frac{J}{2} \langle \hat{S}_i^z \rangle \right) G_{ij}^\sigma(\omega) = \delta_{ij} - \sum_m t_{im} G_{mj}^\sigma(\omega) \quad (4.12)$$

onde fazemos

$$B \equiv \frac{1}{2} g_{el} \mu_B \hbar^{ext}. \quad (4.13)$$

Neste ponto é conveniente utilizarmos as transformadas de Fourier no espaço de momento, tanto para as funções de Green, quanto para o parâmetro t_{im} e a delta de Kronecker:

$$G_{\mathbf{k}}^{\sigma\sigma'}(\omega) = \frac{1}{N} \sum_{ij} G_{ij}^{\sigma\sigma'}(\omega) e^{i\mathbf{k}(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)}, \quad (4.14)$$

$$G_{ij}^{\sigma\sigma'}(\omega) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} G_{\mathbf{k}}^{\sigma\sigma'}(\omega) e^{-i\mathbf{k}(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)}, \quad (4.15)$$

$$t_{im} = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \varepsilon(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_m)}, \quad (4.16)$$

$$\delta_{ij} = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)}, \quad (4.17)$$

$$\delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} = \frac{1}{N} \sum_i e^{i(\mathbf{k} - \mathbf{k}')\mathbf{R}_i}. \quad (4.18)$$

Aplicando essas transformadas na equação de movimento (4.12) obtemos:

$$G_{\mathbf{k}}^\sigma(\omega) = \frac{1}{\Omega - \Omega_{\mathbf{k}}}, \quad (4.19)$$

com

$$\Omega_{\mathbf{k}} \equiv \sigma B + \sigma \frac{J}{2} \langle \hat{S}_i^z \rangle + \varepsilon(\mathbf{k}), \quad (4.20)$$

cujas relação entre a equação (4.1) e a densidade espectral é expressa como

$$I_{ij}(\omega) = -\frac{\Im m G_{ij}(\omega)}{e^{\omega-\mu}}. \quad (4.21)$$

Logo, utilizando (4.21) e (4.19) permite-nos obter a média:

$$\langle c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma} \rangle = -\frac{1}{\pi} \int \frac{\Im m G_{ij}^\sigma(\omega)}{e^{\omega-\mu}} d\omega \quad (4.22)$$

de onde calcula-se a média do operador $\langle s^z \rangle$, verificando-se ainda que em (4.22), para valores distintos de $\langle S^z \rangle$, obtém-se a expressão para o cálculo da magnetização dos elétrons de condução.

Na sequência investigaremos a influência dos elétrons de condução sobre os spins localizados. Sendo verificado que esta traduz-se numa interação de troca efetiva de Heisenberg $J_H^{ef}(\mathbf{q})$, podendo ser obtida calculando-se a média do Hamiltoniano original (3.9) no subespaço dos elétrons de condução, que constitui uma generalização da interação RKKY usual [17], [18] e [16].

Para demonstração desta interação, escreve-se o Hamiltoniano (3.9) no espaço \mathbf{k} , onde primeiramente separamos este em três termos:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_T + \mathcal{H}_H + \mathcal{H}_J. \quad (4.23)$$

O primeiro e segundo termos são respectivamente:

$$\mathcal{H}_T = \sum_{i,j,\sigma} T_{ij} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} = \sum_{\mathbf{k}} \varepsilon(\mathbf{k}) c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} \quad (4.24)$$

e

$$\mathcal{H}_H = -g_{\hat{S}} \mu_B \sum_i \hat{S}_i^z h^{ext} - \frac{1}{2} g_{el} \mu_B \sum_{\mathbf{k},\sigma} \sigma c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} h^{ext}, \quad (4.25)$$

sendo σ a projeção de spin do elétron, e \mathbf{k} correspondente ao vetor de onda da primeira zona de Brillouin. Quanto a H_J , cada sítio da rede possui momento magnético localizado representado pelo operador de spin \hat{S}_i . Considerando um acoplamento do sistema de spin através de uma troca inter-atômica $s - f$, podemos então escrever:

$$\mathcal{H}_J = -\frac{J}{2} \sum_{i,\sigma} \left(\hat{S}_i^\sigma c_{i\bar{\sigma}}^\dagger c_{j\sigma} + \sigma \hat{S}_i^z n_{i\sigma} \right),$$

Primeiramente reescrevendo os operadores fermiônicos de criação e destruição conforme as suas transformadas de Fourier no espaço de momento:

$$c_{i\sigma} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k},\sigma} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_i}, \quad (4.26)$$

$$c_{i\sigma}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k},\sigma}^\dagger e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_i}, \quad (4.27)$$

o termo $c_{i\sigma'}^\dagger c_{i\sigma}$ pode então ser escrito na forma:

$$c_{i\sigma'}^\dagger c_{i\sigma} = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}'} c_{\mathbf{q}',\sigma'}^\dagger c_{\mathbf{k},\sigma} e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{q}') \cdot \mathbf{R}_i}, \quad (4.28)$$

ou ainda, definindo $\mathbf{q}' = \mathbf{k} + \mathbf{q}$, temos:

$$c_{i\sigma'}^\dagger c_{i\sigma} = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_i} c_{\mathbf{k}+\mathbf{q},\sigma'}^\dagger c_{\mathbf{k},\sigma}, \quad (4.29)$$

o que permite reescrevermos o Hamiltoniano da maneira a seguir:

$$\mathcal{H}_J = -\frac{J}{2N} \sum_{i,\sigma} \sum_{\mathbf{q}} e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_i} \sum_{\mathbf{k}} \left(\hat{S}_i^\sigma c_{\mathbf{k}+\mathbf{q},\bar{\sigma}}^\dagger c_{\mathbf{k},\sigma} + \sigma \hat{S}_i^z c_{\mathbf{k}+\mathbf{q},\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k},\sigma} \right). \quad (4.30)$$

Neste sistema σ representa as matrizes de spin de Pauli. Transformando o Hamiltoniano de troca \mathcal{H}_J , em um Hamiltoniano efetivo \mathcal{H}_f , por meio do cálculo da média deste no subespaço dos elétrons de condução \mathbf{s} , obtemos:

$$\mathcal{H}_J = -J \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{i}, \sigma, \sigma'} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_i} (\hat{S}_i \cdot \hat{\sigma})_{\sigma\sigma'} \langle c_{\mathbf{k}+\mathbf{q},\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k},\sigma'} \rangle^{(s)}. \quad (4.31)$$

Na sequência é obtida a equação de movimento da função de Green:

$$\hat{G}_{\mathbf{k}, \mathbf{k}+\mathbf{q}}^{\sigma\sigma'}(\omega) = \ll c_{\mathbf{k}\sigma}; c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma'}^\dagger \gg_\omega^{(s)}. \quad (4.32)$$

Verifica-se no Apêndice C que quando $c_{\mathbf{k}\sigma}$ é considerado o operador ativo, a equação de movimento para a função de Green acima torna-se:

$$\omega \hat{G}_{\mathbf{k}, \mathbf{k}+\mathbf{q}}^{\sigma\sigma'}(\omega) = \langle [c_{\mathbf{k}\sigma}, c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma'}^\dagger]_{+1} \rangle + \ll [c_{\mathbf{k}\sigma}, \mathcal{H}]_{-1}; c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma'}^\dagger \gg_{+1}, \quad (4.33)$$

sendo que do Apêndice A sabemos que o primeiro termo do lado direito da igualdade na equação acima se reduz a ¹:

$$\langle [c_{\mathbf{k}\sigma}, c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma'}^\dagger]_{+1} \rangle = \langle \{c_{\mathbf{k}\sigma}, c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma'}^\dagger\} \rangle = \delta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}+\mathbf{q}} \delta_{\sigma\sigma'}. \quad (4.34)$$

O resultado do comutador $[c_{\mathbf{k}\sigma}, \mathcal{H}]$ dependerá da soma dos comutadores $[c_{\mathbf{k}\sigma}, \mathcal{H}_T]$, $[c_{\mathbf{k}\sigma}, \mathcal{H}_H]$ e $[c_{\mathbf{k}\sigma}, \mathcal{H}_J]$, que são comutadores provenientes do Hamiltoniano (4.23). O cálculo destes comutadores segue conforme desenvolvimento realizado no Apêndice A, e os resultados são:

$$\begin{aligned} [c_{\mathbf{k}\sigma}, \mathcal{H}_J] &= -\frac{J}{2N} \sum_{i, \sigma''} \sum_{\mathbf{q}'} e^{-i\mathbf{q}' \cdot \mathbf{R}_i} \sum_{\mathbf{k}'} \left(\hat{S}_i^{\sigma''} [c_{\mathbf{k}\sigma}, c_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}'\sigma''}^\dagger c_{\mathbf{k}'\sigma''}] + \sigma'' \hat{S}_i^z [c_{\mathbf{k}\sigma}, c_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}'\sigma''}^\dagger c_{\mathbf{k}'\sigma''}] \right), \\ &= -\frac{J}{2N} \sum_i \sum_{\mathbf{q}'} e^{-i\mathbf{q}' \cdot \mathbf{R}_i} \left(\hat{S}_i^{\bar{\sigma}} c_{\mathbf{k}-\mathbf{q}', \bar{\sigma}} + \sigma \hat{S}_i^z c_{\mathbf{k}-\mathbf{q}', \sigma} \right), \end{aligned} \quad (4.35)$$

e também,

$$\begin{aligned} [c_{\mathbf{k}\sigma}, \mathcal{H}_T] &= - \sum_{\mathbf{k}', \sigma''} \varepsilon(\mathbf{k}') [c_{\mathbf{k}\sigma}, c_{\mathbf{k}'\sigma''}^\dagger c_{\mathbf{k}'\sigma''}], \\ &= -\varepsilon(\mathbf{k}) c_{\mathbf{k}\sigma}, \end{aligned} \quad (4.36)$$

e ainda

¹Por simplificação adotaremos a partir deste tópico que $[a, b]_{+1} = \{a, b\}$ e $[a, b]_{-1} = [a, b]$

$$\begin{aligned}
[c_{\mathbf{k}\sigma}, \mathcal{H}_H] &= -g_{\hat{S}}\mu_B \sum_i [c_{\mathbf{k}\sigma}, \hat{S}_i^z] h^{ext} - \frac{1}{2} g_{el}\mu_B \sum_{\mathbf{k}', \sigma''} \sigma'' [c_{\mathbf{k}\sigma}, c_{\mathbf{k}'\sigma''}^\dagger c_{\mathbf{k}'\sigma''}] h^{ext}, \\
&= -\frac{1}{2} g_{el}\mu_B \sigma c_{\mathbf{k}\sigma} h^{ext} \equiv -\sigma \mathcal{B} c_{\mathbf{k}\sigma}.
\end{aligned} \tag{4.37}$$

Com os resultados (4.34), (4.35), (4.36) e (4.37), a equação de movimento (4.33) torna-se:

$$\begin{aligned}
\omega \hat{G}_{\mathbf{k}, \mathbf{k}+\mathbf{q}}^{\sigma\sigma'} &= \delta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}+\mathbf{q}} \delta_{\sigma\sigma'} - \varepsilon(\mathbf{k}) \hat{G}_{\mathbf{k}, \mathbf{k}+\mathbf{q}}^{\sigma\sigma'} + \\
&- \frac{J}{2N} \sum_i \sum_{\mathbf{q}'} e^{-i\mathbf{q}' \cdot \mathbf{R}_i} \left(\hat{S}_i^{\bar{\sigma}} \hat{G}_{\mathbf{k}-\mathbf{q}', \mathbf{k}+\mathbf{q}}^{\bar{\sigma}\sigma'} + \sigma \hat{S}_i^z \hat{G}_{\mathbf{k}-\mathbf{q}', \mathbf{k}+\mathbf{q}}^{\sigma\sigma'} \right) + \\
&- \sigma \mathcal{B} \hat{G}_{\mathbf{k}, \mathbf{k}+\mathbf{q}}^{\sigma\sigma'}.
\end{aligned} \tag{4.38}$$

Reescrita de outra forma,

$$\begin{aligned}
(\omega + \varepsilon(\mathbf{k}) + \sigma \mathcal{B}) \hat{G}_{\mathbf{k}, \mathbf{k}+\mathbf{q}}^{\sigma\sigma'} &= \delta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}+\mathbf{q}} \delta_{\sigma\sigma'} \\
&- \frac{J}{2N} \sum_i \sum_{\mathbf{q}'} e^{-i\mathbf{q}' \cdot \mathbf{R}_i} \left(\hat{S}_i^{\bar{\sigma}} \hat{G}_{\mathbf{k}-\mathbf{q}', \mathbf{k}+\mathbf{q}}^{\bar{\sigma}\sigma'} + \sigma \hat{S}_i^z \hat{G}_{\mathbf{k}-\mathbf{q}', \mathbf{k}+\mathbf{q}}^{\sigma\sigma'} \right).
\end{aligned} \tag{4.39}$$

Vamos definir:

$$G_{\mathbf{k}}^{(0)} = \frac{1}{\omega + \varepsilon(\mathbf{k}) + \sigma \mathcal{B}} \tag{4.40}$$

e fazer $\mathbf{q}' = \mathbf{k} - \mathbf{k}'$ para obter:

$$\begin{aligned}
\hat{G}_{\mathbf{k}, \mathbf{k}+\mathbf{q}}^{\sigma\sigma'} &= \delta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}+\mathbf{q}} \delta_{\sigma\sigma'} G_{\mathbf{k}}^{(0)} + \\
&- \frac{J}{2N} \hat{G}_{\mathbf{k}}^{(0)} \sum_i \sum_{\mathbf{k}'} e^{-i(\mathbf{k}-\mathbf{k}') \cdot \mathbf{R}_i} \left(\hat{S}_i^{\bar{\sigma}} \hat{G}_{\mathbf{k}', \mathbf{k}+\mathbf{q}}^{\bar{\sigma}\sigma'} + \sigma \hat{S}_i^z \hat{G}_{\mathbf{k}', \mathbf{k}+\mathbf{q}}^{\sigma\sigma'} \right).
\end{aligned} \tag{4.41}$$

Considerando $c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma'}^\dagger$ como o operador ativo na função de Green (4.32), e conforme foi desenvolvido no Apêndice C, temos:

$$\omega \hat{G}_{\mathbf{k}, \mathbf{k}+\mathbf{q}}^{\sigma\sigma'}(\omega) = \langle \{c_{\mathbf{k}\sigma}, c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma'}^\dagger\} \rangle + \langle \langle c_{\mathbf{k}\sigma}; [\mathcal{H}, c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma'}^\dagger] \rangle \rangle, \tag{4.42}$$

assim, com as relações de comutação contidas no apêndice A, obtemos:

$$\begin{aligned}
[\mathcal{H}_J; c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma'}^\dagger] &= -\frac{J}{2N} \sum_{i,\sigma''} \sum_{\mathbf{q}'} e^{-i\mathbf{q}' \cdot \mathbf{R}_i} \sum_{\mathbf{k}'} \left(\hat{S}_i^{\sigma''} [c_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}'\bar{\sigma}''}^\dagger c_{\mathbf{k}'\sigma''}, c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma'}^\dagger] + \right. \\
&\quad \left. + \sigma'' \hat{S}_i^z [c_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}'\sigma''}^\dagger c_{\mathbf{k}'\sigma''}, c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma'}^\dagger] \right), \\
&= -\frac{J}{2N} \sum_i \sum_{\mathbf{q}'} e^{-i\mathbf{q}' \cdot \mathbf{R}_i} \left(\hat{S}_i^{\sigma'} c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}+\mathbf{q}',\bar{\sigma}'}^\dagger + \sigma' \hat{S}_i^z c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}+\mathbf{q}',\sigma'}^\dagger \right), \quad (4.43)
\end{aligned}$$

e

$$\begin{aligned}
[\mathcal{H}_H; c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma'}^\dagger] &= -g_S \mu_B \sum_i [\hat{S}_i^z, c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma'}^\dagger] h^{ext} - \frac{1}{2} g_{el} \mu_B \sum_{\mathbf{k}',\sigma''} \sigma'' [c_{\mathbf{k}'\sigma''}^\dagger c_{\mathbf{k}'\sigma''}, c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma'}^\dagger] h^{ext}, \\
&= -\frac{1}{2} g_{el} \mu_B \sigma c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma'}^\dagger h^{ext} \equiv -\sigma \mathcal{B} c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma'}^\dagger. \quad (4.44)
\end{aligned}$$

Com esses resultados e juntamente com (4.34), a equação de movimento (4.42) torna-se:

$$\begin{aligned}
\omega \hat{G}_{\mathbf{k},\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{\sigma\sigma'} &= \delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}+\mathbf{q}} \delta_{\sigma\sigma'} - \varepsilon(\mathbf{k} + \mathbf{q}) \hat{G}_{\mathbf{k},\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{\sigma\sigma'} + \\
&- \frac{J}{2N} \sum_i \sum_{\mathbf{q}'} e^{-i\mathbf{q}' \cdot \mathbf{R}_i} \left(\hat{S}_i^{\sigma'} \hat{G}_{\mathbf{k},\mathbf{k}+\mathbf{q}+\mathbf{q}'}^{\sigma\bar{\sigma}'} + \sigma' \hat{S}_i^z \hat{G}_{\mathbf{k},\mathbf{k}+\mathbf{q}+\mathbf{q}'}^{\sigma\sigma'} \right) + \\
&- \sigma \mathcal{B} \hat{G}_{\mathbf{k},\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{\sigma\sigma'}, \quad (4.45)
\end{aligned}$$

ou ainda:

$$\begin{aligned}
\hat{G}_{\mathbf{k},\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{\sigma\sigma'} &= \delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}+\mathbf{q}} \delta_{\sigma\sigma'} G_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{(0)} + \\
&- \frac{J}{2N} G_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{(0)} \sum_i \sum_{\mathbf{k}'} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{q}-\mathbf{k}') \cdot \mathbf{R}_i} \left(\hat{S}_i^{\sigma'} \hat{G}_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}^{\sigma\bar{\sigma}'} + \sigma' \hat{S}_i^z \hat{G}_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}^{\sigma\sigma'} \right), \quad (4.46)
\end{aligned}$$

onde definimos $\mathbf{q}' = \mathbf{k}' - \mathbf{k} - \mathbf{q}$ e:

$$G_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{(0)} = \frac{1}{\omega + \varepsilon(\mathbf{k} + \mathbf{q}) + \sigma \mathcal{B}}. \quad (4.47)$$

Podemos agora combinar as duas equações de movimento (4.41) e (4.46) da seguinte maneira:

$$\begin{aligned}
\hat{G}_{\mathbf{k},\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{\sigma\sigma'} &= \frac{1}{2}\delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}+\mathbf{q}}\delta_{\sigma\sigma'}G_{\mathbf{k}}^{(0)} + \frac{1}{2}\delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}+\mathbf{q}}\delta_{\sigma\sigma'}G_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{(0)} + \\
&- \frac{J}{4N}G_{\mathbf{k}}^{(0)}\sum_i\sum_{\mathbf{k}'}e^{-i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\cdot\mathbf{R}_i}\left(\hat{S}_i^{\bar{\sigma}}\hat{G}_{\mathbf{k}',\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{\bar{\sigma}\sigma'} + \sigma\hat{S}_i^z\hat{G}_{\mathbf{k}',\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{\sigma\sigma'}\right) + \\
&- \frac{J}{4N}G_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{(0)}\sum_i\sum_{\mathbf{k}'}e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{q}-\mathbf{k}')\cdot\mathbf{R}_i}\left(\hat{S}_i^{\sigma'}\hat{G}_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}^{\sigma\bar{\sigma}'} + \sigma'\hat{S}_i^z\hat{G}_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}^{\sigma\sigma'}\right),
\end{aligned} \tag{4.48}$$

ou de outra forma:

$$\begin{aligned}
\hat{G}_{\mathbf{k},\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{\sigma\sigma'} &= \delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}+\mathbf{q}}\delta_{\sigma\sigma'}G_{\mathbf{k}}^{(0)} + \\
&- \frac{J}{4N}\sum_i\sum_{\mathbf{k}'}\left[e^{-i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\cdot\mathbf{R}_i}G_{\mathbf{k}}^{(0)}\left(\hat{S}_i^{\bar{\sigma}}\hat{G}_{\mathbf{k}',\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{\bar{\sigma}\sigma'} + \sigma\hat{S}_i^z\hat{G}_{\mathbf{k}',\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{\sigma\sigma'}\right) + \right. \\
&\quad \left. + e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{q}-\mathbf{k}')\cdot\mathbf{R}_i}G_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{(0)}\left(\hat{S}_i^{\sigma'}\hat{G}_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}^{\sigma\bar{\sigma}'} + \sigma'\hat{S}_i^z\hat{G}_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}^{\sigma\sigma'}\right)\right],
\end{aligned} \tag{4.49}$$

realizando as seguintes aproximações de primeira ordem no lado direito da equação acima (4.50):

$$\hat{G}_{\mathbf{k}',\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{\sigma\sigma'} \approx \delta_{\sigma'\sigma}\delta_{\mathbf{k}',\mathbf{k}+\mathbf{q}}G_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{\sigma'} \tag{4.50}$$

$$\hat{G}_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}^{\sigma\sigma'} \approx \delta_{\sigma'\sigma}\delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}G_{\mathbf{k}}^{\sigma} \tag{4.51}$$

$$\hat{G}_{\mathbf{k}',\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{\bar{\sigma}\bar{\sigma}'} \approx \delta_{\sigma'\bar{\sigma}}\delta_{\mathbf{k}',\mathbf{k}+\mathbf{q}}G_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{\sigma'} \tag{4.52}$$

$$\hat{G}_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}^{\bar{\sigma}\bar{\sigma}'} \approx \delta_{\bar{\sigma}'\bar{\sigma}}\delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}G_{\mathbf{k}}^{\bar{\sigma}} \tag{4.53}$$

obtemos:

$$\begin{aligned}
\hat{G}_{\mathbf{k},\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{\sigma\sigma'} &= \delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}+\mathbf{q}}\delta_{\sigma\sigma'}G_{\mathbf{k}}^{(0)} + \\
&- \frac{J}{4N}\sum_i\left[e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_i}\hat{G}_{\mathbf{k}}^{(0)}\left(\hat{S}_i^{\bar{\sigma}}\delta_{\sigma'\bar{\sigma}}G_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{\sigma'} + \sigma\hat{S}_i^z\delta_{\sigma'\sigma}G_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{\sigma'}\right) + \right. \\
&\quad \left. + e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_i}\hat{G}_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{(0)}\left(\hat{S}_i^{\sigma'}\delta_{\bar{\sigma}'\sigma}G_{\mathbf{k}}^{\sigma} + \sigma'\hat{S}_i^z\delta_{\sigma'\sigma}G_{\mathbf{k}}^{\sigma}\right)\right],
\end{aligned} \tag{4.54}$$

$$\begin{aligned}
\hat{G}_{\mathbf{k},\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{\sigma\sigma'} &= \delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}+\mathbf{q}}\delta_{\sigma\sigma'}G_{\mathbf{k}}^{(0)} + \\
&- \frac{J}{4N}\sum_i e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_i}\left(\delta_{\sigma'\bar{\sigma}}\hat{S}_i^{\bar{\sigma}} + \sigma\delta_{\sigma'\sigma}\hat{S}_i^z\right)\mathcal{A}_{\mathbf{k},\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{\sigma\sigma'},
\end{aligned} \tag{4.55}$$

na qual:

$$\mathcal{A}_{\mathbf{k},\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{\sigma\sigma'} \equiv G_{\mathbf{k}}^{(0)} G_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{\sigma'} + G_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{(0)} G_{\mathbf{k}}^{\sigma} . \quad (4.56)$$

Pelo teorema espectral, podemos obter:

$$\begin{aligned} \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \langle c_{\mathbf{k}+\mathbf{q},\sigma'}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} \rangle^{(s)} &\approx \frac{1}{2} \delta_{\sigma\sigma'} \delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}+\mathbf{q}} \langle n \rangle + \\ &- \frac{J}{4} \sum_i e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_i} \left(\hat{S}_i^{\bar{\sigma}} \mathcal{D}_{\mathbf{q}}^{\sigma\bar{\sigma}} + \sigma \hat{S}_i^z \mathcal{D}_{\mathbf{q}}^{\sigma\sigma} \right), \end{aligned} \quad (4.57)$$

onde:

$$\mathcal{D}_{\mathbf{q}}^{\sigma\bar{\sigma}} = -\frac{1}{\pi} \Im m \left\{ \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega f(\omega) \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \mathcal{A}_{\mathbf{k},\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{\sigma\bar{\sigma}} \right\}, \quad (4.58)$$

portanto, a média do Hamiltoniano \mathcal{H} no subespaço dos elétrons de condução, pode ser finalmente calculada em:

$$\langle \mathcal{H}_J \rangle^{(s)} = -\frac{J}{2N} \sum_{i,\sigma} \sum_{\mathbf{q}} e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_i} \sum_{\mathbf{k}} \left(\hat{S}_i^{\sigma} \langle c_{\mathbf{k}+\mathbf{q},\bar{\sigma}}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} \rangle^{(s)} + \sigma \hat{S}_i^z \langle c_{\mathbf{k}+\mathbf{q},\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} \rangle^{(s)} \right), \quad (4.59)$$

considerando que $\sum_{\sigma} \mathcal{A}_{\mathbf{k},\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{\sigma\bar{\sigma}} = \sum_{\sigma} \mathcal{A}_{\mathbf{k},\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{\sigma\sigma}$, nós podemos chegar à seguinte relação:

$$\langle \mathcal{H}_J \rangle^{(s)} = \frac{J^2}{8} \sum_{ij} \sum_{\mathbf{q}} e^{-i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)} \left(\hat{S}_i^+ \hat{S}_j^- + \hat{S}_i^z \hat{S}_j^z \right) \mathcal{D}_{\mathbf{q}}^{\sigma\bar{\sigma}}, \quad (4.60)$$

ou seja:

$$\langle \mathcal{H}_J \rangle^{(s)} = - \sum_{ij} J_{ij} \hat{S}_i \cdot \hat{S}_j, \quad (4.61)$$

onde:

$$J_{ij} = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{q}} J(\mathbf{q}) e^{-i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)}, \quad (4.62)$$

e:

$$J(\mathbf{q}) = -\frac{J^2}{8} \sum_{\sigma} \mathcal{D}_{\mathbf{q}}^{\sigma\sigma}. \quad (4.63)$$

A equação (4.63) corresponde à interação RKKY efetiva. As relações obtidas possibilitam calcular entre outras coisas a magnetização dos spins localizados.

4.2 Aproximação das Funções de Green além de campo médio

A fim de melhorar os cálculos das interações eletrônicas feitas na seção anterior por aproximação de campo médio, aborda-se na presente seção as relações de segunda geração (4.10) e (4.11) obtidas pelo método de equações de movimento das Funções de Green dos elétrons de condução. Tais Funções de Green de segunda geração são calculadas além do campo médio, utilizando-se o método da equação de movimento para as mesmas. Na solução do hamiltoniano efetivo, utilizamos a aproximação de fase aleatória (*RPA*) sobre as relações obtidas.

As considerações feitas para obtenção das interações entre operadores dos elétrons de condução e momentos magnéticos localizados, seguem de forma análoga as considerações feitas na seção anterior. Para isso utilizaremos a equação de movimento obtida em (4.7), que contém as funções de Green de segunda geração (4.10) e (4.11).

As funções de Green de segunda geração serão estudadas, sendo para tal propósito calculadas as equações de movimento destas relações. Seguindo o mesmo procedimento da seção (4.2), calcula-se os comutadores e anticomutadores das funções de Green de segunda ordem Λ_{ij}^σ e Γ_{ij}^σ , onde as respectivas equações de movimento são obtidas como se segue,

$$\omega \Lambda_{ij}^\sigma = \langle [\hat{S}_i^{\bar{\sigma}} c_{i\bar{\sigma}}; c_{j\sigma}^\dagger] \rangle + \langle \langle [\hat{S}_i^{\bar{\sigma}} c_{i\bar{\sigma}}, \mathcal{H}]; c_{j\sigma}^\dagger \rangle \rangle \quad (4.64)$$

onde

$$\begin{aligned} \langle \{\hat{S}_i^{\bar{\sigma}} c_{i\bar{\sigma}}; c_{j\sigma}^\dagger\} \rangle &= \langle \hat{S}_i^{\bar{\sigma}} \{c_{i\bar{\sigma}}; c_{j\sigma}^\dagger\} \rangle \\ &= \langle \hat{S}_i^{\bar{\sigma}} \delta_{ij} \rangle. \end{aligned} \quad (4.65)$$

Logo, as relações de comutação de (4.64) podem ser escritas na forma:

$$\begin{aligned}
\langle \langle [\hat{S}_i^{\bar{\sigma}} c_{i\bar{\sigma}}, \mathcal{H}]; c_{j\sigma}^\dagger \rangle \rangle &= - \sum_{k,m,\alpha} t_{km} \hat{S}_i^{\bar{\sigma}} \langle \langle [c_{i\bar{\sigma}}, c_{m\bar{\alpha}}^\dagger c_{m\alpha}]; c_{j\sigma}^\dagger \rangle \rangle + \\
&- \frac{J}{2} \sum_{k,\alpha} \langle \langle [\hat{S}_i^{\bar{\sigma}} c_{i\bar{\sigma}}, \hat{S}_i^\alpha c_{m\bar{\alpha}}^\dagger c_{m\alpha}]; c_{j\sigma}^\dagger \rangle \rangle + \\
&- \frac{J}{2} \sum_{k,\alpha} \sigma \langle \langle [\hat{S}_i^{\bar{\sigma}} c_{i\bar{\sigma}}, \hat{S}_k^z c_{m\bar{\alpha}}^\dagger c_{m\alpha}]; c_{j\sigma}^\dagger \rangle \rangle + \\
&- \frac{1}{2} g_{\hat{S}} \mu_B h^{ext} \sum_{k,\alpha} \alpha \langle \langle [\hat{S}_i^{\bar{\sigma}} c_{i\sigma}, \hat{S}_k^z]; c_{j\sigma}^\dagger \rangle \rangle + \\
&- \frac{1}{2} g_{el} \mu_B h^{ext} \sum_{k,\alpha} \alpha \langle \langle [\hat{S}_i^{\bar{\sigma}} c_{i\sigma}, c_{m\bar{\alpha}}^\dagger c_{m\alpha}]; c_{j\sigma}^\dagger \rangle \rangle. \quad (4.66)
\end{aligned}$$

Tais comutadores são calculados no Apêndice A, substituindo (4.65) e as relações obtidas através de (4.66) pode-se então obter:

$$\begin{aligned}
\left(\omega - \frac{J}{4} \right) \Lambda_{ij}^\sigma &= -\frac{J}{4} G_{ij}^\sigma + \sigma \frac{J}{2} \Gamma_{ij}^\sigma - \frac{J}{2} \langle \langle \hat{S}_i^{\bar{\sigma}} n_{i\sigma} c_{i\bar{\sigma}}; c_{j\sigma}^\dagger \rangle \rangle \\
&- \sigma J \langle \langle \hat{S}_i^z n_{i\bar{\sigma}} c_{i\sigma}; c_{j\sigma}^\dagger \rangle \rangle - \sum_k t_{ik} \langle \langle \hat{S}_i^{\bar{\sigma}} c_{k\bar{\sigma}}; c_{j\sigma}^\dagger \rangle \rangle \\
&+ \frac{1}{2} g_{\hat{S}} \mu_B h^{ext} \langle \langle \hat{S}_i^{\bar{\sigma}} c_{i\sigma}; c_{j\sigma}^\dagger \rangle \rangle - \frac{1}{2} g_{el} \mu_B h^{ext} \langle \langle \hat{S}_i^{\bar{\sigma}} c_{i\sigma}; c_{j\sigma}^\dagger \rangle \rangle. \quad (4.67)
\end{aligned}$$

Para o cálculo de Γ_{ij}^σ procede-se de forma semelhante ao cálculo de Λ_{ij}^σ , onde a equação de movimento pode ser expressa como:

$$\omega \Gamma_{ij}^\sigma = \langle [\hat{S}_i^z c_{i\bar{\sigma}}; c_{j\sigma}^\dagger] \rangle + \langle \langle [\hat{S}_i^z c_{i\bar{\sigma}}, \mathcal{H}]; c_{j\sigma}^\dagger \rangle \rangle \quad (4.68)$$

e também,

$$\begin{aligned}
\langle \{ \hat{S}_i^z c_{i\bar{\sigma}}; c_{j\sigma}^\dagger \} \rangle &= \langle \hat{S}_i^z \{ c_{i\bar{\sigma}}; c_{j\sigma}^\dagger \} \rangle \\
&= \langle \hat{S}_i^z \delta_{ij} \rangle. \quad (4.69)
\end{aligned}$$

Segue que as relações de comutação de (4.68) podem ser escritas na forma:

$$\begin{aligned}
\langle \langle [\hat{S}_i^z c_{i\bar{\sigma}}, \mathcal{H}]; c_{j\sigma}^\dagger \rangle \rangle &= - \sum_{k,m,\alpha} t_{km} \hat{S}_i^z \langle \langle [c_{i\bar{\sigma}}, c_{m\bar{\alpha}}^\dagger c_{m\alpha}]; c_{j\sigma}^\dagger \rangle \rangle + \\
&- \frac{J}{2} \sum_{k,\alpha} \langle \langle [\hat{S}_i^z c_{i\bar{\sigma}}, \hat{S}_i^\alpha c_{m\bar{\alpha}}^\dagger c_{m\alpha}]; c_{j\sigma}^\dagger \rangle \rangle + \\
&- \frac{J}{2} \sum_{k,\alpha} \sigma \langle \langle [\hat{S}_i^z c_{i\bar{\sigma}}, \hat{S}_k^z c_{m\bar{\alpha}}^\dagger c_{m\alpha}]; c_{j\sigma}^\dagger \rangle \rangle + \\
&- \frac{1}{2} g_s \mu_B h^{ext} \sum_{k,\alpha} \alpha \langle \langle [\hat{S}_i^z c_{i\sigma}, \hat{S}_k^z]; c_{j\sigma}^\dagger \rangle \rangle + \\
&- \frac{1}{2} g_{el} \mu_B h^{ext} \sum_{k,\alpha} \alpha \langle \langle [\hat{S}_i^z c_{i\sigma}, c_{m\bar{\alpha}}^\dagger c_{m\alpha}]; c_{j\sigma}^\dagger \rangle \rangle. \quad (4.70)
\end{aligned}$$

Obtendo assim, por meio das relações de comutação contidas no Apêndice A, a seguinte equação de movimento:

$$\begin{aligned}
\omega \Gamma_{ij}^\sigma &= \delta_{ij} \langle \hat{S}_i^z \rangle - \sum_k t_{ik} \langle \langle \hat{S}_i^z c_{k\sigma}; c_{j\sigma}^\dagger \rangle \rangle - \sigma \frac{J}{8} G_{ij}^\sigma \\
&+ \sigma \frac{J}{4} \Lambda_{ij}^\sigma - \sigma \frac{J}{2} \langle \langle \hat{S}_i^\sigma n_{i\sigma} c_{i\bar{\sigma}}; c_{j\sigma}^\dagger \rangle \rangle \\
&- \frac{1}{2} g_{el} \mu_B h^{ext} \langle \langle \hat{S}_i^z c_{i\sigma}; c_{j\sigma}^\dagger \rangle \rangle \quad (4.71)
\end{aligned}$$

Para as funções de Green de terceira ordem que surgem nas funções Λ e Γ , faz-se as seguintes aproximações:

$$\langle \langle \hat{S}_i^\sigma n_{i\sigma} c_{i\bar{\sigma}}; c_{j\sigma}^\dagger \rangle \rangle \approx \langle n_{i\sigma} \rangle \Lambda_{ij}^\sigma - \lambda_\sigma G_{ij}^\sigma \quad (4.72)$$

$$\langle \langle \hat{S}_i^z n_{i\bar{\sigma}} c_{i\sigma}; c_{j\sigma}^\dagger \rangle \rangle \approx \langle n_{i\bar{\sigma}} \rangle \Gamma_{ij}^\sigma + \gamma_{\bar{\sigma}} G_{ij}^\sigma \quad (4.73)$$

$$\langle \langle \hat{S}_i^\sigma c_{k\sigma}; c_{j\sigma}^\dagger \rangle \rangle \approx \langle \hat{S}_i^\sigma \rangle G_{kj}^\sigma \quad (4.74)$$

$$\sum_k t_{ik} \langle \langle \hat{S}_i^\sigma c_{k\bar{\sigma}}; c_{j\sigma}^\dagger \rangle \rangle \approx 0 \quad (4.75)$$

onde explicitamos as correlações de interesse, definindo $\lambda_\sigma \equiv \langle \mathbf{S}_i^\sigma c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma} \rangle$ e $\gamma_{\bar{\sigma}} \equiv \langle \mathbf{S}_i^z n_{i\sigma} \rangle$.

Substituindo (4.73), (4.74) e (4.75) em (4.67), obtém-se:

$$\begin{aligned} \left(\omega - \frac{J}{4}\right) \Lambda_{ij}^\sigma &= -\frac{J}{4}G_{ij}^\sigma + \sigma\frac{J}{2}\Gamma_{ij}^\sigma - \frac{J}{2}\langle n_{i\sigma}\rangle - \sigma J\gamma_\sigma G_{ij}^\sigma \\ &\quad - \frac{J}{2}\langle n_{i\sigma}\rangle \Lambda_{ij}^\sigma - J\frac{\lambda_\sigma}{2}G_{ij}^\sigma + \frac{1}{2}(g_{\hat{s}} - g_{el})\mu_B h^{ext}\langle \hat{S}_{ij}^\sigma \rangle G_{ij}^\sigma. \end{aligned} \quad (4.76)$$

Rearranjando os termos em (4.76):

$$\begin{aligned} & - \left[\omega - \frac{J}{2} \left(\frac{1}{2} - n_\sigma \right) \right] \Lambda_{ij}^\sigma + \left(\frac{1}{2} - n_{\bar{\sigma}} \right) J \sigma \Gamma_{ij}^\sigma = \\ & J \left(\frac{1}{4} - \bar{\sigma} \gamma_{\bar{\sigma}} - \frac{\lambda_\sigma}{2} + \frac{1}{2}(g_{\hat{s}} - g_{el})\mu_B h^{ext}\langle \hat{S}_{ij}^\sigma \rangle \right) G_{ij}^\sigma. \end{aligned} \quad (4.77)$$

Em relação à equação (4.71), inicialmente é feito um desacoplamento utilizando aproximação de fase aleatória no segundo e sexto termos, expressando-os como:

$$\sum_k t_{ik} \langle \hat{S}_i^z \rangle \langle \langle c_{k\sigma}, c_{j\sigma}^\dagger \rangle \rangle = \langle \hat{S}_i^z \rangle \left\{ -\omega G_{i,j}^\sigma + \delta_{ij} - \frac{J}{2} (\Lambda_{ij}^\sigma + \sigma \Gamma_{ij}^\sigma) \right\} \quad (4.78)$$

$$-\frac{1}{2}g_{el}\mu_B h^{ext}\langle \hat{S}_i^z \rangle \langle \langle c_{i\sigma}, c_{j\sigma}^\dagger \rangle \rangle = -\frac{1}{2}g_{el}\mu_B h^{ext}\langle \hat{S}_i^z \rangle \left\{ -\omega G_{i,j}^\sigma - \frac{J}{2} (\Lambda_{ij}^\sigma + \sigma \Gamma_{ij}^\sigma) \right\} \quad (4.79)$$

Logo, substituindo em (4.71) as equações (4.73), (4.79) e (4.79), esta torna-se:

$$\begin{aligned} & -\frac{J}{2} \left(\frac{1}{2} - n_\sigma + \sigma \langle \hat{S}_i^z \rangle + \frac{1}{2}g_{el}\mu_B h^{ext}\langle \hat{S}_i^z \rangle \right) \Lambda_{ij}^\sigma + \left(\omega - \sigma \langle \hat{S}_i^z \rangle \frac{J}{2} + \frac{1}{2}g_{el}\mu_B h^{ext}\langle \hat{S}_i^z \rangle \right) \sigma \Gamma_{ij}^\sigma = \\ & \left(\sigma \langle \hat{S}_i^z \rangle \omega - \frac{J}{8} + \frac{J}{2}\lambda_\sigma - \omega \frac{1}{2}g_{el}\mu_B h^{ext}\langle \hat{S}_i^z \rangle \right) G_{ij}^\sigma. \end{aligned} \quad (4.80)$$

Para obter os valores de Λ_{ij}^σ e Γ_{ij}^σ , os determinantes das seguinte matrizes são calculados:

$$\Delta(\omega) = \begin{vmatrix} -\frac{J}{2} \left(\frac{1}{2} - n_\sigma + \sigma \langle \hat{S}_i^z \rangle + \frac{1}{2}g_{el}\mu_B h^{ext}\langle \hat{S}_i^z \rangle \right) & \omega - \sigma \langle \hat{S}_i^z \rangle \frac{J}{2} + \frac{1}{2}g_{el}\mu_B h^{ext}\langle \hat{S}_i^z \rangle \\ - \left[\omega - \frac{J}{2} \left(\frac{1}{2} - n_\sigma \right) \right] & \left(\frac{1}{2} - n_{\bar{\sigma}} \right) J \end{vmatrix},$$

resultando em

$$\begin{aligned} \Delta(\omega) = & \left(\omega - \sigma \langle \hat{S}_i^\sigma \rangle \frac{J}{2} \right) \left[\omega - \frac{J}{2} \left(\frac{1}{2} - n_\sigma + \frac{1}{2} g_{el} \mu_B h^{ext} \langle \hat{S}_i^z \rangle \right) \right] \\ & - \frac{J^2}{2} \left(\frac{1}{2} - n_{\bar{\sigma}} \right) \left(\frac{1}{2} - n_\sigma + \sigma \langle \hat{S}_i^z \rangle + \frac{1}{2} g_{el} \mu_B h^{ext} \langle \hat{S}_i^z \rangle \right) \end{aligned} \quad (4.81)$$

e também

$$Q_\Lambda(\omega) = \begin{vmatrix} \left(\sigma \langle \hat{S}_i^z \rangle \omega - \frac{J}{8} + \frac{J}{2} \lambda_\sigma - \omega \frac{1}{2} g_{el} \mu_B h^{ext} \langle \hat{S}_i^z \rangle \right) G_{ij}^\sigma & \omega - \sigma \langle \hat{S}_i^z \rangle \frac{J}{2} + \frac{1}{2} g_{el} \mu_B h^{ext} \langle \hat{S}_i^z \rangle \\ J \left(\frac{1}{4} - \bar{\sigma} \gamma_{\bar{\sigma}} - \frac{\lambda_\sigma}{2} - \frac{1}{2} (g_{\hat{S}} - g_{el}) \mu_B h^{ext} \langle \hat{S}_{ij}^\sigma \rangle \right) G_{ij}^\sigma & \left(\frac{1}{2} - n_{\bar{\sigma}} \right) J \end{vmatrix},$$

resultando em

$$\begin{aligned} Q_\Lambda(\omega) = & \left\{ J \left(\frac{1}{2} - n_{\bar{\sigma}} \right) \left(\sigma \langle \hat{S}_i^z \rangle \omega - \frac{J}{8} + \frac{J}{2} \lambda_\sigma - \omega \frac{1}{2} g_{el} \mu_B h^{ext} \langle \hat{S}_i^z \rangle \right) \right\} G_{ij}^\sigma \\ & - \left\{ J \left(\frac{1}{4} - \bar{\sigma} \gamma_{\bar{\sigma}} - \frac{\lambda_\sigma}{2} - \frac{1}{2} (g_{\hat{S}} - g_{el}) \mu_B h^{ext} \langle \hat{S}_{ij}^\sigma \rangle \right) \left(\omega - \sigma \langle \hat{S}_i^z \rangle \frac{J}{2} + \frac{1}{2} g_{el} \mu_B h^{ext} \langle \hat{S}_i^z \rangle \right) \right\} G_{ij}^\sigma. \end{aligned} \quad (4.82)$$

Por último,

$$Q_\Gamma(\omega) = \begin{vmatrix} -\frac{J}{2} \left(\frac{1}{2} - n_\sigma + \sigma \langle \hat{S}_i^z \rangle + \frac{1}{2} g_{el} \mu_B h^{ext} \langle \hat{S}_i^z \rangle \right) & - \left[\omega - \frac{J}{2} \left(\frac{1}{2} - n_\sigma \right) \right] \\ \left[\sigma \langle \hat{S}_i^z \rangle \omega - \frac{J}{8} + \frac{J}{2} \lambda_\sigma - \omega \frac{1}{2} g_{el} \mu_B h^{ext} \langle \hat{S}_i^z \rangle \right] G_{ij}^\sigma & J \left(\frac{1}{4} - \bar{\sigma} \gamma_{\bar{\sigma}} - \frac{\lambda_\sigma}{2} - g_{el} \mu_B h^{ext} \langle \hat{S}_{ij}^\sigma \rangle \right) G_{ij}^\sigma \end{vmatrix},$$

resultando em

$$\begin{aligned} Q_\Gamma(\omega) = & \left\{ \left[\sigma \langle \hat{S}_i^z \rangle \omega - \frac{J}{8} + \frac{J}{2} \lambda_\sigma - \omega \frac{1}{2} g_{el} \mu_B h^{ext} \langle \hat{S}_i^z \rangle \right] \left[\omega - \frac{J}{2} \left(\frac{1}{2} - n_\sigma \right) \right] \right\} G_{ij}^\sigma \\ & - \left\{ \frac{J^2}{2} \left(\frac{1}{4} - \bar{\sigma} \gamma_{\bar{\sigma}} - \frac{\lambda_\sigma}{2} - g_{el} \mu_B h^{ext} \langle \hat{S}_{ij}^\sigma \rangle \right) \left(\frac{1}{2} - n_\sigma + \sigma \langle \hat{S}_i^z \rangle + \frac{1}{2} g_{el} \mu_B h^{ext} \langle \hat{S}_i^z \rangle \right) \right\}. \end{aligned} \quad (4.83)$$

Assim, pode-se escrever as Funções de Green de segunda ordem da seguinte maneira:

$$\Lambda_{ij}^\sigma = \frac{Q_\Lambda(\omega)}{\Delta(\omega)} G_{ij}^\sigma \quad (4.84)$$

e

$$\sigma \Gamma_{ij}^\sigma = \frac{Q_\Gamma(\omega)}{\Delta(\omega)} G_{ij}^\sigma. \quad (4.85)$$

As relações obtidas para Λ_{ij}^σ e Γ_{ij}^σ (4.84) e (4.85), podem ser substituídas na equação de movimento G_{ij}^σ , obtendo assim a Função de Green, que descreve a propagação dos elétrons de condução. Sendo esta dada por:

$$\omega G_{i,j}^\sigma = \delta_{ij} - \sum_k t_{ik} \langle \langle c_{k\sigma}, c_{j\sigma}^\dagger \rangle \rangle - \frac{J}{2} \left(\frac{Q_\Lambda(\omega) + Q_\Gamma(\omega)}{\Delta(\omega)} \right) G_{ij}^\sigma. \quad (4.86)$$

Isolando G_{ij}^σ , obtém-se:

$$G_{ij}^\sigma = g^\sigma(\omega) \left\{ \delta_{ij} - \sum_k t_{ik} G_{kj}^\sigma \right\} \quad (4.87)$$

sendo:

$$g^\sigma(\omega) = \frac{\Delta(\omega)}{\omega \Delta(\omega) - \frac{J}{2} [Q_\Lambda(\omega) + Q_\Gamma(\omega)]} \equiv \frac{\Delta(\omega)}{P(\omega)}. \quad (4.88)$$

Pela transformada de Fourier das integrais de salto do último termo da equação (4.24), obtemos as energias de Bloch por meio da relação:

$$T_{ik} = \frac{1}{N} \sum_q \varepsilon(q) e^{iq(R_i - R_k)}. \quad (4.89)$$

Sendo também a transformada de Fourier da função de Green dos elétrons de condução dada por:

$$\begin{aligned}
G^\sigma(q) &= \frac{1}{N} \sum_{i,j} G_{ij}^\sigma(E) e^{ik(R_i - R_k)} \\
&= \langle \langle c_{q,\sigma}; c_{q\sigma}^\dagger \rangle \rangle_E,
\end{aligned}$$

onde $c_{q\sigma}$ (ou $c_{q\sigma}^\dagger$) é a transformada de Fourier de $c_{i\sigma}$ (ou $c_{j\sigma}^\dagger$). Logo utilizando as transformadas de Fourier apresentadas acima em (4.23), esta pode ser escrita na forma:

$$G^\sigma(q) = \frac{1}{(g^\sigma(q))^{-1} - \varepsilon(q)}. \quad (4.90)$$

A expressão acima obtida trata a quantidade central dos resultados a serem apresentados neste trabalho. Verificando-se que esta expressão engloba as interações entre elétrons de condução e impureza, conforme demonstrado matematicamente.

Podemos também desenvolver o cálculo da energia, considerando assim o Hamiltoniano (3.9), podendo então ser expressa em termos das seguintes médias:

$$E = -J \langle \hat{S}_i \cdot \hat{s}_i \rangle - \sum_{j\sigma} t_{ij} \langle c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} \rangle - 2h^{ext} (\langle \hat{S}_i^z \rangle + \langle \hat{s}_i^z \rangle), \quad (4.91)$$

sendo o primeiro e segundo termo de (4.91) expressos pelos termos correspondentes respectivamente:

$$-J \langle \hat{S}_i \cdot \hat{s}_i \rangle = \frac{1}{2} \sum_{\sigma} (\lambda_{\sigma} + \sigma \gamma_{\sigma}) \quad (4.92)$$

$$\sum_{j\sigma} t_{ij} \langle c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} \rangle = - \sum_{j\sigma} t_{ij} G_{ij}^\sigma. \quad (4.93)$$

Isolando o segundo termo de (4.86) obtemos para (4.93) a seguinte expressão:

$$- \sum_{j\sigma} t_{ij} G_{ij}^\sigma = \frac{G_i^\sigma}{g_i^\sigma} - 1. \quad (4.94)$$

ou ainda pela transformada de Fourier (4.88) feita anteriormente obtendo (4.90), logo:

$$\frac{G^\sigma(q)}{g^\sigma} = \frac{1}{1 - g^\sigma \varepsilon(q)}, \quad (4.95)$$

que pode finalmente ser definido em termos dos polinômios de (4.88), como:

$$\Upsilon(q) = \frac{P(\omega)}{P(\omega) - \Delta\varepsilon(q)}. \quad (4.96)$$

Desta forma, constatamos matematicamente que a energia para este sistema está relacionada com as interações entre spins localizados e itinerante através de λ^σ e γ^σ , com a influência do campo magnético externo sobre os spins dos elétrons de condução \hat{s}_i^z e sobre os spins localizados \hat{S}_i^z , também através do termo (4.96) proveniente da expansão atômica.

Na sequência, utilizando aproximação de fase aleatória pode-se calcular também as relações entre os spins localizados. Para fins práticos, no desenvolvimento matemático será considerado o Hamiltoniano de troca de Heisenberg $\mathcal{H} = -J_{ij} \sum_{ij} \hat{S}_i \cdot \hat{S}_j$ sem campo externo. Outro ponto a salientar, é que trabalharemos com spin $S = \frac{1}{2}$ e interação de troca positiva (fase ferromagnética).

Ao calcular a média de $\langle \hat{S}_m^z \rangle$, o qual por sistema invariante translacional é independente do sítio, determina-se a média da magnetização. Assim, a identidade $\hat{S} \cdot \hat{S} = S(S+1)$ leva, para o caso de spin semi-inteiro a:

$$\hat{S}^- \hat{S}^+ = \frac{1}{2} - \hat{S}^z \quad (4.97)$$

ou ainda,

$$\langle \hat{S}_n^- \hat{S}_n^+ \rangle = \frac{1}{2} - \langle \hat{S}_n^z \rangle \quad (4.98)$$

De forma que,

$$\sigma(T) = \langle \hat{S}_n^z \rangle = \frac{1}{2} - \langle \hat{S}_n^- \hat{S}_n^+ \rangle \quad (4.99)$$

Para calcular a função de correlação em relação ao tempo de \hat{S}_n^- , \hat{S}_n^+ , consideramos as seguintes funções de Green:

$$\begin{aligned} G_{lm}^{(+)}(t-t_0) &\equiv \left\langle \left\langle \hat{S}_l^+(t); \hat{S}_m^-(t_0) \right\rangle \right\rangle = \\ &-i\theta(t-t_0) \left\langle \left[\hat{S}_l^+(t); \hat{S}_m^-(t_0) \right] \right\rangle \end{aligned} \quad (4.100)$$

onde $\eta = +1$, e o sinal positivo representa a função de Green retardada calculada no Apêndice C, logo obtém-se a seguinte equação de movimento:

$$\omega G_{lm}^{(+)}(\omega) = \frac{1}{\pi} \delta_{lm} \langle \hat{S}_l^z \rangle - 2 \sum_{i \neq l} J_{il} \left(\langle \langle \hat{S}_i^+ \hat{S}_l^z; \hat{S}_m^- \rangle \rangle_{\omega} - \langle \langle \hat{S}_i^+ \hat{S}_l^z; \hat{S}_m^- \rangle \rangle \right). \quad (4.101)$$

Como a aproximação de fase aleatória negligencia as correlações entre \hat{S}_i^z e \hat{S}_j^+ para $i \neq j$, e substituindo em (4.95) \hat{S}_i^z por $\langle \hat{S}_i^z \rangle$, a média estatística, sempre que aparecer como argumento da função de Green, assim temos:

$$\langle \langle \hat{S}_i^+ \hat{S}_l^z; \hat{S}_m^- \rangle \rangle_{\omega} \approx \langle \hat{S}_l^z \rangle \langle \hat{S}_i^+; \hat{S}_m^- \rangle \quad (4.102)$$

Aplicando (4.102) para resolver aproximadamente (4.101). E também, como o sistema possui invariância translacional, isso significa que $J_{il} = J(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_l)$, de forma que a transformada de Fourier da função de Green associada no espaço- k é:

$$G_{lm}^{(+)}(\omega) = \langle \langle \hat{S}_i^+; \hat{S}_m^- \rangle \rangle_{\omega}^{(+)} = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_m)} G_{\mathbf{k}}^{(+)}(\omega). \quad (4.103)$$

Na sequência substituímos (4.97) e (4.103) em (4.101) obtendo,

$$G_{\mathbf{k}}^{(+)}(\omega) = \frac{\sigma(T)}{\pi(\omega + i\epsilon - \omega(\mathbf{k}))}. \quad (4.104)$$

onde,

$$\tilde{J}(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{R}} J(\mathbf{R}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}}, \quad (4.105)$$

e

$$\omega(\mathbf{k}) = 2\sigma(T) \left[\tilde{J}(\mathbf{0}) - \tilde{J}(\mathbf{k}) \right]. \quad (4.106)$$

Pode-se também aplicar a identidade (4.99) para calcular $\sigma(T)$. Necessitando primeiramente da função de correlação igual no tempo $\langle \hat{S}_n^-(t) \hat{S}_m^+(t) \rangle$. Para $t = t'$ temos a relação:

$$\langle BA \rangle = -2 \int d\omega \frac{\text{Im} G_{AB}^{(+)}(\omega)}{e^{\beta\omega} - 1}, \quad (4.107)$$

Fazendo $B = \hat{S}_i^-$ e $A = \hat{S}_i^+$, a equação (4.107) torna-se:

$$\langle \hat{S}_i^- \hat{S}_i^+ \rangle = -\frac{2}{N} \sum_k \int d\omega \frac{\text{Im} G_{AB}^{(+)}(\omega)}{e^{\beta\omega} - 1}, \quad (4.108)$$

com

$$\begin{aligned} \text{Im} G_{AB}^{(+)}(\omega) &\equiv \text{Im} G_k(\omega + i\epsilon) = \\ &= -\pi \delta \left(\omega - 2\sigma(T) \left(\tilde{J}(\mathbf{0}) - \tilde{J}(k) \right) \right) \frac{\sigma(T)}{\pi}. \end{aligned} \quad (4.109)$$

Então, podemos escrever (4.108) na forma:

$$\langle \hat{S}_i^- \hat{S}_i^+ \rangle = 2\sigma(T) \Psi(T), \quad (4.110)$$

onde

$$\Psi(T) = \frac{1}{N} \sum_k \frac{1}{e^{\beta\omega} - 1}, \quad (4.111)$$

e ainda,

$$\omega_k = 2\sigma(T) \left(\tilde{J}(\mathbf{0}) - \tilde{J}(k) \right) \geq 0. \quad (4.112)$$

Substituindo $\langle \hat{S}_i^- \hat{S}_i^+ \rangle$ pela relação (4.104) em (4.93) obtemos finalmente:

$$\sigma(T) = \frac{\frac{1}{2}}{1 + 2\Psi(T)}. \quad (4.113)$$

Tal relação fornece a magnetização dos spins localizados. Por meio do cálculo computacional das relações proveniente do desacoplamento feito acima, serão obtidas curvas de magnetização para investigar a fase ferromagnética no modelo da dupla troca.

Capítulo 5

Resultados

Dentro da abordagem teórica exposta sobre o modelo da dupla troca, com métodos específicos, desenvolveu-se relações matemáticas cujas soluções numéricas permitem estudar as grandezas físicas de interesse. Na presente sessão são apresentados os resultados numéricos. Foram fixados alguns parâmetros, sendo assim adotamos $S = 1/2$, consideramos uma rede cristalina cúbica simples caracterizada por uma largura de banda $W = 12t$ e ainda definimos as constantes $\hbar = 1$ e $k_B = 1$.

5.1 Resultados obtidos por meio de aproximação em campo médio

Observando a figura 5.2, onde são representas curvas de magnetização em função da temperatura T com concentração eletrônica fixa $n = 0.5$, para valores diferentes da interação de troca efetiva entre elétrons de condução e spins localizados J , sem campo magnético externo. Verificando assim que a medida que o valor da interação J aumenta, a temperatura de Curie T_C aumenta. O parâmetro J pode estar relacionado com a hidrostática ou pressão química de forma peculiar para cada família de materiais magnéticos. Verifica-se ainda, que tais curvas exibem o comportamento característico de transição de fase de segunda ordem.

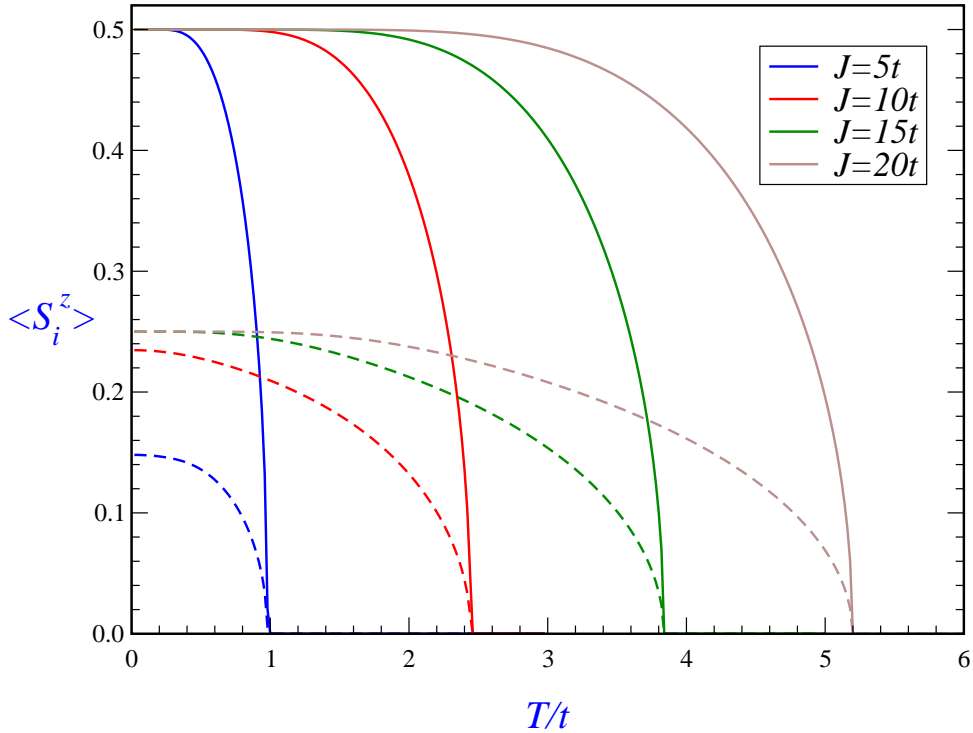


Figura 5.1: Curvas de Magnetização de $\langle S_z \rangle$ para $n = 0.5$ e diferentes valores de J . As linhas pontilhadas dão a contribuição $\langle s_z \rangle$ dos elétrons de condução.

Observando a figura 5.2, onde são representas curvas de magnetização em função da temperatura T com $J = 10t$, para valores diferentes da concentração eletrônica n , sem campo magnético externo. Verificando assim que a medida que o valor da interação n aumenta, a temperatura de Curie T_C aumenta. Verifica-se também considerável contribuição dos elétrons de condução para à magnetização. Salienta-se também a ocorrência de oscilação nas curvas em que n é pequeno.

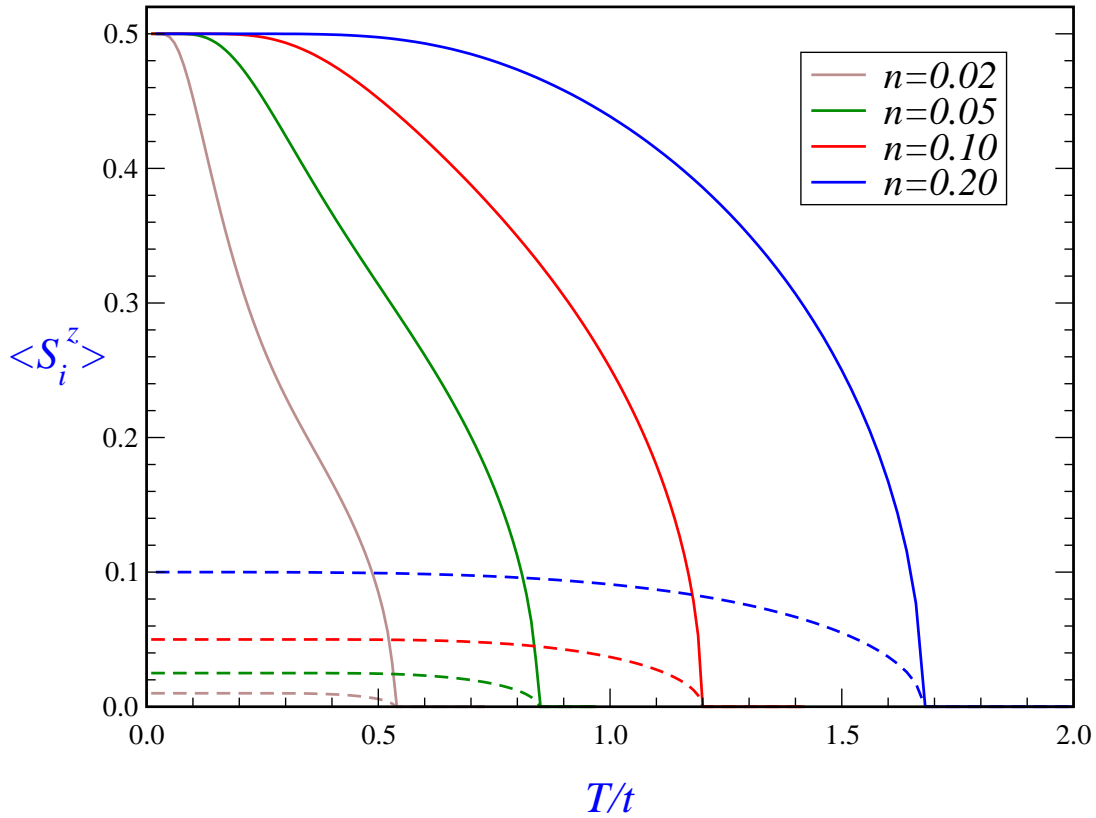


Figura 5.2: Curvas de Magnetização para $J = 10t$ e diferentes valores de n . As linhas pontilhadas descrevem a contribuição $\langle s_z \rangle$ dos elétrons de condução.

Outro resultado importante é obtido no gráfico da figura 5.3, em que também são apresentadas curvas de magnetização em função de T , considerando-se caso com campo magnético e sem campo magnético, fixando $J = 10t$ e $n = 0.02$. Contudo a curva abaixo apresenta além da magnetização dos momento magnéticos localizados $\langle S_z \rangle$, a magnetização dos elétrons de condução $\langle s_z \rangle$. Podendo-se notar que os elétrons de condução também contribuem para a magnetização total do material na fase ferromagnética, embora a contribuição seja muito maior proveniente dos spins localizados.

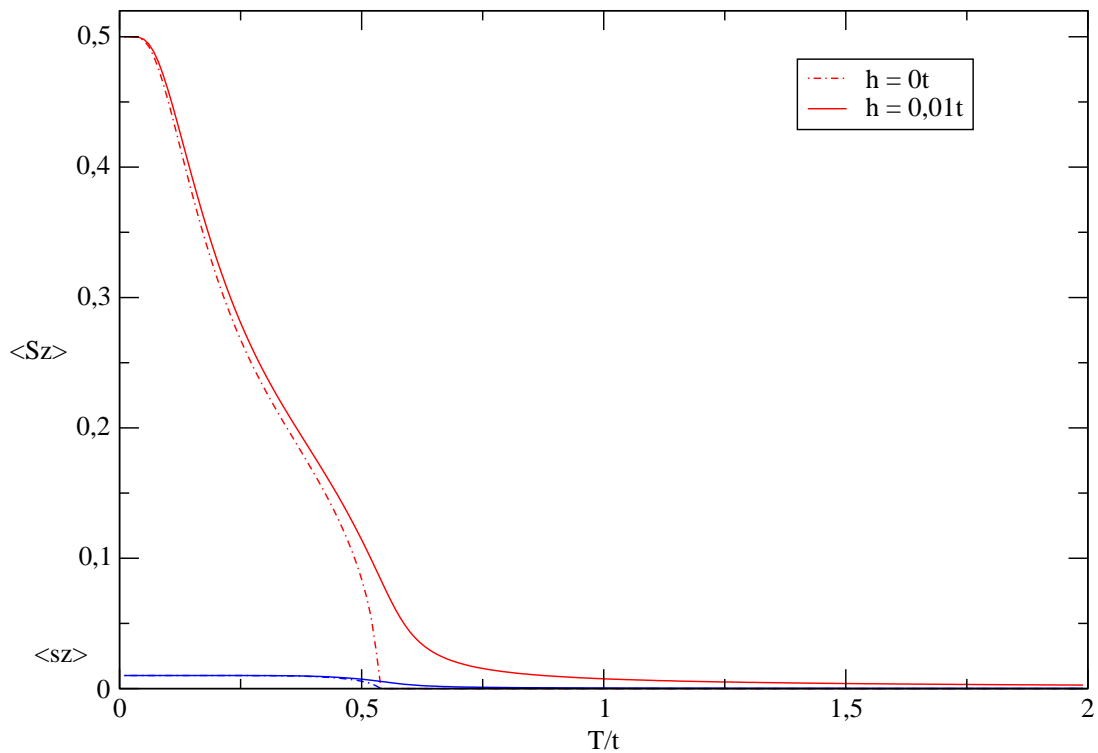


Figura 5.3: Magnetização dos spins localizados e dos elétrons de condução em função de T , para $J = 10t$ e $n = 0.02$, com campo $h = 0.01t$ (linhas contínuas), e sem campo $h = 0.0t$ (linhas tracejadas).

O diagrama de fases abaixo (ver gráfico 5.4) esboça T_c em função de n . Vemos que a banda de condução é simétrica em torno do ponto $n = 1$, que representa o seu semi-preenchimento.

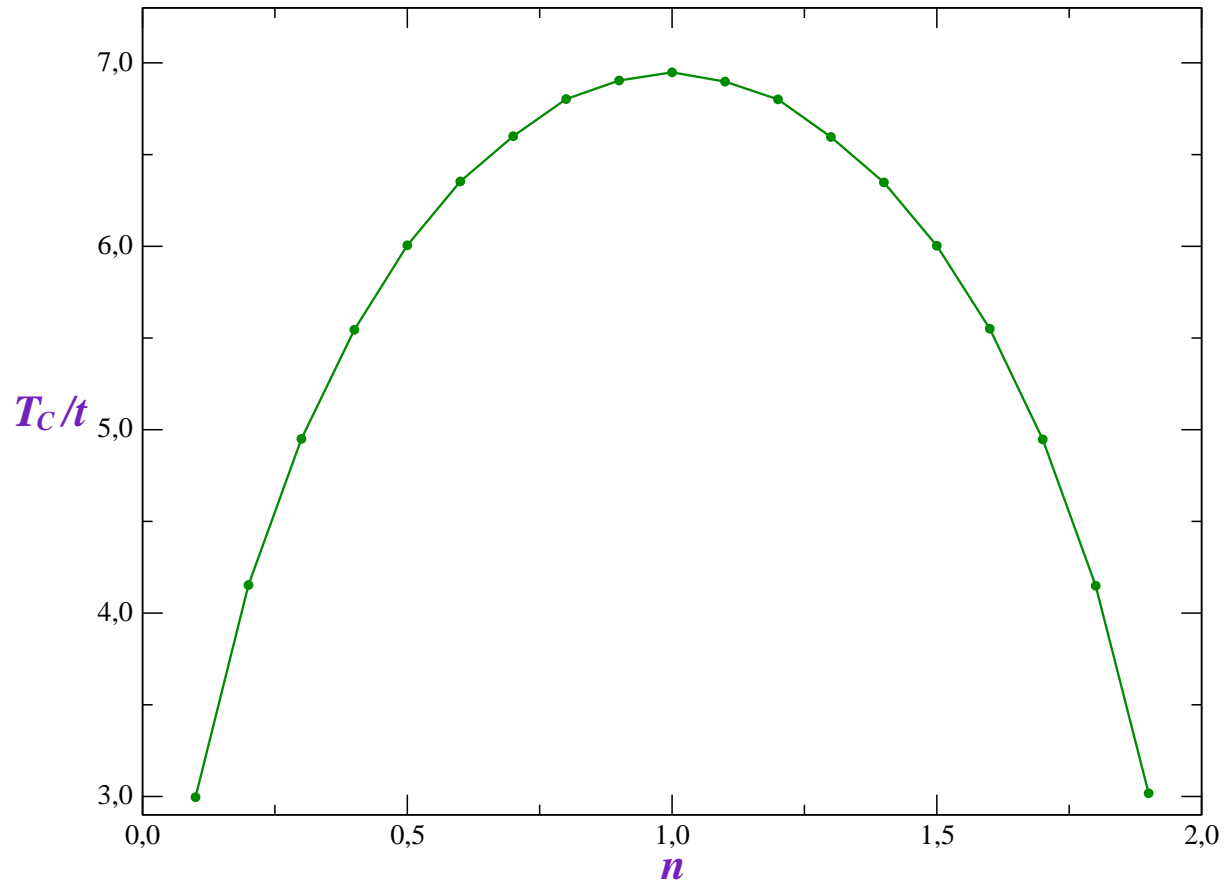


Figura 5.4: Diagrama de fases da temperatura de Curie T_C em função de n , para $n = 0.1$ e $J = 25t$.

O gráfico da figura 5.5 mostra as curvas de calor específico em função de T para um valor fixo de $n = 0.05$, para diferentes valores de J , e em cada valor de J uma curva indicando a presença do campo magnético $h = 0.01t$ e outra curva sem campo magnético $h = 0t$. A medida que aumenta-se a interação entre os elétrons na banda de condução e os spins localizados, o pico do calor específico desloca-se para temperaturas mais elevadas. Portanto, da definição do calor específico tem-se que quanto maior for J , maior será a variação da energia do sistema para um mesmo intervalo infinitesimal de temperatura, até alcançar a temperatura T_C onde ocorre a transição de fase magnética. Logo após esse ponto de transição o calor específico cai abruptamente, ou seja, a variação da energia em relação a um pequeno intervalo de temperatura torna-se bem menor.

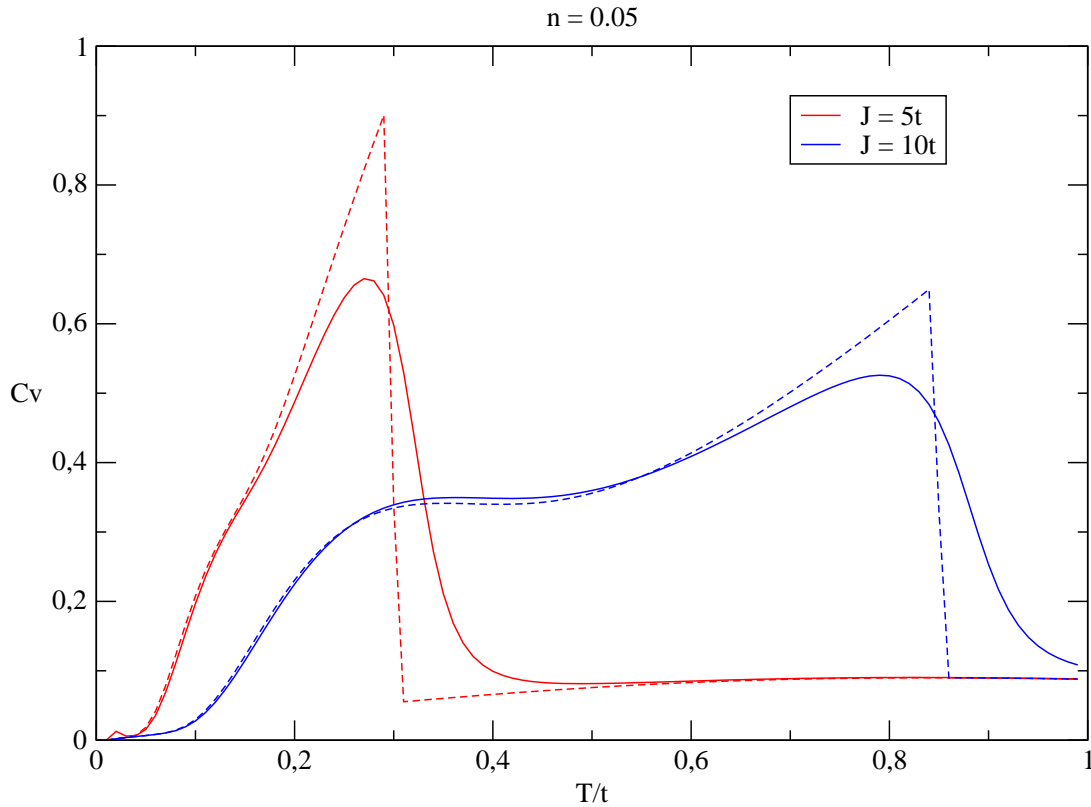


Figura 5.5: Calor específico em função de T/t para diferentes valores de J , com $n = 0.05$. As linhas tracejadas indicam $h = 0t$, as linhas o campo magnético é igual a $h = 0.01t$.

As figuras 5.6 e 5.7 abaixo, ilustram curvas de calor específico em função da temperatura, para valores diferentes de J , com $n = 0.02$. O primeiro gráfico (5.6) apresenta o caso sem campo magnético, e na segunda a ilustração (5.6) temos $h = 0.01t$. Em ambos os gráficos observa-se uma elevação como um ombro, antes da temperatura de Curie, que surge ao diminuir a concentração eletrônica de $n = 0.05$ (*fig.* 5.5) para $n = 0.02$ (*fig.* 5.6, 5.7). Esta elevação é uma característica de vários compostos intermetálicos que apresentam efeito magnetocalórico. Constata-se também que a presença do campo magnético externo h , implica numa suavização da queda de C_v depois do seu valor máximo, ou seja, a curva de calor específico torna-se contínua com a presença de um campo magnético externo, indicando que não existe mais uma transição de fase magnética no sistema. Outro aspecto relevante é que conforme aumenta-se o campo magnético externo, o ombro situado antes do pico torna-se maior, enquanto que o pico vai ficando menor. Nota-se ainda que o ombro pode até ser maior que o pico. Isso indica que existe uma faixa de temperatura em que a variação da energia interna do sistema, para um intervalo infinitesimal de temperatura, é maior do que na região em que existe a transição de fase se não houver o campo magnético.

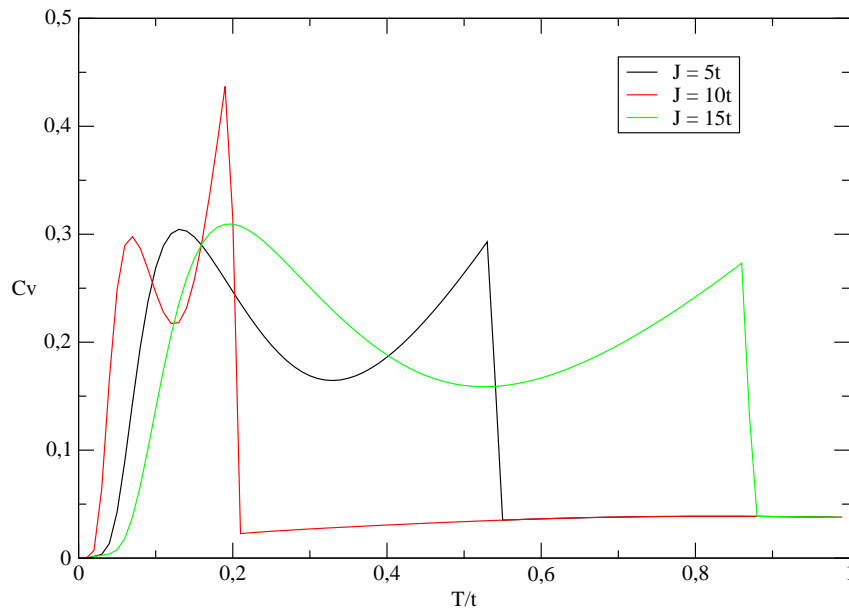


Figura 5.6: Calor específico em função de T/t para diferentes valores de J , com $h = 0t$ e concentração eletrônica fixa $n = 0.02$.

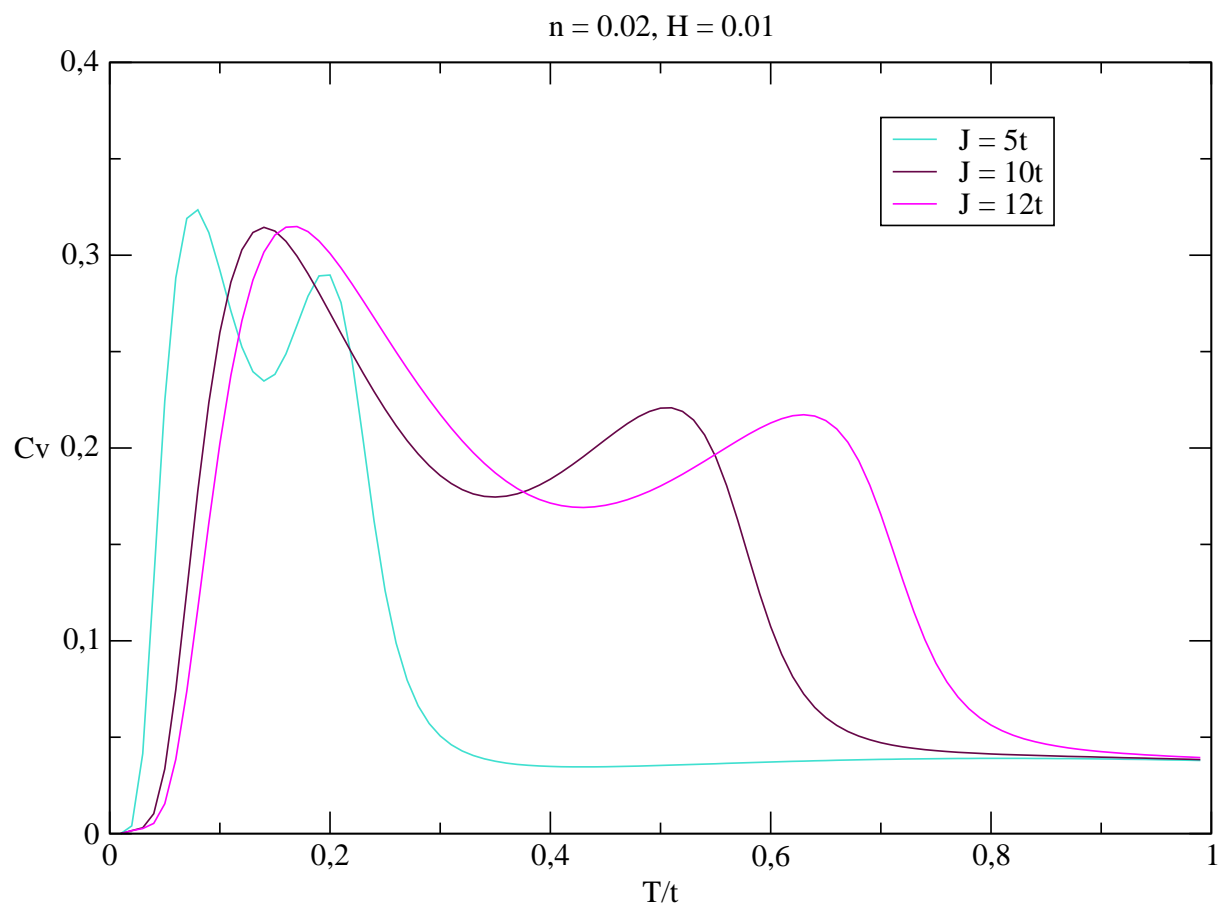


Figura 5.7: Calor específico em função de T/t para diferentes valores de J , com $h = 0.01t$ e $n = 0.02$.

As figuras 5.8 e 5.9 mostram os potenciais magnetocalóricos ΔS com valor fixo $h = 0.01t$. Como esperado, observa-se um máximo localizado próximo a temperatura de transição. Na ilustração 5.8, verifica-se que com o aumento da interação J , mais elevada se torna a temperatura de transição T_C . No entanto, o deslocamento de T_C vem acompanhado de uma diminuição na altura do pico. Entretanto, no gráfico seguinte 5.9, variando a concentração eletrônica e fixando J , observa-se o aumento do pico com o aumento de n . As curvas com n pequeno mostram uma elevação adicional em baixas temperaturas, o que estende a faixa de temperaturas na qual o efeito magnetocalórico é pronunciado. Isto está relacionado com a oscilação existentes nas curvas de magnetização, conforme figura 5.2, também para n pequeno.

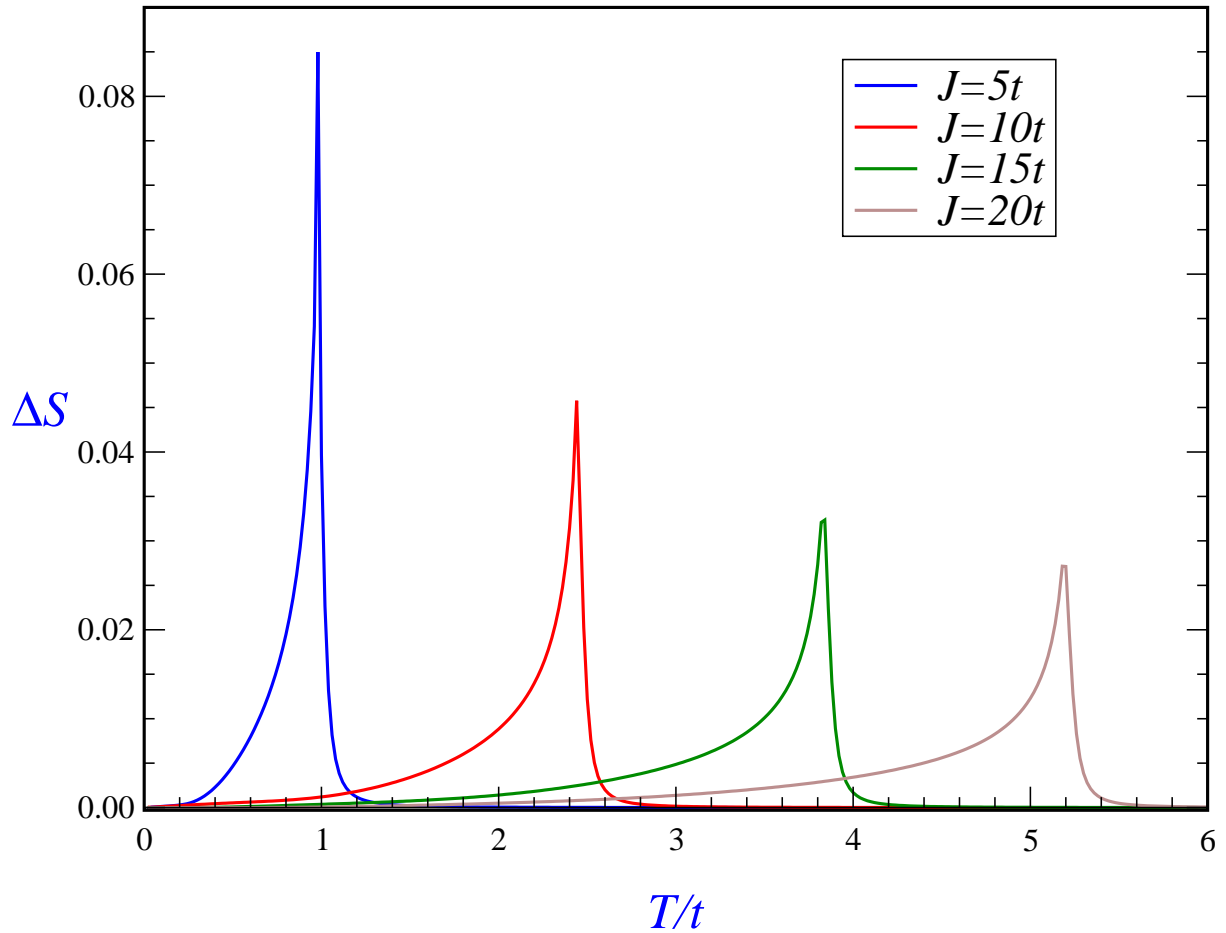


Figura 5.8: Variação isotérmica da entropia para diferentes valores de J , com campo aplicado $h = 0.01t$ e concentração eletrônica $n = 0.5$.

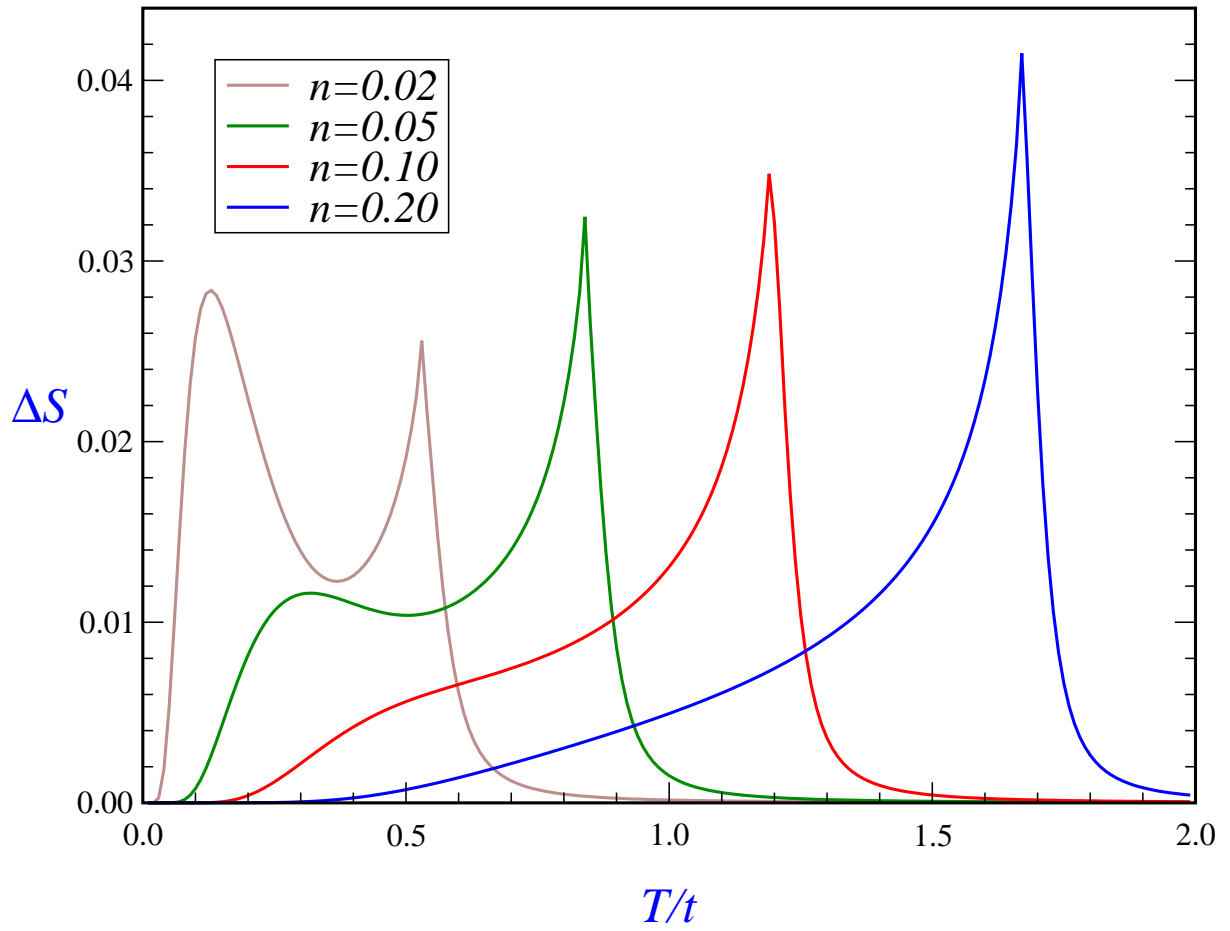


Figura 5.9: Variação isotérmica da entropia para diferentes valores de n , com campo aplicado $h = 0.01t$ e interação $J = 10t$.

5.2 Resultados obtidos além de campo médio

Na figura 5.10, apresentamos as curvas de magnetização calculadas com desacoplamento de ordem superior para os mesmos parâmetros da figura 5.2. De forma semelhante ao que ocorre em campo médio, vemos que conforme n aumenta, a temperatura de T_C se desloca para temperaturas mais altas. Verifica-se também a contribuição de $\langle s_z \rangle$ no ordenamento magnético dos materiais magnetocalóricos.

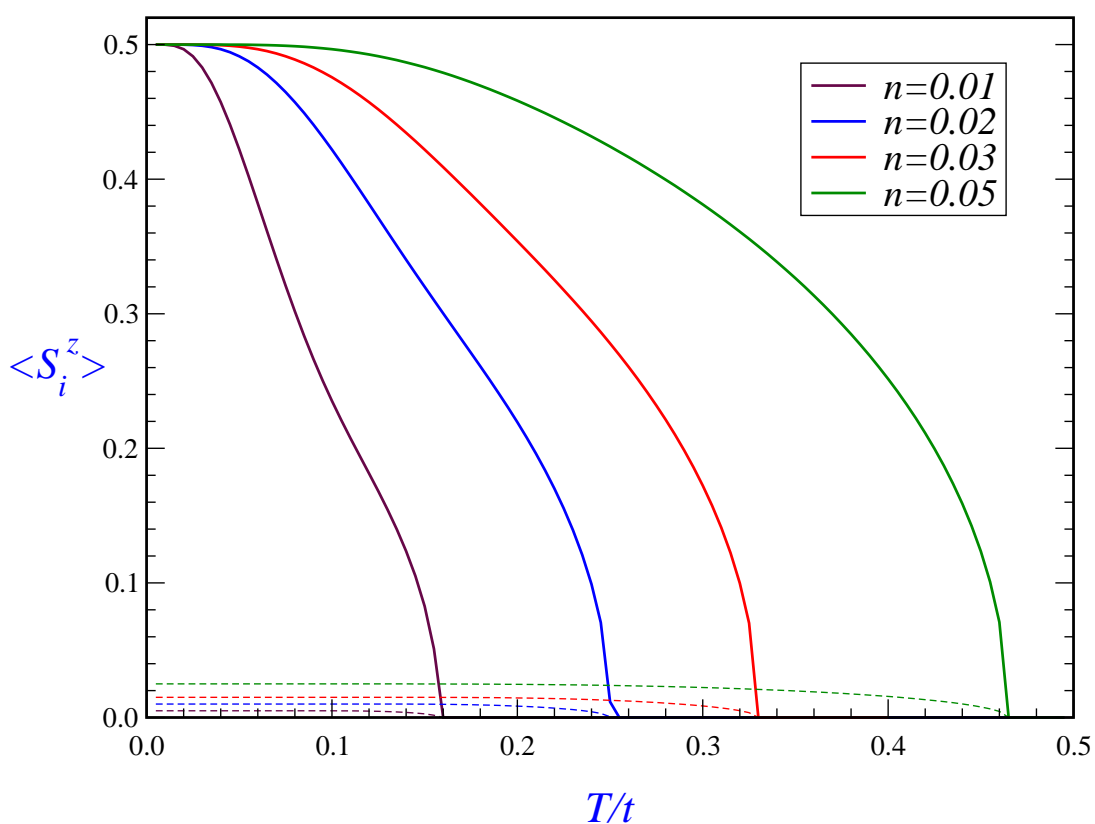


Figura 5.10: Magnetização dos spins localizados diferentes valores de n sem campo magnético, com $J = 10t$. Linhas tracejadas fornecem a magnetização proveniente dos elétrons de condução $\langle s_z \rangle$.

Plotando no gráfico da figura 5.11 curvas de magnetização de $\langle S_z \rangle$ para diferentes valores de J , com $n = 0.02$ na presença de campo magnético $h = 0.01t$. Verifica-se, o aumento extensão de faixa de temperatura em que ocorre magnetização, de acordo com o aumento dos valores de J . Comparando os resultados obtidos 5.11 com 5.3 pode-se, m constatar o deslocamento para esquerda das curvas no eixo T/t devido a diminuição da temperatura de Curie com a aplicação do novo método.

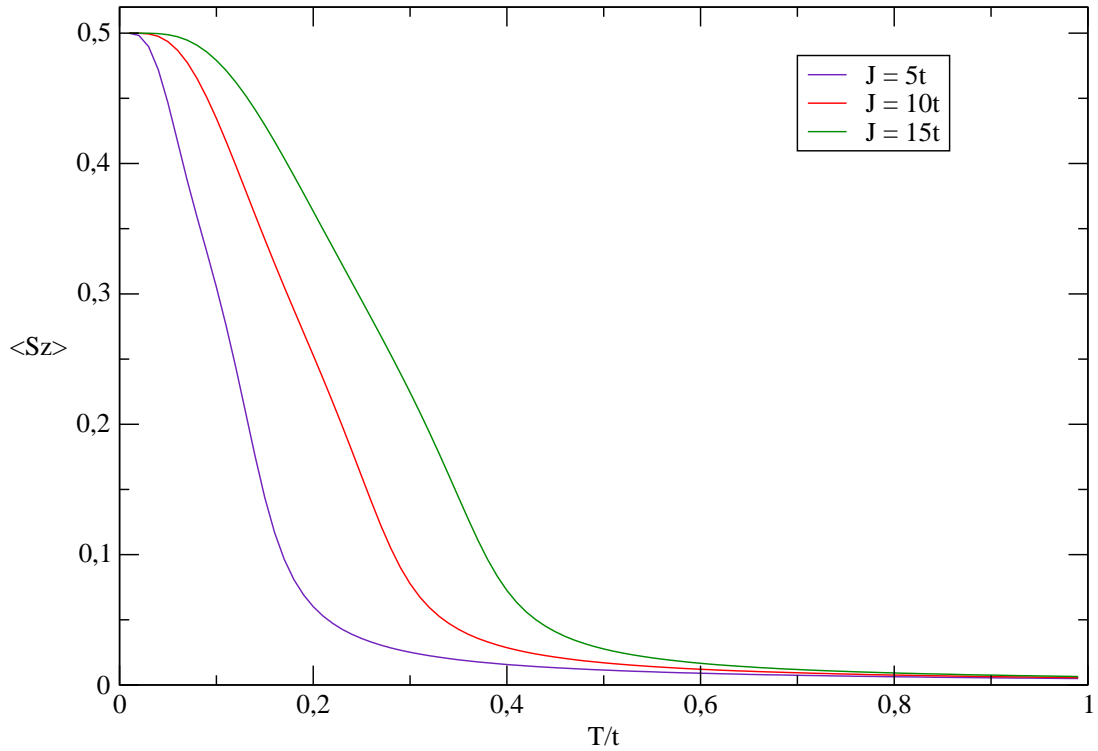


Figura 5.11: Magnetização dos spins localizados para diferentes valores de J , campo magnético $h = 0.01t$ e com $n = 0.02$.

A relação de interação γ é ilustrada na figura 5.12, sendo calculadas para valores fixos de J , n , e h . Sendo a interação existente entre spin localizados e os elétrons de condução no limite de baixas temperaturas $\gamma+$ máxima, e esta diminui gradativamente com o aumento da temperatura, tendendo a um valor fixo, no limite de altas temperaturas. Contudo para $\gamma-$, observa-se que é nula para baixas temperaturas, decrescendo um pouco com o aumento da temperatura, e em seguida aumentando esta interação acima de T_C aumento da temperatura.

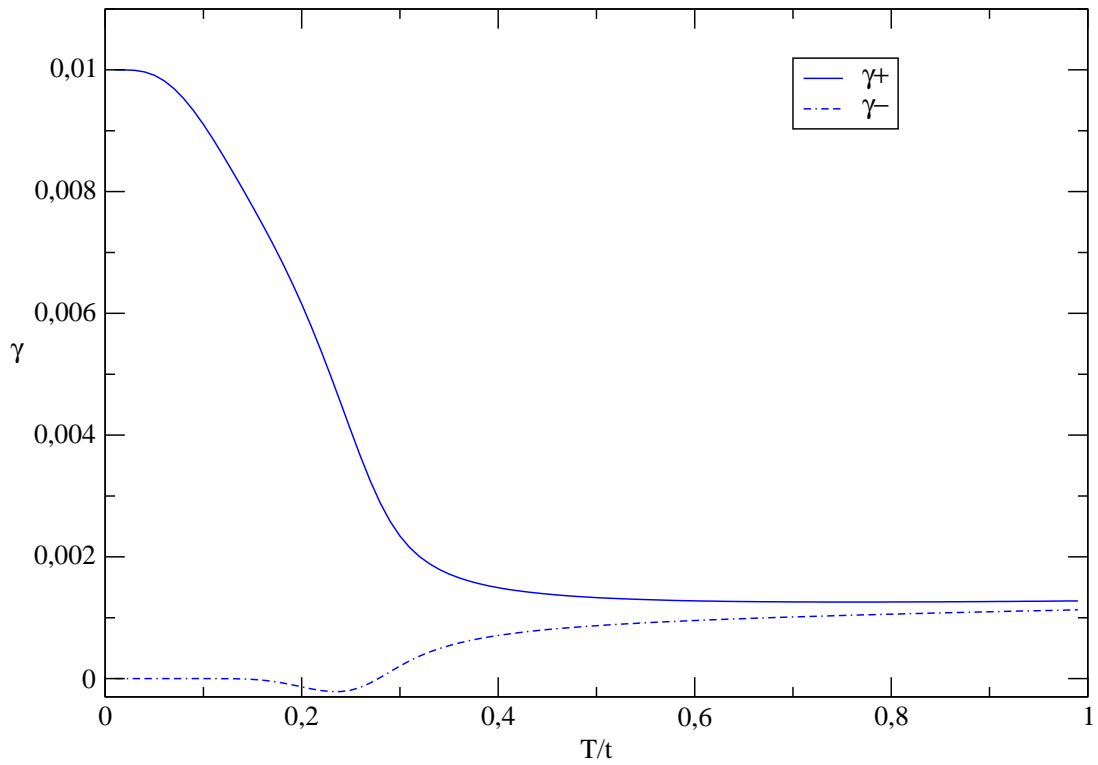


Figura 5.12: Interação γ em relação a temperatura, com $h = 0.01t$, $J = 10t$ e $n = 0.02$.

É mostrado no gráfico da figura 5.13 a relação λ com campo magnético externo $h = 0.01t$, interação efetiva $J = 10t$ e $n = 0.02$. Nestas condições, λ_+ e λ_- possuem valores próximos. Observando-se que para baixas temperaturas λ_+ é maior que λ_- , porém com o aumento da temperatura tendem a um mesmo valor.

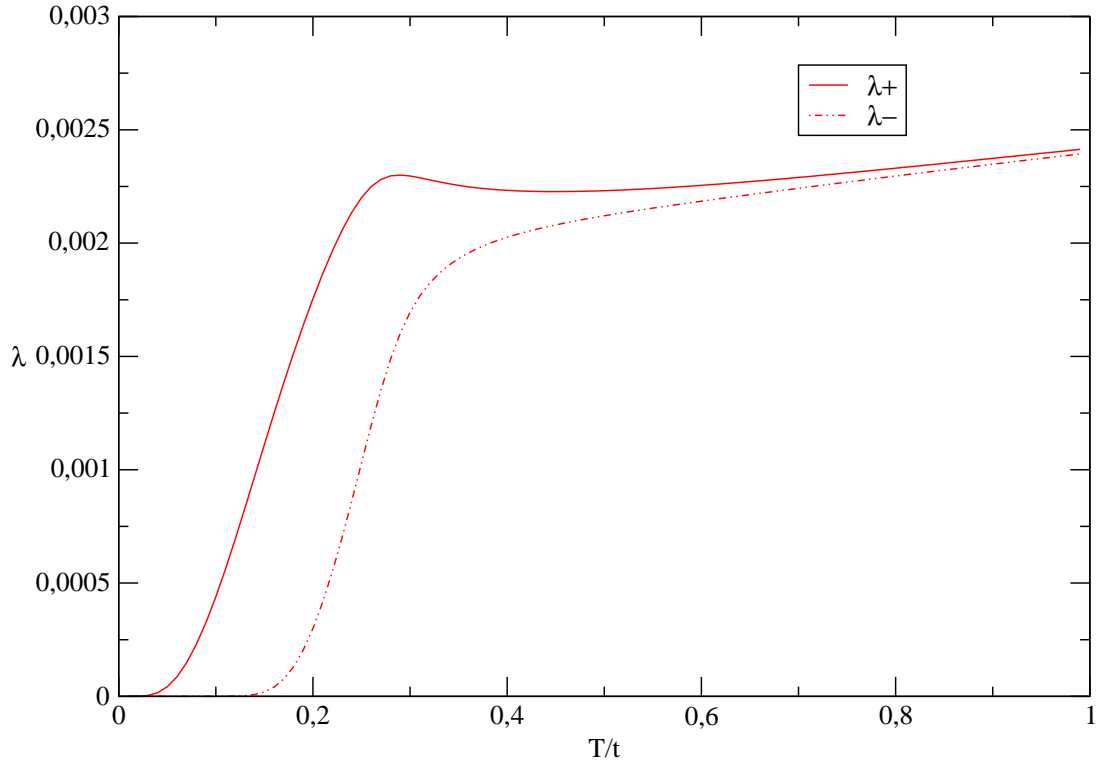


Figura 5.13: Interação λ com campo $h = 0.01t$, sendo $J = 10t$ e $n = 0.02$

O gráfico da figura 5.14 representa as curvas de calor específico para diferentes valores de interação de troca J , fixando $n = 0.02$ e o campo magnético $h = 0.01t$. Observando tal ilustração pode-se perceber que semelhante ao caso com campo médio, aqui também aparece o ombro para baixa concentração eletrônica na banda de condução antes da temperatura de Curie, sendo esta é menor neste caso. Com o aumento da interação de troca o ombro torna-se maior que o pico do calor específico na temperatura de Curie.

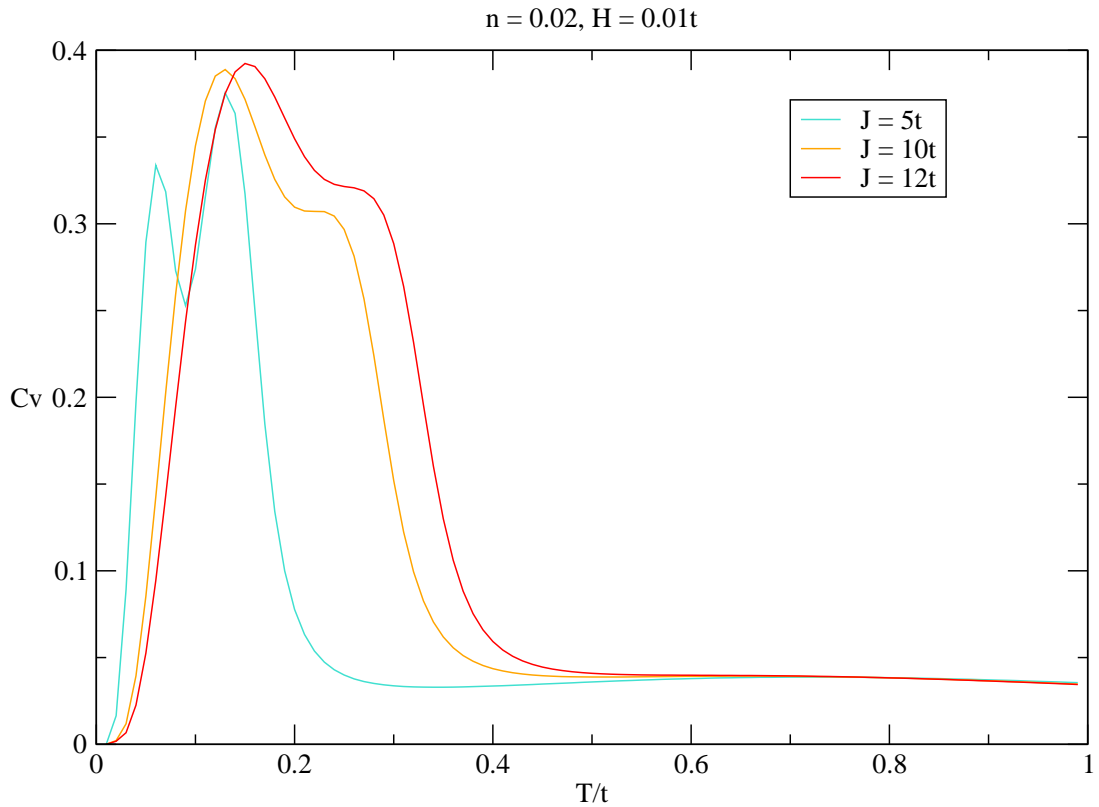


Figura 5.14: Curvas de calor específico para diferentes J , com $h = 0.01t$ e $n = 0.02$

O gráfico 5.15 ilustra a variação da entropia para $n = 0.02$, campo externo $h = 0.01t$ e J variável. Pelas curvas obtidas pode-se constatar o aumento da temperatura de Curie a medida que a interação de troca entre elétrons de condução e spins localizados aumenta, contudo também verifica-se que a variação da entropia diminui com o aumento desta mesma variável. Outro aspecto importante está na correspondência das curvas obtidas pela aproximação em RPA feita com os resultados experimentais ([9], [10]) apresentados no capítulo referente ao efeito magnetocalórico e relações termodinâmicas (cap. 2) para

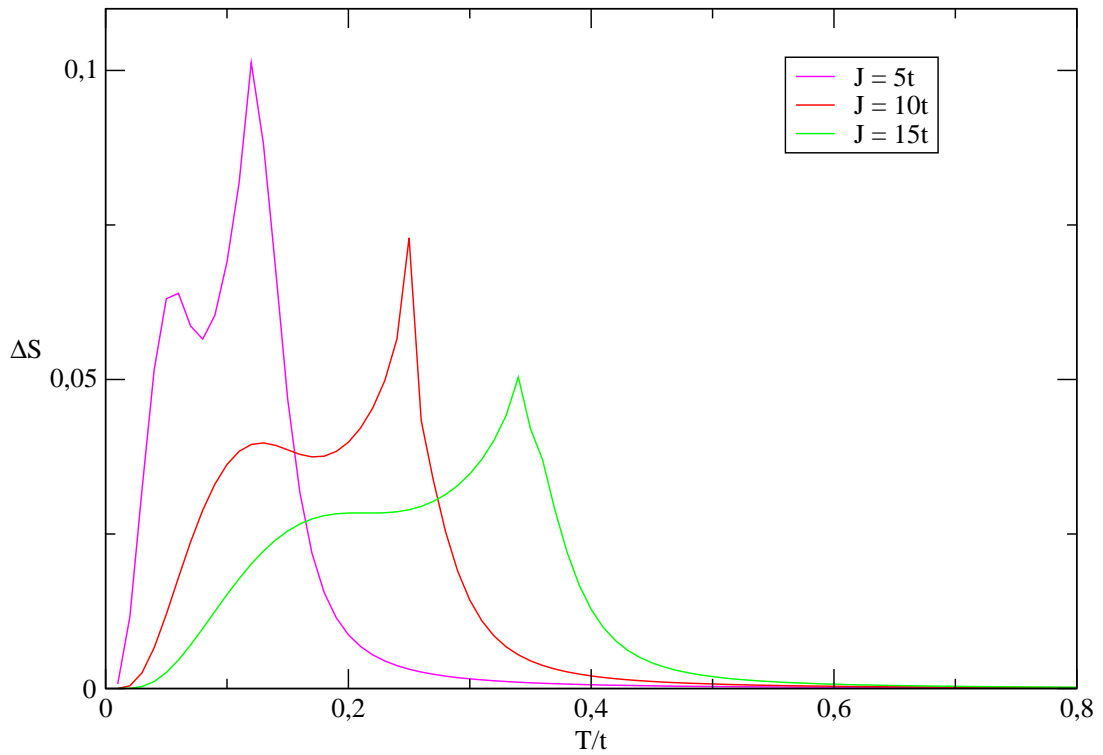


Figura 5.15: Curvas de variação isotérmica da entropia para diferentes valores de J , com $h = 0.01t$ e $n = 0.01$.

No gráfico 5.16 mostramos as respectivas curvas ΔS . Sendo os parâmetros utilizados $J = 10t$, campo magnético $h = 0.01t$, e diferentes valores de concentração eletrônica n . Podemos verificar uma similaridade qualitativa em relação a descrição em campo médio, com redução notável da temperatura de Curie, como geralmente obtida nos tratamentos além de campo médio. Também a contribuição dos elétrons de condução para a magnetização é muito menor, por que as bandas não são mais rígidas como assumidas em campo médio.

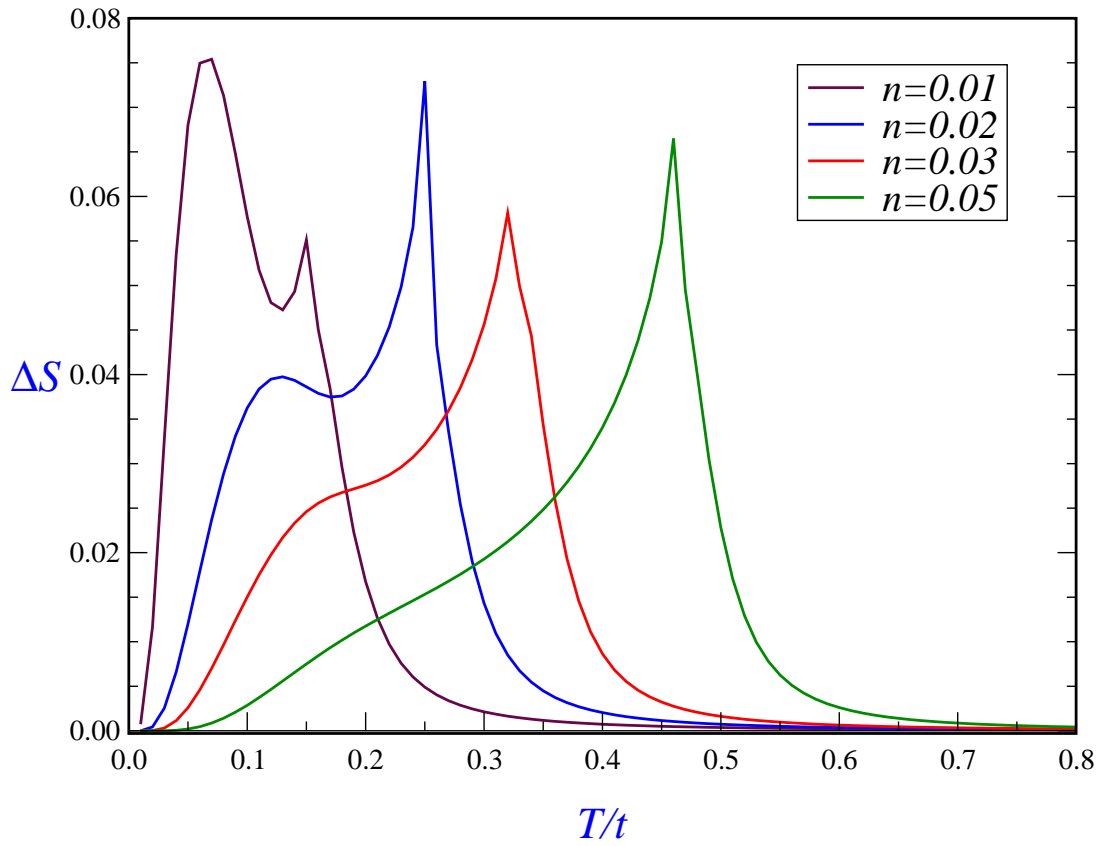


Figura 5.16: Curvas de variação isotérmica da entropia para $J = 10t$ variável, $h = 0.01t$, valores diferentes da concentração eletrônica n

Capítulo 6

Conclusão

Nesta dissertação, propusemos o estudo dos materiais magnetocalóricos a partir do modelo da dupla troca. A abordagem utiliza funções de Green de operadores fermiônicos para descrever os elétrons de condução, e funções de Green de operadores de spin para descrever os momentos magnéticos localizados. A partir destas funções de Green, encontramos as magnetizações correspondentes $\langle sz \rangle$ e $\langle Sz \rangle$. As curvas de magnetização em função da temperatura permitem calcular a variação isotérmica de entropia ΔS , característica do efeito magnetocalórico.

O método usualmente adotado utiliza a equação (4.7), baseada na relação de Maxwell (2.15). Os resultados obtidos na aproximação em campo médio, em particular, para spin $S = 1/2$, são qualitativamente semelhantes aos relatados na ref. [33], para spin $S=7/2$. Para baixas concentrações eletrônicas n , os resultados exibem um segundo máximo nas curvas de ΔS , a baixas temperaturas, além do pico usual em torno da temperatura de Curie. Aplicando o desacoplamento proposto para ir além de campo médio, observamos uma redução no valor da temperatura crítica da fase ferromagnética, mantendo-se as demais características da descrição de campo médio.

Um método alternativo para obter ΔS consiste em calcular a entropia através do calor específico, obtido a partir do valor médio do hamiltoniano modelo (3.9). Este método fornece valores negativos para ΔS na região de alta temperatura, revelando uma clara discrepância em relação ao primeiro método. Aparentemente, as aproximações adotadas são satisfatórias para descrever as curvas de magnetização, mas afetam de maneira mais drástica o cálculo do calor específico. O método da relação de Maxwell evita as dificuldades

intrínsecas deste cálculo. O método proposto pode ser aplicado também ao caso com acoplamento J negativo, onde temos a competição entre o efeito Kondo e a interação RKKY.

Apêndice A

Relações de Comutação Importantes

Para calcularmos os comutadores dos operadores fermiônicos c e c^\dagger devemos lembrar das seguintes relações:

$$\{c, c\} = \{c^\dagger, c^\dagger\} = 0 \quad (\text{A.1})$$

$$\{c, c^\dagger\} = 1 \quad (\text{A.2})$$

ou de uma maneira mais geral:

$$\{c_{k\sigma}, c_{k_0\sigma_0}\} = 0 \quad (\text{A.3})$$

$$\{c_{k\sigma}, c_{k_0\sigma_0}^\dagger\} = \delta_{kk_0} \delta_{\sigma\sigma_0}, \quad (\text{A.4})$$

sendo:

$$\{A, B\} = [A, B]_+ = AB + BA \quad (\text{A.5})$$

e

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

ou ainda:

$$[A, B] = \{A, B\} - 2BA = 2AB - \{A, B\}. \quad (\text{A.7})$$

Iremos efetuar o cálculo do comutador $[c_{i\sigma}, c_{k\alpha}^\dagger c_{m\alpha}]$ lembrando que:

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

e portanto:

$$[c_{i\sigma}, c_{k\alpha}^\dagger c_{m\alpha}] = [c_{i\sigma}, c_{k\alpha}^\dagger] c_{m\alpha} + c_{k\alpha}^\dagger [c_{i\sigma}, c_{m\alpha}]. \quad (\text{A.9})$$

Da relação (A.7), temos:

$$\begin{aligned} [c_{i\sigma}, c_{k\alpha}^\dagger c_{m\alpha}] &= \left\{ c_{i\sigma}, c_{k\alpha}^\dagger \right\} c_{m\alpha} - 2c_{k\alpha}^\dagger c_{i\sigma} c_{m\alpha} + \\ &\quad c_{k\alpha}^\dagger \{ c_{i\sigma}, c_{m\alpha} \} - 2c_{k\alpha}^\dagger c_{m\alpha} c_{i\sigma}, \end{aligned} \quad (\text{A.10})$$

e conforme (A.3) e (A.4), encontramos:

$$\begin{aligned} [c_{i\sigma}, c_{k\bar{\alpha}}^\dagger c_{m\alpha}] &= \delta_{ik} \delta_{\sigma\alpha} c_{m\alpha} - 2c_{k\alpha}^\dagger c_{i\sigma} c_{m\alpha} + \\ &\quad - 2c_{k\alpha}^\dagger c_{m\alpha} c_{i\sigma} \\ [c_{i\sigma}, c_{k\alpha}^\dagger c_{m\alpha}] &= \delta_{ik} \delta_{\sigma\alpha} c_{m\alpha} - 2c_{k\alpha}^\dagger \{ c_{i\sigma}, c_{m\alpha} \}, \end{aligned} \quad (\text{A.11})$$

ou seja:

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

O procedimento para o cálculo dos demais comutadores (do tipo $[A, BC]$) é o mesmo, por isso deixaremos apenas o resultado dos comutadores utilizados nesta dissertação:

$$[c_{i\sigma}, c_{m\bar{\alpha}}^\dagger c_{m\alpha}] = \delta_{im} \delta_{\sigma\bar{\alpha}} c_{m\alpha}, \quad (\text{A.13})$$

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

$$[c_{\mathbf{k}\sigma}, c_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}'\bar{\sigma}''}^\dagger c_{\mathbf{k}'\sigma''}] = \delta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'+\mathbf{q}'} \delta_{\sigma, \bar{\sigma}''} c_{\mathbf{k}'\sigma''}, \quad (\text{A.15})$$

$$[c_{\mathbf{k}\sigma}, c_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}'\sigma''}^\dagger c_{\mathbf{k}'\sigma''}] = \delta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'+\mathbf{q}'} \delta_{\sigma, \sigma''} c_{\mathbf{k}'\sigma''}. \quad (\text{A.16})$$

Para comutadores do tipo $[AB, C]$ o procedimento também é bem parecido, faremos aqui como exemplo o cálculo do comutador $[c_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}'\bar{\sigma}''}^\dagger c_{\mathbf{k}'\sigma''}, c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma'}^\dagger]$, lembrando que:

$$\begin{aligned} [AB, C] &= ABC - CAB \\ &= ABC - ACB + ACB - CAB \\ &= A[B, C] + [A, C]B, \end{aligned} \quad (\text{A.17})$$

logo:

$$[c_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}'\bar{\sigma}''}^\dagger c_{\mathbf{k}'\sigma''}, c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma'}^\dagger] = c_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}'\bar{\sigma}''}^\dagger [c_{\mathbf{k}'\sigma''}, c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma'}^\dagger] + [c_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}'\bar{\sigma}''}^\dagger, c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma'}^\dagger] c_{\mathbf{k}'\sigma''}, \quad (\text{A.18})$$

aplicando a relação (A.7), temos:

$$\begin{aligned} [c_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}'\bar{\sigma}''}^\dagger c_{\mathbf{k}'\sigma''}, c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma'}^\dagger] &= c_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}'\bar{\sigma}''}^\dagger \{c_{\mathbf{k}'\sigma''}, c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma'}^\dagger\} - 2c_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}'\bar{\sigma}''}^\dagger c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma'}^\dagger c_{\mathbf{k}'\sigma''} \\ &\quad \{c_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}'\bar{\sigma}''}^\dagger, c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma'}^\dagger\} c_{\mathbf{k}'\sigma''} - 2c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma'}^\dagger c_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}'\bar{\sigma}''}^\dagger c_{\mathbf{k}'\sigma''}, \end{aligned} \quad (\text{A.19})$$

e conforme (A.3) e (A.4), encontramos:

$$[c_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}'\bar{\sigma}''}^\dagger c_{\mathbf{k}'\sigma''}, c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma'}^\dagger] = \delta_{\mathbf{k}', \mathbf{k}+\mathbf{q}} \delta_{\sigma'', \sigma'} c_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}'\bar{\sigma}''}^\dagger. \quad (\text{A.20})$$

Para comutadores semelhantes a esse o procedimento é idêntico, fica a seguir o resultado daqueles que são utilizados na dissertação:

$$[c_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}'\sigma''}^\dagger c_{\mathbf{k}'\sigma''}, c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma'}^\dagger] = \delta_{\mathbf{k}', \mathbf{k}+\mathbf{q}} \delta_{\sigma'', \sigma'} c_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}'\sigma''}^\dagger, \quad (\text{A.21})$$

$$[c_{\mathbf{k}'\sigma''}^\dagger c_{\mathbf{k}'\sigma''}, c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma'}^\dagger] = \delta_{\mathbf{k}', \mathbf{k}+\mathbf{q}} \delta_{\sigma'', \sigma'} c_{\mathbf{k}'\sigma''}^\dagger. \quad (\text{A.22})$$

Agora mostraremos o cálculo do comutador $[S_l^\sigma, \mathcal{H}_{ef}]$, onde o hamiltoniano de estudo é:

$$\mathcal{H}_{ef} = -\frac{1}{4} \sum_{ij} J_{ij} (S_i^+ S_j^- + S_i^- S_j^+) - \frac{1}{2} \sum_{ij} J_{ij} S_i^z S_j^z - g_S \mu_B \sum_i S_i^z h^{ext}, \quad (\text{A.23})$$

definindo $\mathcal{H}_{ef} = \mathcal{H}_{ef1} + \mathcal{H}_{ef2}$, onde:

$$\mathcal{H}_{ef1} = -\frac{1}{4} \sum_{ij} J_{ij} (S_i^+ S_j^- + S_i^- S_j^+) - \frac{1}{2} \sum_{ij} J_{ij} S_i^z S_j^z \quad (\text{A.24})$$

$$\mathcal{H}_{ef2} = -g_S \mu_B \sum_i S_i^z h^{ext}, \quad (\text{A.25})$$

vamos calcular $[S_l^\sigma, \mathcal{H}_{ef1}]$:

$$[S_l^\pm, \mathcal{H}_{ef1}] = -\frac{1}{4} \sum_{ij} J_{ij} ([S_l^\pm, S_i^+ S_j^-] + [S_l^\pm, S_i^- S_j^+]) - \frac{1}{2} \sum_{ij} J_{ij} [S_l^\pm, S_i^z S_j^z]. \quad (\text{A.26})$$

Utilizando a seguinte relação entre comutadores:

$$[A, B] = [A, B]C + B[A, C], \quad (\text{A.27})$$

temos:

$$[S_l^\pm, S_i^\pm S_j^\mp] = [S_l^\pm, S_i^\pm] S_j^\mp + S_i^\pm [S_l^\pm, S_j^\mp], \quad (\text{A.28})$$

e

$$[S_l^\pm, S_i^z S_j^z] = [S_l^\pm, S_i^z] S_j^z + S_i^z [S_l^\pm, S_j^z]. \quad (\text{A.29})$$

Sabendo das relações entre os operadores de spin, onde:

$$[S_l^\pm, S_j^\mp] = \pm 2\delta_{lj} S_l^z, \quad (\text{A.30})$$

$$[S_l^\pm, S_j^z] = \mp \delta_{lj} S_l^\pm, \quad (\text{A.31})$$

podemos reescrever todas as relações de (A.28) e (A.29) da seguinte maneira:

$$[S_l^+, S_i^+ S_j^-] = 2\delta_{lj} S_i^+ S_l^z, \quad (\text{A.32})$$

$$[S_l^+, S_i^- S_j^+] = 2\delta_{li} S_l^z S_j^+, \quad (\text{A.33})$$

$$[S_l^-, S_i^+ S_j^-] = -2\delta_{li} S_l^z S_j^-, \quad (\text{A.34})$$

$$[S_l^-, S_i^- S_j^+] = -2\delta_{lj} S_i^- S_l^z, \quad (\text{A.35})$$

$$[S_l^+, S_i^z S_j^z] = -\delta_{li} S_l^+ S_j^z - \delta_{lj} S_i^z S_l^+, \quad (\text{A.36})$$

$$[S_l^-, S_i^z S_j^z] = \delta_{li} S_l^- S_j^z + \delta_{lj} S_i^z S_l^-, \quad (\text{A.37})$$

usando todas essas relações no comutador (A.26), temos:

$$[S_l^+, \mathcal{H}_{ef1}] = -\frac{1}{4} \sum_{ij} J_{ij} (2\delta_{lj} S_i^+ S_l^z + 2\delta_{li} S_l^z S_j^+) \quad (\text{A.38})$$

$$-\frac{1}{2} \sum_{ij} J_{ij} (-\delta_{li} S_l^+ S_j^z - \delta_{lj} S_i^z S_l^+), \quad (\text{A.39})$$

e

$$[S_l^-, \mathcal{H}_{ef1}] = -\frac{1}{4} \sum_{ij} J_{ij} (-2\delta_{li} S_l^- S_j^z - 2\delta_{lj} S_i^- S_l^z) + \quad (\text{A.40})$$

$$-\frac{1}{2} \sum_{ij} J_{ij} (\delta_{li} S_l^- S_j^z + \delta_{lj} S_i^z S_l^-). \quad (\text{A.41})$$

Unificando as duas últimas equações:

$$[S_l^\pm, \mathcal{H}_{ef1}] = \mp \frac{1}{2} \sum_i J_{il} (S_i^\pm S_l^z - S_i^z S_l^\pm) + \quad (\text{A.42})$$

$$\mp \frac{1}{2} \sum_j J_{lj} (S_l^z S_j^\pm - S_l^\pm S_j^z), \quad (\text{A.43})$$

$$[S_l^\pm, \mathcal{H}_{ef1}] = \mp \sum_{m(\neq l)} J_{lm} (S_m^\pm S_l^z - S_m^z S_l^\pm), \quad (\text{A.44})$$

escrevendo de uma maneira mais geral:

$$[S_l^\sigma, \mathcal{H}_{ef1}] = \sigma \sum_{m(\neq l)} J_{lm} (S_m^z S_l^\sigma - S_m^\sigma S_l^z), \quad (\text{A.45})$$

lembrando que $\sigma = \pm$ e $\bar{\sigma} = \mp$.

O comutador $[S_l^\sigma, \mathcal{H}_{ef2}]$ é calculado na sequência:

$$[S_l^\pm, \mathcal{H}_{ef2}] = -g_S \mu_B h^{ext} \sum_i [S_l^\sigma, S_i^z], \quad (\text{A.46})$$

pela relação (A.31) nós temos que:

$$[S_l^\pm, \mathcal{H}_{ef2}] = -g_S \mu_B h^{ext} \sum_i \bar{\sigma} \delta_{il} S_l^\sigma, \quad (\text{A.47})$$

ou seja:

$$[S_l^\pm, \mathcal{H}_{ef2}] = \sigma g_S \mu_B S_l^\sigma h^{ext}, \quad (\text{A.48})$$

portanto:

$$[S_l^\pm, \mathcal{H}_{ef}] = [S_l^\pm, \mathcal{H}_{ef1}] + [S_l^\pm, \mathcal{H}_{ef2}], \quad (\text{A.49})$$

$$= \sigma \sum_{m(\neq l)} J_{lm} (S_m^z S_l^\sigma - S_m^\sigma S_l^z) + \sigma g_S \mu_B S_l^\sigma h^{ext}. \quad (\text{A.50})$$

Apêndice B

Cálculo do Comutador

Neste apêndice iremos mostrar o cálculo do comutador $[\hat{S}_l^\sigma, \mathcal{H}_{ef}]$, onde o hamiltoniano de estudo é:

$$\mathcal{H}_{ef} = -\frac{1}{4} \sum_{ij} J_{ij} (\hat{S}_i^+ \hat{S}_j^- + \hat{S}_i^- \hat{S}_j^+) - \frac{1}{2} \sum_{ij} J_{ij} \hat{S}_i^z \hat{S}_j^z - g_{\hat{S}} \mu_B \sum_i \hat{S}_i^z h^{ext}, \quad (\text{B.1})$$

definindo $\mathcal{H}_{ef} = \mathcal{H}_{ef1} + \mathcal{H}_{ef2}$, onde:

$$\mathcal{H}_{ef1} = -\frac{1}{4} \sum_{ij} J_{ij} (\hat{S}_i^+ \hat{S}_j^- + \hat{S}_i^- \hat{S}_j^+) - \frac{1}{2} \sum_{ij} J_{ij} \hat{S}_i^z \hat{S}_j^z \quad (\text{B.2})$$

$$\mathcal{H}_{ef2} = -g_{\hat{S}} \mu_B \sum_i \hat{S}_i^z h^{ext}, \quad (\text{B.3})$$

vamos calcular $[\hat{S}_l^\sigma, \mathcal{H}_{ef1}]$:

$$[\hat{S}_l^\pm, \mathcal{H}_{ef1}] = -\frac{1}{4} \sum_{ij} J_{ij} \left([\hat{S}_l^\pm, \hat{S}_i^+ \hat{S}_j^-] + [\hat{S}_l^\pm, \hat{S}_i^- \hat{S}_j^+] \right) - \frac{1}{2} \sum_{ij} J_{ij} [\hat{S}_l^\pm, \hat{S}_i^z \hat{S}_j^z]. \quad (\text{B.4})$$

Utilizando a seguinte relação entre comutadores:

$$[A, B] = [A, B]C + B[A, C], \quad (\text{B.5})$$

temos:

$$[\hat{S}_l^\pm, \hat{S}_i^\pm \hat{S}_j^\mp] = [\hat{S}_l^\pm, \hat{S}_i^\pm] \hat{S}_j^\mp + \hat{S}_i^\pm [\hat{S}_l^\pm, \hat{S}_j^\mp], \quad (\text{B.6})$$

e

$$[\hat{S}_l^\pm, \hat{S}_i^z \hat{S}_j^z] = [\hat{S}_l^\pm, \hat{S}_i^z] \hat{S}_j^z + \hat{S}_i^z [\hat{S}_l^\pm, \hat{S}_j^z]. \quad (\text{B.7})$$

Sabendo das relações entre os operadores de spin, onde:

$$[\hat{S}_l^\pm, \hat{S}_j^\mp] = \pm 2\delta_{lj}\hat{S}_l^z, \quad (\text{B.8})$$

$$[\hat{S}_l^\pm, \hat{S}_j^z] = \mp \delta_{lj}\hat{S}_l^\pm, \quad (\text{B.9})$$

podemos reescrever todas as relações de (B.6) e (B.7) da seguinte maneira:

$$[\hat{S}_l^+, \hat{S}_i^+ \hat{S}_j^-] = 2\delta_{lj}\hat{S}_i^+ \hat{S}_l^z, \quad (\text{B.10})$$

$$[\hat{S}_l^+, \hat{S}_i^- \hat{S}_j^+] = 2\delta_{li}\hat{S}_l^z \hat{S}_j^+, \quad (\text{B.11})$$

$$[\hat{S}_l^-, \hat{S}_i^+ \hat{S}_j^-] = -2\delta_{li}\hat{S}_l^z \hat{S}_j^-, \quad (\text{B.12})$$

$$[\hat{S}_l^-, \hat{S}_i^- \hat{S}_j^+] = -2\delta_{lj}\hat{S}_i^- \hat{S}_l^z, \quad (\text{B.13})$$

$$[\hat{S}_l^+, \hat{S}_i^z \hat{S}_j^z] = -\delta_{li}\hat{S}_l^+ \hat{S}_j^z - \delta_{lj}\hat{S}_i^z \hat{S}_l^+, \quad (\text{B.14})$$

$$[\hat{S}_l^-, \hat{S}_i^z \hat{S}_j^z] = \delta_{li}\hat{S}_l^- \hat{S}_j^z + \delta_{lj}\hat{S}_i^z \hat{S}_l^-, \quad (\text{B.15})$$

usando todas essas relações no comutador (B.4), temos:

$$[\hat{S}_l^+, \mathcal{H}_{ef1}] = -\frac{1}{4} \sum_{ij} J_{ij} \left(2\delta_{lj}\hat{S}_i^+ \hat{S}_l^z + 2\delta_{li}\hat{S}_l^z \hat{S}_j^+ \right) \quad (\text{B.16})$$

$$-\frac{1}{2} \sum_{ij} J_{ij} \left(-\delta_{li}\hat{S}_l^+ \hat{S}_j^z - \delta_{lj}\hat{S}_i^z \hat{S}_l^+ \right), \quad (\text{B.17})$$

e

$$[\hat{S}_l^-, \mathcal{H}_{ef1}] = -\frac{1}{4} \sum_{ij} J_{ij} \left(-2\delta_{li}\hat{S}_l^z \hat{S}_j^- - 2\delta_{lj}\hat{S}_i^- \hat{S}_l^z \right) + \quad (\text{B.18})$$

$$-\frac{1}{2} \sum_{ij} J_{ij} \left(\delta_{li}\hat{S}_l^- \hat{S}_j^z + \delta_{lj}\hat{S}_i^z \hat{S}_l^- \right). \quad (\text{B.19})$$

Unificando as duas últimas equações:

$$[\hat{S}_l^\pm, \mathcal{H}_{ef1}] = \mp \frac{1}{2} \sum_i J_{il} \left(\hat{S}_i^\pm \hat{S}_l^z - \hat{S}_i^z \hat{S}_l^\pm \right) + \quad (\text{B.20})$$

$$\mp \frac{1}{2} \sum_j J_{lj} \left(\hat{S}_l^z \hat{S}_j^\pm - \hat{S}_l^\pm \hat{S}_j^z \right), \quad (\text{B.21})$$

$$[\hat{S}_l^\pm, \mathcal{H}_{ef1}] = \mp \sum_{m(\neq l)} J_{lm} \left(\hat{S}_m^\pm \hat{S}_l^z - \hat{S}_m^z \hat{S}_l^\pm \right), \quad (\text{B.22})$$

escrevendo de uma maneira mais geral:

$$[\hat{S}_l^\sigma, \mathcal{H}_{ef1}] = \sigma \sum_{m(\neq l)} J_{lm} \left(\hat{S}_m^z \hat{S}_l^\sigma - \hat{S}_m^\sigma \hat{S}_l^z \right), \quad (\text{B.23})$$

lembrando que $\sigma = \pm$ e $\bar{\sigma} = \mp$.

O comutador $[\hat{S}_l^\sigma, \mathcal{H}_{ef2}]$ é calculado na sequência:

$$[\hat{S}_l^\pm, \mathcal{H}_{ef2}] = -g_{\hat{S}} \mu_B h^{ext} \sum_i [\hat{S}_l^\sigma, \hat{S}_i^z], \quad (\text{B.24})$$

pela relação (B.9) nós temos que:

$$[\hat{S}_l^\pm, \mathcal{H}_{ef2}] = -g_{\hat{S}} \mu_B h^{ext} \sum_i \bar{\sigma} \delta_{il} \hat{S}_l^\sigma, \quad (\text{B.25})$$

ou seja:

$$[\hat{S}_l^\pm, \mathcal{H}_{ef2}] = \sigma g_{\hat{S}} \mu_B \hat{S}_l^\sigma h^{ext}, \quad (\text{B.26})$$

portanto:

$$[\hat{S}_l^\pm, \mathcal{H}_{ef}] = [\hat{S}_l^\pm, \mathcal{H}_{ef1}] + [\hat{S}_l^\pm, \mathcal{H}_{ef2}], \quad (\text{B.27})$$

$$= \sigma \sum_{m(\neq l)} J_{lm} \left(\hat{S}_m^z \hat{S}_l^\sigma - \hat{S}_m^\sigma \hat{S}_l^z \right) + \sigma g_{\hat{S}} \mu_B \hat{S}_l^\sigma h^{ext}. \quad (\text{B.28})$$

Apêndice C

Funções de Green

Neste apêndice estão colocadas as definições e derivações essenciais do formalismo das funções de Green [32]. Tais funções são definidas na sequência e podem ser funções tanto do comutador ($\eta = -1$), quanto do anticomutador ($\eta = +1$) dos operadores de Heisenberg $A_i^\alpha(t)$ e $B_j^{\alpha'}(t')$, os quais obedecem as equações de movimento de Heisenberg ($\hbar = 1$):

$$A_i^\alpha(t) = e^{i\mathcal{H}t} A_i^\alpha e^{i\mathcal{H}t}, \quad (\text{C.1})$$

$$\dot{A}_i^\alpha(t) = \frac{dA_i^\alpha(t)}{dt} = -i[A_i^\alpha(t), \mathcal{H}]_{-1}. \quad (\text{C.2})$$

A função de Green é assim definida:

$$G_{ij,\eta}^{\alpha\alpha'}(t-t') \equiv \ll A_i^\alpha(t); B_j^{\alpha'}(t') \gg_\eta \quad (\text{C.3})$$

$$\equiv -i\Theta(t-t')\langle [A_i^\alpha(t), B_j^{\alpha'}(t')]_\eta \rangle, \quad (\text{C.4})$$

onde i e j são os índices dos sítios da rede e $\Theta(t-t')$ é a função degrau definida da seguinte forma:

$$\Theta(t-t') = \begin{cases} 1, & \text{para } t \geq t', \\ 0, & \text{para } t < t'. \end{cases} \quad (\text{C.5})$$

A equação (C.4) deixa explícita as correlações $\langle [A_i^\alpha(t), B_j^{\alpha'}(t')]_\eta \rangle$, que são os valores esperados da termodinâmica:

$$\langle X \rangle = \frac{1}{Z} \sum_n \langle n | e^{-\beta\mathcal{H}} X | n \rangle = \frac{1}{Z} \text{Tr}(e^{-\beta\mathcal{H}} X), \quad (\text{C.6})$$

onde

$$Z = \sum_n \langle n | e^{-\beta\mathcal{H}} | n \rangle = \text{Tr}(e^{-\beta\mathcal{H}}) \quad (\text{C.7})$$

é a função participação.

Normalmente é mais conveniente trabalhar com as transformadas de Fourier das funções de Green, no espaço de energia:

$$G_{ij,\eta}^{\alpha\alpha'}(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} G_{ij,\eta}^{\alpha\alpha'}(t-t') e^{i\omega(t-t')} d(t-t') \quad (\text{C.8})$$

$$G_{ij,\eta}^{\alpha\alpha'}(t-t') = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} G_{ij,\eta}^{\alpha\alpha'}(\omega) e^{-i\omega(t-t')} d\omega \quad (\text{C.9})$$

e no espaço de momento:

$$G_{\mathbf{k},\eta}^{\alpha\alpha'}(\omega) = \frac{1}{N} \sum_{ij} G_{ij,\eta}^{\alpha\alpha'}(\omega) e^{i\mathbf{k}(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)}, \quad (\text{C.10})$$

$$G_{ij,\eta}^{\alpha\alpha'}(\omega) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} G_{\mathbf{k},\eta}^{\alpha\alpha'}(\omega) e^{-i\mathbf{k}(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)}, \quad (\text{C.11})$$

com:

$$\delta_{ij} = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)} \quad (\text{C.12})$$

e

$$\delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} = \frac{1}{N} \sum_i e^{i(\mathbf{k} - \mathbf{k}')\mathbf{R}_i}, \quad (\text{C.13})$$

onde \mathbf{R}_i representa a localização do sítio i na rede e N o número de sítios.

Para encontrarmos as equações de movimento da função de green (C.3) temos duas possibilidades, tomar $A_i^\alpha(t)$ como operador ativo e realizar a derivada temporal parcial $(\partial/\partial t)$ em (C.4):

$$i \frac{\partial}{\partial t} G_{ij,\eta}^{\alpha\alpha'}(t-t') = \delta(t-t') \langle [A_i^\alpha(t), B_j^{\alpha'}(t')] \rangle_\eta + \ll [A_i^\alpha(t), \mathcal{H}]_{-1}; B_j^{\alpha'}(t') \gg_\eta, \quad (\text{C.14})$$

ou então adotar $B_j^{\alpha'}(t')$ como operador ativo e aplicar $(\partial/\partial t')$ em (C.4):

$$i \frac{\partial}{\partial t'} G_{ij,\eta}^{\alpha\alpha'}(t-t') = -\delta(t-t') \langle [A_i^\alpha(t), B_j^{\alpha'}(t')] \rangle_\eta + \ll A_i^\alpha(t); [B_j^{\alpha'}(t'), \mathcal{H}]_{-1} \gg_\eta, \quad (\text{C.15})$$

depois obtêm-se as transformadas de Fourier das equações (C.14) e (C.15), respectivamente encontramos:

$$\omega G_{ij,\eta}^{\alpha\alpha'}(\omega) = \langle [A_i^\alpha, B_j^{\alpha'}] \rangle_\eta + \ll [A_i^\alpha, \mathcal{H}]_{-1}; B_j^{\alpha'} \gg_\eta \quad (\text{C.16})$$

$$\omega G_{ij,\eta}^{\alpha\alpha'}(\omega) = \langle [A_i^\alpha, B_j^{\alpha'}] \rangle_\eta + \ll A_i^\alpha; [\mathcal{H}, B_j^{\alpha'}]_{-1} \gg_\eta \quad (\text{C.17})$$

Referências Bibliográficas

- [1] C. Zener, Phys. Rev **82**, 403 (1951).
- [2] P. W. Anderson, e H. Hasegawa, Phys. Rev., **100**, 675 (1955).
- [3] P. G. de Gennes, Phys. Rev., **118**, 141 (1960).
- [4] C. Zener, Phys. Rev., **81**, 44 (1951).
- [5] J. Kondo, Progr. /theoret. Phys., (Kyoto) **32**, 37 (1964).
- [6] P. W. Anderson, “Localized Magnetic States in Metals,” Phys. Rev., B **124**, 41 (1961).
- [7] S. Doniach, “The Kondo Lattice and Weak Antiferromagnetism,” Phys. B **91** (1977), pp. 231.
- [8] C. Lacroix, M. Cyrot, Phys. Rev. B **20**, 1969 (1979).
- [9] E. Brück, J.Phys. D: Appl. Phys. **38**, R381 (2005).
- [10] L. G. de Medeiros Jr., e N. A. de Oliveira, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **306**, 265 (2006).
- [11] W.F. Giaque, J. Am. Chem. Soc. **49**, 1870 (1927).
- [12] W.F. Giaque e D. P. MacDougall, Phys. Rev. **43**, 768 (1933).
- [13] E. Warburg, Ann. Phys. Chem. **13**, 141 (1881).
- [14] V. K. Pecharsky e K. A. Gschneidner Jr., P hys. Rev. Lett. **78**, 4494 (1997).

- [15] J. M. D. Coey, e M. Viret, “Mixed-valence Manganites” *Advances in Physics*, **Vol.48**, No. 2, (1999).
- [16] M. A. Ruderman, and C. Kittel, *Phys. Rev.* **96**, 99 (1954).
- [17] K. Yosida, “Magnetic Properties of Cu-Mn Alloys,” *Phys. Rev.* **106**, (1957) 893.
- [18] T. Kasuya, “A Theory of Metallic Ferro- and Antiferromagnetism on Zener’s Model,” *Progress of Theoretical Physics* Vol. 16 No. 1 (1956) pp. 45-57.
- [19] J. R. Iglesias, C. Lacroix, e B. Coqblin, *Phys. Rev. B* **56**, 18 (1997).
- [20] J. R. Schrieffer, e P. A. Wolff, “Relation between the Anderson and Kondo Hamiltonians,” *Phys. Rev.* **149**, 491 (1966).
- [21] G. Jonker, e J. van Santen, *Physica*, **16**, 337 (1950).
- [22] E. Pollert, S. Krupicka , e E. Kuz wicova, *J. Phys. Chem. Solids*, **43**, 1137 (1982).
- [23] G. Zhao, K. Conder, H. Keller, e K. A. Muller, *Nature*, **381**, 676 (1996).
- [24] G. Zhao, K. Conder, H. Keller, e K. A. Muller, *Nature*, **381**, 676 (1996).
- [25] C. Santos and W. Nolting, “Ferromagnetism in the Kondo-lattice model,” *Phys. Rev. B* **65**, (2002) 144419 .
- [26] W. Nolting, S. Rex, and M. Jaya, “Magnetism and eletronic structure of a local moment ferromagnet”, *J. Phys.: Condens. Matter* **9** (1997) pp. 1301-1330
- [27] B. S. Shastry, D. C. Mattis, “Theory of the magnetic polaron,” *Phys. Rev. B* **24**, (1981) 5340.
- [28] B. H. Bernhard, “Green’s function approach to ferromagnetism on the Kondo Lattice,” *Phys. B* **359-361**, (2005) pp.723-725.
- [29] N.W. Ashcroft, N. D. Mermin, “Solid State Physics”, Saunders College Publishing, Flórida, (1976).
- [30] A.C. Hewson, *The Kondo Problem to Heavy Fermions*, Cambridge University Press, Cambridge (1993).

- [31] H. Callen, Phys. Rev. **130**, 890 (1963).
- [32] P. Fröbrich, e P.J. Kuntz, Phys. Rev. **432**, 223 (2006).
- [33] F. Alfaro, e B. H. Bernhard, Physica B (2009) (Preceedings SCES'2008).