

JOSÉ CARLOS AZEVEDO DE SOUZA

CORREÇÃO DE 3ª ORDEM E EFEITOS DAS BANDAS FINITAS
DE CONDUÇÃO NA INTERAÇÃO DE TROCA INDIRETA NA
APROXIMAÇÃO DE BLOEMBERGEN-ROWLAND

TESE DE

MESTRADO

CENTRO BRASILEIRO DE PESQUISAS FÍSICAS

Rio de Janeiro

- 1985 -

- às três mulheres
mãe, esposa e filha
Carmina, Denise e Beatriz

AGRADECIMENTO

– Ao Prof. C.A. Taft, por sua orientação e sugestão do tema;

– à Helena S. Ferreira pelo excelente trabalho de da tilografia;

– a Miriam Coutinho e Vanda Wood pela paciência e serviços prestados;

– ao CNPq pelo apoio financeiro.

RESUMO

Neste trabalho, investigamos as correções de terceira ordem e os efeitos das bandas finitas de condução na interação indireta magnética na aproximação de Bloembergen-Rowland, na qual consideramos que o "gap" de energia é grande comparado com a banda de valência. As expressões obtidas da avaliação das integrais correspondentes à interação indireta magnética, são estudadas numericamente em função das distâncias entre momentos magnéticos, do "gap" de energia e das bandas finitas de condução. Estes resultados indicam que recuperamos uma expressão oscilatória, na qual, ao contrário da formulação de Bloembergen-Rowland, tanto o "gap" de energia como a largura da banda de condução modificam a magnitude e a fase das oscilações.

SUMÁRIO

	<u>Pág.</u>
AGRADECIMENTO	iii
RESUMO	iv
<u>CAPÍTULO I</u> - TEORIA GERAL	1
A - Fundamentos Gerais do Magnetismo	1
1 - Fenômeno de Magnetismo	1
2 - Teoria de Langevin, Weiss e Brillouin	5
3 - Teoria de Heisenberg	11
4 - Relação Entre a Temperatura de Curie e a Integral de Troca	15
5 - Interação de Troca Magnética	16
B - Magnetismo nas Terras Raras	18
C - Teoria de Rudermann-Kittel	23
D - Teoria de Bloembergen-Rowland	26
E - Formulação de Kasuya da Interação de Troca RKKY (Rudermann-Kittel-Kasuya-Yosida)	28
F - Teoria da Perturbação	31
G - Formalismo de Segunda Quantização	36
<u>CAPÍTULO II</u> - CORREÇÃO DE 3ª ORDEM E EFEITOS DAS BANDAS FINITAS DE CONDUÇÃO NA INTERAÇÃO DE TROCA INDIRETA NA APROXIMAÇÃO DE BLOEMBERGEN-ROWLAND	41
A - Introdução	41
B - Formulação do Problema e Cálculos	42
C - Análise do Resultado e Conclusões	50
<u>APÊNDICE</u> - CÁLCULOS DAS EQUAÇÕES REFERENTES À INTERAÇÃO INDIRETA MAGNÉTICA DE 3ª ORDEM	56
BIBLIOGRAFIA	69

CAPÍTULO I

TEORIA GERAL

A - FUNDAMENTOS GERAIS DO MAGNETISMO

A.1 - FENÔMENO DO MAGNETISMO

Serão descritos nos parágrafos seguintes alguns aspectos do magnetismo de modo a fornecerem embasamento geral ao desenvolvimento deste trabalho.

A magnetização M é definida como o momento magnético por unidade de volume e a susceptibilidade magnética por unidade de volume como

$$\chi = M/H \quad , \quad (I.A.1)$$

sendo H a intensidade do campo magnético. Materiais para os quais $\chi < 0$ são chamados diamagnéticos e aqueles para o qual $\chi > 0$ são chamados paramagnéticos.

O campo magnético interage com os elétrons de um átomo de forma que um momento magnético é induzido resultando em diamagnetismo. Dependendo da estrutura eletrônica, um átomo pode ter ou não um momento magnético permanente. Os efeitos magnéticos que não sejam diamagnetismo resultam dos momentos atômicos magnéticos permanentes. Se o acoplamento entre os momentos é pequeno, o zero resulta no paramagnetismo. Na ausência de um campo magné-

tico aplicado H estes materiais não exibirão momento magnético resultante. Se o acoplamento entre os momentos atômicos é muito grande, obtemos três importantes classificações. Se os momentos magnéticos estão alinhados paralelos, a substância é ferromagnética. Os momentos magnéticos podem estar alinhados paralelos dentro de grupos, usualmente dois. Se pares de grupos são alinhados antiparalelamente e os momentos atômicos dos grupos são iguais, a substância é antiferromagnética. No entanto, os momentos magnéticos dos grupos poderão não ser iguais. Por exemplo, quando dois elementos diferentes estão presentes e estão alinhados antiparalelamente com um momento resultante. Este fenômeno é chamado ferrimagnetismo. As redes ordenadas também podem apresentar o magnetismo helical ou outras formas mais complexas de magnetismo.

Os momentos angulares orbitais dos elétrons individuais em um átomo acoplam-se para originar um momento angular orbital $\vec{L}h$, o qual tem associado um momento magnético.

$$\mu_{\ell} = \mu_B \sqrt{\ell(\ell+1)} \quad . \quad (\text{I.A.2})$$

De modo semelhante, os momentos angulares de spin $\vec{S}h$, têm um momento magnético

$$\mu_s = 2\mu_B \sqrt{s(s+1)} \quad . \quad (\text{I.A.3})$$

Sendo $\mu_B = e\hbar/2m_e c = 0,927 \times 10^{-20}$ erg/gauss, o magneton de Bohr que forma uma unidade natural para a medida dos momentos magnéticos atômicos, ℓ um inteiro e s um múltiplo inteiro de $1/2$.

Em um campo magnético fraco, os momentos magnéticos

acima mencionados não atuam independentemente. O vetor momentum angular orbital acopla-se com o vetor momentum angular de spin para dar um momentum angular resultante \vec{J}_h , de todos os elétrons de acordo com o esquema de Russell-Saunders. O momentum total \vec{J} tem magnitude quantizada tomando valores

$$|\vec{J}| = \sqrt{j(j+1)} \hbar , \quad (\text{I.A.4})$$

onde os números quânticos j tomam valores inteiros e semi-inteiros somente. O momentum \vec{J} pode ser visualizado como "precessando" lentamente em torno da direção do campo magnético externo e tendo projeção m_j na direção do campo, adquirindo um dos seguintes valores permitidos:

$$m_j = -j, -j+1, \dots, j-1, j \quad . \quad (\text{I.A.5})$$

O momento magnético resultante μ_j para todos os elétrons em um dado átomo é

$$\mu_j = g \sqrt{j(j+1)} \mu_B , \quad (\text{I.A.6})$$

onde g é o fator de separação espectroscópica de Landé cujo valor é:

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} , \quad (\text{I.A.7})$$

enquanto o momento magnético induzido na direção do campo μ_z está relacionada com a projeção m_j do momento angular \vec{J} pela relação

$$\mu_z = g \mu_B m_j \quad . \quad (\text{I.A.8})$$

Observamos na natureza que existem sólidos que não exibem qualquer magnetização espontânea mas tornam-se magnéticos quando sujeitos a um campo magnético externo. Também existem sólidos que são magnetizados, independentemente de qualquer campo magnético externo. O primeiro tipo de material é chamado paramagnético e o último, ferromagnético. Existem substâncias que são ferromagnéticas a baixas temperaturas mas tornam-se paramagnéticas quando a temperatura é aumentada acima de algum valor crítico T_C (temperatura de Curie). As substâncias paramagnéticas são caracterizadas por possuírem átomos ou íons cada qual com seu momento magnético, com origem no movimento orbital ou de spins dos elétrons, distribuídos aleatoriamente como resultado da agitação térmica. A aplicação de um campo magnético tende a alinhar os momentos magnéticos individuais em direção paralela ao campo magnético produzindo deste modo a magnetização. O material diamagnético é caracterizado por não possuir momento magnético resultante, isto é, por não possuir dipolos magnéticos elementares na ausência do campo magnético.

A magnetização espontânea existente nos ferromagnéticos deve-se aos átomos dos íons, que têm um momento magnético permanente. Esses átomos interagem de tal forma a ocasionar um alinhamento de todos os spins. Esse momento magnético espontâneo, chamado usualmente de magnetização de saturação, é uma função da temperatura: numa substância ferromagnética os momentos atômicos são ordenados com todos os momentos alinhados no zero absoluto; o efeito do aumento da temperatura é reduzir a ordem até à temperatura de Curie acima da qual a interação magnética não é suficientemente forte para manter o alinhamento na presença da agita-

ção térmica, tornando a substância ferromagnética em paramagnética.

A.2 - TEORIA DE LANGEVIN, WEISS E BRILLOUIN

O primeiro passo importante no desenvolvimento de teorias modernas de magnetismo foi a teoria estatística de paramagnetismo de Langevin para explicação da dependência com a temperatura do comportamento magnético de um gas paramagnético, no qual em cada molécula há um momento magnético permanente μ .

Na ausência de um campo externo, os dipolos do gas estarão orientados aleatoriamente e o gas como um todo não terá momento de dipolo resultante. Um campo externo magnético exercerá sobre cada dipolo um torque e tentará alinhar na sua direção os dipolos. A agitação térmica perturba essa tendência, de modo que a magnetização M , o momento magnético por unidade de volume, é dado por

$$M = N\mu\langle\cos\theta\rangle \quad , \quad (\text{I.A.9})$$

onde $\langle\cos\theta\rangle$ é o valor médio do cosseno do ângulo entre os momentos permanentes e a direção do campo, calculado sobre uma distribuição em equilíbrio térmico, N é o número de moléculas por unidade de volume e μ é o momento permanente das moléculas. O potencial V de uma molécula de momento magnético μ na presença de um campo H é

$$V = -\mu \cdot H = -\mu H \cos\theta \quad . \quad (\text{I.A.10})$$

De acordo com a lei de Maxwell-Boltzmann, temos:

$$\langle \cos\theta \rangle = \frac{\int e^{-V/kT} \cos\theta d\Omega}{\int e^{-V/kT} d\Omega} \quad (\text{I.A.11})$$

onde k é a constante de Boltzmann.

Integrando, obtém-se:

$$\langle \cos\theta \rangle = \coth x - \frac{1}{x} = L(x) \equiv L\left(\frac{\mu H}{kT}\right) \quad (\text{I.A.12})$$

onde $L(x)$ é chamada função de Langevin.

Substituindo (I.A.12) em (I.A.9), obtemos a magnetização

$$M = \mu N L\left(\frac{\mu H}{kT}\right) \quad , \quad (\text{I.A.13})$$

a qual nos mostra a dependência da magnetização M com a temperatura.

Para altas temperaturas tal que $\mu H \ll kT$ é fácil encontrar expandindo $L(x)$ em potência de x , tal que $L(x) \approx \frac{1}{3} x$, do qual segue-se que:

$$M = \frac{N\mu^2}{3kT} H = \chi H \quad , \quad (\text{I.A.14})$$

isto é,

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{C}{T} \quad , \quad (\text{I.A.15})$$

onde C (constante de Curie), é dada por $N\mu^2/3k$. Esta relação

é conhecida como Lei De Curie.

A não ser em casos de campos muito grandes, e ou temperaturas muito baixas, as relações (I.A.14) e (I.A.15) podem ser usadas.

Os materiais ferromagnéticos bem acima da temperatura de Curie comportam-se paramagneticamente, obedecendo à uma forma de lei de Curie conhecida como Lei de Curie-Weiss

$$\chi = \frac{C}{T - \theta_C} \quad (\text{I.A.16})$$

onde θ_C é chamada temperatura de Curie.

Na dedução de Langevin da Lei de Curie, não foi levada em conta a interação entre o momento magnético de cada íon com os demais, ou com o campo interno que pode existir no cristal.

A magnetização espontânea nos metais ferromagnéticos implica cooperação entre os dipolos atômicos dentro de um domínio (sub-região com sua magnetização espontânea), isto é, deve existir algum tipo de interação entre os átomos que produz o alinhamento dos dipolos magnéticos atômicos. A fim de obter uma descrição fenomenológica da magnetização espontânea, Weiss lançou a hipótese de que um forte "campo molecular" ou campo interno local existe dentro do material e seria a causa do alinhamento dos momentos magnéticos atômicos. O campo interno H_m atuando sobre um determinado dipolo, pode ser escrita na forma:

$$H_m = H + \gamma M \quad , \quad (\text{I.A.17})$$

onde H é o campo aplicado, M é a magnetização e γ é a constante

de Weiss. Substituindo essa relação na equação de Langevin para a magnetização, obtemos

$$M = \mu N L \left[\frac{\mu}{kT} (H + \gamma M) \right] \quad . \quad (\text{I.A.18})$$

Para $\mu H/kT \ll 1$ (temperaturas altas) podemos, novamente, usar a expressão aproximativa para a função de Langevin, obtendo,

$$M = \frac{\mu^2 N}{kT} (H + \gamma M) \quad . \quad (\text{I.A.19})$$

Usando a definição de susceptibilidade $\chi = M/H$, temos:

$$\chi = \frac{C}{T - \theta_c} \quad , \quad (\text{I.A.20})$$

com

$$C = \frac{N\mu^2}{3k} \quad e \quad \theta_c = \gamma C \quad . \quad (\text{I.A.21})$$

Para $T < \theta_c$ o campo interno é suficientemente forte para sobrepor-se ao efeito de desordem de agitação térmica e alinhar os dipolos elementares. A equação (I.A.21) não vale para $T = \theta_c$, quando então a susceptibilidade passa por um polo tornando-se negativa. A presença desse polo sugere a possibilidade de que possa ocorrer magnetização espontânea.

Consideremos agora o problema da origem do campo interno. A energia de um dipolo atômico em um campo molecular é da ordem de kT . Para $\theta_c \approx 1000$ K obtemos um campo molecular $H_i = \gamma M = 10^7$ gauss necessário para o alinhamento dos dipolos. Uma simples interação clássica seria da ordem de 10^3 gauss. Portanto, o

campo interno não é devido à interação clássica entre dipolos vizinhos. A origem do campo de Weiss permaneceu sem explicação até a utilização da mecânica quântica para estudar este fenômeno.

O valor da magnetização foi obtido na teoria clássica de Langevin considerando que os dipolos elementares poderiam ter qualquer orientação no espaço. Porém, do ponto de vista quântico, os momentos elementares podem alinhar-se só em certos ângulos discretos relativos à direção do campo magnético aplicado.

A magnetização de um material paramagnético é obtida em mecânica quântica, substituindo-se o momento magnético $\mu \cos \theta$ pela relação

$$\mu_z = m_J g \mu_B \quad (\text{I.A.22})$$

e as integrais da equação (I.A.12) pelos somatórios sobre todos os estados permitidos. Fazendo isto obtemos para a magnetização

$$M = NgJ\mu_B B_J(\alpha) \quad , \quad (\text{I.A.23})$$

onde

$$B(\alpha) = \frac{1}{J} \left[\left(J + \frac{1}{2} \right) \coth \left(J + \frac{1}{2} \right) \alpha - \frac{1}{2} \coth \frac{\alpha}{2J} \right] \quad (\text{I.A.24})$$

é a função de Brillouin com o argumento

$$\alpha = \frac{gJ\mu_B H_m}{kT} \quad . \quad (\text{I.A.25})$$

Para $\alpha \ll 1$, temos,

$$M = \frac{Ng^2 J(J+1) \mu_B^2 H_m}{3 kT} \quad (\text{I.A.26})$$

e

$$\chi = \frac{Ng^2 J(J+1) \mu_B^2}{3 kT} \quad . \quad (\text{I.A.27})$$

Comparando-se (I.A.27) com (I.A.14), vemos que

$$\mu = g \sqrt{J(J+1)} \mu_B \quad . \quad (\text{I.A.28})$$

A quantidade $g\sqrt{J(J+1)}$ é chamada de número efetivo de magneton de Bohr.

Na teoria do campo molecular, temos que

$$\alpha = \frac{gJ\mu_B}{kT} (H + \gamma M) \quad . \quad (\text{I.A.29})$$

A fim de estabelecer a relação entre a temperatura de Curie θ_c e a constante de Weiss γ , fazemos uso do fato de que para H suficientemente pequeno, $\alpha \ll 1$ a função de Brillouin é aproximadamente dada por

$$B_J(\alpha) \cong \frac{(J+1)}{3J} \alpha \quad . \quad (\text{I.A.30})$$

Substituindo (I.A.30) em (I.A.23), obtemos:

$$M = \frac{1}{3} Ng\mu_B (J+1)\alpha \quad . \quad (\text{I.A.31})$$

Substituindo (I.A.31) em (I.A.29), obtemos:

$$\chi = \frac{Ng^2 \mu_B^2 J(J+1)/3k}{T - \frac{Ng^2 \mu_B^2 J(J+1) \gamma}{3k}} \quad . \quad (\text{I.A.32})$$

Comparando esta última equação com a Lei de Curie-Weiss, obtemos

$$\theta_c = \frac{Ng^2 \mu_B^2 J(J+1) \gamma}{3k}, \quad (\text{I.A.33})$$

que é a relação entre θ_c e γ procurada.

A equação (I.A.33) pode ser escrita como

$$\frac{3k \theta_c}{\gamma} = Ng^2 \mu_B^2 J(J+1) = N\mu^2 \quad (\text{I.A.34})$$

A.3 - TEORIA DE HEISENBERG

Geralmente, o tratamento teórico de um fenômeno cooperativo requer a escolha de um modelo para descrever as interações responsáveis pelo comportamento cooperativo e um tratamento com mecânica estatística de um sistema de muitos corpos sujeitos a essas interações. A hipótese de Weiss atribui a magnetização espontânea a interações entre íons magnéticos. No entanto, as interações dipolares magnéticas são muito pequenas para serem responsáveis pelas temperaturas de transição observadas experimentalmente. Esse impasse se prolongou até que Heisenberg⁽⁴⁾ mostrou que essas interações têm origem quântica.

As teorias quânticas do ferromagnetismo atribuem a interação de troca ao alinhamento espontâneo dos dipolos atômicos em um sólido, valendo-se de diversos modelos que são aproximações simplificativas das condições complexas que existem no estado sólido, para permitir a realização de alguns cálculos aproximados.

A interação de troca de Heisenberg é uma consequência

direta das restrições que o princípio de Pauli impõe às funções de onda; de acordo com o qual se impõe que sejam antissimétricas com respeito à troca de suas coordenadas de posição e spin as funções de onda de dois elétrons. Esta restrição estabelece a dependência da orientação de spin dos elétrons nos autovalores de energia, a qual pode ser interpretada como uma interação que tende a orientar os momentos angulares de spin e, portanto, os momentos magnéticos dos átomos.

Este efeito pode ser visto através de um exemplo simples, um sistema que consiste de dois elétrons (1 e 2) pertencentes a dois núcleos vizinhos (a e b) descrito pelo hamiltoniano

$$H = H_0 + H_{12}$$
$$H_0 = -\frac{\hbar^2 \nabla_1^2}{2m_1} - \frac{\hbar^2 \nabla_2^2}{2m_2} - \frac{e^2}{r_{1a}} - \frac{e^2}{r_{2b}} \quad , \quad (\text{I.A.35})$$
$$H_{12} = e^2 \left(\frac{1}{r_{ab}} + \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{1b}} - \frac{1}{r_{2a}} \right) \quad ,$$

onde r_{ab} é a distância entre os núcleos, r_{12} é a distância entre os elétrons, r_{1b} e r_{2a} são as distâncias entre um dado núcleo e o elétron no outro átomo, r_{1a} e r_{2b} são as distâncias entre os núcleos e seus respectivos elétrons. As funções de onda antissimétricas dos elétrons têm as formas

$$\psi_1 = \phi_{\text{sim}}(1,2) X_{\text{anti}}(1,2)$$
$$\psi_2 = \phi_{\text{anti}}(1,2) X_{\text{sim}}(1,2)$$

(I.A.36)

onde X_{sim} e X_{anti} são as funções de onda de spin em forma ma-

tricial e ϕ_{sim} e ϕ_{anti} são as funções de onda simétricas e antissimétricas que envolvem somente as coordenadas espaciais. Em termos das funções de onda monoelétrônicas [$\phi_a(1)$ e $\phi_b(2)$] para os átomos a e b obtemos

$$\psi_1 = A[\phi_a(1)\phi_b(2) + \phi_a(2)\phi_b(1)]X_{\text{anti}}(1,2) \quad (\text{I.A.37})$$

$$\psi_2 = B[\phi_a(1)\phi_b(2) - \phi_a(2)\phi_b(1)]X_{\text{sim}}(1,2)$$

onde A e B são fatores de normalização.

Aplicando a equação

$$E \equiv \int \psi^* H_{12} \psi d\tau \quad ,$$

obtemos

$$E_{\text{I}} = E_0 + A^2(K_{12} + J_{12}) \quad (\text{I.A.38})$$

$$E_{\text{II}} = E_0 + B^2(K_{12} - J_{12})$$

onde

$$E_0 = \int \phi_a^*(1)\phi_b^*(2) H_0 \phi_a(1)\phi_b(2)$$

$$K_{12} = \int \phi_a^*(1)\phi_b^*(2) H_{12} \phi_a(1)\phi_b(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (\text{I.A.39})$$

$$J_{12} = \int \phi_a^*(1)\phi_b^*(2) H_{12} \phi_a(2)\phi_b(1) d\tau_1 d\tau_2$$

onde K_{12} é a energia média da interação de Coulomb e J_{12} é a integral de troca.

Portanto, a energia dos estados "singlet" (E_{I}) e "triplet" (E_{II}) são diferentes e o sinal de J_{12} é que vai determinar a orientação de spin do estado fundamental. Se J_{12} for positivo, estado fundamental "triplet", haverá ferromagnetismo.

Pode ser mostrado que a equação (I.A.38) pode ser escrita numa forma mais conveniente, contendo a relativa orientação dos dois spins, isto é,

$$E = \text{constante} - 2 J_e \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 \quad , \quad (\text{I.A.40})$$

em outras palavras, a energia de troca aparece na energia total como se existisse um acoplamento direto entre os dois spins. Contudo, deve ser enfatizado que a interação de troca é fundamentalmente eletrostática e que o spin entra na expressão de energia como uma consequência do princípio de exclusão de Pauli.

Podemos assumir então que para dois átomos i e j , o acoplamento efetivo entre os spins devido à interação de troca é equivalente a um termo

$$-2 J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (\text{I.A.41})$$

na expressão da energia; J_{ij} é a integral de troca para os dois átomos.

A existência e interpretação da integral de troca tem sido tópicos de grande debate devido às dificuldades inerentes ao cálculo de J_{ij} para obter uma estimativa apurada de seu sinal ou magnitude e várias aproximações teóricas têm sido feitas para estudar propriedades ferro e antiferromagnéticas em diversos materiais. Slater ⁽⁵⁻⁶⁾ explica o fato de que o ferromagnetismo é exibido por poucos elementos pela integral de troca depender criticamente da razão entre o raio atômico da camada responsável pelo momento magnético do átomo e a distância interatômica ⁽⁷⁻⁸⁾.

A.4 - RELAÇÃO ENTRE A TEMPERATURA DE CURIE E A INTEGRAL DE TROCA

A partir da temperatura de Curie pode-se determinar a magnitude das interações magnéticas entre átomos vizinhos em cristais. Dirac ⁽⁹⁾ mostrou que adicionando ao hamiltoniano um termo da forma

$$\sum_{i < j} - J_{ij} \left[\frac{1}{2} + 2\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \right] \quad (\text{I.A.42})$$

o efeito do princípio de antissimetria de Pauli poderá ser levado em conta para o caso de elétrons localizados em orbitais ortogonais.

Van Vleck ⁽⁸⁾ considerou válidas as propriedades de ortogonalidade das funções de ondas mesmo para íons vizinhos e mostrou que as contribuições a energia provenientes do princípio de Pauli e dependentes de spin podem ser representadas por uma interação direta spin-spin da forma:

$$H = -2 \sum_{i < j} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (\text{I.A.43})$$

Considerando somente os mais próximos z átomos vizinhos, assumindo uma integral de troca (J_e) igual para todos os elétrons e isotrópica assim como uma energia de troca constante para elétrons do mesmo átomo e que os valores instantâneos dos spins vizinhos podem ser substituídos por seus valores médios, obtemos em primeira aproximação

$$V = -2zJ_e (S_{xi} \langle S_{xj} \rangle + S_{yi} \langle S_{yj} \rangle + S_{zi} \langle S_{zj} \rangle) \quad (\text{I.A.44})$$

Assumindo que a magnetização \vec{M} é ao longo da direção z, podemos escrever

$$\langle S_{xj} \rangle = \langle S_{yi} \rangle = 0 \quad , \quad \langle S_{zi} \rangle = \frac{M}{g\mu_B N} \quad . \quad (\text{I.A.45})$$

Obtemos então

$$V = -2zJ_e S_{zi} M / gN\mu_B \quad . \quad (\text{I.A.46})$$

Esta expressão deve ser igual à energia potencial dos spins no campo de Weiss γM , isto é,

$$V = -gS_{zi} \mu_B \gamma M \quad . \quad (\text{I.A.47})$$

Das equações (I.A.46) e (I.A.47) obtemos a seguinte relação entre γ e J_e

$$\gamma = 2z J_e / Ng^2 \mu_B^2 \quad . \quad (\text{I.A.48})$$

Usando (I.A.34), escrevemos a relação entre θ_c e J_e ,

$$\theta_c = 2z J_e \frac{S(S+1)}{3k_B} \quad . \quad (\text{I.A.49})$$

A.5 - INTERAÇÃO DE TROCA MAGNÉTICA

Heisenberg supôs, quando lançou a primeira teoria de interações de troca, que os elétrons envolvidos estavam localizados, permanecendo ligados a um dado núcleo a maior parte do tem-

po o que corresponde a aplicar a aproximação de Heitler-London.

Há dois importantes métodos em Estado Sólido para tratar o problema de muitos corpos ou seja de elétrons interagindo com íons em um cristal: o modelo de Heitler-London que utiliza a localização como um modo de representar os efeitos de correlação, e o tratamento através da teoria de banda, na qual os elétrons na camada não preenchida de um átomo devem ser representados por funções de onda das bandas em vez de funções de onda orbitais. Desta teoria surgiu o modelo coletivo para o ferromagnetismo, o qual no primeiro grupo dos metais de transição ocorre como resultado de uma interação entre a banda 3d (estreita) e a 4s (larga).

O modelo coletivo é um modelo físico melhor para pequenas distâncias interatômicas ou bandas largas. A teoria de elétrons localizados é mais precisa para grandes distâncias interatômicas ou bandas estreitas.

O modelo de interação de troca indireta ⁽¹²⁻⁴⁰⁾ foi primeiramente proposto em 1951 por Zener ⁽¹⁸⁻²¹⁾ para metais de transição, e sugere o seguinte mecanismo. Um átomo magnético polariza os spins dos elétrons de condução por meio de uma interação de troca localizada e como resultado, centrado em torno do átomo magnético, estabelece-se uma nuvem de spin resultante decaindo exponencialmente ou de uma forma oscilatória a largas distâncias. Estabelece-se uma interação indireta entre os átomos quando um segundo átomo magnético interage com essa nuvem polarizada. Esta interação é utilizada para explicar os efeitos cooperativos nos metais terras raras, e desempenha papel importante

em fenômenos como processos de relaxação de absorção ressonante de microondas e resistência anômala de metais de transição.

B - MAGNETISMO NAS TERRAS RARAS

A história dos terras raras começa em 1794 com a descoberta do Yttrium por J. Gadolin. Nos 150 anos que se seguiram os elementos da série foram todos isolados e suas propriedades básicas exploradas (Tabela I.B.1). Há, provavelmente, um número maior de propriedades interessantes nessa série terra rara do que em qualquer outra série de elementos ⁽¹⁰⁻¹¹⁾.

O interesse pela pesquisa dos Terras Raras cresceu muito desde a descoberta das propriedades ferromagnéticas do Gadolínio em 1935, por Trombe, e a crescente disponibilidade de metais puros a partir da década 1950-60. Este crescimento pode ser associado às tentativas de entender as propriedades físicas destes sistemas, em particular a variedade de estruturas magnéticas (ferromagnetismo, antiferromagnetismo, magnetismo helical, etc), e pelo interesse geral nestes materiais de valor tecnológico relacionados à eletrônica.

TABELA I.B.1 - Configuração eletrônica das Terras Raras.

ELEMENTO	Nº. ATÔMICO	ÂTOMO NEUTRO	ÍON TRIVALENTE
La	57	$4f^0 5d^1 6s^2$	$5s^2 5p^6 4f^0$
Ce	58	$4f^2 5d^0 6s^2$	$5s^2 5p^6 4f^1$
Pr	59	$4f^3 5d^0 6s^2$	$4f^2$
Nd	60	$4f^4 5d^0 6s^2$	$4f^3$
Pm	61	$4f^5 5d^0 6s^2$	$4f^4$
Sm	62	$4f^6 5d^0 6s^2$	$4f^5$
Eu	63	$4f^7 5d^0 6s^2$	$4f^6$
Gd	64	$4f^7 5d^1 6s^2$	$4f^7$
Tb	65	$4f^9 5d^0 6s^2$	$4f^8$
Dy	66	$4f^{10} 5d^0 6s^2$	$4f^9$
Ho	67	$4f^{11} 5d^0 6s^2$	$4f^{10}$
Er	68	$4f^{12} 5d^0 6s^2$	$4f^{11}$
Tm	69	$4f^{13} 5d^0 6s^2$	$4f^{12}$
Yb	70	$4f^{14} 5d^0 6s^2$	$4f^{13}$
Ln	71	$4f^{14} 5d^1 6s^2$	$4f^{14}$

Com base na configuração eletrônica, as propriedades físicas das terras raras podem ser melhor examinadas. A série de terras raras pode ser caracterizada pelo preenchimento da camada eletrônica 4f, começando com zero elétrons no Lantânio até quatorze elétrons para o Lutécio. A estrutura eletrônica do primeiro elemento da série, Lantânio (Z=57) está composta pela do Xenônio ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6$) e mais $4f^0 5d^1 6s^2$. Para formar o Cério, adiciona-se um próton e um elétron ao estado 4f, iniciando-se a ocupação progressiva do nível 4f, que define toda a série.

A camada 4f da estrutura atômica normal, tem momentum angular $l = 3$ e, conseqüentemente, $2(2l+1) = 14$ estados eletrônicos disponíveis. As camadas eletrônicas externas permanecem essencialmente estáveis.

Em geral a estrutura eletrônica é dada por

$$\text{Xe}(1s \rightarrow 4d)4f^n 5s^2 5p^6 5d^{(1)} 6s^{(2)} \quad , \quad n = 0, \dots, 14 \quad . \quad (\text{I.B.1})$$

O parêntesis é usado para o estado 5d para indicar que em muitos dos elementos quando a camada 4f contém elétrons, o elétron 5d é transferido para a camada 4f. Os elétrons externos $5d^1$ e $6s^2$ tornam-se elétrons de condução no estado metálico, dando origem ao íon trivalente ⁽¹⁰⁻¹²⁾.

A variação do raio das funções 4f com o aumento do número atômico é uma das propriedades mais incomuns dessas estruturas eletrônicas. O aumento da carga nuclear à medida que os elétrons são adicionados à camada 4f, causa o arrastamento dos elétrons 4f em direção ao interior do átomo.

Para a série Terras Raras a camada 4f, com exceção do Lantânio, está situada internamente às camadas $5s^2$ e $5p^6$. Por causa de seu pequeno raio orbital, os elétrons 4f estão profundamente incrustados no átomo e não pode ocorrer, por superposição direta de suas funções de onda, o mecanismo de acoplamento entre íons diferentes, necessária para a ordenação magnética, como ocorre, em certo grau, nos metais 3d, Níquel, Cobalto e Ferro. O mecanismo de interação quando não pode ocorrer a superposição direta é o de "troca indireta".

No campo experimental e teórico, as estruturas de ordenação magnética das terras raras foram muito estudadas, mostrando ser de natureza extremamente complexa.

Desde o Cério até o Lutécio, com a adição sucessiva de elétrons 4f ao Lantânio, surge um momento magnético iônico. Este momento pode ser determinado pelas regras de Hund, que são as seguintes: o módulo do vetor momento magnético originado de uma camada iônica incompleta é dado por (a), uma disposição dos spins eletrônicos tal que o íon tenha o máximo número não emparelhados de elétrons permitido pelo Princípio de Pauli, e (b) uma combinação de momentos orbitais que dê origem ao máximo valor de L permitido pelo Princípio de Pauli e pela condição (a). Para uma camada com menos da metade dos elétrons, o momento total é então dado por $J = L-S$, e para uma camada com mais da metade por $J = L+S$. A susceptibilidade magnética de um sólido que contenha esses íons pode ser dada pela equação (I.A.27), desde que os níveis 4f mais baixos estejam bem separados. Do contrário, será necessário considerar termos de mais alta ordem, devido à excitação dos elétrons a níveis mais altos.

Em geral, um tratamento simples do momento iônico é adequado para descrever a susceptibilidade observada nas Terras Raras. É necessário, no entanto, em alguns casos, considerar os estados excitados.

Vários metais terras raras puros manifestam fases cooperativas abaixo da temperatura ambiente, mostrando a existência de ferromagnetismo, anti-ferromagnetismo e magnetismo helical, dependendo da temperatura. Os outros elementos mostram várias modificações no tipo de ordenação com uma variação complexa da magnetização com a temperatura.

Estudos por meio da difração de neutrons mostram que as configurações magnéticas das terras raras são muito complexas. A estrutura helical, encontrada por exemplo no Têrbio e no Disprósio, é a mais comum na fase não ferromagnética. Neste estado ordenado os momentos magnéticos dos íons são paralelos em qualquer dos planos, mudando de direção com respeito à rede cristalina de plano para plano com um ângulo constante w entre os spins dos planos sucessivos. A existência do ângulo de giro, que decresce com o aumento da temperatura, origina uma variação oscilatória da direção do momento no cristal, cuja periodicidade, em geral, não é um múltiplo do parâmetro de rede.

Podemos interpretar a existência de estrutura de tipo helical em termos de uma interação de troca do tipo

$$H_{ij} = - J_{ij}(r) \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (\text{I.B.2})$$

cuja magnitude $J_{ij}(r)$ é uma função oscilatória da distância. Os spins serão alinhados paralelamente para $J_{ij}(r) > 0$ e antiparalelamente para $J_{ij}(r) < 0$. Esta condição é satisfeita pelo mecanismo

mo de troca indireta proposta inicialmente em 1951 por Zener para explicar o efeito cooperativo nos metais de transição. Rudermann e Kittel desenvolveram originalmente, em 1954, o formalismo usado para o estudo da interação hiperfina de dois núcleos na ressonância nuclear magnética. O formalismo para descrever o efeito cooperativo nas terras raras foi desenvolvido por Kasuya (1956), Yosida (1957) e De Gennes (1958).

C - TEORIA DE RUDERMANN E KITTEL

A teoria de troca indireta magnética foi formulada primeiramente em conexão com a ressonância magnética nuclear por Rudermann e Kittel ⁽¹³⁾ para metais e, independentemente, por Bloembergen e Rowland ⁽¹⁴⁾ para isolantes. Estes autores estudaram interações efetivas de longo alcance entre spins nucleares, devido ao acoplamento hiperfino com o mar de elétrons de condução. Ramsey e outros tinham mostrado que uma interação similar existia entre spins nucleares em moléculas, e Rudermann e Kittel estenderam este modelo para metais (redes periódicas).

Consideremos um metal cristalino que contém somente dois nucleons magnéticos de spin I_i e I_j . As funções de onda eletrônicas do problema periódico perfeito terá um espalhamento pela interação hiperfina com cada um dos nucleons magnéticos. A função de onda total visto por um dos nucleons magnéticos dependerá da orientação do spin do outro, estabelecendo assim um acoplamento indireto dependente do spin entre os dois nucleons. Esta inte

ração calculada em teoria de perturbação de segunda ordem, resulta num operador de troca da forma $I_i \cdot I_j$.

Os elétrons, movendo-se numa rede periódica, podem adequadamente ser descritos por funções de onda de Bloch, normalizadas sobre um volume V .

$$\phi_{\vec{k}} = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} u_{\vec{k}}(\vec{r}) \quad ; \quad \frac{1}{V} \int \phi_{\vec{k}}^* \phi_{\vec{k}} d\tau = 1 \quad (\text{I.C.1})$$

$u_{\vec{k}}(\vec{r})$ tem a periodicidade da rede. Aqui, é suposto que as interações com os spins nucleares e vibrações da rede são desprezadas.

Um par de spins nucleares é introduzido nas posições \vec{R}_i e \vec{R}_j da rede. A interação entre spins nucleares e eletrônicas é manifestada através da estrutura hiperfina pela qual funções de Bloch de diferentes k são acoplados, isto é, há espalhamento de elétrons de condução.

Já que a interação é fraca, comparada com o acoplamento elétron-rede, é suficiente tratá-la como uma pequena perturbação. Assumindo que a banda de condução em ambos os estados de spin está preenchida de $k = 0$ a k_f , então a interação entre os spins de núcleos i e j em $\vec{r} = \vec{R}_i$ e R_j , via duplo espalhamento de um elétron ($k \rightarrow k' \rightarrow k$) é obtido da expressão de perturbação de 2ª ordem

$$H(R_{ij}) = \sum_{\vec{k}, \vec{s}} \frac{(\phi_{\vec{k}', \vec{s}'} | \vec{S}_i \cdot \vec{I}_i \Delta | \phi_{\vec{k}, \vec{s}}) (\phi_{\vec{k}, \vec{s}} | \vec{S}_j \cdot \vec{I}_j \Delta | \phi_{\vec{k}', \vec{s}'})}{E(k) - E(k')} \quad (\text{I.C.2})$$

$$= \sum_{\vec{s}} (\vec{S} \cdot \vec{I}_i) (\vec{S} \cdot \vec{I}_j) \frac{\sum_{\vec{k}} \Delta_{\vec{k}\vec{k}'} \Delta_{\vec{k}'\vec{k}} e^{i(\vec{k}-\vec{k}') \cdot (\vec{R}_i - \vec{R}_j)}}{E(\vec{k}) - E(\vec{k}')}$$

Aqui \vec{I} e \vec{S} são operadores de spin para o núcleo e o elétron, respectivamente, e Δ corresponde à interação hiperfina. A perturbação da função de onda pela interação dipolar clássica é desprezada e somente considera-se o termo de contato

$$\Delta_{\vec{k}\vec{k}'} = \iiint d\tau \phi_{\vec{k}'}^*(\vec{r}) \Delta \phi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \Delta_{\vec{k}'\vec{k}}^* \quad (\text{I.C.3})$$

$$\vec{R}_{ij} = \vec{R}_i - \vec{R}_j$$

e

$$\sum_{\vec{k}'} \rightarrow \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3k, \quad d^3k = d\phi \sin\theta d\theta k^2 dk \quad (\text{I.C.4})$$

$$\sum_{\vec{s}} (\vec{S} \cdot \vec{I}) (\vec{S} \cdot \vec{I}_j) = \frac{(\vec{I}_i \cdot \vec{I}_j)}{2}$$

e já que as maiores contribuições vêm quando $\vec{k}' \sim \vec{k} \sim \vec{k}_f$ podemos aproximar

$$\Delta_{\vec{k}\vec{k}'} \Delta_{\vec{k}'\vec{k}} \quad \text{por} \quad |\Delta_{\vec{k}_f\vec{k}_f}|^2 \quad (\text{I.C.5})$$

Para obter a energia total de perturbação causada pela introdução dos spins nucleares i e j , a somatória sobre todos os estados inicialmente ocupados deve ser feita. Obtemos então,

$$H(R_{ij}) = \frac{(\vec{I}_i \cdot \vec{I}_j)}{2} \frac{|\Delta_{\vec{k}_f\vec{k}_f}|^2}{(2\pi)^6} \int_0^{k_f} d^3k \int_{k_f}^{\infty} \frac{d^3k' e^{i(\vec{k}-\vec{k}') \cdot \vec{R}_{ij}}}{E(\vec{k}) - E(\vec{k}')} + \text{C.C} \quad (\text{I.C.6})$$

O complexo conjugado é adicionado porque o papel de i e j pode

ser trocado.

Assumindo que $E(k)$ depende somente da magnitude de k e que a massa efetiva não varia muito na vizinhança de k_f , temos $E(k) = \hbar^2 k^2 / 2m^*$. A restrição $k' > k_f$ é ditada pelo princípio de exclusão. No entanto, pode ser mostrado que o princípio de exclusão pode ser desprezado para os estados intermediários k' .

Com estas aproximações a integral (I.C.6) pode ser feita no plano complexo, tomando o valor principal que leva a

$$H(R_{ij}) = \frac{1}{4} \frac{(\vec{i}_i \cdot \vec{i}_j) |\Delta_{k_f k_f}|^2}{(2\pi)^3 (R_{ij})^4 \hbar^2} [2R_{ij} k_f \cos(2k_f R_{ij}) - \text{sen}(2k_f R_{ij})] \quad (\text{I.C.7})$$

D - TEORIA DE BLOEMBERGEN E ROWLAND

Para o caso do isolante onde existe um "gap" de energia, Bloembergen e Rowland⁽¹⁴⁾ supuseram que a banda ocupada é mais estreita que o "gap" entre o topo desta banda e a base da banda de condução, e que este "gap" é uniforme para todas as direções $E_g \gg E_k$. A energia do elétron de condução nesta banda e nas bandas mais altas, é representada por $E_k = \hbar^2 k'^2 / 2m'$, onde k' assume o valor zero para a base da banda, aumentando de valores em direção ao infinito; m' é a massa efetiva. Bandas inferiores preenchidas são supostas terem uma tal diferença de energia bastante grande em relação à banda de valência que sua contribuição é desprezada. Com essas aproximações temos:

$$E_{k',-k} = E_g + \frac{k'^2 \hbar^2}{2m'} \quad (\text{I.D.1})$$

Usando (I.D.1) e integrando sobre $d\phi$ e $d(\cos\theta)$, obtemos

$$H_{BR}(R_{ij}) = \frac{2(\vec{I}_i \cdot \vec{I}_j) |\Delta_{k_f k_f}|^2}{(2\pi)^4 (R_{ij})^2} \left[\int_0^{k_T} dk k \text{sen}(kR_{ij}) \cdot \int_0^\infty \frac{dk' k' \text{sen}(kR_{ij})}{E_g + \frac{k'^2 \hbar^2}{2m'}} \right] + \text{C.C} \quad (\text{I.D.2})$$

Esta integral pode ser avaliada no plano complexo. O limite superior da primeira integral é o topo da banda cheia. Para uma esfera de Wigner-Seitz de volume atômico V_a , que acomoda um elétron com orientação de spin dada, temos

$$k_T = 2 \left(\frac{3}{4} \pi V_a \right)^{1/2} \quad (\text{I.D.3})$$

Esta aproximação esférica claramente não é válida perto das zonas fronteirias mas permite uma avaliação simples da integral consistente com o resultado de Rudermann-Kittel.

O resultado final é:

$$H_{BR}(R_{ij}) = \frac{2(I_i \cdot I_j) |\Delta_{k_f k_f}|^2 m'}{(2\pi)^3 (R_{ij})^4 \hbar^2} \quad (\text{I.D.4})$$

$$[\sin(k_T R_{ij}) - k_T R_{ij} \cos(k_T R_{ij})] \exp\left\{-\frac{\hbar^{-1}}{2m'} (2m' E_g)^{1/2} R_{ij}\right\}$$

Nesta aproximação de Bloembergen-Rowland aparece um fator exponencial, função da massa efetiva, do "gap" de energia e da distância entre momentos magnéticos, que não aparece no modelo de Rudermann e Kittel.

E - FORMULAÇÃO DE KASUYA DA INTERAÇÃO RKKY (RUDERMANN-KITTEL-KASUYA-YOSIDA)

Kasuya ⁽¹⁵⁾ desenvolveu o modelo da interação de troca indireta, incluindo terras raras, sob um ponto de vista mais rigoroso, usando formalismo de segunda quantização e supondo que os elétrons de condução são quase-livres e as camadas internas não preenchidas são localizadas com momento orbital "quenched", configuração orbital fixa, considerando relativamente pequenos os efeitos de configuração excitada e interação entre elementos destas camadas.

Partindo do Hamiltoniano inicial

$$H = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \sum_n \sum_i V(|\vec{r}_i - \vec{R}_n|) + \sum_{i>j} \sum \frac{e^2}{r_{ij}} \quad , \quad (\text{I.E.1})$$

onde o primeiro termo representa a energia cinética dos elétrons, o segundo a interação entre elétrons e íons, e o terceiro a interação de Coulomb entre elétrons. Kasuya obteve em segunda quantização o hamiltoniano efetivo H_s , dependente do estado quântico orbital (t e t') dos elétrons e da orientação de spin dos íons da rede (v)

$$H_s = \sum_t \sum_v \varepsilon_t a_{tv}^* a_{tv} - N^{-1} \sum_t \sum_{t'} \sum_n J(t, t') e^{i(\vec{k}_t - \vec{k}_{t'}) \cdot \vec{R}_n} \quad (\text{I.E.2})$$

$$\times \{ (a_{t+}^* a_{t'+} - a_{t-}^* a_{t'-}) S_n^z + a_{t+}^* a_{t'-} S_n^- + a_{t'-}^* a_{t+} S_n^+ \}$$

onde N é o número de pontos da rede magnética por unidade de volume, $a_{t\pm}^*$, $a_{t\pm}$ são respectivamente operadores de criação e des-

truição de elétrons no estado $|k_{t\pm}\rangle$ e S_n^z, S_n^-, S_n^+ são operadores de spin dos elétrons localizados

$$J(t, t') = N \iint dr_1 dr_2 \phi_{dn}^*(r_1) \phi_t^*(r_2) \frac{e^2}{r_{12}} \phi_{dn}(r_2) \phi_{t'}(r_1) \times \exp[i(\vec{k}_{t'} - \vec{k}_t) \cdot \vec{R}_n] \quad (\text{I.E.3})$$

onde ϕ_t e ϕ_{dn} são, respectivamente, as funções de onda dos elétrons de condução e dos elétrons localizados.

Utilizando o modelo de elétrons livres para os estados orbitais t e t' , temos:

$$H_s = \sum_k \frac{\hbar^2 k^2}{2m'} (a_{k+}^* a_{k+} + a_{k-}^* a_{k-}) - N^{-1} \sum_k \sum_{k'} \sum_n J(k, k') \times \exp[i(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{R}_n] \cdot (a_{k+}^* a_{k-} - a_{k-}^* a_{k+}) S_n^z + a_{k+}^* a_{k-} S_n^- + a_{k-}^* a_{k+} S_n^+ \quad (\text{I.E.4})$$

Assume-se que $J(k, k')$ depende somente de $|\vec{k} - \vec{k}'|$.

A energia em teoria de perturbação de primeira ordem é

$$H^{(1)} = -N^{-1} J(0) \sigma_z S_z$$

onde

$$S_z = \sum_n S_n^z \quad (\text{I.E.5})$$

$$\sigma_z = \sum_k (a_{k+}^* a_{k+} - a_{k-}^* a_{k-})$$

Em 2ª ordem a energia é dada por

$$H^{(2)} = -N^{-2} \left[\sum_k \sum_{k'} \sum_n \sum_m \frac{J^2(|\vec{k} - \vec{k}'|) \exp[i(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{R}_{nm}]}{\hbar^2 / 2m' (k^2 - k'^2)} \times \{ [(f^+(k') (1 - f^+(k)) + f^-(k) (1 - f^+(k))] \} S_n^z S_m^z + \right] \quad (\text{I.E.5})$$

$$+ f^-(k') (1-f^+(k)) S_m^+ S_n^- + f^+(k') (1-f^-(k)) S_m^- S_n^+ \}_{k \neq k'}$$

As funções $f^\pm(k)$ são funções de distribuição de Fermi para orientações de spins \pm sendo a temperatura de 0°K , igual a 1 para $k \leq k_f$ e zero para $k > k_f$

Os termos $[f^-(k) (1-f^-(k'))]$ e $[f^+(k) (1-f^+(k'))]$ expressa o fato de que os estados inicial e final devem estar ocupados e desocupados, para cada orientação de spin.

Obtemos então:

$$H^{(2)} = - N^{-2} \sum_{k'=k_f}^{\infty} \sum_{k=0}^{k_f} \sum_{m \neq n} \frac{2m}{\hbar^2} \frac{J^2 (|\vec{k}-\vec{k}'|)}{(k^2-k'^2)} \exp[i(\vec{k}-\vec{k}') \cdot \vec{R}_{mn}]$$

$$\times 2 [S_n^z S_m^z + (S_n^x S_m^x + S_n^y S_m^y)] + C.C \quad (I.E.7)$$

Em forma mais compacta, temos:

$$H^{(2)} = - N^{-2} \sum_{m \neq n} 2 \vec{S}_n \cdot \vec{S}_m \sum_{k'=k_f}^{\infty} \sum_{k=0}^{k_f} \frac{2m}{\hbar^2} \frac{J^2 (|\vec{k}-\vec{k}'|)}{(k^2-k'^2)}$$

$$\exp [i(\vec{k}-\vec{k}') \cdot \vec{R}_{mn}] + C.C \quad (I.E.8)$$

Transformando em integrais as somas em k e k' , temos

$$H^{(2)} = \frac{2m}{\hbar^2} \sum_{m \neq n} 2 \vec{S}_m \cdot \vec{S}_n \int_0^{k_f} \int_0^{k_f} d^3 k e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_{mn}} \times$$

$$N^{-2} \int d^3 k' \frac{J^2 (|\vec{k}-\vec{k}'|)}{(k^2-k'^2)} e^{i\vec{k}' \cdot \vec{R}_{mn}} + C.C \quad (I.E.9)$$

Como $H^{(2)}$ é antissimétrico na troca de k por k' , podemos levar o limite inferior da integração em k' até $k'=0$. Desta forma temos,

$$H^{(2)} = - N^{-2} \sum_{m \neq n} 2 \vec{S}_m \cdot \vec{S}_n \left(\frac{2m}{h^2} \right) \int_0^{k_f} d^3 k e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_{mn}} \times$$

$$\int_0^{\infty} d^3 k' \cdot \frac{J^2(|\vec{k} - \vec{k}'|) e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_{mn}}}{(k^2 - k'^2)} + C.C \quad (I.E.10)$$

Esta é a expressão fundamental do acoplamento magnético via interação de troca indireta obtida da teoria de perturbação até 2ª ordem.

F - MÉTODO DE PERTURBAÇÃO

Os métodos de perturbação ⁽⁴¹⁻⁴²⁾ são apropriados quando o problema sob consideração se assemelha muito com outros que podem ser resolvidos exatamente. Pressupõe-se que estas diferenças não são muito grandes de maneira que podemos passar da situação resolvida exatamente para o problema em consideração de forma gradual. Isto é expresso analiticamente requerendo que a perturbação seja uma função contínua do parâmetro Λ , que mede a força da perturbação. Neste caso, é possível desenvolver várias fórmulas que descrevem as mudanças na situação física à medida que Λ varia de zero, requerendo mais termos para maiores potências de Λ para poder obter um resultado mais preciso.

As fórmulas de perturbação, comumente desenvolvidas, são uma consequência da aplicação do procedimento iterativo a formulação da equação integral do problema.

Como exemplo, vamos considerar a equação de Schrödinger descrevendo o movimento na mecânica quântica de uma partícula em

uma dimensão sobre a influência de um potencial $\Lambda V(x)$

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} + \Lambda V(x)\psi = E\psi \quad , \quad (\text{I.F.1})$$

onde E é a energia da partícula. A equação (I.F.1), com as condições de contorno, pode ser reescrita como

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + [k^2 - \Lambda U(x)]\psi = 0 \quad (\text{I.F.2})$$

$$\psi(0) = \psi(L) = 0 \quad k^2 = (2M/\hbar^2)E \quad U = (2M/\hbar^2)V \quad .$$

Este problema também satisfaz à equação $(d^2\phi_n/dx^2) + k_n^2\phi_n = 0$, cujas soluções são

$$\phi_n = \sqrt{2}/L \text{ sen}(n\pi x/L) \quad (\text{I.F.3})$$

$$k_n^2 = (n\pi/L)^2 \quad ; \quad \int_0^L \phi_n \phi_m dx = \delta_{mn} \quad . \quad (\text{I.F.4})$$

A formulação da equação integral pode ser obtida usando as funções de Green apropriadas

$$(d^2/dx^2)G(x/x_0) + k^2 G_k(x/x_0) = -\delta(x-x_0) \quad (\text{I.F.5})$$

satisfazendo às mesmas condições de fronteira que ψ

$$\psi(x) = -\Lambda \int_0^L G_k(x/x_0) U(x_0) \psi(x_0) dx_0 \quad . \quad (\text{I.F.6})$$

A função de Green pode ser expressa em termos de ϕ_n

$$G_k(x/x_0) = \sum_p \frac{\phi_p(x) \phi_p(x_0)}{k_p^2 - k^2} \quad . \quad (\text{I.F.7})$$

Substituindo (I.F.7) em (I.F.6), obtemos,

$$\psi_n(x) = \phi_n + \Lambda \sum_{p \neq n} \frac{\int_0^L \phi_p(x_0) U(x_0) \psi(x_0) dx_0}{k^2 - k_p^2} \phi_p(x) \quad (\text{I.F.8})$$

$$\psi_n \xrightarrow{\Lambda \rightarrow 0} \phi_n$$

Escolhemos aqui a normalização de ψ_n de maneira que o coeficiente de ϕ_n seja unidade, o que nos leva à condição

$$k^2 = k_n^2 + \int_0^L \phi_n(x_0) U(x_0) \psi(x_0) dx_0 \quad (\text{I.F.9})$$

Podemos agora aplicar o procedimento iterativo às eqs. (I.F.8) e (I.F.9). Para obter a primeira iteração $\psi_n^{(1)}$ substituímos ϕ_n por ψ_n na equação (I.F.8)

$$\psi_n^{(1)} = \phi_n(x) + \Lambda \sum_{p \neq n} \left(\frac{U_{pn}}{k^2 - k_p^2} \right) \phi_p \quad (\text{I.F.10})$$

$$U_{pn} = \int_0^L \phi_p(x_0) U(x_0) \phi_n(x_0) dx_0$$

A segunda iteração $\psi_n^{(2)}$ é gerada substituindo $\psi^{(1)}$ na equação (I.F.8)

$$\psi_n^{(2)}(x) = \phi_n(x) + \Lambda \sum_{p \neq n} \left(\frac{U_{pn}}{k^2 - k_p^2} \right) \phi_p + \Lambda^2 \sum_{pq \neq n} \left[\frac{U_{pq} U_{qn}}{(k^2 - k_p^2)(k^2 - k_q^2)} \right] \phi_p \quad (\text{I.F.11})$$

Geralmente

$$\psi_n^{(\alpha)} = \phi_n + \Lambda \sum_{p \neq n} \left[\frac{\int_0^L \phi_p U \psi_n^{(\alpha-1)} dx_0}{k^2 - k_p^2} \right] \phi_p(x) \quad (\text{I.F.12})$$

de maneira que

$$\begin{aligned} \psi_n^{(\alpha)} = & \phi_n + \Lambda \sum_{p \neq n} \left(\frac{U_{pn}}{k^2 - k_p^2} \right) \phi_p + \dots \\ & + \Lambda^\alpha \sum_{pq \dots \neq n} \left[\frac{U_{pq} U_{qr} \dots U_{zn}}{(k^2 - k_p^2) (k^2 - k_q^2) \dots (k^2 - k_z^2)} \right] \phi_p \end{aligned} \quad (\text{I.F.13})$$

Para obtermos k^2 , substituímos (I.F.13) na equação (I.F.9).

$$\begin{aligned} k^2 = & k_n^2 + \Lambda U_{nn} + \Lambda^2 \sum_{p \neq n} \frac{U_{np} U_{pn}}{k^2 - k_p^2} + \dots \\ & + \Lambda^{\alpha+1} \sum_{pq \dots \neq n} \left[\frac{U_{np} U_{pq} U_{qr} U_{rs} \dots U_{zn}}{(k^2 - k_p^2) (k^2 - k_q^2) (k^2 - k_r^2) \dots (k^2 - k_z^2)} \right] \end{aligned} \quad (\text{I.F.14})$$

Estas equações podem ser resolvidas por aproximações sucessivas.

Seja $(k^2)^{(\alpha)}$ a α 'ésima aproximação. Temos

$$\begin{aligned} (k^2)^{(1)} &= k_n^2 + \Lambda U_{nn} \\ (k^2)^{(2)} &= k_n^2 + \Lambda U_{nn} + \Lambda^2 \sum_{p \neq n} \frac{U_{np} U_{pn}}{k_n^2 - k_p^2} \\ (k^2)^{(3)} &= k_n^2 + \Lambda U_{nn} + \Lambda^2 \sum_{p \neq n} \frac{U_{np} U_{pn}}{k_n^2 + \Lambda U_{nn} - k_p^2} \\ &+ \Lambda^3 \sum_{pq \neq n} \frac{U_{np} U_{pq} U_{qn}}{(k_n^2 - k_p^2) (k_n^2 - k_p^2)} \end{aligned} \quad (\text{I.F.15})$$

$$(k^2)^{(4)} = k_n^2 + \Lambda U_{nn} + \Lambda^2 \sum_{p \neq n} \frac{U_{np} U_{pn}}{k_n^2 + \Lambda U_{nn} + \Lambda^2 \sum_{q \neq n} \frac{U_{nq} U_{qn}}{k_n^2 - k_q^2} - k_p^2}$$

$$\begin{aligned}
 & + \Lambda^3 \sum_{pq \neq n} \frac{U_{np} U_{pq} U_{qn}}{(k_n^2 + \Lambda U_{nn} - k_p^2)(k_n^2 + \Lambda U_{nn} - k_q^2)} \\
 & + \Lambda^4 \sum_{pq \neq n} \frac{U_{np} U_{pq} U_{qr} U_{rn}}{(k_n^2 - k_p^2)(k_n^2 - k_q^2)(k_n^2 - k_r^2)} \\
 (k^2)^{(\alpha)} & = k_n^2 + \Lambda U_{nn} + \Lambda^2 \sum_{p \neq n} \frac{U_{np} U_{pn}}{(k^2)^{(\alpha-2)} - k_p^2} \\
 & + \Lambda^3 \sum_{pq \neq n} \frac{U_{np} U_{pq} U_{qn}}{[(k^2)^{(\alpha-3)} - k_p^2][(k^2)^{(\alpha-3)} - k_q^2]} \\
 & + \dots \\
 & + \Lambda^\alpha \sum_{pq \dots \neq n} \frac{U_{np} U_{pq} U_{qr} U_{rs} \dots U_{zn}}{(k_n^2 - k_p^2)(k_n^2 - k_q^2)(k_n^2 - k_r^2) \dots (k_n^2 - k_z^2)}
 \end{aligned}$$

As funções de onda correspondentes são:

$$\begin{aligned}
 \psi_n^{(1)} & = \phi_n(x) + \Lambda \sum \left(\frac{U_{pn}}{k_n^2 - k_p^2} \right) \phi_p(x) \\
 \psi_n^{(2)} & = \phi_n(x) + \Lambda \sum_{p \neq n} \left(\frac{U_{pn}}{k_n^2 + \Lambda U_{nn} - k_p^2} \right) \phi_p(x) \\
 & + \Lambda^2 \sum_{pq \neq n} \left[\frac{U_{pq} U_{qp}}{(k_n^2 - k_p^2)(k_n^2 - k_q^2)} \right] \phi_p(x) \\
 \psi_n^{(\alpha)} & = \phi_n(x) + \Lambda \sum_{p \neq n} \left[\frac{U_{pn}}{(k^2)^{(\alpha-1)} - k_p^2} \right] \phi_p
 \end{aligned} \tag{I.F.16}$$

$$+ \Lambda^2 \sum_{pq \neq n} \frac{U_{pq} U_{qn}}{[(k^2)^{(\alpha-2)} - k_p^2][(k^2)^{(\alpha-2)} - k_q^2]} \phi_p + \dots$$

$$+ \Lambda^\alpha \sum_{qp \dots n} \frac{U_{pq} U_{qr} U_{rs} \dots U_{zn}}{(k_n^2 - k_p^2)(k_n^2 - k_q^2)(k_n^2 - k_r^2) \dots (k_n^2 - k_z^2)} \phi_p \dots$$

G - SEGUNDA QUANTIZAÇÃO PARA FÉRMIONS

O uso do formalismo de segunda quantização para os estados dos elétrons na mecânica quântica não relativística é um assunto de notação, sendo no entanto de grande utilidade para trabalhar com sistemas de muitos elétrons (43-44).

Começemos com estados mono-eletrônicos com número de ondas k_1, k_2, \dots que podem ser soluções das equações de Hartree-Fock. Os índices k_i também especificam se os estados têm spin para cima ou spin para baixo.

Se temos N elétrons ocupando os estados k_1, k_2, \dots, k_n as funções de onda multi-eletrônicas anti-simétricas podem ser escritas como uma determinante de Slater

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{N}} \begin{vmatrix} \psi_{k_1}(r_1) \psi_{k_1}(r_2) \dots \psi_{k_1}(r_N) \\ \psi_{k_2}(r_1) \psi_{k_2}(r_2) \dots \psi_{k_2}(r_N) \\ \dots \dots \dots \dots \dots \\ \psi_{k_N}(r_1) \psi_{k_N}(r_2) \dots \psi_{k_N}(r_N) \end{vmatrix} \quad \text{(I.G.1)}$$

A expressão (I.G.1) é incômoda para se trabalhar, porém todas as informações contidas nela podem ser obtidas simplesmente listando os índices para os estados ocupados k_1, k_2, \dots, k_N numa ordem apropriada. Podemos portanto, usar uma notação reduzida

$$\psi = c_{k_N}^\dagger c_{k_{N-1}}^\dagger \dots c_{k_2}^\dagger c_{k_1}^\dagger |0\rangle \quad (\text{I.G.2})$$

O estado $|0\rangle$ é tomado como vácuo e $c_{k_i}^\dagger$ é chamado operador criação, que acrescenta uma partícula no estado k_i . Esta expressão contém todas as informações contidas no determinante de Slater.

Podemos deduzir propriedades dos operadores criação. Por exemplo, sabemos que trocando duas colunas, no determinante de Slater o sinal da função de onda muda. Daí, podemos escrever imediatamente as relações de comutação, para os operadores criação, que representam a antissimetria da função de onda,

$$c_{k_1}^\dagger c_{k_2}^\dagger + c_{k_2}^\dagger c_{k_1}^\dagger = 0 \quad (\text{I.G.3})$$

Segue-se que se qualquer estado aparece mais de uma vez na expressão da equação (I.G.3) para a função de onda esta deve ser nula. Isto é imediato se os operadores idênticos são adjacentes. Se eles não forem podemos fazer com que sejam comutando um com o outro, passo a passo, utilizando a relação (I.G.3).

Sabemos também, que o determinante de Slater é uma função de onda normalizada. Isto é mostrado em segunda quantização se definirmos o complexo conjugado da função de onda como:

$$\psi^* = \langle 0 | c_{k_1} c_{k_2} c_{k_3} \dots c_{k_N} \quad (\text{I.G.4})$$

e se requerermos que

$$\begin{aligned}
 c_{k_1} c_{k_2} + c_{k_2} c_{k_1} &= 0 \\
 c_{k_1}^\dagger c_{k_2} + c_{k_2}^\dagger c_{k_1} &= \delta_{k_1 k_2} \\
 c_k |0\rangle &= 0 \\
 \langle 0 | c_k^\dagger &= 0 \\
 \langle 0 | 0 \rangle &= 1
 \end{aligned}
 \tag{I.G.5}$$

Aqui os c_{k_i} são os operadores de aniquilação.

Podemos verificar a ortonormalidade dos estados de muitas partículas usando as relações de comutação (I.G.3), (I.G.4), (I.G.5). Escrevemos a integral de normalização

$$(\psi, \psi) = \langle 0 | c_{k_1} c_{k_2} \dots c_{k_N} c_{k_N}^\dagger \dots c_{k_2}^\dagger c_{k_1}^\dagger | 0 \rangle
 \tag{I.G.6}$$

Note que devido à reordenação dos operadores na função de onda no lado esquerdo, operadores aniquilação e criação no mesmo estado são colocados juntos no centro. Podemos intercambiar este para obter $1 - c_{k_N}^\dagger c_{k_N}$. O termo 1 é simplesmente a integral de normalização para um estado com um elétron a menos; o efeito de c_{k_N} é aniquilar o elétron no estado k_N . O termo restante pode ser mostrado que é zero comutando c_{k_N} para a direita até atingir $|0\rangle$. Podemos continuar, passo a passo, reduzindo a integral, até atingir $\langle 0 | 0 \rangle = 1$, conseguindo assim, demonstrar a normalização.

O método aqui definido é utilizado para escrever os estados de muitos elétrons. Os estados denotados por k_i são estados de energia ϵ_k do Hamiltoniano H_e , que pode ser escrito em segunda quantização como,

$$H_e = \sum_k \epsilon_k c_k^\dagger c_k \quad (\text{I.G.7})$$

Pode se mostrar, usando as relações de comutação, que o valor médio deste Hamiltoniano é simplesmente a somatória de ϵ_k sobre todos os estados ocupados.

Podemos também desejar acrescentar um potencial $V(r)$ visto por cada elétron. Este toma a forma

$$V(r) = \sum_{k,k'} \langle k' | V | k \rangle c_{k'}^\dagger c_k \quad (\text{I.G.8})$$

Aqui o número $\langle k' | V | k \rangle$ é o elemento de matriz do potencial entre os estados mono-eletrônicos

$$\langle k' | V | k \rangle = \int \psi_{k'}^*(r) V(r) \psi_k(r) d^3r \quad (\text{I.G.9})$$

Os termos diagonais, $k'=k$ simplesmente acrescentam as energias de ordem zero, ϵ_k . Os elementos situados fora da diagonal, conectam funções de onda multi-eletrônicas onde um dos elétrons tem trocado seu estado. A integração na eq. (I.G.9) é sobre as coordenadas de spin e também sobre as coordenadas espaciais, mas já que $V(\vec{r})$ não depende dos spins, somente os estados k e k' do mesmo spin dá elementos matriciais não nulos, e somente estados do mesmo spin são acoplados.

Podemos também estar interessados em acrescentar ao nosso Hamiltoniano de ordem zero uma interação entre os elétrons, $\frac{1}{2} \sum V(\vec{r}_i - \vec{r}_j)$. Este toma a forma

$$V(r_1, r_2) = \frac{1}{2} \sum_{k_1, k_2, k_3, k_4} \langle k_4, k_3 | V | k_2, k_1 \rangle c_{k_4}^\dagger c_{k_3}^\dagger c_{k_2} c_{k_1} \quad (\text{I.G.10})$$

Aqui

$$\langle k_4, k_3 | V | k_2, k_1 \rangle = \int d^3 r_1 d^3 r_2 \psi_{k_4}^*(r_1) \psi_{k_3}^*(r_2) V(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \psi_{k_2}(r_2) \psi_{k_1}(r_1)$$

Aqui as integrações são sobre as coordenadas espaciais e de spin e elementos de matriz não nulos são obtidos somente se os spins de (k_3, k_2) e (k_4, k_1) são iguais. Com esta notação podemos proceder diretamente na aplicação da teoria de perturbação.

CAPÍTULO II

CORREÇÃO DE 3ª ORDEM E EFEITOS DAS BANDAS FINITAS DE CONDUÇÃO NA INTERAÇÃO DE TROCA ÍNDIRETA NA APROXIMAÇÃO DE BLOEMBERGEN-ROWLAND

II.A - INTRODUÇÃO

A polarização pelos momentos magnéticos localizados devido a elétrons de condução em metais resulta na conhecida interação de troca indireta ⁽¹²⁻⁴⁰⁾ RKKY que é o resultado de um cálculo de perturbação até 2ª ordem na interação de contato. O mecanismo RKKY tem sido notado ser ineficaz em isolantes, semi-condutores e ligas. Porém, existe uma correspondente interação eficaz entre os momentos localizados intervistos pela polarização de elétrons da banda de valência através de transições virtuais. Um cálculo das integrais não é elementar, assim Bloembergen e Rowland ⁽¹⁴⁾ calcularam a interação em 2ª ordem assumindo que os "gaps" de energia eram muito maiores que a largura da banda de valência. A fórmula de Bloembergen-Rowland (BR) foi mais tarde estendida a semi-condutores ^(17,18).

As séries relativas às perturbações de 3ª ordem, termo da interação RKKY, têm sido investigadas e consideradas ⁽²⁵⁾ importantes. Cálculos da largura da banda de condução em sistemas terras-raras indicam que é importante considerar o fato que a largura da banda é finita e deve ser considerada nos modelos de intera

ção de troca indireta ⁽²⁶⁾. Neste trabalho investigamos a correção de 3ª ordem e efeitos da banda de condução finita na interação de troca indireta na aproximação de BR. Consideramos um "gap" de energia grande comparado com a largura da banda de valência e recuperamos uma expressão oscilatória na qual a energia de "gap" como a largura de banda de condução modificam a magnitude e fase da oscilação.

II.B - FORMULAÇÃO DO PROBLEMA E CÁLCULOS

Usando o formalismo de 2ª quantização obtém-se:

$$H_{int} = \frac{1}{2\Omega} \sum_{n, \vec{k}, \vec{k}'} J \exp[i(\vec{k}-\vec{k}') \cdot \vec{R}_n] \times [I_n^z (C_{\vec{k},+}^+ + C_{\vec{k}+} - C_{\vec{k},-}^+ - C_{\vec{k}-}) + I_n^+ C_{\vec{k},-}^+ - C_{\vec{k}+} + I_n^- C_{\vec{k},+} - C_{\vec{k}-}] \quad (II.B.1)$$

onde J denota a intensidade da interação, \vec{R}_n a posição, \vec{I}_n o spin do núcleo n.

Em 2ª ordem a interação BR dá ⁽¹⁴⁾

$$H_2 = \frac{m' J^2 k_T^4}{(2\pi)^3} \sum_{n,m} F(k_T R_{mn}) \vec{I}_n \cdot \vec{I}_m e^{-R_{mn} \sqrt{E}} \quad (II.B.2)$$

$\hbar = 1$, k_T é o raio da zona de Brillouin, $F(x) = (x \cos x - \sin x) / x^4$, m' e R_{mn} , respectivamente, denotam a massa efetiva e a distância entre o spin n e o spin m, $R_{mn} = |\vec{R}_m - \vec{R}_n|$, $E = 2m'E_g$, onde E_g é o "gap" de energia, m' a massa efetiva.

A correção de 3ª ordem é:

$$H_3 = \sum_{m,n}'' \frac{\langle 0 | H_{int} | n \rangle \langle n | H_{int} | m \rangle \langle m | H_{int} | 0 \rangle}{(E_0 - E_n)(E_0 - E_m)} \quad (II.B.3)$$

onde o símbolo $\sum_{m,n}''$ indica um somatório sobre todos os estados excitados diferente do estado fundamental $|0\rangle$ e onde $|n\rangle = C_{k_1\sigma_1}^+ C_{k_2\sigma_2} |0\rangle$, $|m\rangle = C_{k_3\sigma_3}^+ C_{k_4\sigma_4} |0\rangle$, $C_{k_i\sigma_i}^+$ e $C_{k_i\sigma_i}$ ($i = 1, 2, 3, 4$) são os operadores criação e aniquilação para fêrmions com energia $\epsilon_{k_i\sigma_i}$, vetor de onda k_i e spin σ_i . $|\vec{k}_1|, |\vec{k}_3| > k_F$, $|\vec{k}_4|, |\vec{k}_2| \leq k_F$, $\epsilon_{k_i\sigma_i} = E_i = k_i^2/2m'$, $\vec{k}_i \cdot \vec{k}_i = k_i^2$.

$$H_3 = \sum_{\substack{k_i \\ \sigma_i}} \frac{\langle 0 | H_{int} C_{k_1\sigma_1}^+ C_{k_2\sigma_2} | 0 \rangle \langle 0 | C_{k_2\sigma_2} C_{k_1\sigma_1} H_{int} C_{k_2\sigma_2}^+ C_{k_4\sigma_4} | 0 \rangle \langle 0 | C_{k_4\sigma_4} C_{k_3\sigma_3} H_{int} | 0 \rangle}{4m'^2 (k_2^2 - k_1^2)(k_4^2 - k_3^2)} \quad (II.B.4)$$

Tomando em conta as combinações possíveis para σ_i ($i = 1, 2, 3, 4$) = \uparrow ou \downarrow e após alguns cálculos (Apêndice A)

$$H_3 = - \sum_n A_{nn} \vec{I}_n \cdot \vec{I}_n + \sum_{n \neq \ell} B_{n\ell} \vec{I}_n \cdot \vec{I}_\ell - 2 \sum_{n \neq m} C_{mn} \vec{I}_m \cdot \vec{I}_n \quad (II.B.5)$$

Convertendo os somatórios em integrais,

$$\sum_{k_i} \rightarrow \Omega / (2\pi)^3 \int d^3k_i, \quad (II.B.6)$$

obtemos

$$\begin{aligned}
 A_{nn} &= \frac{m' J^3}{(2\pi)^9} \left[\int d^3k_1 \int d^3k_2 \int d^3k_4 \frac{1}{(k_2^2 - k_1^2)(k_4^2 - k_1^2)} + \right. \\
 &\quad \left. + \int d^3k_1 \int d^3k_2 \int d^3k_3 \frac{1}{(k_2^2 - k_1^2)(k_2^2 - k_3^2)} \right] \\
 B_{n\ell} &= \frac{m' J^3}{(2\pi)^9} \left[\int d^3k_1 \int d^3k_2 \int d^3k_4 \frac{\exp[i(\vec{k}_4 - \vec{k}_2) \cdot \vec{R}_{n\ell}]}{(k_2^2 - k_1^2)(k_4^2 - k_1^2)} + \right. \\
 &\quad \left. + \int d^3k_1 \int d^3k_2 \int d^3k_3 \frac{\exp[i(\vec{k}_1 - \vec{k}_3) \cdot \vec{R}_{n\ell}]}{(k_2^2 - k_1^2)(k_2^2 - k_3^2)} \right] \quad (\text{II.B.7}) \\
 C_{mn} &= \frac{m' J^3}{(2\pi)^9} \left[\int d^3k_1 \int d^3k_2 \int d^3k_4 \frac{\exp[i(\vec{k}_1 - \vec{k}_4) \cdot \vec{R}_{nm}]}{(k_2^2 - k_1^2)(k_4^2 - k_1^2)} + \right. \\
 &\quad \left. + \int d^3k_1 \int d^3k_2 \int d^3k_3 \frac{\exp[i(\vec{k}_3 - \vec{k}_2) \cdot \vec{R}_{nm}]}{(k_2^2 - k_1^2)(k_2^2 - k_3^2)} \right] .
 \end{aligned}$$

Na aproximação de BR as bandas preenchidas mais baixas (E_k) são supostas terem uma grande diferença de energia com a banda de condução (E_k) de forma que sua contribuição é desprezada

$$E_{k'} - E_k = E_g + \frac{k'^2}{2m'} \quad (\text{II.B.8})$$

Usando $d^3k_i = k_i^2 \sin\theta d\theta d\phi dk$, e a equação (II.B.8), temos que a equação (II.B.6.) pode ser escrita na forma:

$$H_3 = - \sum_n A_{nn} \vec{I}_n \cdot \vec{I}_n + \sum_{n \neq \ell}' B_{n\ell} \vec{I}_n \cdot \vec{I}_\ell - 2 \sum_{n \neq m}' C_{nm} \vec{I}_n \cdot \vec{I}_m$$

$$A_{nn} = \frac{m' J^3}{(2\pi^2)^3} \left[\int_0^\infty \frac{d_{k_1} k_1^2}{(k_1^2 + E)^2} \int_0^{k_T} k_2^2 dk_2 \int_0^{k_T} k_4^2 d_{k_4} + \right. \\ \left. + \int_0^{k_T} d_{k_2} k_2^2 \int_0^\infty \frac{d_{k_1} k_1^2}{k_1^2 + E} \int_0^\infty \frac{d_{k_3} k_3^2}{k_3^2 + E} \right]$$

$$B_{n\ell} = \frac{m' J^3}{R_{n\ell}^2 (2\pi^3)^2} \left[\int_0^\infty \frac{d_{k_1} k_1^2}{(k_1^2 + E)^2} \int_0^{k_T} d_{k_2} k_2^2 \text{sen}(k_2 R_{n\ell}) \right. \\ \times \int_0^{k_T} d_{k_4} k_4^2 (\text{sen}(k_4 R_{n\ell})) + \int_0^{k_T} d_{k_2} k_2^2 \int_0^\infty \frac{d_{k_1} k_1 \text{sen}(k_1 R_{n\ell})}{(k_1^2 + E)} \\ \times \int_0^\infty \frac{d_{k_3} \text{sen}(k_3 R_{n\ell})}{(k_3^2 + E)} \left. \right] \quad (\text{II.B.9})$$

$$C_{mn} = \frac{m' J^3}{R_{mn}^2 (2\pi^2)^3} \left[\int_0^\infty \frac{d_{k_1} k_1 \text{sen}(k_1 R_{mn})}{(k_1^2 + E)} \int_0^{k_T} d_{k_2} k_2^2 \right. \\ \times \int_0^{k_T} d_{k_4} k_4^2 \text{sen}(k_4 R_{mn}) + \int_0^{k_T} d_{k_2} k_2^2 \text{sen}(k_2 R_{mn}) \\ \times \int_0^\infty \frac{d_{k_1} k_1^2}{(k_1^2 + E)} \int_0^\infty \frac{d_{k_3} k_3 \text{sen}(k_3 R_{mn})}{(k_3^2 + E)} \left. \right]$$

$E = \left(\frac{2m'}{\hbar^2}\right) E_g$, E_g é o "gap" de energia, k_T é o raio da zona de Brillouin.

A integração direta dá:

$$\begin{aligned}
 A_{nn} &= \frac{m'^2 J^3 k_T^6}{9(2\pi)^5 \sqrt{E}} + \text{termo divergente} \\
 B_{n\ell} &= \frac{m'^2 J^3 k_T^6}{(2\pi)^5 \sqrt{E}} \left\{ [xF(x)]^2 + \left[\frac{\pi \sqrt{E}}{3k_T x^2} e^{-2R_{n\ell} \sqrt{E}} \right] \right\} \quad (\text{II.B.10}) \\
 C_{mn} &= \frac{-m'^2 J^3 k_T^6}{3(2\pi)^5 \sqrt{E}} [xF(x)] e^{-R_{mn} \sqrt{E}} + \text{termo divergente}
 \end{aligned}$$

$$x = k_T R_{n\ell} .$$

O fato que A_{nn} é infinita não é interessante, já que A_{nn} é uma auto-energia, e não dá interação entre dois diferentes spins.

A fim de fazer (C'_{mn}), o 2º termo divergente de C_{mn} , convergente, substituímos o limite superior ∞ de k_1 e k_3 por um $k_{\text{máx}} = k_{\text{c.o.}}$ e obtemos:

$$\begin{aligned}
 C'_{mn} &= \frac{m'^2 J^3}{R_{mn}^2 (2\pi)^3} \left[\frac{\text{sen}(k_T R_{mn}) - k_T R_{mn} \cos(k_T R_{mn})}{R_{mn}^2} \right] \times \\
 &\times \left[k_{\text{c.o.}} - \sqrt{E} \text{arc tg} \left(\frac{k_{\text{c.o.}}}{\sqrt{E}} \right) \right] \int_0^{k_{\text{c.o.}}} \frac{d_{k_3 k_3} \text{sen}(k_3 R_{mn})}{(k_3^2 + E)} \quad (\text{II.B.11})
 \end{aligned}$$

para $k_{\text{c.o.}}$ grande, substituindo o limite superior $k_{\text{c.o.}}$ para k_3 por ∞ , o termo principal de C_{mn} torna-se

$$C'_{mn} = \frac{-m'^2 J^3 k_T^4 k_{\text{c.o.}}}{16\pi^5} F(k_T R_{mn}) e^{-R_{mn} \sqrt{E}} \quad (\text{II.B.12})$$

Então em 3ª ordem a interação de troca indireta tem, para $k_{\text{c.o.}}$

grande a forma assintótica

$$H_{int} = \frac{m'^2 J^3 k_T^4 k_{c.o.}}{8\pi^5} \sum_{n,m} F(k_T R_{mn}) e^{-R_{mn} \sqrt{E}} \vec{I}_m \cdot \vec{I}_n \quad (II.B.13)$$

Comparando com o resultado de BR, Equação (II.B.2), encontramos então que (II.B.13) é da mesma ordem se

$$k_{c.o.} = \frac{\pi^2}{m'J} \quad (II.B.14)$$

Em EuO e EuS, por exemplo, temos ⁽²⁹⁾ $\Gamma(\text{EuO}) = 0,32$ eV e $\Gamma(\text{EuS}) = 0,2$ eV; $J = \Omega\Gamma$, onde Ω é o volume atômico, $\alpha'(\text{EuO}) = 0,4$ e $\alpha(\text{EuS}) = 0,3$, $\alpha' = m_e/m'$, m_e é a massa do elétron livre, $k_T = \frac{2\pi}{2a_0} (3/\pi)^{1/3}$, a_0 é o parâmetro de rede, $k_T(\text{EuO}) = 1.20 \text{ \AA}^{-1}$, $k_T(\text{EuS}) = 1.04 \text{ \AA}^{-1}$. Usando esses valores obtemos $k_{c.o.}(\text{EuO}) = 2.29 k_T(\text{EuO})$, $k_{c.o.}(\text{EuS}) = 2.05 k_T(\text{EuS})$.

Então para estes sistemas para o qual o modelo tem sido aplicado ⁽²⁹⁾ a contribuição de 3ª ordem será da mesma ordem de magnitude da contribuição de 2ª ordem se $k_{c.o.}$ é da mesma ordem de magnitude de k_T .

Um cálculo aproximado da largura da banda de condução nestes sistemas indica que é importante considerar o fato de que a largura de banda é finita ⁽²⁶⁾.

Portanto, considerando-a de interesse, fomos levados a derivar uma fórmula geral para a contribuição de 3ª ordem, introduzindo a largura da banda de condução finita

$$E_g + \frac{\hbar^2 w^2}{2m}$$

como parâmetro variável.

Em nosso modelo de 3ª ordem com uma banda de condução finita substituímos todos os limites superiores em A_{nn} , $B_{n\ell}$ e C_{mn} por um w finito.

A integração direta dá então:

$$A_{nn} = \frac{m' J^3}{(2\pi)^2} \left\{ \frac{k_T^6}{9} \left[\frac{1}{2\sqrt{E}} \operatorname{arctg} \frac{w}{\sqrt{E}} - \frac{w}{2(w^2+E)} \right] + \frac{k_T^3}{3} \left[w - \sqrt{E} \operatorname{arctg} \frac{w}{\sqrt{E}} \right]^2 \right\}$$

$$B_{n\ell} = \frac{m'^2 J^3}{R_{n\ell}^2 (2\pi)^2} \frac{1}{R_{n\ell}^4} \left[\frac{1}{2\sqrt{E}} \operatorname{arctg} \frac{w}{\sqrt{E}} - \frac{w}{2(w^2+E)} \right]$$

$$\times \left[\operatorname{sen}(k_T R_{n\ell}) - k_T R_{n\ell} \cos(R_{n\ell} k_T) \right]^2 +$$

(II.B.15)

$$+ \frac{k_T^3}{3} \left[\left(B - \frac{\pi}{2} \right) \cosh(R_{n\ell} \sqrt{E}) + D \operatorname{senh}(R_{n\ell} \sqrt{E}) \right]^2 \}$$

$$C_{mn} = \frac{m'^2 J^3}{R_{mn}^4 (2\pi)^2} \left[\operatorname{sen}(R_{mn} k_T) - R_{mn} k_T \cos(k_T R_{mn}) \right]$$

$$\times \left\{ \frac{k_T^3}{3} \left[\left(\frac{R_{mn}}{4\sqrt{E}} \right) \left[\operatorname{senh}(R_{mn} \sqrt{E}) (\pi - 2B) - 2D \cosh(R_{mn} \sqrt{E}) \right] \right. \right.$$

$$\left. - \frac{1}{2} \frac{\operatorname{sen}(R_{mn} w)}{w^2+E} \right] + \left[w - \sqrt{E} \operatorname{arctg} \left(\frac{w}{\sqrt{E}} \right) \right]$$

$$\times \left[\left(B - \frac{\pi}{2} \right) \cosh(R_{mn} \sqrt{E}) + D \operatorname{senh}(R_{mn} \sqrt{E}) \right] \}$$

$$B = \operatorname{ReSi}(u) \left\{ \begin{array}{l} k=w \\ k=0 \end{array} \right.$$

onde Si é a função integral seno

$$D = \text{ImCi}(u) \Big|_{k=0}^{k=w}$$

onde $\text{Ci}(u)$ é a função integral cosseno

$$u = R(\sqrt{E} i + k) \quad R = R_{mn}, R_{nl}$$

Devemos estudar numericamente C_{mn} e B_{nl} na forma $C_{mn} = A\phi_C$

$$\begin{aligned} \phi_C = [-F(q)] \left\{ \frac{q}{12\sqrt{Y'}} [(\pi-2B)\sinh(q\sqrt{Y'}) - 2D\cosh(q\sqrt{Y'})] - \frac{\text{sen}(qz)}{2(z^2+Y')} \right. \\ \left. + [z-\sqrt{Y'} \text{arctg}(\frac{z}{\sqrt{Y'}})] [(B - \frac{\pi}{2})\cosh(q\sqrt{Y'}) + D \text{senh}(R_{mn}\sqrt{E})] \right\} \end{aligned} \quad (\text{II.B.16})$$

$$B_{nl} = A\phi_B$$

$$\begin{aligned} \phi_B = \{ [qF(q)]^2 [-\frac{z}{2(z^2+Y')} + \frac{1}{2\sqrt{Y'}} \text{arctg}(\frac{z}{\sqrt{Y'}})] \\ + \frac{1}{3q} [(B - \frac{\pi}{2}) \cosh(q\sqrt{Y'}) + D \text{senh}(q\sqrt{Y'})]^2 \} \end{aligned} \quad (\text{II.B.17})$$

$$A = \frac{m^2 J^3 k_T^5}{(2\pi^2)^3}$$

$$B = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(-1)^{k+1} (q \sqrt{z^2+Y'})^{2k-1}}{(2k-1)!(2k-1)} \cos(2k-1)\theta$$

$$\theta = \text{arctg}(\sqrt{Y'}/z)$$

$$D = \theta + \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(-1)^k (\sqrt{Y'+z^2})^{2k} q^{2k}}{(2k)!(2k)} \text{sen}(2k\theta)$$

$$\phi_{BR} = -F(q) \exp(-q\sqrt{Y'})$$

$$q = k_T R$$

$$Y' = \frac{E_g}{\alpha' E_T} \quad ; \quad E_T = \frac{\hbar^2 k_T^2}{2m_e} \quad ; \quad Y = \frac{E_g}{\alpha E_T}$$

$$\alpha' = \frac{m_e}{m'} \quad ; \quad Y' = \gamma^2 Y \quad ; \quad \gamma^2 = \frac{\alpha'}{\alpha}$$

$$z = w/k_T \quad .$$

II.C - ANÁLISE DOS RESULTADOS E CONCLUSÕES

Notamos nas equações (II.B.15) que $Si(u)$, ($B = \text{Re}Si(u)$) é uma função inteira de u ; por outro lado $ci(u)$ ($D = \text{Im}Ci(u)$) é uma função de infinitamente muitos valores de u cuja relação de circuito é

$$ci(u e^{im\pi}) = Ci(u) + m\pi \quad .$$

Temos usado a parte principal ($m = 0$) nos cálculos de ϕ_B, ϕ_C versus q (Figs. II.B.1 - II.B.3) já que para cada curva, $\theta = \arctg(\sqrt{y'}/z)$ é mantido fixo para um dado y' e z .

Nas Figs. II.B.1 e II.B.2 plotamos ϕ_C versus q para diferentes valores de z (parâmetro de largura da banda de condução) e y' (parâmetro "gap" de energia). A fórmula Bloembergen - Rowland (ϕ_{BR}) é dada para a comparação. Pode ser notado que as séries de perturbações de 3ª ordem, termo de correção, com efeitos de banda de condução finita incluídos (ϕ_C) é também

oscilatória com q (distância entre momentos magnéticos localizados) como no modelo de BR.

A fase, a frequência e a magnitude de oscilação são, contudo, fortemente modificadas. O termo ϕ_B (Fig. II.B.3) principalmente amortece sem variação, o sinal da interação de troca.

Como esperado, ambos $d\phi_B/dy'$ e $d\phi_C/dy'$, são negativos, isto é, a interação decresce com o aumento dos valores de y' (energia de "gap"). Por outro lado, ambos $d\phi_B/dz$ e $d\phi_C/dz$ são positivos, isto é, a interação aumenta com o aumento dos valores de z (parâmetro de largura de banda). Também notamos que ϕ_B , ϕ_C e ϕ_{BR} são da mesma ordem de magnitude quando z é da mesma ordem de k_T .

Interessante é o fato que oposto ao termo BR de segunda ordem, o "gap" de energia no termo de 3ª ordem (ϕ_C) não somente amortece como também modifica a fase das oscilações (sinal da interação de troca).

Nossos cálculos indicam que ϕ_C também oscila com z (parâmetro largura de banda), isto é, a interação de troca é alternativamente ferromagnética e antiferromagnética.

Parâmetros de banda teóricos tais como o "gap" de energia e largura de banda de condução parecem portanto desempenhar um papel muito importante nos cálculos de 3ª ordem e podem ser úteis para correlacionar a estrutura de banda de sistemas terras raras com suas propriedades magnéticas.

A influência dos elementos matriciais de 3ª ordem da forma $\langle n | H_{int} | m \rangle$ onde $|n\rangle$ e $|m\rangle$ são estados excitados, não são tomados em conta na fórmula BR que é obtido por um cálculo de perturbação até 2ª ordem. O cálculo explícito destes elementos de matriz no presente trabalho sugerem que eles podem contribuir consideravelmente à interação entre dois spins nucleares ou iôni

cos.

Gostaríamos de comentar no entanto, que outros fatores podem também afetar significativamente a interação de troca, tais como, temperaturas finitas, efeitos do livre caminho médio, superfícies de Fermi não esféricas, uma expressão mais realista para a integral de troca e contribuições de ordem superior.

As conclusões principais são:

- 1 - Pela primeira vez foi feito um cálculo de terceira ordem na aproximação de BR. Os outros cálculos nesta aproximação foram feitos até 2ª ordem.
- 2 - Pela primeira vez foi incluído os efeitos de bandas finitas de condução na aproximação de BR. Neste modelo não aparece o problema de divergência que obtém-se usando bandas infinitas de condução.
- 3 - A interação foi calculada numericamente num amplo intervalo de valores dos parâmetros principais (distância entre momentos magnéticos, "gap" de energia e largura de banda finita de condução).
- 4 - Nossa aproximação é importante:
 - a - pela grandeza comparável da interação em comparação com o cálculo de segunda ordem quando fixamos a largura da banda de condução;
 - b - pela recuperação das oscilações decrescentes encontradas na aproximação de 2ª ordem;
 - c - pelo fato de que tanto o "gap" de energia como a banda finita de condução modificam a magnitude e a fase das oscilações, sugerindo que esses parâmetros podem influenciar as propriedades magnéticas das terras raras.

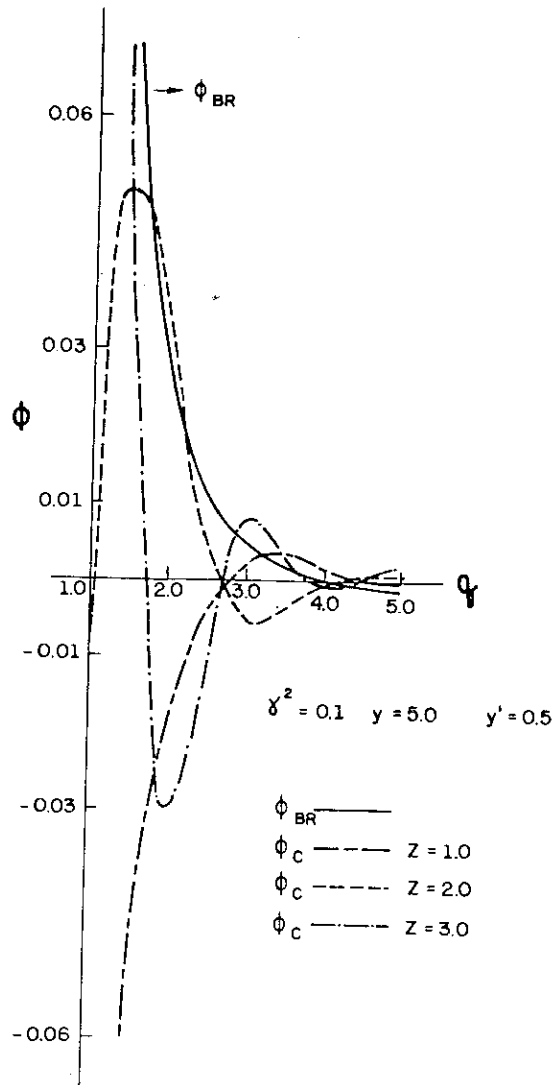


FIGURA 2.1 - ϕ_C e ϕ_{BR} vs q (distância entre momentos magnéticos), $y = 5.0$ ("gap" de energia) e vários valores de z (parâmetro de largura da banda de condução).

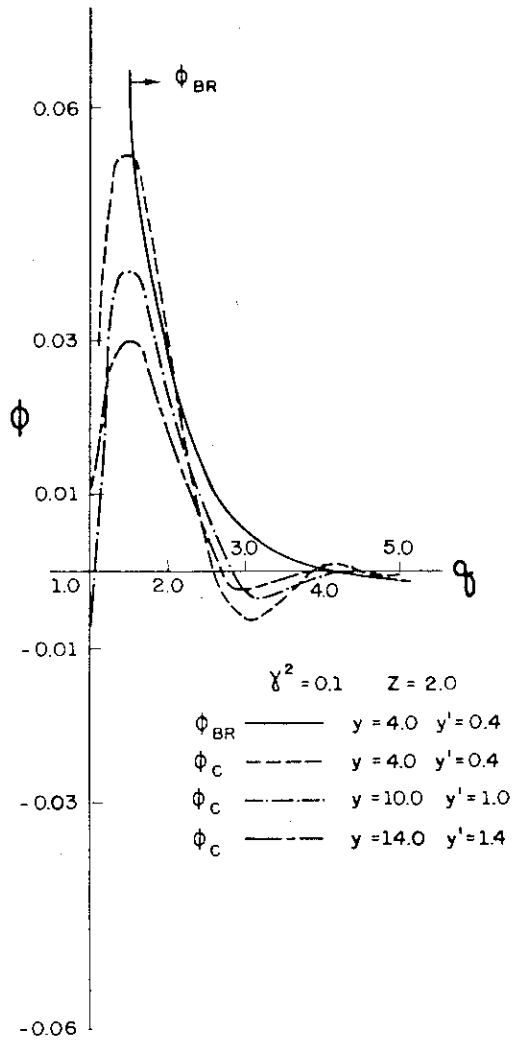


FIGURA 2.2 - ϕ_C e ϕ_{BR} (distância entre momentos magnéticos), $z=2.0$ (parâmetro de largura da banda de condução) e vários valores de y ("gap" de energia).

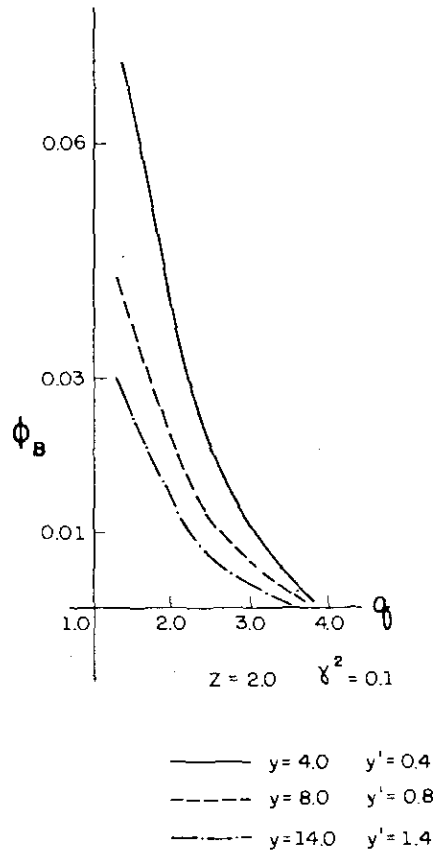


FIGURA 2.3 - ϕ_B vs q (distância entre momentos magnéticos), $z = 2.0$ (parâmetro de largura da banda de condução) e vários valores de y ("gap" de energia).

APÊNDICE

CÁLCULOS DAS EQUAÇÕES REFERENTES À
INTERAÇÃO INDIRETA MAGNÉTICA DE 3ª ORDEM

Neste Apêndice mostramos como calculamos as equações (II.B.5) – (II.B.7) referentes à interação indireta magnética em terceira ordem

$$H_3 = \sum_{\substack{k_i \\ \sigma_i}} \frac{\langle 0 | H_{int} c_{k_1 \sigma_1}^+ c_{k_2 \sigma_2} | 0 \rangle \langle 0 | c_{k_2 \sigma_2}^+ c_{k_1 \sigma_1} H_{int} c_{k_2 \sigma_2}^+ c_{k_4 \sigma_4} | 0 \rangle \langle 0 | c_{k_4 \sigma_4}^+ c_{k_3 \sigma_3} H_{int} | 0 \rangle}{4m^2 (k_2^2 - k_1^2) (k_4^2 - k_3^2)} \quad (A.1)$$

$$H_{int} = \frac{1}{2\Omega} \sum_{n, k, k'} J \exp[i(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{R}_n] \times [I_n^Z (c_{k'}^+ + c_{k'+} - c_{k'} - c_{k'-}) + I_n^+ c_{k'+} - c_{k'+} + I_n^- c_{k'} + c_{k'-}] \quad (A.2)$$

$$H_3 = 4m^2 \sum_{k_1, k_2, k_3, k_4} \left[\frac{1}{(k_2^2 - k_1^2) (k_4^2 - k_3^2)} \right] \\ \times [\langle 0 | H_{int} c_{k_1 \uparrow}^+ c_{k_2 \uparrow} | 0 \rangle \langle 0 | c_{k_2 \uparrow}^+ c_{k_1 \uparrow} H_{int} c_{k_3 \uparrow}^+ c_{k_4 \uparrow} | 0 \rangle \langle 0 | c_{k_4 \uparrow}^+ c_{k_3 \uparrow} H_{int} | 0 \rangle \\ + \langle 0 | H_{int} c_{k_1 \uparrow}^+ c_{k_2 \uparrow} | 0 \rangle \langle 0 | c_{k_2 \uparrow}^+ c_{k_1 \uparrow} H_{int} c_{k_3 \downarrow}^+ c_{k_4 \downarrow} | 0 \rangle \langle 0 | c_{k_4 \downarrow}^+ c_{k_3 \downarrow} H_{int} | 0 \rangle \\ + \langle 0 | H_{int} c_{k_1 \uparrow}^+ c_{k_2 \uparrow} | 0 \rangle \langle 0 | c_{k_2 \uparrow}^+ c_{k_1 \uparrow} H_{int} c_{k_3 \downarrow}^+ c_{k_4 \uparrow} | 0 \rangle \langle 0 | c_{k_4 \uparrow}^+ c_{k_3 \downarrow} H_{int} | 0 \rangle]$$

$$\begin{aligned}
 & \langle 0 | H_{\text{int}} c_{k_1 \uparrow}^+ c_{k_2 \uparrow} | 0 \rangle = \\
 & = \frac{J}{2\Omega} \sum_{k, k', n} \exp[i(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{R}_n] \cdot [I_n^Z \langle 0 | c_{k' \uparrow}^+ c_{k \uparrow} c_{k_1 \uparrow}^+ c_{k_2 \uparrow} | 0 \rangle + \\
 & - I_n^Z \langle 0 | c_{k' \downarrow}^+ c_{k \downarrow} c_{k_1 \uparrow}^+ c_{k_2 \uparrow} | 0 \rangle + I_n^+ \langle 0 | c_{k' \downarrow}^+ c_{k \uparrow} c_{k_1 \uparrow}^+ c_{k_2 \uparrow} | 0 \rangle \\
 & + I_n^- \langle 0 | c_{k' \uparrow}^+ c_{k \downarrow} c_{k_1 \uparrow}^+ c_{k_2 \uparrow} | 0 \rangle] \\
 & = \frac{J}{2\Omega} \sum_{k, k', n} \exp[i(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{R}_n] [I_n^Z \delta_{kk_1} \delta_{k'k_2} \delta_{\uparrow\uparrow} \delta_{\uparrow\uparrow} \\
 & - I_n^Z \delta_{kk_1} \delta_{k'k_2} \delta_{\downarrow\uparrow} \delta_{\downarrow\uparrow} + I_n^+ \delta_{kk_1} \delta_{k_2 k'} \delta_{\uparrow\uparrow} \delta_{\downarrow\uparrow} \\
 & + I_n^- \delta_{kk_1} \delta_{k'k_2} \delta_{\downarrow\uparrow} \delta_{\uparrow\uparrow}] \\
 & = \frac{J}{2\Omega} \sum_n \exp[i(\vec{k}_1 - \vec{k}_2) \cdot \vec{R}_n] I_n^Z \tag{A.4.a}
 \end{aligned}$$

Usando o mesmo raciocínio encontramos:

$$\langle 0 | H_{\text{int}} c_{k_1 \uparrow}^+ c_{k_2 \downarrow} | 0 \rangle = \frac{J}{2\Omega} \sum_n \exp[i(\vec{k}_1 - \vec{k}_2) \cdot \vec{R}_n] (I_n^+) \tag{A.4.b}$$

$$\langle 0 | H_{\text{int}} c_{k_1 \downarrow}^+ c_{k_2 \uparrow} | 0 \rangle = \frac{J}{2\Omega} \sum_n \exp[i(\vec{k}_1 - \vec{k}_2) \cdot \vec{R}_n] (I_n^-) \tag{A.4.c}$$

$$\langle 0 | H_{\text{int}} c_{k_1 \downarrow}^+ c_{k_2 \downarrow} | 0 \rangle = \frac{J}{2\Omega} \sum_n \exp[i(\vec{k}_1 - \vec{k}_2) \cdot \vec{R}_n] (-I_n^Z) \tag{A.4.d}$$

$$\langle 0 | H_{\text{int}} c_{k_4 \uparrow}^+ c_{k_3 \uparrow} | 0 \rangle = \frac{J}{2\Omega} \sum_m \exp[i(\vec{k}_4 - \vec{k}_3) \cdot \vec{R}_m] (I_m^Z) \tag{A.4.e}$$

$$\langle 0 | H_{\text{int}} c_{k_4 \uparrow}^+ c_{k_3 \downarrow} | 0 \rangle = \frac{J}{2\Omega} \sum_m \exp[i(\vec{k}_4 - \vec{k}_3) \cdot \vec{R}_m] (I_m^+) \tag{A.4.f}$$

$$\langle 0 | H_{\text{int}} c_{k_4 \downarrow}^+ c_{k_3 \uparrow} | 0 \rangle = \frac{J}{2\Omega} \sum_m \exp[i(k_4 - k_3) \cdot \vec{R}_m] (I_m^-) \quad (\text{A.4.g})$$

$$\langle 0 | H_{\text{int}} c_{k_4 \downarrow}^+ c_{k_3 \downarrow} | 0 \rangle = \frac{J}{2\Omega} \sum_m \exp[i(\vec{k}_4 - \vec{k}_3) \cdot \vec{R}_m] (-I_m^Z) \quad (\text{A.4.h})$$

Usando a expressão (A.2) para $\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma_3 = \sigma_4 = \uparrow$, obtemos:

$$\begin{aligned} \langle 0 | c_{k_2 \uparrow}^+ c_{k_1 \uparrow} H_{\text{int}} c_{k_3 \uparrow}^+ c_{k_4 \uparrow} | 0 \rangle &= \frac{J}{2\Omega} \sum_{k, k', \ell} \exp[i(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{R}_\ell] \\ &\times [I_n^Z \langle 0 | c_{k_2 \uparrow}^+ c_{k_1 \uparrow} c_{k' \uparrow}^+ c_{k \uparrow} c_{k_3 \uparrow}^+ c_{k_4 \uparrow} | 0 \rangle - I_n^Z \langle 0 | c_{k_2 \uparrow}^+ c_{k_1 \uparrow} c_{k' \downarrow}^+ c_{k \downarrow} c_{k_3 \uparrow}^+ c_{k_4 \uparrow} | 0 \rangle \\ &+ I_n^+ \langle 0 | c_{k_2 \uparrow}^+ c_{k_1 \uparrow} c_{k' \downarrow}^+ c_{k \uparrow} c_{k_3 \uparrow}^+ c_{k_4 \uparrow} | 0 \rangle \\ &+ I_n^- \langle 0 | c_{k_2 \uparrow}^+ c_{k_1 \uparrow} c_{k' \uparrow}^+ c_{k \downarrow} c_{k_3 \uparrow}^+ c_{k_4 \uparrow} | 0 \rangle \end{aligned} \quad (\text{A.5})$$

Usando as equações

$$c_{k_1 \sigma} c_{k' \sigma'}^+ = -c_{k' \sigma'}^+ c_{k_1 \sigma} + \delta_{k_1 k'} \delta_{\sigma_1 \sigma'}$$

$$c_{k_1 \sigma_1} c_{k \sigma} = -c_{k \sigma} c_{k_1 \sigma_1}$$

$$c_{k' \sigma'}^+ c_{k \sigma} = \delta_{k' k} \delta_{\sigma' \sigma} - c_{k \sigma} c_{k' \sigma'}^+ \quad (\text{A.6})$$

$$c_{k_2 \sigma_2}^+ c_{k \sigma} = \delta_{k_2 k} \delta_{\sigma_2 \sigma} - c_{k \sigma} c_{k_2 \sigma_2}^+$$

$$c_{k_2 \sigma_2}^+ c_{k' \sigma'}^+ = -c_{k' \sigma'}^+ c_{k_2 \sigma_2}^+$$

Obtemos

$$\begin{aligned}
 \langle 0 | c_{k_2 \sigma_2}^+ c_{k_1 \sigma_1} c_{k' \sigma'}^+ c_{k \sigma} c_{k_3 \sigma_3}^+ c_{k_4 \sigma_4} | 0 \rangle &= \delta_{k_1 k'} \delta_{k_2 k_4} \delta_{k k_3} \delta_{\sigma_1 \sigma'} \delta_{\sigma \sigma_3} \delta_{\sigma_2 \sigma_4} \\
 &+ \delta_{k' k} \delta_{k_1 k_3} \delta_{k_2 k_4} \delta_{\sigma' \sigma} \delta_{\sigma_1 \sigma_3} \delta_{\sigma_2 \sigma_4} - \delta_{k_2 k} \delta_{k_1 k_3} \delta_{k' k_4} \delta_{\sigma_2 \sigma} \delta_{\sigma_1 \sigma_3} \delta_{\sigma' \sigma_4} \\
 \langle 0 | c_{k_2 \uparrow}^+ c_{k_1 \uparrow} H_{int} c_{k_3 \uparrow}^+ c_{k_4 \uparrow} | 0 \rangle &= \frac{J}{2\Omega} \sum_{k, k', \ell} \exp[i(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{R}_\ell] \\
 &\times [I_n^Z (\delta_{k_1 k'} \delta_{k k_3} \delta_{k_2 k_4} \delta_{\uparrow \uparrow} \delta_{\uparrow \uparrow} \delta_{\uparrow \uparrow} + \delta_{k_1 k_3} \delta_{k_2 k_4} \delta_{k' k} \delta_{\uparrow \uparrow} \delta_{\uparrow \uparrow} \delta_{\uparrow \uparrow} \\
 &- \delta_{k_1 k_3} \delta_{k_2 k'} \delta_{k' k_4} \delta_{\uparrow \uparrow} \delta_{\uparrow \uparrow} \delta_{\uparrow \uparrow}) - I_n^Z (\delta_{k_1 k'} \delta_{k k_3} \delta_{k_2 k_4} \delta_{\uparrow \downarrow} \delta_{\uparrow \uparrow} \delta_{\uparrow \uparrow} \\
 &+ \delta_{k_1 k_3} \delta_{k_2 k_4} \delta_{k k'} \delta_{\uparrow \uparrow} \delta_{\uparrow \uparrow} \delta_{\downarrow \downarrow} - \delta_{k_1 k_3} \delta_{k_2 k} \delta_{k' k_4} \delta_{\uparrow \uparrow} \delta_{\uparrow \uparrow} \delta_{\downarrow \uparrow}) \\
 &+ I_n^- (\delta_{k_1 k'} \delta_{k k_3} \delta_{k_2 k_4} \delta_{\uparrow \downarrow} \delta_{\uparrow \uparrow} \delta_{\uparrow \uparrow} + \delta_{k_1 k_3} \delta_{k_2 k_4} \delta_{k' k} \delta_{\uparrow \uparrow} \delta_{\uparrow \uparrow} \delta_{\downarrow \uparrow} \\
 &- \delta_{k_1 k_3} \delta_{k_2 k} \delta_{k' k_4} \delta_{\uparrow \uparrow} \delta_{\uparrow \downarrow} \delta_{\downarrow \uparrow}) + I_n^+ (\delta_{k_1 k'} \delta_{k k_3} \delta_{k_2 k_4} \delta_{\uparrow \uparrow} \delta_{\downarrow \uparrow} \delta_{\uparrow \uparrow} \\
 &+ \delta_{k_1 k_3} \delta_{k_2 k_4} \delta_{k' k} \delta_{\uparrow \uparrow} \delta_{\uparrow \uparrow} \delta_{\downarrow \uparrow} - \delta_{k_1 k_3} \delta_{k_2 k} \delta_{k' k_4} \delta_{\uparrow \uparrow} \delta_{\uparrow \downarrow} \delta_{\uparrow \uparrow}) \\
 &= \frac{J}{2\Omega} \sum_{\ell} \{ \exp[i(\vec{k}_3 - \vec{k}_1) \cdot \vec{R}_\ell] \delta_{k_2 k_4} I_\ell^Z - \exp[i(\vec{k}_2 - \vec{k}_4) \cdot \vec{R}_\ell] \delta_{k_1 k_3} I_\ell^Z \}
 \end{aligned} \tag{A.7.a}$$

Usando o mesmo raciocínio encontramos

$$\langle 0 | c_{k_2 \uparrow}^+ c_{k_1 \uparrow} H_{int} c_{k_3 \downarrow}^+ c_{k_4 \uparrow} | 0 \rangle = \frac{J}{2\Omega} \sum_{\ell} \exp[i(\vec{k}_3 - \vec{k}_1) \cdot \vec{R}_\ell] I_\ell^- \delta_{k_2} \delta_{k_4} \tag{A.7.b}$$

$$\langle 0 | c_{k_2 \uparrow}^+ c_{k_1 \uparrow} H_{int} c_{k_3 \uparrow}^+ c_{k_4 \downarrow} | 0 \rangle = - \frac{J}{2\Omega} \sum_{\ell} \exp[i(\vec{k}_2 - \vec{k}_4) \cdot \vec{R}_\ell] \cdot I_\ell^+ \delta_{k_1 k_3} \tag{A.7.c}$$

$$\begin{aligned} \langle 0 | c_{k_2\downarrow}^+ c_{k_1\downarrow} H_{int} c_{k_3\downarrow}^+ c_{k_4\downarrow} | 0 \rangle &= - \frac{J}{2\Omega} \sum_{\ell} \exp[i(\vec{k}_3 - \vec{k}_1) \cdot \vec{R}_{\ell}] \cdot I_{\ell}^Z \delta_{k_2 k_4} \\ &+ \frac{J}{2\Omega} \sum_{\ell} \exp[i(\vec{k}_2 - \vec{k}_4) \cdot \vec{R}_{\ell}] I_{\ell}^Z \delta_{k_1 k_3} \end{aligned} \quad (\text{A.7.d})$$

$$\langle 0 | c_{k_2\downarrow}^+ c_{k_1\downarrow} H_{int} c_{k_3\downarrow}^+ c_{k_4\uparrow} | 0 \rangle = - \frac{J}{2\Omega} \sum_{\ell} \exp[i(\vec{k}_2 - \vec{k}_4) \cdot \vec{R}_{\ell}] \cdot I_{\ell}^- \delta_{k_1 k_3} \quad (\text{A.7.e})$$

$$\langle 0 | c_{k_2\downarrow}^+ c_{k_1\downarrow} H_{int} c_{k_3\uparrow}^+ c_{k_4\downarrow} | 0 \rangle = \frac{J}{2\Omega} \sum_{\ell} \exp[i(\vec{k}_3 - \vec{k}_1) \cdot \vec{R}_{\ell}] \cdot I_{\ell}^+ \delta_{k_2 k_4} \quad (\text{A.7.f})$$

$$\langle 0 | c_{k_2\downarrow}^+ c_{k_1\uparrow} H_{int} c_{k_3\uparrow}^+ c_{k_4\uparrow} | 0 \rangle = - \frac{J}{2\Omega} \sum_{\ell} \exp[i(\vec{k}_2 - \vec{k}_4) \cdot \vec{R}_{\ell}] \cdot I_{\ell}^- \delta_{k_1 k_3} \quad (\text{A.7.g})$$

$$\langle 0 | c_{k_2\downarrow} c_{k_1\uparrow} H_{int} c_{k_3\downarrow}^+ c_{k_4\downarrow} | 0 \rangle = \frac{J}{2\Omega} \sum_{\ell} \exp[i(\vec{k}_3 - \vec{k}_1) \cdot \vec{R}_{\ell}] I_{\ell}^- \delta_{k_2 k_4} \quad (\text{A.7.h})$$

$$\begin{aligned} \langle 0 | c_{k_2\downarrow} c_{k_1\uparrow} H_{int} c_{k_3\uparrow}^+ c_{k_4\downarrow} | 0 \rangle &= \frac{J}{2\Omega} \sum_{\ell} \exp[i(\vec{k}_3 - \vec{k}_1) \cdot \vec{R}_{\ell}] I_{\ell}^Z \delta_{k_2 k_4} \\ &+ \frac{J}{2\Omega} \sum_{\ell} \exp[i(\vec{k}_2 - \vec{k}_4) \cdot \vec{R}_{\ell}] I_{\ell}^Z \delta_{k_1 k_3} \end{aligned} \quad (\text{A.7.i})$$

$$\langle 0 | c_{k_2\uparrow}^+ c_{k_1\downarrow} H_{int} c_{k_3\uparrow}^+ c_{k_4\downarrow} | 0 \rangle = \frac{J}{2\Omega} \sum_{\ell} \exp[i(\vec{k}_3 - \vec{k}_1) \cdot \vec{R}_{\ell}] I_{\ell}^+ \delta_{k_2 k_4} \quad (\text{A.7.j})$$

$$\langle 0 | c_{k_2\uparrow} c_{k_1\downarrow} H_{int} c_{k_3\downarrow}^+ c_{k_4\downarrow} | 0 \rangle = - \frac{J}{2\Omega} \sum_{\ell} \exp[i(\vec{k}_2 - \vec{k}_4) \cdot \vec{R}_{\ell}] I_{\ell}^+ \delta_{k_1 k_3} \quad (\text{A.7.k})$$

$$\begin{aligned} \langle 0 | c_{k_2\uparrow}^+ c_{k_1\downarrow} H_{int} c_{k_3\downarrow}^+ c_{k_4\uparrow} | 0 \rangle &= - \frac{J}{2\Omega} \sum_{\ell} \exp[i(\vec{k}_2 - \vec{k}_4) \cdot \vec{R}_{\ell}] \cdot I_{\ell}^Z \delta_{k_1 k_3} \\ &- \frac{J}{2\Omega} \sum_{\ell} \exp[i(\vec{k}_3 - \vec{k}_1) \cdot \vec{R}_{\ell}] I_{\ell}^Z \delta_{k_2 k_4} \end{aligned} \quad (\text{A.7.l})$$

Substituindo as equações (A.4) e as equações (A.7) na expressão (A.3) e arrumando, obtemos:

$$\begin{aligned}
 H_3 = & \frac{J4m^2}{8\Omega^3} \sum_{k_1, k_2, k_3, k_4} \sum_{n, \ell, m} \left[\frac{1}{(k_2^2 - k_1^2)(k_4^2 - k_3^2)} \right] \\
 & [\exp[i(\vec{k}_1 - \vec{k}_2) \cdot \vec{R}_n + i(\vec{k}_3 - \vec{k}_1) \cdot \vec{R}_\ell + i(\vec{k}_4 - \vec{k}_3) \cdot \vec{R}_m] I_n^Z I_\ell^Z I_m^Z \delta_{k_2 k_4} \\
 & - \exp[i(\vec{k}_1 - \vec{k}_2) \cdot \vec{R}_n + i(\vec{k}_2 - \vec{k}_4) \cdot \vec{R}_\ell + i(\vec{k}_4 - \vec{k}_3) \cdot \vec{R}_m] I_n^Z I_\ell^Z I_m^Z \delta_{k_1 k_3}] \\
 & + \exp[i(\vec{k}_1 - \vec{k}_2) \cdot \vec{R}_n + i(\vec{k}_3 - \vec{k}_1) \cdot \vec{R}_\ell + i(\vec{k}_4 - \vec{k}_3) \cdot \vec{R}_m] I_n^Z I_\ell^- I_m^+ \delta_{k_2 k_4} \\
 & - \exp[i(\vec{k}_1 - \vec{k}_2) \cdot \vec{R}_n + i(\vec{k}_2 - \vec{k}_4) \cdot \vec{R}_\ell + i(\vec{k}_4 - \vec{k}_3) \cdot \vec{R}_m] I_n^Z I_\ell^+ I_m^- \delta_{k_1 k_3} \\
 & - \exp[i(\vec{k}_1 - \vec{k}_2) \cdot \vec{R}_n + i(\vec{k}_3 - \vec{k}_1) \cdot \vec{R}_\ell + i(\vec{k}_4 - \vec{k}_3) \cdot \vec{R}_m] I_n^Z I_\ell^Z I_m^Z \delta_{k_2 k_4} \\
 & + \exp[i(\vec{k}_1 - \vec{k}_2) \cdot \vec{R}_n + i(\vec{k}_2 - \vec{k}_4) \cdot \vec{R}_\ell + i(\vec{k}_4 - \vec{k}_3) \cdot \vec{R}_m] I_n^Z I_\ell^Z I_m^Z \delta_{k_1 k_3} \\
 & + \exp[i(\vec{k}_1 - \vec{k}_2) \cdot \vec{R}_n + i(\vec{k}_2 - \vec{k}_4) \cdot \vec{R}_\ell + i(\vec{k}_4 - \vec{k}_3) \cdot \vec{R}_m] I_n^Z I_\ell^- I_m^+ \delta_{k_1 k_3} \\
 & - \exp[i(\vec{k}_1 - \vec{k}_2) \cdot \vec{R}_n + i(\vec{k}_3 - \vec{k}_1) \cdot \vec{R}_\ell + i(\vec{k}_4 - \vec{k}_3) \cdot \vec{R}_m] I_n^Z I_\ell^+ I_m^- \delta_{k_2 k_4} \\
 & - \exp[i(\vec{k}_1 - \vec{k}_2) \cdot \vec{R}_n + i(\vec{k}_2 - \vec{k}_4) \cdot \vec{R}_\ell + i(\vec{k}_4 - \vec{k}_3) \cdot \vec{R}_m] I_n^+ I_\ell^- I_m^Z \delta_{k_1 k_3} \\
 & - \exp[i(\vec{k}_1 - \vec{k}_2) \cdot \vec{R}_n + i(\vec{k}_3 - \vec{k}_1) \cdot \vec{R}_\ell + i(\vec{k}_4 - \vec{k}_3) \cdot \vec{R}_m] I_n^+ I_\ell^- I_m^Z \delta_{k_2 k_4} \\
 & + \exp[i(\vec{k}_1 - \vec{k}_2) \cdot \vec{R}_n + i(\vec{k}_2 - \vec{k}_4) \cdot \vec{R}_\ell + i(\vec{k}_4 - \vec{k}_3) \cdot \vec{R}_m] I_n^+ I_\ell^Z I_m^- \delta_{k_1 k_3} \\
 & + \exp[i(\vec{k}_1 - \vec{k}_2) \cdot \vec{R}_n + i(\vec{k}_3 - \vec{k}_1) \cdot \vec{R}_\ell + i(\vec{k}_4 - \vec{k}_3) \cdot \vec{R}_m] I_n^- I_\ell^+ I_m^Z \delta_{k_2 k_4}
 \end{aligned} \tag{A.8}$$

$$\begin{aligned}
 & + \exp[i(\vec{k}_1 - \vec{k}_2) \cdot \vec{R}_n + i(\vec{k}_3 - \vec{k}_1) \cdot \vec{R}_\ell + i(\vec{k}_4 - \vec{k}_3) \cdot \vec{R}_m] I_n^+ I_\ell^Z I_m^- \delta_{k_2 k_4} \\
 & + \exp[i(\vec{k}_1 - \vec{k}_2) \cdot \vec{R}_n + i(\vec{k}_2 - \vec{k}_4) \cdot \vec{R}_\ell + i(\vec{k}_4 - \vec{k}_3) \cdot \vec{R}_m] I_n^- I_\ell^+ I_m^Z \delta_{k_1 k_3} \\
 & - \exp[i(\vec{k}_1 - \vec{k}_2) \cdot \vec{R}_n + i(\vec{k}_2 - \vec{k}_4) \cdot \vec{R}_\ell + i(\vec{k}_4 - \vec{k}_3) \cdot \vec{R}_m] I_n^- I_\ell^Z I_m^+ \delta_{k_1 k_3} \\
 & - \exp[i(\vec{k}_1 - \vec{k}_2) \cdot \vec{R}_n + i(\vec{k}_3 - \vec{k}_1) \cdot \vec{R}_\ell + i(\vec{k}_4 - \vec{k}_3) \cdot \vec{R}_m] I_n^- I_\ell^Z I_m^+ \delta_{k_2 k_4} .
 \end{aligned}$$

Arrumando temos:

$$\begin{aligned}
 H_3 = & - \frac{m^2 J^3}{2\Omega^3} \sum_{n, \ell, m} [I_n^Z (I_\ell^+ I_m^- - I_\ell^- I_m^+) + I_n^+ (I_\ell^- I_m^Z - I_\ell^Z I_m^-) + I_n^- (I_\ell^Z I_m^+ - I_\ell^+ I_m^Z)] \\
 & \sum_{k_1, k_2, k_3, k_4} I^{\delta_{k_1 k_3}} \frac{\exp[i(\vec{k}_1 - \vec{k}_2) \cdot \vec{R}_n + i(\vec{k}_2 - \vec{k}_4) \cdot \vec{R}_\ell + i(\vec{k}_4 - \vec{k}_3) \cdot \vec{R}_m]}{(k_2^2 - k_1^2)(k_4^2 - k_3^2)}] \\
 & + \delta_{k_2 k_4} \frac{\exp[i(\vec{k}_1 - \vec{k}_2) \cdot \vec{R}_n + i(\vec{k}_3 - \vec{k}_1) \cdot \vec{R}_\ell + i(\vec{k}_4 - \vec{k}_3) \cdot \vec{R}_m]}{(k_2^2 - k_1^2)(k_4^2 - k_3^2)} \quad (A.9)
 \end{aligned}$$

Usando as expressões

$$\begin{aligned}
 \sum_{n, m, \ell} = & \sum_{n, m, \ell} \delta_{nm} \delta_{m\ell} + \sum'_{n \neq \ell, m} \delta_{nm} + \sum'_{m \neq \ell, n} \delta_{n\ell} \\
 & + \sum'_{n \neq m, \ell} \delta_{m\ell} + \sum''_{n \neq m \neq \ell} \quad (A.10)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 I_n^Z I_n^+ - I_n^+ I_n^Z &= I_n^+ , & I_n^+ I_\ell^- &= I_n^- I_\ell^+ , & I_\ell^- I_n^Z &= I_n^Z I_\ell^- , \\
 I_\ell^Z I_n^+ &= I_n^+ I_\ell^Z , & I_\ell^+ I_n^Z &= I_n^Z I_\ell^+ , & I_m^+ I_m^- - I_m^- I_m^+ &= 2I_m^Z , \\
 I_n^- I_n^Z - I_n^Z I_n^- &= I_n^- ,
 \end{aligned}$$

encontramos

$$\begin{aligned}
 H_3 = & -\frac{m^2 J^3}{2\Omega^3} \sum_n [2I_n^Z I_n^Z + I_n^+ I_n^- + I_n^- I_n^+] \\
 & \times \left[\sum_{k_1, k_2, k_4} \frac{1}{(k_2^2 - k_1^2)(k_4^2 - k_1^2)^2} + \sum_{k_1, k_2, k_3} \frac{1}{(k_2^2 - k_1^2)(k_2^2 - k_3^2)} \right] \\
 & - \frac{m^2 J^3}{2\Omega^3} \sum_{n \neq \ell} [I_n^Z I_n^- I_\ell^+ - I_n^Z I_n^+ I_\ell^- + I_n^+ I_n^Z I_\ell^- - I_n^+ I_n^- I_\ell^Z + \\
 & + I_n^- I_n^+ I_\ell^Z - I_n^- I_n^Z I_\ell^+] \times \left[\sum_{k_1, k_2, k_4} \frac{\exp[i(\vec{k}_4 - \vec{k}_2) \cdot \vec{R}_n - i(\vec{k}_4 - \vec{k}_2) \cdot \vec{R}_\ell]}{(k_2^2 - k_1^2)(k_4^2 - k_1^2)} \right] \\
 & + \sum_{k_1, k_2, k_3} \frac{\exp[i(\vec{k}_1 - \vec{k}_3) \cdot \vec{R}_n - i(\vec{k}_1 - \vec{k}_3) \cdot \vec{R}_\ell]}{(k_2^2 - k_1^2)(k_2^2 - k_3^2)} - \frac{m^2 J^3}{2\Omega^3} \sum_{m \neq \ell} \\
 & [I_\ell^Z I_\ell^+ I_m^- - I_\ell^Z I_\ell^- I_m^+ + I_\ell^+ I_\ell^- I_m^Z - I_\ell^+ I_\ell^Z I_m^- + I_\ell^- I_\ell^Z I_m^+ - I_\ell^- I_\ell^+ I_m^Z] \\
 & \times \left[\sum_{k_1, k_2, k_4} \frac{\exp[i(\vec{k}_1 - \vec{k}_4) \cdot \vec{R}_\ell + i(\vec{k}_4 - \vec{k}_1) \cdot \vec{R}_m]}{(k_2^2 - k_1^2)(k_4^2 - k_1^2)} \right. \\
 & + \sum_{k_1, k_2, k_3} \frac{\exp[i(\vec{k}_3 - \vec{k}_2) \cdot \vec{R}_\ell + i(\vec{k}_2 - \vec{k}_3) \cdot \vec{R}_m]}{(k_2^2 - k_1^2)(k_2^2 - k_3^2)} \\
 & - \frac{m^2 J^3}{2\Omega^3} \sum_{m \neq n} [2I_n^Z I_m^Z + I_n^+ I_m^- + I_n^- I_m^+] \\
 & \times \left[\sum_{k_1, k_2, k_4} \frac{\exp[i(\vec{k}_1 - \vec{k}_2) \cdot \vec{R}_n + i(\vec{k}_2 - \vec{k}_1) \cdot \vec{R}_m]}{(k_2^2 - k_1^2)(k_4^2 - k_1^2)} \right. \\
 & + \sum_{k_1, k_2, k_3} \frac{\exp[i(\vec{k}_1 - \vec{k}_2) \cdot \vec{R}_n + i(-\vec{k}_1 + \vec{k}_2) \cdot \vec{R}_m]}{(k_2^2 - k_1^2)(k_2^2 - k_3^2)} \left. \right] \\
 & - \frac{m^2 J^3}{2\Omega^3} \sum_{m \neq n \neq \ell} [I_n^Z (I_\ell^+ I_m^- - I_\ell^- I_m^+) + I_n^+ (I_\ell^- I_m^Z - I_\ell^Z I_m^-) + I_n^- (I_\ell^Z I_m^+ - I_\ell^+ I_m^Z)] \times
 \end{aligned} \tag{A.11}$$

$$\times \sum_{k_1, k_2, k_4} \left[\frac{\exp[i(\vec{k}_1 - \vec{k}_2) \cdot \vec{R}_n + i(\vec{k}_2 - \vec{k}_4) \cdot \vec{R}_\ell + i(\vec{k}_4 - \vec{k}_1) \cdot \vec{R}_m]}{(k_2^2 - k_1^2)(k_4^2 - k_3^2)} + \right. \\ \left. + \sum_{k_1, k_2, k_3} \frac{\exp[i(\vec{k}_1 - \vec{k}_2) \cdot \vec{R}_n + i(\vec{k}_3 - \vec{k}_1) \cdot \vec{R}_\ell + i(\vec{k}_2 - \vec{k}_3) \cdot \vec{R}_m]}{(k_2^2 - k_1^2)(k_4^2 - k_3^2)} \right]$$

O 5º termo ($H_{n, \ell, m}$) desta expressão pode ser re-escrito fazendo as trocas $n \rightarrow m$, $k_2 \rightarrow k_4$ no 1º termo, e $k_1 \rightarrow k_3$ no 2º termo.

Cedendo a todos os vetores k o sinal menos, isto é, fazendo as trocas

$$k_1 \rightarrow -k_1, \quad k_2 \rightarrow -k_2, \quad k_3 \rightarrow -k_3, \quad k_4 \rightarrow -k_4,$$

e usando as relações:

$$I_m^Z I_\ell^+ I_n^- = I_m^Z I_n^- I_\ell^+ = I_n^- I_m^Z I_\ell^+ = I_n^- I_\ell^+ I_m^Z \quad (\text{para } n \neq m \neq \ell),$$

ficamos então com

$$H_{n, \ell, m} = - \left\{ - \frac{m^2 J^3}{2\Omega^3} \sum_{n \neq \ell \neq m} [I_n^Z (I_\ell^+ I_m^- - I_\ell^- I_m^+) + \right. \\ \left. + I_n^+ (I_\ell^- I_m^Z - I_\ell^Z I_m^-) + I_n^- (I_\ell^Z I_m^+ - I_\ell^+ I_n^Z) \right] \\ \times \left[\sum_{k_1, k_2, k_3} \frac{\exp[i(\vec{k}_1 - \vec{k}_2) \cdot \vec{R}_n + i(\vec{k}_3 - \vec{k}_1) \cdot \vec{R}_\ell + i(\vec{k}_2 - \vec{k}_3) \cdot \vec{R}_m]}{(k_2^2 - k_1^2)(k_1^2 - k_3^2)} + \right. \\ \left. + \sum_{k_1, k_2, k_4} \frac{\exp[i(\vec{k}_1 - \vec{k}_2) \cdot \vec{R}_n + i(\vec{k}_2 - \vec{k}_4) \cdot \vec{R}_\ell + i(\vec{k}_4 - \vec{k}_1) \cdot \vec{R}_m]}{(k_2^2 - k_1^2)(k_4^2 - k_1^2)} \right] \Big\}$$

(A.12)

que é o "negativo" do 5º termo $H_{n, \ell, m}$. Logo, temos:

$$H_{n,\ell,m} = -H_{n,\ell,m}$$

ou

$$H_{n,\ell,m} + H_{n,\ell,m} = 2H_{n\ell m} = 0$$

$$H_{n,\ell,m} = 0 \quad (\text{A.13})$$

Portanto, temos que o 5º termo é nulo na expressão para H_3 .

Observemos também que

$$\begin{aligned} 2I_n^Z \cdot I_\ell^Z + I_n^+ \cdot I_\ell^- + I_n^- \cdot I_\ell^+ &= 2I_n^Z \cdot I_\ell^Z + (I_n^X + iI_n^Y) \times (I_\ell^X - iI_\ell^Y) + \\ &+ (I_n^X - iI_n^Y) (I_\ell^X + iI_\ell^Y) = 2I_n^Z I_\ell^Z + I_n^X \cdot I_\ell^X - iI_n^X \cdot I_\ell^Y + \\ &+ iI_n^Y \cdot I_\ell^X + I_n^Y \cdot I_\ell^Y + I_n^X \cdot I_\ell^X + iI_n^X \cdot I_\ell^Y - iI_n^Y \cdot I_\ell^X + \\ &+ I_n^Y \cdot I_\ell^Y = 2(I_n^Z I_\ell^Z + I_n^X \cdot I_\ell^X + I_n^Y \cdot I_\ell^Y) = 2\vec{I}_n \cdot \vec{I}_\ell \end{aligned} \quad (\text{A.14})$$

Usando (A.14) e arrumando, temos:

$$\begin{aligned} H_3 &= -\frac{m^2 J^3}{2\Omega^3} \sum_n 2\vec{I}_n \cdot \vec{I}_n \times \left[\sum_{k_1 k_2 k_4} \frac{1}{(k_2^2 - k_1^2)(k_4^2 - k_1^2)} + \sum_{k_1 k_2 k_3} \right. \\ &\quad \left. \frac{1}{(k_2^2 - k_1^2)^2 (k_2^2 - k_3^2)} \right] - \frac{m^2 J^3}{2\Omega^3} \sum_{n \neq \ell} \left[(I_n^Z I_n^- - I_n^- I_n^Z) I_\ell^+ + \right. \\ &\quad \left. + (I_n^+ I_n^Z - I_n^Z I_n^+) I_\ell^- + (I_n^- I_n^+ - I_n^+ I_n^-) I_\ell^Z \right] \\ &\times \left[\sum_{k_1 k_2 k_4} \frac{\exp[i(\vec{k}_4 - \vec{k}_2) \cdot (\vec{R}_n - \vec{R}_\ell)]}{(k_2^2 - k_1^2)(k_4^2 - k_1^2)} + \sum_{k_1 k_2 k_3} \frac{\exp[i(\vec{k}_1 - \vec{k}_3) \cdot (\vec{R}_n - \vec{R}_\ell)]}{(k_2^2 - k_1^2)(k_2^2 - k_3^2)} \right] \\ &- \frac{m^2 J^3}{2\Omega^3} \sum_{m \neq \ell} \left[(I_\ell^Z I_\ell^+ - I_\ell^+ I_\ell^Z) I_m^- + (I_\ell^+ I_\ell^- - I_\ell^- I_\ell^+) I_m^Z + \right. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & + (I_{\ell}^{-} I_{\ell}^Z - I_{\ell}^Z I_{\ell}^{-}) I_m^+ \times \left[\sum_{k_1, k_2, k_4} \frac{\exp[i(\vec{k}_1 - \vec{k}_4) \cdot (\vec{R}_{\ell} - \vec{R}_m)]}{(k_2^2 - k_1^2)(k_4^2 - k_1^2)} \right. \\
 & + \sum_{k_1, k_2, k_4} \frac{\exp[i(\vec{k}_3 - \vec{k}_2) \cdot (\vec{R}_{\ell} - \vec{R}_m)]}{(k_2^2 - k_1^2)(k_2^2 - k_3^2)} - \frac{m x^2 J^3}{2\Omega^3} \sum_{m \neq n} [2\vec{I}_n \cdot \vec{I}_m] \\
 & \times \left[\sum_{k_1, k_2, k_4} \frac{\exp[i(\vec{k}_2 - \vec{k}_4) \cdot (\vec{R}_m - \vec{R}_n)]}{(k_2^2 - k_1^2)(k_4^2 - k_1^2)} + \sum_{k_1, k_2, k_3} \frac{\exp[i(\vec{k}_2 - \vec{k}_1) \cdot (\vec{R}_m - \vec{R}_n)]}{(k_2^2 - k_1^2)(k_2^2 - k_3^2)} \right]
 \end{aligned} \tag{A.15}$$

Usando (A.11), (A.14) e

$$\vec{R}_n - \vec{R}_{\ell} = \vec{R}_{n\ell} \quad , \quad \vec{R}_{\ell} - \vec{R}_m = \vec{R}_{\ell m} \quad , \quad \vec{R}_m - \vec{R}_n = \vec{R}_{mn}$$

e arrumando, obtemos:

$$H_3 = - \sum_n A_{nn} \vec{I}_n \cdot \vec{I}_n + \sum_{n \neq \ell} B_{n\ell} \vec{I}_n \cdot \vec{I}_{\ell} - \sum_{m \neq \ell} C_{\ell m} \vec{I}_{\ell} \cdot \vec{I}_m - \sum_{m \neq n} D_{mn} \vec{I}_n \cdot \vec{I}_m \tag{A.16}$$

onde

$$A_{nn} = \frac{m^2 J^3}{\Omega^3} \left[\sum_{k_1, k_2, k_4} \frac{1}{(k_2^2 - k_1^2)(k_4^2 - k_1^2)} + \sum_{k_1, k_2, k_3} \frac{1}{(k_2^2 - k_1^2)(k_2^2 - k_3^2)} \right] \tag{A.17.a}$$

$$B_{n\ell} = \frac{m^2 J^3}{\Omega^3} \left[\sum_{k_1, k_2, k_4} \frac{\exp[i(\vec{k}_4 - \vec{k}_2) \cdot \vec{R}_{n\ell}]}{(k_2^2 - k_1^2)(k_4^2 - k_1^2)} + \sum_{k_1, k_2, k_3} \frac{\exp[i(\vec{k}_1 - \vec{k}_3) \cdot \vec{R}_{n\ell}]}{(k_2^2 - k_1^2)(k_2^2 - k_3^2)} \right] \tag{A.17.b}$$

$$C_{\ell m} = \frac{m^2 J^3}{\Omega^3} \left[\sum_{k_1, k_2, k_4} \frac{\exp[i(\vec{k}_1 - \vec{k}_4) \cdot \vec{R}_{\ell m}]}{(k_2^2 - k_1^2)(k_4^2 - k_1^2)} + \sum_{k_1, k_2, k_3} \frac{\exp[i(\vec{k}_3 - \vec{k}_2) \cdot \vec{R}_{\ell m}]}{(k_2^2 - k_1^2)(k_2^2 - k_3^2)} \right] \tag{A.17.c}$$

$$D_{mn} = \frac{m' 2J^3}{\Omega^3} \left[\sum_{k_1, k_2, k_4} \frac{\exp[i(\vec{k}_2 - \vec{k}_1) \cdot \vec{R}_{mn}]}{(k_2^2 - k_1^2)(k_4^2 - k_1^2)} + \sum_{k_1, k_2, k_3} \frac{\exp[i(\vec{k}_2 - \vec{k}_1) \cdot \vec{R}_{mn}]}{(k_2^2 - k_1^2)(k_4^2 - k_1^2)} \right] \quad (\text{A.17.d})$$

Trocando k_2 e k_4 no 1º termo e k_3 e k_1 no 2º termo de $C_{\ell m}$, obtemos:

$$C_{\ell m} = \frac{m' 2J^3}{\Omega^3} \left[\sum_{k_1, k_2, k_3} \frac{\exp[i(\vec{k}_1 - \vec{k}_2) \cdot (\vec{R}_\ell - \vec{R}_m)]}{(k_4^2 - k_1^2)(k_2^2 - k_1^2)} + \sum_{k_1, k_2, k_4} \frac{\exp[i(\vec{k}_1 - \vec{k}_2) \cdot (\vec{R}_\ell - \vec{R}_m)]}{(k_2^2 - k_3^2)(k_2^2 - k_1^2)} \right] \quad (\text{A.18})$$

Mas, D_{mn} pode ser escrito como

$$D_{\ell m} = \frac{m' 2J^3}{\Omega^3} \left[\sum_{k_1, k_2, k_4} \frac{\exp[i(\vec{k}_1 - \vec{k}_2) \cdot (\vec{R}_\ell - \vec{R}_m)]}{(k_4^2 - k_1^2)(k_2^2 - k_1^2)} + \sum_{k_1, k_2, k_3} \frac{\exp[i(\vec{k}_1 - \vec{k}_2) \cdot (\vec{R}_\ell - \vec{R}_m)]}{(k_2^2 - k_3^2)(k_2^2 - k_1^2)} \right] \quad (\text{A.19})$$

Portanto, das equações (A.18) e quando trocamos k_2 e k_4 e k_3 e k_1 , vemos que

$$C_{\ell m} = D_{\ell m} \quad .$$

Logo, a expressão para H_3 é:

$$H_3 = - \sum_n A_{nn} \vec{I}_n \cdot \vec{I}_n + \sum_{n \neq \ell} B_{n\ell} \vec{I}_n \cdot \vec{I}_\ell - 2 \sum_{n \neq m} C_{mn} \vec{I}_m \cdot \vec{I}_n \quad . \quad (\text{A.20})$$


BIBLIOGRAFIA

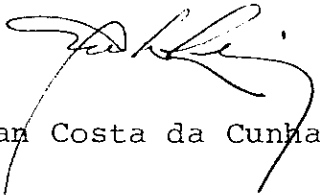
- (1) - C. Kittel, Quantum Theory of Solids, John Wiley and Sons Inc., N. York (1963).
- (2) - C. Kittel, Solid State Physics, ed. F. Seitz and T. Turnbull, 22, Academic Press (1968).
- (3) - P. Weiss, J. Phys. (Paris) 6, 661(1907).
- (4) - W. Heisenberg, Z. Physik 49, 619 (1928).
- (5) - J.C. Slater, Phys. Rev. 35, 509 (1930).
- (6) - J.C. Slater, Phys. Rev. 36, 57(1930).
- (7) - A. Sommerfeld and H. Bethe, Handbuck der Physik, 24, 333 (1933).
- (8) - J.H. Van Vleck, Rev. Mod. Phys. 17, 27 (1945).
- (9) - P.A.M. Dirac, The Principles of Quantum Mechanics, 2^a ed., New York, Oxford University Press, (1935).
- (10) - K.N.R. Taylor, Contemp. Phys. 11, 423(1970).
- (11) - A.J. Freeman, Magnetic Properties of Rare Earth Metal , ed. R.J. Elliot, Plenum Press, London (1972).
- (12) - T. Kasuya, Magnetism, Vol. IIB, ed. Rado and Suhl, Academic Press (1966).
- (13) - M.A. Ruderman and C. Kittel, Phys. Rev. 96, 99(1954).
- (14) - N. Bloembergen and T.J. Rowland, Phys. Rev. 97, 1679(1955).
- (15) - T. Kasuya, Progr. Theor. Phys. (Kyoto) 16, 45(1956).
- (16) - K. Yosida, Phys. Rev. 106, 893(1957).
- (17) - T. Moriya, Prog. Theor. Phys. 34, 329(1965).
- (18) - C. Zener, Phys. Rev. 81, 440(1951).
- (19) - C. Zener, Phys. Rev. 82, 403(1951).
- (20) - C. Zener, Phys. Rev. 83, 299(1951).
- (21) - C. Zener, Rev. Mod. Phys. 25, 191(1953).

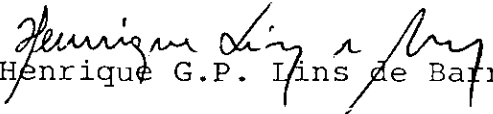
- (22) - J.H. Van Vleck, Rev. Mod. Phys. 34, 681(1962).
- (23) - L.B. Robinson and L.N. Ferguson, Phys. Rev. B3, 1025(1971).
- (24) - F. Specht, Phys. Rev. 162, 389(1967).
- (25) - G. Vertogen and W.J. Caspers, Z. Physik 198, 37(1967).
- (26) - A. Mauger, Phys. Status Solidi(b) 84, 761(1977).
- (27) - S. Lara, R. Moreira Xavier e C.A. Taft, J. Phys. Chem. Solids 38, 795(1977).
- (28) - S. Lara, R. Moreira Xavier e C.A. Taft, Phys. Status Solidi (b) 82, K21 (1977).
- (29) - S. Lara, R. Moreira Xavier e C.A. Taft, Solid State Communications, 24, 635(1977).
- (30) - S. Lara, R. Moreira Xavier e C.A. Taft, J. Phys. Chem. Solids 39, 247 (1978).
- (31) - S. Lara, R. Moreira Xavier e C.A. Taft, Phys. Status Solidi (b), 84b, K143 (1977).
- (32) - R. Moreira Xavier, C.A. Taft and S. Lara, J. Phys. Chem. Solidis 41, 247(1980).
- (33) - C.A. Taft, R. Moreira Xavier and S. Lara, J. Magnetism Magnetic Materials, 15, 1281 (1980).
- (34) - C.A. Taft and R. Moreira Xavier, J. of Magnetism Magnetic Materials, 15, 325(1980).
- (35) - R. Moreira Xavier, C.A. Taft and S. Lara, J. Phys. C: Solid St. Phys. 13, 3403(1980).
- (36) - C.A. Taft, R. Moreira Xavier and S. Lara, J. Phys. C5 41, 375(1980).
- (37) - R. Moreira Xavier and C.A. Taft, J. Phys. Chem. Solids 41, 925(1980).
- (38) - J.C. Azevedo and C.A. Taft, J. Phys. Chem. Solids 42 , 1015 (1981).
- (39) - R.E. Watson and A.J. Freeman, Phys.Rev. 152, 566(1966).
- (40) - S. Methfessel and D.C. Mattis, Handbuch der Physik XVIII/ /1, 389.

- (41) - L.I. Schiff, Quantum Mechanics, McGraw-Hill Book Company Inc., New York (1955).
- (42) - P. Morse and H. Feshbach, Methods of Theoretical Physics, Vol. 2, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York (1953).
- (43) - W.A. Harrison, Solid State Theory, McGraw-Hill Book Company (1970).
- (44) - A.L. Fetter and J.D. Walecka, Quantum Theory of Many Particle Systems, McGraw-Hill Book Co., New York (1971).

Tese apresentada ao Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, fazendo parte da Banca Examinadora os seguintes professores:


Carlton Anthony Taft
Presidente


Ivan Costa da Cunha Lima


Henrique G.P. Lins de Barros

Rio de Janeiro, 03 de maio de 1985