

NILSON ANTUNES DE OLIVEIRA

PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DE INTERMETÁLICOS DE FASE DE LAVES  
A TEMPERATURA FINITA: MÉTODO DA INTEGRAL FUNCIONAL

TESE DE DOUTORADO

530.412  
048  
CENTRO BRASILEIRO DE PESQUISAS FÍSICAS

RIO DE JANEIRO

1992



"Esta tese é dedicada a  
minha esposa Regina e  
a minha filha Larissa"

## AGRADECIMENTOS

Eu gostaria de agradecer a todas as pessoas que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho. Porém eu não poderia deixar de registrar o meu sincero agradecimento ao Prof Affonso Gomes pela escolha do tema desta tese e pela sua competente e incansável dedicação na orientação da mesma ao longo destes últimos anos.

## RESUMO

O método da integral funcional na aproximação estática é utilizado para estudar as propriedades magnéticas a temperatura finita, dos intermetálicos de fase de Laves  $AB_2$ . Estes intermetálicos são descritos por um Hamiltoniano do tipo Hubbard na sua forma mais simples sem considerar a degenerescência dos estados "d". As duas sub-redes deste composto são tratadas dentro da aproximação de bandas homotéticas, simplificando muito os cálculos numéricos e permitindo a obtenção de soluções analíticas para o problema a um corpo.

Neste trabalho são tratados três tipos de problemas a saber: o caso de um intermetálico puro do tipo  $ZrFe_2$  contendo somente elétrons itinerantes; o caso dos pseudobinários do tipo  $(Zr_{1-x}Hf_x)Fe_2$  contendo desordem química na sub-rede A e apresentando novamente apenas elétrons itinerantes e por último o caso de intermetálicos de terras raras contendo tanto elétrons "d" itinerantes quanto estados 4f localizados. Neste último caso é necessário acoplar o método da integral funcional a um procedimento para tratar os estados localizados da terra rara.

## ABSTRACT

The functional integral method in the static approximation is used to study at finite temperatures the magnetic properties of the Laves phase intermetallic compounds  $AB_2$ . These compounds are described by a Hubbard like Hamiltonian in its simplest form, namely in the approximation of five identical subbands. The two sub-lattices of these compounds are treated within the homothetic band model, simplifying the numerical calculations and making possible to get analytical solutions for the one electron problem.

In this work three types of problems are treated. The case of pure intermetallic compounds like  $ZrFe_2$  with only itinerant electrons; the case of pseudobinaries like  $(Zr_{1-x}Hf_x)Fe_2$  with disorder in the A sub-lattice, again with itinerant electrons only and finally the case of the rare-earth Laves phase intermetallics with both itinerant and localized 4f states. In this case, it is necessary to couple to the functional integral an especific method to deal with the rare-earth localized states

# SUMÁRIO

PAG.

## CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO

1.1	Generalidades Sobre Sistemas Magnéticos.....	1
1.2	Flutuações de Spin e a Integral Funcional.....	4
1.3	As Fases de Laves.....	7
1.4	Proposta de Trabalho.....	8

## CAPÍTULO 2. PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DO PSEUDOBINÁRIO DE LAVES (AA')B<sub>2</sub> A BAIXAS TEMPERATURAS: UM MODELO A DUAS SUB-REDES

2.1	Introdução .....	11
2.2	O Hamiltoniano.....	13
2.3	Aproximação Hartree-Fock.....	14
2.4	Aproximação do Potencial Coerente .....	15
2.5	A Autoconsistência .....	22
2.6	Resultados Numéricos .....	25

## CAPÍTULO 3. MÉTODO DA INTEGRAL FUNCIONAL APLICADO A INTERMETÁLICOS DE FASE DE LAVES AB<sub>2</sub>

3.1	Introdução .....	37
3.2	O Hamiltoniano.....	38
3.3	A Função de Partição .....	39
3.4	Analogia de Ligas e a Aproximação do Potencial Coerente .....	44
3.5	Cálculo dos Propagadores.....	46
3.6	A Equação CPA.....	51
3.7	A Autoconsistência.....	55
3.8	Momentos Magnéticos e Susceptibilidade.....	59

3.9 Resultados Numéricos .....	61
CAPÍTULO 4. MÉTODO DA INTEGRAL FUNCIONAL APLICADO A PSEUDOBINÁRIOS DE FASE DE LAVES (AA')B <sub>2</sub>	
4.1 Introdução .....	68
4.2 Formulação do Problema .....	69
4.3 Resultados Numéricos .....	74
CAPÍTULO 5. MÉTODO DA INTEGRAL FUNCIONAL APLICADO A INTERMETÁLICOS DE FASE DE LAVES COM TERRAS RARAS	
5.1 Introdução .....	78
5.2 O Hamiltoniano.....	79
5.3 A Função de Partição .....	81
5.4 O Subsistema de Elétrons Itinerantes.....	84
5.5 O Subsistema de Estados Localizados.....	88
5.6 A Autoconsistência.....	89
5.7 Cálculo da Susceptibilidade $\chi_{110}^d$ .....	91
5.8 Resultados Numéricos .....	96
CAPÍTULO 6. CONCLUSÕES E PROJETOS FUTUROS.....	101
APÊNDICE A. PROPAGADORES NO MODELO A DUAS SUB-REDES.....	104
APÊNDICE B. CÁLCULO DA ENERGIA LIVRE .....	110
REFERÊNCIAS .....	114

## Figs.

1.1	Representação esquemática dos campos de troca.....	5
1.2	Estrutura cristalina de intermetálicos de fase de Laves.....	7
2.1	Fluxograma para a solução autoconsistente a $T=0K$ .....	24
2.2	Densidade de estados modelo para a sub-rede do Fe.....	25
2.3	Densidades de estados na fase paramagnética com sub-redes desacopladas.....	28
2.4	Momento transferido para a sub-rede A em função do parâmetro de acoplamento.....	31
2.5	Dependência com a concentração da magnetização do pseudobinário $(Zr_{1-x}Hf_x)Fe_2$ .....	33
2.6	Densidades de estados na fase ferrimagnética com sub-redes acopladas .....	33
2.7	Dependência com a temperatura da magnetização do intermetálico $ZrFe_2$ calculada na aproximação Hartree-Fock..	35
3.1	Fluxograma para a solução autoconsistente no método da integral funcional.....	58
3.2	Energia livre efetiva.....	64
3.3	Distribuição de probabilidade.....	64
3.4	Dependência com a temperatura da magnetização do intermetálico $ZrFe_2$ calculada via Integral funcional.....	66
3.5	Densidade de estados a $T=0K$ e $T=T_c$ (sub-redes acopladas)....	67
4.1	Dependência com a temperatura e concentração da magnetização do pseudobinário $(Zr_{1-x}Hf_x)Fe_2$ .....	75
4.2	Dependência da razão $T_c(x)/T_c(0)$ com a concentração.....	76



5.1 Fluxograma da solução autoconsistente para intermetálicos com terras raras.....	90
5.2 Dependência com a temperatura da magnetização do subsistema de elétrons itinerantes.....	97
5.3 Dependência com a temperatura da magnetização do subsistema de estados localizados.....	98
5.4 Dependência com a temperatura da magnetização do intermetálico $GdFe_2$ .....	99

## LISTA DE TABELAS

### Tabs.

2.1 Momento magnético transferido a $\gamma^\uparrow=Cte$ .....	30
2.2 Momento magnético transferido a $\gamma^\downarrow=Cte$ .....	30
2.3 Dependência com concentração da magnetização do pseudobinário $(Zr_{1-x}Hf_x)Fe_2$ a $T=0K$ .....	32

## CAPÍTULO 1

### INTRODUÇÃO

#### 1.1 - GENERALIDADES SOBRE SISTEMAS MAGNÉTICOS

Na moderna teoria quântica existem duas correntes na descrição das propriedades magnéticas dos materiais [1]. Na primeira delas as propriedades magnéticas de natureza localizada são atribuídas aos estados eletrônicos com amplitude finita apenas sobre os átomos com momento magnético local. A interação de troca com os átomos vizinhos tende a alinhar estes momentos paralelamente dando origem ao ferromagnetismo. A magnetização destes sistemas é proporcional a média estatística  $\langle S \rangle$  do spin, calculada pela teoria simples de campo molecular ou por uma simulação Monte Carlo [2,3]. Este modelo localizado foi aplicado

com sucesso para descrever as propriedades magnéticas de compostos com elementos de terras raras estáveis onde os estados eletrônicos "4f" estão localizados nos sítios atômicos.

Baseado na formulação de Friedel [4] de estados ligados virtuais para ligas magnéticas diluídas, este conceito de momento magnético local foi aplicado a metais [5] considerando os estados eletrônicos "d" como estados localizados hibridizados com uma banda "sp" larga. Com o uso deste modelo e com a introdução da interação entre os estados virtuais [6] foi possível descrever alguns ferromagnéticos metálicos [7] em termos de momentos locais associados a estados ligados virtuais. Entretanto as propriedades de materiais fracamente ferromagnéticos mostraram-se incompatíveis com a descrição através deste modelo localizado, sendo melhor descritas pela teoria de elétrons itinerantes discutida a seguir.

A outra corrente na descrição do magnetismo é baseada na teoria de bandas dos sólidos na qual o tunelamento (hopping) dos elétrons entre os sítios da rede é um dos principais ingredientes. Estes sistemas de elétrons itinerantes são descritos pelo Hamiltoniano de Hubbard [8] contendo um termo de energia dos níveis "d", dos átomos isolados, corrigido pelo campo cristalino e um termo descrevendo o tunelamento dos elétrons entre os sítios da rede. Finalmente é incluído um termo Coulombiano descrevendo a interação entre pares de elétrons.

A principal dificuldade no tratamento deste Hamiltoniano é o caso onde simultaneamente existem o tunelamento dos elétrons entre sítios e a interação Coulombiana (o limite atômico do Hamiltoniano de Hubbard tem solução exata). Para contornar esta dificuldade em uma primeira abordagem é utilizada a aproximação

Hartree-Fock que descreve a interação Coulombiana através da ocupação média dos sítios por elétrons de spin oposto ao elétron cujo movimento se considera.

A interação Coulombiana entre os elétrons é a responsável pela origem do magnetismo nestes sistemas. Para que tais sistemas sejam magnéticos eles devem satisfazer o critério de Stoner envolvendo como grandezas essenciais a densidade de estados no nível de Fermi  $\rho(\epsilon_f)$  e a intensidade do parâmetro de interação Coulombiana  $U$ . O sistema será magnético se para valores adequados dos parâmetros a condição  $U \cdot \rho(\epsilon_f) > 1$  for satisfeita. Os metais de transição e suas ligas, as terras raras anômalas e os metais de actinídeos são exemplos de materiais que apresentam este tipo de magnetismo.

Os cálculos autoconsistentes de estrutura eletrônica baseados na aproximação Hartree-Fock ou na aproximação do funcional densidade de spin [9,10] fornecem uma descrição adequada para as propriedades magnéticas do estado fundamental. No entanto ao estender estes cálculos para temperaturas finitas os resultados não são satisfatórios. Por exemplo a temperatura crítica ( $T_c$ ) do Ferro estimada usando a teoria de excitações a um elétron é da ordem de 20.000K enquanto que  $T_c$  experimental é da ordem de 1.000K. Sendo que as únicas excitações existentes na aproximação a um elétron considerada, são as que transferem elétrons de uma sub-banda de spin para a de spin oposto pode-se concluir que outros estados excitados energeticamente mais estáveis [11,12] reduzem a magnetização e portanto devem substituir os processos que fazem tender a zero os momentos magnéticos nas vizinhanças da temperatura crítica.

## 1.2 FLUTUAÇÕES DE SPIN E A INTEGRAL FUNCIONAL

As excitações térmicas no sistema de elétrons itinerantes são descritas mais adequadamente introduzindo-se o conceito de campos de troca "CT" [11,12]. A interação de troca entre os elétrons produz "CT" proporcionais aos momentos magnéticos atômicos que atuam autoconsistentemente sobre os elétrons modificando o seu momento local. No estado fundamental todos os momentos atômicos são paralelos e portanto os "CT" existentes em todos os átomos são iguais (fig 1.1a). Contudo em um estado excitado os momentos atômicos são desordenados e/ou variam sua intensidade e os "CT" variam de átomo para átomo (fig 1.1b, 1.1c). Isto mostra que os estados excitados de menor energia de um sistema de elétrons itinerantes são estados cujos "CT" variam de um sítio para outro e não podem ser descritos por uma teoria de bandas usando uma aproximação de campo médio.

Nos sistemas de elétrons itinerantes, estes se movimentam na rede sujeitos a estes "CT" variáveis. No limite de ferromagnetos fortes os elétrons ao passarem de um sítio a outro mudam somente a direção do seu momento local. No caso de ferromagnetos fracos, devido a relativamente fraca intensidade dos "CT" os elétrons podem ter tanto a direção quanto o módulo dos momentos locais alterado. Portanto a variação da magnetização com a temperatura não ocorre simplesmente pela redução do momento magnético dos átomos, mas devido a presença de estados excitados nos quais os momentos atômicos não estão mais orientados paralelamente entre si, possuindo uma orientação aleatória e/ou uma variação do valor do momento como no caso do  $ZrZn_2$  e outros ferromagnéticos fracos.

Isto implica que a temperaturas acima de  $T_c$  existem em cada sítio momentos locais orientados aleatoriamente produzindo em média uma magnetização nula. A existência de tais momentos foi confirmada através de estudos com difração de neutrons a temperaturas elevadas [13,14].

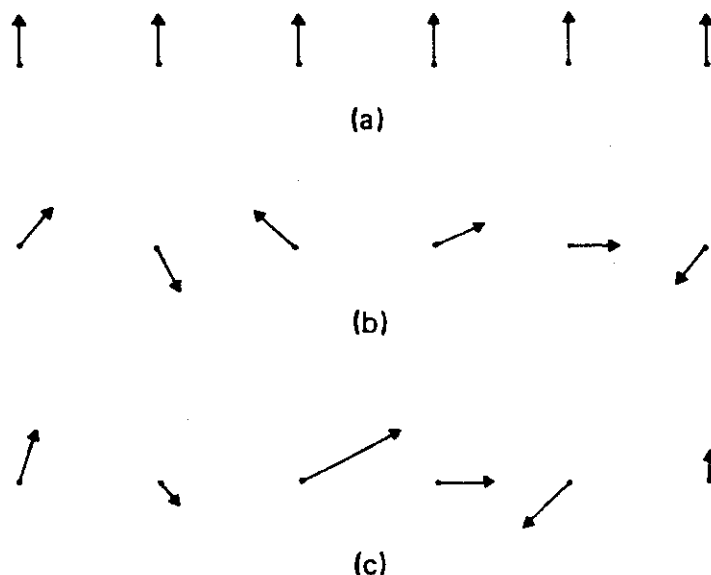


figura 1.1 Configurações dos campos de troca. a) estado fundamental b) e c) estados excitados

Estas flutuações de spin ignoradas completamente na aproximação de elétrons independentes são introduzidas naturalmente através do método da integral funcional [15-23]. Neste método o sistema de elétrons itinerantes interagindo entre si é transformado em um sistema efetivo a um elétron movendo-se sob a influência de campos magnéticos e elétricos flutuantes. O cálculo da função de partição do sistema se reduz à obtenção da média Gaussiana nestes campos flutuantes, da função de partição do sistema efetivo a um elétron [15-23]. Claramente a dificuldade do problema a muitos corpos se transfere para o cálculo desta função

de partição envolvendo a média sobre um sistema desordenado. Para tratar este sistema efetivo a um elétron apresentando uma desordem intrínseca associada aos campos flutuantes, usualmente faz-se uma analogia de ligas e usa-se uma aproximação no mesmo espírito da aproximação do potencial coerente(CPA) [24-26].

O método da integral funcional na sua forma mais simples considerando as sub-bandas "d" idênticas, além da hipótese de se desprezar efeitos dinâmicos associados aos campos flutuantes (aproximação estática), foi utilizado largamente com muito sucesso para descrever as propriedades magnéticas de sistemas elementares de elétrons itinerantes a temperatura finita [27-35], tendo sido pouco contemplado o caso de compostos metálicos. Desenvolvimentos posteriores foram feitos para incluir a degenerescência dos estados "d" em metais de transição puros [36-38] e incluir os efeitos de vizinhança nas ligas magnéticas [39-45].

Concluindo pode-se afirmar que na descrição do magnetismo de sistemas de elétrons itinerantes, a teoria de bandas baseada na aproximação de campo médio ou do funcional densidade é uma boa aproximação para o estado fundamental sendo um bom ponto de partida para a teoria do magnetismo dos metais de transição. Contudo esta teoria não fornece uma descrição adequada para as propriedades magnéticas a temperaturas finitas. A altas temperaturas as flutuações de spin são fundamentais na descrição destas propriedades sendo consideradas através do método da integral funcional.

Vista 7

### 1.3 AS FASES DE LAVES

Os intermetálicos de fase de Laves [46] são compostos formados por duas sub-redes onde geralmente o elemento de maior raio atômico ocupa a sub-rede A e o de menor raio ocupa a sub-rede B sendo representados pela fórmula química  $AB_2$ . Estes intermetálicos apresentam dois tipos de estrutura cristalina: a fase cúbica C15 (fig 1.2a) e a fase hexagonal C14 (fig 1.2b). Os pseudobinários são formados a partir da diluição de impurezas que seletivamente substituem átomos em uma ou outra sub-rede tendo no caso mais geral a fórmula química  $(A_{1-x}A'_x)(B_{1-y}B'_y)_2$   $0 \leq x, y \leq 1$ . A fase cristalina de um pseudobinário pode variar com a concentração de impurezas e em alguns casos elas coexistem em certos intervalos de concentração [47].

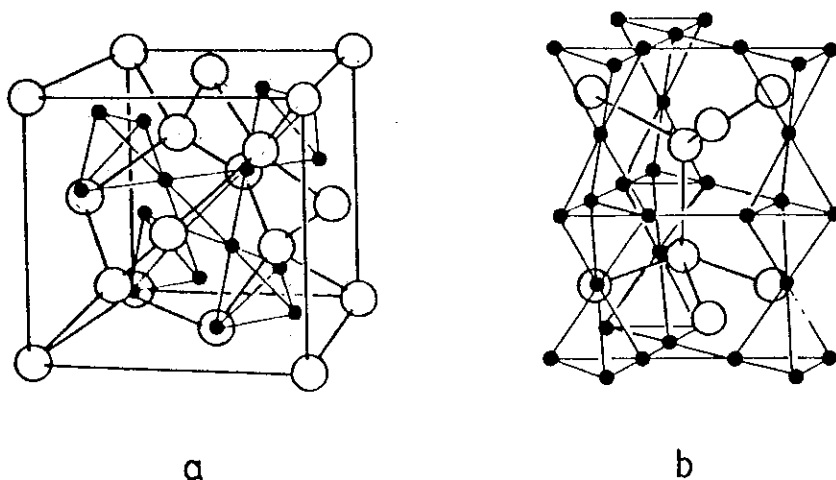


figura 1.2 Estrutura cristalina de compostos de fase de Laves  $AB_2$   
a) C15 (cúbica) b) C14 (Hexagonal). Círculos abertos representam os átomos A e os círculos fechados os átomos B



A magnetização destes intermetálicos pode ser de natureza localizada, itinerante ou mista. Por exemplo, o intermetálico  $\text{YFe}_2$  tem magnetização de natureza itinerante associada aos elétrons "3d" do Fe, o intermetálico  $\text{GdNi}_2$  apresenta uma magnetização não nula associada aos estados localizados "4f" do Gd, acoplados via o gás de elétrons e finalmente a magnetização do intermetálico  $\text{GdFe}_2$  tem natureza mista associada tanto aos elétrons itinerantes "3d" na sub-rede do Fe quanto aos estados localizados "4f" do Gd.

#### 1.4 PROPOSTA DE TRABALHO

A estrutura eletrônica e as propriedades magnéticas dos intermetálicos de fase de Laves têm sido amplamente estudadas nos últimos anos [48-54]. A maioria dos cálculos numéricos existentes para estes intermetálicos são para  $T=0\text{K}$  não existindo no nosso conhecimento nenhuma descrição adequada para temperaturas finitas. Nesta tese estudamos as propriedades magnéticas destes intermetálicos utilizando o método da integral funcional na aproximação estática e supondo sub-bandas idênticas para os estados "d".

Para descrever as propriedades magnéticas dos pseudobinários de fase de Laves a  $T=0\text{K}$ , é desenvolvido no capítulo 2 um modelo simples a duas sub-redes acopladas utilizando a aproximação Hartree-Fock para tratar a interação Coulombiana entre os elétrons, a aproximação do potencial coerente para tratar a desordem na sub-rede A e a aproximação de bandas homotéticas [55] para tratar as duas sub-redes. Este modelo é utilizado porque os

cálculos de primeiros princípios combinados com o método da integral funcional consomem grande tempo de computação tornando-se proibitivos para os computadores de que dispomos no CBPF neste momento.

Nos capítulos seguintes é feita uma série de cálculos a temperatura finita utilizando o método da integral funcional. Primeiramente no capítulo 3 é aplicado o método para o intermetálico puro  $AB_2$  apresentando somente magnetismo itinerante. Neste caso usando as aproximações adequadas a função de partição do sistema é transformada em um produto de duas funções de partição efetivas interrelacionadas associadas a cada sub-rede.

No capítulo 4 este formalismo é estendido para tratar o caso de um pseudobinário do tipo  $(AA')B_2$ . Este sistema apresenta na sua descrição, além da desordem química na sub-rede A uma desordem intrínseca devido ao método da integral funcional. Os cálculos realizados são mais complicados do que os anteriores e as equações autoconsistentes têm uma dependência explícita da concentração de impurezas introduzida na sub-rede A sendo que nos limites extremos (intermetálicos puros) elas se reduzem ao caso anterior.

No Capítulo 5 o método da integral funcional é estendido para estudar intermetálicos de Laves com terras raras do tipo  $RB_2$ . Estes sistemas apresentam magnetismo misto (itinerante e localizado) sendo necessário para sua descrição a combinação do método da integral funcional, descrevendo os elétrons itinerantes, com um método para calcular os momentos médios locais associados aos estados "4f" da terra rara (simulação Monte Carlo ou campo molecular). Usando algumas aproximações a função de partição se escreve como um produto de duas funções efetivas associadas aos

subsistemas interrelacionados dos elétrons itinerantes e estados localizados.

Finalmente no capítulo 6 são apresentadas as conclusões deste trabalho e algumas perspectivas futuras tais como: a consideração de intermetálicos com metais actinídeos, correções à aproximação estática etc.

## CAPÍTULO 2

### PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DO PSEUDOBINÁRIO DE LAVES $(AA')B_2$ A BAIXAS TEMPERATURAS: UM MODELO A DUAS SUB-REDES.

#### 2.1 - INTRODUÇÃO

Nos cálculos primeiros princípios das propriedades magnéticas e da estrutura eletrônica de sistemas de elétrons itinerantes [9,10,56], as densidades de estados dependentes da direção de spin são obtidas autoconsistentemente a partir do conhecimento das funções de estrutura contendo as características cristalinas da rede. Este tipo de cálculo é muito dispendioso e no caso particular de um intermetálico de fase de laves  $AB_2$  na fase cristalina C15 com 6 átomos por célula unitária, os cálculos são ainda maiores consumindo grande tempo de processamento nos

computadores que dispomos atualmente. O caso de um pseudobinário é mais complicado devido a desordem química introduzida em uma ou ambas sub-redes. Por estas razões, na descrição das propriedades magnéticas destes sistemas é frequente a utilização de modelos aproximados que simplificam os cálculos numéricos.

Um modelo simples foi utilizado por Amaral et al [57] para descrever as propriedades magnéticas do pseudobinário  $(Zr_{1-x}Hf_x)Fe_2$ . Neste modelo a sub-rede do Ferro era um reservatório de elétrons e a existência das duas sub-redes foi considerada apenas como uma forma de estimar a transferência de carga e fixar os níveis de energia do sistema na fase paramagnética, não sendo mais utilizada no restante do cálculo. A ausência em [57] do acoplamento entre as sub-redes impedia a possibilidade da desordem existente na sub-rede A modificar a densidade de estados local na sub-rede B.

Neste capítulo pretendemos descrever as propriedades magnéticas do pseudobinário  $(Zr_{1-x}Hf_x)Fe_2$  a  $T=0K$  através de um modelo simples a duas sub-redes acopladas no qual a interação Coulombiana entre os elétrons é tratada na aproximação de campo médio e a desordem química na sub-rede A na aproximação do potencial coerente (CPA). Este modelo é uma descrição intermediária entre os cálculos de primeiros princípios e o modelo simplificado descrito na referência [57] e será utilizado como ponto de partida para o cálculo das propriedades magnéticas a temperaturas finitas feito através do método da integral funcional que será apresentado nos próximos capítulos.

## 2.2 O HAMILTONIANO

O composto pseudobinário de fase de Laves  $(Zr_{1-x}Hf_x)Fe_2$  é formado por duas sub-redes interpenetrantes contendo Fe na sub-rede B e impurezas seletivamente introduzidas na sub-rede A. Para descrever este sistema utilizamos um Hamiltoniano tipo Hubbard [8] com a aproximação extra de cinco sub-bandas "d" idênticas.

$$\begin{aligned}
 H = & \sum_{i\sigma} \epsilon_i^I a_{i\sigma}^+ a_{i\sigma} + \sum_{ii'\sigma} T_{ii'}^{AA} a_{i\sigma}^+ a_{i'\sigma} + \sum_i U_i^I n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} + \sum_{j\sigma} \epsilon_0^B a_{j\sigma}^+ a_{j\sigma} \\
 & + \sum_{jj'\sigma} T_{jj'}^{BB} a_{j\sigma}^+ a_{j'\sigma} + \sum_j U^B n_{j\uparrow} n_{j\downarrow} + \sum_{ij\sigma} T_{ij}^{AB} (a_{j\sigma}^+ a_{i\sigma} + a_{i\sigma}^+ a_{j\sigma})
 \end{aligned} \tag{2.1}$$

onde  $a_{i\sigma}^+$  ( $a_{j\sigma}$ ) é o operador de criação (destruição) de um elétron no sítio "i" ("j") com spin  $\sigma$  na sub-rede A (B).  $\epsilon_i^I$  é o nível de energia de um elétron "d" em um dado sítio "i" da sub-rede A, podendo assumir os valores  $\epsilon^{Zr}$  ou  $\epsilon^{Hf}$  dependendo do átomo que estiver ocupando o sítio "i".  $\epsilon_0^B$  é o nível de energia de um elétron no sítio da sub-rede B. Os termos  $T_{ii'}^{AA}$ , ( $T_{jj'}^{BB}$ ) representam os tunelamentos (hoppings) entre os sítios "ii'" ("jj'") dentro da mesma sub-rede A(B) e  $T_{ij}^{AB}$  são tunelamentos entre as sub-redes. Finalmente  $U^I$ ,  $I=Zr$  ou  $Hf$ , e  $U^B$  são as interações Coulombianas entre os elétrons.

### 2.3 - APROXIMAÇÃO HARTREE-FOCK

A dificuldade central apresentada na solução do Hamiltoniano de Hubbard no caso de bandas de largura finita, é a interação Coulombiana entre os elétrons. Sendo que neste capítulo estamos interessados em estudar as propriedades magnéticas a  $T=0K$ , esta interação é tratada dentro da aproximação Hartree-Fock (HF). Um tratamento mais adequado é feito no próximo capítulo através do método da integral funcional. Nesta aproximação (HF) os elétrons com um dado spin se movimentam através da rede sujeitos a ação de um campo médio gerado pelos elétrons de spin oposto. Desta forma a aproximação HF reduz o sistema inicial com interação elétron elétron a um sistema a um elétron, substituindo o termo da correlação Coulombiana  $(n_{\uparrow}n_{\downarrow})$  por  $n_{\uparrow}\langle n_{\downarrow} \rangle + n_{\downarrow}\langle n_{\uparrow} \rangle$  de modo que o Hamiltoniano (2.1) se reescreve como:

$$\begin{aligned}
 H = & \sum_{i\sigma} \left( \epsilon_{i\sigma}^I \right) a_{i\sigma}^+ a_{i\sigma} + \sum_{ii'\sigma} T_{ii'}^{AA} a_{i\sigma}^+ a_{i'\sigma} + \sum_{j\sigma} \left( \epsilon_{j\sigma}^B \right) a_{j\sigma}^+ a_{j\sigma} \\
 & + \sum_{jj'\sigma} T_{jj'}^{BB} a_{j\sigma}^+ a_{j'\sigma} + \sum_{ij\sigma} T_{ij}^{AB} (a_{j\sigma}^+ a_{i\sigma} + a_{i\sigma}^+ a_{j\sigma})
 \end{aligned}
 \tag{2.2}$$

Com esta aproximação o efeito da interação Coulombiana entre os elétrons é incorporado nos níveis de energia efetivos definidos por:

$$\epsilon_{i\sigma}^I = \epsilon_i^I + U^I \langle n_{i-\sigma}^I \rangle \quad I = Zr \text{ ou } Hf \tag{2.3}$$

$$\epsilon_{\sigma}^B = \epsilon_0^B + U^B \langle n_{j-\sigma} \rangle \tag{2.4}$$

## 2.4 - APROXIMAÇÃO DO POTENCIAL COERENTE (CPA)

A desordem química existente no pseudobinário  $(Zr_{1-x}Hf_x)Fe_2$  devido a introdução de Hf na sub-rede A é descrita no Hamiltoniano (2.2) pelos níveis de energia  $\epsilon_{i\sigma}^I$  e pelos tunelamentos intra-sub-rede  $T^{AA}$  e intersub-redes  $T^{AB}$ . Para tratar esta desordem adotamos a aproximação de que os tunelamentos intra-sub-rede A independem dos átomos que ocupam os sítios admitindo que a desordem está contida somente no termo diagonal ( $\epsilon_{i\sigma}^I$ ) e utilizamos a aproximação do potencial coerente a um sítio [24-26]. Para introduzir a noção de CPA vamos indicar o procedimento usando as figuras que se seguem. Estas figuras representam através de colchetes "[ ]" sistemas formados por duas sub-redes com uma delas só contendo Ferro. Representando a média sobre as configurações esquematicamente por

$$\left\langle \begin{bmatrix} Zr & Hf & Hf \\ Hf & Zr & Hf \\ Zr & Hf & Hf \end{bmatrix} \begin{bmatrix} Fe & Fe & Fe \\ Fe & Fe & Fe \\ Fe & Fe & Fe \end{bmatrix} \right\rangle$$

com contribuições

$$\begin{bmatrix} Zr & Hf & Hf \\ Hf & Zr & Hf \\ Zr & Hf & Hf \end{bmatrix} \begin{bmatrix} Fe & Fe & Fe \\ Fe & Fe & Fe \\ Fe & Fe & Fe \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} Hf & Hf & Hf \\ Zr & Hr & Hf \\ Hf & Zr & Hf \end{bmatrix} \begin{bmatrix} Fe & Fe & Fe \\ Fe & Fe & Fe \\ Fe & Fe & Fe \end{bmatrix} + \dots$$

A definição do meio efetivo se faz através de :

$$\left\langle \begin{bmatrix} Zr & Hf & Hf \\ Hf & Zr & Hf \\ Zr & Hf & Hf \end{bmatrix} \begin{bmatrix} Fe & Fe & Fe \\ Fe & Fe & Fe \\ Fe & Fe & Fe \end{bmatrix} \right\rangle = \begin{bmatrix} \otimes & \otimes & \otimes \\ \otimes & \otimes & \otimes \\ \otimes & \otimes & \otimes \end{bmatrix} \begin{bmatrix} Fe & Fe & Fe \\ Fe & Fe & Fe \\ Fe & Fe & Fe \end{bmatrix}$$



onde  $\circ$  representa o átomo efetivo com energia  $\Sigma_0^A(z)$ ,  $z=c+i\delta$   
 $\delta \rightarrow 0^+$ , restaurando a invariância por translação. Substitui-se  
 portanto os átomos de Zr e Hf por um meio efetivo a ser  
 determinado. Para isto substituímos um átomo qualquer deste meio  
 efetivo por um átomo de Zr com probabilidade  $1-x$  e por um átomo de  
 Hf com probabilidade  $x$  de modo que:

$$\left\langle \begin{bmatrix} \circ & \circ & \circ \\ \circ & \text{Zr} & \circ \\ \circ & \text{Hf} & \circ \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \text{Fe} & \text{Fe} & \text{Fe} \\ \text{Fe} & \text{Fe} & \text{Fe} \\ \text{Fe} & \text{Fe} & \text{Fe} \end{bmatrix} \right\rangle =$$

$$= (1-x) \begin{bmatrix} \circ & \circ & \circ \\ \circ & \text{O}^{\text{Zr}} & \circ \\ \circ & \circ & \circ \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \text{Fe} & \text{Fe} & \text{Fe} \\ \text{Fe} & \text{Fe} & \text{Fe} \\ \text{Fe} & \text{Fe} & \text{Fe} \end{bmatrix} + (x) \begin{bmatrix} \circ & \circ & \circ \\ \circ & \text{O}^{\text{Hf}} & \circ \\ \circ & \circ & \circ \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \text{Fe} & \text{Fe} & \text{Fe} \\ \text{Fe} & \text{Fe} & \text{Fe} \\ \text{Fe} & \text{Fe} & \text{Fe} \end{bmatrix} =$$

$$= \begin{bmatrix} \circ & \circ & \circ \\ \circ & \circ & \circ \\ \circ & \circ & \circ \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \text{Fe} & \text{Fe} & \text{Fe} \\ \text{Fe} & \text{Fe} & \text{Fe} \\ \text{Fe} & \text{Fe} & \text{Fe} \end{bmatrix}$$

Portanto com esta aproximação CPA a determinação do meio efetivo  
 para impurezas de concentração arbitrária se reduz ao problema de  
 uma única impureza [58] introduzida no meio efetivo considerado  
 como matriz. Note-se que nos capítulos subsequentes a determinação  
 do meio efetivo obedece ao mesmo esquema apresentado acima.

Desta forma o Hamiltoniano (2.2) é escrito em termos deste  
 meio efetivo como:

$$H = H_0 + V^A$$

(2.5)

onde:

$$H_0 = \sum_{i\sigma} \Sigma_{\sigma}^A a_{i\sigma}^+ a_{i\sigma} + \sum_{ii'\sigma} T_{ii'}^{AA} a_{i\sigma}^+ a_{i'\sigma} + \sum_{j\sigma} \epsilon_{\sigma}^B a_{j\sigma}^+ a_{j\sigma} \quad (2.6)$$

$$+ \sum_{jj'\sigma} T_{jj'}^{BB} a_{j\sigma}^+ a_{j'\sigma} + \sum_{ij\sigma} T_{ij}^{AB} (a_{j\sigma}^+ a_{i\sigma} + a_{i\sigma}^+ a_{j\sigma})$$

$$V^A = \sum_{\sigma} (\epsilon_{\sigma}^I - \Sigma_{\sigma}^A) a_{i_0\sigma}^+ a_{i_0\sigma} \quad (2.7)$$

Neste modelo a duas sub-redes os tunelamentos são definidos por:

$$T_{jj'}^{BB} = \sum_k \epsilon_k^B e^{ikR_{jj'}} \quad (2.8a)$$

$$T_{ii'}^{AA} = \sum_k \epsilon_k^A e^{ikR_{ii'}} \quad (2.8b)$$

$$T_{ij}^{AB} = \sum_k \Gamma_k e^{ikR_{ij}} \quad (2.8c)$$

onde  $\epsilon_k^A$  ( $\epsilon_k^B$ ) é a relação de dispersão para a sub-rede A(B),  $\Gamma_k$  é o termo de acoplamento entre as duas sub-redes e  $R_{ii}$ ,  $R_{jj}$ , e  $R_{ij}$  são as distâncias entre os sítios correspondentes.

A função de Green (resolvente) para o sistema correspondente ao Hamiltoniano (2.5) é definida por uma matriz (2x2) refletindo o caráter de duas sub-redes do material:

$$G = \begin{bmatrix} G^{AA} & G^{AB} \\ G^{BA} & G^{BB} \end{bmatrix} \quad (2.9)$$

Esta função deve satisfazer a equação matricial de Dyson:

$$G = g + g V G \quad (2.10)$$

(3, 2) [Aca. Bca. / 11/23 11/23]

onde o potencial é dado pela matriz:

$$V = \begin{bmatrix} v^A & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix} \tag{2.11}$$

e  $g = (z - H_0)^{-1}$  é a função de Green matricial para o Hamiltoniano não perturbado definido em termos do meio efetivo. Usando-se as expressões (2.8) esta função de Green pode ser escrita no espaço recíproco como:

$$g(k, z) = \begin{pmatrix} z - \Sigma_\sigma(z) - \epsilon_k^A & -\Gamma_k \\ -\Gamma_k & z - \epsilon_\sigma^B - \epsilon_k^B \end{pmatrix}^{-1} \tag{2.12}$$

O cálculo exato usando-se o resolvente (2.12) com três relações de dispersão torna-se complicado devido a necessidade de somas na zona de Brillouin. Este cálculo pode ser simplificado através da descrição do sistema em termos de uma única relação de dispersão  $\epsilon_k$  e relacionando as outras em função desta.

$$1) \epsilon_k^B = \epsilon_k \tag{2.13a}$$

$$2) \epsilon_k^A = \alpha \epsilon_k \tag{2.13b}$$

$$3) \Gamma_k = \gamma \epsilon_k \tag{2.13c}$$

onde  $\epsilon_k$  é a relação de dispersão para a sub-rede B. Esta aproximação adota a densidade de estados na sub-rede do Fe como ponto de partida e a densidade de estados para a sub-rede A é obtida a partir desta pela multiplicação por um fator de escala  $\alpha$ . Portanto nesta aproximação, conhecida como aproximação de bandas homotéticas, as densidades de estados em ambas as sub-redes têm a

mesma forma e o resolvente (2.12) se escreve como:

$$g(k, z) = \begin{pmatrix} z - \Sigma_{\sigma}^A(z) - \alpha \epsilon_k & -\gamma \epsilon_k \\ -\gamma \epsilon_k & z - \epsilon_{\sigma}^B - \epsilon_k \end{pmatrix}^{-1} \quad (2.14)$$

de onde se obtém após algumas passagens algébricas que (ver apêndice A)

$$F_{\sigma}^A(z) = g_{ii\sigma}^{AA}(z) = \frac{1}{(\alpha - \gamma^2)(E_{+}^{\sigma} - E_{-}^{\sigma})} \left[ (z - \epsilon_{\sigma}^B - E_{-}^{\sigma}) F(E_{-}^{\sigma}) - (z - \epsilon_{\sigma}^B - E_{+}^{\sigma}) F(E_{+}^{\sigma}) \right] \quad (2.15)$$

$$F_{\sigma}^B(z) = g_{jj\sigma}^{BB}(z) = \frac{1}{(\alpha - \gamma^2)(E_{+}^{\sigma} - E_{-}^{\sigma})} \left[ (z - \Sigma_{\sigma}^A - \alpha E_{-}^{\sigma}) F(E_{-}^{\sigma}) - (z - \Sigma_{\sigma}^A - \alpha E_{+}^{\sigma}) F(E_{+}^{\sigma}) \right] \quad (2.16)$$

$$g_{ij\sigma}^{AB}(z) = \frac{\gamma}{N(\alpha - \gamma^2)(E_{+}^{\sigma} - E_{-}^{\sigma})} \left[ E_{-}^{\sigma} (E_{-}^{\sigma} F(E_{-}^{\sigma}) - 1) - E_{+}^{\sigma} (E_{+}^{\sigma} F(E_{+}^{\sigma}) - 1) \right] \quad (2.17)$$

com

$$E_{\pm}^{\sigma} = \frac{1}{2(\alpha - \gamma^2)} \left\{ \left[ z - \Sigma_{\sigma}^A + \alpha(z - \epsilon_{\sigma}^B) \right] \pm \left\{ \left[ z - \Sigma_{\sigma}^A + \alpha(z - \epsilon_{\sigma}^B) \right]^2 - 4 \left[ (z - \Sigma_{\sigma}^A)(z - \epsilon_{\sigma}^B) \right] (\alpha - \gamma^2) \right\}^{1/2} \right\} \quad (2.18)$$

onde  $N$  é o número de primeiros vizinhos e  $F(E_{\pm}^{\sigma})$  é a transformada de Hilbert da densidade de estados  $\rho(\epsilon)$  associada à sub-rede B

dada por:

$$F(E_{\pm}^{\sigma}) = \int d\varepsilon \frac{\rho(\varepsilon)}{(E_{\pm}^{\sigma} - \varepsilon)} \quad (2.19)$$

O significado físico das aproximações anteriores pode ser compreendido lembrando que para os cálculos LMTO [9] são necessários parâmetros de potencial [10] associados aos átomos envolvidos e funções de estrutura associadas às sub-redes contendo as características geométricas do intermetálico. Portanto o modelo de bandas homotéticas substitui as funções de estrutura por uma única e incorpora nos parâmetros  $\alpha$  e  $\gamma$  o efeito dos tunelamentos intra-sub-rede A e intersub-redes permitindo obter expressões analíticas para as funções de Green e simplificando muito os cálculos numéricos.

O propagador que descreve o movimento dos elétrons na sub-rede A é obtido através da solução da equação de Dyson (2.10) no espaço real:

$$G_{ii',\sigma}^{AA}(z) = g_{ii',\sigma}^{AA}(z) + g_{ii_0,\sigma}^{AA}(z) V_{\sigma}^A G_{i_0i',\sigma}^{AA}(z). \quad (2.20)$$

Esta equação descreve a propagação de um elétron no sítio "i" para o sítio "i'" na sub-rede A, passando por um sítio intermediário "i<sub>0</sub>" onde é espalhado pelo potencial  $V^A$ . Para calcular o propagador  $G^{AA}$  é preciso escrevê-lo em função dos propagadores conhecidos para o meio efetivo sem perturbação ( $g^{AA}$ ). Para isto faz-se  $i=i_0$  na expressão (2.20) de forma que:

$$G_{i_0 i'_\sigma}^{\Lambda\Lambda}(z) = \frac{g_{i_0 i'_\sigma}^{\Lambda\Lambda}(z)}{1 - V_\sigma^\Lambda F_\sigma^\Lambda(z)} \quad (2.21)$$

substituindo (2.21) em (2.20) obtém-se o propagador  $G^{\Lambda\Lambda}$  em função dos propagadores  $g^{\Lambda\Lambda}$  como:

$$G_{ii',\sigma}^{\Lambda\Lambda}(z) = g_{ii',\sigma}^{\Lambda\Lambda}(z) + g_{ii_0,\sigma}^{\Lambda\Lambda}(z) \frac{V_\sigma^\Lambda}{1 - V_\sigma^\Lambda F_\sigma^\Lambda(z)} g_{i_0 i',\sigma}^{\Lambda\Lambda}(z) \quad (2.22)$$

onde  $F_\sigma^\Lambda(z) = g_{i_0 i_0}^{\Lambda\Lambda}(z)$  pode ser calculado numericamente pela equação (2.15). A equação CPA que determina autoconsistentemente a "auto-energia"  $\Sigma_\sigma^\Lambda(z)$  é obtida tomando a média do propagador descrito em (2.22) e impondo a condição  $\langle G_{ii',\sigma}^{\Lambda\Lambda} \rangle = \langle g_{ii',\sigma}^{\Lambda\Lambda} \rangle$ . Lembrando que o propagador  $g^{\Lambda\Lambda}$  não contém desordem, obtém-se a equação CPA dada por:

$$\left\langle \frac{V^\Lambda}{1 - V_\sigma^\Lambda F_\sigma^\Lambda(z)} \right\rangle = 0 \quad (2.23)$$

Reescrevendo esta equação explicitamente em função da concentração "x" de Hf, tem-se:

$$(1-x) \frac{\left( \varepsilon_\sigma^{Zr} - \Sigma_\sigma^\Lambda(z) \right)}{1 - \left( \varepsilon_\sigma^{Zr} - \Sigma_\sigma^\Lambda(z) \right) F_\sigma^\Lambda(z)} + x \frac{\left( \varepsilon_\sigma^{Hf} - \Sigma_\sigma^\Lambda(z) \right)}{1 - \left( \varepsilon_\sigma^{Hf} - \Sigma_\sigma^\Lambda(z) \right) F_\sigma^\Lambda(z)} = 0 \quad (2.24)$$

*Eq CPA*

Esta equação é formalmente semelhante àquela correspondente a uma

liga binária usual [59-61]. A diferença fundamental está nas funções de Green diagonais  $F_{\sigma}^A(z)$  e  $F_{\sigma}^B(z)$  que contém o acoplamento entre as duas sub-redes. Este resultado estende a descrição anterior [57] porque agora a desordem localizada na sub-rede A também deforma a densidade de estados da sub-rede B.

## 2.5 - A AUTOCONSISTÊNCIA

A equação CPA (eq 2.24) depende do número de ocupação ( $n_{\sigma}^I$ ) nos sítios de ambas as sub-redes que é calculado integrando a densidade de estados até o nível de Fermi:

$$n_{\sigma}^I = - \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\epsilon_F} d\epsilon f(\epsilon) \text{Im} G_{\sigma}^I(z) \quad I = \text{Zr ou Hf} \quad (2.25)$$

$$n_{\sigma}^B = - \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\epsilon_F} d\epsilon f(\epsilon) \text{Im} F_{\sigma}^B(z) \quad (2.26)$$

onde  $f(\epsilon)$  é a função de Fermi e  $z = \epsilon + i\delta$ ,  $\delta \rightarrow 0^+$ . A função de Green local  $G_{\sigma}^I(z)$  na sub-rede A para um átomo I (I=Zr ou Hf) tomado como uma impureza inserida no meio efetivo é calculada fazendo  $i' = i_0$  em (2.21)

$$G_{\sigma}^I(z) = \frac{F_{\sigma}^A(z)}{1 - (\epsilon_{\sigma}^I - \Sigma_{\sigma}^A) F_{\sigma}^A(z)} \quad (2.27)$$

Pelas equações acima pode ser visto que o número de elétrons depende da "auto-energia"  $\Sigma^A$ . Portanto as equações que determinam o número de elétrons e a equação CPA formam um conjunto de

equações que devem ser resolvidas autoconsistentemente, como é  
feito a seguir. Para um dado conjunto de parâmetros ( $\alpha$ ,  $\gamma$ ,  $U^{Zr}$ ,  
 $U^{Hf}$ ,  $U^{Fe}$ ) e valores iniciais para ( $n_{\sigma}^I$  e  $\Sigma_{\sigma}^A(z)$ ) calculam-se os  
níveis de energia dependente de spin  $\epsilon_{\sigma}^I$  e a média da matriz T para  
determinar novos valores para as "auto-energias"  $\Sigma_{\sigma}^A(z)$ . Com estes  
novos valores de  $\Sigma_{\sigma}^A(z)$  recalculam-se novos valores para o número  
de ocupação  $n_{\sigma}^I$  e para os níveis de energia  $\epsilon_{\sigma}^I$ . Este processo é  
repetido até que se obtenha dois valores consecutivos de  $n_{\sigma}^I$   
diferindo entre si dentro de uma precisão de 0.001. Na figura 2.1  
é mostrado um fluxograma deste processo autoconsistente. Após  
obtida a autoconsistência os momentos magnéticos são calculados  
por:

$$m_I = (n_{\sigma}^I - n_{-\sigma}^I) \quad i = Zr \text{ ou } Hf \quad (2.28)$$

$$m_B = (n_{\sigma}^B - n_{-\sigma}^B) \quad (2.29)$$

O momento magnético por fórmula unitária do pseudobinário é dado  
por :

$$m = (1-x) m_{Zr} + x m_{Hf} + 2 m_{Fe} \quad (2.30)$$



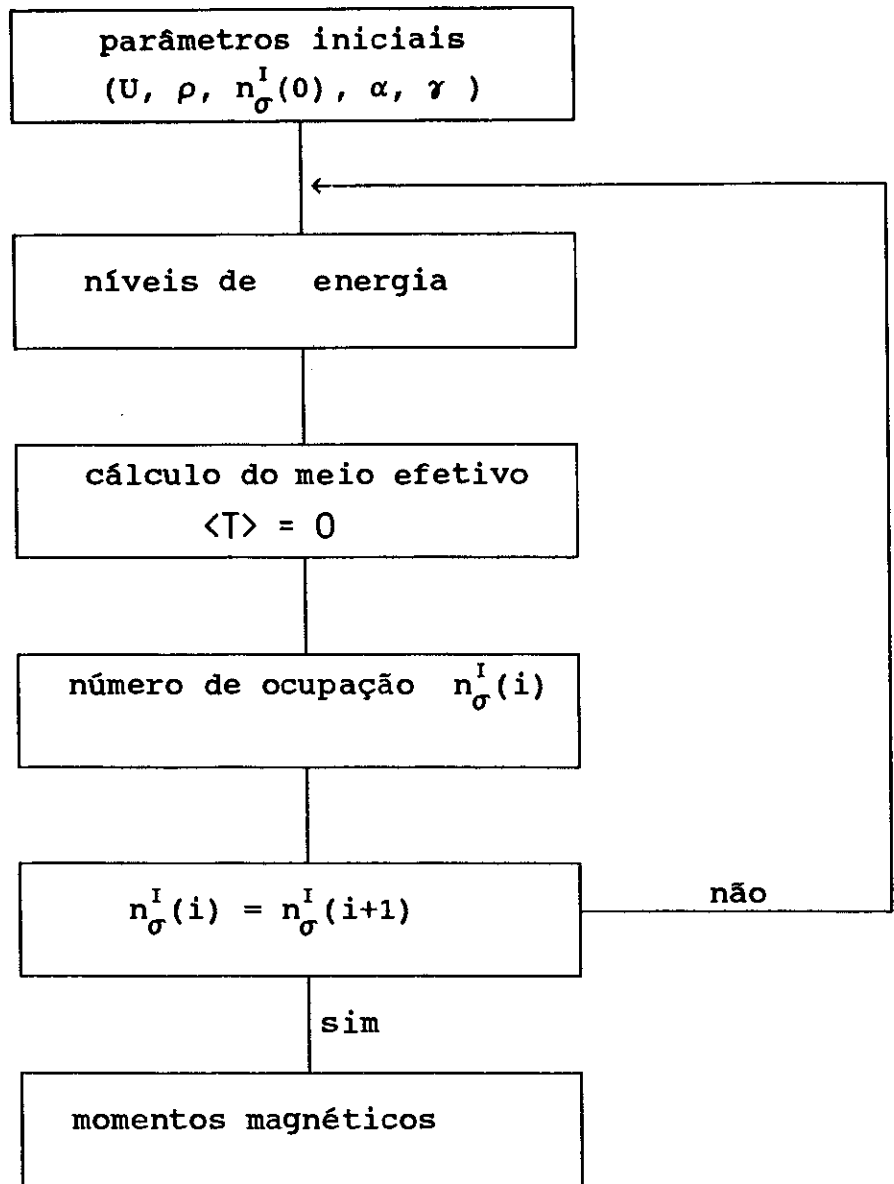


Figura 2.1 Fluxograma para solução autoconsistente

## 2.6 - RESULTADOS NUMÉRICOS

Nesta seção é utilizado o modelo formulado anteriormente para estudar as propriedades magnéticas do pseudobinário  $(Zr_{1-x}Hf_x)Fe_2$  a  $T=0K$ . A densidade de estados adotada para descrever a sub-rede do Fe é uma forma aproximada daquela obtida por Terao e Shimizu [62] mantendo-se somente as principais características e normalizada a unidade (figura 2.2). Nesta tese é tomada como unidade de energia aquela na qual a semi-largura da densidade de estados local associada à sub-rede do Fe é igual a 1. Daqui em diante, sempre que houver referência a esta unidade de energia ela será chamada de "unidade reduzida (U.R)". Dentro da aproximação de bandas homotéticas a densidade de estados na sub-rede A é obtida a partir da densidade na sub-rede do Fe pela multiplicação por um fator de escala  $\alpha$ . Neste trabalho é adotado  $\alpha=1.3$ .

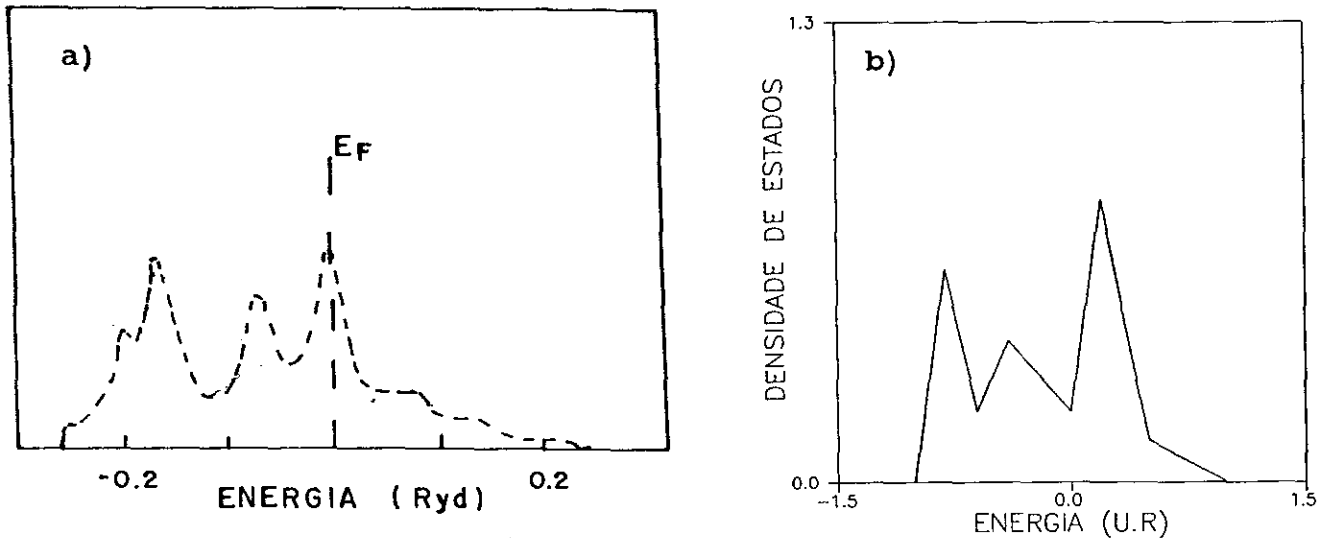


Figura 2.2 Densidade de estados para a sub-rede do Fe

a) Calculada por Terao e Shimizu

b) Modelo adotado neste trabalho

Uma vez que o pseudobinário  $(Zr_{1-x}Hf_x)Fe_2$  contém na sub-rede A elementos isoeletrônicos, o número total de elétrons "d" deste pseudobinário deve permanecer constante em função da concentração. Este fato implica que com o aumento da concentração de Hf deve ocorrer uma transferência de carga entre as sub-redes para que o número total de elétrons permaneça constante. Consequentemente o número de elétrons no sítio do Fe também varia com a concentração de Hf na sub-rede A. Desta forma o número total de elétrons "d" do pseudobinário é dado por:

$$n_T = n_A^d(x) + 2n_{Fe}^d(x) \quad (2.31)$$

onde o número de ocupação "d" na sub-rede A é dado em função da concentração por:

$$n_A^d(x) = (1-x) n_{Zr}^d(x) + x n_{Hf}^d(x) \quad (2.32)$$

Para fixar o número total de elétrons do pseudobinário  $(Zr_{1-x}Hf_x)Fe_2$  adotamos o limite de  $x=0$  porque:

- a) A densidade de estados  $\rho(\epsilon)$  para a sub-rede do Fe foi obtida dos cálculos do Terao e Shimizu [62] para o sistema  $ZrFe_2$  com a estrutura cristalina C15
- b) O número de ocupação no sítio do Fe também é extraído dos cálculos para o sistema  $ZrFe_2$  [62]
- c) O intermetálico  $HfFe_2$  apresenta coexistência das fases C14 e C15 complicando o procedimento do ajuste. Neste trabalho vamos supor por simplicidade que no limite  $x=1$  só existe a fase C15.

A ocupação inicial por sub-banda "d" dos sítios do intermetálico  $ZrFe_2$  é dada por  $n_{Fe}^{(0)}=1.44$  e  $n_{Zr}^{(0)}=0.54$  de acordo com a ref [62]. A ocupação do intermetálico  $HfFe_2$  foi estimada utilizando os centros e larguras de bandas dos sistemas metálicos puros dos átomos que formam este pseudobinário (Zr Hf Fe) [10] e considerando sua isoeletronicidade. Desta forma obtemos que  $n_{Hf}^{(1)}=0.48$   $n_{Fe}^{(1)}=1.47$ . Os parâmetros de interação Coulombiana adotados são:  $U^{Fe}=1.0$ ,  $U^{Zr}=0.8$ ,  $U^{Hf}=0.1$  (em nossas unidades reduzidas). Estes valores são consistentes com o aumento na extensão das funções de onda ao se passar de Fe para Hf.

Usando os números de ocupação e tomando  $\epsilon_0^{Fe}=0$ , os níveis de energia do Zr e Hf são fixados na fase paramagnética para sub-redes desacopladas ( $\gamma=0$ ) em  $\epsilon^{Zr}=1.365$  e  $\epsilon^{Hf}=1.672$  (em unidades reduzidas). As figuras 2.3a e 2.3b mostram respectivamente as densidades de estados locais obtidas no procedimento do ajuste dos níveis de energia  $\epsilon^{Zr}$  e  $\epsilon^{Hf}$  nos intermetálicos  $ZrFe_2$  e  $HfFe_2$ . É importante lembrar que a transferência de elétrons entre as sub-redes é incluída automaticamente no modelo sendo a estimativa inicial dos números de ocupação somente necessária para a fixação dos níveis de energia  $\epsilon^{Zr}$  e  $\epsilon^{Hf}$ .

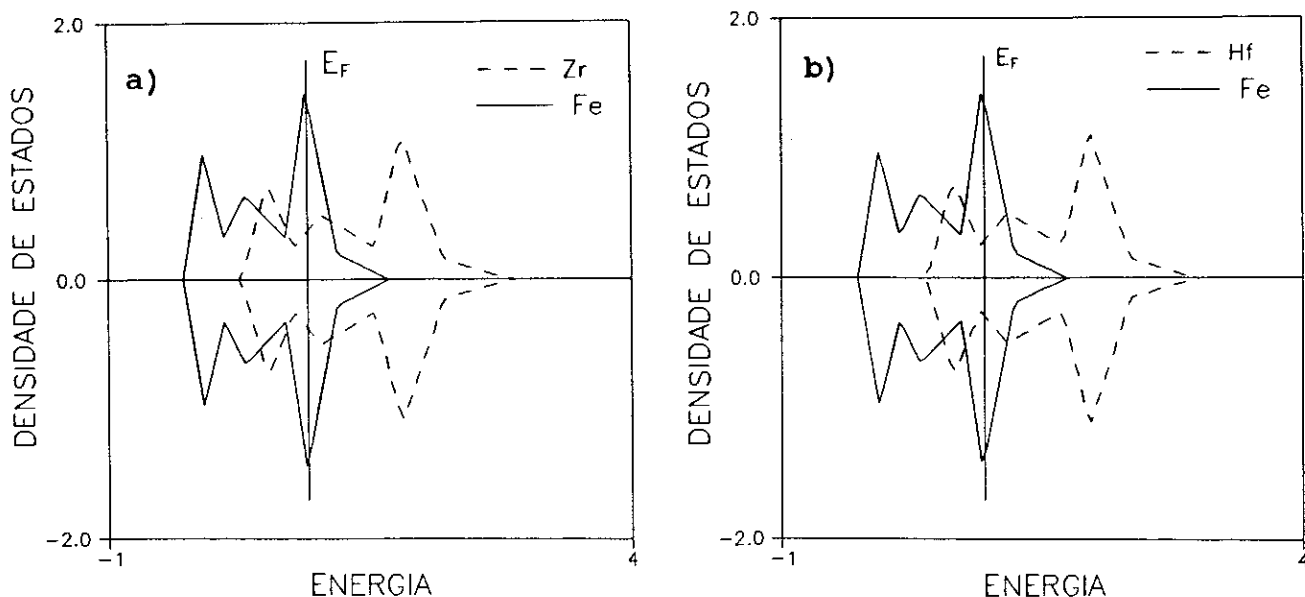


Figura 2.3 Densidades de estados na fase paramagnética para sub-redes desacopladas. a)  $ZrFe_2$  b)  $HfFe_2$

Antes de calcular os momentos magnéticos, vamos estabelecer uma conexão entre o acoplamento intersub-redes aproximado em (2.13c) por um termo proporcional a  $\epsilon_k$  e o ferrimagnetismo apresentado por este pseudobinário [63,64]. Foi mostrado por Yamada e Shimizu [65] que a hibridização entre os estados polarizados 3d do Fe e os estados de maior energia associados aos átomos 4d ou 5d tem um papel fundamental na explicação do ferrimagnetismo nestes compostos. Em [65] para um momento magnético "up", o "splitting" entre os estados 3d com spins opostos desloca a densidade de estados com spin "down" para uma energia maior que a densidade dos estados com spin "up". Isto implica que nos sítios da sub-rede A a mistura dos estados com spin "down" é maior do que a dos estados com spin "up" de forma que o número de estados com spin "down" é esperado ser maior do

que o número de estados com spin "up" produzindo um momento antiparalelo ao existente na sub-rede B. Visto que a hibridização na referência [65] pode ser interpretada com uma transferência de elétrons mais confinados a uma sub-rede para a outra, espera-se reproduzir os resultados obtidos nesta referência com uma boa parametrização dos valores de  $\gamma$ . Estas observações sugerem que os os valores de  $\gamma$  sejam dependentes de spin ( $\gamma^\sigma$ ) para que seja estabelecido o ferrimagnetismo do pseudobinário através do diferente acoplamento entre as sub-redes com spin "up" e "down".

Com o valor do parâmetro da interação Coulombiana  $U^A$  utilizado, o critério de Stoner não é satisfeito e nenhum momento magnético espontâneo existe na sub-rede A. Portanto qualquer momento que venha aparecer nesta sub-rede é transferido devido ao acoplamento com a sub-rede do Fe e depende criticamente do acoplamento entre as sub-redes. Por exemplo quando  $\gamma^\uparrow = \gamma^\downarrow$  o acoplamento entre as sub-redes não depende do spin e não há nenhuma transferência de momento para a sub-rede A. Quando  $\gamma^\uparrow \neq \gamma^\downarrow$  ocorre transferência do momento magnético conforme os casos a seguir. No caso em que  $\gamma^\uparrow < \gamma^\downarrow$  o momento transferido para a sub-rede A é paralelo ao da sub-rede B ( $m_A > 0$ ) e quanto maior for a diferença entre estes parâmetros de acoplamento maior será o módulo do momento transferido. No caso  $\gamma^\uparrow > \gamma^\downarrow$  o momento transferido para a sub-rede A é antiparalelo ao da sub-rede B ( $m_A < 0$ ) e o seu módulo também aumenta com a diferença entre os parâmetros  $\gamma^\uparrow$  e  $\gamma^\downarrow$ . Este fato é ilustrado através da figura 2.4 onde para os pontos situados na região I ( $\gamma^\uparrow > \gamma^\downarrow$ ) o momento transferido é negativo; para os pontos situados na região II ( $\gamma^\uparrow < \gamma^\downarrow$ ) o momento transferido

é positivo enquanto que para os pontos situados sobre a linha que divide estas duas regiões ( $\gamma^\uparrow = \gamma^\downarrow$ ) não há momento transferido. Nas tabelas 2.1 e 2.2 estão calculados os valores do momento transferido para o sítio do Zr no caso do intermetálico puro  $ZrFe_2$  para um determinado conjunto de parâmetros situados na regiões I e II respectivamente.

$\gamma^\uparrow$	$\gamma^\downarrow$	$m_{Zr}$
0.1	0.1	0.000
0.1	0.2	0.005
0.1	0.3	0.013
0.1	0.4	0.022
0.1	0.5	0.036
0.1	0.6	0.060
0.1	0.7	0.116
0.1	0.8	0.218

Tabela 2.1 Momento magnético transferido para a subrede A com  $\gamma^\uparrow = Cte$

$\gamma^\downarrow$	$\gamma^\uparrow$	$m_{Zr}$
0.1	0.1	0.000
0.1	0.2	-0.001
0.1	0.3	-0.007
0.1	0.4	-0.013
0.1	0.5	-0.020
0.1	0.6	-0.031
0.1	0.7	-0.049
0.1	0.8	-0.092

Tabela 2.2 Momento magnético transferido para a subrede A com  $\gamma^\downarrow = Cte$

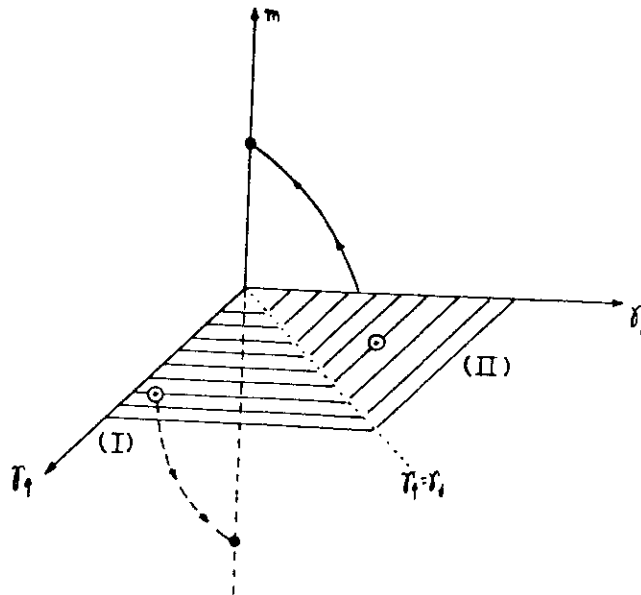


figura 2.4 Momento magnético transferido para sub-rede A em função dos parâmetros de acoplamento.

Esta dependência do momento transferido com o parâmetro de acoplamento pode ser compreendida de forma simplificada como segue. Para uma dada dependência em  $k$  de  $\epsilon_k$ , quanto maior for o valor do parâmetro  $\gamma^\sigma$  maior será a probabilidade de um elétron com spin  $\sigma$  sair da sub-rede original A para a sub-rede B. O tunelamento inverso (da sub-rede B para a sub-rede A) é de uma certa forma combinado com o efeito de uma forte interação Coulombiana  $3d$  na sub-rede B o qual tende a conservar a diferença nos números de ocupação nesta sub-rede que poderia ser alterado pelo tunelamento intersub-rede. Portanto no caso  $\gamma^\uparrow > \gamma^\downarrow$  existe um tunelamento efetivo intersub-rede que é maior da sub-rede A para a sub-rede B e preferencia os elétrons com spin "up". Desta forma no fim do processo existe na sub-rede A uma ocupação menor de elétrons com spin "up" do que com spin "down" produzindo um



momento magnético nesta sub-rede antiparalelo ao momento na sub-rede B caracterizando o comportamento ferrimagnético do pseudobinário.

Os parâmetros de acoplamento que melhor reproduzem a magnetização do intermetálico  $ZrFe_2$  são  $\gamma^\uparrow=0.8$  e  $\gamma^\downarrow=0.1$ . Utilizando estes valores foi calculada a dependência com a concentração da magnetização do pseudobinário  $(Zr_{1-x}Hf_x)Fe_2$ . Os resultados estão mostrados na tabela 2.3.

x	$m_{Zr}$	$m_{Hf}$	$m_A$	$m_{Fe}$	$m_{AB_2}$
0.0	-0.093	-0.069	-0.093	0.383	0.673
0.1	-0.095	-0.069	-0.092	0.379	0.665
0.2	-0.098	-0.071	-0.092	0.374	0.656
0.3	-0.101	-0.073	-0.093	0.370	0.648
0.4	-0.103	-0.074	-0.092	0.367	0.642
0.5	-0.106	-0.076	-0.091	0.363	0.635
0.6	-0.108	-0.077	-0.089	0.359	0.629
0.7	-0.111	-0.079	-0.088	0.355	0.622
0.8	-0.113	-0.080	-0.087	0.350	0.613
0.9	-0.117	-0.083	-0.086	0.346	0.606
1.0	-0.120	-0.084	-0.084	0.343	0.602

Tabela 2.3 Magnetização (em  $\mu_B$ ) por sub-banda em função da concentração

A figura 2.5 mostra que a magnetização na sub-rede do Fe depende da concentração de Hf na sub-rede A. Esta variação pode ser interpretada da seguinte forma. Com o aumento da concentração de Hf ocorre uma redução na ocupação média dos sítios da sub-rede A. Através do acoplamento entre as sub-redes a ocupação nos sítios

do Fe aumenta e a densidade de estados no nível de Fermi diminui via a transferência de carga, reduzindo o momento magnético.

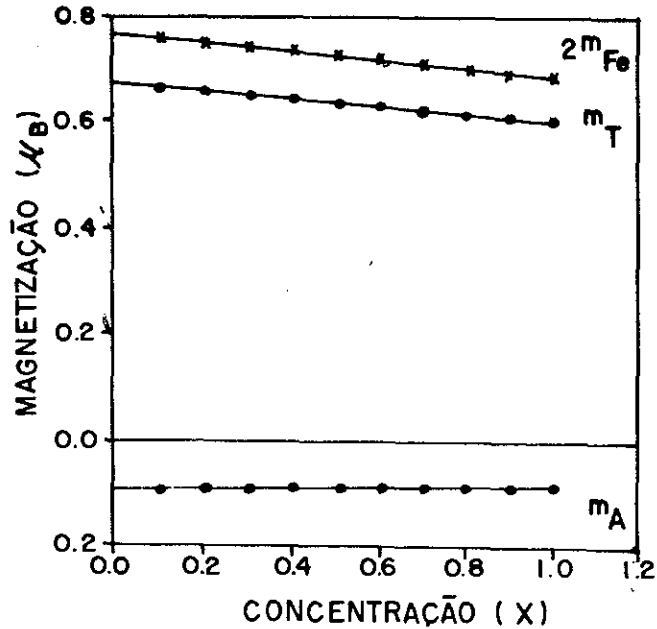


figura 2.5 Dependência com a concentração da magnetização do pseudobinário  $(Zr_{1-x}Hf_x)Fe_2$

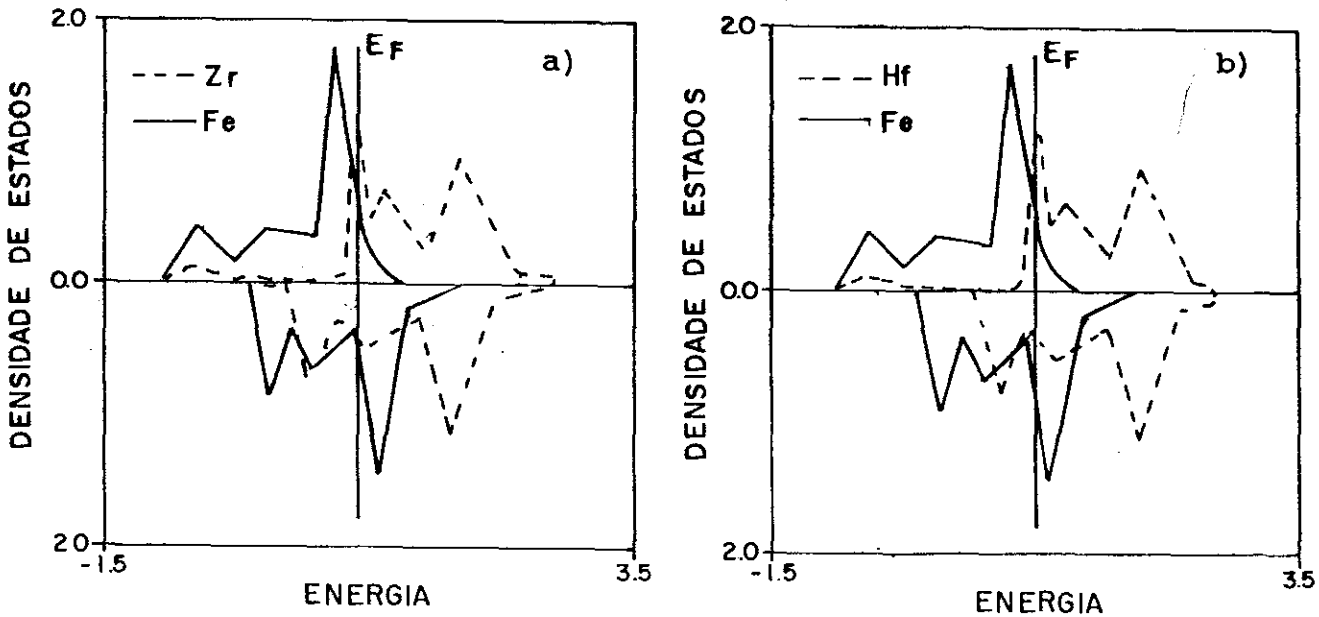


figura 2.6 Densidades de estados na fase ferrimagnética com sub-redes acopladas. a)  $ZrFe_2$  b)  $HfFe_2$

A Figura 2.6 mostra as densidades de estados locais para os intermetálicos puros  $ZrFe_2$  e  $HfFe_2$ . Esta figura ilustra o efeito do parâmetro  $\gamma$  dependente de spin em produzir momentos magnéticos antiparalelos nos sítios da sub-rede A.

Todos os resultados apresentados até aqui são para  $T=0K$ . Agora é ilustrada uma extensão deste cálculo para temperaturas finitas. Antes porém deve ser lembrado que nos cálculos realizados para  $T=0K$  os parâmetros  $\gamma^\sigma$  acoplam as sub-redes diferentemente, dependendo da direção do spin, produzindo na sub-rede A um momento magnético antiparalelo ao momento na sub-rede B. Para estudar os efeitos da temperatura sobre esta magnetização deve-se considerar que acima da temperatura crítica ( $T_c$ ) a magnetização média é nula e as sub-redes se misturam independentemente do spin e que portanto os parâmetros de acoplamento  $\gamma^\sigma$  devem ser iguais. Este fato sugere que estes parâmetros variem com a temperatura para que a  $T=0K$  produza um estado ferrimagnético e que para temperaturas acima de  $T_c$  reproduza o estado paramagnético. Uma forma bem simples de incluir no parâmetro de acoplamento o efeito da temperatura é tomá-lo dependente da magnetização  $m_B$  na seguinte forma

$$\gamma^\sigma = \gamma_0 + \sigma \gamma_1 m_B \quad (2.33)$$

onde  $\gamma_1 = (\gamma^\sigma - \gamma_0) / \sigma m_B(0)$  e  $\gamma_0$  é um parâmetro ajustável. Neste trabalho foi adotado  $\gamma_0 = 0.3$  de modo que:

$$\gamma^{\uparrow} = 0.3 + 0.5(m_B(\tau) / m_B(o)) \quad (2.34)$$

$$\gamma^{\downarrow} = 0.3 - 0.2(m_B(\tau) / m_B(o)) \quad (2.35)$$

de (2.34) e (2.35) tem-se que para  $T=0K$   $\gamma^{\uparrow}=0.8$  e  $\gamma^{\downarrow}=0.1$  e para temperaturas acima de  $T_c$  os parâmetros de acoplamento são iguais a  $\gamma^{\uparrow} = \gamma^{\downarrow} = 0.3$ .

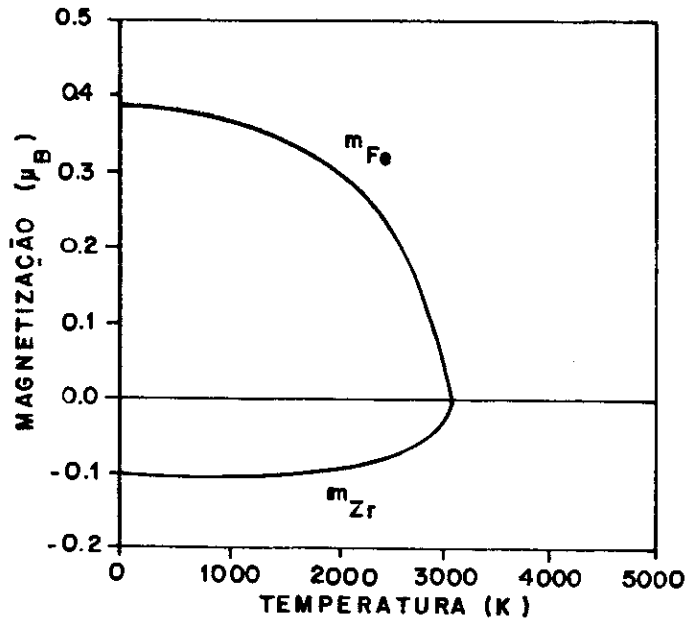


figura 2.7 Dependência com a temperatura da magnetização do intermetálico  $ZrFe_2$ .

Com estes parâmetros foi estudado o efeito da temperatura sobre a magnetização do intermetálico puro  $ZrFe_2$ . Os resultados mostram que a variação da magnetização com a temperatura (fig.2.7) é muito lenta e que a temperatura crítica calculada ( $T_c=3150K$ ) é muito alta comparada com a medida experimentalmente da ordem de 600K [66]. Um outro problema apresentado por esta teoria de campo médio é que para temperaturas acima de  $T_c$  o momento magnético no sítio do Fe é completamente destruído. No entanto este momento

continua existindo mesmo acima desta temperatura e a não existência de magnetização finita está associada à desordem na orientação dos momentos.

Este cálculo realizado para temperaturas finitas mostra que a aproximação Hartree-Fock utilizada para tratar a interação Coulombiana não consegue descrever os efeitos da temperatura sobre a magnetização. Este fato sugere que as excitações térmicas destes sistemas devem ser tratadas de uma forma mais conveniente através da inclusão de outros estados excitados mais importantes do que os considerados na aproximação de campo médio.

Neste capítulo foi desenvolvido um modelo simples a duas sub-redes acopladas usando a aproximação Hartree-Fock para tratar a interação Coulombiana entre os elétrons. Esta aproximação reproduz corretamente os momentos a  $T=0K$  mas não fornece uma descrição adequada para as propriedades magnéticas a temperatura finita. A importância do desenvolvimento deste modelo está relacionada com a sua utilização nos cálculos efetuados com o método da integral funcional onde a existência de formas analíticas simplifica os cálculos numéricos. Uma versão condensada do presente capítulo encontra-se na referência [67].

## CAPÍTULO 3

### MÉTODO DA INTEGRAL FUNCIONAL APLICADO A INTERMETÁLICOS DE FASE DE LAVES $AB_2$

#### 3.1 - INTRODUÇÃO

No capítulo anterior foram estudadas as propriedades magnéticas do pseudobinário  $(Zr_{1-x}Hf_x)Fe_2$  através de um modelo simples a duas sub-redes acopladas utilizando a aproximação Hartree-Fock para tratar a interação Coulombiana entre os elétrons. Foi mostrado que com esta aproximação a magnetização obtida a  $T=0K$  é consistente com os dados experimentais mas que para temperaturas finitas os resultados não são satisfatórios.

Como é bem conhecido na literatura [27-33] o magnetismo de sistemas de elétrons itinerantes a temperaturas finitas é estudado pelo método da integral funcional. Neste método o sistema original

com interação entre pares de elétrons é reduzido a um sistema efetivo a um elétron sujeito a ação de campos magnéticos e elétricos flutuantes. O cálculo da função de partição original é feito tomando a média Gaussiana sobre estes campos flutuantes da função de partição mais simples associada ao sistema efetivo a um elétron.

Neste capítulo é estendido o método da integral funcional para descrever as propriedades magnéticas de intermetálicos de fase de Laves formados por metais de transição apresentando somente magnetismo de natureza itinerante. No desenvolvimento deste método as duas sub-redes do intermetálico são tratadas na aproximação de bandas homotéticas descrita no capítulo anterior. Esta aproximação simplifica os cálculos numéricos permitindo obter expressões analíticas para os propagadores. A função de partição destes intermetálicos envolve variáveis das duas sub-redes e de uma forma aproximada se reduz ao produto de duas funções de partição efetivas, acopladas implicitamente pelas funções de Green diagonais associadas a cada sub-rede. Nas seções seguintes apresentamos o formalismo com uma aplicação numérica para o intermetálico  $ZrFe_2$ .

### 3.2 - O HAMILTONIANO

O Hamiltoniano que descreve os intermetálicos de fase de Laves  $AB_2$  na aproximação de cinco sub-bandas "d" idênticas é:

$$H = H_0 + H_1 \quad (3.1)$$

$$H_0 = \sum_{l\sigma} \epsilon_0^A a_{l\sigma}^+ a_{l\sigma} + \sum_{ll'\sigma} T_{ll'}^{AA} a_{l\sigma}^+ a_{l'\sigma} + \sum_{j\sigma} \epsilon_0^B a_{j\sigma}^+ a_{j\sigma} + \sum_{jj'\sigma} T_{jj'}^{BB} a_{j\sigma}^+ a_{j'\sigma} + \sum_{lj\sigma} T^{AB} (a_{l\sigma}^+ a_{j\sigma} + a_{j\sigma}^+ a_{l\sigma}) \quad (3.2)$$

$$H_1 = U^A \sum_l n_{l\uparrow} n_{l\downarrow} + U^B \sum_j n_{j\uparrow} n_{j\downarrow} \quad (3.3)$$

onde  $a_{l\sigma}^+$  ( $a_{j\sigma}$ ) é o operador de criação (destruição) de um elétron no sítio "l" ("j") com spin  $\sigma$  na sub-rede A(B),  $\epsilon_0^A$  ( $\epsilon_0^B$ ) é a energia do nível "d" de um átomo na sub-rede A(B). Os termos  $T_{ll'}^{AA}$ , ( $T_{jj'}^{BB}$ ) representam o tunelamento entre os sítios  $ll'$  ( $jj'$ ) da mesma sub-rede A(B).  $T_{lj}^{AB}$  é o tunelamento entre as sub-redes A e B.  $U^A$  ( $U^B$ ) é a energia de interação Coulombiana associada aos elétrons "d" na sub-rede A(B).

### 3.3 - A FUNÇÃO DE PARTIÇÃO

Para estudar as propriedades magnéticas deste sistema calcula-se a função de partição para o Hamiltoniano descrito acima em presença de um campo magnético externo "h".

$$Z = \text{Tr} e^{-\beta(H_0 + H_1 + H^{\text{ext}})} \quad (3.4)$$

onde

$$H^{\text{ext}} = -g\mu_B \sum_l S_l \cdot h_l - g\mu_B \sum_j S_j \cdot h_j \quad (3.5)$$



descreve o acoplamento dos elétrons com o campo magnético externo e  $\beta=1/kT$ . A magnetização e a susceptibilidade magnética são obtidas através de derivadas do logaritmo desta função de partição em relação ao campo magnético externo. A primeira dificuldade apresentada no cálculo desta função de partição é: devido a não comutação dos termos  $H_0$  e  $H_1$  não é possível escrevê-la como um produto de exponenciais. Este problema é contornado usando o operador de Feynman [68,69] ( $T_0$ ) que ordena cronologicamente em um tempo fictício "s" os operadores da direita para esquerda. Com esta operação,  $H_0$  e  $H_1$  podem ser tratados como operadores que comutam permitindo escrever a função de partição como:

$$Z = \text{Tr } T_0 e^{-\int_0^\beta (H_{0s} + H_s^{\text{ext}}) ds} e^{-\int_0^\beta U \sum_{1s} n_{1s\uparrow} n_{1s\downarrow} ds} e^{-\int_0^\beta U^B \sum_{jS} n_{jS\uparrow} n_{jS\downarrow} ds} \quad (3.6)$$

O termo da interação Coulombiana presente na função de partição acima pode ser escrito de várias formas [70-72]. Nestas referências é ressaltada a importância da escolha de uma representação adequada do Hamiltoniano de Hubbard. Nesta tese é adotada a representação mais simples na qual o termo  $n_\uparrow n_\downarrow$  é escrito como:

$$\sum_{1s} n_{1s\uparrow} n_{1s\downarrow} = \frac{1}{4} \sum_{1s} \left[ (n_{1s\uparrow} + n_{1s\downarrow})^2 - (n_{1s\uparrow} - n_{1s\downarrow})^2 \right] \quad (3.7a)$$

ou

$$\sum_{1s} n_{1s\uparrow} n_{1s\downarrow} = \frac{1}{4} \sum_{1s} \left[ \left( \sum_{\sigma} n_{1s\sigma} \right)^2 - \left( \sum_{\sigma} \sigma n_{1s\sigma} \right)^2 \right] \quad (3.7b)$$

$-d(X-A)^2$   
e

É claro que com esta representação o Hamiltoniano de Hubbard não fica invariante por uma rotação no espaço de spins. Entretanto pode-se justificar a escolha desta representação lembrando que os sistemas de Laves que estamos interessados em estudar exibem forte anisotropia devido a existência de importantes valores para a interação spin-órbita. Por exemplo no intermetálico  $ZrFe_2$  o Zr contribui muito devido ao seu elevado número atômico. Substituindo 3.7b em 3.6 obtém-se que:

$$Z = \text{Tr } T_0 e^{-\int_0^\beta (H_{0s} + H^{\text{ext}}) ds} e^{\int_0^\beta \frac{U^A}{4} \sum_{1s} [(\sum_{\sigma} in_{1s\sigma})^2 + (\sum_{\sigma} \sigma n_{1s\sigma})^2] ds} \times e^{\int_0^\beta \frac{U^B}{4} \sum_{js} [(\sum_{\sigma} in_{js\sigma})^2 + (\sum_{\sigma} \sigma n_{js\sigma})^2] ds} \quad (3.8)$$

Usando a relação de Hubbard-Stratonovich [73,74]

$$e^{\alpha A^2} = C \int dx e^{-\alpha x^2 + 2\alpha Ax} \quad (3.9)$$

onde "C" é uma constante, pode-se escrever os termos exponenciais da função de partição envolvendo o termo Coulombiano como:

$$e^{\int_0^\beta \frac{U}{4} \sum_{1s} (\sum_{\sigma} in_{1s\sigma})^2 ds} = \prod_{1s} \int dv_{1s} e^{\int_0^\beta \left[ \frac{-U}{4} \sum_{1s} v_{1s}^2 + \frac{U}{2} \sum_{1s\sigma} iv_{1s} n_{1s\sigma} \right] ds} \quad (3.10)$$

$$e^{\int_0^\beta \frac{U}{4} \sum_{1s} (\sum_{\sigma} \sigma n_{1s\sigma})^2 ds} = \prod_{1s} \int d\xi_{1s} e^{\int_0^\beta \left[ \frac{-U}{4} \sum_{1s} \xi_{1s}^2 + \frac{U}{2} \sum_{1s\sigma} \sigma \xi_{1s} n_{1s\sigma} \right] ds} \quad (3.11)$$

O termo constante "C" não foi escrito nas relações acima porque nos cálculos envolvendo derivadas do logaritmo da função de

partição este termo se cancela automaticamente. Por esta razão não o usaremos mais daqui em diante. Utilizando as expressões acima a função de partição é escrita como:

$$Z = \int \prod_{1s} d\xi_{1s} dv_{1s} \int \prod_{js} d\xi_{js} dv_{js} e^{-\int_0^\beta \left[ \frac{U^A}{4} \sum_{1s} (\xi_{1s}^2 + v_{1s}^2) + \frac{U^B}{4} \sum_{js} (\xi_{js}^2 + v_{js}^2) \right] ds} \times$$

$$\text{Tr}_{T_0} e^{-\int_0^\beta \left[ (H_{0s} + H^{ext}) - \frac{U^A}{2} \sum_{1s\sigma} (iv_{1s} + \sigma \xi_{1s}) n_{1s\sigma} - \frac{U^B}{2} \sum_{js\sigma} (iv_{js} + \sigma \xi_{js}) n_{js\sigma} \right] ds}$$

(3.12)

O cálculo desta função de partição envolvendo o tempo fictício "s" não é trivial. Ele pode ser simplificado desprezando-se os efeitos dinâmicos dos campos flutuantes através da eliminação da dependência temporal destes operadores (aproximação estática [75,76]). Com esta aproximação a função de partição para o intermetálico de Laves é:

$$Z = \int \prod_1 d\xi_1 dv_1 \int \prod_j d\xi_j dv_j e^{-\beta \left[ \frac{U^A}{4} \sum_1 (\xi_1^2 + v_1^2) + \frac{U^B}{4} \sum_j (\xi_j^2 + v_j^2) \right]} \text{Tr} e^{-\beta \tilde{H}_0}$$

(3.13)

ou

$$Z = \int \prod_1 d\xi_1 dv_1 \int \prod_j d\xi_j dv_j e^{-\beta \sum_{lj} \Psi(\xi_l, v_l, \xi_j, v_j)}$$

(3.14)

onde

$$\Psi(\xi_1, v_1, \xi_j, v_j) = \frac{U^A}{4} (\xi_1^2 + v_1^2) + \frac{U^B}{4} (\xi_j^2 + v_j^2) - \frac{1}{\beta} \ln \text{Tr} e^{-\beta \tilde{H}_0}$$

(3.15)

é a energia livre do sistema e o Hamiltoniano efetivo  $\tilde{H}_0$  é definido por:

$$\tilde{H}_0 = H_0 + H^{\text{ext}} - \frac{U^A}{2} \sum_{1\sigma} (i\nu_1 + \sigma\xi_1) n_{1\sigma} - \frac{U^B}{2} \sum_{j\sigma} (i\nu_j + \sigma\xi_j) n_{j\sigma} \quad (3.16)$$

Incluindo os campos flutuantes e o campo magnético externo no termo diagonal e definindo as energias efetivas

$$\varepsilon_{1\sigma}^A = \varepsilon_0^A - \frac{U^A}{2} (i\nu_1 + \sigma\xi_1) - \sigma h_1 \quad (3.17)$$

$$\varepsilon_{j\sigma}^B = \varepsilon_0^B - \frac{U^B}{2} (i\nu_j + \sigma\xi_j) - \sigma h_j \quad (3.18)$$

o Hamiltoniano  $\tilde{H}_0$  é escrito em uma forma mais compacta como:

$$\begin{aligned} \tilde{H}_0 = & \sum_{1\sigma} \varepsilon_{1\sigma}^A a_{1\sigma}^+ a_{1\sigma} + \sum_{11'\sigma} T_{11'}^{AA} a_{1\sigma}^+ a_{1'\sigma} + \sum_{j\sigma} \varepsilon_{j\sigma}^B a_{j\sigma}^+ a_{j\sigma} + \sum_{jj'\sigma} T_{jj'}^{BB} a_{j\sigma}^+ a_{j'\sigma} \\ & + \sum_{1j\sigma} T_{1j}^{AB} (a_{1\sigma}^+ a_{j\sigma} + a_{j\sigma}^+ a_{1\sigma}) \end{aligned} \quad (3.19)$$

Através da transformação de Hubbard-Stratonovich, o sistema inicial com interação Coulombiana entre pares de elétrons é transformado em um sistema efetivo a um elétron sob a ação de campos magnéticos ( $\xi$ ) e elétricos ( $\nu$ ) flutuantes. Portanto a função de partição do sistema inicial se reduz ao cálculo da média Gaussiana nestes campos flutuantes, da função de partição do sistema efetivo mais simples. Entretanto o problema da descrição do movimento de um elétron submetido à dada distribuição de campos flutuantes é um problema complexo de múltiplo espalhamento que deve ser tratado partindo-se de alguma aproximação.

### 3.4 ANALOGIA DE LIGAS E A APROXIMAÇÃO DO POTENCIAL COERENTE

(2.1) e (2.2) Comparando o Hamiltoniano  $\tilde{H}_0$  (eq 3.19) com o Hamiltoniano (2.1) que descreve um pseudobinário com desordem química na sub-rede A, pode-se fazer a analogia de ligas e considerar o sistema efetivo descrito pelo Hamiltoniano (3.19) como uma liga fictícia com uma distribuição contínua de níveis de energia ( $\epsilon_{l\sigma}^A$ ,  $\epsilon_{j\sigma}^B$ ) dada por:

*Probabilidade!*

$$P(\xi_1 \nu_1 \xi_j \nu_j) = \frac{e^{-\beta \Psi(\xi_1 \nu_1 \xi_j \nu_j)}}{\int d\xi_j d\nu_j \int d\xi_1 d\nu_1 e^{-\beta \Psi(\xi_1 \nu_1 \xi_j \nu_j)}} \quad (3.20)$$

Para tratar este sistema desordenado descrito pelo Hamiltoniano  $\tilde{H}_0$ , utiliza-se uma aproximação no mesmo espírito da aproximação do potencial coerente (CPA) a um sítio na qual os níveis de energia aleatórios  $\epsilon_{l\sigma}^A$  ( $\epsilon_{l\sigma}^B$ ) são substituídos por meios efetivos  $\Sigma_\sigma^A$  ( $\Sigma_\sigma^B$ ) exceto em um determinado sítio. Desta forma, o Hamiltoniano escrito em termos destes meios efetivos é:

$$H = H_0 + H_A + H_B \quad (3.21)$$

com

$$H_0 = \sum_{l\sigma} \Sigma_\sigma^A a_{l\sigma}^+ a_{l\sigma} + \sum_{ll'\sigma} T_{ll'}^{AA} a_{l\sigma}^+ a_{l'\sigma} + \sum_{j\sigma} \Sigma_\sigma^B a_{j\sigma}^+ a_{j\sigma} + \sum_{jj'\sigma} T_{jj'}^{BB} a_{j\sigma}^+ a_{j'\sigma} + \sum_{lj\sigma} T^{AB} (a_{l\sigma}^+ a_{j\sigma} + a_{j\sigma}^+ a_{l\sigma}) \quad (3.22)$$

$$H^A = \sum_{\sigma} (\epsilon_{1\sigma}^A - \Sigma_{\sigma}^A) a_{1_0\sigma}^+ a_{1_0\sigma} = \sum_{\sigma} v_{\sigma}^A a_{1_0\sigma}^+ a_{1_0\sigma} \quad (3.23)$$

$$H^B = \sum_{\sigma} (\epsilon_{j_0\sigma}^B - \Sigma_{\sigma}^B) a_{j_0\sigma}^+ a_{j_0\sigma} = \sum_{\sigma} v_{\sigma}^B a_{j_0\sigma}^+ a_{j_0\sigma} \quad (3.24)$$

O Hamiltoniano (3.21) descreve dentro da aproximação usual CPA o caso de um átomo A e um átomo B inseridos nos sítios  $l_0$  e  $j_0$  nos correspondentes meios efetivos  $\Sigma_{\sigma}^A$  e  $\Sigma_{\sigma}^B$ . Contudo existe uma diferença essencial em relação a descrição da integral funcional para sistemas puros de metais de transição 3d cristalinos ou amorfos. Nos intermetálicos de fase de Laves é preciso escolher um vetor de base específico para a célula primitiva  $AB_2$  e inserir um aglomerado de átomos efetivos nos sítios definindo a célula unitária. Supondo que o composto possa ser construído através de sucessivas translações deste vetor de base, simplesmente troca-se a "impureza" do tratamento usual de materiais magnéticos monoatômicos [27-33] por este dímero. É importante enfatizar que o sistema intermetálico é perfeitamente invariante por translação sendo que as impurezas representam somente uma forma operacional de construir os meios efetivos. Um verdadeiro sistema desordenado como um pseudobinário é um pouco mais complicado e será tratado no próximo capítulo

### 3.5 CÁLCULO DOS PROPAGADORES

A função de Green para o sistema efetivo a duas sub-redes acopladas descrito pelo Hamiltoniano (3.21) é definida pela matriz (2X2):

$$G = \begin{bmatrix} G^{AA} & G^{AB} \\ G^{BA} & G^{BB} \end{bmatrix} \quad (3.25)$$

e deve satisfazer a equação matricial de Dyson

$$G = g + g V G \quad (3.26)$$

onde a matriz potencial é

$$V = \begin{bmatrix} V^A & 0 \\ 0 & V^B \end{bmatrix} \quad (3.27)$$

e  $g=(z-H_0)^{-1}$  é a função de Green não perturbada associada ao Hamiltoniano definido em termos dos meios efetivos.

Utilizando o modelo de bandas homotéticas descrito no capítulo anterior, a função de Green não perturbada "g" é escrita como:

$$g(k, z) = \begin{bmatrix} z - \sum_{\sigma}^A - \alpha \epsilon_k & -\gamma \epsilon_k \\ -\gamma \epsilon_k & z - \sum_{\sigma}^B - \epsilon_k^B \end{bmatrix}^{-1} \quad (3.28)$$

O cálculo do propagador acima é idêntico ao capítulo 2 e ao

apêndice A onde deve-se substituir  $\epsilon_{\sigma}^B$  por  $\Sigma_{\sigma}^B$ . Portanto tem-se que:

$$F_{\sigma}^A(z) = g_{11\sigma}^{AA}(z) = \frac{1}{(\alpha - \gamma^2)(E_{+}^{\sigma} - E_{-}^{\sigma})} \left[ (z - \Sigma_{\sigma}^B - E_{-}^{\sigma}) F(E_{-}^{\sigma}) - (z - \Sigma_{\sigma}^B - E_{+}^{\sigma}) F(E_{+}^{\sigma}) \right] \quad (3.29)$$

$$F_{\sigma}^B(z) = g_{jj\sigma}^{BB}(z) = \frac{1}{(\alpha - \gamma^2)(E_{+}^{\sigma} - E_{-}^{\sigma})} \left[ (z - \Sigma_{\sigma}^A - \alpha E_{-}^{\sigma}) F(E_{-}^{\sigma}) - (z - \Sigma_{\sigma}^A - \alpha E_{+}^{\sigma}) F(E_{+}^{\sigma}) \right] \quad (3.30)$$

$$g_{lj\sigma}^{AB}(z) = \frac{\gamma}{N(\alpha - \gamma^2)(E_{+}^{\sigma} - E_{-}^{\sigma})} \left[ E_{-}^{\sigma} \left( E_{-}^{\sigma} F(E_{-}^{\sigma}) - 1 \right) - E_{+}^{\sigma} \left( E_{+}^{\sigma} F(E_{+}^{\sigma}) - 1 \right) \right] \quad (3.31)$$

com

$$E_{\pm}^{\sigma} = \frac{1}{2(\alpha - \gamma^2)} \left\{ \left[ (z - \Sigma_{\sigma}^A + \alpha(z - \Sigma_{\sigma}^B)) \right] \pm \left\{ \left[ z - \Sigma_{\sigma}^A + \alpha(z - \Sigma_{\sigma}^B) \right]^2 - 4 \left[ (z - \Sigma_{\sigma}^A)(z - \Sigma_{\sigma}^B) \right] (\alpha - \gamma^2) \right\}^{1/2} \right\} \quad (3.32)$$

onde  $N$  é o número de primeiros vizinhos e  $F(E_{\pm}^{\sigma})$  é a transformada de Hilbert da densidade de estados  $\rho(\epsilon)$  associada à sub-rede B dada por:

$$F(E_{\pm}^{\sigma}) = \int d\epsilon \frac{\rho(\epsilon)}{(E_{\pm}^{\sigma} - \epsilon)} \quad (3.33)$$

Para calcular os propagadores "G" inclui-se os potenciais  $v^A$  e  $v^B$  localizados nos sítios  $l_0$  e  $j_0$  das sub-redes A e B respectivamente de modo que os elementos de matriz da equação de Dyson são dados por:



$$\begin{aligned}
 G_{11}^{AA} &= g_{11}^{AA} + g_{11_0}^{AA} V^A G_{1_0 1}^{AA} + g_{1j_0}^{AB} V^B G_{j_0 1}^{BA} \\
 G_{1j}^{AB} &= g_{1j}^{AB} + g_{11_0}^{AA} V^A G_{1_0 j}^{AB} + g_{1j_0}^{AB} V^B G_{j_0 j}^{BB} \\
 G_{j1}^{BA} &= g_{j1}^{BA} + g_{j1_0}^{BA} V^A G_{1_0 1}^{AA} + g_{jj_0}^{BB} V^B G_{j_0 1}^{BA} \\
 G_{jj}^{BB} &= g_{jj}^{BB} + g_{jj_0}^{BB} V^B G_{j_0 j}^{BB} + g_{j1_0}^{BA} V^A G_{1_0 j}^{AB}
 \end{aligned}
 \tag{3.34}$$

Para resolver este conjunto de equações algébricas acopladas deve-se escrever estas expressões somente em termos das funções de Green não perturbadas "g". As funções de Green desconhecidas "G" são eliminadas no lado direito das equações (3.34) fazendo  $l=1_0; j=j_0$ . Após algumas manipulações algébricas obtém-se que:

$$\begin{aligned}
 G_{1_0 1}^{AA} &= \frac{1}{D(1-V^A F^A)} \left[ g_{1_0 1}^{AA} + g_{1_0 j_0}^{AB} \frac{V^B}{(1-V^B F^B)} g_{j_0 1}^{BA} \right] \\
 G_{1_0 j}^{AB} &= \frac{1}{D(1-V^A F^A)} \left[ g_{1_0 j}^{AB} + g_{1_0 j_0}^{AB} \frac{V^B}{(1-V^B F^B)} g_{j_0 j}^{BB} \right] \\
 G_{j_0 1}^{BA} &= \frac{1}{D(1-V^B F^B)} \left[ g_{j_0 1}^{BA} + g_{j_0 1_0}^{BA} \frac{V^A}{(1-V^A F^A)} g_{1_0 1}^{AA} \right] \\
 G_{j_0 j}^{BB} &= \frac{1}{D(1-V^B F^B)} \left[ g_{j_0 j}^{BB} + g_{j_0 1_0}^{BA} \frac{V^A}{(1-V^A F^A)} g_{1_0 j}^{AB} \right]
 \end{aligned}
 \tag{3.35}$$

onde

$$D = 1 - \frac{V^A}{(1-V^A F^A)} g_{1_0 j_0}^{AB} \frac{V^B}{(1-V^B F^B)} g_{j_0 1_0}^{BA}
 \tag{3.36}$$

ou alternativamente

$$D = 1 - \frac{V^B}{(1 - V^B F^B)} g_{j_0 l_0}^{BA} \frac{V^A}{(1 - V^A F^A)} g_{l_0 j_0}^{AB} \quad (3.37)$$

Aqui foi usada a propriedade de simetria deste resultado para mostrar que a ordem do espalhamento não é importante no termo D. A solução completa das equações de Dyson para as sub-redes A e B é obtida combinando o conjunto de equações (3.34) e (3.35). O resultado para o propagador na sub-rede B é:

$$\begin{aligned} G_{jj'}^{BB} = & g_{jj'}^{BB} + g_{jj_0}^{BB} \frac{V^B}{D(1 - V^B F^B)} g_{j_0 j'}^{BB} + g_{j_0 l_0}^{BA} \frac{V^A}{D(1 - V^A F^A)} g_{l_0 j'}^{AB} + \\ & + g_{jj_0}^{BB} \frac{V^B}{D(1 - V^B F^B)} g_{j_0 l_0}^{BA} \frac{V^A}{(1 - V^A F^A)} g_{l_0 j'}^{AB} + \\ & + g_{j_0 l_0}^{BA} \frac{V^A}{D(1 - V^A F^A)} g_{l_0 j_0}^{AB} \frac{V^B}{(1 - V^B F^B)} g_{j_0 j'}^{BB} \end{aligned} \quad (3.38)$$

Quando a interação Coulombiana na sub-rede A é desprezada ( $V^A=0$ ), o propagador na sub-rede B se reduz ao caso de uma única rede:

$$G_{jj'}^{BB} = g_{jj'}^{BB} + g_{jj_0}^{BB} \frac{V^B}{(1 - V^B F^B)} g_{j_0 j'}^{BB} \quad (3.39)$$

Sendo  $V^A \neq 0$  algumas aproximações devem ser feitas para escrever o propagador  $G^{BB}$  definido em 3.38 em termos da matriz de espalhamento "T". Para fazer isto define-se o propagador efetivo:

$$\bar{g}_{jj'}^{BB} = g_{jj'}^{BB} + g_{j_0 l_0}^{BA} \frac{V^A}{(1 - V^A F^A)} g_{l_0 j'}^{AB} \quad (3.40)$$

que renormaliza o movimento dos elétrons entre sítios pertencentes

a sub-rede B incluindo uma passagem na sub-rede A onde s  
 espalhados pelo potencial  $V^A$  localizado no sítio  $l_0$ . Desta forma  
 equação (3.38) que descreve o movimento dos elétrons no sistema  
 duas sub-redes acopladas é escrita aproximadamente como:

$$G_{jj'}^{BB} = \bar{g}_{jj'}^{BB} + \bar{g}_{jj_0}^{BB} \frac{V^B}{(1 - V^B \bar{F}^B)} \bar{g}_{j_0j'}^{BB}, \quad (3.41)$$

onde a função renormalizada  $\bar{F}^B$  é definida de (3.40) como:

$$\bar{F}^B = \bar{g}_{j_0j_0}^{BB} = F^B + g_{j_0l_0}^{BA} \frac{V^A}{(1 - V^A F^A)} g_{l_0j_0}^{AB} \quad (3.42)$$

Para mostrar quais aproximações estão envolvidas no cálculo  
 propagador  $G_{jj'}^{BB}$ , primeiramente substitui-se a expressão (3.42)  
 (3.41) para obter um valor aproximado para este propagador da  
 por :

$$G_{jj'}^{BB} = \bar{g}_{jj'}^{BB} + \bar{g}_{jj_0}^{BB} \frac{V^B}{(1 - V^B \bar{F}^B) \left( 1 - \frac{V^B}{1 - V^B \bar{F}^B} g_{j_0l_0}^{BA} \frac{V^A}{1 - V^A F^A} g_{l_0j_0}^{AB} \right)} \bar{g}_{j_0j'}^{BB}, \quad (3.43)$$

Expandindo obtém-se:

$$G_{jj'}^{BB} = \bar{g}_{jj'}^{BB} + \bar{g}_{jj_0}^{BB} \frac{V^B}{(1 - V^B \bar{F}^B)} \bar{g}_{j_0j'}^{BB} + \bar{g}_{jj_0}^{BB} \frac{V^B}{1 - V^B \bar{F}^B} g_{j_0l_0}^{BA} \frac{V^A}{1 - V^A F^A} g_{l_0j_0}^{AB} \frac{V^B}{1 - V^B \bar{F}^B} \bar{g}_{j_0j'}^{BB} + \dots \quad (3.44)$$

Desprezando as correções envolvendo múltiplos espalhamentos  
 no sítio da impureza e substituindo (3.40) em (3.44) recupera-se

a solução (3.38) exceto por um termo extra de quarta ordem no acoplamento intersub-redes dado por:

$$g_{j1_0}^{BA} \frac{V^A}{(1 - V^A F^A)} g_{1_0 j_0}^{AB} \frac{V^B}{(1 - V^B F^B)} g_{j_0 1_0}^{BA} \frac{V^A}{(1 - V^A F^A)} g_{1_0 j'}^{AB} \quad (3.45)$$

que não é considerado nesta aproximação. Desta forma a equação (3.41) descreve aproximadamente o movimento dos elétrons em um sistema a duas sub-redes acopladas. Claramente, por argumentos de simetria o propagador na sub-rede A é obtido trocando B por A nesta equação. Concluindo tem-se que a propagação do elétron no intermetálico a duas sub-redes acopladas e na presença dos campos flutuantes é descrita por um par equações do tipo matriz T dada em termos dos "propagadores renormalizados"  $\bar{g}$  e matrizes  $\bar{T}$  "renormalizadas" :

$$G_{11'}^{AA} = \bar{g}_{11'}^{AA} + \bar{g}_{11_0}^{AA} \frac{V^A}{(1 - V^A \bar{F}^A)} \bar{g}_{1_0 1'}^{AA} \quad (3.46)$$

$$G_{jj'}^{BB} = \bar{g}_{jj'}^{BB} + \bar{g}_{jj_0}^{BB} \frac{V^B}{(1 - V^B \bar{F}^B)} \bar{g}_{j_0 j'}^{BB} \quad (3.47)$$

### 3.6 A EQUAÇÃO CPA

Os meios efetivos  $\Sigma_{\sigma}^A$  e  $\Sigma_{\sigma}^B$  são calculados através da média sobre os propagadores  $G_{11'}^{AA}$  e  $G_{jj'}^{BB}$ , com foi feito anteriormente no capítulo 2. A diferença é que esta média agora é calculada sobre as variáveis contínuas dos campos flutuantes  $\nu_1 \xi_1$  e  $\nu_j \xi_j$  que

atuam nas sub-redes A e B respectivamente. Para calcular  $\Sigma_{\sigma}^A$  consideram-se fixos em um primeiro momento, os campos flutuantes que atuam na sub-rede B e calcula-se a média sobre as variáveis da sub-rede A. Postulando que:

$$\int d\xi_{1_0} dv_{1_0} P(\xi_{1_0} v_{1_0} \xi_{j_0} v_{j_0}) G_{11'}^{AA}(\xi_{1_0} v_{1_0} \xi_{j_0} v_{j_0}) = \bar{g}_{11'}^{AA}(\xi_{j_0} v_{j_0}) \quad (3.48)$$

obtém-se a equação CPA para a sub-rede A dada por:

$$\int d\xi_{1_0} dv_{1_0} P(\xi_{1_0} v_{1_0} \xi_{j_0} v_{j_0}) \frac{v^A(\xi_{1_0} v_{1_0} \xi_{j_0} v_{j_0})}{1 - v^A(\xi_{1_0} v_{1_0} \xi_{j_0} v_{j_0}) \bar{F}^A(\xi_{1_0} v_{1_0} \xi_{j_0} v_{j_0})} = 0 \quad (3.49)$$

Uma forma alternativa e simétrica válida para ambas as sub-redes é:

$$\int d\xi_{j_0} dv_{j_0} \int d\xi_{1_0} dv_{1_0} P(\xi_{1_0} v_{1_0} \xi_{j_0} v_{j_0}) \frac{v^A(\xi_{1_0} v_{1_0} \xi_{j_0} v_{j_0})}{1 - v^A(\xi_{1_0} v_{1_0} \xi_{j_0} v_{j_0}) \bar{F}^A(\xi_{1_0} v_{1_0} \xi_{j_0} v_{j_0})} = 0 \quad (3.50)$$

$$\int d\xi_{1_0} dv_{1_0} \int d\xi_{j_0} dv_{j_0} P(\xi_{1_0} v_{1_0} \xi_{j_0} v_{j_0}) \frac{v^B(\xi_{1_0} v_{1_0} \xi_{j_0} v_{j_0})}{1 - v^B(\xi_{1_0} v_{1_0} \xi_{j_0} v_{j_0}) \bar{F}^B(\xi_{1_0} v_{1_0} \xi_{j_0} v_{j_0})} = 0 \quad (3.51)$$

Nas equações acima a função distribuição  $P(\xi_{1_0} v_{1_0} \xi_{j_0} v_{j_0})$  definida em (3.20) depende da energia livre  $\Psi$  que pode ser escrita explicitamente como: (ver apêndice B):

$$\Psi(\xi_1 \nu_1 \xi_j \nu_j) = \frac{U^A}{4} (\xi_1^2 + \nu_1^2) + \frac{1}{\pi} \int d\epsilon f(\epsilon) \text{Im} \sum_{\sigma} \ln[1 - v_{\sigma}^A(\xi_1, \nu_1) \bar{F}_{\sigma}^A(z)] +$$

$$+ \frac{U^B}{4} (\xi_j^2 + \nu_j^2) + \frac{1}{\pi} \int d\epsilon f(\epsilon) \text{Im} \sum_{\sigma} \ln[1 - v_{\sigma}^B(\xi_j, \nu_j) \bar{F}_{\sigma}^B(z)] \quad (3.52)$$

onde  $f(z)$  é a função de Fermi e  $z = \epsilon + i\delta$ ,  $\delta \rightarrow 0^+$ . A solução numérica das equações autoconsistentes que determinam os meios efetivos  $\Sigma_{\sigma}^A$  e  $\Sigma_{\sigma}^B$  envolvem uma integração múltipla sobre os campos flutuantes de ambas as sub-redes. Esta solução pode ser simplificada desprezando os termos de segunda ordem nos tunelamentos intersub-rede (termos envolvendo os produtos  $g^{AB} g^{BA}$  ou  $g^{BA} g^{AB}$ ) de modo que da eq 3.42  $\bar{F}^B = F^B$  (analogamente  $\bar{F}^A = F^A$ ) e a energia livre do sistema é escrita como a soma de duas partes independentes envolvendo explicitamente as variáveis de uma única sub-rede exceto para as funções de Green diagonais  $F^A$  e  $F^B$  que contém implicitamente o acoplamento entre as sub-redes.

$$\Psi(\xi_1 \nu_1 \xi_j \nu_j) = \Psi_A(\xi_1 \nu_1) + \Psi_B(\xi_j \nu_j) \quad (3.53)$$

com

$$\Psi_A(\xi_1 \nu_1) = \frac{U^A}{4} (\xi_1^2 + \nu_1^2) + \frac{1}{\pi} \int d\epsilon f(\epsilon) \text{Im} \sum_{\sigma} \ln[1 - v_{\sigma}^A(\xi_1, \nu_1) F_{\sigma}^A(z)] \quad (3.54)$$

$$\Psi_B(\xi_j \nu_j) = \frac{U^B}{4} (\xi_j^2 + \nu_j^2) + \frac{1}{\pi} \int d\epsilon f(\epsilon) \text{Im} \sum_{\sigma} \ln[1 - v_{\sigma}^B(\xi_j, \nu_j) F_{\sigma}^B(z)] \quad (3.55)$$

onde  $z = \epsilon + i\delta$ ,  $\delta \rightarrow 0^+$ . Com esta simplificação a função de partição do sistema (eq 3.14) se escreve como o produto de duas funções de

partição efetivas associadas a cada sub-rede.

$$Z = Z^A \cdot Z^B$$

(3.56)

com

$$Z^A = \int d\xi_1 d\nu_1 e^{-\beta\Psi_A(\xi_1, \nu_1)}$$

(3.57)

$$Z^B = \int d\xi_j d\nu_j e^{-\beta\Psi_B(\xi_j, \nu_j)}$$

(3.58)

e a distribuição de probabilidade (3.20) também fatora em um produto de duas distribuições associadas às respectivas sub-redes:

$$P(\xi_1, \nu_1, \xi_j, \nu_j) = P_A(\xi_1, \nu_1) \cdot P_B(\xi_j, \nu_j)$$

(3.59)

onde

$$P_A(\xi_1, \nu_1) = \frac{e^{-\beta\Psi_A(\xi_1, \nu_1)}}{\int d\xi_1 d\nu_1 e^{-\beta\Psi_A(\xi_1, \nu_1)}}$$

(3.60)

$$P_B(\xi_j, \nu_j) = \frac{e^{-\beta\Psi_B(\xi_j, \nu_j)}}{\int d\xi_j d\nu_j e^{-\beta\Psi_B(\xi_j, \nu_j)}}$$

(3.61)

Com estas aproximações as equações (3.50) e (3.51) se reduzem à

$$\int d\xi_1 d\nu_1 \frac{V^A(\xi_1, \nu_1)}{1 - V^A(\xi_1, \nu_1) F_\sigma^A(z)} P_A(\xi_1, \nu_1) = 0 \quad (3.62)$$

$$\int d\xi_j d\nu_j \frac{V^B(\xi_j, \nu_j)}{1 - V^B(\xi_j, \nu_j) F_\sigma^B(z)} P_B(\xi_j, \nu_j) = 0 \quad (3.63)$$

Estas equações são acopladas e devem ser resolvidas simultaneamente de uma forma autoconsistente. Na ausência de acoplamento entre as sub-redes ( $\gamma=0$ ) elas se reduzem à equação clássica para o caso de uma única rede, como era de se esperar [27].

### 3.7 - A AUTOCONSISTÊNCIA

Antes de resolver numericamente as equações autoconsistentes, alguns pontos importantes devem ser considerados. Em primeiro lugar, até o presente momento os campos magnéticos e elétricos flutuantes foram tratados da mesma forma. Entretanto ao estudar as propriedades magnéticas do sistema dentro da aproximação estática e fora do regime crítico é de se esperar que o efeito do campo elétrico seja menos importante que o do campo magnético. De fato isto ocorre no caso de metais de transição puros e vamos supor que seja verdade também para os compostos de Laves. Assim, como uma aproximação o campo elétrico é usualmente estimado na literatura [27] pelo valor que minimiza a energia livre do sistema calculado por:



$$\frac{\partial \Psi(\xi, \nu)}{\partial \nu} = 0 \quad (3.64)$$

Aplicando esta condição para a sub-rede A obtém-se o campo elétrico flutuante ( $\nu$ ) em função do campo magnético ( $\xi$ ) como:

$$-i\nu(\xi) = \int d\varepsilon f(\varepsilon) (-1/\pi) \text{Im} \sum_{\sigma} F_{\sigma}^A(z) / [1 - V_{\sigma}^A(\xi, \nu) F_{\sigma}^A(z)] ; z = \varepsilon + i\delta, \delta \rightarrow 0^+ \quad (3.65)$$

Substituindo esta expressão nas equações autoconsistentes, a integração sobre o campo elétrico ( $\nu$ ) desaparece e estas equações são integradas somente sobre o campo magnético  $\xi$ . Apesar desta integração ser realizada somente sobre o campo magnético, esta solução envolve implicitamente o campo elétrico sendo conhecida como aproximação a dois campos.

Em uma outra aproximação ainda mais simples, a flutuação do campo elétrico é desprezada adotando para o seu valor

$$-i\nu(\xi) = \langle n^A \rangle \quad (3.66)$$

onde  $\langle n^A \rangle$  é o número médio de elétrons por sítio calculado por:

$$\langle n^A \rangle = \sum_{\sigma} n_{\sigma}^A = - \frac{1}{\pi} \int d\varepsilon f(\varepsilon) \text{Im} \sum_{\sigma} G_{\sigma}^{AA}(z) ; z = \varepsilon + i\delta, \delta \rightarrow 0^+ \quad (3.67)$$

onde  $G_{\sigma}^{AA}(z)$  é a função de Green calculada fazendo  $l=l'=l_0$  em (3.46)

$$G_{\sigma}^{AA}(z) = \frac{\bar{F}^A(z)}{1 - V^A \bar{F}^A(z)} \quad (3.68)$$

Esta aproximação onde o campo elétrico é substituído por um valor

constante e o sistema apresenta somente flutuação no campo magnético é conhecida como aproximação a um campo. As mesmas considerações também são válidas para a sub-rede B.

Em segundo lugar, no cálculo computacional da probabilidade  $P(\xi)$  a parte do programa de computador envolvendo as exponenciais pode apresentar problemas numéricos ("overflow") dependendo dos valores da energia livre. Para evitar este tipo de problema a energia livre é re-escalada tomando o seu ponto de mínimo como zero de modo que a probabilidade  $P(\xi)$  é multiplicada e dividida pelo fator  $(e^{\beta\Psi_0(\xi_{1_0}, \nu_{1_0})})$  sendo reescrita na forma

$$P(\xi_1, \nu_1) = \frac{e^{-\beta(\Psi(\xi_1, \nu_1) - \Psi_0(\xi_{1_0}, \nu_{1_0}))}}{\int d\xi_1 d\nu_1 e^{-\beta(\Psi(\xi_1, \nu_1) - \Psi_0(\xi_{1_0}, \nu_{1_0}))}} \quad (3.69)$$

onde  $\Psi_0(\xi_{1_0}, \nu_{1_0})$  é o ponto de mínimo da energia livre. Isto pode ser feito sem alteração nos resultados porque a energia livre aparece tanto no numerador quanto no denominador da função probabilidade.

Para resolver as equações acopladas (eqs 3.62 e 3.63) primeiramente adota-se um conjunto inicial de parâmetros  $(\rho, U^A, U^B, \Sigma^A, \Sigma^B, n^A, n^B, \alpha$  e  $\gamma)$  para descrever o sistema e calculam-se as probabilidades iniciais  $P^A$  e  $P^B$ . Com estas probabilidades calculam-se novos valores para as "auto-energias"  $\Sigma^A$  e  $\Sigma^B$  e em seguida novas probabilidades e assim por diante. A autoconsistência é obtida quando a diferença entre dois valores consecutivos da "auto-energia" está dentro de uma precisão de 0.001. Na figura 3.1 é mostrado o fluxograma deste processo autoconsistente.

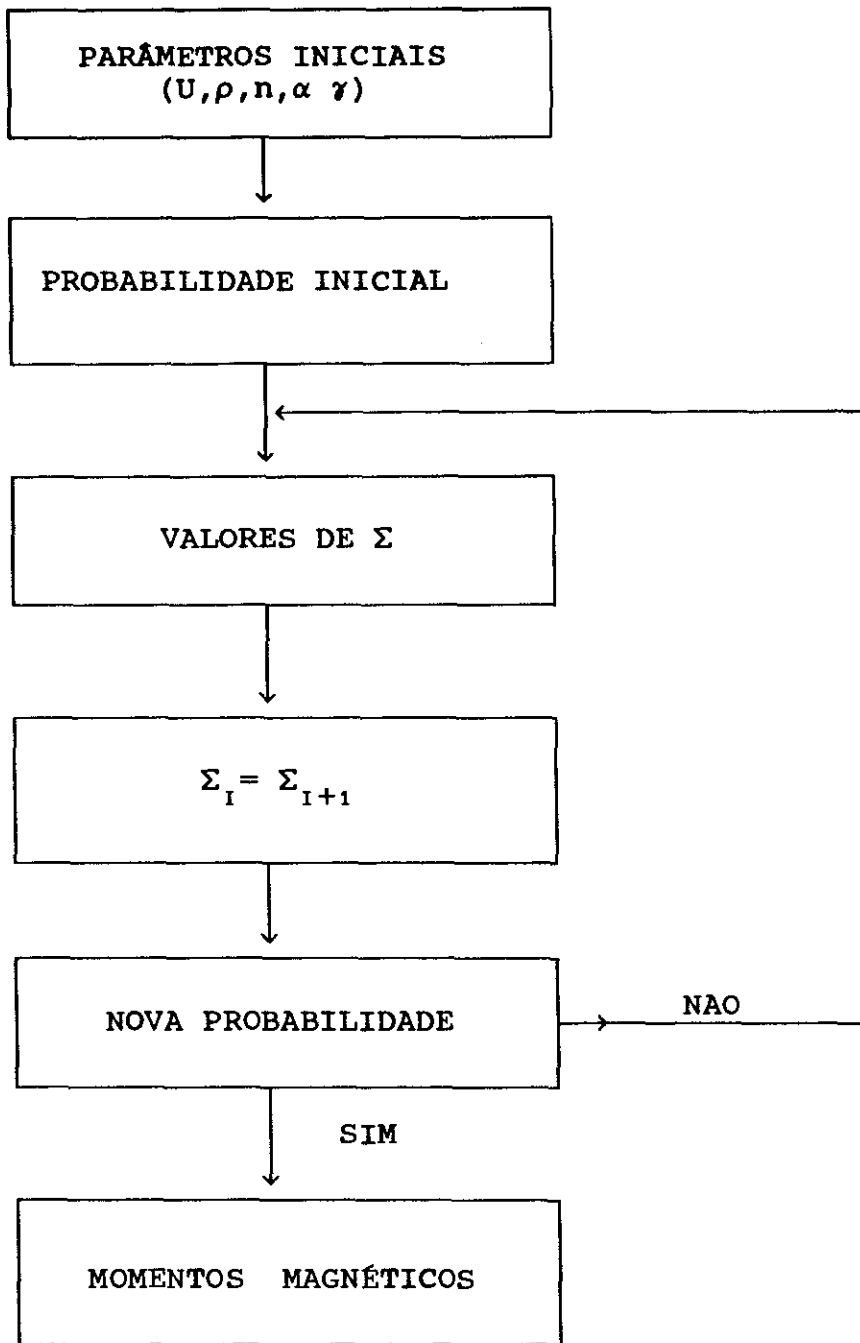


Fig 3.1 Fluxograma para o processo autoconsistente

Após a autoconsistência ter sido completada as magnetizações e as amplitudes dos momentos locais são calculadas pelas relações que estão descritas na seção seguinte.

### 3.8 MOMENTOS MAGNÉTICOS E SUSCEPTIBILIDADE

Com a aproximação de desprezar os termos de segunda ordem nos tunelamentos, as magnetizações de cada sub-rede podem ser calculadas separadamente. A seguir é mostrado o cálculo para a sub-rede A sendo que o cálculo para a sub-rede B é completamente análogo. A magnetização na sub-rede A é calculada por:

$$m_A = -\frac{1}{\beta} \left( \frac{\partial}{\partial h} \ln Z^A \right) \Bigg|_{h=0} \quad (3.70)$$

Antes de calcular a expressão acima deve ser lembrado que a dependência da função de partição com o campo magnético externo está incluída no potencial  $V^A$ , o que torna o cálculo acima mais trabalhoso. Este cálculo pode ser simplificado definindo uma nova variável

$$\bar{\xi}_1 = \frac{U^A}{2} \xi_1 + h \quad \text{ou} \quad \xi_1 = \frac{2}{U^A} (\bar{\xi}_1 - h) \quad (3.71)$$

de modo que o potencial  $V^A$  fica independente do campo magnético externo "h" e a energia livre (3.54) passa a ser:

$$\Psi_A(\bar{\xi}_1, \nu_1) = \frac{U^A}{4} \left\{ \left( \frac{2}{U^A} (\bar{\xi}_1 - h) \right)^2 + \nu_1^2 \right\} + \frac{1}{\pi} \int d\varepsilon f(\varepsilon) \text{Im} \sum_{\sigma} \ln [1 - V_{\sigma}^A(\bar{\xi}_1, \nu_1) F_{\sigma}^A(z)] \quad (3.72)$$

de (3.57), (3.70) e (3.72) obtém-se que:

$$\langle m_A \rangle = \frac{\int d\bar{\xi}_1 d\nu_1 \frac{2}{U^A} (\bar{\xi}_1 - h) e^{-\beta \Psi_A(\bar{\xi}_1 \nu_1)}}{\int d\bar{\xi}_1 d\nu_1 e^{-\beta \Psi_A(\bar{\xi}_1 \nu_1)}} \quad (3.73)$$

A magnetização calculada para  $h=0$  é dada por:

$$\langle m_A \rangle = \langle \xi_1 \rangle = \frac{\int d\xi_1 d\nu_1 \xi_1 e^{-\beta \Psi_A(\xi_1 \nu_1)}}{\int d\xi_1 d\nu_1 e^{-\beta \Psi_A(\xi_1 \nu_1)}} \quad (3.74)$$

A susceptibilidade magnética é calculada por:

$$\chi_A = \left. \frac{\partial m_A}{\partial h} \right|_{h=0} = \frac{\partial^2 Z_A}{\partial h^2} \quad (3.75)$$

substituindo (3.73) em (3.75) tem-se que:

$$\chi_A = -\frac{2}{U^A} + \beta \frac{\int d\bar{\xi}_1 d\nu_1 \left( \frac{2}{U^A} (\bar{\xi}_1 - h) \right)^2 e^{-\beta \Psi_A(\bar{\xi}_1 \nu_1)}}{\int d\bar{\xi}_1 d\nu_1 e^{-\beta \Psi_A(\bar{\xi}_1 \nu_1)}} - \beta \frac{\int d\bar{\xi}_1 d\nu_1 \left( \frac{2}{U^A} (\bar{\xi}_1 - h) \right)^2 e^{-\beta \Psi_A(\bar{\xi}_1 \nu_1)}}{\int d\bar{\xi}_1 d\nu_1 e^{-\beta \Psi_A(\bar{\xi}_1 \nu_1)}} \cdot \frac{\int d\bar{\xi}_1 d\nu_1 \left( \frac{2}{U^A} (\bar{\xi}_1 - h) \right)^2 e^{-\beta \Psi_A(\bar{\xi}_1 \nu_1)}}{\int d\bar{\xi}_1 d\nu_1 e^{-\beta \Psi_A(\bar{\xi}_1 \nu_1)}} \quad (3.76)$$

fazendo  $h=0$  tem-se finalmente que:

$$\chi_A = -\frac{2}{U_A} + \beta \frac{\int d\xi_1 d\nu_1 \xi_1^2 e^{-\beta\Psi_A(\xi_1\nu_1)}}{\int d\xi_1 d\nu_1 e^{-\beta\Psi_A(\xi_1\nu_1)}} -$$

$$-\beta \frac{\int d\xi_1 d\nu_1 \xi_1 e^{-\beta\Psi_A(\xi_1\nu_1)}}{\int d\xi_1 d\nu_1 e^{-\beta\Psi_A(\xi_1\nu_1)}} \cdot \frac{\int d\xi_1 d\nu_1 \xi_1 e^{-\beta\Psi_A(\xi_1\nu_1)}}{\int d\xi_1 d\nu_1 e^{-\beta\Psi_A(\xi_1\nu_1)}} \quad (3.77)$$

Combinando a definição da susceptibilidade

$$\chi = \beta \left( \langle m^2 \rangle - \langle m \rangle^2 \right) \quad (3.78)$$

com (3.77) e (3.74) pode-se escrever o quadrado da amplitude do momento local como:

$$\langle m_A^2 \rangle = \frac{\int d\xi_1 d\nu_1 \xi_1^2 e^{-\beta\Psi_A(\xi_1\nu_1)}}{\int d\xi_1 d\nu_1 e^{-\beta\Psi_A(\xi_1\nu_1)}} - \frac{2}{\beta U_A} \quad (3.79)$$

O mesmo cálculo é válido para a sub-rede B.

### 3.9 - RESULTADOS NUMÉRICOS

Nesta seção é aplicado o método da integral funcional ao caso particular do intermetálico de fase de Laves  $ZrFe_2$ . Utilizamos a aproximação a um campo na qual o campo elétrico flutuante é substituído pelo número médio de elétrons por sítio. Os parâmetros adotados aqui são os mesmos já utilizados no capítulo 2 para

descrever as propriedades magnéticas deste intermetálico a  $T=0K$ :  $U^{Fe}=1.0$  e  $U^{Zr}=0.8$ ;  $\epsilon^{Fe}=0.0$  e  $\epsilon^{Zr}=1.365$  (em unidades reduzidas) e  $n^{Fe}=1.44$  e  $n^{Zr}=0.54$ . A densidade de estados para a sub-rede do Fe é mesma da fig 2.2 e a densidade de estados para a sub-rede A é obtida a partir desta multiplicada pelo fator de escala  $\alpha=1.3$ .

Antes de calcular os efeitos da temperatura sobre a magnetização vamos ilustrar o método através do cálculo correspondente a  $T=0K$  usando a integral funcional. Para isto primeiramente atribui-se para a "auto energia"  $\Sigma^A$  o valor inicial

$$\Sigma_{1\sigma}^A = \epsilon_{1\sigma}^A - \frac{U^A}{2} (i\nu_1 + \sigma m_A)$$

onde  $m_A$  é o momento nos sítios da sub-rede A a  $T=0K$ , de modo que de acordo com a eq 3.23 o potencial  $V^A$  fica:

$$V_{\sigma}^A = \sigma \frac{U^A}{2} (m_A - \xi)$$

A equação CPA ( eq 3.62) que determina autoconsistentemente os meios efetivos  $\Sigma^A$  envolve uma integração da matriz de espalhamento "T" sobre os campos flutuantes com uma probabilidade contínua  $P_A(\xi)$ . A  $T=0K$  o único valor não nulo desta probabilidade corresponde ao valor do campo flutuante  $\xi_0$  que minimiza a energia livre. Para qualquer outro valor de  $\xi$  a probabilidade  $P_A(\xi)$  se anula devido a presença do fator  $\beta$  na exponencial. Portanto para que a equação CPA seja satisfeita é necessário que o momento magnético  $m_A$  seja igual ao valor mínimo do campo flutuante na sub-rede A dado por:

$$m_A = \xi_0 = -\frac{1}{\pi} \int d\epsilon f(\epsilon) \text{Im} \sum_{\sigma} \frac{\sigma F_{\sigma}^A(z)}{[1 - V_{\sigma}^A(\xi_1, \nu_1) F_{\sigma}^A(z)]} ; z = \epsilon + i\delta, \delta \rightarrow 0^+$$

Sendo que a  $T=0K$  não existe flutuação nos campos, o potencial  $V^A$  se anula e o momento magnético calculado pela expressão acima se reduz à equação

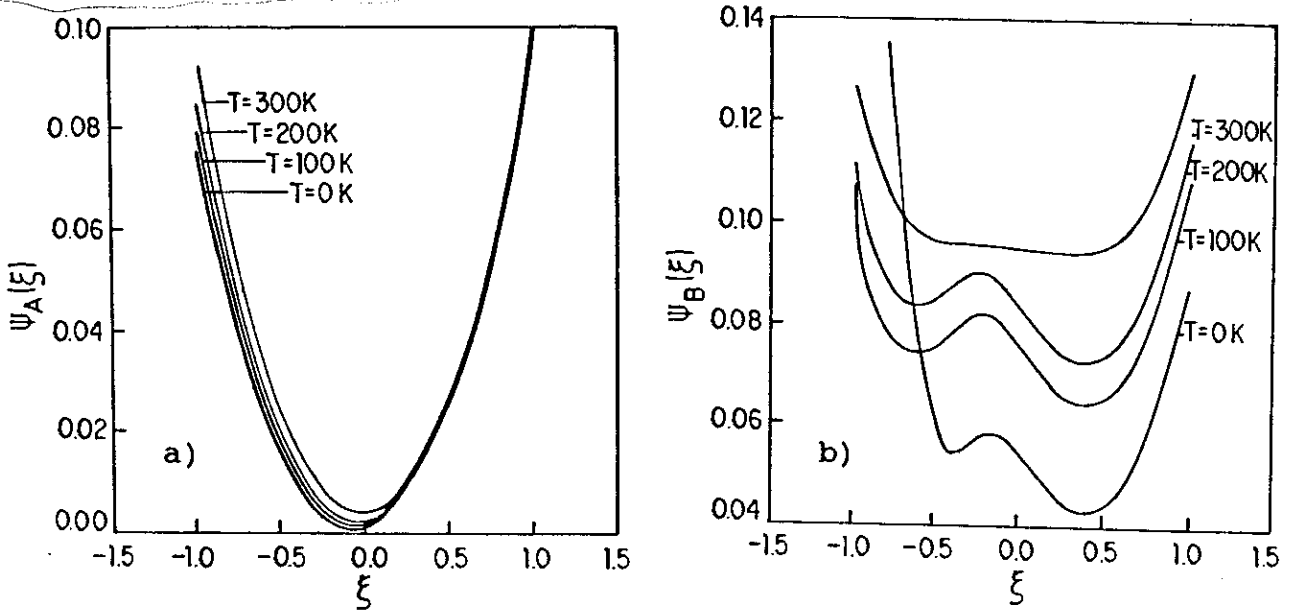
$$m_A = n_A^\uparrow - n_A^\downarrow$$

Portanto a magnetização calculada com o método da integral funcional coincide a  $T=0K$  com aquela calculada no capítulo 2 utilizando a aproximação Hartree-Fock. É importante lembrar que esta análise feita separadamente para a sub-rede A também vale para a sub-rede B.

A desordem intrínseca introduzida pelo método da integral funcional pode ser descrita como: a  $T=0K$  não existe flutuação no spin sendo o único estado possível aquele cujo momento minimiza a energia livre com uma probabilidade determinada por uma função delta correspondendo na analogia de ligas a um sistema sem desordem. Com o aumento da temperatura os momentos magnéticos que eram todos paralelos se orientam ao acaso e/ou mudam sua intensidade dando origem a novos estados correspondendo na analogia de ligas a introdução de impurezas em um sistema puro. Matematicamente este fato pode ser interpretado da seguinte forma: com o aumento da temperatura e a conseqüente redução do momento magnético o mínimo local da energia livre tende a desaparecer e outros valores do campo flutuante ( $\xi$ ) em torno deste valor mínimo passam a ser importantes de modo que para temperaturas da ordem da temperatura crítica a energia livre é completamente simétrica (fig.3.2 ) e ambos os lados ( $\xi > 0$   $\xi < 0$  ) contribuem igualmente para mudar a distribuição de probabilidade que deixa de ser uma função delta se espalhando ao longo do eixo dos campos flutuantes



(fig 3.3). Portanto a predominância do estado magnético a  $T=0K$  diminui gradualmente até que para temperaturas acima de  $T_c$  todos os estados simétricos em  $\xi$  são equiprováveis.



figuras 3.2 energia livre efetiva a) Sub-rede A b) Sub-rede B

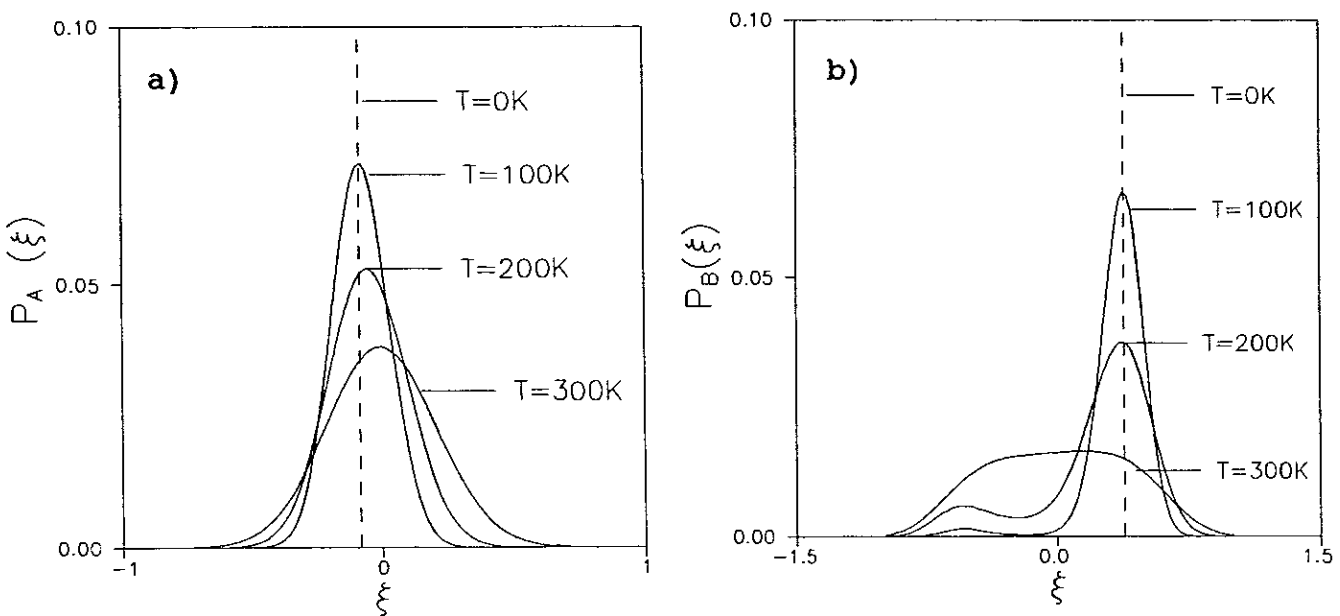


figura 3.3 Distribuição de Probabilidade a) Sub-rede A  
b) Sub-rede B

Como foi feito no capítulo 2, para efetuar os cálculos a temperatura finita adotamos os parâmetros de acoplamento entre as sub-redes dependentes da temperatura na forma:

$$\gamma^{\uparrow} = 0.3 + 0.5(m_B(\tau)/m_B(0))$$

$$\gamma^{\downarrow} = 0.3 - 0.2(m_B(\tau)/m_B(0))$$

Os resultados obtidos mostram que as magnetizações  $m_A$  e  $m_B$  são antiparalelas e a  $T=0K$  coincidem com as calculadas no capítulo anterior utilizando a aproximação de campo médio. O efeito da temperatura sobre a magnetização e sobre a amplitude dos momentos locais para ambas as sub-redes é mostrada na figura 3.4. Esta figura mostra que apesar da magnetização diminuir em módulo com o aumento da temperatura, continua existindo um momento local em cada sítio. Portanto neste método a magnetização se anula devido a orientação aleatória destes momentos locais enquanto que na aproximação de campo médio usual a magnetização se anula porque o momento magnético é destruído. A temperatura crítica obtida ( $T_c=300K$ ) é bem menor do que a obtida no capítulo 2 usando a aproximação de campo médio e bem mais próxima do valor experimental de 600K [66].

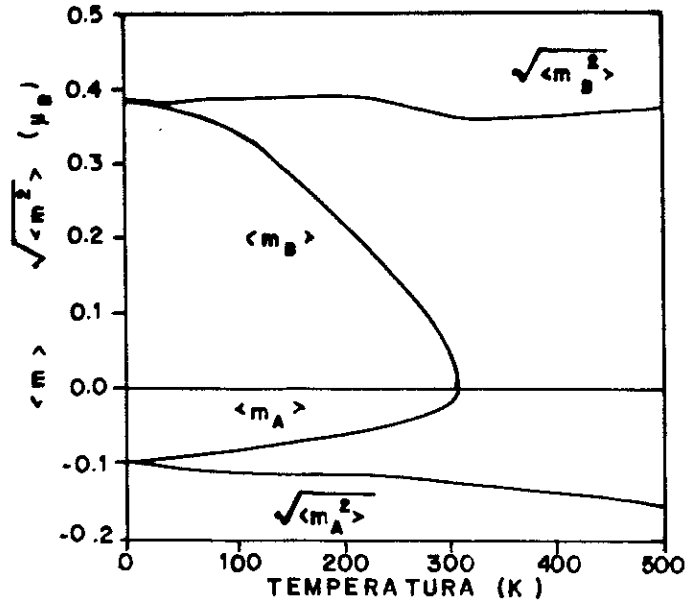


figura 3.4 Dependência com a temperatura da magnetização ( $\langle m \rangle$ ) e da amplitude do momento local ( $\langle m^2 \rangle$ )<sup>1/2</sup> para ambas sub-redes. A=Zr B=Fe

Este modelo simples não tem pretensão de calcular com precisão as temperaturas críticas. O seu objetivo é apenas introduzir um formalismo que permita calcular as temperaturas críticas em situações distintas, como por exemplo é feito no capítulo 4. Portanto qualquer comparação quantitativa com dados experimentais deve ser feita com cautela.

A figura 3.5 mostra as densidades de estados média a  $T=0K$  e  $T=T_c$  para ambas sub-redes obtidas a partir de:

$$\rho^I(z) = - \frac{1}{\pi} \text{Im } F^I(z) \quad I = A \text{ ou } B$$

onde  $F^I$  tem uma dependência implícita na temperatura através das auto-energias  $\Sigma$ . Esta figura mostra que a o efeito da temperatura sobre o sistema deforma as densidades de estados.

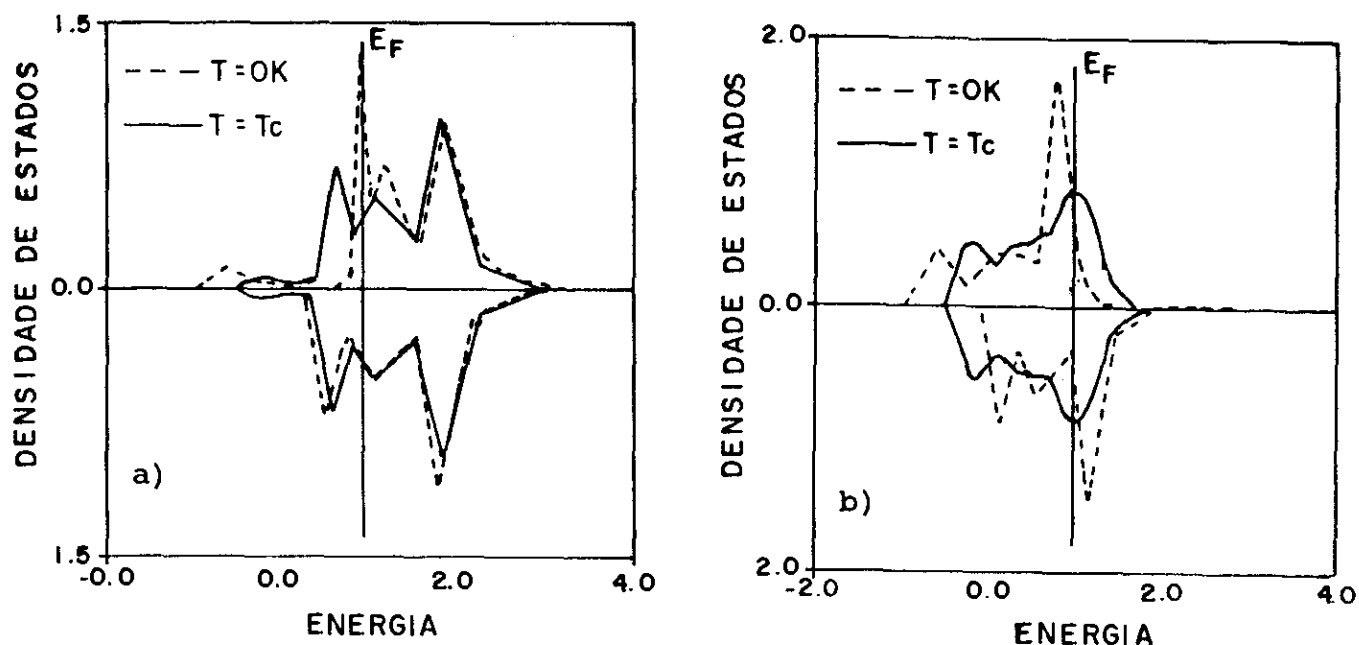
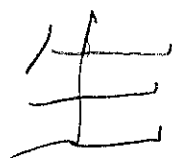


figura 3.5 densidade de estados a) Sub-rede Zr b) Sub-rede Fe

Neste capítulo foi desenvolvido o método da integral funcional para descrever as propriedades magnéticas a temperaturas finitas de intermetálicos de fase de Laves  $AB_2$  apresentando somente magnetismo de natureza itinerante. Foi mostrado que a  $T=0K$  os momentos magnéticos calculados com este método coincidem com os obtidos no capítulo 2 usando a aproximação de campo médio e que a temperaturas acima da temperatura crítica existem em cada sítio momentos locais orientados aleatoriamente produzindo em média uma magnetização nula. As aproximações utilizadas: i) cinco sub-bandas "d" idênticas ii) aproximação de bandas homotéticas, têm como objetivo simplificar os cálculos numéricos bastante complicados neste caso e permitir a sua execução nos computadores que dispomos no momento. Uma versão condensada deste capítulo encontra-se na referência [77].

## CAPÍTULO 4

 *Salute!*

### MÉTODO DA INTEGRAL FUNCIONAL APLICADO AO PSEUDOBINÁRIO DE FASE DE LAVES $(AA')B_2$

#### 4.1 - INTRODUÇÃO

No capítulo 2 foram estudadas as propriedades magnéticas do pseudobinário  $(Zr_{1-x}Hf_x)Fe_2$  a  $T=0K$  utilizando um modelo simples a duas sub-redes acopladas com a interação Coulombiana sendo tratada na aproximação Hartree-Fock. No capítulo 3 estudamos as propriedades magnéticas do intermetálico puro  $ZrFe_2$  a temperaturas finitas através do método da integral funcional. No presente capítulo, o objetivo é estender o método da integral funcional para descrever as propriedades magnéticas do pseudobinário  $(Zr_{1-x}Hf_x)Fe_2$  a temperaturas finitas. Este caso é um pouco mais

complicado porque além da desordem intrínseca introduzida pela integral funcional existe também desordem química na sub-rede A. O formalismo apresentado a seguir é uma generalização direta dos cálculos realizados no capítulo anterior. Por esta razão não é dada ênfase aos detalhes matemáticos para a obtenção das equações autoconsistentes.

#### 4.2 - FORMULAÇÃO DO PROBLEMA

O pseudobinário  $(Zr_{1-x}Hf_x)Fe_2$  é descrito pelo Hamiltoniano (vide capítulo 2)

$$H=H_0+H_1 \quad (4.1)$$

$$H_0 = \sum_{l\sigma} \epsilon_l^I a_{l\sigma}^+ a_{l\sigma} + \sum_{ll'\sigma} T_{ll'}^{AA} a_{l\sigma}^+ a_{l'\sigma} + \sum_{j\sigma} \epsilon_j^B a_{j\sigma}^+ a_{j\sigma} + \sum_{jj'\sigma} T_{jj'}^{BB} a_{j\sigma}^+ a_{j'\sigma} + \sum_{lj\sigma} T^{AB} (a_{l\sigma}^+ a_{j\sigma} + a_{j\sigma}^+ a_{l\sigma}) \quad (4.2)$$

$$H_1 = \sum_l U_l^I n_{l\uparrow} n_{l\downarrow} + U^B \sum_j n_{j\uparrow} n_{j\downarrow} \quad (4.3)$$

Seguindo o mesmo procedimento utilizado no capítulo 3 a função de partição do pseudobinário descrito pelo Hamiltoniano acima, calculada através do método da integral funcional dentro da aproximação estática, é dada por:

$$Z = \int \prod_1 d\xi_1 d\nu_1 \prod_j d\xi_j d\nu_j e^{-\beta \left[ \sum_1 (U_1^I/4) (\xi_1^2 + \nu_1^2) + (U^B/4) \sum_j (\xi_j^2 + \nu_j^2) \right]} \text{Tr} e^{-\beta \tilde{H}_0} \quad (4.4)$$

com

$$\begin{aligned} \tilde{H}_0 = & \sum_{1\sigma} \epsilon_{1\sigma}^I a_{1\sigma}^+ a_{1\sigma} + \sum_{11'\sigma} T_{11'}^{AA} a_{1\sigma}^+ a_{1'\sigma} + \sum_{j\sigma} \epsilon_{j\sigma}^B a_{j\sigma}^+ a_{j\sigma} + \sum_{jj'\sigma} T_{jj'}^{BB} a_{j\sigma}^+ a_{j'\sigma} \\ & + \sum_{1j\sigma} T_{1j}^{AB} (a_{1\sigma}^+ a_{j\sigma} + a_{j\sigma}^+ a_{1\sigma}) \end{aligned} \quad (4.5)$$

$$\epsilon_{1\sigma}^I = \epsilon_1^I - \frac{U^I}{2} (i\nu_1 + \sigma\xi_1) \quad (4.6)$$

$$\epsilon_{j\sigma}^B = \epsilon_0^B - \frac{U^B}{2} (i\nu_j + \sigma\xi_j) \quad (4.7)$$

onde I=Zr ou Hf com concentrações  $C_{Hf}=x$  e  $C_{Zr}=1-x$ . O Hamiltoniano  $\tilde{H}_0$  efetivo (4.5) descreve um sistema a um elétron formado por duas sub-redes acopladas com uma desordem intrínseca devido aos campos flutuantes ( $\xi \nu$ ) em ambas sub-redes e com desordem química na sub-rede A.

Para tratar este Hamiltoniano efetivo incluindo a desordem química e a desordem induzida pelo método da integral funcional, adotamos a aproximação do potencial coerente a um sítio e admitimos que os tunelamentos independem dos átomos que ocupam os sítios. Nesta aproximação os níveis de energia aleatórios em ambas sub-redes são substituídos por meios efetivos  $\Sigma_\sigma^A$  ( $\Sigma_\sigma^B$ ) exceto em um determinado sítio (vide capítulo anterior). Desta forma, o Hamiltoniano escrito em termos destes meios efetivos é:

$$H = H_0 + H_A + H_B \quad (4.8)$$

com

$$H_0 = \sum_{l\sigma} \Sigma_{\sigma}^A a_{l\sigma}^+ a_{l\sigma} + \sum_{ll'\sigma} T_{ll'}^{AA} a_{l\sigma}^+ a_{l'\sigma} + \sum_{j\sigma} \Sigma_{\sigma}^B a_{j\sigma}^+ a_{j\sigma} + \sum_{jj'\sigma} T_{jj'}^{BB} a_{j\sigma}^+ a_{j'\sigma} + \sum_{lj\sigma} T^{AB} (a_{l\sigma}^+ a_{j\sigma} + a_{j\sigma}^+ a_{l\sigma}) \quad (4.9)$$

$$H^A = \sum_{\sigma} (\epsilon_{l\sigma}^I - \Sigma_{\sigma}^A) a_{l\sigma}^+ a_{l\sigma} = \sum_{\sigma} v_{\sigma}^I a_{l\sigma}^+ a_{l\sigma} \quad (4.10)$$

$$H^B = \sum_{\sigma} (\epsilon_{j\sigma}^B - \Sigma_{\sigma}^B) a_{j\sigma}^+ a_{j\sigma} = \sum_{\sigma} v_{\sigma}^B a_{j\sigma}^+ a_{j\sigma} \quad (4.11)$$

A principal diferença entre este Hamiltoniano e o Hamiltoniano do Capítulo anterior é a presença de dois tipos de desordem na sub-rede A representada pela dependência no átomo ocupando o sítio no qual atua um campo flutuante. Adotando a aproximação de bandas homotéticas e seguindo os mesmos procedimentos utilizados no capítulo 3 as equações CPA que determinam os meios efetivos  $\Sigma_{\sigma}^A$  e  $\Sigma_{\sigma}^B$  são dadas por:

$$\int d\xi_1 d\nu_1 \sum_I C_I P_I(\xi_1, \nu_1) \frac{\epsilon_{l\sigma}^I - \Sigma_{\sigma}^A(z)}{1 - (\epsilon_{l\sigma}^I - \Sigma_{\sigma}^A(z)) F_{\sigma}^A(z)} = 0 \quad (4.12)$$

$$\int d\xi_j d\nu_j \frac{\epsilon_{j\sigma}^B - \Sigma_{\sigma}^B(z)}{1 - (\epsilon_{j\sigma}^B - \Sigma_{\sigma}^B(z)) F_{\sigma}^B(z)} P_B(\xi_j, \nu_j) = 0 \quad (4.13)$$

Para uma dada concentração fixa de Hf, estas equações



autoconsistentes são resolvidas numericamente da mesma forma que na seção 3.6. A equação CPA para a sub-rede A envolve uma dupla média: uma sobre os campos flutuantes e a outra sobre a concentração de impurezas. Nos casos extremos ( $x=0$  ou  $x=1$  correspondendo a intermetálicos puros) esta equação se reduz à obtida no capítulo 3. O efeito da desordem química presente na sub-rede A é sentido na sub-rede B através do acoplamento entre as sub-redes, incluído implicitamente nas funções de Green diagonais  $F_{\sigma}^A(z)$  e  $F_{\sigma}^B(z)$ .

A probabilidade para os campos flutuantes na sub-rede B é

$$P_B(\xi_j, \nu_j) = \frac{e^{-\beta\Psi_B(\xi_j, \nu_j)}}{\int d\xi_j d\nu_j e^{-\beta\Psi_B(\xi_j, \nu_j)}} \quad (4.14)$$

$$\Psi_B = \frac{U^B}{4} (\xi_j^2 + \nu_j^2) + \frac{1}{\pi} \int dz f(z) \text{Im} \sum_{\sigma} \ln [ 1 - V_{\sigma}^B(\xi_j, \nu_j) F_{\sigma}^B(z) ] \quad (4.15)$$

enquanto que para a sub-rede A esta probabilidade depende do átomo que ocupa o sítio

$$P_I(\xi_1, \nu_1) = \frac{e^{-\beta\Psi_I(\xi_1, \nu_1)}}{\int d\xi_1 d\nu_1 e^{-\beta\Psi_I(\xi_1, \nu_1)}} \quad (4.16)$$

$$\Psi_I = \frac{U^I}{4} (\xi_1^2 + \nu_1^2) + \frac{1}{\pi} \int dz f(z) \text{Im} \sum_{\sigma} \log [ 1 - V_{\sigma}^I(\xi_1, \nu_1) F_{\sigma}^A(z) ] \quad (4.17)$$

onde  $f(z)$  é a função de Fermi e  $z = \epsilon + i\delta$ ,  $\delta \rightarrow 0^+$ . As funções de

Green  $F_{\sigma}^A(z)$  e  $F_{\sigma}^B(z)$  são definidas por (ver apêndice A)

$$F_{\sigma}^A(z) = g_{11\sigma}^{AA}(z) = \frac{1}{(\alpha - \gamma^2)(E_{+}^{\sigma} - E_{-}^{\sigma})} \left[ (z - \Sigma_{\sigma}^B - E_{-}^{\sigma}) F(E_{-}^{\sigma}) - (z - \Sigma_{\sigma}^B - E_{+}^{\sigma}) F(E_{+}^{\sigma}) \right] \quad (4.18)$$

$$F_{\sigma}^B(z) = g_{jj\sigma}^{BB}(z) = \frac{1}{(\alpha - \gamma^2)(E_{+}^{\sigma} - E_{-}^{\sigma})} \left[ (z - \Sigma_{\sigma}^A - \alpha E_{-}^{\sigma}) F(E_{-}^{\sigma}) - (z - \Sigma_{\sigma}^A - \alpha E_{+}^{\sigma}) F(E_{+}^{\sigma}) \right] \quad (4.19)$$

com

$$E_{\pm}^{\sigma} = \frac{1}{2(\alpha - \gamma^2)} \left\{ \left[ (z - \Sigma_{\sigma}^A + \alpha(z - \Sigma_{\sigma}^B)) \right] + \left\{ \left[ z - \Sigma_{\sigma}^A + \alpha(z - \Sigma_{\sigma}^B) \right]^2 - 4 \left[ (z - \Sigma_{\sigma}^A)(z - \Sigma_{\sigma}^B) \right] (\alpha - \gamma^2) \right\}^{1/2} \right\} \quad (4.20)$$

$F(E_{\pm}^{\sigma})$  é a transformada de Hilbert da densidade de estados  $\rho(\epsilon)$  associada à sub-rede B dada por:

$$F(E_{\pm}^{\sigma}) = \int d\epsilon \frac{\rho(\epsilon)}{(E_{\pm}^{\sigma} - \epsilon)} \quad (4.21)$$

As propriedades magnéticas deste pseudobinário são calculadas da mesma forma que no capítulo 3. Entretanto deve ser lembrado que no caso da sub-rede A estas grandezas dependem do átomo que ocupa o sítio "1". Desta forma os momentos magnéticos e a amplitude dos momentos locais correspondentes ao átomo I da sub-rede A são calculados por:

$$\langle m \rangle_I = \int d\xi_1 d\nu_1 \xi_1 P_I(\xi_1, \nu_1) \quad (4.22)$$

$$\langle m^2 \rangle_I = \int d\xi_1 d\nu_1 \xi_1^2 P_I(\xi_1, \nu_1) - \frac{2}{U^I} kT \quad (4.23)$$

e a magnetização média na sub-rede A é:

$$\langle m \rangle_A = (1-x) \langle m \rangle_{Zr} + x \langle m \rangle_{Hf} \quad (4.24)$$

Da mesma forma tem-se para a sub-rede B que

$$\langle m \rangle_B = \int d\xi_j d\nu_j \xi_j P_B(\xi_j, \nu_j) \quad (4.25)$$

$$\langle m^2 \rangle_B = \int d\xi_j d\nu_j \xi_j^2 P_B(\xi_j, \nu_j) - \frac{2}{U^B} kT \quad (4.26)$$

### 4.3 - RESULTADOS NUMÉRICOS

Nesta seção são apresentados os resultados dos cálculos numéricos efetuados com o método da integral funcional para descrever as propriedades magnéticas do pseudobinário  $(Zr_{1-x}Hf_x)Fe_2$  a temperaturas finitas. Os parâmetros adotados aqui são os mesmos utilizados no capítulo 2 para descrever as propriedades deste pseudobinário a  $T=0K$ .

A dependência com a temperatura e com a concentração da magnetização e da amplitude dos momentos locais para a sub-rede do Fe [ $\langle m_B \rangle$  ( $\langle m_B^2 \rangle$ )<sup>1/2</sup>] e a dependência da amplitude média dos momentos locais e da magnetização média (eq 4.24) para a sub-rede

A são mostradas na figura 4.1. Esta figura mostra que a magnetização na sub-rede do Fe tem uma dependência com a concentração de Hf na outra sub-rede e que a temperatura crítica diminui ao se passar do intermetálico  $ZrFe_2$  para o intermetálico  $HfFe_2$ . Esta dependência da magnetização no sítio do Fe e da temperatura crítica do sistema com a concentração de Hf é devido a variação da ocupação média nos sítios da sub-rede do Fe, via a transferência de carga, a qual se processa através do acoplamento entre as sub-redes.

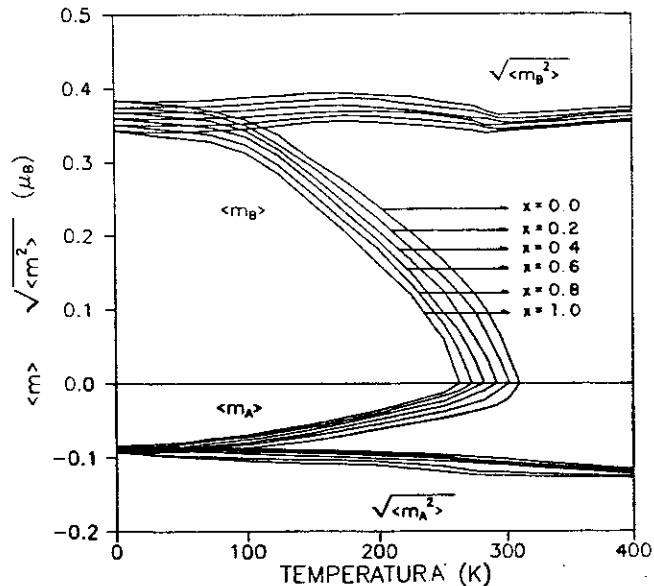


figura 4.1 dependência da magnetização e da amplitude dos momentos locais com a temperatura para vários valores da concentração

Para qualquer comparação quantitativa dos resultados obtidos aqui com dados experimentais, deve-se estender o presente método para incluir as considerações já discutidas no capítulo anterior

tais sejam: a degenerescência dos estados "d", hibridizações com estados sp etc. Na figura 4.2 é mostrada a dependência na concentração da razão  $T_c(x)/T_c(0)$

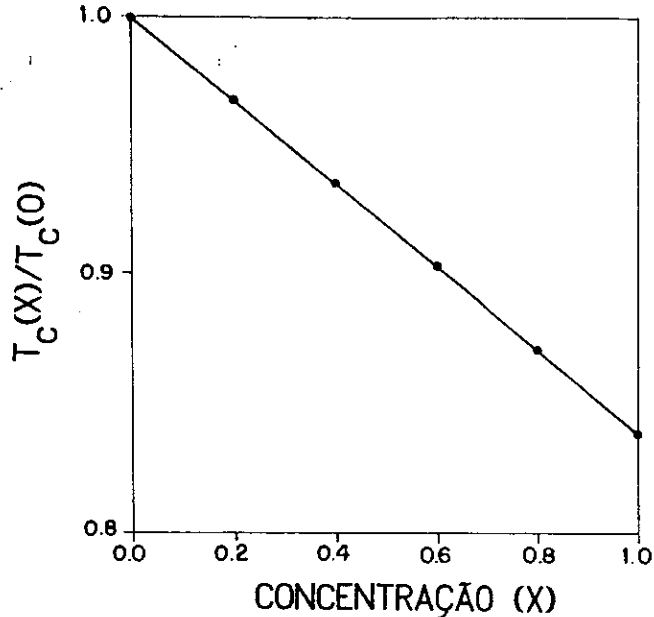


figura 4.2 Dependência da razão das temperaturas críticas  $T_c(x)/T_c(0)$  com a concentração.

Neste capítulo foi estendido o método da integral funcional para o caso do pseudobinário incluindo uma desordem química na sub-rede A. Da mesma forma que no capítulo anterior e principalmente neste caso onde a desordem química torna os cálculos mais complicados, as aproximações utilizadas simplificam muito os cálculos numéricos. Uma versão condensada deste capítulo encontra-se na referência [78].

Nos capítulos anteriores foram estudadas as propriedades magnéticas de intermetálicos e pseudobinários formados por metais de transição apresentando somente magnetização de natureza itinerante. No próximo capítulo será feito um estudo de

intermetálicos com terras raras e metais de transição possuindo magnetização tanto de natureza itinerante quanto localizada.

CAPÍTULO 5

MÉTODO DA INTEGRAL FUNCIONAL APLICADO A INTERMETÁLICOS  
DE FASE DE LAVES COM TERRAS RARAS

5.1 - INTRODUÇÃO

Nos capítulos anteriores foi utilizado o método da integral funcional para estudar compostos intermetálicos de fase de Laves com metais de transição ocupando ambas as sub-redes. Neste capítulo é dada atenção aos intermetálicos de fase de Laves contendo terras raras (R) na sub-rede A e metais de transição (T) na sub-rede B representados pela fórmula geral  $RT_2$ . Este particular intermetálico possuindo tanto elétrons itinerantes "d" quanto estados localizados "f" apresenta magnetização de natureza mista [79-82]. Neste caso a existência do acoplamento entre os estados itinerantes e localizados torna os cálculos

conceitualmente e numericamente mais complexos do que os realizados nos capítulos anteriores.

As propriedades magnéticas a temperatura finita de sistemas de elétrons itinerantes são estudadas através do método da integral funcional. Por outro lado a magnetização associada aos estados localizados é estudada ou por uma teoria simples de campo molecular ou por uma simulação Monte Carlo [2,3]. Portanto para descrever a dependência com a temperatura da magnetização de compostos intermetálicos com terras raras e metais de transição é preciso incluir no método da integral funcional, desenvolvido nos capítulos anteriores, o acoplamento dos elétrons itinerantes "d" com os estados localizados "f". Neste caso o cálculo da função de partição do sistema se escreve como o produto de duas funções de partição efetivas correspondentes a dois subsistemas acoplados (elétrons itinerantes - estados localizados ).

Nas seções seguintes é apresentado o formalismo da integral funcional para sistemas  $RT_2$ , discutida a solução numérica das equações autoconsistentes e feita uma ilustração para o caso do  $GdFe_2$

## 5.2 - O HAMILTONIANO

Nos intermetálicos de Laves formados por terras raras e metais de transição, onde tanto elétrons itinerantes "d" quanto estados localizados "f" estão presentes e em interação, os elétrons itinerantes são descritos usando o modelo de Hubbard com a aproximação de cinco sub-bandas "d" idênticas e o acoplamento entre os spins da terra rara e os elétrons itinerantes é dado pela



interação de Zener. O Hamiltoniano correspondente é:

$$H = H_d^0 + H_d^1 + H_{df} + H_f^{\text{ext}} + H_d^{\text{ext}} \quad (5.1)$$

$$H_d^0 = \sum_{l\sigma} \epsilon_0^A a_{l\sigma}^+ a_{l\sigma} + \sum_{ll'\sigma} T_{ll'}^{AA} a_{l\sigma}^+ a_{l'\sigma} + \sum_{j\sigma} \epsilon_0^B a_{j\sigma}^+ a_{j\sigma} + \sum_{jj'\sigma} T_{jj'}^{BB} a_{j\sigma}^+ a_{j'\sigma} + \sum_{lj\sigma} T^{AB} (a_{l\sigma}^+ a_{j\sigma} + a_{j\sigma}^+ a_{l\sigma}) \quad (5.2)$$

$$H_d^1 = U^A \sum_l n_{l\uparrow} n_{l\downarrow} + U^B \sum_j n_{j\uparrow} n_{j\downarrow} \quad (5.3)$$

$$H_{df} = -J_{df} \sum_l S_l^d \cdot S_l^f \quad (5.4)$$

$$H_f^{\text{ext}} = -g\mu_B \sum_l S_l^f \cdot h_l^{\text{ext}} \quad (5.5)$$

$$H_d^{\text{ext}} = -g\mu_B \sum_l S_l \cdot h_l^{\text{ext}} - g\mu_B \sum_j S_j \cdot h_j^{\text{ext}} \quad (5.6)$$

Os termos  $H_d^0$  e  $H_d^1$  descrevem os elétrons itinerantes com as respectivas interações Coulombianas. O termo  $H_{df}$  descreve a interação local entre os elétrons itinerantes "d" e os estados localizados da terra rara onde  $J_{df}$  é o parâmetro de interação de troca. O termo  $H_f^{\text{ext}}$  descreve um subsistema de estados localizados interagindo com um campo magnético externo " $h^{\text{ext}}$ ". O termo  $H_d^{\text{ext}}$  descreve o acoplamento dos elétrons itinerantes "d" com o campo magnético externo " $h^{\text{ext}}$ ".

### 5.3 - A FUNÇÃO DE PARTIÇÃO

A função de partição do sistema descrito anteriormente é calculada através do método da integral funcional na aproximação estática seguindo o mesmo procedimento utilizado no capítulo 3.

$$z = \int \prod_1 d\xi_1 d\nu_1 \prod_j d\xi_j d\nu_j e^{-\beta[(U^A/4)\sum_1(\xi_1^2 + \nu_1^2) + (U^B/4)\sum_j(\xi_j^2 + \nu_j^2)]} \times \text{Tr} e^{-\beta(\tilde{H}_d^0 + H_f^{\text{ext}} + H_{df})} \quad (5.7)$$

com:

$$\tilde{H}_d^0 = \sum_{l\sigma} \epsilon_{l\sigma}^A a_{l\sigma}^+ a_{l\sigma} + \sum_{ll'\sigma} T_{ll'}^{AA} a_{l\sigma}^+ a_{l'\sigma} + \sum_{j\sigma} \epsilon_{j\sigma}^B a_{j\sigma}^+ a_{j\sigma} + \sum_{jj'\sigma} T_{jj'}^{BB} a_{j\sigma}^+ a_{j'\sigma} + \sum_{lj\sigma} T^{AB} (a_{l\sigma}^+ a_{j\sigma} + a_{j\sigma}^+ a_{l\sigma}) \quad (5.8)$$

$$\epsilon_{l\sigma}^A = \epsilon_0^A - \frac{U^A}{2} \left( i\nu_l + \sigma\xi_l \right) - \sigma h_l^{\text{ext}} \quad (5.9)$$

$$\epsilon_{j\sigma}^B = \epsilon_0^B - \frac{U^B}{2} \left( i\nu_j + \sigma\xi_j \right) - \sigma h_j^{\text{ext}} \quad (5.10)$$

Esta função de partição envolve um traço sobre variáveis dos elétrons itinerantes "d" e dos estados localizados "f". Quando a interação de troca  $J_{df}$  for igual a zero, os elétrons itinerantes não interagem com os estados localizados e a função de partição (5.7) se reduz ao produto de duas funções de partição de dois subsistemas independentes. Para calcular explicitamente a função de partição acima, no caso de  $J_{df} \neq 0$ , adota-se o procedimento utilizado na referência [83] usando o fato de que o parâmetro  $J_{df}$  é pequeno para expandir o termo  $e^{-\beta H_{df}}$  em potências de  $J_{df}$

conservando somente termos até segunda ordem. Desta forma a função de partição pode ser escrita como:

$$Z = \int \prod_1 d\xi_1 d\nu_1 \prod_j d\xi_j d\nu_j e^{-\beta[(U^A/4)\sum_1(\xi_1^2 + \nu_1^2) + (U^B/4)\sum_j(\xi_j^2 + \nu_j^2)]} \times$$

$$\times \text{Tr}_d e^{-\beta\tilde{H}_d^0} \text{Tr}_f e^{-\beta H_f^{\text{ext}}} \left\{ 1 + \beta J_{df} \sum_1 S_1^d \cdot S_1^f + \frac{1}{2} (\beta J_{df})^2 \sum_{11'} S_1^f \cdot S_1^d S_{1'}^d \cdot S_{1'}^f \right\} \quad (5.11)$$

Tomando a média sobre as variáveis dos elétrons itinerantes "d" e sobre os estados localizados "f" e desprezando a média sobre a interação entre dois estados localizados envolvendo termos de ordem superior em  $J_{df}$ , pode-se escrever a função de partição como:

$$Z = \int \prod_1 d\xi_1 d\nu_1 \prod_j d\xi_j d\nu_j e^{-\beta[(U^A/4)\sum_1(\xi_1^2 + \nu_1^2) + (U^B/4)\sum_j(\xi_j^2 + \nu_j^2)]} \times$$

$$\times \text{Tr} e^{-\beta\tilde{H}_d^0} \cdot \text{Tr} e^{-\beta H_f^{\text{ext}}} \left\{ 1 + \beta J_{df} \sum_1 \langle S_1^d \rangle \cdot S_1^f + \beta J_{df} \sum_1 \langle S_1^f \rangle \cdot S_1^d + \right.$$

$$\left. + \frac{1}{2} (\beta J_{df})^2 \sum_{11'} S_1^f \cdot \langle S_1^d S_{1'}^d \rangle \cdot S_{1'}^f \right\} \quad (5.12)$$

Na equação (5.12) os valores médios sobre os estados "d" definidos acima incluindo implicitamente os campos flutuantes são calculados por:

$$\langle S^d \rangle = \frac{\text{Tr} S^d e^{-\beta\tilde{H}_d}}{\text{Tr} e^{-\beta\tilde{H}_d}} \quad (5.13)$$

Uma relação semelhante a esta vale para a média sobre os estados "f". O valor médio  $\langle S_1^d S_{1'}^d \rangle$  pode ser escrito em termos da

susceptibilidade magnética como:

$$\langle S_{11}^d S_{11'}^d \rangle = \frac{\chi_{11'}^d}{\beta (g\mu_B)^2} + \langle S_{11}^d \rangle \cdot \langle S_{11'}^d \rangle \quad (5.14)$$

A susceptibilidade  $\chi_{11}^d$ , definida acima, é interpretada como a resposta no sítio "1" à aplicação de um campo magnético no sítio "1'". Substituindo (5.14) em (5.12) a função de partição se escreve como:

$$Z = \int \prod_1 d\xi_1 d\nu_1 \prod_j d\xi_j d\nu_j e^{-\beta [(U^A/4) \sum_1 (\xi_1^2 + \nu_1^2) + (U^B/4) \sum_j (\xi_j^2 + \nu_j^2)]} \times$$

$$\times \text{Tr} e^{-\beta \tilde{H}_d^0} \cdot \text{Tr} e^{-\beta H_f^{\text{ext}}} \left\{ 1 + \beta J_{df} \sum_1 \langle S_{11}^d \rangle \cdot S_{11'}^f + \beta J_{df} \sum_1 \langle S_{11'}^f \rangle \cdot S_{11}^d + \right.$$

$$\left. + \frac{1}{2} \beta \left( \frac{J_{df}^2}{g\mu_B} \right) \sum_{11'} S_{11'}^f \cdot \chi_{11'}^d \cdot S_{11'}^f + \frac{1}{2} (\beta J_{df})^2 \sum_{11'} (S_{11'}^f \cdot \langle S_{11'}^d \rangle) (\langle S_{11'}^d \rangle \cdot S_{11'}^f) \right\} \quad (5.15)$$

Usando novamente o fato de que o parâmetro  $J_{df}$  é pequeno, pode-se reescrever a função de partição do sistema como um produto de duas funções de partição acopladas associadas aos subsistemas de elétrons itinerante "d" e estados localizados "f" na forma:

$$Z = Z^d \cdot Z^f \quad (5.16)$$

$$Z^d = \int \prod_1 d\xi_1 d\nu_1 \prod_j d\xi_j d\nu_j e^{-\beta[(U^A/4)\sum_1(\xi_1^2 + \nu_1^2) + (U^B/4)\sum_j(\xi_j^2 + \nu_j^2)]} \cdot \text{Tr} e^{-\beta\tilde{H}_d} \quad (5.17)$$

$$Z^f = \text{Tr} e^{-\beta\tilde{H}_f} \quad (5.18)$$

$$\tilde{H}_d = \tilde{H}_d^0 + J_{df} \sum_1 \langle S_1^f \rangle \cdot S_1^d \quad (5.19)$$

$$\tilde{H}_f = -J_{df} \sum_1 \langle S_1^d \rangle \cdot S_1^f - \frac{1}{2} \left( \frac{J_{df}}{g\mu_B} \right)^2 \sum_{11'} S_1^f \cdot \chi_{11'}^d \cdot S_{1'}^f - g\mu_B \sum_1 S_1^f \cdot h_1^{\text{ext}} \quad (5.20)$$

O Hamiltoniano efetivo  $\tilde{H}_f$  descreve o subsistema de estados localizados acoplado aos elétrons itinerantes através da magnetização itinerante  $\langle S_1^d \rangle$  e acoplados entre si via a susceptibilidade magnética eletrônica  $\chi_{11'}^d$ . O Hamiltoniano efetivo  $\tilde{H}_d$  descreve o subsistema de elétrons itinerantes "d" acoplado aos estados localizados "f" via a magnetização  $\langle S_1^f \rangle$

#### 5.4 O SUBSISTEMA DE ELÉTRONS ITINERANTES.

Para tratar o Hamiltoniano efetivo que descreve o subsistema de elétrons itinerantes "d" adota-se a aproximação do potencial coerente a um sítio escrevendo o Hamiltoniano efetivo  $\tilde{H}_d$  na forma: (vide capítulo 3)

$$H = H_0 + H_A + H_B \quad (5.21)$$

com

$$H_0 = \sum_{l\sigma} \Sigma_{\sigma}^A a_{l\sigma}^+ a_{l\sigma} + \sum_{ll'\sigma} T_{ll'}^{AA} a_{l\sigma}^+ a_{l'\sigma} + \sum_{j\sigma} \Sigma_{\sigma}^B a_{j\sigma}^+ a_{j\sigma} + \sum_{jj'\sigma} T_{jj'}^{BB} a_{j\sigma}^+ a_{j'\sigma} + \sum_{lj\sigma} T^{AB} (a_{l\sigma}^+ a_{j\sigma} + a_{j\sigma}^+ a_{l\sigma}) \quad (5.22)$$

$$H^A = \sum_{\sigma} \left( \epsilon_{l\sigma}^A - \Sigma_{\sigma}^A + J_{df} \langle S_1^f \rangle \right) a_{l_0\sigma}^+ a_{l_0\sigma} = \sum_{\sigma} V_{\sigma}^A a_{l_0\sigma}^+ a_{l_0\sigma} \quad (5.23)$$

$$H^B = \sum_{\sigma} \left( \epsilon_{j\sigma}^B - \Sigma_{\sigma}^B \right) a_{j_0\sigma}^+ a_{j_0\sigma} = \sum_{\sigma} V_{\sigma}^B a_{j_0\sigma}^+ a_{j_0\sigma} \quad (5.24)$$

No caso em que os subsistemas de estados localizados e elétrons itinerantes são desacoplados ( $J_{df}=0$ ), este Hamiltoniano efetivo se reduz ao calculado no capítulo 3. Adotando neste momento as mesmas aproximações e procedimentos utilizados no capítulo 3 obtém-se a equação CPA como:

$$\int d\xi_1 d\nu_1 \frac{V^A(\xi_1, \nu_1)}{1 - V^A(\xi_1, \nu_1) F_{\sigma}^A(z)} P_A(\xi_1, \nu_1) = 0 \quad (5.25)$$

$$\int d\xi_j d\nu_j \frac{V^B(\xi_j, \nu_j)}{1 - V^B(\xi_j, \nu_j) F_{\sigma}^B(z)} P_B(\xi_j, \nu_j) = 0 \quad (5.26)$$

Nestas equações o acoplamento entre as sub-redes está contido implicitamente nas funções de Green diagonais  $F^A$  e  $F^B$  e o acoplamento com o subsistema de estados localizados é incluído no potencial  $V^A$ . As distribuições de probabilidade são definidas por:

$$P_A(\xi_1, \nu_1) = \frac{e^{-\beta\Psi_A(\xi_1, \nu_1)}}{\int d\xi_1 d\nu_1 e^{-\beta\Psi_A(\xi_1, \nu_1)}} \quad (5.27)$$

$$P_B(\xi_j, \nu_j) = \frac{e^{-\beta\Psi_B(\xi_j, \nu_j)}}{\int d\xi_j d\nu_j e^{-\beta\Psi_B(\xi_j, \nu_j)}} \quad (5.28)$$

com as energias livres efetivas associadas a cada sub-rede dadas por:

$$\Psi_A(\xi_1, \nu_1) = \sum_1 \frac{U^A}{4}(\xi_1^2 + \nu_1^2) + \sum_1 \frac{1}{\pi} \int d\epsilon f(\epsilon) \text{Im} \sum_{\sigma} \ln [1 - V_{\sigma}^A(\xi_1, \nu_1) F_{\sigma}^A(z)] \quad (5.29)$$

$$\Psi_B(\xi_j, \nu_j) = \sum_j \frac{U^B}{4}(\xi_j^2 + \nu_j^2) + \sum_j \frac{1}{\pi} \int d\epsilon f(\epsilon) \text{Im} \sum_{\sigma} \ln [1 - V_{\sigma}^B(\xi_j, \nu_j) F_{\sigma}^B(z)] \quad (5.30)$$

onde  $f(\epsilon)$  é a função de Fermi e  $z = \epsilon + i\delta$ ,  $\delta \rightarrow 0^+$ . As funções de Green diagonais  $F_{\sigma}^A(z)$  e  $F_{\sigma}^B(z)$  são dadas por: (ver apêndice A)

$$F_{\sigma}^A(z) = g_{11\sigma}^{AA}(z) = \frac{1}{(\alpha - \gamma^2)(E_+^{\sigma} - E_-^{\sigma})} \left[ (z - \Sigma_{\sigma}^B - E_-^{\sigma}) F(E_-^{\sigma}) - (z - \Sigma_{\sigma}^B - E_+^{\sigma}) F(E_+^{\sigma}) \right] \quad (5.31)$$

$$F_{\sigma}^B(z) = g_{jj\sigma}^{BB}(z) = \frac{1}{(\alpha - \gamma^2)(E_+^{\sigma} - E_-^{\sigma})} \left[ (z - \Sigma_{\sigma}^A - \alpha E_-^{\sigma}) F(E_-^{\sigma}) - (z - \Sigma_{\sigma}^A - \alpha E_+^{\sigma}) F(E_+^{\sigma}) \right] \quad (5.32)$$

com

$$E_{\pm}^{\sigma} = \frac{1}{2(\alpha - \gamma^2)} \left\{ \left[ (z - \Sigma_{\sigma}^A + \alpha(z - \Sigma_{\sigma}^B)) \right] + \left\{ \left[ z - \Sigma_{\sigma}^A + \alpha(z - \Sigma_{\sigma}^B) \right]^2 - 4 \left[ (z - \Sigma_{\sigma}^A)(z - \Sigma_{\sigma}^B) \right] (\alpha - \gamma^2) \right\}^{1/2} \right\} \quad (5.33)$$

$F(E_{\pm}^{\sigma})$  é a transformada de Hilbert da densidade de estados  $\rho(\epsilon)$  dada por:

$$F(E_{\pm}^{\sigma}) = \int d\epsilon \frac{\rho(\epsilon)}{(E_{\pm}^{\sigma} - \epsilon)} \quad (5.34)$$

A função de partição associada ao subsistema de elétrons itinerantes é calculada da mesma forma que no capítulo 3 usando a aproximação de bandas homotéticas e desprezando os termos de segunda ordem nos tunelamentos. Desta forma a função de partição fatora em um produto de duas funções de partição efetivas associadas a cada sub-rede onde o tunelamento entre elas está implicitamente incluído; tem-se então:

$$Z_d = Z_d^A \cdot Z_d^B \quad (5.35)$$

onde  $Z_d^A$  ( $Z_d^B$ ) é a função de partição para a sub-rede A(B) dada por:

$$Z_d^A = \int \prod_1 d\xi_1 d\nu_1 e^{-\beta \Psi_A(\xi_1, \nu_1)} \quad \text{Sub-rede A} \quad (5.36)$$

$$Z_d^B = \int \prod_j d\xi_j d\nu_j e^{-\beta \Psi_B(\xi_j, \nu_j)} \quad \text{Sub-rede B} \quad (5.37)$$



### 5.5 SUBSISTEMA DE ESTADOS LOCALIZADOS.

A magnetização para o subsistema de estados localizados descrito pelo Hamiltoniano efetivo  $\tilde{H}_f$  (eq. 5.20) é calculada através de:

$$m^F = g\mu_B \langle S_1^f \rangle \quad (5.38)$$

onde o valor médio  $\langle S_1^f \rangle$  é dado por:

$$\langle S_1^f \rangle = \frac{\text{Tr}_f S_1^f e^{-\beta \tilde{H}_f}}{\text{Tr}_f e^{-\beta \tilde{H}_f}} \quad (5.39)$$

Esta média estatística pode ser calculada por uma simulação Monte Carlo ou pela teoria de campo molecular. Devido ao grande tempo de computação necessário para a execução de uma simulação Monte Carlo utilizamos neste trabalho a teoria de campo molecular para estimar o valor médio  $\langle S_1^f \rangle$ , já que uma autoconsistência completa para o subsistema de elétrons itinerantes deve ser feita a cada passo Monte Carlo.

Na teoria de campo molecular o momento localizado em um dado sítio "1" interage com a média dos spins em torno de si e o Hamiltoniano  $\tilde{H}_f$  que descreve o subsistema de estados localizados é aproximado por:

$$\tilde{H}_f^f = - \left[ g\mu_B h^{\text{ext}} + J_{df} \langle S_1^d \rangle + \frac{1}{2} \left( \frac{J_{df}}{g\mu_B} \right)^2 \langle S_{1'}^f \rangle \chi_{11'}^d \right] \cdot S_1^f \quad (5.40)$$

e o valor médio  $\langle S_1^f \rangle$  é dado por:

$$\langle S_1^f \rangle = S \cdot B_s(\eta) \quad (5.41)$$

onde

$$B_s(\eta) = \frac{1}{S} \left[ \left( s + \frac{1}{2} \right) \coth \left( s + \frac{1}{2} \right) \eta - \frac{1}{2} \coth \frac{1}{2} \eta \right] \quad (5.42)$$

é a função de Brillouin e a variável  $\eta$  é definida por :

$$\eta = \beta \left( g\mu_B h^{\text{ext}} + J_{df} \langle S_1^d \rangle + N(A) \frac{1}{2} \left( \frac{J_{df}}{g\mu_B} \right)^2 \chi_{11}^d \cdot \langle S_1^f \rangle \right) \quad (5.43)$$

onde  $N(A)$  é o número de primeiros vizinhos de um dado sítio ocupado por uma terra rara

## 5.6 - A AUTOCONSISTÊNCIA

A autoconsistência para este intermetálico com terras raras envolve dois conjuntos de equações; um para cada subsistema. Para resolver numericamente estas equações, primeiro toma-se o valor médio  $\langle S_1^f \rangle = 0$  e efetua-se a autoconsistência para o subsistema de elétrons itinerantes e ao final calcula-se a magnetização  $\langle S_1^d \rangle$  e a susceptibilidade magnética  $\chi_{11}^d$ , (ver seção seguinte). Com estes valores entra-se na autoconsistência para o subsistema de estados localizados para calcular um novo valor para a magnetização localizada  $\langle S_1^f \rangle$ . A partir de então, com este novo valor de  $\langle S_1^f \rangle$  retorna-se as equações do subsistema de elétrons itinerantes e recalculam-se novos valores para a magnetização  $\langle S_1^d \rangle$  e para a susceptibilidade  $\chi_{11}^d$ . A autoconsistência é obtida quando a diferença entre dois valores consecutivos das magnetizações  $\langle S_1^f \rangle$  está dentro de uma precisão de 0.001. Na figura 5.1 é mostrado o

fluxograma deste processo autoconsistente.

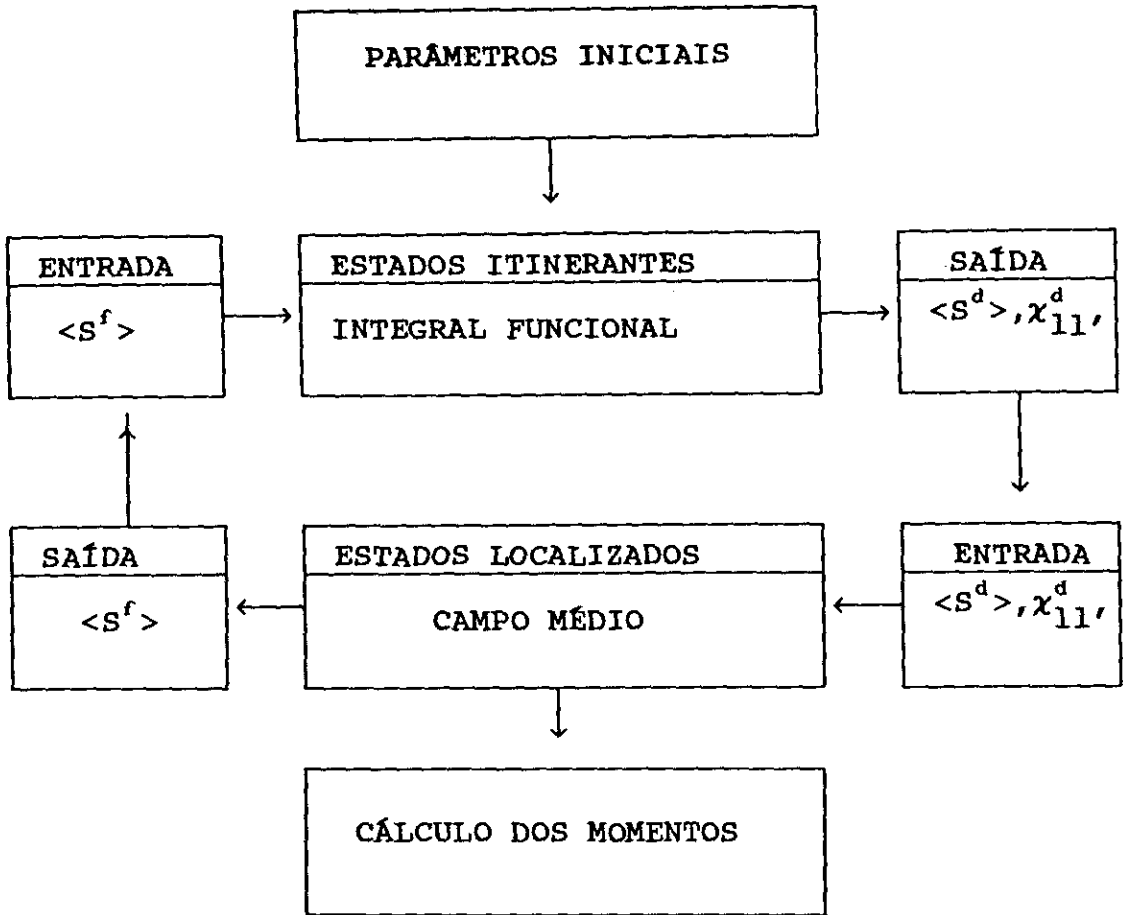


Figura 5.1 Fluxograma para processo autoconsistente

Após a obtenção da solução autoconsistente, a magnetização  $d$  e a amplitude do momento local nas sub-redes A e B são calculadas por:

$$\langle m_I \rangle = \langle \xi \rangle \quad (5.44)$$

$$\langle m_I^2 \rangle = \langle \xi^2 \rangle - \frac{2}{U^I} kT \quad (5.45)$$

onde  $I = A$  ou  $B$ . sendo o valor médio dado por:

$$\langle \xi \rangle = \int d\xi d\nu \xi P(\xi\nu) \quad (5.46)$$

### 5.7 CÁLCULO DA SUSCEPTIBILIDADE $\chi_{11_0}^d$

Para calcular a susceptibilidade magnética  $\chi_{11_0}^d$  definida anteriormente como sendo a resposta no sítio "1" à aplicação de um campo magnético em um determinado sítio "1<sub>0</sub>", devemos aplicar além do campo magnético externo  $h_1^{\text{ext}}$  que atua sobre todos os sítios da sub-rede A um outro campo magnético  $h_{1_0}^{\text{ext}}$  que atua somente no sítio 1<sub>0</sub> desta mesma sub-rede. Desta forma o Hamiltoniano que descreve este sistema é:

$$H_d^0 = \sum_{1\sigma} \epsilon_0^A a_{1\sigma}^+ a_{1\sigma} + \sum_{11'\sigma} T_{11'}^{AA} a_{1\sigma}^+ a_{1'\sigma} + \sum_{j\sigma} \epsilon_0^B a_{j\sigma}^+ a_{j\sigma} + \sum_{jj'\sigma} T_{jj'}^{BB} a_{j\sigma}^+ a_{j'\sigma} + \sum_{lj\sigma} T^{AB} (a_{1\sigma}^+ a_{j\sigma} + a_{j\sigma}^+ a_{1\sigma}) - \sum_{1\sigma} S_1 \cdot h^{\text{ext}} - \sum_{j\sigma} S_j \cdot h^{\text{ext}} - \sum_{\sigma} S_{1_0} \cdot h_{1_0}^{\text{ext}} \quad (5.47)$$

Agora tem-se na sub-rede A além da desordem associada aos campos flutuantes o efeito extra de uma "impureza" introduzido pela aplicação do campo magnético no sítio "1<sub>0</sub>". Seguindo o mesmo procedimento utilizado anteriormente, a função de partição associada à sub-rede A para o Hamiltoniano acima é:

$$\bar{Z}^A = \int \prod_1 d\xi_1 d\nu_1 e^{-\beta \bar{\Psi}_A(\xi_1, \nu_1)} \quad (5.48)$$

com a energia livre do sistema  $\bar{\Psi}_A$  sendo dada por:

$$\bar{\Psi}_A(\xi_1, \nu_1) = \sum_1 \frac{U^A}{4} (\xi_1^2 + \nu_1^2) + \sum_1 \frac{1}{\pi} \int d\epsilon f(\epsilon) \text{Im} \sum_{\sigma} \ln \left[ 1 - v_{\sigma}^A(\xi_1, \nu_1) \bar{F}_{1\sigma}^A(z) \right] \quad (5.49)$$

onde  $f(\epsilon)$  é a função de Fermi e  $z = \epsilon + i\delta$ ,  $\delta \rightarrow 0^+$ . A função de

Green diagonal associada à sub-rede A para este problema incluindo uma "impureza" é dada por:

$$\bar{F}_{1\sigma}^{\Lambda}(z) = F_{1\sigma}^{\Lambda}(z) + g_{11_0\sigma}^{\Lambda}(z) \frac{-\sigma h_{1_0}^{\text{ext}}}{1 + \sigma h_{1_0}^{\text{ext}} F_{1_0\sigma}^{\Lambda}(z)} g_{1_0 1\sigma}^{\Lambda}(z) \quad (5.50)$$

onde  $F^{\Lambda}$  é a função de Green diagonal contendo somente a desordem intrínseca devido ao tratamento da integral funcional. O cálculo da energia livre  $\bar{\Psi}_{\Lambda}$  é complicado pela presença da função de Green  $\bar{F}^{\Lambda}$  envolvendo a existência dos dois sítios relevantes 1 e  $1_0$ . O seu cálculo pode ser simplificado expandindo o termo logarítmico em série de potências:

$$\begin{aligned} \sum_{1\sigma} \ln [1 - v_{\sigma}^{\Lambda}(\xi_1 \nu_1) \bar{F}_{1\sigma}^{\Lambda}(z)] &= \sum_{1\sigma} \ln [1 - v_{\sigma}^{\Lambda}(\xi_1 \nu_1) F_{1\sigma}^{\Lambda}(z)] - \\ &- \sum_{1\sigma} \frac{v_{\sigma}^{\Lambda}(\xi_1 \nu_1)}{1 - v_{\sigma}^{\Lambda}(\xi_1 \nu_1) F_{1\sigma}^{\Lambda}(z)} g_{11_0\sigma}^{\Lambda} \frac{\sigma h_{1_0}^{\text{ext}}}{1 + \sigma h_{1_0}^{\text{ext}} F_{1_0\sigma}^{\Lambda}(z)} g_{1_0 1\sigma}^{\Lambda} \end{aligned} \quad (5.51)$$

Somando-se o segundo termo do lado direito de (5.51) sobre todos os sítios "1" obtém-se

$$\begin{aligned} \sum_{1\sigma} \ln [1 - v_{\sigma}^{\Lambda}(\xi_1 \nu_1) \bar{F}_{1\sigma}^{\Lambda}(z)] &= \sum_{1\sigma} \ln [1 - v_{\sigma}^{\Lambda}(\xi_1 \nu_1) F_{1\sigma}^{\Lambda}(z)] - \\ &- \sum_{\sigma} \frac{v_{\sigma}^{\Lambda}(\xi_1 \nu_1)}{1 - v_{\sigma}^{\Lambda}(\xi_1 \nu_1) F_{1\sigma}^{\Lambda}(z)} \cdot \frac{\sigma h_{1_0}^{\text{ext}}}{1 + \sigma h_{1_0}^{\text{ext}} F_{1_0\sigma}^{\Lambda}(z)} \cdot \frac{\partial F_{1_0\sigma}^{\Lambda}(z)}{\partial z} \end{aligned} \quad (5.52)$$

substituindo (5.52) em (5.49) a energia livre se escreve como a

soma de dois termos:

$$\bar{\Psi}_A(\xi_1 \nu_1) = \Psi_A(\xi_1 \nu_1) + \Psi_A(h_{10}^{\text{ext}}) \quad (5.53)$$

com

$$\Psi_A(\xi_1 \nu_1) = \sum_1 \frac{U^A}{4} (\xi_1^2 + \nu_1^2) + \sum_1 \frac{1}{\pi} \int \text{def}(\epsilon) \text{Im} \sum_{\sigma} \ln \left[ 1 - V_{\sigma}^A(\xi_1 \nu_1) F_{1\sigma}^A(z) \right] \quad (5.54)$$

$$\Psi_A(h_{10}^{\text{ext}}) = - \frac{1}{\pi} \int \text{def}(\epsilon) \text{Im} \sum_{\sigma} \frac{V_{\sigma}^A(\xi_1 \nu_1)}{1 - V_{\sigma}^A(\xi_1 \nu_1) F_{1\sigma}^A(z)} \cdot \frac{\sigma h_{10}^{\text{ext}}}{1 + \sigma h_{10}^{\text{ext}} F_{1\sigma}^A(z)} \cdot \frac{\partial F_{1\sigma}^A(z)}{\partial z} \quad (5.55)$$

onde  $z = \epsilon + i\delta$ ,  $\delta \rightarrow 0^+$ . No caso em que  $h_{10} = 0$  a energia livre acima ( $\bar{\Psi}_A$ ) se reduz à energia livre ( $\Psi_A$ ) definida em (5.29). A susceptibilidade magnética  $\chi_{11_0}$  é calculada por:

$$\chi_{11_0}^d = g\mu_B \left. \frac{\partial m_1}{\partial h_{10}^{\text{ext}}} \right|_{h_{10}^{\text{ext}} = 0} \quad (5.56)$$

onde  $m_1$  é o momento magnético no sítio "1" calculado através de

$$m_1 = - g\mu_B \left. \frac{\partial}{\partial h_{10}^{\text{ext}}} \left( - \frac{1}{\beta} \ln \bar{Z}^A \right) \right|_{h_{10}^{\text{ext}} = 0} \quad (5.57)$$

Seguindo o mesmo procedimento utilizado no capítulo 3 obtém-se que:

$$m_1 = \langle \xi \rangle = \frac{\int d\xi d\nu \xi e^{-\beta \Psi_A(\xi_1 \nu_1)} \cdot e^{-\beta \Psi_A(h_{10}^{\text{ext}})}}{\int d\xi d\nu e^{-\beta \Psi_A(\xi_1 \nu_1)} \cdot e^{-\beta \Psi_A(h_{10}^{\text{ext}})}} \quad (5.58)$$

A susceptibilidade magnética  $\chi_{110}^d$  é calculada derivando a expressão acima em relação ao campo magnético externo  $h_{10}^{\text{ext}}$ , lembrando que este campo está incluído somente no termo  $\bar{\Psi}_A(h_{10}^{\text{ext}})$ . Desta forma obtém-se que:

$$\chi_{110}^d = \frac{\int d\xi d\nu \xi \cdot \left( -\beta \frac{\partial \bar{\Psi}_A(h_{10}^{\text{ext}})}{\partial h_{10}} \right) e^{-\beta \bar{\Psi}_A(\xi\nu)}}{\int d\xi d\nu e^{-\beta \bar{\Psi}_A(\xi\nu)}} -$$

$$- \frac{\int d\xi d\nu \xi \cdot e^{-\beta \bar{\Psi}_A(\xi\nu)}}{\int d\xi d\nu e^{-\beta \bar{\Psi}_A(\xi\nu)}} \cdot \frac{\int d\xi d\nu \left( -\beta \frac{\partial \bar{\Psi}_A(h_{10}^{\text{ext}})}{\partial h_{10}} \right) e^{-\beta \bar{\Psi}_A(\xi\nu)}}{\int d\xi d\nu e^{-\beta \bar{\Psi}_A(\xi\nu)}} \quad (5.59)$$

Nas expressões acima a energia livre foi escrita como  $\bar{\Psi}_A$  (eq 5.53) para condensar a notação. Tomando a derivada de  $\bar{\Psi}_A(h_{10}^{\text{ext}})$  em relação a  $h_{10}^{\text{ext}}$  e depois fazendo  $h_{10}^{\text{ext}} = 0$  tem-se

$$\chi_{110}^d = -\beta \frac{\int d\xi d\nu \left( \xi \cdot f_{110} \right) e^{-\beta \bar{\Psi}_A(\xi\nu)}}{\int d\xi d\nu e^{-\beta \bar{\Psi}_A(\xi\nu)}} -$$

$$-\beta \frac{\int d\xi d\nu \xi e^{-\beta \bar{\Psi}_A(\xi\nu)}}{\int d\xi d\nu e^{-\beta \bar{\Psi}_A(\xi_1\nu_1)}} \cdot \frac{\int d\xi d\nu f_{110} e^{-\beta \bar{\Psi}_A(\xi\nu)}}{\int d\xi d\nu e^{-\beta \bar{\Psi}_A(\xi_1\nu_1)}} \quad (5.60)$$

onde  $f_{11_0}$  é definida por:

$$f_{11_0}(\xi) = - \left. \frac{\partial \Psi_A(h_{10}^{\text{ext}})}{\partial h_{10}} \right|_{h_{10}=0} = \frac{1}{\pi} \int d\varepsilon f(\varepsilon) \text{Im} \sum_{\sigma} \frac{\sigma v_{\sigma}^A(\xi_1 \nu_1)}{1 - v_{\sigma}^A(\xi_1 \nu_1) F_{1\sigma}^A(z)} \cdot \frac{\partial F_{1\sigma}^A(z)}{\partial z} . \quad (5.61)$$

Sendo a função de Green diagonal  $F_{\sigma}^A(z)$  independente do sítio pode-se escrever a expressão (5.61) na forma

$$f_{11_0}(\xi) = \frac{1}{\pi} \int dz f(z) \text{Im} \sum_{\sigma} \sigma \frac{\partial}{\partial z} \ln[1 - v_{\sigma}^A(\xi_1 \nu_1) F_{\sigma}^A(z)] \quad (5.62)$$



## 5.6 - RESULTADOS NUMÉRICOS

Nesta seção são calculadas as propriedades magnéticas do intermetálico de fase de Laves  $GdFe_2$ . Este exemplo é apresentado apenas de forma ilustrativa não sendo a maior preocupação a comparação *quantitativa* com os resultados experimentais disponíveis na literatura [84]. Sendo assim, utilizamos para descrever a sub-rede do Fe a mesma densidade de estados dos capítulos anteriores. O conjunto de parâmetros adotados para este intermetálico são:  $U^{Fe}=1.0$  e  $U^{Gd}=0.4$ ;  $\epsilon^{Gd}=1.389$  e  $\epsilon^{Fe}=0$  (em unidades reduzidas)  $J_{df}=0.1\text{ev}$  (0.029 em unidades reduzidas)  $n_{Fe}^d=1.44$ ,  $n_{Gd}^d=0.6$  e o momento  $4f$  no sítio do Gd é  $7.0 \mu_B$  tomado antiparalelo a magnetização *total* dos elétrons "d"

Antes de estudar a dependência com a temperatura da magnetização deste intermetálico vamos analisar cada subsistema separadamente e verificar qual a influência que um subsistema tem sobre o outro. Primeiramente o efeito dos momentos localizados sobre a magnetização produzida pelos elétrons itinerantes pode ser compreendido como segue: No caso de não existir momento localizado no sítio da terra rara ( $\langle S^f \rangle = 0$ ), o intermetálico apresenta somente magnetização de natureza itinerante associada aos elétrons  $3d$  do Fe que é transferida para a sub-rede do Gd através do acoplamento entre as sub-redes. Esta magnetização é representada pela linha tracejada da figura 5.2. Quando existe magnetização não nula associada aos estados localizados "4f" da terra rara, esta magnetização atua como um campo magnético externo sobre o subsistema de elétrons itinerantes produzindo localmente um aumento da magnetização itinerante na sub-rede da terra rara.

Através do acoplamento entre as sub-redes a magnetização itinerante na sub-rede do Fe também é modificada. Estas magnetizações são mostradas pela linha cheia da figura 5.2

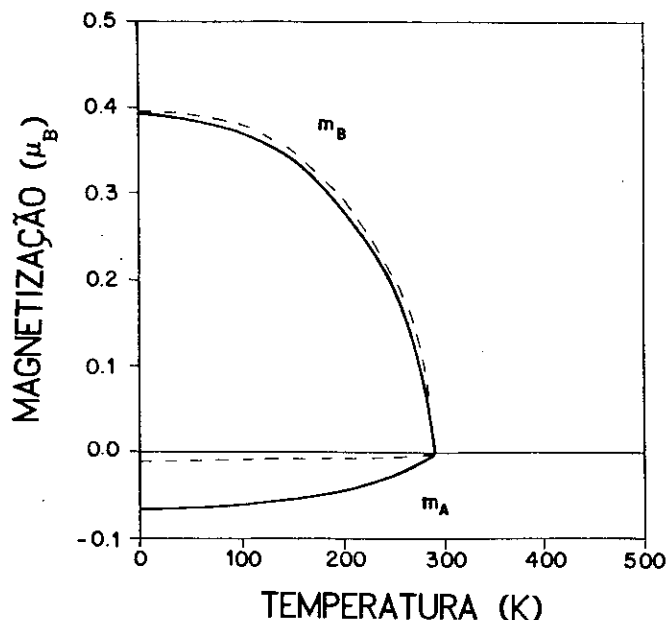


figura 5.2 dependência com a temperatura da magnetização do subsistema de elétrons itinerantes A=Gd B=Fe

O efeito da magnetização itinerante sobre o subsistema de estados localizados pode ser compreendido como: quando não existe magnetização associada aos elétrons itinerantes, os estados localizados estão acoplados entre si via um gás de elétrons paramagnético. Para simplificar os cálculos numéricos adotamos o parâmetro de interação entre dois estados localizados como uma constante calculada utilizando o valor da susceptibilidade magnética  $\chi_{11}^d$ , nas vizinhanças da temperatura crítica. Neste caso a magnetização calculada pela teoria de campo molecular é mostrada pela linha tracejada da figura 5.3. Quando existe uma magnetização itinerante não nula na sub-rede da terra rara, esta atua sobre o

subsistema de estados localizados como um campo magnético externo  
provocando um aumento na sua magnetização como pode ser visto pela  
linha cheia da figura 5.3

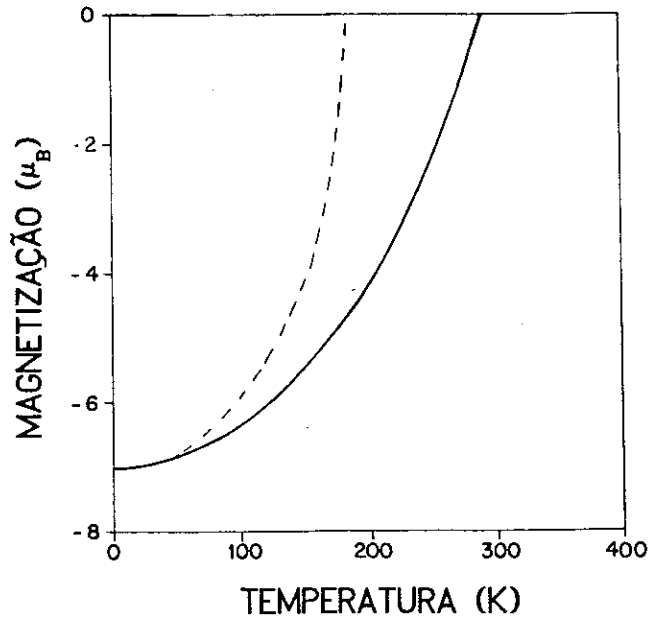


figura 5.3 dependência com a temperatura da magnetização  
do subsistema de estados localizados

Na figura 5.4 são mostradas as curvas de magnetização deste intermetálico quando os subsistemas de elétrons itinerantes e estados localizados estão em interação. Para graficar estas curvas na mesma escala a magnetização localizada foi reduzida por um fator vinte. Desta figura pode ser visto que a magnetização itinerante na sub-rede Gd é paralela ao momento localizado "f" presente na mesma sub-rede e antiparalela a magnetização na sub-rede do Fe. Esta magnetização comparada aos casos estudados anteriormente nos capítulos 3 e 4 é aumentada devido ao acoplamento com os estados localizados. A temperatura crítica obtida para este intermetálico é comparável àquela calculada para

o intermetálico  $ZrFe_2$ . Isto ocorre porque ambos os intermetálicos ( $GdFe_2$  e  $ZrFe_2$ ) foram descritos pela mesma densidade de estados, mesmo fator de escala e por parâmetros da interação Coulombiana da mesma ordem. Note-se também que o parâmetro de intercâmbio entre os estados localizados "f" e os elétrons itinerantes "d" foi tomado com a ordem de grandeza estimada por Watson e Freeman a partir de cálculos atômicos e referida em [85]. Para se obter uma temperatura crítica mais próxima da observada experimentalmente ( $T_c = 800K$  [84]) deve-se estender este formalismo para incluir a degenerescência dos estados "d" e considerar uma densidade de estados e parâmetros mais compatíveis com a descrição deste particular intermetálico, assim como rever os valores do acoplamento  $J_{df}$ .

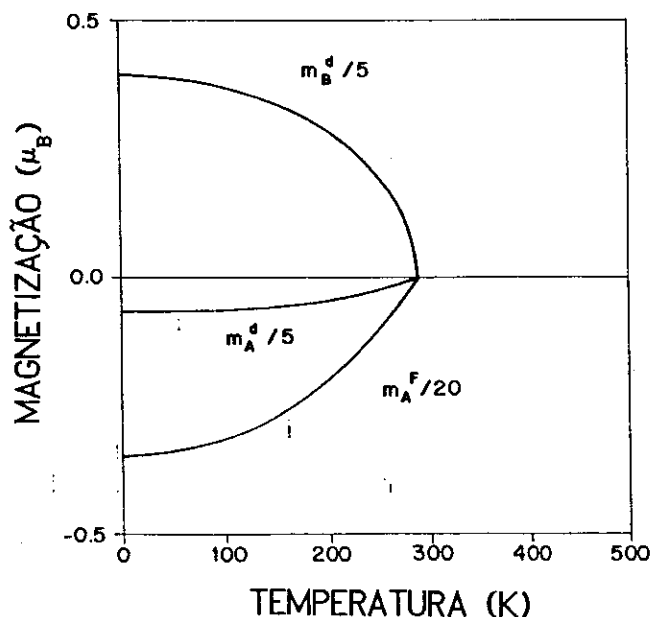


figura 5.4 Dependência com a temperatura da magnetização do intermetálico  $GdFe_2$  A=Gd B=Fe.

Concluindo, neste capítulo foi generalizado o método da integral funcional para tratar intermetálicos de Laves com terras raras ocupando os sítios da sub-rede A. Além das aproximações já consideradas nos capítulos anteriores tais como a aproximação estática, a aproximação de bandas homotéticas e cinco sub-bandas "d" idênticas, foi adotada aqui a aproximação do campo molecular para estimar o valor médio  $\langle S_f \rangle$ . O cálculo de  $\langle S_f \rangle$  utilizando a simulação Monte Carlo é bem mais dispendioso e espera-se que os resultados obtidos com este método não sejam muito diferentes dos resultados que foram calculados aqui. Uma versão condensada deste capítulo encontra-se na referência [86]

## CAPÍTULO 6

### CONCLUSÕES E PROJETOS FUTUROS

Nesta tese foi dada ênfase aos sistemas de fase de Laves adotando para a descrição teórica das suas propriedades magnéticas os procedimentos clássicos da integral funcional. Nos interessamos em particular na dependência com a temperatura da magnetização e do momento local e nos casos desordenados com a dependência com a concentração de impurezas da temperatura crítica. Nestas condições, do ponto de vista do tratamento das correlações elétron-elétron adotamos a aproximação estática no cálculo da integral funcional. Esta aproximação central é considerada em todos os capítulos inclusive aquele descrevendo o sistema de Laves com terras raras  $RB_2$ . Neste caso particular foi utilizada outra aproximação, tal seja o tratamento da Mecânica Estatística dos spins localizados através da teoria de campo médio. Evidentemente

uma abordagem mais sofisticada é baseada no método Monte Carlo que devido ao acoplamento com os estados itinerantes envolve um grande tempo de computação embora seja conceitualmente simples. Portanto a aproximação de base em toda esta tese é a abordagem clássica e tradicional da aproximação estática [27-33]. Eventuais correções a esta aproximação constituem a etapa natural da continuação deste trabalho.

Uma vez estabelecido o formalismo consideramos duas grandes subclasses de sistemas de interesse neste trabalho: compostos de Laves ordenados e sistemas de Laves pseudobinários. Estes sistemas exibindo duas sub-redes e apresentando uma grande riqueza de comportamentos associados à combinação dos elementos nas sub-redes A e B é um estudo pioneiro dentro da formulação da integral funcional. Com a finalidade de poder tratar sistemas com este grau de complexidade foi desenvolvido no capítulo 2 um modelo simplificado considerando apenas estados "d" e supondo 5 sub-bandas idênticas. Este modelo foi testado exaustivamente a luz dos resultados experimentais disponíveis para o sistema  $(Zr_{1-x}Hf_x)Fe_2$ . Ficou claramente estabelecido através deste modelo que o acoplamento entre as sub-redes é responsável pelo ferrimagnetismo deste pseudobinário. Este modelo analítico a duas sub-redes mostrou-se muito flexível descrevendo adequadamente as propriedades observadas a  $T=0K$  e sua existência contribuiu para a simplificação dos cálculos numéricos realizados com o método da integral funcional. Embora na literatura existam casos de tratamento um pouco mais "ab-inicio" [40-45], o porte da infra-estrutura computacional é muito superior as nossas capacidades atuais de cálculo.

No que diz respeito ao Hamiltoniano a um corpo cabe um comentário sobre a densidade de estados no sítio do Fe assim como os parâmetros introduzidos no capítulo 2. Adotamos ao longo deste trabalho a densidade de estados obtida por Shimizu [62] utilizando o método recursivo e incluindo apenas os estados "d". Acreditamos que a inclusão de estados "s" e "p" não deve nos casos de interesse aqui introduzir grandes erros em grandezas integradas até o nível de Fermi tais como as ocupações e os momentos magnéticos. Em trabalhos futuros pretendemos incluir a degenerescência dos estados "d" e efetuar o cálculo autoconsistente no espaço real para obter as densidades de estados locais e a partir de então procurar determinar quais os valores dos parâmetros do modelo de bandas homotéticas que mais se aproximam do resultado autoconsistente obtido. Desta forma podem ser obtidos os parâmetros  $\alpha$  e  $\gamma$  e conseqüentemente os efeitos a temperatura finita. Isto será feito na continuação deste trabalho com aplicações a outros sistemas.



## APÊNDICE A

### PROPAGADORES NO MODELO A DUAS SUB-REDES

Com a utilização da aproximação de bandas homotéticas, a função de Green no espaço recíproco para o sistema a duas sub-redes acopladas, calculada pela matriz inversa definida em (2.14) é:

$$g(k, z) = \frac{1}{D} \begin{pmatrix} z - \epsilon_{\sigma}^B - \epsilon_k & \gamma \epsilon_k \\ \gamma \epsilon_k & z - \Sigma_{\sigma}^A(z) - \alpha \epsilon_k \end{pmatrix} \quad (\text{A.1})$$

$$D = (z - \Sigma_{\sigma}^A - \alpha \epsilon_k) (z - \epsilon_{\sigma}^B - \epsilon_k) - \gamma^2 \epsilon_k^2 \quad (\text{A.2})$$

Tomando-se a transformada de Fourier inversa pode-se escrever os propagadores no espaço real na forma:

$F = \gamma \bar{V}$   
 $0 = \frac{1}{2} \sum \dots$

$$g_{11'\sigma}^{AA} = \sum_k \frac{(z - \epsilon_\sigma^B - \epsilon_k)(z - \epsilon_k)}{(z - \Sigma_\sigma^A - \alpha \epsilon_k)(z - \epsilon_\sigma^B - \epsilon_k) - \gamma^2 \epsilon_k^2} e^{ikR_{11'}} \quad (A.3)$$

$$g_{jj'\sigma}^{BB} = \sum_k \frac{(z - \Sigma_\sigma^A - \alpha \epsilon_k)}{(z - \Sigma_\sigma^A - \alpha \epsilon_k)(z - \epsilon_\sigma^B - \epsilon_k) - \gamma^2 \epsilon_k^2} e^{ikR_{jj'}} \quad (A.4)$$

$$g_{lj\sigma}^{AB} = g_{jl\sigma}^{BA} = \sum_k \frac{\gamma \epsilon_k}{(z - \Sigma_\sigma^A - \alpha \epsilon_k)(z - \epsilon_\sigma^B - \epsilon_k) - \gamma^2 \epsilon_k^2} e^{ikR_{lj}} \quad (A.5)$$

onde  $g_{11'}^{AA}, (g_{jj'})^{BB}$  é o propagador entre os sítios  $11' (jj')$  dentro da mesma sub-rede A(B) e  $g_{lj}^{AB}$  é o propagador entre os sítios de diferentes sub-redes. No caso particular de  $j'=j$  a função de Green local nos sítios da sub-rede B é escrita como:

$$g_{jj\sigma}^{BB} = \sum_k \frac{(z - \Sigma_\sigma^A - \alpha \epsilon_k)}{(z - \Sigma_\sigma^A - \alpha \epsilon_k)(z - \epsilon_\sigma^B - \epsilon_k) - \gamma^2 \epsilon_k^2} \quad (A.6)$$

No caso de  $\gamma=0$  (duas sub-redes desacopladas) a função de Green se reduz ao caso de uma única rede. O cálculo da função de Green  $g^{BB}$ , em geral necessitando de uma soma na zona de Brillouin, pode ser simplificado escrevendo  $g^{BB}$  na forma:

$$g_{jj\sigma}^{BB} = \int d\epsilon \sum_k \frac{(z - \Sigma_\sigma^A - \alpha \epsilon_k)}{(z - \Sigma_\sigma^A - \alpha \epsilon_k)(z - \epsilon_\sigma^B - \epsilon_k) - \gamma^2 \epsilon_k^2} \delta(\epsilon - \epsilon_k) \quad (A.7)$$

Visto que a densidade de estados é

$$\rho(\varepsilon) = \sum_K \delta(\varepsilon - \varepsilon_K) \quad (\text{A.8})$$

Pode-se eliminar a soma em "k" e escrever  $g^{BB}$  em uma forma integral envolvendo a densidade de estados.

$$g_{jj\sigma}^{BB} = \int d\varepsilon \rho(\varepsilon) \frac{(z - \Sigma_{\sigma}^A - \alpha\varepsilon)}{(z - \Sigma_{\sigma}^A - \alpha\varepsilon)(z - \varepsilon_{\sigma}^B - \varepsilon) - \gamma^2 \varepsilon^2} \quad (\text{A.9})$$

Fatorando o denominador do integrando na equação acima (polinômio do segundo grau em "ε") pode-se reescrever esta equação como:

$$g_{jj\sigma}^{BB} = \frac{1}{(\alpha - \gamma^2)} \int d\varepsilon \rho(\varepsilon) \frac{(z - \Sigma_{\sigma}^A - \alpha\varepsilon)}{(E_{+}^{\sigma} - \varepsilon)(E_{-}^{\sigma} - \varepsilon)} \quad (\text{A.10})$$

onde  $E_{+}^{\sigma}$  e  $E_{-}^{\sigma}$  são as raízes do polinômio dadas por:

$$E_{\pm}^{\sigma} = \frac{1}{2(\alpha - \gamma^2)} \left\{ \left[ (z - \Sigma_{\sigma}^A + \alpha(z - \varepsilon_{\sigma}^B)) \right] \pm \left\{ \left[ (z - \Sigma_{\sigma}^A + \alpha(z - \varepsilon_{\sigma}^B))^2 - 4 \left[ (z - \Sigma_{\sigma}^A)(z - \varepsilon_{\sigma}^B) \right] (\alpha - \gamma^2) \right]^{1/2} \right\} \right\} \quad (\text{A.11})$$

Para realizar a integração em (A.10), reescreve-se esta expressão como uma soma de dois termos

$$g_{jj\sigma}^{BB} = \frac{1}{(\alpha - \gamma^2)} \int d\varepsilon \rho(\varepsilon) \frac{(z - \Sigma_{\sigma}^{\Lambda} - \alpha\varepsilon)}{(E_{+}^{\sigma} - E_{-}^{\sigma})} \left( \frac{1}{(E_{-}^{\sigma} - \varepsilon)} - \frac{1}{(E_{+}^{\sigma} - \varepsilon)} \right) \quad (A.12)$$

O termo  $(E_{+}^{\sigma} - E_{-}^{\sigma})$  não depende da variável de integração " $\varepsilon$ " podendo ser retirado para fora do sinal de integral de forma que (A.10) se reduz à duas integrais mais simples.

$$g_{jj\sigma}^{BB} = \frac{1}{(\alpha - \gamma^2) (E_{+}^{\sigma} - E_{-}^{\sigma})} \left[ \int d\varepsilon \rho(\varepsilon) \frac{(z - \Sigma_{\sigma}^{\Lambda} - \alpha\varepsilon)}{(E_{-}^{\sigma} - \varepsilon)} - \int d\varepsilon \rho(\varepsilon) \frac{(z - \Sigma_{\sigma}^{\Lambda} - \alpha\varepsilon)}{(E_{+}^{\sigma} - \varepsilon)} \right] \quad (A.13)$$

Integrando esta expressão obtém-se finalmente a função de Green local para a sub-rede B:

$$F_{\sigma}^B(z) = g_{jj\sigma}^{BB}(z) = \frac{1}{(\alpha - \gamma^2) (E_{+}^{\sigma} - E_{-}^{\sigma})} \left[ (z - \Sigma_{\sigma}^{\Lambda} - \alpha E_{-}^{\sigma}) F(E_{-}^{\sigma}) - (z - \Sigma_{\sigma}^{\Lambda} - \alpha E_{+}^{\sigma}) F(E_{+}^{\sigma}) \right] \quad (A.14)$$

onde  $F(E_{\pm}^{\sigma})$  é a transformada de Hilbert da densidade de estados  $\rho(\varepsilon)$  associada à sub-rede B dada por:

$$F(E_{\pm}^{\sigma}) = \int d\varepsilon \frac{\rho(\varepsilon)}{(E_{\pm}^{\sigma} - \varepsilon)} \quad (A.15)$$

Repetindo o procedimento utilizado anteriormente obtém-se a função

de Green para a sub-rede A como:

$$F_{\sigma}^A(z) = g_{11\sigma}^{AA}(z) = \frac{1}{(\alpha - \gamma^2)(E_+^{\sigma} - E_-^{\sigma})} \left[ (z - \epsilon_{\sigma}^B - E_-^{\sigma}) F(E_-^{\sigma}) - (z - \epsilon_{\sigma}^B - E_+^{\sigma}) F(E_+^{\sigma}) \right] \quad (\text{A.16})$$

O cálculo do propagador  $g_{1j}^{AB}$  que conecta os sítios "1" e "j" das sub-redes A e B respectivamente é mais complicado do que o cálculo das funções de Green locais  $g^{AA}$  e  $g^{BB}$ . Seguindo o mesmo procedimento utilizado para escrever a função de Green  $g^{BB}$  na forma (A.12) pode-se escrever o propagador  $g_{1j}^{AB}$  como:

$$g_{1j\sigma}^{AB}(z) = \frac{\gamma}{(\alpha - \gamma^2)(E_+^{\sigma} - E_-^{\sigma})} \left( \sum_{\mathbf{k}} \frac{\epsilon_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}R_{1j}}}{(E_-^{\sigma} - \epsilon_{\mathbf{k}})} - \sum_{\mathbf{k}} \frac{\epsilon_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}R_{1j}}}{(E_+^{\sigma} - \epsilon_{\mathbf{k}})} \right) \quad (\text{A.17})$$

Para simplificar o cálculo deste propagador adota-se a aproximação de tunelamento apenas entre os primeiros vizinhos. Utilizando a simetria do problema e somando-se sobre todos os sítios, o primeiro somatório de (A.17) se escreve como:

$$\sum_{\mathbf{k}} \frac{\epsilon_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}R_{1j}}}{(E_-^{\sigma} - \epsilon_{\mathbf{k}})} = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{l}} \sum_{\mathbf{k}} \frac{\epsilon_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}R_{\mathbf{l}}}}{(E_-^{\sigma} - \epsilon_{\mathbf{k}})} \quad (\text{A.18})$$

onde N é o número de primeiros vizinhos e  $R_{\mathbf{l}}$  é a distância entre sítios vizinhos. Sendo que a relação de dispersão tem a forma:

$$-(E^{\sigma} - \epsilon_k)$$

$$-\frac{1}{k} (\epsilon_k^{\sigma} + \epsilon_k)$$

- 109 -

$$\frac{E_k^{\sigma} - (E^{\sigma})^2}{(E^{\sigma} - \epsilon_k)} = - (E_k^{\sigma} + \epsilon_k)$$

$$\epsilon_k = W \sum_l e^{ikR_{1l}}$$

?

$$\sum_k -E_k^{\sigma} - \epsilon_k$$

(A.19)

onde  $W$  é a largura de banda, a soma (A.18) pode ser escrita na forma:

$$\sum_k \frac{\epsilon_k e^{ikR_{1j}}}{(E_-^{\sigma} - \epsilon_k)} = \frac{1}{NW} \sum_k \frac{\epsilon_k^2}{(E_-^{\sigma} - \epsilon_k)}$$

$$\int - \sum_k (E^{\sigma} + \epsilon) \delta(E - \epsilon_k) d\epsilon$$

$$- \int \rho(E^{\sigma}) (E^{\sigma} - \epsilon)$$

(A.20)

Para calcular explicitamente a soma em (A.20) basta completar o quadrado no numerador pela adição e subtração do termo  $(E_-^{\sigma})^2$ .

Assim obtém-se que

$$\sum_k \frac{\epsilon_k e^{ikR_{1j}}}{(E_-^{\sigma} - \epsilon_k)} = \frac{E_-^{\sigma}}{NW} \left[ -1 + E_-^{\sigma} F(E_-^{\sigma}) \right]$$

(A.21)

Analogamente para o segundo somatório obtém-se:

$$\sum_k \frac{\epsilon_k e^{ikR_{ij}}}{(E_+^{\sigma} - \epsilon_k)} = \frac{E_+^{\sigma}}{NW} \left[ -1 + E_+^{\sigma} F(E_+^{\sigma}) \right]$$

(A.22)

Substituindo (A.21) e (A.22) em (A.17) e tomando-se unidades tais que a largura de banda seja igual a 1, obtém-se finalmente o propagador  $g_{lj}^{AB}$  como:

$$g_{lj}^{AB}(z) = \frac{\gamma}{N(\alpha - \gamma^2)(E_+^{\sigma} - E_-^{\sigma})} \left[ E_-^{\sigma} (E_-^{\sigma} F(E_-^{\sigma}) - 1) - E_+^{\sigma} (E_+^{\sigma} F(E_+^{\sigma}) - 1) \right]$$

(A.23)

## APÊNDICE B

$$F = -kT \ln Z$$

### CÁLCULO DA ENERGIA LIVRE.

Neste apêndice é calculada a energia livre do intermetálico definida em (3.15) como:

$$\Psi(\xi_1 \nu_1 \xi_j \nu_j) = \frac{U^A}{4} (\xi_1^2 + \nu_1^2) + \frac{U^B}{4} (\xi_j^2 + \nu_j^2) - F(\xi_1 \nu_1 \xi_j \nu_j) \quad (\text{B.1})$$

onde  $F(\xi_1 \nu_1 \xi_j \nu_j)$  é a energia livre do sistema efetivo a um elétron dada por:

$$F(\xi_1 \nu_1 \xi_j \nu_j) = - \frac{1}{\beta} \ln \text{Tr} e^{-\beta (H_0 + H_A + H_B)} \quad (\text{B.2})$$

sendo  $H_0$   $H_A$   $H_B$  definidos nas equações (3.22-3.24). O termo (B.2) é calculado seguindo o método sugerido por Hubbard [12] e escrevendo-o como a soma de dois termos:

$$F = F_0 + \Delta F \quad (\text{B.3})$$

onde  $F_0$  é a energia livre do sistema na ausência dos potenciais aleatórios (campos flutuantes) e  $\Delta F$  é a variação da energia livre causada pela introdução destes potenciais. A variação desta energia livre em relação ao potencial  $V^A$  é: (o potencial  $V^A$  está contido no termo  $H_A$ ; vide eq 3.23)

$$\frac{\partial F}{\partial v^A} = \frac{\text{Tr} \sum_{\sigma} n_{\sigma}^A e^{-\beta H}}{\text{Tr} e^{-\beta H}} = \langle n_{\sigma}^A \rangle \quad (\text{B.4})$$

onde  $\langle n_{\sigma}^A \rangle$  é o número médio de ocupação nos sítios da sub-rede A. Substituindo este valor calculado em (3.67) tem-se:

$$\frac{\partial F}{\partial v^A} = - \frac{1}{\pi} \int dz f(z) \text{Im} \sum_{\sigma} \frac{\bar{F}^A(z)}{1 - v^A \bar{F}^A(z)} \quad (\text{B.5})$$

integrando (B.5) sobre os limites do potencial  $v^A$  (entre 0 e  $v^A$ ) obtém-se finalmente:

$$\Delta F^A = \frac{1}{\pi} \int d\varepsilon f(\varepsilon) \text{Im} \sum_{\sigma} \ln[1 - v^A \bar{F}^A(z)] ; \quad z = \varepsilon + i\delta, \delta \rightarrow 0^+ \quad (\text{B.6})$$

da mesma forma obtém-se para a sub-rede B que:

$$\Delta F^B = \frac{1}{\pi} \int d\varepsilon f(\varepsilon) \text{Im} \sum_{\sigma} \ln[1 - v^B \bar{F}^B(z)] ; \quad z = \varepsilon + i\delta, \delta \rightarrow 0^+ \quad (\text{B.7})$$

A energia livre (B.2) é obtida combinando as eqs (B.6) e (B.7). Como estamos interessados no cálculo das propriedades magnéticas envolvendo derivadas do logaritmo da função de partição em relação ao campo magnético "h", o termo constante "F<sub>0</sub>" desta energia se cancela automaticamente. Assim para o nosso interesse a energia livre (B.1) é escrita explicitamente como:



$$\Psi(\xi_1, \nu_1, \xi_j, \nu_j) = \frac{U^A}{4} (\xi_1^2 + \nu_1^2) + \frac{1}{\pi} \int dz f(z) \operatorname{Im} \sum_{\sigma} \ln [1 - v_{\sigma}^A(\xi_1, \nu_1) \bar{F}_{\sigma}^A(z)] +$$

$$+ \frac{U^B}{4} (\xi_j^2 + \nu_j^2) + \frac{1}{\pi} \int dz f(z) \operatorname{Im} \sum_{\sigma} \ln [1 - v_{\sigma}^B(\xi_j, \nu_j) \bar{F}_{\sigma}^B(z)] \quad (\text{B.8})$$

Para calcular numericamente esta energia livre é preciso tomar a parte imaginária do número complexo que aparece no integrando.

Este termo pode ser calculado adotando-se a representação polar:

$$\ln [1 - VF] = \ln (|1 - VF| e^{i\theta}) \quad (\text{B.9})$$

de modo que:

$$\operatorname{Im} \ln [1 - VF] = \theta = \operatorname{arctg} \frac{\operatorname{Im} [1 - VF]}{\operatorname{real} [1 - VF]} \quad (\text{B.10})$$

onde  $\theta$  é o argumento do número complexo. A eq (B.10) é calculada no intervalo  $[-\pi, \pi]$  conforme mostra a tabela B.1.

Real[1-VF]	Im[1-VF]	arctg
positivo	<del>negativo</del> positivo	$[0, \pi/2]$
negativo	positivo	$[\pi/2, \pi]$
negativo	negativo	$[-\pi, -\pi/2]$
positivo	negativo	$[-\pi/2, 0]$

Tabela B.1

Uma vez que as rotinas de computador calculam a função  $\text{arctg}$  no intervalo  $[-\pi/2, \pi/2]$ , é necessário fazer a correção para que a expressão (B.10) seja calculada nos intervalos acima. Por exemplo se a parte real do número complexo é negativa e a parte imaginária é positiva, o computador calcula o  $\text{arctg}$  no intervalo  $[-\pi/2, 0]$ . Porém de acordo com a tabela (B.1) este valor deve está no intervalo  $[\pi/2, \pi]$  e portanto deve-se somar uma fase  $\pi$  ao número obtido para que a função  $\text{arctg}$  esteja no intervalo correto. Se o número complexo possui tanto a parte real quanto a parte imaginária negativa, o computador calcula a função  $\text{arctg}$  no intervalo  $[0, \pi/2]$  e portanto deve subtrair uma fase  $\pi$  a este número para que a função  $\text{arctg}$  esteja no quadrante correto.

## REFERÊNCIAS

- [1] - R.M.White "Quantum Theory of Magnetism" - Springer series in Solid State Science vol 32 (Springer 1983)
- [2] - K.Binder "Monte Carlo Method in Statistical Physics" Topics in Current Physics vol 8, (Springer 1986)
- [3] - P. Lacorre and J.Pannetier " Mcmag: A Computer Program to Simulate Magnetic Structures " J. Magn. Mag. Mat. 71(1987)63
- [4] - J.Friedel " On Some Electrical and Magnetic Properties of Metallic Solid Solutions" Can J. Phys 34 (1956)1190
- [5] - P.W.Anderson "Localized Magnetic States in Metals" Phys.Rev 124(1961)41
- [6] - S.Alexander and P.W Andererson "Interaction Between Localized States in Metals" Phys.Rev.133(1964)1594
- [7] - J.Kanamori "Theory of Volume Anomalies in Magnetic Transition Metal Alloys" J. Magn. Mag. Mat. 10(1979)217
- [8] - J.Hubbard " Electron Correlations in Narrow Energy Bands" Proc. R. Soc. London A276(1963)238
- [9] - H.L.Skriver "The LMTO Method" - Springer series in Solid State Science vol 41 (Springer 1985)
- [10] - O.K.Andersen et al in "Highlights in condensed matter Theory" Ed by F.Bassani, F.Fumi and M.P.Tosi (N.Y. 1985)
- [11] - J.Hubbard "The Magnetism of Iron" Phys. Rev.B19(1979)2626
- [12] - J.Hubbard "Magnetism of Iron II " Phys. Rev. B20(1979)4584

- [13] - H.A.Mook "Neutron Scattering Studies of High Temperature Spin Dynamics of Ferromagnetic Materials".  
J. Magn. Mag. Mat. 31-34(1983)305
- [14] - V. Koreman " Consequences of Short Range Magnetic Order Above Tc in Iron and Nickel"  
J. Magn. Mag. Mat. 31-34(1983)301
- [15] - I.S.Tyagi et al " Functional Integral Approach for Doubly Degenerate Two-Impurity Problem" Phys. Rev. B12(1975)3809
- [16] - J.M.Cyrot " Theory of Mott Transition: Applications to Transition Metal Oxides" J. de Physique 33(1972)125
- [17] - S.Q.Wang et al " Theory of Itinerant Ferromagnets Exhibiting Localized-Moment Behavior Above the Curie Point" Phys.Rev.Lett. 23(1969)92
- [18] - T. Moriya "Recent Progress in the Theory of Itinerant Electron Magnetism" J. Magn. Mag. Mat. 14(1979)1
- [19] - T. Moriya " Theory of Itinerant Electron Magnetism"  
J. Magn. Mag. Mat. 100(1991)261
- [20] - T. Moriya "Spin Fluctuations and a Unified Picture of Magnetism" in: Electron Correlation and Magnetism in Narrow Band System- Springer series in Solid State Science vol 29 ed. T.Moriya (Springer 1981)
- [21] - T. Moriya "Spin Fluctuations in Itinerant Electron Magnetism" - Springer series in Solid State Science vol 56 (Springer 1985)
- [22] - T. Moriya "Unified Picture of Magnetism" in Metallic Magnetism - Topics in Current Physics vol 42,pag 15 ed H.Capellmann (Springer 1986)

- [23] - K.Usami and T.Moriya "Spin Fluctuation Theory of Ferromagnetic Metals" J. Magn. Mag. Mat. 20(1980)171
- [24] - P.Soven "Coherent Potential Model of Substitutional Disordered Alloys" Phys.Rev. 156(1967)809
- [25] - D.W.Taylor " Vibrational Properties of Imperfect Crystals With Large Defect Concentrations" Phys.Rev. 156(1967)1017
- [26] - B.Velicky et al "Single-Site Approximations in the Electronic Theory of Simple Binary Alloys" Phys.Rev. 175(1968)747
- [27] - H. Hasegawa "Single-Site Functional Integral Approach to Itinerant-Electron Ferromagnetism " J.Phys.Soc. Jap. 46(1979)1504
- [28] - H. Hasegawa "Single-Site Spin Fluctuation Theory of Itinerant-Electron Systems with Narrow Bands" J.Phys.Soc. Jap. 49(1980)178
- [29] - H. Hasegawa "Single-Site Spin Fluctuation Theory of Itinerant-Electron Systems With Narrow Bands II. Iron and Nickel" J.Phys.Soc. Jap. 49(1980)963
- [30] - H. Hasegawa " Finite-Temperature Magnetism of Concentrated Ferromagnetic Alloys" J.Phys.Soc.Jap., 50(1981)802
- [31] - H. Hasegawa " A Theory of Magneto-Volume Effects of Itinerant-Electron Magnets: I. Spontaneous Volume Magnetostriction" J.Phys.C:Sol.Stat.Phys., 14(1981)2793
- [32] - H. Hasegawa "Single-Site Functional Integral Approach to Itinerant-Electron Ferromagnetism II. Thermodynamical Properties" Sol.Stat.Comm 31 (1979)597

- [33] - H. Hasegawa " On the Single-Site Spin Fluctuation Theory for Finite Temperature Magnetism "  
Sol.Stat.Comm 39 (1981)1229
- [34] - J.Hubbard " Magnetism of Nickel" Phys. Rev. B23(1981)5974
- [35] - A.Morkowski and P.Wosicki " Magnetic Properties of  $ZrZn_2$  Calculated by the Functional Integral Method"  
J. Magn. Mag. Mat. 80(1989)219
- [36] - H. Hasegawa "A Spin Fluctuation Theory of Degenerate Narrow bands- Finite Temperature Magnetism of Iron"  
J.Phys.F Met Phys, 13(1983)1915
- [37] - P.Wosicki " On the Functional Integral Method to the Hubbard Model" Phys.Stat.Sol B136(1986)567
- [38] - A.Morkowski and P.Wosicki " The Multiband Hubbard Model in the Functional Integrral Method: Application to Nickel"  
J. Magn. Mag. Mat. 71(1988)285
- [39] - Y Kakehashi "Magnetism of Fe, Co and Ni in the CPA and Full Static Approximation" J.Phys.Soc. Jap. 50(1981)2251
- [40] - Y Kakehashi " Finite-Temperature Theory of Local Environment Effect in Fe-Ni Alloy"  
J. Magn. Mag. Mat. 37(1983)189
- [41] - Y Kakehashi and J.H.Samson " Variational Approach to Finite-Temperature Magnetism. II. Antiferromagnetism"  
Phys. Rev.B 33(1986)298
- [42] - Y Kakehashi " Finite-Temperature Magnetism of Disordered Fe-Cr Alloys" Phys. Rev.B 35(1987)4973

- [43] - Y Kakehashi " Finite-Temperature Theory of Local-Environment Effects in Fe-Ni Alloys"  
Phys. Rev.B 38(1988)474
- [44] - Y Kakehashi " Finite-Temperature Theory of Local Environment Effects in Amorphous and Liquid Magnetic Alloys" Phys. Rev.B 41(1990)9207
- [45] - Y Kakehashi " Magnetism in Amorphous Transition Metals"  
Phys. Rev.B 43(1991)10820
- [46] - J.H.Wernick Intermetallic Compounds, Ed J.H.Westbrook  
(Wiley Sons, N.Y.1977)
- [47] - S.Zamora et al "Laves Phase Pseudobinaries  $A(\text{Fe}_{1-x}\text{B}_x)_2$   
(A=Zr,Hf; B=Al,Si): Some Structural and Magnetic Properties"  
J. Appl.Phys 70(1991)6553
- [48] - W.Steiner " Magnetization Process Caused by Iron Substitution in Cubic Laves Phase"  
J. Magn. Mag. Mat. 14(1979)47
- [49] - H.Yamada and M.Shimizu " Electronic Structure and Magnetic Properties of Antiferromagnetic  $\text{YMn}_2$ "  
J.Phys.F Met Phys. 17(1987)2249
- [50] - A.A.Gomes and A.P.Guimaraes " Magnetic Properties and Electronic Structure of Rare-Earth-Transition Metal Intermetallic Compounds" J.Phys.F Met Phys, 4(1974)1454
- [51] - H.Yamada and M.Shimizu " Metamagnetic Transition of  $\text{YCo}_2$ "  
J.Phys.F: Met Phys, 15(1985)L175
- [52] - F. Baudalet et al " Magnetic Properties Of  $\text{REFe}_2$   
(RE=Ce,Gd,LU) Compounds Studied by Magnetic X-Ray Dichroism" Europhysics Letts. 13(1990)751

- [53] - M. Iijima et al." Metamagnetism of Itinerant d-Electrons in Laves Phase Compounds  $\text{Lu}(\text{Co}_{1-x}\text{Al}_x)_2$  "  
J. Phys. Cond. Matter, 2 (1990)10069
- [54] - O. Eriksson et al " Electronic Structure and Magnetic Properties of Selected Lanthanide and Actinide Intermetallic Laves-Phase Alloys" Phys. Rev .B 40(1989)9519
- [55] - J. Giner et al " Charge Transfer and Ordering Energy in a Model Binary Alloy" Phys. F6(1976)1281
- [56] - D.G.Pettifor and D.L.Weaire "The Recursion Method and its applications" - Springer series in Solid State Science vol 58 (Springer 1985)
- [57] - L.Amaral, F.Livi and A.A. Gomes " A model for the electronic Structure of  $(\text{T}_{1-x}\text{T}'_x)\text{Fe}_2$  Intermetallic Compounds: An Application to  $(\text{Zr}_{1-x}\text{Hf}_x)\text{Fe}_2$  "  
J.Phys.F 12(1982)2213 .
- [58] - I.A.Campbell and A.A.Gomes " Magnetic Moments of Impurities in Ferromagnetic Transitional Alloys"  
Proc.Phys.Soc. 91(1967)319
- [59] - H. Hasegawa and J. Kanamori " An Application of the Coherent Potential Approximation to Ferromagnetic Alloys"  
J.Phys.Soc. Jap.31(1971)382
- [60] - H. Hasegawa and J. Kanamori "Calculation of Electronic Structure of Ni Base fcc Ferromagnetic Alloys in the Coherent Potential Approximation"  
J.Phys.Soc. Jap.,33(1972)1599



- [61] - H. Hasegawa and J. Kanamori "Calculation of Electronic Structure of Fe Base bcc Ferromagnetic Alloys in the Coherent Potential Approximation"  
J.Phys.Soc. Jap.,33(1972)1607
- [62] - K. Terao and M. Shimizu " Electronic Structure and Magnetism of  $AFe_2$  Compounds With C14 and C15 Laves Structures " Phys Stat Sol B139(1987) 485
- [63] - C.Ritter "Polarized Neutron Study of the Magnetic Ordering in the Simple Alloy  $YFe_2$ " J.Phys.Cond. Mat 1(1989)2765
- [64] - J.G.M.Armitage et al " Pressure Dependence of the Magnetization of  $YFe_2$  and  $ZrFe_2$ :Computation and Experiment" J.Phys F16(1986)L141
- [65] - H. Yamada and M. Shimizu " Electronic Structure and Magnetic Properties of the Cubic Laves Phase Compounds  $AFe_2$  (A=Zr,Lu and Hf) J. Phys.F16(1986)1039
- [66] - G.Hilscher et al "The Extent of Localisation of the Fe Moment in  $Y(Fe_{1-x}Al_x)_2$  and  $Zr(Fe_{1-x}Al_x)_2$  - A Comparison of the Magnetic Properties J.Phys.F:Met Phys 12(1982)1209
- [67] - N.A.de Oliveira e A.A.Gomes " A Simple Description of the Low Temperature Magnetic Properties of  $(Zr_{1-x}Hf_x)Fe_2$  Pseudobinaries" J. Magn. Mag. Mat. 114(1992)283
- [68] - R.P Feynman " An Operator Calculus Having Applications in Quantum Electrodynamics" Phys.Rev 84(1951)108
- [69] - J.R.Schrieffer et al " Itinerant Ferromagnetism I"  
J.of Appl. Phys. 41(1970)1199

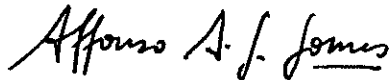
- [70] - A.A.Gomes and P.Lederer "Remarks on Coupled Spin and Charge Fields in the Hubbard Hamiltonian "  
J. de Physique 38(1977)231
- [71] - J.R.Schrieffer C.A.P summer School Note Banff(1969)
- [72] - D.R.Hamman "Path Integral Theory of Magnetic Alloys"  
Phys. Rev. B2(1970)1373
- [73] - J.Hubbard " Calculations of Partition Functions"  
Phys. Rev. Letts.3(1959)77
- [74] - R.L.Stratonovich " On a Method Calculating Quantum Distribution Functions" Sov.Phys.Doklady 2(1957)416
- [75] - J.A.Hertz and M.A.Klenin " Fluctuations in Itinerant Electron Paramagnets" Phys.Rev B10(1974)1084
- [76] - J.A.Hertz " Quantum Critical Phenomena"  
Phys.Rev B14(1976)1165
- [77] - N.A.de Oliveira e A.A.Gomes " Functional Integral Approach to the Magnetic Properties of Laves Phase Intermetallics"  
J. Magn. Mag. Mat. 114(1992)269
- [78] - N.A.de Oliveira e A.A.Gomes "Laves Phase Pseudobinaries: Finite Temperature Properties"  
J. Magn. Mag. Mat. 117(1992)169
- [79] - K.H.Buschow " Intermetallic Compounds of Rare Earths and Non-Magnetic Metals" Rep.Prog.Phys. 42(1979)1373
- [80] - M.Shiga "Magnetism and Fluctuations of Laves Phase Manganese compounds" Physica B149(1988)293
- [81] - J.E.Schmidt et al "Two-Sub-lattice Intermetallics"  
Rev.Bras.Fis 21(1991)216

- [82] - A.A.Gomes " Remarks on the Electronic Structure of Rare-Earth Intermetallics" Phys.Lett. A39(1972)139
- [83] - A.A.Gomes and J.d'Albuquerque e Castro " Magnetic Properties of Rare-Earth Intermetallic Compounds: A Functional Integral Approach"  
J. Magn. Mag. Mat. 54-57(1986)1233
- [84] - G.K.Wertheim and J.H.Wernick " Mössbauer Effect in Some Iron-Rare Earth Intermetallic Compounds"  
Phys.Rev 125(1962)1937
- [85] - A.Troper, O.L.T de Menezes and A.A.Gomes " Effective exchange interaction for Rare earths in metals"  
J.Phys.F:Metals Phys. 9(1979)2457
- [86] - N.A.de Oliveira e A.A.Gomes " Functional Integral Approach to the Rare-Earth Transition Metal Laves Phase Intermetallic Compounds" J. Magn. Mag. Mat. 117(1992)175

"PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DE INTERMETÁLICOS DE LAVES À  
TEMPERATURA FINITA: MÉTODO DE INTEGRAL FUNCIONAL"

NILSON ANTUNES DE OLIVEIRA

Tese de Doutorado apresentada ao Cen-  
tro Brasileiro de Pesquisas Físicas  
do Conselho Nacional de Desenvolvi-  
mento Científico e Tecnológico, fa-  
zendo parte da banca examinadora os  
seguintes professores:



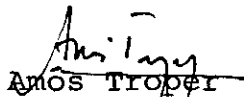
Affonso Augusto Guidão Gomes - Presidente



Carlos Mauricio Chaves



João Edgar Schmidt



Anísio Troper



Oscar Leonel Nóbrega Telles de Menezes

Rio de Janeiro, 03 de julho de 1992