

TESE DE
DOUTORADO

CONTRIBUIÇÃO AO ESTUDO DO
MAGNETISMO EM SISTEMAS METÁLICOS:
IMPUREZAS EM FERROMAGNETOS DE
TRANSIÇÃO E EM COMPOSTOS
INTERMETÁLICOS

ALEXANDRE LOPES DE OLIVEIRA

CENTRO BRASILEIRO DE PESQUISAS FÍSICAS
RIO DE JANEIRO, 18 DE JUNHO 2003

*Aos meus pais Domingos Costa de Oliveira e
Milza Lopes de Oliveira pelo carinho, apoio
e muita compreensão que sempre tiveram
comigo.*

*Στην Πολυξένη Στελα Τσουκαλα
(Πολύ μου), καπιοσ που σ'αγαπάει
πάρα πολύ.*

*A minha avó Maria Lavra Lopes, a Rosa Quintella
Bassi, a Paulina Francisca Tsoukalas e às memo-
rias dos meus padrinhos José da Costa Marques e
Alayde Quintella Marques, de Dionísio Bassi e de
Stergios Nicolas Tsoukalas.*

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Amós Troper, pela orientação desta tese de forma competente e amigável e agradecer por seus conselhos, por vezes calorosos, porém necessários para consolidar meus objetivos. Aqui registro minha profunda admiração tanto como cientista, quanto pessoa. Ao Professor Nilson Antunes de Oliveira, por sua importante e dedicada co-orientação e pela amizade cultivada nesses anos de convivência. Ao Professor Afonso Augusto Guidão Gomes, pelas discussões científicas e pelos *causos*, que tornaram os almoços mais agradáveis. Aos Professores Henrique Saitovich e Paulo M. Silva pelas discussões científicas e esclarecimentos experimentais. Pela colaboração e incentivo do Professor Marcus Vinícius Tovar. Pela colaboração de Viviana Patricia Ramunni e de Wilson Nascimento de Freitas. A Myriam Simões Coutinho, Vanda Wood de Carvalho, Ivanilda Gomes Ferreira, Luzia Pereira, Marcia de Oliveira Reis Brandão, Craisler Imperial Perdigão, Gisela Ferreira Ribeiro, Almério Vieira de Castro e a toda equipe da biblioteca e do CAT pela atenção, amizade e boa vontade que sempre me dedicaram. Aos Professores que ministraram os cursos os quais assisti e a todos os amigos que fiz. Ao CBPF pelos recursos de infra-estrutura.

Ao CNPq pela bolsa de estudos, sem a qual a realização deste trabalho seria impossível.

*O poeta é um fingidor.
Finge tão completamente
Que chega a fingir que è dor
A dor que deveras sente.*

*E os que lêem o que escreve,
Na dor lida se sentem bem,
Não as duas que ele teve,
Mas só a que eles não têm.*

*E assim nas calhas de roda
Gira, a entreter a razão,
Esse comboio de corda
Que se chama o coração.*

(Fernando Pessoa)

RESUMO

Nesta tese, estudamos a formação dos momentos magnéticos locais e a sistemática de campos magnéticos hiperfinos em sítios de impurezas diluídas em diversas matrizes metálicas. Em particular, estudamos os seguintes problemas: (i) impurezas *s-p*, nobres, *nd*, de terras-raras e de actínídeos diluídas em matrizes ferromagnéticas de Fe, Co e Ni. (ii) impurezas *s-p*, nobres e *nd* diluídas em intermetálicos GdZn e GdCd. (iii) impurezas 3d em intermetálico de fase de Laves ZrFe₂. (iv) impurezas de Cd e Ta em RCo₂ e RNi₂, R sendo um elemento de terra-rara. (v) impureza de Ta em GdFe₂ e YFe₂ à temperatura finita. Os modelos teóricos desenvolvidos levam em consideração as particularidades de cada sistema estudado. Os momentos magnéticos e campos hiperfinos calculados para cada problema mostram um bom acordo com os dados experimentais disponíveis na literatura.

ABSTRACT

In this thesis, we study the local magnetic moment formation and magnetic hyperfine field systematics at an impurity site diluted in some metallic hosts. In particular, we study the following problems: (i) *s-p*, noble, *nd*, rare-earth and actinide impurities diluted in Fe, Co and Ni ferromagnetic hosts. (ii) *s-p*, noble and *nd* impurities diluted in GdZn and GdCd intermetallics. (iii) 3d impurities in $ZrFe_2$ Laves phase intermetallic. (iv) Cd and Ta impurities in RCo_2 and RNi_2 , R being a rare-earth element. (v) Ta diluted in $GdFe_2$ and YFe_2 at finite temperature. All developed theoretical models take into account the particularities of each studied system. The calculated magnetic moments and the magnetic hyperfine fields for each problem show a good agreement with the available experimental data in the literature.

Índice

Dedicatória	i
Agradecimentos	iii
Resumo	vii
Abstract	ix
Lista de figuras	xvii
Lista de tabelas	xxi
Introdução geral	1
I Sistemáticas de impurezas em matrizes de metais de transição	9
1 Momentos magnéticos e campos hiperfinos de impurezas s-p, nobres e de transição em matrizes de metais de transição ferromagnéticas	11
1.1 Introdução	11
1.2 Impurezas nd em matrizes de Fe, Co e Ni	12
1.2.1 Cálculo da função de Green perturbada para os elétrons de caráter d	15
1.2.2 Regra de soma de Friedel generalizada	17

1.2.3	Cálculo do momento magnético e campo hiperfino	21
1.2.4	Resultados numéricos	23
1.3	Impurezas s-p e nobres em matrizes de Fe, Co e Ni	31
1.3.1	A função de Green perturbada para os elétrons de caráter s-p e a regra de soma de Friedel generalizada	35
1.3.2	Cálculo dos momentos magnéticos e campos hiperfinos	38
1.3.3	Resultados numéricos	38
2	Momentos magnéticos e campos hiperfinos de impurezas de terras raras e actinídeos diluídas em matrizes de metais de transição	47
2.1	Introdução	47
2.2	Modelo teórico	49
2.2.1	Regra de soma de Friedel generalizada	51
2.2.2	Cálculo das funções de Green locais	53
2.2.3	Cálculo de momentos magnéticos e campos hiperfinos	55
2.3	Resultados numéricos para impurezas diluídas de terras raras em matrizes de Fe, Co e Ni	57
2.4	Resultados numéricos para impurezas de actinídeos diluídas em Fe e Ni . . .	62
II	Intermetálicos	69
3	Momentos magnéticos e campos hiperfinos em impurezas s-p, nobres e nd em intermetálicos GdZn e GdCd	71
3.1	Introdução	71
3.2	Formulação para o problema de impurezas de caráter s-p	73

3.2.1	Cálculo da função de Green para impureza s-p	74
3.2.2	Cálculo da função de Green local para uma impureza de caráter s-p	78
3.2.3	Regra de soma de Friedel generalizada	79
3.2.4	Cálculo do momento magnético e campo hiperfino para impureza s-p	81
3.3	Formulação para impurezas nd e nobres	82
3.3.1	Cálculo das funções de Green para impurezas nd e nobres	83
3.3.2	Caracterização do potencial do tipo Koster-Slater generalizado . . .	85
3.3.3	Efeitos devido à hibridização	86
3.3.4	Polarização de spin no sítio da impureza	88
3.3.5	Regra de soma para o problema de impurezas nd e nobres	94
3.3.6	Momento magnético e campo hiperfino	97
3.4	Resultados numéricos	99
4	Momentos magnéticos e campos hiperfinos de impurezas 3d no composto intermetálico $ZrFe_2$	105
4.1	Introdução	105
4.2	Formulação teórica	106
4.2.1	Introdução da impureza	107
4.3	Cálculo das funções de Green	110
4.3.1	Funções de Green para a matriz intermetálica	110
4.3.2	Funções de Green para impureza no sítio do Fe	116
4.4	Regra de soma de Friedel generalizada com a impureza entrando na sub-rede do Fe	121
4.5	Momentos magnéticos e campos hiperfinos	123

4.6	Resultados numéricos	124
5	Formação de momentos magnéticos em impurezas diluídas em compostos intermetálicos RNi_2 e RCO_2	129
5.1	Introdução	129
5.2	Impureza s-p diluída em RT_2	131
5.2.1	Resultados numéricos para impureza de Cd diluída em RCO_2 e RNi_2	136
5.3	Impureza nd diluída em RT_2	140
5.3.1	Resultados numéricos para impureza de Ta diluída em RCO_2 e RNi_2	144
6	Dependência da temperatura do momento magnético local numa impureza de Ta diluída em compostos intermetálicos de YFe_2 e $GdFe_2$: método da integral funcional	149
6.1	Introdução	149
6.2	Descrição teórica da matriz intermetálica XFe_2	151
6.2.1	Método da integral funcional	153
6.3	Descrição teórica da introdução de impureza na sub-rede do X em compostos XFe_2	163
6.3.1	Regra de soma de Friedel generalizada	165
6.3.2	Momento magnético e campo hiperfino	165
6.4	Resultados numéricos	167

Discussões finais e conclusões	171
Apêndices	175
A Cálculo das funções de Green para sistemas de impurezas diluídas em matrizes metálicas	177
A.1 Introdução	177
A.2 Cálculo da função de Green	178
B Parâmetros de acoplamento	183
B.1 Parâmetro $A(Z_{\text{imp}})$	183
B.2 Parâmetros A_{cp}	185
C Aproximação do potencial coerente	187
C.1 Cálculo das funções de Green	189
C.2 A equação CPA	195
Referências	199

Lista de Figuras

1.1	Fluxograma para a autoconsistência: impurezas <i>nd</i> em metais de transição.	20
1.2	Densidade de estados dos elétrons <i>d</i> para o Fe.	24
1.3	Densidade de estados dos elétrons <i>d</i> para o Co.	24
1.4	Densidade de estados dos elétrons <i>d</i> para o Ni.	25
1.5	Parâmetros α_d para impurezas <i>nd</i> em matrizes de Co e Ni.	26
1.6	Momentos magnéticos de impurezas <i>nd</i> em matriz de Fe	26
1.7	Momentos magnéticos de impurezas <i>nd</i> em Co.	27
1.8	Momentos magnéticos de impurezas <i>nd</i> em Ni.	27
1.9	Cálculos hiperfinos para impurezas <i>nd</i> em matriz de Fe.	28
1.10	Campos hiperfinos de impurezas <i>nd</i> em matriz de Co.	29
1.11	Campos hiperfinos de impurezas <i>nd</i> em Ni.	30
1.12	Fluxograma para a autoconsistência: impurezas <i>s-p</i> em matrizes ferro- magnéticas.	37
1.13	Sistemáticas de momentos magnéticos de impurezas <i>s-p</i> em Fe.	41
1.14	Sistemáticas de momentos magnéticos de impurezas <i>s-p</i> em Fe.	42
1.15	Sistemáticas de momentos magnéticos de impurezas <i>s-p</i> em Co.	43
1.16	Campos hiperfinos de impurezas <i>s-p</i> em Fe.	44

1.17	Campos hiperfinos de impurezas s-p em Co.	45
1.18	Campos hiperfinos das impurezas s-p em Ni.	46
2.1	Contribuições para o momento magnético local de terras raras em Fe, Co e Ni.	59
2.2	Campos magnéticos hiperfinos de terras raras em Fe, Co e Ni.	61
2.3	Campos hiperfinos e momentos magnéticos em impurezas do Grupo 2A em Fe.	64
2.4	Campos magnéticos hiperfinos de actinídeos em Fe e Ni.	65
2.5	Momentos magnéticos de actinídeos em Fe.	67
3.1	Impurezas 3d e 4s-p em GdCd e GdZn.	100
3.2	Impurezas 4d e 5s-p em GdCd e GdZn.	101
3.3	Impurezas nobres em GdZn e GdCd.	103
4.1	Momentos magnéticos de impurezas 3d diluídas no intermetálico ZrFe ₂ . . .	125
4.2	Campos hiperfinos de impurezas 3d diluídas no intermetálico ZrFe ₂	126
5.1	Momentos magnéticos de Cd em RT ₂	137
5.2	Campos hiperfinos de Cd em RT ₂	139
5.3	Momentos magnéticos de Ta em RCo ₂	145
5.4	Momentos magnéticos s-p de Ta em RCo ₂	146
5.5	Campos hiperfinos magnéticos de Ta em RCo ₂	147
5.6	Campos hiperfinos magnéticos de Ta em RNi ₂	148
6.1	Momentos magnéticos de Ta em YFe ₂	168

6.2	Momentos magnéticos de Ta em GdFe_2	169
6.3	Campos magnéticos hiperfinos de Ta em YFe_2	170
6.4	Campos magnéticos hiperfinos de Ta em GdFe_2	170

Lista de Tabelas

B.1	Parâmetros de acoplamento hiperfino	184
B.2	Parâmetros de acoplamento hiperfino para os terras-raras.	185
B.3	Parâmetros de acoplamento hiperfino para os actinídeos.	185
B.4	Parâmetros de acoplamento de polarização de caroço A_{cp}	185

Introdução geral

Os estados dos núcleos são caracterizados por um número quântico de spin I , que representa o momento angular total do núcleo (j_k), ou seja:

$$\vec{I} = \sum_k^A (\vec{l}_k + \vec{s}_k) = \sum_k^A \vec{j}_k,$$

onde \vec{l}_k e \vec{s}_k são os momentos angulares orbital e de spin, respectivamente, para cada nucleon (prótons e nêutrons) e A é o número de massa do núcleo. O momento de dipolo magnético do núcleo $\vec{\mu}_I$ é diretamente proporcional ao spin do núcleo (\vec{I}), ou seja,

$$\vec{\mu}_I = g_n \mu_n \vec{I},$$

onde g_n e μ_n são o fator- g nuclear (associado aos estados orbitais e de spin de prótons e nêutrons dentro do núcleo) e o magneton nuclear, respectivamente. Então, o núcleo atômico com momento angular I possuindo um momento de dipolo magnético $\vec{\mu}_I$, pode interagir com sua vizinhança eletrônica por meio de uma interação magnética hiperfina.

A energia de interação magnética hiperfina pode ser escrita como

$$W_{\text{hf}} = -\vec{\mu}_I \cdot \vec{B}_{\text{hf}},$$

onde \vec{B}_{hf} é o campo magnético hiperfino, experimentado pelo núcleo, originado pelos momentos dos dipolos magnéticos eletrônicos. Este campo magnético hiperfino, que pode ser medido convenientemente por métodos de espectroscopia nuclear [1-4], faz do núcleo atômico a "sonda" mais elementar para se estudar a estrutura eletrônica e a origem dos momentos magnéticos em metais.

O campo magnético hiperfino pode ser descrito por uma combinação de várias contribuições relacionadas à estrutura eletrônica do material. Estas contribuições são:

- (i) a polarização dos spins dos elétrons de condução "s" mais próximos ao núcleo;
- (ii) o termo de contato de Fermi, que deriva da probabilidade diferente de zero de se encontrar elétrons "s" no núcleo;
- (iii) a polarização de caroço, que tem a sua origem na interação de troca entre os elétrons das camadas atômicas fechadas "s" dos átomos e aqueles das camadas incompletas, que leva a um desbalanço na densidade eletrônica no sítio do núcleo;
- (iv) o momento orbital dos elétrons das camadas incompletas.

A descrição da formação dos momentos magnéticos locais e sua conexão às interações hiperfinas em impurezas diluídas em sistemas metálicos, tem sido uma motivação para teóricos em matéria condensada por décadas. Inicialmente, modelos [5-15] foram propostos, onde a estrutura eletrônica dos sistemas foi descrita de maneira mais simples, representando as principais características eletrônicas das matrizes metálicas. Nestes modelos, o problema de espalhamento gerado pela impureza foi descrito utilizan-

do alguns parâmetros empíricos [5-15]. Por outro lado, o desenvolvimento da teoria funcional da densidade e suas implementações às estruturas computacionais *ab initio*, resultaram num excelente entendimento para as propriedades dos estados fundamentais de uma grande variedade de sistemas [16,17].

Em meados dos anos 90, do século XX, uma formulação incluindo um efeito da perturbação introduzida pelos primeiros vizinhos entre as integrais de transferência (“*hoppings*”) envolvendo o sítio da impureza e os sítios vizinhos da matriz, aplicados à ligas baseadas em Pd, sugeriu uma conexão entre cálculos de primeiros princípios e modelos para o problema de impureza [18-20], como por exemplo, o modelo clássico Wolff-Clogston [7, 8].

A 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. No entanto, 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 [21-31]. O método da integral funcional para o problema de muitos corpos foi criado por Stratonovich [32] e desenvolvida por Hubbard [33] e Mühlischlegel [34-37]. 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 gaussiana¹ da função de partição do sistema

¹Válida para qualquer operador limitado a real ou complexo [35,38,39].

efetivo a um elétron, nestes campos flutuantes [21-31].

O objetivo desta tese é estudar sistemáticas relacionadas à formação de momentos magnéticos e campos magnéticos hiperfinos, em uma série de problemas de impurezas diluídas, introduzidas em matrizes de metais de transição, Fe, Co e Ni, bem como em matrizes intermetálicas de GdZn, GdCd e em fase de Laves $ZrFe_2$, RNi_2 e RCO_2 (R = elemento de terra-rara) e a temperatura finita, a impureza de Ta diluída em XFe_2 ($X = Y, Gd$).

Esta tese está organizada em duas partes, sendo a primeira parte dedicada a estudos de sistemáticas de momentos magnéticos e campos hiperfinos de impurezas em matrizes de Fe, Co e Ni, divididas em dois capítulos relacionados a seguir.

No capítulo 1, estão apresentados os cálculos das sistemáticas de momentos magnéticos e de campos magnéticos hiperfinos, de impurezas diluídas em matrizes ferromagnéticas $3d$, incluindo o efeito da perturbação introduzida pelos primeiros vizinhos [18-20]. O caso das impurezas $s-p$ e nobres é descrito através de uma extensão do modelo Daniel-Friedel [9, 40]. O caso das impurezas nd ($n = 3, 4$ e 5) é descrito através do modelo Wolff-Clogston [7, 8, 41], onde foi adotada a aproximação Hartree-Fock para correlação elétron-elétron, como na descrição usual para estes sistemas.

O capítulo 2 é dedicado ao estudo da sistemática de momentos magnéticos e campos magnéticos hiperfinos de impurezas de terras-raras e actínídeos em matrizes ferromagnéticas de transição. É usado um modelo do tipo Anderson [6, 11] onde os níveis de energia localizados f degenerados da impureza de terra-rara ou de actinídio se hibridizam com a banda eletrônica d polarizada de spin. Usamos a aproximação Hartree-Fock para tratar as interações elétron-elétron e também incluímos o efeito da perturbação introduzi-

da pelos primeiros vizinhos, devido à quebra da invariância de translação introduzida pela impureza [18-20]. Nossos resultados numéricos mostram que a sistemática de campos hiperfinos muda de sinal no meio da série de terras raras e exibe uma forte contribuição orbital para a maior parte das impurezas.

A segunda parte da tese, está dedicada a descrição dos momentos magnéticos locais e campos magnéticos hiperfinos em alguns sistemas intermetálicos, distribuídos nos capítulos 3 a 6 da seguinte forma:

No capítulo 3, se discute os campos hiperfinos de impurezas de caráter $s-p$, nobres (Cu, Ag e Au) e nd ($n = 3, 4$ e 5) diluídas em intermetálicos de GdZn e GdCd. Os campos magnéticos hiperfinos em impurezas nd e impurezas nobres em compostos ferromagnéticos GdX ($X = Zn, Cd$) são discutidos na estrutura de um modelo a dois centros [42, 43]. Nestes sistemas é observado que todas as impurezas entram substitucionalmente no sítio da rede X, que não é magnético, assim criando um potencial local de carga. No nosso modelo, calculamos o momento magnético local na banda de condução perturbada na origem. A magnetização da banda de condução $s-p$ surge dos momentos $4f$ do Gd. Então obtemos a polarização dos elétrons de condução para o campo magnético hiperfino. As impurezas de transição e nobres, também criam uma ressonância Anderson-Moriya d na densidade de estados, onde há uma forte perturbação local, no sítio da impureza, do tipo Koster-Slater [44]. Assim, se origina um momento local adicional e então uma contribuição de polarização de caroço para o campo magnético hiperfino.

No capítulo 4, estudamos a sistemática de momentos magnéticos locais e campos magnéticos hiperfinos de impurezas $3d$ diluídas no composto intermetálico de

ZrFe₂. Para descrever as propriedades magnéticas destes intermetálicos, usamos um hamiltoniano de Hubbard estendido a duas sub-redes [45, 46], tratado na aproximação de campo médio. Incluímos a perturbação de primeiros vizinhos nos tunelamentos, devido à quebra de invariância de translação introduzida pelas impurezas *3d*. Após determinarmos o potencial de carga local, usando uma regra de soma de Friedel estendida, obtemos a densidade de estados perturbada e então os momentos magnéticos no sítio da impureza.

No capítulo 5, estudamos a formação de momentos magnéticos locais e a sistemática de campos magnéticos hiperfinos de impurezas de Cd e de Ta diluídas no sítio *R* dos compostos intermetálicos de fase de Laves *RNi*₂ e *RCo*₂ (*R* = elemento de terra-rara). Para o caso da impureza de Cd, de caráter *s-p*, diluída nas matrizes intermetálicas *RNi*₂ usamos o modelo do tipo Daniel-Friedel no qual os intermetálicos *RNi*₂ são considerados como matrizes de terras-raras efetivas. No caso da impureza de Cd diluída nas matrizes intermetálicas *RCo*₂, levamos em conta a contribuição que surge dos momentos magnéticos dos Co vizinhos à impureza. Para o caso de uma impureza de Ta diluída nestas matrizes intermetálicas, adotamos um modelo a duas bandas na aproximação de ligação forte (*tight binding*), tendo assim dois problemas independentes do tipo Koster-Slater [44], também incluindo o efeito da perturbação introduzida pelos primeiros vizinhos [18-20]. Tanto para impureza de Cd quanto para impureza de Ta.

No capítulo 6, estudamos à temperatura finita, a formação dos momentos magnéticos locais e a sistemática de campos magnéticos hiperfinos em impureza de Ta diluída no sítio do terra-rara "*R*" dos compostos intermetálicos de fases de Laves GdFe₂ e YFe₂. Para calcularmos as propriedades magnéticas das matrizes intermetálicas, usamos um modelo a duas sub-redes via método da integral funcional combinado com

campo molecular. O método da integral funcional na sua forma mais simples considerando as sub-bandas d idênticas, além da hipótese de 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 [47-54], tendo sido pouco contemplado o caso de compostos metálicos [55-59]. Após determinarmos autoconsistentemente o potencial devido à impureza, obtemos os momentos magnéticos locais e campos magnéticos hiperfinos na impureza de Ta como uma função da temperatura.

Em todos os capítulos há comparações entre os campos magnéticos hiperfinos calculados autoconsistentemente e os dados experimentais disponíveis.

Nos comentários finais são apresentados as conclusões desta tese, as publicações geradas pelos trabalhos nela desenvolvidos e as perspectivas de trabalhos futuros.

Parte I

**Sistemáticas de momentos magnético
e campos hiperfinos de impurezas
diluídas em matrizes de metais de
transição ferromagnéticos**

Capítulo 1

Momentos magnéticos e campos hiperfinos de impurezas s-p, nobres e de transição em matrizes de metais de transição ferromagnéticas

1.1 Introdução

A formação de momentos magnéticos e sua conexão às interações hiperfinas é um dos problemas centrais para descrição das propriedades magnéticas dos metais [5, 7-10, 12, 60]. Em particular, vários trabalhos baseados ou em cálculos de primeiros princípios ou através de modelos, têm se dedicado ao estudo de sistemáticas dos momentos magnéticos e campos hiperfinos nos sítios de impurezas diluídas em metais de transição ferromagnéticos e de matrizes de terras raras [12, 13, 16, 17, 41, 61-71]. Recentemente uma formulação, [18-20] incluindo uma mudança nas integrais de transferências entre impurezas e primeiros vizinhos, aplicada para ligas com base no Pd, sugeriu uma conexão entre cálculos de primeiros vizinhos [16, 17, 72, 73] e modelos aproximados para problema

de impurezas, como o clássico modelo de Clogston-Wolff [7, 8].

Na seção 1.2, iremos discutir o caso de impurezas nd diluídas em matrizes ferromagnéticas de caráter $3d$. A seção 1.3 será destinada a discussão do caso de impurezas “não magnéticas”, de caráter $s-p$ e nobres diluídas em matrizes ferromagnéticas $3d$.

1.2 Impurezas nd em matrizes de Fe, Co e Ni

Na descrição teórica deste problema, é feita a hipótese de que toda a blindagem da diferença de carga entre impureza e matriz é realizada pela banda d [12]. O hamiltoniano da matriz de metal de transição, Fe, Co e Ni, incluindo somente os estados d , na aproximação de sub-bandas idênticas pode ser representado por:

$$H_0^d = \sum_{j,\sigma} \varepsilon_d^h d_{j\sigma}^\dagger d_{j\sigma} + \sum_{j,l,\sigma} t_{lj}^{dhh} d_{l\sigma}^\dagger d_{j\sigma} + \sum_j U^h n_{j\uparrow}^d n_{j\downarrow}^d, \quad (1.1)$$

onde ε_d^h ($h = \text{Fe, Co ou Ni}$) é o centro da banda d , $d_{l\sigma}^\dagger$ ($d_{j\sigma}$) é o operador de criação (aniquilação) na representação de Wannier, t_{lj}^{dhh} é a integral de transferência (*hopping*) de elétrons entre os sítios l e j ocupados por átomos da matriz, U^h é a interação coulombiana entre os elétrons no sítio da matriz e $n_{j\sigma}^d$ é o operador número ($n_{j\sigma}^d = d_{j\sigma}^\dagger d_{j\sigma}$).

A introdução de uma única impureza nd no sítio “ $j = 0$ ” induz os seguintes efeitos:

- (i) uma mudança local no parâmetro da interação coulombiana “ $U^I \neq U^h$ ”,
- (ii) a integral de transferência envolvendo o sítio da impureza é significativamente alterado em relação à integral de transferência envolvendo somente sítios ocupados por

átomos da matriz,

(iii) uma mudança local no nível de energia “ $\varepsilon_d^I \neq \varepsilon_d^h$ ”.

O hamiltoniano para este problema de uma única impureza nd introduzida em matrizes de Fe, Co ou Ni é dado por:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}^d = & \sum_{j \neq 0, \sigma} \varepsilon_d^h d_{j\sigma}^\dagger d_{j\sigma} + \sum_{j \neq l \neq 0, \sigma} t_{lj}^{dhh} d_{l\sigma}^\dagger d_{j\sigma} + \sum_{j \neq 0} U^h n_{j\uparrow}^d n_{j\downarrow}^d + \sum_{j \neq 0, \sigma} t_{0j}^{dIh} \left(d_{0\sigma}^\dagger d_{j\sigma} + d_{j\sigma}^\dagger d_{0\sigma} \right) + \\ & + \sum_{\sigma} \varepsilon_d^I d_{0\sigma}^\dagger d_{0\sigma} + U^I n_{0\uparrow}^d n_{0\downarrow}^d, \end{aligned} \quad (1.2)$$

onde t_{0j}^{dIh} é a integral de transferência envolvendo o sítio “ $j = 0$ ” ocupado pela impureza, ε_d^I é o nível de energia dos estados d da impureza e U^I é a interação coulombiana entre os elétrons no sítio da impureza. Este problema de impureza é tratado escrevendo o hamiltoniano \mathcal{H}^d , Eq.(1.2), em termos do hamiltoniano da matriz pura (H_0^d) mais uma perturbação devido à introdução da impureza (V_σ). Isto é feito incluindo no hamiltoniano \mathcal{H}^d , Eq.(1.2), para o sítio “ $j = 0$ ” os termos correspondentes para os átomos da matriz. Desta forma, podemos reescrever o hamiltoniano como

$$\begin{aligned} \mathcal{H}^d = & \sum_{j, \sigma} \varepsilon_d^h d_{j\sigma}^\dagger d_{j\sigma} + \sum_{j, l, \sigma} t_{lj}^{dhh} d_{l\sigma}^\dagger d_{j\sigma} + \sum_j U^h n_{j\uparrow}^d n_{j\downarrow}^d + \sum_{j \neq 0, \sigma} \left(t_{0j}^{dIh} - t_{0j}^{dhh} \right) \left(d_{0\sigma}^\dagger d_{j\sigma} + d_{j\sigma}^\dagger d_{0\sigma} \right) + \\ & + \sum_{\sigma} \left(\varepsilon_d^I - \varepsilon_d^h \right) d_{0\sigma}^\dagger d_{0\sigma} + \left(U^I - U^h \right) n_{0\uparrow}^d n_{0\downarrow}^d. \end{aligned} \quad (1.3)$$

A diferença entre as integrais de transferência pode ser parametrizada da seguinte forma: “ $\left(t_{0j}^{dIh} - t_{0j}^{dhh} \right) = \tau_d t_{0j}^{dhh}$ ”, onde τ_d é um fator de proporcionalidade dependente da superposição das funções de ondas atômicas da impureza e da matriz.

Uma grande dificuldade apresentada neste problema consiste no tratamento

da interação coulombiana entre os elétrons d . Adotamos a aproximação Hartree-Fock, que consiste em escrever o termo $n_{j\uparrow}^d n_{j\downarrow}^d$ como

$$n_{j\uparrow}^d n_{j\downarrow}^d = \sum_{\sigma} \langle n_{j-\sigma}^d \rangle n_{j\sigma}^d . \quad (1.4)$$

Com esta aproximação, podemos reescrever o hamiltoniano da Eq.(1.3) como:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}^d = & \sum_{j,\sigma} \varepsilon_d^h d_{j\sigma}^\dagger d_{j\sigma} + \sum_{j,l,\sigma} t_{lj}^{dhh} d_{l\sigma}^\dagger d_{j\sigma} + U^h \sum_{j,\sigma} \langle n_{j-\sigma}^d \rangle n_{j\sigma}^d + \tau_d \sum_{j \neq 0,\sigma} t_{0j}^{dhh} \left(d_{0\sigma}^\dagger d_{j\sigma} + d_{j\sigma}^\dagger d_{0\sigma} \right) + \\ & + \sum_{\sigma} \Delta \varepsilon_d d_{0\sigma}^\dagger d_{0\sigma} + (U^l - U^h) \sum_{\sigma} \langle n_{0-\sigma}^d \rangle n_{0\sigma}^d , \end{aligned} \quad (1.5)$$

onde “ $\Delta \varepsilon_d = (\varepsilon_d^l - \varepsilon_d^h)$ ”. A ocupação eletrônica nos átomos da matriz $\langle n_{j-\sigma}^d \rangle$ é considerada independente do sítio, isto é,

$$\langle n_{j-\sigma}^d \rangle = \langle n_{-\sigma}^d \rangle \quad (1.6)$$

e a ocupação eletrônica no sítio da impureza pode ser escrita como:

$$\langle n_{0-\sigma}^d \rangle = \langle n_{-\sigma}^d \rangle + \delta \langle n_{0-\sigma}^d \rangle , \quad (1.7)$$

onde $\langle n_{-\sigma}^d \rangle$ é a ocupação da matriz e $\delta \langle n_{0-\sigma}^d \rangle$ é uma variação local causada pela presença da impureza. Com estas definições, o hamiltoniano (1.5) pode ser reescrito na forma:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}^d = & \sum_{j,\sigma} \varepsilon_d^h d_{j\sigma}^\dagger d_{j\sigma} + \sum_{j,l,\sigma} t_{lj}^{dhh} d_{l\sigma}^\dagger d_{j\sigma} + \sum_{j,\sigma} U^h \langle n_{j-\sigma}^d \rangle n_{j\sigma}^d + \tau_d \sum_{j \neq 0,\sigma} t_{0j}^{dhh} \left(d_{0\sigma}^\dagger d_{j\sigma} + d_{j\sigma}^\dagger d_{0\sigma} \right) + \\ & + \sum_{\sigma} \Delta \varepsilon_d d_{0\sigma}^\dagger d_{0\sigma} + \sum_{\sigma} \left((U^l - U^h) \langle n_{-\sigma}^d \rangle + (U^l - U^h) \delta \langle n_{0-\sigma}^d \rangle \right) n_{0\sigma}^d . \end{aligned} \quad (1.8)$$

Neste hamiltoniano, o termo “ $U^h \delta \langle n_{0-\sigma}^d \rangle$ ” se anula, pois indica que o sítio “ $j = 0$ ”

está ocupado por um átomo da matriz e segundo a hipótese feita nas Eqs.(1.6) e (1.7), “ $\delta \langle n_{0-\sigma}^d \rangle = 0$ ”. Então, podemos notar que o hamiltoniano 1.8 possui a forma

$$\mathcal{H}^d = H_0^d + V_\sigma^d \quad , \quad (1.9)$$

onde H_0^d é o hamiltoniano para o sistema não perturbado (da matriz pura), Eq.(1.1), que na aproximação Hartree-Fock pode ser representado como

$$H_0^d = \sum_{j,\sigma} \varepsilon_d^h d_{j\sigma}^\dagger d_{j\sigma} + \sum_{j,l,\sigma} t_{lj}^{dhh} d_{l\sigma}^\dagger d_{j\sigma} + \sum_{j,\sigma} U^h \langle n_{j-\sigma}^d \rangle n_{j\sigma}^d \quad (1.10)$$

e o potencial V_σ^d devido à presença da impureza é dado por

$$V_\sigma^d = \sum_{\sigma} (\Delta\varepsilon_d + \Delta U \langle n_{-\sigma}^d \rangle + U^I \delta \langle n_{0-\sigma}^d \rangle) d_{0\sigma}^\dagger d_{0\sigma} + \tau_d \sum_{j \neq 0, \sigma} t_{0j}^{dhh} (d_{0\sigma}^\dagger d_{j\sigma} + d_{j\sigma}^\dagger d_{0\sigma}) \quad . \quad (1.11)$$

Observe que para “ $\tau_d = 0$ ” este potencial se reduz ao caso onde as integrais de trans-ferências são independentes de sítio [12, 41, 70].

1.2.1 Cálculo da função de Green perturbada para os elétrons de caráter d

A função de Green $G_{jl\sigma}^{dd}(z)$, onde “ $z = \varepsilon + i0$ ” é obtida via equação de Dyson,

$$G_{jl\sigma}(z) = g_{jl\sigma}(z) + g_{j0\sigma}(z) V_\sigma G_{0l\sigma}(z) \quad , \quad (1.12)$$

onde $g_{jl\sigma}(z)$ é a função de Green para a matriz não perturbada e $G_{jl\sigma}(z)$ é a função de Green para o sistema com impureza. Substituindo o potencial dado pela Eq. (1.11),

obteremos a equação de Dyson na forma:

$$G_{jl\sigma}^{dd}(z) = g_{jl\sigma}^{dd}(z) + g_{j0\sigma}^{dd}(z) V_{0\sigma}^d G_{0l\sigma}^{dd}(z) + \tau_d g_{j0\sigma}^{dd}(z) \sum_{m \neq 0} t_{0m}^{dhh} G_{ml\sigma}^{dd} + \tau_d \left[\sum_{m \neq 0} g_{jm\sigma}^{dd}(z) t_{m0}^{dhh} \right] G_{0l\sigma}^{dd}(z). \quad (1.13)$$

onde o potencial local $V_{0\sigma}^d$ é dado por

$$V_{0\sigma}^d = \Delta\varepsilon + \Delta U \langle n_{-\sigma}^d \rangle + U^I \delta \langle n_{0-\sigma}^d \rangle. \quad (1.14)$$

Este potencial pode ser colocado na forma

$$V_{0\sigma}^d = \Delta\varepsilon + U^I \langle n_{0-\sigma}^d \rangle - U^h \langle n_{-\sigma}^d \rangle. \quad (1.15)$$

Seguindo o mesmo procedimento usado nas Refs. [18,41] e mais detalhado no apêndice A, os termos entre colchetes da função de Green $G_{jl\sigma}^{dd}(z)$ da Eq. (1.13) podem ser escritos como

$$\left[\sum_{m \neq 0} g_{jm\sigma}^{dd}(z) t_{m0\sigma}^{dhh} \right] = (z - \varepsilon_h) g_{j0\sigma}^{dd}(z) - \delta_{0l} \quad (1.16)$$

e

$$\left[\sum_{p \neq 0} t_{0p\sigma}^{dhh} G_{pl\sigma}^{dd}(z) \right] = \frac{1}{\tau_d + 1} [(z - \varepsilon_h - V_{0\sigma}^d) G_{0l\sigma}^{dd}(z) - \delta_{0l}]. \quad (1.17)$$

Substituindo as expressões (1.16) e (1.17) na Eq. (1.13) seguindo o mesmo procedimento descrito no apêndice A, obtemos para a função de Green $G_{jl\sigma}^{dd}(z)$ a seguinte forma:

$$G_{jl\sigma}^{dd}(z) = g_{jl\sigma}^{dd}(z) + g_{j0\sigma}^{dd}(z) \frac{(\alpha_d^2 - 1)(z - \varepsilon_h) + V_{0\sigma}^d}{\alpha_d^2 - g_{00\sigma}^{dd}(z) [(\alpha_d^2 - 1)(z - \varepsilon_h) + V_{0\sigma}^d]} g_{0l\sigma}^{dd}(z) +$$

$$- (\alpha_d - 1) \frac{(\alpha_d - 1) g_{00\sigma}^{dd}(z) \delta_{j0} \delta_{0l} - \alpha_d (\delta_{j0} g_{0l\sigma}^{dd}(z) + g_{j0\sigma}^{dd}(z) \delta_{0l})}{\alpha_d^2 - g_{00\sigma}^{dd}(z) [(\alpha_d^2 - 1)(z - \varepsilon_h) + V_{0\sigma}^d]}, \quad (1.18)$$

onde " $\alpha_d \equiv \tau_d + 1$ ".

1.2.2 Regra de soma de Friedel generalizada

A variação total na densidade de estados causada pela introdução da impureza pode ser calculada pela diferença da parte imaginária da função de Green perturbada $G_{jl\sigma}^{dd}(z)$ e não perturbada $g_{jl\sigma}^{dd}(z)$, somando sobre todos os sítios. Fazendo " $j = l$ " na Eq. (1.18), para variação total na densidade de estados, obtemos

$$\Delta\rho_\sigma^d(\varepsilon) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \sum_j \{ G_{jj\sigma}^{dd}(z) - g_{jj\sigma}^{dd}(z) \};$$

$$= -\frac{1}{\pi} \text{Im} \left\{ \frac{-(\alpha_d^2 - 1) g_{00\sigma}^{dd}(z) + [(\alpha_d^2 - 1)(z - \varepsilon_h) + V_{0\sigma}^d] \sum_j g_{j0\sigma}^{dd}(z) g_{0j\sigma}^{dd}(z)}{\alpha_d^2 - g_{00\sigma}^{dd}(z) [(\alpha_d^2 - 1)(z - \varepsilon_h) + V_{0\sigma}^d]} \right\}. \quad (1.19)$$

Lembrando que podemos escrever a seguinte relação: " $\sum_j g_{j0\sigma}^{dd}(z) g_{0j\sigma}^{dd}(z) = -\frac{\partial}{\partial z} g_{00\sigma}^{dd}(z)$ ", obtemos a variação total na densidade de estados para o sistema perturbado (pela introdução da impureza) como função da energia na forma

$$\Delta\rho_\sigma^d(\varepsilon) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \left\{ \frac{-(\alpha_d^2 - 1) g_{00\sigma}^{dd}(z) - [(\alpha_d^2 - 1)(z - \varepsilon_h) + V_{0\sigma}^d] \partial g_{00\sigma}^{dd}(z) / \partial z}{\alpha_d^2 - g_{00\sigma}^{dd}(z) [(\alpha_d^2 - 1)(z - \varepsilon_h) + V_{0\sigma}^d]} \right\}. \quad (1.20)$$

A variação total na ocupação eletrônica de spin σ , ΔZ_σ^d , causada pelo potencial efetivo é obtida através da integração da variação da densidade de estados $\Delta\rho_\sigma^d(\varepsilon)$, Eq.(1.20), até o nível de Fermi ϵ_F ,

$$\Delta Z_\sigma^d = \int_{-\infty}^{\epsilon_F} \Delta\rho_\sigma^d(\varepsilon) d\varepsilon = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \ln \{ \alpha_d^2 - g_{00\sigma}^{dd}(\epsilon_F) [(\epsilon_F - \varepsilon_h)(\alpha_d^2 - 1) + V_{0\sigma}^d] \} . \quad (1.21)$$

Os potenciais $V_{0\sigma}^d$ são determinados autoconsistentemente usando a condição de blindagem de Friedel, para a diferença de carga total

$$\Delta Z^d = \Delta Z_\uparrow^d + \Delta Z_\downarrow^d . \quad (1.22)$$

Para realizarmos esta autoconsistência observe que os potenciais locais $V_{0\sigma}^d$ contém um termo de carga e um termo dependente da ocupação média no sítio da impureza. Esta autoconsistência é feita em duas etapas da seguinte forma: a partir de valores iniciais fixos para a ocupação eletrônica local no sítio da impureza $\langle n_{0-\sigma}^d \rangle$, escolhe-se um valor inicial para a diferença de energia $\Delta\varepsilon$ e obtém-se os potenciais locais $V_{0\sigma}^d$ dados pela relação (1.15). Com estes potenciais, calcula-se a variação total na ocupação eletrônica ($\Delta Z_\uparrow^d + \Delta Z_\downarrow^d$) através da Eq.(1.21). Este número deve ser igual à diferença de carga introduzida pela impureza (ΔZ^d). Caso contrário escolhem-se novos valores para a diferença de energia ($\Delta\varepsilon$) e recalculamos novos potenciais locais $V_{0\sigma}^d$, sempre mantendo fixo o número de ocupação eletrônica $\langle n_{0-\sigma}^d \rangle$ e repete-se todo processo até que a variação na ocupação local ($\Delta Z_\uparrow^d + \Delta Z_\downarrow^d$) seja igual à diferença de carga (ΔZ^d). Neste ponto está completa a primeira etapa da autoconsistência.

A segunda etapa é necessária para garantir que este potencial autoconsis-

tente reproduza o valor inicial adotado para a ocupação no sítio da impureza $\langle n_{0-\sigma}^d \rangle$. Esta etapa é processada da seguinte forma: com o valor autoconsistente dos potenciais $V_{0\sigma}^d$ obtidos na etapa anterior, calcula-se um novo valor para o número de ocupação local no sítio da impureza $\langle n_{0-\sigma}^d \rangle_i$, através da Eq. (1.26). Se este valor calculado não for igual ao valor inicial de $\langle n_{0-\sigma}^d \rangle$, adota-se este novo número de ocupação local e repete-se o processo autoconsistente da primeira etapa para a diferença de energia $\Delta\varepsilon$. Este processo autoconsistente está mostrado no fluxograma da Fig. 1.1.

É importante mencionarmos que durante o processo autoconsistente pode ocorrer a existência de estados ligados (EL). Existirá estado ligado acima do topo da banda, quando o potencial efetivo for maior do que o potencial crítico repulsivo dado por

$$V_{\text{crit}}^R = \frac{1}{g_{00\sigma}^{dd}(\varepsilon_{\text{topo}})} \quad (1.23)$$

e existirá estados ligados inferiores ao baixo da banda, quando o módulo do potencial efetivo atrativo for maior do que o módulo do potencial crítico atrativo dado por

$$V_{\text{crit}}^A = \frac{1}{g_{00\sigma}^{dd}(\varepsilon_{\text{baixo}})}. \quad (1.24)$$

O estado ligado estará ocupado se a sua energia estiver abaixo do nível de Fermi. A amplitude do estado ligado é calculada por [74, 75]

$$A_{\text{EL}} = \frac{(g_{00\sigma}^{dd}(\varepsilon_{\text{EL}}))^2}{\left| \frac{\partial g_{00\sigma}^{dd}(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right|_{\varepsilon_{\text{EL}}}}. \quad (1.25)$$

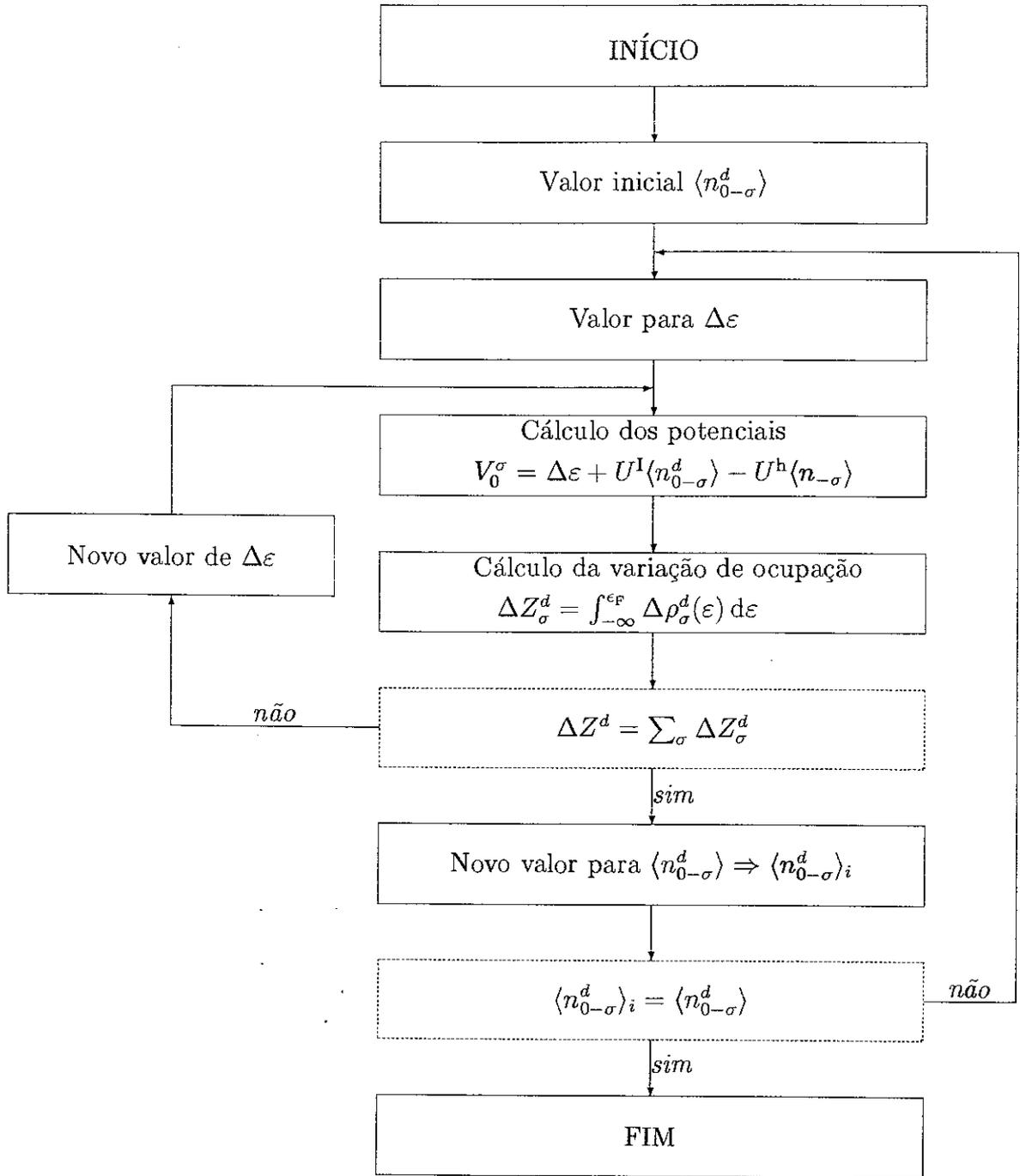


Figura 1.1: Fluxograma para a autoconsistência para o problema de impurezas nd diluídas em matrizes ferromagnéticas.

1.2.3 Cálculo do momento magnético e campo hiperfino

O número de ocupação eletrônica local no sítio da impureza é obtido integrando a densidade de estados local até o nível de Fermi, mais uma contribuição proveniente dos eventuais estados ligados existentes, caso estes estejam ocupados. Portanto teremos:

$$n_{0\sigma}^d = \int_{\varepsilon_{\text{baixo}}}^{\varepsilon_{\text{F}}} \rho_{0\sigma}^d(\varepsilon) d\varepsilon + \frac{(g_{00}^\sigma(\varepsilon_{\text{EL}}))^2}{\left| \frac{\partial g_{00}^\sigma(z)}{\partial z} \right|_{\varepsilon_{\text{EL}}}} \quad (1.26)$$

Nesta relação a densidade de estados local $\rho_{0\sigma}^d(\varepsilon)$ no sítio da impureza é obtida por

$$\rho_{0\sigma}^d(\varepsilon) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} G_{00\sigma}^{dd}(z) \quad , \quad (1.27)$$

onde a função de Green local $G_{00\sigma}^{dd}(z)$ é obtida fazendo “ $j = l = 0$ ” na Eq. (1.18), resultando em

$$G_{00\sigma}^{dd}(z) = \frac{g_{00\sigma}^{dd}(z)}{\alpha_d^2 - g_{00\sigma}^{dd}(z) [(\alpha_d^2 - 1)(z - \varepsilon_h) + V_{0\sigma}^d]} \quad (1.28)$$

A função de Green local não perturbada $g_{00\sigma}^{dd}(z)$ é obtida pela transformada de Hilbert de uma densidade de estados modelo $\rho^d(\varepsilon)$, isto é,

$$g_{00\sigma}^{dd}(z) = \int \frac{\rho^d(\varepsilon)}{z - \varepsilon} d\varepsilon \quad (1.29)$$

O momento magnético d no sítio da impureza, é calculado por

$$\tilde{m}_d(0) = 5 (n_{0\uparrow}^d - n_{0\downarrow}^d) \quad , \quad (1.30)$$

onde o fator 5 representa a degenerescência dos estados d , na hipótese de sub-bandas idênticas. Então, o campo hiperfino de polarização de caroço B_{hf}^d é dado por

$$B_{hf}^d = A_{cp}^d \tilde{m}_d(0), \quad (1.31)$$

onde A_{cp}^d é o parâmetro de acoplamento de polarização de caroço, o qual é negativo e constante para uma dada série nd [13]. Também levamos em conta neste modelo, a magnetização $s-p$ induzida pela matriz d , seguindo a simplificação adotada nas Refs. [41, 70]. Para o campo hiperfino $s-p$, teremos

$$B_{hf}^c = -A(Z_{imp}) \gamma(Z_{imp}) m_d^h \quad (1.32)$$

onde $A(Z_{imp})$ é o parâmetro de acoplamento de Fermi-Segrè [13] (ver apêndice B), conectando a magnetização da matriz (*host*) $s-p$ com a contribuição da polarização dos elétrons de condução $s-p$ ao campo hiperfino magnético. Note que em nossa aproximação:

(i) $\tilde{m}_c(0) \approx m_c^h$ onde $\tilde{m}_c(0)$ e m_c^h são respectivamente a magnetização local de caráter $s-p$ e a magnetização da matriz não perturbada;

(ii) $m_c^h = -\gamma(Z_{imp}) m_d^h$, isto é, a magnetização $s-p$ induzida pela banda d da matriz (m_c^h) é antiparalela à magnetização d da matriz (m_d^h), γ seria um parâmetro que relaciona as magnetizações $s-p$ e d .

Uma vez que estamos interessados em magnetizações locais, o caráter local da magnetização $s-p$ aparece pela consideração da dependência da impureza ao parâmetro

γ [41]. Então, o campo magnético hiperfino é dado por:

$$\begin{aligned} B_{\text{hf}}^{\text{tot}} &= B_{\text{hf}}^c + B_{\text{hf}}^d = A(Z_{\text{imp}})m_c^h + A_{\text{cp}}^d \tilde{m}_d(0) \\ &= -A(Z_{\text{imp}}) \gamma(Z_{\text{imp}}) m_d^h + A_{\text{cp}}^d \tilde{m}_d(0). \end{aligned} \quad (1.33)$$

1.2.4 Resultados numéricos

Antes de começarmos a descrever os resultados numéricos, lembramos que os cálculos de sistemáticas dos momentos magnéticos e campos hiperfinos magnéticos para impurezas nd diluídas Fe, foram realizados anteriormente a este trabalho [41], porém estão aqui reproduzidos, pois complementam o modelo.

Os cálculos numéricos foram desenvolvidos a partir de densidades de estados modelo previamente usadas [41]. Os números de ocupação de elétrons d por átomo da matriz foram adotados como: “ $\langle n_d(\text{Fe}) \rangle = 7,2$ ”, “ $\langle n_d(\text{Co}) \rangle = 8,25$ ” e “ $\langle n_d(\text{Ni}) \rangle = 9,4$ ”. Os parâmetros das interações coulombianas entre elétrons no sítio da matriz foram escolhidos como “ $U^h(\text{Fe}) = 0,6$ ”, “ $U^h(\text{Co}) = 0,7$ ” e “ $U^h(\text{Ni}) = 0,9$ ”, todos em unidades de semi largura de banda, de tal forma a ajustar corretamente os momentos magnéticos experimentais de $2,2\mu_B$, $1,7\mu_B$ e $0,6\mu_B$ para as matrizes de Fe, Co e Ni, respectivamente. Os parâmetros correspondentes para as impurezas foram adotados como constantes para uma dada série nd com a seguinte relação “ $U^I(3d) = 0,9U^h$ ”, “ $U^I(4d) = 0,75U^h$ ” e “ $U^I(5d) = 0,5U^h$ ”, todos também em unidade de semi largura de banda. Os valores dos parâmetros α_d diminuem do início para o fim da mesma série e de baixo para cima numa mesma coluna na tabela periódica. Isto é uma consequência da diminuição das extensões das funções de ondas da impureza. Seus valores para cada impureza foram

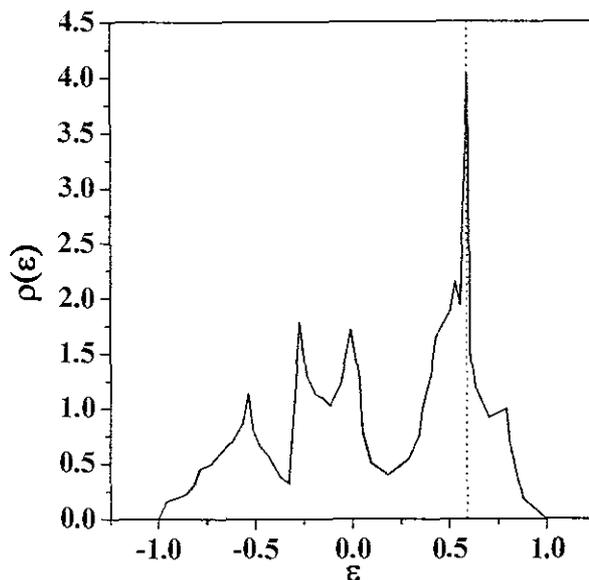


Figura 1.2: Densidade de estados dos elétrons d para o Fe, em fase paramagnética. A linha vertical pontilhada representa o nível de energia de Fermi ϵ_F . A energia está em unidades de semi largura de banda [76].

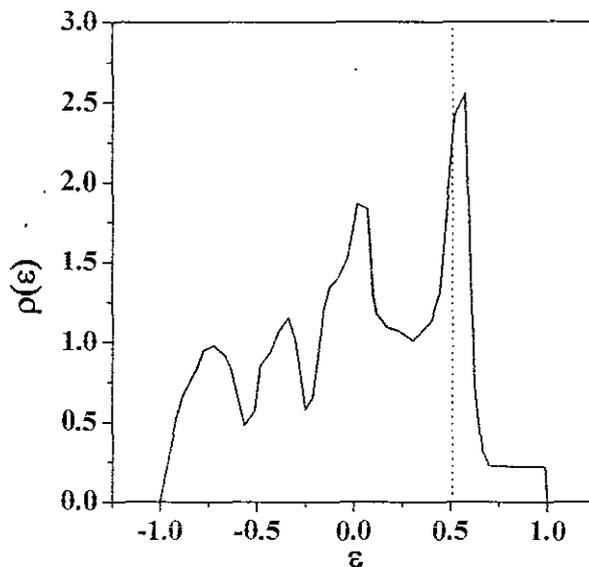


Figura 1.3: Densidade de estados dos elétrons d para o Co, em fase paramagnética. A linha vertical pontilhada representa o nível de energia de Fermi ϵ_F . A energia está em unidades de semi largura de banda [76].

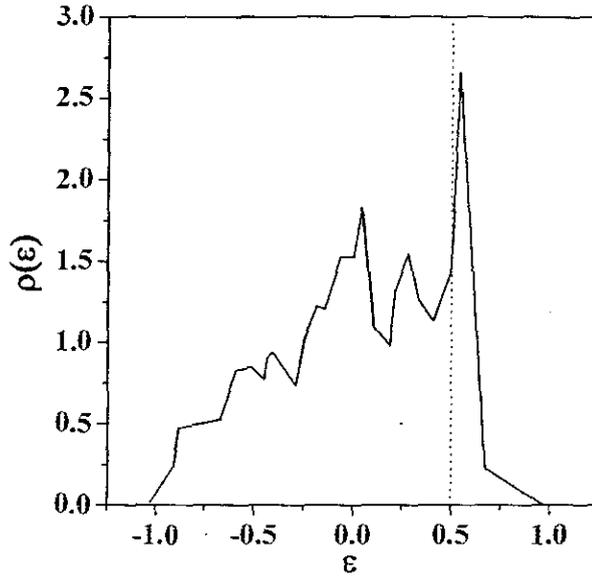


Figura 1.4: Densidade de estados dos elétrons d para o Ni, em fase paramagnética. A linha vertical pontilhada representa o nível de energia de Fermi ϵ_F . A energia está em unidades de semi largura de banda [76].

determinados pelo melhor ajuste entre os momentos magnéticos locais calculados e os cálculos de primeiros princípios [16], todos os outros parâmetros foram fixos. Os valores utilizados para α_d para a matriz de Co e de Ni, estão mostrados na Fig.1.5, enquanto que para o caso da matriz de Fe está reproduzido na inserção da Fig.1.9 [41]. Estes parâmetros foram combinados com a regra de soma de Friedel e determinamos os potenciais via procedimentos numéricos autoconsistentes. Os valores finais para os momentos magnéticos d no sítio da impureza nas matrizes de Fe, Co e Ni, estão mostrados nas Figs. 1.6, 1.7 e 1.8.

O parâmetro γ também depende do átomo da impureza em matrizes ferromagnéticas $3d$. Isto é para ser associado à origem do alinhamento antiparalelo da polarização $s-p$ da matriz com respeito a d [41], conduzida pela hibridização $s-p \rightleftharpoons d$. A extensão das funções de onda d da impureza modifica o elemento de matriz de hibri-

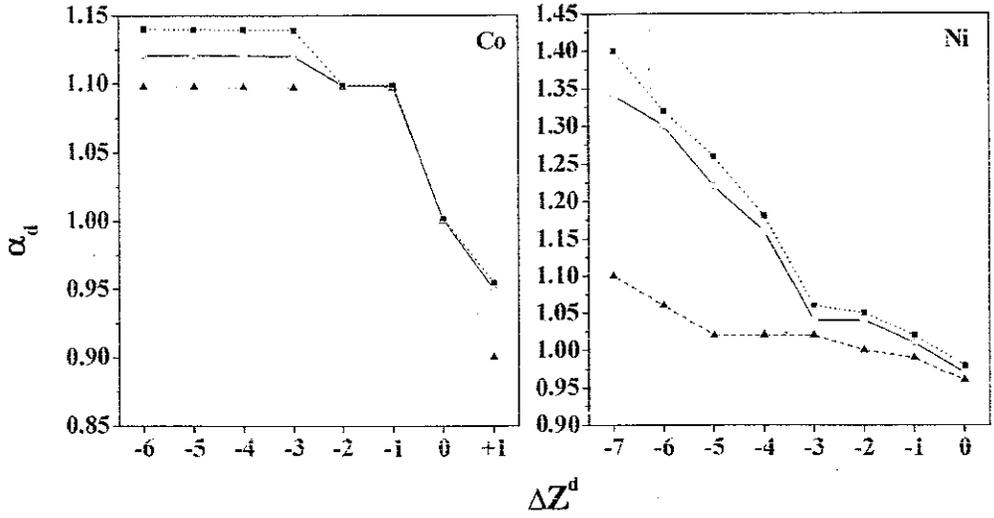


Figura 1.5: Parâmetros α_d para impurezas 3d (triângulos), 4d (círculos) e 5d (quadrados) em matriz de Co (a esquerda) e em matriz de Ni (a direita). As linhas são guias para os olhos.

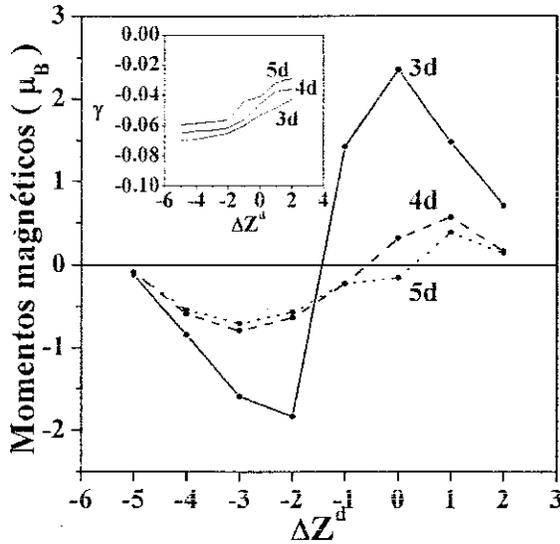


Figura 1.6: Sistemáticas de momentos magnéticos calculados para impurezas nd em matriz de Fe. Inserção: a variação do parâmetro γ como uma função da posição na tabela periódica para série nd . [41]

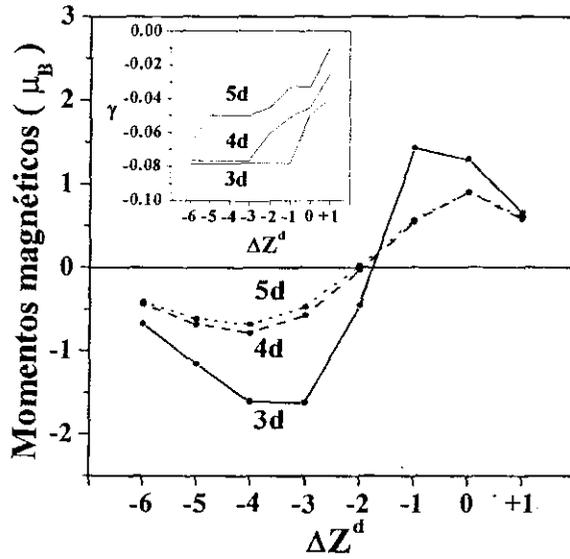


Figura 1.7: Sistemáticas de momentos magnéticos calculados para impurezas nd em matriz de Co. Inserção: a variação do parâmetro γ em função da posição na tabela periódica para as séries nd .

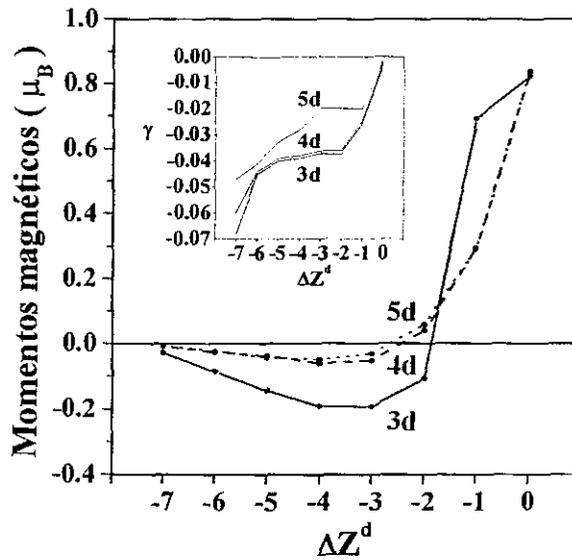


Figura 1.8: Sistemática de momentos magnéticos calculados para impurezas nd em matriz de Ni. Inserção: variação do parâmetro γ em função da posição na tabela periódica para série nd .

dização, introduzindo a dependência da impureza indicada por $\gamma(Z_{\text{imp}})$. Os dados para campos hiperfinos existentes, nos habilitam a fixar valores de γ como uma função de Z_{imp} . Os resultados deste ajuste estão apresentados nas figuras inseridas das Figs. 1.6, 1.7 e 1.8. Estas mudanças estão diretamente conectadas para o comprimento de hibridização da impureza de estados nd com os *estados de condução 4s-p*. Os campos hiperfinos para impurezas nd ($n = 3, 4, 5$) em matriz de Fe estão mostrados na Fig. 1.9.

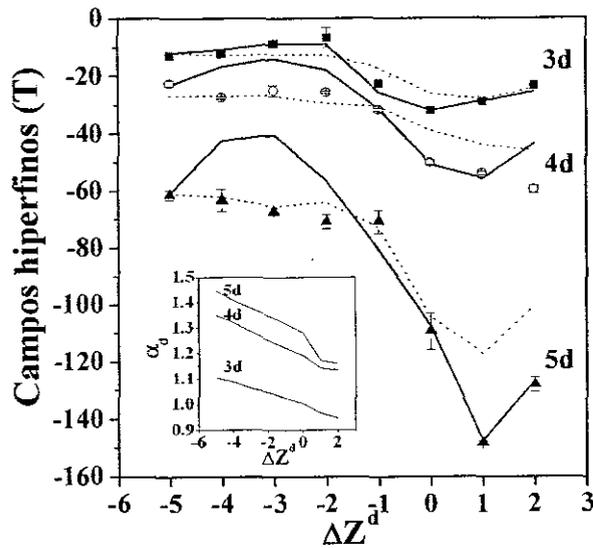


Figura 1.9: Cálculos hiperfinos para impurezas nd em matriz de Fe. A linha cheia corresponde ao cálculo realizado na Ref. [41] e a linha pontilhada aos resultados extraídos de cálculos de primeiros princípios da Ref. [16]. Os quadrados, círculos e triângulos são dados experimentais para impurezas 3d, 4d e 5d respectivamente [77]. Inserção: variação do parâmetro α_d em função da posição na tabela periódica para as séries nd em Fe.

Podemos observar um bom acordo com os dados experimentais para a série 3d. Para os outros casos há um desvio no início da série, exceto para os primeiros elementos utilizados para fixar γ . Este desvio pode ser uma consequência da ausência da hibridização $s-p \rightleftharpoons d$ local induzida pela impureza no presente hamiltoniano.

Por comparação, também mostramos os campos hiperfinos extraídos da Ref. [16]. Note que os cálculos de primeiros princípio desviam dos dados experimentais no fim das séries, uma região onde o modelo [41] está bem de acordo com os dados experimentais. Os campos hiperfinos para impurezas nd calculados em Co e Ni, estão mostrados nas Figs.1.10 e 1.11. No caso do Co, novamente é obtido um bom acordo com os dados experimentais, onde não podemos comparar nossos cálculos com resultados de primeiros princípios, já que até agora, pelo nosso conhecimento, não foram realizadas sistemáticas de cálculos *ab initio* em matrizes de Co.

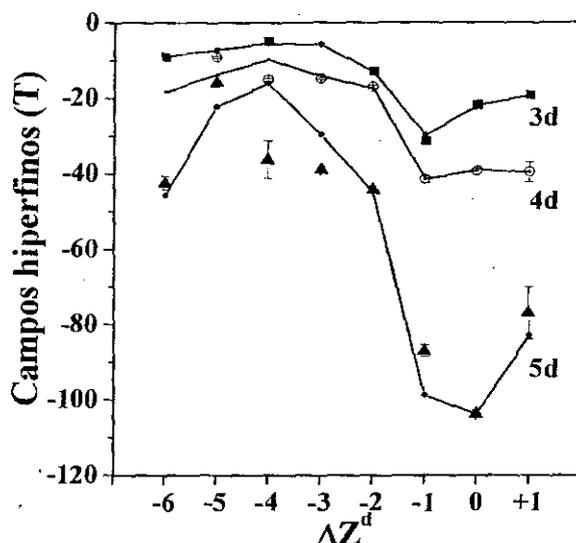


Figura 1.10: Sistemáticas de campos hiperfinos para impurezas nd em matriz de Co. A linha cheia corresponde ao presente cálculo e os quadrados, círculos e triângulos aos dados experimentais para impurezas 3d, 4d e 5d respectivamente. [77]

O caso do Ni é exibido na Fig. 1.11 e a comparação com os cálculos de primeiros princípios é também feita. Em ambos os casos, estão em bom acordo com os dados experimentais, a menos de alguns desvios observados.

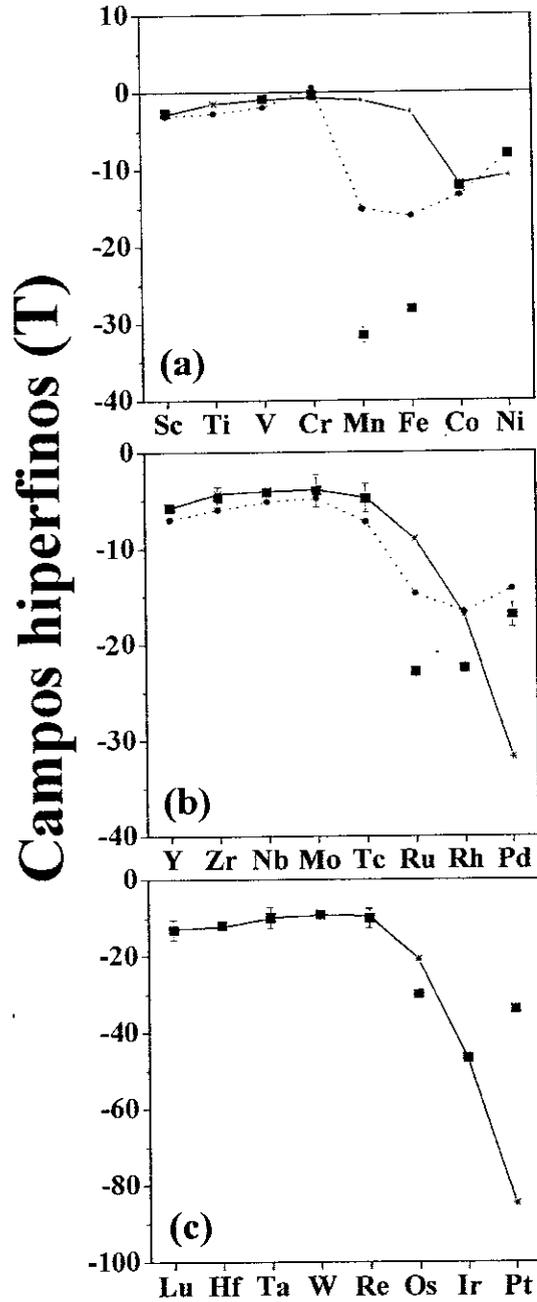


Figura 1.11: Sistemáticas de campos hiperfinos para impurezas (a) $3d$, (b) $4d$ e (c) $5d$ em matriz de Ni. A linha cheia corresponde ao presente cálculo e os quadrados aos dados experimentais. [77]

1.3 Impurezas s-p e nobres em matrizes de Fe, Co e Ni

Novamente seguimos o formalismo adotado por Speier e colaboradores [18-20], para discutir o caso de impurezas *s-p* e nobres. Adotamos um modelo do tipo do de Daniel-Friedel [9, 13, 40, 64], onde a banda *d* da matriz atua com um campo magnético *externo* efetivo sobre a banda de condução *s-p* da matriz, que então produz um deslocamento induzido ϵ_c entre as bandas de spins opostos *s-p* da matriz. O preenchimento do critério de Stoner conduz ao magnetismo da banda *d*. Admitimos que devido à hibridização $s-p \rightleftharpoons d$, as bandas de condução *d* e *s-p* da matriz têm magnetizações antiparalelas [40, 41, 64]. Além disto, a banda de condução polarizada *s-p* é constituída de quatro sub-bandas idênticas por direção de spin. Neste contexto, consideraremos por efeito de simplicidade, uma única banda de condução *s-p* da matriz descrita pelo seguinte hamiltoniano [78]

$$H_0^c = \sum_{j,l,\sigma} t_{jl}^{ch} c_{j\sigma}^\dagger c_{l\sigma} + \sum_{j,\sigma} (\epsilon_c^h - \sigma h_c) c_{j\sigma}^\dagger c_{j\sigma}, \quad (1.34)$$

onde $c_{j\sigma}^\dagger$ ($c_{j\sigma}$) é o operador de criação (aniquilação) de elétrons *s-p* de spin σ no sítio *j*, t_{ij}^{ch} é a integral de transferência envolvendo os sítios *j* e *l*, ϵ_c^h é a energia do centro da banda *s-p* da matriz e h_c é um campo magnético local efetivo atuando em cada sítio da matriz que origina o deslocamento entre as bandas *s-p* de spins opostos.

A introdução da impureza na origem " $j = 0$ ", induz dois efeitos importantes:

- (i) Um potencial local $V_{0\sigma}^c$, combinando efeitos devido à diferença de carga entre a impureza e os átomos da matriz e também efeitos de deslocamento (ϵ_{0c}), entre as

bandas de spins opostos no sítio da impureza e

(ii) uma diferença na integral de transferência envolvendo o sítio da impureza t_{ij}^{ch} , em relação às integrais de transferências envolvendo somente os sítios ocupados pelos átomos da matriz t_{ij}^{chh} [40, 41, 78].

O hamiltoniano que descreve este problema pode ser dado por

$$\begin{aligned} \mathcal{H}^c = & \sum_{j \neq 0, l \neq 0, \sigma} t_{jl}^{\text{chh}} c_{j\sigma}^\dagger c_{l\sigma} + \sum_{j \neq 0, \sigma} (\varepsilon_c^{\text{h}} - \sigma h_c) c_{j\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + \\ & + \sum_{l \neq 0, \sigma} t_{0l}^{\text{chl}} (c_{0\sigma}^\dagger c_{l\sigma} + c_{l\sigma}^\dagger c_{0\sigma}) + \sum_{\sigma} (\varepsilon_c^{\text{I}} - \sigma \bar{h}_c) c_{0\sigma}^\dagger c_{0\sigma}, \end{aligned} \quad (1.35)$$

onde t_{0l}^{chl} é a integral de transferência “envolvendo” o sítio “ $j = 0$ ” ocupado pela impureza. ε_c^{I} é o nível de energia dos estados s - p da impureza. Os campos magnéticos transferidos atuando sobre os elétrons s - p no sítio da impureza, estão representados neste hamiltoniano por \bar{h}_c , para distinguir do termo h_c que atua sobre os estados s - p nos átomos da matriz.

Este problema é usualmente tratado, reescrevendo o hamiltoniano \mathcal{H}^c , descrito na Eq. (1.35), em termos do hamiltoniano não perturbado (H_0^c) da matriz, Eq. (1.34), mais um termo devido a uma perturbação causada pela introdução da impureza. Matematicamente, isto pode ser feito da seguinte forma: incluímos nos dois primeiros termos do hamiltoniano \mathcal{H}^c , Eq. (1.35), o sítio “ $j = 0$ ”. Para que este hamiltoniano não seja alterado com esta operação, incluímos no terceiro somatório um termo da integral de transferência $t_{jl\sigma}$ e no quarto somatório a energia “ $(\varepsilon_c^{\text{h}} - \sigma h_c)$ ” dos estados s - p da matriz.

Desta forma podemos reescrever o hamiltoniano, Eq. (1.35), como

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & \sum_{j,l,\sigma} t_{jl\sigma}^{\text{chh}} c_{j\sigma}^\dagger c_{l\sigma} + \sum_{j,\sigma} (\varepsilon_c^{\text{h}} - \sigma h_c) c_{j\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + \sum_{\sigma} [(\varepsilon_c^{\text{I}} - \varepsilon_c^{\text{h}}) - \sigma (\bar{h}_c - h_c)] c_{0\sigma}^\dagger c_{0\sigma} \\ & + \sum_{l \neq 0, \sigma} (t_{0l\sigma}^{\text{clh}} - t_{0l\sigma}^{\text{chh}}) (c_{0\sigma}^\dagger c_{l\sigma} + c_{l\sigma}^\dagger c_{0\sigma}) . \end{aligned} \quad (1.36)$$

A diferença entre as integrais de transferência, pode ser parametrizada da seguinte forma:

“ $(t_{0l\sigma}^{\text{clh}} - t_{0l\sigma}^{\text{chh}}) = \tau_c t_{0l\sigma}^{\text{chh}}$ ”, onde τ_c é um fator de proporcionalidade, estimado dos raios das funções de ondas atômicas da impureza e da matriz.

O deslocamento entre as densidades de estados de spins opostos na matriz (ε_c) produzido pelo campo magnético efetivo h_c , é proporcional a este campo, isto é “ $\varepsilon_c \equiv h_c$ ”. Da mesma forma pode-se dizer que o deslocamento entre as densidades de spins opostos no sítio da impureza (ε_0) leva a “ $\varepsilon_0 \equiv (\bar{h}_c - h_c)$ ”. O campo magnético efetivo atuando no sítio da impureza (\bar{h}_c) pode ser tomado proporcional ao campo magnético efetivo atuando num sítio ocupado pelos átomos da matriz (h_c). Desta forma, o deslocamento ε_0 entre as bandas de elétrons s - p de spins opostos no sítio da impureza, pode ser relacionado com o deslocamento ε_c no sítio da matriz por

$$\varepsilon_0 = (\bar{h}_c - h_c) = \lambda_c h_c = \lambda_c \varepsilon_c , \quad (1.37)$$

onde o parâmetro λ_c define a razão entre os deslocamentos entre as densidades de estados de spins opostos no sítio da impureza e no sítio da matriz [61, 63, 78]. Este parâmetro desempenha um papel fundamental para a descrição dos efeitos de períodos, da tabela periódica, observados neste problema de impurezas. Com estas definições, podemos reescrever

o hamiltoniano \mathcal{H}^c , Eq. (1.36), como:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}^c = & \sum_{j,l,\sigma} t_{jl\sigma}^{\text{chh}} c_{j\sigma}^\dagger c_{l\sigma} + \sum_{j,\sigma} (\varepsilon_c^{\text{h}} - \sigma\varepsilon_c) c_{j\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + \sum_{\sigma} [\Delta\varepsilon_c - \sigma\varepsilon_0] c_{0\sigma}^\dagger c_{0\sigma} + \\ & + \tau_c \sum_{l \neq 0, \sigma} t_{0l\sigma}^{\text{chh}} (c_{0\sigma}^\dagger c_{l\sigma} + c_{l\sigma}^\dagger c_{0\sigma}) , \end{aligned} \quad (1.38)$$

onde " $\Delta\varepsilon_c \equiv (\varepsilon_c^{\text{I}} - \varepsilon_c^{\text{h}})$ " é a diferença entre as energias no sítio da impureza e da matriz.

Podemos notar que o hamiltoniano anterior, Eq. 1.38, pode ser representado sob a forma

$$\mathcal{H}^c = H_0^c + V_{0\sigma}^c , \quad (1.39)$$

onde H_0^c é o hamiltoniano que descreve os elétrons s - p da matriz de Fe, Co ou Ni (Eq. (1.35)) e V^σ é um potencial devido à presença da impureza:

$$V_{0\sigma}^c = \sum_{\sigma} [\Delta\varepsilon - \sigma\varepsilon_0] c_{0\sigma}^\dagger c_{0\sigma} + \tau_c \sum_{l \neq 0, \sigma} t_{0l\sigma}^{\text{chh}} (c_{0\sigma}^\dagger c_{l\sigma} + c_{l\sigma}^\dagger c_{0\sigma}) \quad (1.40)$$

Este potencial contém um primeiro termo local e um segundo termo não local. O termo local é devido à diferença de carga e a polarização das bandas de spins opostos, enquanto que o termo não local aparece devido à diferença entre as integrais de transferências envolvendo o sítio da impureza em relação às integrais de transferências envolvendo somente sítios ocupados por átomos da matriz. Para o caso em que " $\tau_c = 0$ ", não existe a diferença na integral de transferência envolvendo o sítio da impureza, isto é, o potencial é puramente local. Neste caso, podemos escrever este potencial por direção de spin da

seguinte forma

$$V_{0\uparrow}^c = \Delta\varepsilon - \varepsilon_0 = \Delta\varepsilon - \lambda_c \varepsilon_c \quad \text{e} \quad (1.41)$$

$$V_{0\downarrow}^c = \Delta\varepsilon + \varepsilon_0 = \Delta\varepsilon + \lambda_c \varepsilon_c \quad , \quad (1.42)$$

assim,

$$V_{0\downarrow}^c - V_{0\uparrow}^c = 2\lambda_c \varepsilon_c \quad , \quad (1.43)$$

que satisfaz a condição de Daniel-Friedel [9], usualmente discutida na literatura.

1.3.1 A função de Green perturbada para os elétrons de caráter s-p e a regra de soma de Friedel generalizada

Observemos que o hamiltoniano (1.39) tem a mesma forma do hamiltoniano da seção 1.2, Eq. (1.9). A diferença está contida no potencial $V_{0\sigma}^c$ que não contém um termo de interação coulombiana entre os elétrons itinerantes d . Portanto, utilizando o mesmo procedimento da seção 1.2.1, ou seja, usando a equação de Dyson, a função de Green no sítio da impureza Daniel-Friedel fica como

$$G_{00\sigma}^{cc}(z) = \frac{g_{00\sigma}^{cc}(z)}{\alpha_c^2 - g_{00\sigma}^{cc}(z) [(\alpha_c^2 - 1)(z - \varepsilon_c^h) + V_{0\sigma}^c]} \quad , \quad (1.44)$$

onde $\alpha_c = \tau_c + 1$. Integrando a mudança na densidade de estados na origem

$$\Delta\rho_\sigma^c(\varepsilon) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} (G_{00\sigma}^{cc}(z) - g_{00\sigma}^{cc}(z)) \quad (1.45)$$

até o nível de Fermi ϵ_F , obtemos para a mudança na ocupação dos estados s - p :

$$\Delta Z_\sigma^c = \int_{-\infty}^{\epsilon_F} \Delta \rho_\sigma^c(\epsilon) d\epsilon = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \ln \left\{ \alpha_c^2 - g_{00\sigma}^{cc}(\epsilon_F) [(\alpha_c^2 - 1)(\epsilon_F - \epsilon_c^h) + V_{0\sigma}^c] \right\} \quad (1.46)$$

Os potenciais $V_{0\sigma}^c$ são determinados auto-consistentemente usando a condição de blindagem de carga de Friedel para a diferença total de carga

$$\Delta Z^c = \Delta Z_\uparrow^c + \Delta Z_\downarrow^c. \quad (1.47)$$

Notemos que na expressão acima, a diferença de carga ΔZ^c é fixa, enquanto que a variação total na ocupação eletrônica ΔZ_σ^c é variável e depende dos valores dos potenciais $V_{0\sigma}^c$ que são calculados autoconsistentemente. Esta autoconsistência é feita da seguinte forma: escolhemos valores iniciais para os potenciais $V_{0\sigma}^c$, que satisfazem a condição de Daniel-Friedel e calculamos a variação na ocupação eletrônica ($\Delta Z_\uparrow^c + \Delta Z_\downarrow^c$) para estes potenciais através da Eq. (1.46). Este número deve ser igual à diferença de carga (ΔZ^c) introduzida pela impureza. Caso contrário, escolhemos novos valores para os potenciais $V_{0\sigma}^c$ e repetimos todo processo até que a variação na ocupação eletrônica ($\Delta Z_\uparrow^c + \Delta Z_\downarrow^c$) seja igual à diferença de carga (ΔZ). A Fig.1.12 mostra este processo autoconsistente. É importante mencionarmos que durante o processo autoconsistente neste problema, também pode ocorrer a existência de estados ligados (EL), como no caso anterior e devemos levá-los em conta.

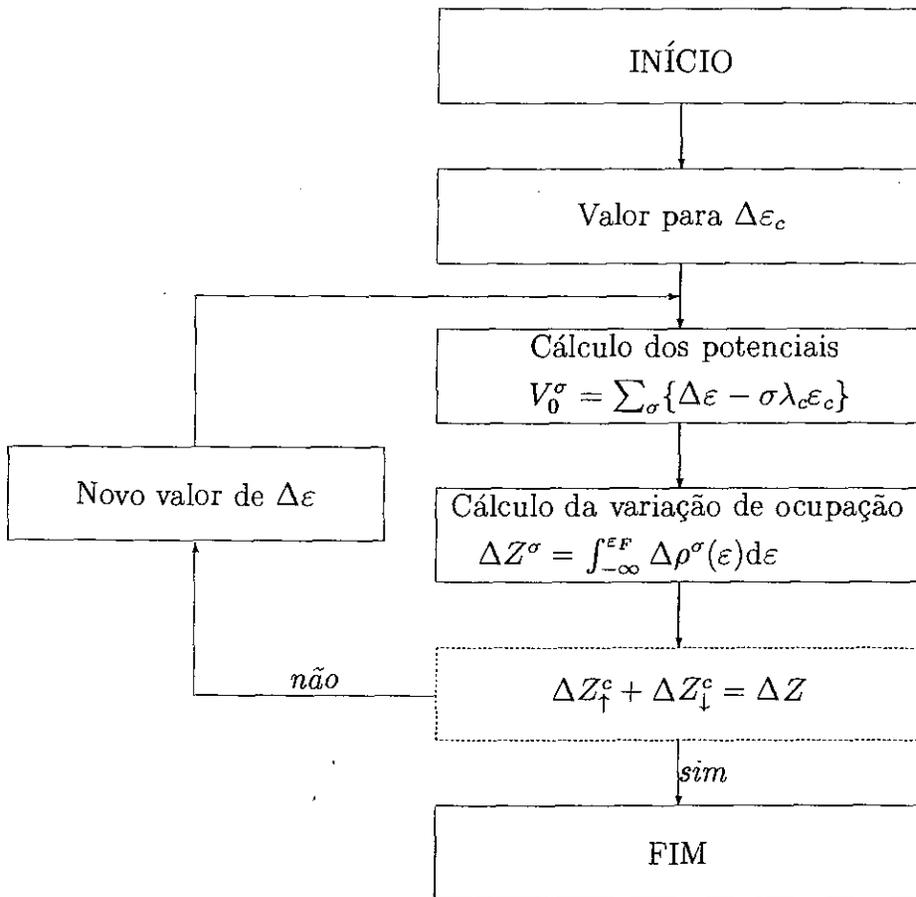


Figura 1.12: Fluxograma para a autoconsistência para o problema de impurezas s - p em matrizes ferromagnéticas.

1.3.2 Cálculo dos momentos magnéticos e campos hiperfinos

Com os potenciais $V_{0\sigma}^c$ obtidos, o momento magnético no sítio da impureza é calculado por

$$\tilde{m}_c(0) = 4 \sum_{\sigma} \sigma \tilde{n}_{0\sigma}^c = -4 \sum_{\sigma} \frac{\sigma}{\pi} \int_{-\infty}^{\epsilon_F} \text{Im} \{G_{00\sigma}^{cc}(z)\} dz, \quad (1.48)$$

onde o fator 4 representa a degenerescência dos estados d , na hipótese de sub-bandas idênticas. Então obtemos o campo magnético de polarização de elétrons de caroço (CEP)¹:

$$B_{hf}^{\text{CEP}} = A(Z_{\text{imp}}) \tilde{m}_c(0), \quad (1.49)$$

onde $A(Z_{\text{imp}})$ é a constante de acoplamento de Fermi-Segrè estimadas por Campbell [13] e listada no apêndice B.

1.3.3 Resultados numéricos

Uma vez que estamos tratando de bandas de condução s - p para descrever a matriz e uma vez que essencialmente precisamos integrar sobre toda a densidade de estados, adotamos em nossos cálculos numéricos uma densidades de estados parabólica do tipo Moriya [61,63]. Em nossos cálculos, adotamos valores para λ_c permanecendo o mesmo para uma determinada série, seguindo a relação de que “ $\lambda_c^{4s-p} < \lambda_c^{5s-p} < \lambda_c^{6sp}$ ” e que “ $\lambda_c(\text{Fe}) < \lambda_c(\text{Co}) < \lambda_c(\text{Ni})$ ”. Uma discussão detalhada no parâmetro fenomenológico λ_c pode ser encontrada nas Refs. [40,78]. “ $\lambda_c = \epsilon_{0c}/\epsilon_c$ ” está relacionado com

¹do inglês “*conduction electron polarization*”.

a magnetização transferida a partir dos sítios da matriz para o sítio da impureza. Os números de ocupação dos elétrons de condução da matriz $\langle n_c \rangle$ por átomo, foram utilizados como: " $\langle n_c(\text{Fe}) \rangle = 0,8$ ", " $\langle n_c(\text{Co}) \rangle = 0,75$ " e " $\langle n_c(\text{Ni}) \rangle = 0,6$ ". O momento magnético m_c^h induzido pela banda d nos estados $s-p$ da matriz foi tomado proporcional e antiparalelo à magnetização da banda d . Nesta tese foram utilizados os seguintes valores " $m_c^h(\text{Fe}) = -0,22\mu_B$ ", " $m_c^h(\text{Co}) = -0,17\mu_B$ " e " $m_c^h(\text{Ni}) = -0,06\mu_B$ ". O parâmetro α_c , associado à integral de transferência envolvendo o sítio da impureza é determinado levando em consideração a superposição das funções de ondas atômicas da impureza e dos átomos da matriz [78]. As impurezas $4s-p$, possuem funções de onda menos estendidas que as funções de onda $s-p$ das matrizes de Fe, Co ou Ni, sugerindo que as integrais de transferências $t_{0\sigma}$ envolvendo o sítio da impureza devam ser menores do que as integrais de transferências envolvendo somente sítios ocupados pela matriz, assim teremos para esta série " $\alpha_c^{4s-p} < 1$ ". O caso contrário ocorre quando as impurezas são de caráter $5s-p$ ou $6s-p$, isto é, as funções de onda dessas impurezas são mais estendidas que as funções de onda $s-p$ das matrizes em questão. Portanto os parâmetros α_c^{5s-p} e α_c^{6s-p} devem ser maiores do que 1, neste caso [78]. É válido lembrar que este parâmetro α , para qualquer caso, diminui ao se passar do início para o final de uma mesma série $s-p$. [40,78].

Utilizando o conjunto de parâmetros discutidos anteriormente, calculamos autoconsistentemente as sistemáticas dos momentos magnéticos e os campos magnéticos hiperfinos das impurezas $4s-p$, $5s-p$ e $6s-p$ diluídas em matrizes de Fe, Co e Ni. Lembremos que para o caso de impurezas $s-p$ diluídas em matriz de Ni já foram realizados [40,78], porém apresentamos aqui para complementar o modelo. Os cálculos dos momentos magnéticos em matrizes ferromagnéticas de Fe, Co e Ni estão mostradas nas

Figs. 1.13–1.15.

Os campos magnéticos hiperfinos calculados para as impurezas $4s-p$, $5s-p$ e $6s-p$ diluídas em matrizes de Fe, Co e Ni, obtidos a partir da Eq. (1.49), para os correspondentes $A(Z_{\text{imp}})$, estão mostrados nas Figs. 1.16–1.18. Nestas figuras, as linhas cheias correspondem ao cálculo realizado e os quadrados aos pontos experimentais [77]. Para alguns sistemas, além de compararmos nossos cálculos com dados experimentais, pudemos compará-los também com cálculos de primeiros princípios [73]. Estes cálculos de primeiros princípios [73] estão representados por linha pontilhada nas Figs. 1.16(a) e 1.16(b), para impurezas $4s-p$ e $5s-p$ diluídas em Fe, respectivamente e na Fig.1.18(a) para impurezas $4s-p$ diluídas em Ni. Nestas figuras (Figs.1.13–1.18) pode ser visto que em todos o casos há uma mudança de sinal nas sistemáticas, ao contrário do que ocorre quando impurezas $s-p$ estão diluídas em Gd, onde os resultados, de acordo com dados experimentais, são sempre negativos [40]. Este comportamento está diretamente relacionado com o parâmetro λ_c , onde há a troca de sinal ao longo da série $s-p$ quando " $\lambda_c > \lambda_c^{\text{crit}}$ " e há a permanência do sinal ao longo da série $s-p$ quando " $\lambda_c < \lambda_c^{\text{crit}}$ " [78,79]. Note que para impurezas nobres (que têm camadas nd^{10} preenchidas) foram consideradas como sendo impurezas $s-p$ não magnéticas. De maneira geral, os campos magnéticos hiperfinos apresentam acordo com os dados experimentais. Algumas discrepâncias no final das séries, que podem ser associadas às limitações do modelo simples do tipo Daniel-Friedel [40, 61, 63]. Finalmente, queremos enfatizar que discrepâncias razoáveis, com respeito aos dados experimentais, também ocorrem em sistemas de primeiros princípios para impurezas nd em Fe e Ni.

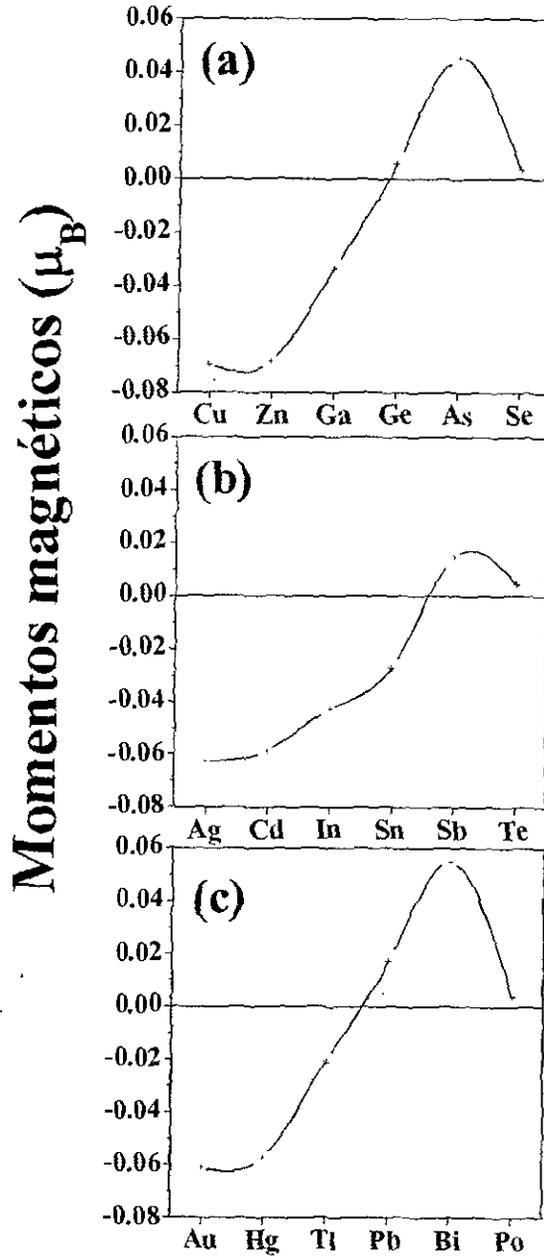


Figura 1.13: Sistemáticas de momentos magnéticos para as séries de impurezas (a) $4s-p$, (b) $5s-p$ e (c) $6s-p$ diluídas em matriz de Fe.

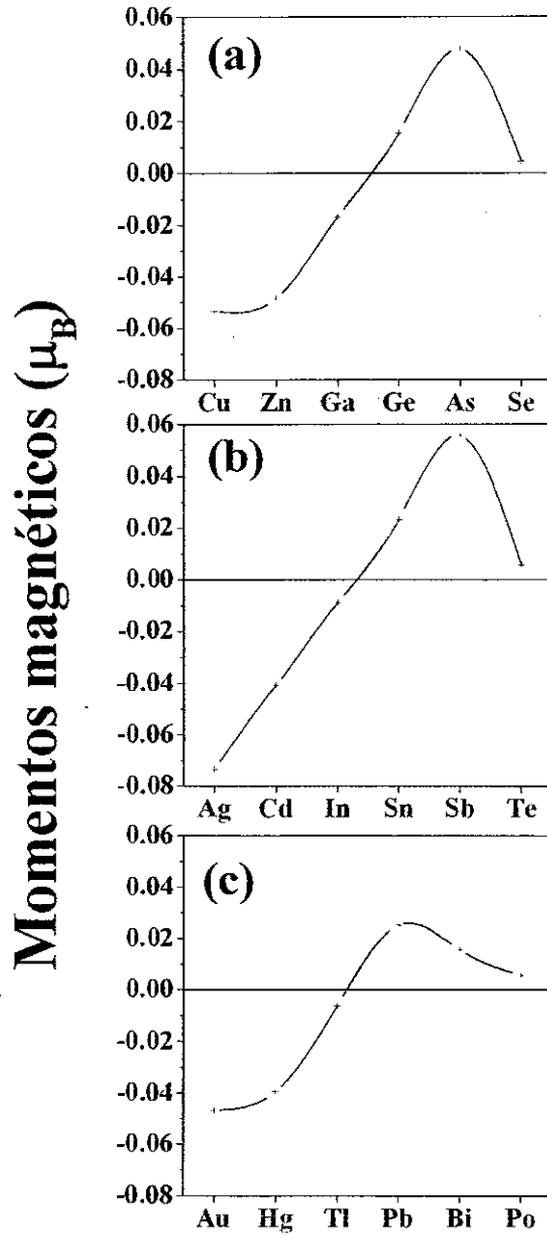


Figura 1.14: Sistemáticas de momentos magnéticos para as séries de impurezas (a) $4s-p$, (b) $5s-p$ e (c) $6s-p$ diluídas em matriz de Co.

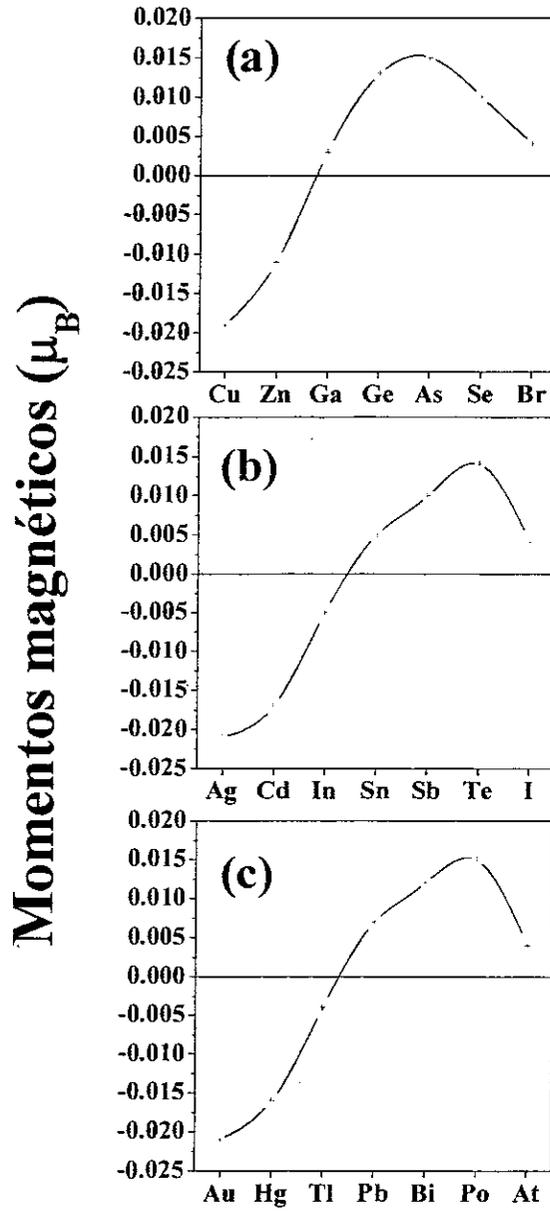


Figura 1.15: Sistemáticas de momentos magnéticos para as séries de impurezas (a) $4s-p$, (b) $5s-p$ e (c) $6s-p$ diluídas em matriz de Ni.

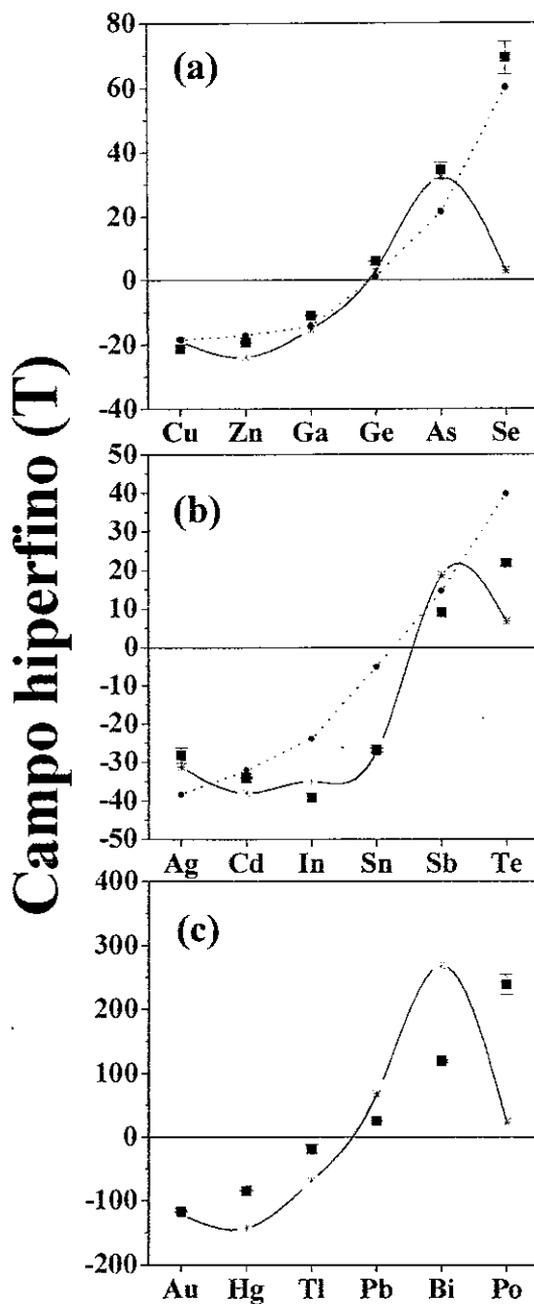


Figura 1.16: Sistemáticas de campos hiperfinos (estrela) para as séries de impurezas (a) $4s-p$, (b) $5s-p$ e (c) $6s-p$ diluídas em matriz de Fe. As linhas pontilhadas representam os resultados da Ref. [73] e os quadrados corresponde aos dados experimentais coletados da Ref. [77]. A linha cheia é um guia para os olhos.

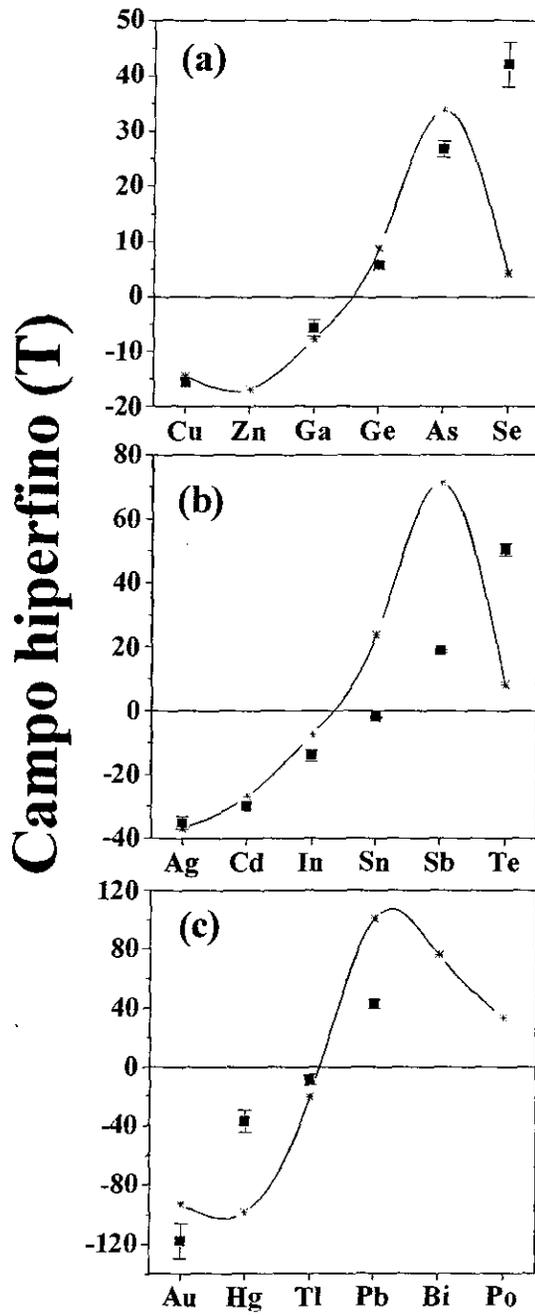


Figura 1.17: Sistemáticas de campos hiperfinos (estrelas) para as séries de impurezas (a) $4s-p$, (b) $5s-p$ e (c) $6s-p$ em matriz de Co. Os quadrados correspondem aos dados experimentais [77] e a linha cheia é um guia para os olhos.

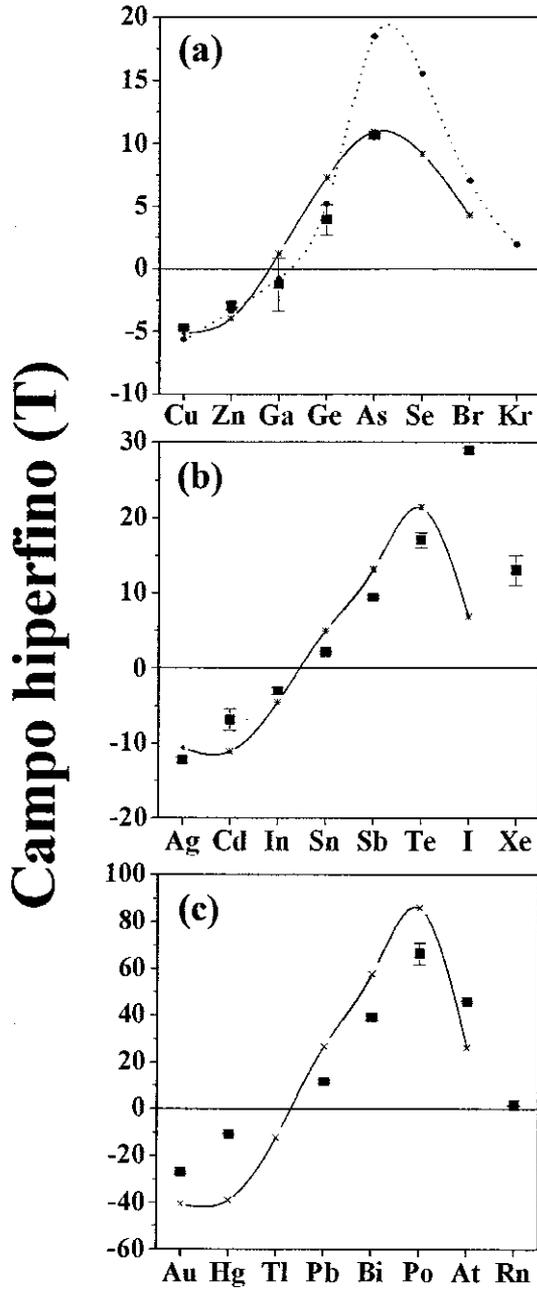


Figura 1.18: Sistemática de campos hiperfinos (estrelas) para as séries de impurezas (a) $4s-p$, (b) $5s-p$ e (c) $6s-p$ diluídas em matrizes de Ni. As linhas pontilhadas correspondem aos resultados da Ref. [73] e os quadrados correspondem aos dados experimentais [77]. As linhas cheias são guias para os olhos.

Capítulo 2

Momentos magnéticos e campos hiperfinos de impurezas de terras raras e actinídeos diluídas em matrizes de metais de transição

2.1 Introdução

O propósito deste capítulo é estudar a formação dos momentos magnéticos e campos hiperfinos em impurezas de terras-raras e actinídeos em matrizes ferromagnéticas de Fe, Co e Ni. Recentemente, foi estendida uma formulação teórica incluindo uma mudança nas integrais de transferência (“*hoppings*”) entre a impureza e seus primeiros vizinhos [18–20] para se estudar os momentos magnéticos locais e campos hiperfinos em impurezas diluídas de La, Gd e Lu em matrizes ferromagnéticas de Fe e Ni [71]. No referido trabalho, não se levou em conta a contribuição orbital para os momentos magnéticos totais, uma vez que La, Gd e Lu exibem configurações eletrônicas $4f^0$, $4f^7$ e $4f^{14}$, respectivamente. No entanto, a maior parte das impurezas de terras-raras e de actiníde-

os, possuem grandes momentos magnéticos eletrônicos, compostos tanto de contribuições de spin quanto de órbita. As interações hiperfinas das impurezas de terras-raras são fortes em geral e dominadas pelo efeito de órbita, como indicam os dados experimentais [80], o mesmo acontecendo para o caso dos actínídeos [81, 82]. Desta forma, é muito importante considerarmos os momentos magnéticos de spin e de órbita nos cálculos de campos magnéticos hiperfinos de impurezas de terras raras diluídas em matrizes metálicas.

Baseados nas considerações acima, neste capítulo fazemos um estudo teórico dos momentos magnéticos locais e campos hiperfinos de impurezas de terras raras e de actínídeos diluídas em matrizes ferromagnéticas de metais de transição. Para este propósito, utilizaremos um hamiltoniano Anderson estendido [6, 11], no qual o nível de energia f das impurezas de terras raras ou de actínídeos é acoplado uma banda d da matriz perturbada por polarização devido a um potencial de carga e spin. Neste modelo, que é semelhante ao usado por Coqblin e Blandin para discutir a estabilidade dos momentos magnéticos localizados em metais [83], a hibridização entre a banda ferromagnética d perturbada pela variação de carga e os níveis de energia f localizados, desempenham um papel importante na formação dos momentos magnéticos das impurezas de terras raras ou de actínídeos. Nossos cálculos numéricos mostram que a sistemática dos campos hiperfinos muda de sinal no meio da série tanto para o caso das terras raras quanto no caso dos actínídeos e também possuem uma forte contribuição orbital para a maior parte das impurezas em questão, em bom acordo com os dados experimentais.

2.2 Modelo teórico

Na descrição teórica deste problema, o hamiltoniano que descreve a matriz de metal de transição tem as mesmas considerações do capítulo 1 (seção 1.2, pág.12). Ao introduzirmos uma impureza de terra rara ou de actinídio no sítio “ $j = 0$ ”, além dos efeitos descritos na referida seção, devemos considerar a descrição dos estados degenerados f das impurezas de terra rara (4f) ou de actinídio (5f), bem como os acoplamentos entre os níveis de energia f e a energia da banda d . Por motivo de simplicidade, não consideraremos os termos de espalhamento envolvendo inversão de spin eletrônico (“*spin-flip*”) entre os íons de impurezas de carácter f .

Com o objetivo de descrever os momentos magnéticos e campos hiperfinos de impurezas diluídas em matrizes ferromagnéticas de metais de transição partiremos do seguinte hamiltoniano

$$\mathcal{H} = H_0 + V^d + V^f + V^{df} \quad (2.1)$$

onde

$$H_0 = \sum_{j,\sigma} \epsilon_h^d d_{j\sigma}^\dagger d_{j\sigma} + \sum_{j,l,\sigma} t_{jl}^{dd} d_{j\sigma}^\dagger d_{l\sigma} + \sum_j U_h^d n_{j\uparrow}^d n_{j\downarrow}^d, \quad (2.2)$$

$$V^d = (\epsilon_I^d - \epsilon_h^d) + (U_I^d - U_h^d) n_{0\uparrow}^d n_{0\downarrow}^d + \tau_d \sum_{j \neq 0, \sigma} t_{0j}^d \left(d_{0\sigma}^\dagger d_{j\sigma} + d_{j\sigma}^\dagger d_{0\sigma} \right), \quad (2.3)$$

$$V^f = \sum_{m,\sigma} \varepsilon_0^f f_{0m\sigma}^\dagger f_{0m\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{m,m',\sigma} U_{mm'}^f n_{m\sigma}^f n_{m'-\sigma}^f + \frac{1}{2} \sum_{\substack{m,m',\sigma \\ (m \neq m')}} \left(U_{mm'}^f - J_{mm'}^f \right) n_{m\sigma}^f n_{m'\sigma}^f, \quad (2.4)$$

$$V^{df} = V_0^{df} \sum_{m,\sigma} \left(d_{0\sigma}^\dagger f_{0m\sigma} + f_{0m\sigma}^\dagger d_{0j\sigma} \right). \quad (2.5)$$

Aqui, H_0 é o hamiltoniano para a matriz ferromagnética pura e V^d é um potencial não local. τ_d é um parâmetro dependente da impureza que renormaliza as integrais de transferências envolvendo os sítios impureza-matriz com relação às integrais de transferência envolvendo os sítios matriz-matriz. V^f descreve os níveis degenerados f das impurezas de terras raras, onde m e m' denotam os níveis de órbita f . V^{df} descreve os acoplamentos entre os níveis de energia degenerados f e a energia da banda d , onde V_0^{df} é um parâmetro do modelo. ε_1^d e ε_0^f são níveis de energia dos estados d e f da impureza, ε_h^d é o centro da energia da banda da matriz d e t_{jl}^{dd} é a integral de transferência dos elétrons d . $d_{j\sigma}^\dagger$ ($d_{j\sigma}$) é o operador de criação (aniquilação) dos elétrons d no sítio j com spin σ , na representação de Wannier; $f_{0\sigma}^\dagger$ ($f_{0\sigma}$) é o operador de criação (aniquilação) dos elétrons f no sítio da impureza. U_h^d (U_1^d) é o parâmetro de correlação coulombiana d - d no sítio da matriz (impureza), $U_{mm'}^f$ é a correlação coulombiana usual entre os elétrons f , enquanto que $\bar{U}_{mm'}^f$ e $J_{mm'}^f$ ($m \neq m'$), são as correlações interbandas f - f coulombianas e as correlações de troca, respectivamente. Como no capítulo 1, adotamos a aproximação Hartree-Fock para tratar a interação coulombiana entre os elétrons, observando que neste problema além dos elétrons d há também elétrons f . Com esta aproximação, e adotando que “ $\sum_{\sigma} n_{m\sigma}^f n_{m'-\sigma}^f \approx 2 \sum_{\sigma} \langle n_{m'-\sigma}^f \rangle n_{m\sigma}^f$ ” e “ $\sum_{m,\sigma} n_{m\sigma}^f n_{m'\sigma}^f \approx 2 \sum_{\sigma} \langle n_{m'\sigma}^f \rangle n_{m\sigma}^f$ ” [83],

podemos reescrever os termos H_0 , V^d V^f do hamiltoniano \mathcal{H} descrito na Eq.(2.1), como

$$H_0 = \sum_{j,\sigma} \varepsilon_h^d d_{j\sigma}^\dagger d_{j\sigma} + \sum_{j,l,\sigma} t_{jl}^{dd} d_{j\sigma}^\dagger d_{l\sigma} + U_h^d \sum_j \langle n_{-\sigma}^d \rangle d_{j\sigma}^\dagger d_{l\sigma}, \quad (2.6)$$

$$V^d = \sum_{\sigma} V_{0\sigma}^d d_{0\sigma}^\dagger d_{0\sigma} + \tau_d \sum_{j \neq 0, \sigma} t_{0j}^d \left(d_{0\sigma}^\dagger d_{j\sigma} + d_{j\sigma}^\dagger d_{0\sigma} \right) \quad (2.7)$$

e

$$V^f = \sum_{m,\sigma} \varepsilon_{m\sigma}^f f_{0m\sigma}^\dagger f_{0m\sigma}, \quad (2.8)$$

onde o potencial $V_{0\sigma}^d$ e o nível de energia $\varepsilon_{m\sigma}^f$ são dados por

$$V_{0\sigma}^d = (\varepsilon_I^d - \varepsilon_h^d) + (U_I^d - U_h^d) \langle n_{-\sigma}^d \rangle + U_I^d \delta \langle n_{0-\sigma}^d \rangle, \quad (2.9)$$

$$\varepsilon_{m\sigma}^f = \varepsilon_0^f + \sum_{\substack{m' \\ (m \neq m')}} \left(U_{mm'}^f - J_{mm'}^f \right) \langle n_{m\sigma}^f \rangle + \sum_{m'} U_{mm'}^f \langle n_{m'-\sigma}^f \rangle. \quad (2.10)$$

e " $\delta \langle n_{0-\sigma}^d \rangle = (\langle n_{-\sigma}^d \rangle - \langle n_{0-\sigma}^d \rangle)$ ".

2.2.1 Regra de soma de Friedel generalizada

Com o objetivo de calcularmos o potencial de carga $V_{0\sigma}^d$, desconsideramos os níveis de energia f e consideramos apenas a perturbação de carga e spin devido aos estados da impureza, isto é, obtemos um problema de impurezas do tipo Wolff-Clogston [7, 8], como descrito no capítulo 1. Então, a função de Green perturbada para o hamiltoniano

(2.1), sem os termos V^f e V^{df} , na aproximação Hartree-Fock, é definida por¹

$$\begin{aligned} \tilde{g}_{ij\sigma}^{dd}(z) = & g_{jl\sigma}^{dd}(z) + g_{j0\sigma}^{dd}(z) \frac{(\alpha_d^2 - 1)(z - \varepsilon_h^d) + V_{0\sigma}^d}{\alpha_d^2 - g_{00\sigma}^{dd}(z) [(\alpha_d^2 - 1)(z - \varepsilon_h^d) + V_{0\sigma}^d]} g_{0l\sigma}^{dd}(z) + \\ & - (\alpha_d - 1) \frac{(\alpha_d - 1) g_{00\sigma}^{dd}(z) \delta_{j0} \delta_{0l} - \alpha_d (\delta_{j0} g_{0l\sigma}^{dd}(z) + g_{j0\sigma}^{dd}(z) \delta_{0l})}{\alpha_d^2 - g_{00\sigma}^{dd}(z) [(\alpha_d^2 - 1)(z - \varepsilon_h^d) + V_{0\sigma}^d]} \end{aligned} \quad (2.11)$$

onde $g_{00\sigma}^{dd}(z)$ é a função de Green para a matriz obtida pela transformada de Hilbert de uma densidade de estados modelo $\rho^d(\varepsilon)$ ($g_{00\sigma}^{dd}(z) = \int \frac{\rho^d(\varepsilon)}{z - \varepsilon} d\varepsilon$), “ $z = \varepsilon + i0$ ”, “ $\alpha_d = \tau_d + 1$ ” e “ $\varepsilon_{h\sigma}^d = \varepsilon_h^d + U_h^d \langle n_{-\sigma}^d \rangle$ ”, como definido no capítulo 1. O potencial local $V_{0\sigma}^d$ é dado pela Eq.(2.9). Podemos observar, que se quisermos a função de Green local $\tilde{g}_{00\sigma}^{dd}(z)$, basta fazermos “ $i = j = 0$ ” na Eq. (2.11) e teremos

$$\tilde{g}_{00\sigma}^{dd}(z) = \frac{g_{00\sigma}^{dd}(z)}{\alpha_d^2 - g_{00\sigma}^{dd}(z) [(\alpha_d^2 - 1)(z - \varepsilon_{h\sigma}^d) + V_{0\sigma}^d]}. \quad (2.12)$$

Seguindo o mesmo processo utilizado no capítulo 1 [41], a mudança no número de ocupação no número de elétrons d por estado de spin é dada por

$$\Delta Z_\sigma^d = -\frac{1}{\pi} \ln \{ \alpha_d^2 - g_{00\sigma}^{dd}(\varepsilon_F) [(\alpha_d^2 - 1)(\varepsilon_F - \varepsilon_{h\sigma}^d) + V_{0\sigma}^d] \}. \quad (2.13)$$

onde ε_F é a energia de Fermi. O potencial local $V_{0\sigma}^d$ é determinado autoconsistentemente usando a condição de blindagem de Friedel para a diferença total de carga ΔZ^d , isto é,

$$\Delta Z^d = \Delta Z_\uparrow^d + \Delta Z_\downarrow^d. \quad (2.14)$$

¹Note que é a mesma função de Green para o problema descrito no capítulo 1 (seção 1.2.1, Eq.(1.18)), pág. 17.

2.2.2 Cálculo das funções de Green locais

Para calcularmos as funções de Green para o problema completo, consideramos que os níveis localizados de energia degenerados f das impurezas de terras-raras ou de actínídeos estão acoplados à densidade de estados d local perturbada $\tilde{g}_{00\sigma}^{dd}(z)$ (Eq. (2.12)). Desta forma, temos um problema de impurezas Anderson-Moriya [6, 11] adicionado a um problema de gás de elétrons de condução perturbado do tipo de Koster-Slater [44]. A função de Green perturbada é calculada via a equação matricial de Dyson “[$G(z)$] = [$g(z)$] + [$g(z)$] [V] [$G(z)$]”. Assim temos:

$$\begin{aligned} \begin{bmatrix} G_{ijm\sigma}^{ff}(z) & G_{ijm\sigma}^{fd}(z) \\ G_{ijm\sigma}^{df}(z) & G_{ijm\sigma}^{dd}(z) \end{bmatrix} &= \begin{bmatrix} g_{ijm\sigma}^{ff}(z) & 0 \\ 0 & \tilde{g}_{ij\sigma}^{dd}(z) \end{bmatrix} + \\ &+ \begin{bmatrix} g_{i0m\sigma}^{ff}(z) & 0 \\ 0 & \tilde{g}_{i0\sigma}^{dd}(z) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & V^{df} \\ V^{df} & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} G_{0jm\sigma}^{ff}(z) & G_{0jm\sigma}^{fd}(z) \\ G_{0jm\sigma}^{df}(z) & G_{0jm\sigma}^{dd}(z) \end{bmatrix} \end{aligned} \quad (2.15)$$

onde “ $g_{ijm\sigma}^{ff}(z) = \frac{\delta_{ij}}{z - \varepsilon_{m\sigma}^f}$ ” e o nível de energia renormalizado $\varepsilon_{m\sigma}^f$ é dado na Eq.(2.10). De acordo com a Eq. (2.15), podemos escrever as funções de Green efetivas como

$$G_{ijm\sigma}^{ff}(z) = g_{ijm\sigma}^{ff}(z) + g_{i0m\sigma}^{ff}(z) V_0^{df} G_{0jm\sigma}^{df}(z); \quad (2.16a)$$

$$G_{ijm\sigma}^{df}(z) = \tilde{g}_{i0\sigma}^{dd}(z) V_0^{df} G_{0jm\sigma}^{ff}(z); \quad (2.16b)$$

$$G_{ijm\sigma}^{fd}(z) = g_{i0m\sigma}^{ff}(z) V_0^{df} G_{0jm\sigma}^{dd}(z); \quad (2.16c)$$

$$G_{ijm\sigma}^{dd}(z) = \tilde{g}_{ij\sigma}^{dd}(z) + \tilde{g}_{i0\sigma}^{dd}(z) V_0^{df} G_{0jm\sigma}^{fd}(z). \quad (2.16d)$$

É conveniente que encontremos as funções de Green perturbadas $G_{ijm\sigma}^{ff}(z)$ e $G_{ijm\sigma}^{dd}(z)$ de forma independente dos termos das funções de Green $G_{ijm\sigma}^{df}(z)$ e $G_{ijm\sigma}^{fd}(z)$. Assim, iniciemos por determinar o propagador $G_{ijm\sigma}^{ff}(z)$ e para isto, fazemos “ $i = 0$ ” na Eq. (2.16b) e substituímos este valor na Eq. (2.16a):

$$G_{ijm\sigma}^{ff}(z) = g_{ijm\sigma}^{ff}(z) + g_{i0m\sigma}^{ff}(z) \left| V_0^{df} \right|^2 \tilde{g}_{00\sigma}^{dd}(z) G_{0jm\sigma}^{ff}(z). \quad (2.17)$$

Agora fazemos “ $i = 0$ ” na Eq. (2.17), que resulta em

$$G_{0jm\sigma}^{ff}(z) = \frac{1}{1 - g_{00m\sigma}^{ff}(z) \left| V_0^{df} \right|^2 \tilde{g}_{00\sigma}^{dd}(z)} g_{0jm\sigma}^{ff}(z) \quad (2.18)$$

e utilizamos este resultado de volta à Eq. (2.17), obtendo

$$G_{ijm\sigma}^{ff}(z) = g_{ijm\sigma}^{ff}(z) + g_{i0m\sigma}^{ff}(z) \frac{\left| V_0^{df} \right|^2 \tilde{g}_{00\sigma}^{dd}(z)}{1 - g_{00m\sigma}^{ff}(z) \left| V_0^{df} \right|^2 \tilde{g}_{00\sigma}^{dd}(z)} g_{0jm\sigma}^{ff}(z). \quad (2.19)$$

Para a função de Green $G_{ijm\sigma}^{dd}(z)$, o procedimento é análogo ao utilizado para a obtenção de $G_{ijm\sigma}^{ff}(z)$, só que agora trabalhamos com as Eqs. (2.16c) e (2.16d) e obtemos

$$G_{ijm\sigma}^{dd}(z) = \tilde{g}_{ij\sigma}^{dd}(z) + \tilde{g}_{i0\sigma}^{dd}(z) \frac{\left| V_0^{df} \right|^2 g_{00m\sigma}^{ff}(z)}{1 - \tilde{g}_{00\sigma}^{dd}(z) \left| V_0^{df} \right|^2 g_{00m\sigma}^{ff}(z)} \tilde{g}_{0j\sigma}^{dd}(z). \quad (2.20)$$

Nestas condições, as funções de Green locais para os elétrons d , $G_{00m\sigma}^{dd}(z)$ e para os elétrons f , $G_{00m\sigma}^{ff}(z)$, no sítio da impureza podem ser obtidas fazendo “ $i = j = 0$ ” nas Eqs. (2.19) e (2.20). Utilizando a função de Green não hibridizada f , “ $g_{00m\sigma}^{ff}(z) = \frac{1}{z - \epsilon_{f m \sigma}}$.” e após algumas passagens algébricas, obtemos as funções de Green locais $G_{00m\sigma}^{dd}(z)$ e $G_{00m\sigma}^{ff}(z)$

como:

$$G_{00m\sigma}^{dd}(z) = \frac{(z - \varepsilon_{m\sigma}^f) \tilde{g}_{00\sigma}^{dd}(z)}{z - \varepsilon_{m\sigma}^f - |V_0^{df}|^2 \tilde{g}_{00\sigma}^{dd}(z)}, \quad (2.21)$$

$$G_{00m\sigma}^{ff}(z) = \frac{1}{z - \varepsilon_{m\sigma}^f - |V_0^{df}|^2 \tilde{g}_{00\sigma}^{dd}(z)}. \quad (2.22)$$

2.2.3 Cálculo de momentos magnéticos e campos hiperfinos

As densidades de estados d e f hibridizadas no sítio da impureza de terras raras ou de actínídeos são calculadas tomando a parte imaginária das funções de Green locais $G_{00m\sigma}^{dd}(z)$ e $G_{00m\sigma}^{ff}(z)$ respectivamente, isto é,

$$\tilde{\rho}_{0m\sigma}^d(\varepsilon) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} G_{00m\sigma}^{dd}(z), \quad (2.23)$$

$$\tilde{\rho}_{0m\sigma}^f(\varepsilon) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} G_{00m\sigma}^{ff}(z). \quad (2.24)$$

Os números de ocupação dos elétrons d e f no sítio da impureza são calculados por integração das correspondentes densidades de estados locais até o nível de Fermi ε_F , isto é,

$$\tilde{n}_{0m\sigma}^d = \int_{-\infty}^{\varepsilon_F} \tilde{\rho}_{0m\sigma}^d(\varepsilon) d\varepsilon, \quad (2.25)$$

$$\tilde{n}_{0m\sigma}^f = \int_{-\infty}^{\varepsilon_F} \tilde{\rho}_{0m\sigma}^f(\varepsilon) d\varepsilon. \quad (2.26)$$

Para um dado parâmetro de hibridização V_0^{df} , o nível de energia ε_0^f é obtido autoconsistentemente usando a condição para o número de ocupação total no sítio da impureza, ou

seja,

$$\tilde{n}_0 = \sum_{m,\sigma} \left(\tilde{n}_{0m\sigma}^d + \tilde{n}_{0m\sigma}^f \right). \quad (2.27)$$

O momento magnético d no sítio da impureza é calculado por

$$\tilde{m}_d(0) = \sum_m \left(\tilde{n}_{0m\uparrow}^d - \tilde{n}_{0m\downarrow}^d \right). \quad (2.28)$$

O momento magnético f total no sítio da impureza é dado por

$$\tilde{m}_f(0) = \tilde{m}_f^{\text{spin}}(0) + \tilde{m}_f^{\text{orb}}(0), \quad (2.29)$$

onde

$$\tilde{m}_f^{\text{spin}}(0) = \sum_m \left(\tilde{n}_{0m\uparrow}^f - \tilde{n}_{0m\downarrow}^f \right) \quad \text{e} \quad (2.30)$$

$$\tilde{m}_f^{\text{orb}}(0) = \sum_m m \left(\tilde{n}_{0m\uparrow}^f + \tilde{n}_{0m\downarrow}^f \right) \quad (2.31)$$

são respectivamente as contribuições de spin e de órbita.

Uma vez que os momentos magnéticos estão autoconsistentemente determinados, o campo magnético hiperfino total B_{hf}^{tot} no sítio da impureza é dado por

$$B_{hf}^{\text{tot}} = B_{hf}^c + B_{hf}^d + B_{hf}^f = A(Z_{\text{imp}})\tilde{m}_c(0) + A_{\text{cp}}^d \tilde{m}_d(0) + A_{\text{cp}}^f \tilde{m}_f(0). \quad (2.32)$$

Aqui, para efeito de simplificação tomamos os momentos magnéticos s - p no sítio da impureza $\tilde{m}_c(0)$ proporcionais à magnetização d [84], isto é, $\tilde{m}_c(0) = -\gamma m_d$, como a constante de proporcionalidade γ da ordem de 0.1. A_{cp}^d e A_{cp}^f são os parâmetros de

acoplamento de caroço $5d$ ($6d$) e $4f$ ($5f$) para o caso de impurezas de terras raras (actínidos) [13,64,81].

2.3 Resultados numéricos para impurezas diluídas de terras raras em matrizes de Fe, Co e Ni

Consideraremos primeiramente o caso de impurezas de terras raras diluídas em matriz de Fe. Adotamos uma densidade de estados $3d$ extraída de cálculos de primeiros princípios, como as densidades de estados utilizadas no Capítulo 1 (Figs. 1.2, 1.3 - pág. 24 e Fig. 1.4 - pág. 25). O parâmetro de interação coulombiana ($U_h^d(\text{Fe}) = 0,6$, em unidades de semi largura de banda) foi escolhido de tal forma a ajustar corretamente os valores experimentais dos momentos magnéticos da matriz de Fe, isto é, $m(\text{Fe}) = 2,2\mu_B$. Para as impurezas, adotamos o parâmetro α_d (que renormaliza a integral de transferência envolvendo o sítio da impureza em relação à energia da matriz, envolvendo somente o sítio da matriz) como 1,35 para todas as impurezas de terras raras. Esta escolha se deu, admitindo a razão entre as extensões das funções de ondas atômicas $5d$ e $3d$ das impurezas de terras raras e dos átomos da matriz respectivamente. O parâmetro da interação coulombiana $d-d$ da impureza, U_I^d , foi escolhido menor do que o da matriz. Aqui escolhemos $U_I^d = 0,5U_h^d$. Estes parâmetros coulombianos são também consistentes com as extensões das funções de onda atômicas $3d$ e $5d$. Com esses parâmetros, calculamos a densidade de estados perturbada no sítio da impureza de terra-rara.

O parâmetro de hibridização entre o nível de energia $4f$ e a densidade de estados perturbada d , foi tomada como $\left|V_0^{df}\right|^2 = 0,04$, em unidades de largura de banda

3d do Fe. Consideramos o parâmetro $U_{mm'}^f$, que descreve a interação coulombiana entre os elétrons f com spins opostos, independentes do índice de órbita f , isto é, $U_{mm'}^f = U_{mm}^f = U^f$ e adotamos para este parâmetro $U^f = 2,0U_h^d$. Consideramos o parâmetro interbanda $\tilde{U}_{mm'}$ que leva em conta o surgimento dos momentos orbitais f como sendo $\tilde{U}_{mm'} = \tilde{U}_{mm} = \tilde{U}_m$. No caso das impurezas de La, Gd e Lu, onde não se espera a contribuição orbital, aproximamos $\tilde{U}_m = \tilde{U}_0$, ou seja, independente do nível orbital m e adotamos o valor $\tilde{U}_0 = 0,9U^f$. Para as demais impurezas de terras raras, a existência de uma contribuição orbital é devido a uma coleção de \tilde{U}_m , uns diferentes dos outros. Em nossos cálculos, consideramos \tilde{U}_m ($|m| = 0, 1, 2, 3$) admitindo valores em pequenas variações sobre \tilde{U}_0 . Aqui tomamos $A_{cp}^{5d} = -100 \text{ T}/\mu_B$ e $A_{cp}^{4f} = -150 \text{ T}/\mu_B$ [13, 63, 81]. Os parâmetros de Fermi-Segrè, dependentes da impureza, $A(Z_{imp})$ foram obtidos pela seguinte expressão de interpolação:

$$A(Z_{imp}) = A(Z_{La}) + \frac{[A(Z_{Lu}) - A(Z_{La})]}{14} (Z_{imp} - Z_{La}), \quad (2.33)$$

onde Z_{imp} é o número atômico da impureza, $A(Z_{La}) = 310 \text{ T}/\mu_B$ e $A(Z_{Lu}) = 480 \text{ T}/\mu_B$ [13].

Com estes parâmetros obtivemos autoconsistentemente a hibridização das densidades de estados $5d$ e $4f$ nos sítios da impureza e calculamos os seus correspondentes momentos magnéticos locais. Na Fig. 2.1(a) encontramos a contribuição de spin dos momentos magnéticos $5d$ e $4f$ no sítio das impurezas de terras raras. Os momentos magnéticos de spin $5d$ e $4f$ são muito pequenos, comparados com a contribuição orbital $4f$. Na Fig. 2.1(b) encontramos a contribuição orbital $4f$ para os momentos magnéticos no sítio da terra rara para a matriz de Fe (linha cheia). Nesta figura, podemos observar

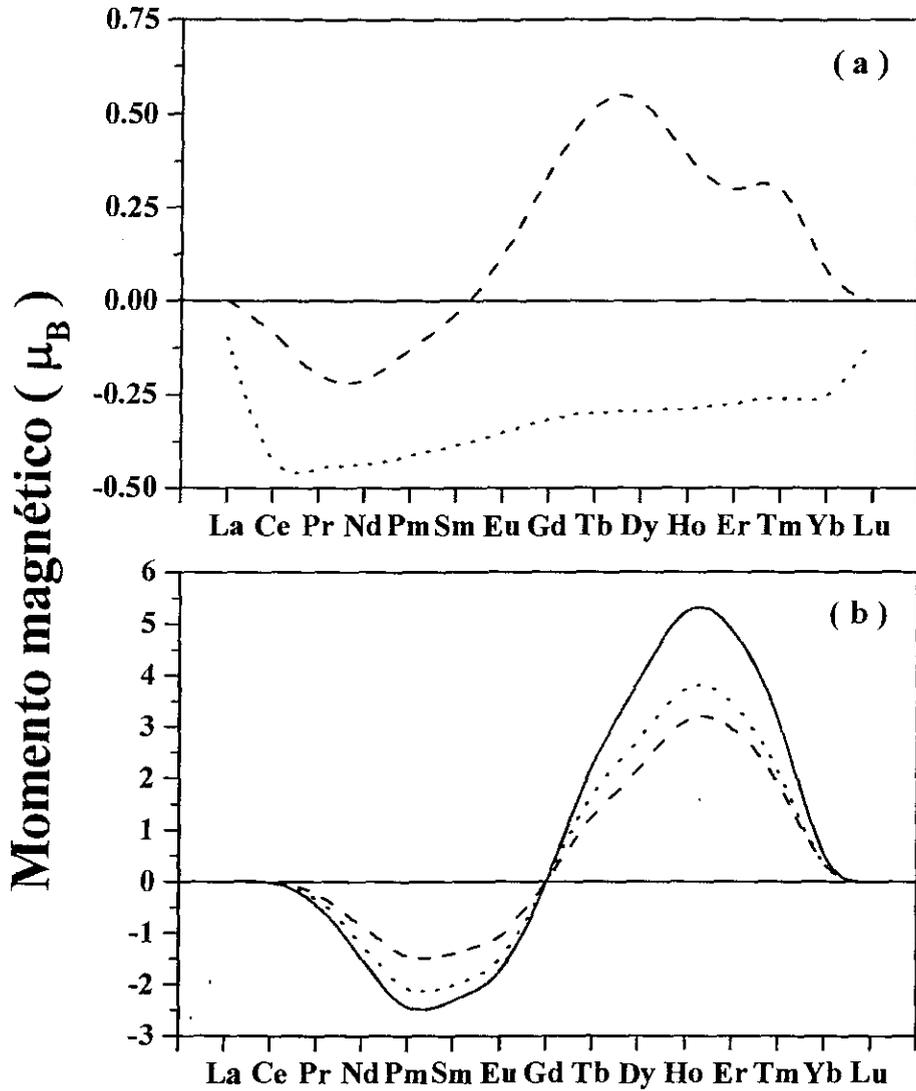


Figura 2.1: (a) Contribuições para o momento magnético local em impurezas de terras raras diluídas em matriz de Fe. A curva pontilhada representa à contribuição de spin dos momentos magnéticos $5d$, enquanto que a curva tracejada corresponde à contribuição de spin dos momentos magnéticos $4f$. Em (b) estão os momentos $4f$ de órbita de impurezas de terras raras diluídas em matrizes de Fe (curva cheia), Co (curva pontilhada) e Ni (curva tracejada).

que a sistemática da contribuição orbital para o momento magnético total é dominante para a maior parte das impurezas de terras raras e muda de sinal no meio da série (caso do Gd, onde $L = 0$). De fato, os campos hiperfinos calculados nas impurezas de terras raras diluídas em matriz de Fe, mostrada pela linha cheia da Fig. 2.2(a), tem um forte caráter orbital e exibe uma troca de sinal no meio da série, em bom acordo com os dados experimentais [80].

Agora consideramos as sistemáticas dos momentos magnéticos e campos magnéticos hiperfinos das impurezas de terras raras diluídas em matrizes de Co e Ni. Afim de descrever as matrizes de Co e Ni, adotamos para as densidades de estados $3d$ parametrizadas dos cálculos de primeiros princípios [76]. O parâmetro da interação coulombiana $3d$ foram escolhidos para ajustar corretamente os momentos magnéticos experimentais de $1,7\mu_B$ e $0,6\mu_B$ das matrizes de Co e Ni: $U_h^d(\text{Co}) = 0,7$ e $U_h^d(\text{Ni}) = 0,9$, respectivamente, ambos em unidades de semi largura de banda. Os parâmetros associados as impurezas de terras raras, foram os mesmos dos adotados para a matriz de Fe, exceto para o parâmetro de hibridização, tomados em unidades de largura de banda $3d$ do Fe, como $|V_0^{df}|^2 = 0,075$ para o caso da matriz de Co e $|V_0^{df}|^2 = 0,085$ para o caso da matriz de Ni. Seguindo o mesmo procedimento usado para o caso da matriz de Fe, calculamos autoconsistentemente os momentos magnéticos e os campos magnéticos hiperfinos nos sítios das impurezas de terras raras. A Fig. 2.1(b) representa os momentos magnéticos orbitais $4f$ no sítio da impureza de terra rara nas matrizes de Co (linhas pontilhadas) e Ni (linhas tracejadas).

As sistemáticas dos campos magnéticos hiperfinos calculados para as impurezas de terras raras diluídas em matriz de Ni (linha tracejada da Fig. 2.2(a)) descrevem

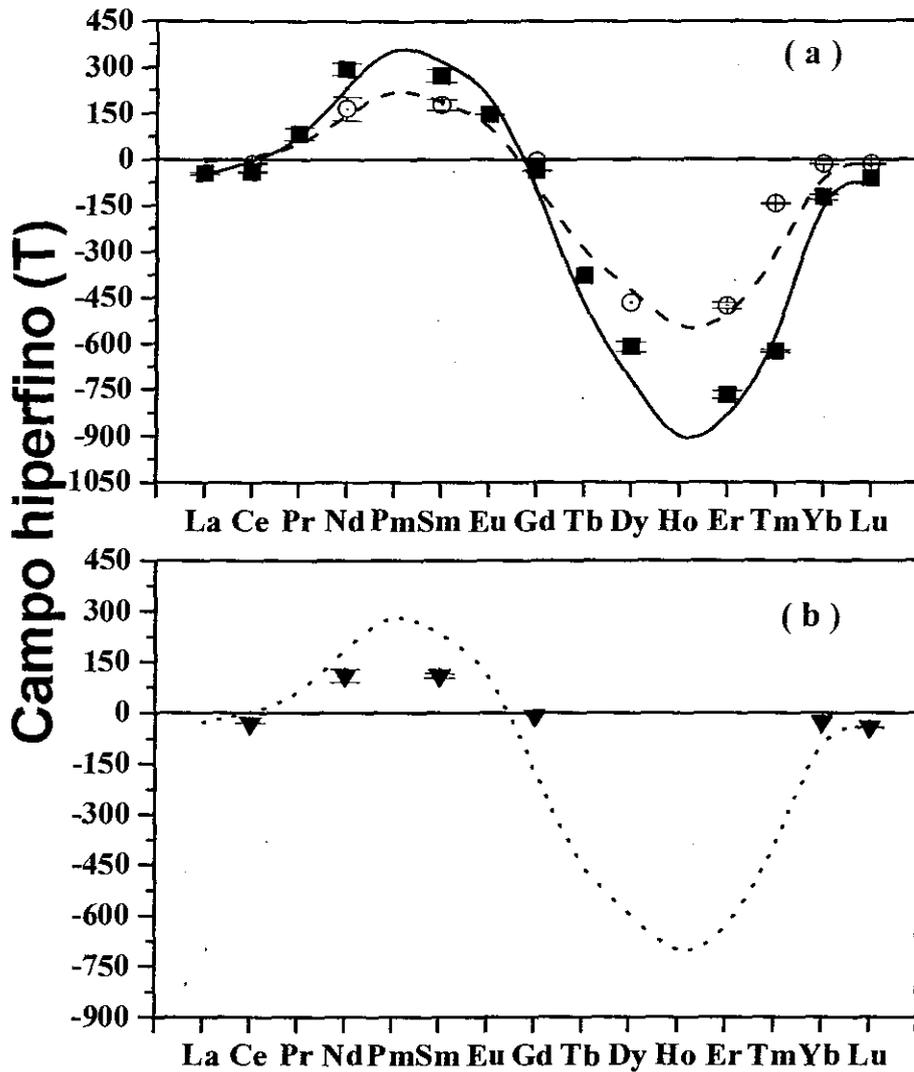


Figura 2.2: Sistemática de campos magnéticos hiperfinos de impurezas de terras raras diluídas em matrizes de Fe e Ni (a) e em matriz de Co (b). A curva cheia e a tracejada correspondem ao resultado teórico para as matrizes de Fe e Ni respectivamente. A curva pontilhada corresponde ao resultado teórico para a matriz de Co. Os dados experimentais para as matrizes de Fe (quadrados), Ni (círculos) e Co (triângulos) foram coletados das Refs. [77, 80].

bem os dados experimentais avaliados [77,80]. No caso da matriz de Co (linha pontilhada da Fig. 2.2(b)), há discrepâncias entre nossos resultados e os dados experimentais, como observado em NdCo e SmCo . Isto se deve ao fato de que os dados experimentais foram obtidos às temperaturas de $T = 320\text{K}$ e $T = 300\text{K}$ para NdCo e SmCo , respectivamente, enquanto que os nossos cálculos são para $T = 0\text{K}$. É fato que a contribuição da polarização dos elétrons de condução para os campos hiperfinos magnéticos não é afetada pela temperatura, enquanto que os “acidentes” da banda d , bem como uma corcova (“*hump*”) f , (originado pela hibridização $d-f$ do nível f e a banda d) são altamente afetados pela temperatura [63,71]. Com isto, esperamos uma diminuição na contribuição para o campo magnéticos hiperfino devido a polarização de caroço e então o campo magnético hiperfino total diminuiria também de acordo com os dados experimentais existentes.

Concluindo, neste capítulo discutimos as sistemáticas dos momentos magnéticos e campos magnéticos hiperfinos das impurezas de terras raras diluídas em matrizes ferromagnéticas de Fe, Co e Ni. Os resultados obtidos mostram que para a maior parte das impurezas de terras raras, os campos hiperfinos exibem uma mudança de sinal no meio da série de terra rara e têm uma forte contribuição orbital, em bom acordo com os dados experimentais.

2.4 Resultados numéricos para impurezas de actinídeos diluídas em Fe e Ni

Nesta seção, aplicamos o modelo teórico deste capítulo para estudar os momentos magnéticos e campos magnéticos hiperfinos de impurezas de actinídeos em

matrizes de Fe e Ni. Para obtermos os resultados numéricos, consideramos o parâmetro $U_{mm'}^f$ como sendo independente do nível $5f$, isto é, $U_{mm'}^f = U_{mm}^f = U^f$ e adotamos $U^f = 0.9$ (em unidades de semi largura de banda). Adotamos para $\tilde{U}_m = \tilde{U}_0 = 0.9U^f$ (caso da impureza de Ac, onde a contribuição orbital é ausente). Para outras impurezas de actínídeos, consideramos \tilde{U}_m ($|m| = 0, 1, 2, 3$) admitindo valores com pequenas variações em torno de \tilde{U}_0 . Tomamos $A_{cp}^{6d} = -215\text{T}/\mu_B$ [82] e $A_{cp}^{5f} = -200\text{T}/\mu_B$ [63,81]. Os parâmetros de Fermi Segrè, dependentes da impureza, $A(Z_{\text{imp}})$ foram obtidos pela seguinte expressão de interpolação:

$$A(Z_{\text{imp}}) = A(Z_{\text{Ra}}) + 60 (Z_{\text{imp}} - Z_{\text{Ra}}), \quad (2.34)$$

extraída da Ref. [81], onde Z_{imp} é o número atômico da impureza, Z_{Ra} é o número atômico do Ra ($Z_{\text{Ra}} = 88$) e o parâmetro $A(Z_{\text{Ra}})$ foi deduzido na Ref. [81] como sendo $1500\text{T}/\mu_B$. Para uma simples verificação da conexão deste parâmetro de acoplamento com os momentos magnéticos calculados, na Fig.2.3 mostramos uma sistemática de impurezas de caráter $s-p$ relativas ao grupo 2A da tabela periódica (Ca, Sr, Ba e Ra), diluídas em Fe.

Na Fig.2.4 mostramos os campos magnéticos hiperfinos calculados em impurezas de actínídeos em matrizes de Fe e Ni. Observemos que no caso de UFe , NpFe e PuFe , nossos cálculos estão de acordo com cálculos de primeiros princípios [85]. Algumas discrepâncias com resultados experimentais podem ser observadas, como por exemplo, no caso de ThFe , PuFe . Isto porque a experiência foi realizada a temperatura $T \approx 300\text{K}$, enquanto nossos cálculos (bem como os cálculos *ab initio* para UFe , NpFe e PuFe) foram realizados para $T = 0\text{K}$ [85]. As contribuições de caroço, em relação $T = 0\text{K}$, os

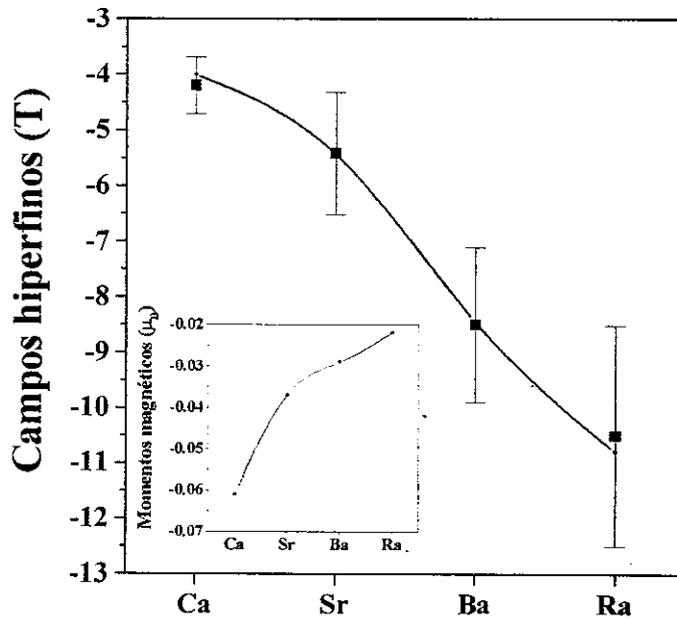


Figura 2.3: Sistemática de campos hiperfinos em impurezas do Grupo 2A da tabela periódica diluídas em matriz de Fe (linha cheia). Os quadrados representam dados experimentais, obtidos na Ref. [77]. Na inserção estão apresentados seus respectivos momentos magnéticos locais.

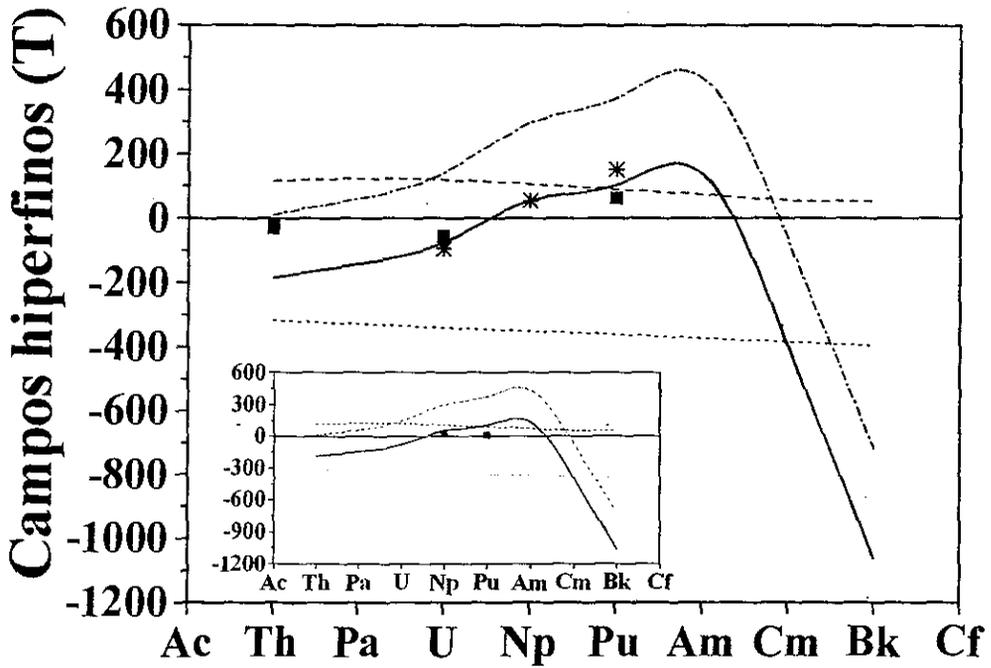


Figura 2.4: Sistemática de campos magnéticos hiperfinos em impurezas de actínídeos em matriz de Fe. A linha cheia corresponde ao campo hiperfino total, a linha pontilhada, tracejada e ponto-tracejada correspondem a B_{hf}^c , B_{hf}^d e B_{hf}^f , respectivamente. Os dados experimentais para a matriz de Fe (quadrados), foram coletados das Refs. [77,82] e as estrelas correspondem aos resultados de cálculos de primeiros princípios [85]. Na inserção, o mesmo para a matriz de Ni.

“acidentes” da banda d , bem como a corcova (“*hump*”) f são fortemente afetados pela temperatura e uma diminuição na polarização de caroço é esperada, enquanto que a contribuição dos elétrons de condução $s-p$ permanece sem ser afetadas pela temperatura. Portanto, o campo hiperfino total diminuiria e então, estaria de acordo com os dados experimentais avaliados [77, 82].

Na Fig. 2.5 mostramos as contribuições para os momentos magnéticos bem como o momento magnético local total. Podemos ver que o comportamento dos momentos magnéticos das impurezas de actinídeos é análogo ao comportamento dos momentos magnéticos das impurezas de terras raras, uma mudança de sinal ocorrendo por volta do meio da série.

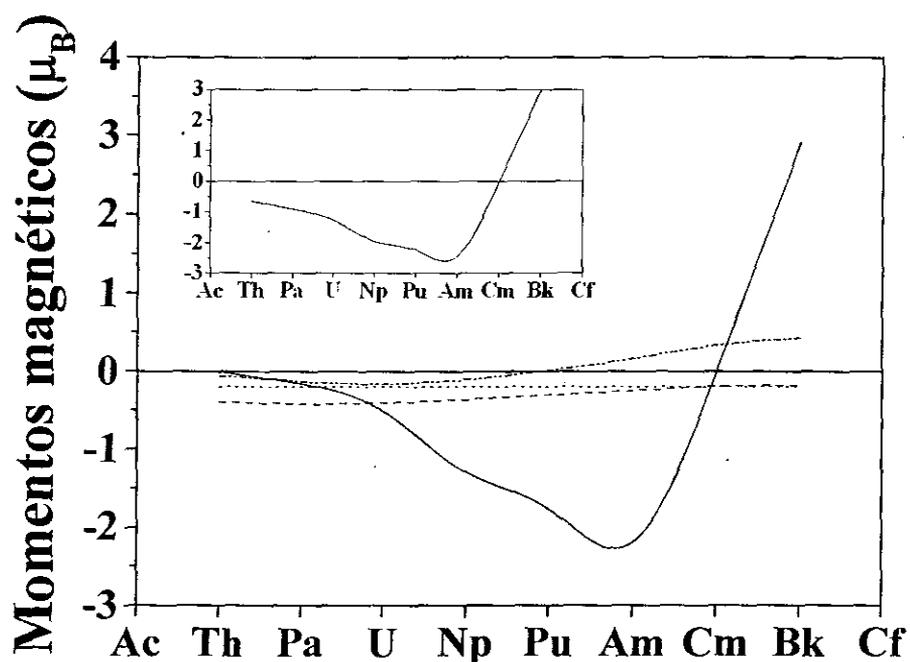


Figura 2.5: Sistemática de momentos magnéticos em impurezas de actínídeos em matrizes de Fe. A linha cheia corresponde a $\tilde{m}_f^{\text{orb}}(0)$, a linha traço-ponto-pontilhada corresponde a $\tilde{m}_f^{\text{spin}}(0)$, a linha tracejada ao $\tilde{m}_d(0)$ e a pontilhada $\tilde{m}_c(0)$. Inserção: O momento magnético total $\tilde{m}(0)$, de impurezas de actínídeos em Fe.

Parte II

Intermetálicos

Capítulo 3

Momentos magnéticos e campos hiperfinos em impurezas s-p, nobres e nd em intermetálicos GdZn e GdCd

3.1 Introdução

Há alguns anos atrás, foram realizados estudos de sistemáticas de impurezas diluídas em compostos intermetálicos de GdZn e GdCd, com o objetivo de se obter seus campos hiperfinos magnéticos no sítio das impurezas [86–89]. Os intermetálicos GdZn e GdCd apresentam estruturas cúbicas do tipo CsCl, com parâmetros de rede $a = 3,60\text{Å}$ e $3,75\text{Å}$ e são ferromagnéticos em temperaturas abaixo de $T_c = 270\text{K}$ e 265K , respectivamente. O momento magnético de saturação do GdZn é de $7,50\mu_B$, dos quais $7\mu_B$ são provenientes dos estados localizados $4f$ e o excesso de magnetização, da ordem de $0,5\mu_B$ é proveniente da polarização dos elétrons $5d$ do Gd. No caso do GdCd, existe um excesso de magnetização da ordem de $0,4\mu_B$ proveniente da polarização dos elétrons $5d$.

Além disso, os campos magnéticos hiperfinos em impurezas em GdZn têm quase a mesma intensidade de que quando diluídas em GdCd.

Os resultados experimentais mostram [86–89], que as sistemáticas dos campos hiperfinos de impurezas não magnéticas diluídas em matrizes de compostos intermetálicos ferromagnéticos de GdZn e GdCd, mostram se bem semelhantes com comportamento quando estas impurezas estão diluídas em Gd metálico, ou seja, sempre teremos um campo hiperfino negativo ao longo das séries *s-p*. No caso das impurezas *3d*, há uma mudança no comportamento do sinal quando se vai ao longo da série, como ao observado na tendência para a matriz de Gd. Quanto ao problema de impurezas em matrizes ferromagnéticas de Gd, a sistemática de seus resultados experimentais pode ser comparada com os cálculos de Leal e colaboradores [61, 62, 79, 90–92]. Mais recentemente, foi discutido este problema, utilizando a formulação baseada no trabalho de Speier e colaboradores [18–20], que leva em conta os efeitos de primeiros vizinhos devido à quebra de simetria de translação [40, 78]. O modelo descrito na Ref. [40], também foi utilizado para discutir impurezas em GdZn e GdCd. No referido trabalho foi adotado o modelo de um sítio efetivo, onde os compostos intermetálicos foram descritos por uma rede constituída pelos mesmos “átomos efetivos”, chamados de elementos do tipo do Gd, que cria um afastamento entre as bandas de spins opostos da matriz efetiva, proporcional ao excesso de magnetização verificada nos compostos de GdZn e GdCd [93]. A fraqueza deste modelo [93] é que se sabe que as impurezas não magnéticas entram no sítio do Zn (no caso do GdZn) ou no sítio do Cd (no caso do GdCd) [86–89]. No entanto, a polarização do gás de elétrons de condução, é criada pelos spins *4f* do Gd, localizados no sítio da sub-rede do Gd que interage com os elétrons de condução *5d* destes compostos, assim originando

também a interação indireta entre os momentos do Gd.

Com o objetivo de restaurarmos o caráter de duas sub redes dos compostos de GdZn e GdCd, discutiremos neste capítulo um modelo para estudarmos as sistemáticas de campos magnéticos hiperfinos de impurezas introduzidas nestes compostos. O modelo a ser descrito, é baseado no modelo a dois centros introduzidos por Blandin e Campbell [42,43] para discutir campos hiperfinos em sítios $s-p$ em ligas de Heusler X_2MnY .

Acreditamos que uma formulação baseada na de Blandin e Campbell [42,43] seja adequada para discutir os compostos intermetálicos de GdZn e GdCd, uma vez que ela incorpora, de maneira simples, o caráter de duas sub redes destes materiais. Devemos observar que todas as impurezas substituem um átomo não magnético, ou seja, Zn quando a matriz é de GdZn e Cd quando a matriz é de GdCd, com o sítio não magnético envolto por sítios vizinhos magnéticos (Gd).

Na próxima seção (seção 3.2), discutiremos o caso das impurezas de caráter $s-p$ e na seguinte, a seção 3.3, as impurezas nobres e nd . Os resultados numéricos serão apresentados na seção 3.4.

3.2 Formulação para o problema de impurezas de caráter $s-p$

Façamos uma breve revisão dos principais resultados para o caso de impurezas não magnéticas $s-p$. Este caso é um exemplo do problema de Koster-Slater generalizado [44,94,95], onde se tem uma forte perturbação de carga no gás de elétrons no sítio da impureza (origem), polarizada pelos spins $4f$ do Gd localizados em \vec{R}_n . O

potencial local independente de spin V_0^c se origina a partir da diferença de carga entre os elétrons de condução do sítio da impureza e da matriz (que deve ser bem forte), enquanto que o potencial dependente de spin $V_{n\sigma}^c$, devido ao spin $4f$ do Gd pode ser escrito por

$$V_{n\sigma}^c = \sigma J_{cf} \langle S_z \rangle, \quad (3.1)$$

onde J_{cf} é um parâmetro de interação de troca e $\langle S_z \rangle$ é o momento angular de spin. O hamiltoniano para este problema de impurezas pode ser representado por

$$\mathcal{H} = \sum_{i,j,\sigma} t_{ij}^c c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + \sum_{\sigma} V_0^c c_{0\sigma}^\dagger c_{0\sigma} + \sum_{n \neq 0, \sigma} V_{n\sigma}^c c_{n\sigma}^\dagger c_{n\sigma} + \tau_c \sum_{j \neq 0, \sigma} t_{0j}^c \left(c_{0\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + c_{j\sigma}^\dagger c_{0\sigma} \right), \quad (3.2)$$

onde t_{ij}^c é a integral de transferência (“*hopping*”) entre os elétrons s - p , $c_{j\sigma}^\dagger$ ($c_{j\sigma}$) é o operador de criação (aniquilação) para os elétrons s - p no sítio j com spin σ na representação de Wannier e τ_c é um parâmetro dependente da impureza que renormaliza as integrais de transferência entre os sítios da impureza e da matriz com respeito à integral de transferência envolvendo somente sítios da matriz.

3.2.1 Cálculo da função de Green para impureza s - p

O sistema perturbado é caracterizado pela função de Green $G_\sigma^{cc}(z)$, descrevendo espalhamento local que satisfaz à equação Dyson

$$G_{ij\sigma}^{cc}(z) = g_{ij}^{cc}(z) + \sum_{l,m} g_{il}^{cc}(z) V_{lm} G_{mj\sigma}^{cc}(z) \quad , \quad (3.3)$$

onde “ $z = \varepsilon + i\delta$ ” ($\delta \rightarrow 0$), $g_{ij}^{cc}(z)$ é a função de Green para um sistema livre de impurezas, que pode ser escrito como

$$g_{ij}^{cc}(z) = \sum_k \frac{e^{ik(r_i - r_j)}}{z - \varepsilon_k}, \quad (3.4)$$

sendo ε_k a relação de dispersão para a banda de condução. Ao se colocar uma impureza não magnética na origem “0”, se introduz um potencial $V_{lm\sigma}^c$. Este potencial é constituído de três partes, uma parte local independente de spin V_0^c , originado da diferença de carga entre os elétrons de condução da impureza e matriz, outra devido à diferença entre as integrais de transferência envolvendo o sítio da impureza, em relação às integrais de transferência envolvendo somente os sítios ocupados pelos átomos da matriz e por fim, devido a um potencial dependente de spin, introduzido por um spin localizado $4f$ num sítio “ n ” dado por $V_{n\sigma}^c$. Explicitamente temos:

$$V_{lm\sigma}^c = V_0^c \delta_{l,m} \delta_{m,0} + \tau_c t_{0p}^c \delta_{l,m} (\delta_{m0} \delta_{mp} + \delta_{mp} \delta_{m0}) + V_{n\sigma}^c \delta_{l,m} \delta_{m,n}. \quad (3.5)$$

Observe que neste problema existe mais de um termo perturbativo. Uma maneira interessante para facilitar os cálculos seria proceder da seguinte forma: introduz-se uma função de Green $\tilde{g}^{cc}(z)$ intermediária que inclui somente efeitos de algumas perturbações, como por exemplo, os dois primeiros termos do lado direito da Eq.(3.5). Sendo assim,

$$\tilde{g}_{ij}^{cc}(z) = g_{ij}^{cc}(z) + \sum_{l,m} g_{il}^{cc}(z) [V_0^c \delta_{l,m} \delta_{m,0} + \tau_c t_{0p}^c \delta_{l,m} (\delta_{m0} \delta_{mp} + \delta_{mp} \delta_{m0})] \tilde{g}_{mj}^{cc}(z); \quad (3.6)$$

separando os termos e efetuando o somatório,

$$\begin{aligned} \tilde{g}_{ij}^{cc}(z) = & g_{ij}^{cc}(z) + g_{i0}^{cc}(z)V_0^c\tilde{g}_{0j}^{cc}(z) + \tau_c g_{i0}^{cc}(z) \left[\sum_{p \neq 0, \sigma} t_{0p}^c \tilde{g}_{pj}^{cc}(z) \right] + \\ & + \tau_c \left[\sum_{p \neq 0, \sigma} g_{ip}^{cc}(z)t_{0p}^c \right] \tilde{g}_{0j}^{cc}(z). \end{aligned} \quad (3.7)$$

Note que esta função de Green é análoga à descrita nos capítulos anteriores ¹, assim, após alguns passos para obtermos a função de Green $\tilde{g}_{ij}^{cc}(z)$ em função da não perturbada $g_{ij}^{cc}(z)$, encontraremos que

$$\begin{aligned} \tilde{g}_{ij}^{cc}(z) = & g_{ij}^{cc}(z) + g_{i0}^{cc}(z) \frac{(\alpha^2 - 1)(z - \varepsilon_h) + V_0^c}{\alpha^2 - g_{00}^{cc}(z)[(\alpha^2 - 1)(z - \varepsilon_h) + V_0^c]} g_{0j}^{cc}(z) + \\ & + (\alpha - 1) \frac{(\alpha - 1)g_{00}^{cc}(z)\delta_{i0}\delta_{0j} - \alpha(\delta_{i0}g_{0j}^{cc}(z) + g_{i0}^{cc}(z)\delta_{0j})}{\alpha^2 - g_{00}^{cc}(z)[(\alpha^2 - 1)(z - \varepsilon_h) + V_0^c]}, \end{aligned} \quad (3.8)$$

onde foi substituído

$$\left[\sum_{p \neq 0} g_{ip\sigma}^{cc}(z)t_{0p}^c \right] = (z - \varepsilon_h)g_{i0}(z) - \delta_{0j}, \quad (3.9)$$

$$\left[\sum_{p \neq 0} t_{0p\sigma}^c \tilde{g}_{pj}(z) \right] = \frac{1}{\tau_c + 1} [(z - \varepsilon_h - V_{0\sigma})\tilde{g}_{0j\sigma}(z) - \delta_{0j}] \quad (3.10)$$

e “ $\tau_c = \alpha_c - 1$ ”. Observemos que para obtermos a função de Green local $\tilde{g}_{00}^{cc}(z)$, basta fazermos “ $i = j = 0$ ” na Eq. (3.8) e teremos

$$\tilde{g}_{00}^{cc}(z) = \frac{g_{00}^{cc}(z)}{\alpha_c^2 - g_{00}^{cc}(z)[(\alpha_c^2 - 1)(z - \varepsilon_h) + V_0^c]}. \quad (3.11)$$

¹Reportamos ao apêndice A, para maiores detalhes na conta.

Observe que a formulação de Dyson resulta numa solução *exata* para o problema de espalhamento Koster-Slater.

Uma vez conhecido a função de Green envolvendo a perturbação devido a diferença de cargas, incluindo o efeito de diferença entre as integrais de transferência envolvendo o sítio da impureza, em relação a integral de transferência envolvendo somente os sítios ocupados pelos átomos da matriz, $\tilde{g}_{ij}^{cc}(z)$, podemos então resolver o problema completo. Para conhecermos a função de Green, incluindo todas as perturbações, $G_{ij\sigma}^{cc}(z)$, façamos uso, novamente da equação de Dyson:

$$G_{ij\sigma}^{cc}(z) = \tilde{g}_{ij}^{cc}(z) + \sum_{n \neq 0} \tilde{g}_{in}^{cc}(z) V_{n\sigma}^c G_{nj\sigma}^{cc}(z) \quad (3.12)$$

Para se obter a forma da função de Green $G_{ij\sigma}^{cc}(z)$ em termos da função de Green $\tilde{g}_{ij}^{cc}(z)$, basta fazer " $i = n$ " na Eq. (3.12), que resulta em

$$G_{nj\sigma}^{cc}(z) = \frac{\tilde{g}_{nj}^{cc}(z)}{1 - V_{n\sigma}^c \tilde{g}_{nn}^{cc}(z)} \quad (3.13)$$

Com isso, substituindo a Eq. (3.13) na Eq. (3.12):

$$G_{ij\sigma}^{cc}(z) = \tilde{g}_{ij}^{cc}(z) + \sum_{n \neq 0} \tilde{g}_{in}^{cc}(z) T_{n\sigma}^{cc} \tilde{g}_{nj}^{cc}(z); \quad (3.14)$$

onde

$$T_{n\sigma}^{cc} = \frac{V_{n\sigma}^c}{1 - V_{n\sigma}^c \tilde{g}_{nn}^{cc}(z)} \quad (3.15)$$

3.2.2 Cálculo da função de Green local para uma impureza de caráter s-p

Uma vez que estamos interessados no momento magnético e campos magnéticos hiperfinos no sítio da impureza (origem), é conveniente que conheçamos a forma da função de Green local $G_{00\sigma}^{cc}(z)$. Para obtê-la, basta tomarmos a Eq. (3.14) e fazermos “ $i = j = 0$ ”. Daí teremos:

$$G_{00\sigma}^{cc}(z) = \tilde{g}_{00}^{cc}(z) + \sum_{n \neq 0} \tilde{g}_{0n}^{cc}(z) T_{n\sigma}^{cc} \tilde{g}_{n0}^{cc}(z) \quad (3.16)$$

e explicitamente teremos

$$G_{00\sigma}^{cc}(z) = \frac{g_{00}^{cc}(z)}{\alpha^2 - g_{00}^{cc}(z) [(\alpha^2 - 1)(z - \varepsilon_h) + V_0^c]} + \frac{\alpha^2 \sum_{n \neq 0} g_{0n}^{cc}(z) T_{n\sigma}^{cc} g_{n0}^{cc}(z)}{\{\alpha^2 - g_{00}^{cc}(z) [(\alpha^2 - 1)(z - \varepsilon_h) + V_0^c]\}^2}, \quad (3.17)$$

onde foi utilizada a Eq.(3.11). $\tilde{g}_{0n}^{cc}(z)$ e $\tilde{g}_{n0}^{cc}(z)$ foram obtidas a partir da Eq. (3.8).

A medida que $V_{n\sigma}^c$ é pequeno quando comparado com V_0^c , podemos tratar o termo $T_{n\sigma}^{cc}$ (ver Eq.(3.15)) na aproximação de Born, assim

$$T_{n\sigma}^{cc}|_{\text{Born}} \approx V_{n\sigma}^c = \sigma J^{cf} \langle S_z \rangle, \quad (3.18)$$

que substituindo na Eq.(3.17) teremos

$$G_{00\sigma}^{cc}(z) = \frac{g_{00}^{cc}(z)}{\alpha^2 - g_{00}^{cc}(z) [(\alpha^2 - 1)(z - \varepsilon_h) + V_0^c]} + \frac{\sigma \alpha^2 J^{cf} \langle S_z \rangle \sum_{n \neq 0} g_{0n}^{cc}(z) g_{n0}^{cc}(z)}{\{\alpha^2 - g_{00}^{cc}(z) [(\alpha^2 - 1)(z - \varepsilon_h) + V_0^c]\}^2}. \quad (3.19)$$

Observando a Eq.(3.19), podemos definir a função de Green $G_{00\sigma}^{cc}(z)$ como sendo uma

função de Green independente de spin $G_{00}^{cc}(z)$ (primeira parcela da Eq.(3.19)) mais uma variação dependente de spin $\delta G_{00\sigma}^{cc}(z)$ (segunda parcela da Eq.(3.19)), isto é,

$$G_{00\sigma}^{cc}(z) = G_{00}^{cc}(z) + \delta G_{00\sigma}^{cc}(z), \quad (3.20)$$

onde $\delta G_{00\sigma}^{cc}(z)$ é dado por:

$$\delta G_{00\sigma}^{cc}(z) = \frac{\sigma \alpha^2 J^{cf} \langle S_z \rangle \sum_{n \neq 0} g_{0n}^{cc}(z) g_{n0}^{cc}(z)}{\{\alpha^2 - g_{00}^{cc}(z) [(\alpha^2 - 1)(z - \varepsilon_h) + V_0^c]\}^2}. \quad (3.21)$$

O termo $\sum_{n \neq 0} g_{0n}^{cc}(z) g_{n0}^{cc}(z)$ pode ser reescrito usando as seguintes propriedades,

$$\begin{aligned} \sum_{n \neq 0} g_{0n}^{cc}(z) g_{n0}^{cc}(z) &= \sum_n g_{0n}^{cc}(z) g_{n0}^{cc}(z) - g_{00}^{cc}(z) g_{00}^{cc}(z); \\ &= - \left\{ Z_n \frac{\partial g_{00}^{cc}(z)}{\partial z} + [g_{00}^{cc}(z)]^2 \right\}, \end{aligned} \quad (3.22)$$

onde Z_n representa o número de primeiros vizinhos magnéticos. No caso presente o sítio não magnético é envolto por $Z_n = 8$ vizinhos de Gd. Retomando a equação para $\delta G_{00\sigma}^{cc}(z)$, temos

$$\delta G_{00\sigma}^{cc}(z) = \frac{-\sigma \alpha^2 J^{cf} \langle S_z \rangle \left\{ Z_n \frac{\partial g_{00}^{cc}(z)}{\partial z} + [g_{00}^{cc}(z)]^2 \right\}}{\{\alpha^2 - g_{00}^{cc}(z) [(\alpha^2 - 1)(z - \varepsilon_h) + V_0^c]\}^2}. \quad (3.23)$$

3.2.3 Regra de soma de Friedel generalizada

A variação total na densidade de estados causada pela introdução da impureza pode ser calculada pela diferença da parte imaginária da função de Green perturbada somente pelo efeitos associados à carga $\tilde{g}_{jj\sigma}^{cc}(z)$ e não perturbada $g_{jj\sigma}^{cc}(z)$, somando

sobre todos os sítios:

$$\begin{aligned} \Delta\rho &= -\frac{1}{\pi} \text{Im} \sum_j (\tilde{g}_{jj\sigma}^{cc}(z) - g_{jj\sigma}^{cc}(z)); \\ &= -\frac{1}{\pi} \text{Im} \left(\frac{-(\alpha^2 - 1) g_{00}^{cc}(z) + [(\alpha^2 - 1)(z - \varepsilon_h) + V_0^c] \sum_j g_{j0}^{cc}(z) g_{0j}^{cc}(z)}{\alpha^2 - g_{00}^{cc}(z) [(\alpha^2 - 1)(z - \varepsilon_h) + V_0^c]} \right), \end{aligned} \quad (3.24)$$

onde para determinarmos a função de Green $\tilde{g}_{jj\sigma}^{cc}(z)$, fizemos “ $i = j = 0$ ” na Eq.(3.8).

Lembrando que podemos escrever a seguinte relação

$$\sum_j g_{j0}^{cc}(z) g_{0j}^{cc}(z) = -\frac{\partial g_{00}^{cc}(z)}{\partial z} \quad (3.25)$$

e substituindo na Eq.(3.24), obtemos que a variação total na densidade de estados para o sistema perturbado pelos efeitos de carga associados à introdução da impureza, como função da energia é

$$\Delta\rho = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \left(\frac{-(\alpha^2 - 1) g_{00}^{cc}(z) - [(\alpha^2 - 1)(z - \varepsilon_h) + V_0^c] \partial g_{00}^{cc}(z) / \partial z}{\alpha^2 - g_{00}^{cc}(z) [(\alpha^2 - 1)(z - \varepsilon_h) + V_0^c]} \right).$$

A variação total na ocupação de elétrons, (ΔZ), é obtida através da integração da variação da densidade de estados, $\Delta\rho(z)$, até o nível de Fermi ε_F , “ $\Delta Z = \int_{-\infty}^{\varepsilon_F} \Delta\rho(\varepsilon) d\varepsilon$ ”. O potencial V_0^c é determinado autoconsistentemente usando a condição de blindagem de Friedel, para a diferença de carga total ΔZ , isto é,

$$\Delta Z = -\frac{1}{\pi} \ln \{ \alpha^2 - g_{00}^{ss}(\varepsilon_F) V_{\text{defet}}^c(\varepsilon_F) \}, \quad (3.26)$$

onde

$$V_{0\text{efet}}^c(\epsilon_F) = [(\alpha^2 - 1)(\epsilon_F - \epsilon_h) + V_0^c]. \quad (3.27)$$

3.2.4 Cálculo do momento magnético e campo hiperfino para impureza s-p

O momento magnético s - p no sítio da impureza é calculado por

$$m_0^c = 4(n_{0\uparrow}^c - n_{0\downarrow}^c) \quad (3.28)$$

onde o fator 4 representa a degenerescência dos estados s - p e

$$n_{0\sigma}^c = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \int_{-\infty}^{\epsilon_F} G_{00\sigma}^{cc}(z) dz. \quad (3.29)$$

Fazendo uso da Eq.(3.20) e da Eq.(3.29), o momento magnético m_0^c , Eq.(3.28), se torna

$$\begin{aligned} m_0^c &= -\frac{4}{\pi} \text{Im} \int_{-\infty}^{\epsilon_F} ((G_{00}^{cc}(z) + \delta G_{00\uparrow}^{cc}(z)) - (G_{00}^{cc}(z) + \delta G_{00\downarrow}^{cc}(z))) dz \\ &= -\frac{4}{\pi} \text{Im} \int_{-\infty}^{\epsilon_F} (\delta G_{00\uparrow}^{cc}(z) - \delta G_{00\downarrow}^{cc}(z)) dz, \end{aligned} \quad (3.30)$$

onde $\delta G_{00\sigma}^{cc}(z)$ está definido na Eq.(3.23), que por spin tem as formas,

$$\delta G_{00\uparrow}^{cc}(z) = \frac{-\alpha^2 J^{cf}(S_z)}{[\alpha^2 - V_{0\text{efet}}^c(z)g_{00}^{cc}(z)]^2} \left[Z_n \frac{\partial g_{00}^{cc}(z)}{\partial z} + (g_{00}^{cc}(z))^2 \right]; \quad (3.31a)$$

$$\delta G_{00\downarrow}^{cc}(z) = \frac{\alpha^2 J^{cf}(S_z)}{[\alpha^2 - V_{0\text{efet}}^c(z)g_{00}^{cc}(z)]^2} \left[Z_n \frac{\partial g_{00}^{cc}(z)}{\partial z} + (g_{00}^{cc}(z))^2 \right], \quad (3.31b)$$

onde $V_{0\text{efet}}^c(z)$ está definido na Eq.(3.27). Assim, a expressão para o momento magnético m_0^c é obtida por

$$m_0^c = -\frac{4}{\pi} \text{Im} \int_{-\infty}^{\text{EF}} \frac{-2\alpha^2 J^{cf} \langle S_z \rangle}{[\alpha^2 - (z)g_{00}^{ss}(z)]^2} \left[Z_n \frac{\partial g_{00}^{cc}(z)}{\partial z} + (g_{00}^{cc}(z))^2 \right]. \quad (3.32)$$

Podemos obter o campo magnético hiperfino devido à polarização dos elétrons de condução (CEP), da seguinte forma,

$$B_{hf}^{\text{CEP}} = A(Z_{\text{imp}})m_0^c, \quad (3.33)$$

onde $A(Z_{\text{imp}})$ é o acoplamento de Fermi-Segrè, estimado por Campbell [13], listado no apêndice B.

3.3 Formulação para impurezas nd e nobres

Reportemos agora o caso das impurezas nd ($n = 3,4,5$), descritas via ressonância Anderson-Moriya [6, 11, 95] nas proximidades do nível de Fermi, com uma energia Hartree-Fock “ $\tilde{\epsilon}_d = \epsilon_d + U_{\text{imp}} \langle n_{0\sigma}^d \rangle$ ”, onde ϵ_d é a energia do nível d , U_{imp} é a correlação coulombiana local e $n_{0\sigma}^d$ é o número de ocupação d na origem: “ $n_{0\sigma}^d = d_{0\sigma}^\dagger d_{0\sigma}$ ” onde $d_{0\sigma}^\dagger$ ($d_{0\sigma}$) é o operador de criação (aniquilação) para os elétrons d no sítio 0 com spin σ na representação de Wannier. Este nível d renormalizado hibridiza com os estados de condução s - p através do termo V_{cd} . Admitimos que a solução Hartree-Fock não magnética é obtida para um problema estendido Anderson-Moriya. A polarização da *corcovada* (“*hump-d*”), isto é, “ $n_{0\uparrow}^d \neq n_{0\downarrow}^d$ ” ocorre devido à presença de spins $4f$ dos vizinhos próximos de Gd. Além disso, é considerada uma interação d do tipo “direta”, isto é,

não mediada pelos elétrons de condução, surgindo entre os momentos locais d no sítio da impureza: “ $\tilde{m}_0(d) = \sum_{\sigma} \sigma n_{0\sigma}^d$ ” e arranjados ferromagneticamente pelos spins $4f$. Isto se deve ao fato de que a *corcova*- d não é inteiramente localizado na origem e então ocorre uma interação efetiva no sítio da origem do tipo:

$$J_{\text{direta}} = J_{df}^{0n} \langle S_Z \rangle \left(d_{0\uparrow}^{\dagger} d_{0\uparrow} - d_{0\downarrow}^{\dagger} d_{0\downarrow} \right) = \sum_{\sigma} \sigma J_{df}^{0n} \langle S_Z \rangle d_{0\sigma}^{\dagger} d_{0\sigma} = J_{df}^{0n} \langle S_Z \rangle \sum_{\sigma} \sigma n_{0\sigma}^d, \quad (3.34)$$

onde J_{df}^{0n} é um termo de troca envolvendo as funções de onda d da *corcova*- d e funções de onda f do sítio de primeiros vizinhos de Gd, e $\langle S_Z \rangle$ é o momento angular de spin.

O hamiltoniano para descrever este sistema pode ser escrito como

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & \sum_{i,j,\sigma} t_{ij}^c c_{i\sigma}^{\dagger} c_{j\sigma} + \sum_{\sigma} V_0^c c_{0\sigma}^{\dagger} c_{0\sigma} + \sum_{n \neq 0, \sigma} V_{n\sigma}^c c_{n\sigma}^{\dagger} c_{n\sigma} + \tau_c \sum_{j \neq 0, \sigma} t_{0j}^c \left(c_{0\sigma}^{\dagger} c_{j\sigma} + c_{j\sigma}^{\dagger} c_{0\sigma} \right) \\ & + \sum_{\sigma} \tilde{\epsilon}_d d_{0\sigma}^{\dagger} d_{0\sigma} + \sum_{\sigma} \left\{ V_{cd} c_{0\sigma}^{\dagger} d_{0\sigma} + V_{dc} d_{0\sigma}^{\dagger} c_{0\sigma} \right\} + \sum_{n \neq 0, \sigma} \sigma J_{df}^{0n} \langle S_Z \rangle d_{0\sigma}^{\dagger} d_{0\sigma}, \end{aligned} \quad (3.35)$$

onde t_{ij}^c é a integral de transferência entre os elétrons s - p , $c_{j\sigma}^{\dagger}$ ($c_{j\sigma}$) é o operador de criação (aniquilação) para os elétrons s - p no sítio j com spin σ na representação de Wannier e τ_c é um parâmetro dependente da impureza que renormaliza as integrais de transferência entre os sítios da impureza e da matriz com respeito à integral de transferência envolvendo somente sítios da matriz e “ $V_{n\sigma}^c = \sigma J_{cf} \langle S_Z \rangle$ ”, onde J_{cf} é um parâmetro de interação de troca, como descrito na seção 3.2.

3.3.1 Cálculo das funções de Green para impurezas nd e nobres

O sistema perturbado é caracterizado pela função de Green $\Gamma_{\sigma}^{\nu\nu}(z)$, onde $\nu = c, d$, descrevendo espalhamentos locais intrabanda s - $p \rightleftharpoons s$ - p e $d \rightleftharpoons d$ e interbanda

$s-p \Rightarrow d$. Os elementos de matriz $G_{\sigma}^{\nu\nu}(z)$ satisfazem à equação matricial de Dyson

$$[\Gamma_{\sigma}^{\nu\nu}(z)]_{i,j} = [G^{\nu\nu}(z)]_{i,j} + \sum_{l,m} [G^{\nu\nu}(z)]_{i,l} [V]_{l,m} [G_{\sigma}^{\nu\nu}(z)]_{m,j}; \quad (3.36)$$

onde $[V]_{lm}$ é a matriz de potenciais dada por

$$[V]_{lm} = \begin{bmatrix} \mathcal{V}_{\sigma}^d & \mathcal{V}^{dc} \\ \mathcal{V}^{cd} & \mathcal{V}_{\sigma}^c \end{bmatrix}_{l,m}. \quad (3.37)$$

Os potenciais \mathcal{V}_{lm}^{dc} e \mathcal{V}_{lm}^{cd} representam os potenciais de hibridização e podem ser escritos como

$$\mathcal{V}_{lm}^{dc} = \mathcal{V}_{lm}^{cd} = V^{dc} \delta_{l,m} \delta_{m,0}. \quad (3.38)$$

Ao colocarmos uma impureza não magnética na origem "0", foi introduzido um potencial $\mathcal{V}_{lm\sigma}^c$ constituído de duas partes, uma parte local independente de spin V_0^c , originado da diferença de carga entre os elétrons de condução da impureza e matriz. Um potencial dependente de spin, introduzido por um spin localizado $4f$ num sítio "n" dado por $V_{n\sigma}^c$:

$$\mathcal{V}_{lm\sigma}^c = V_0^c \delta_{l,m} \delta_{m,0} + V_{n\sigma}^c \delta_{l,m} \delta_{m,n} + \tau_{0p}^c \delta_{l,m} (\delta_{m0} \delta_{mp} + \delta_{mp} \delta_{m0}). \quad (3.39)$$

Outro potencial dependente de spin, representando uma interação de troca entre os spins localizados $4f$ e os elétrons d na origem dado por $\mathcal{V}_{lm\sigma}^d$:

$$\mathcal{V}_{lm\sigma}^d = V_{n\sigma}^d \delta_{l,m} \delta_{m,n}, \quad (3.40)$$

onde " $V_{n\sigma}^d = \sigma J_{df}^{0n} \langle S_Z \rangle$ ". Observe que neste problema existem vários termos perturbativos. Uma maneira interessante para facilitar os cálculos seria introduzir funções de Green intermediárias, que serão descritas nas seções seguintes.

3.3.2 Caracterização do potencial do tipo Koster-Slater generalizado

Vamos inicialmente definir uma função de Green " $\tilde{g}_{ij}^{cc}(z)$ " caracterizando a banda de condução s - p perturbada pelo potencial do tipo Koster-Slater " $V_0^c \delta_{l,m} \delta_{m,0}$ ", levando em conta a diferença entre a integral de transferência entre o sítio ocupado pela impureza e da matriz, em relação a integral de transferência entre os sítios ocupados somente pelos átomos da matriz. Assim temos:

$$\tilde{g}_{ij}^{cc}(z) = g_{ij}^{cc}(z) + \sum_{l,m} g_{il}^{cc}(z) [V_0^c \delta_{l,m} \delta_{m,0} + \tau t_{0p}^c \delta_{l,m} (\delta_{m0} \delta_{mp} + \delta_{mp} \delta_{m0})] \tilde{g}_{mj}^{cc}(z), \quad (3.41)$$

onde

$$g_{ij}^{cc}(z) = \sum_k \frac{e^{ik(r_i - r_j)}}{z - \varepsilon_k} \quad (3.42)$$

é a função de Green para um sistema livre de impurezas e $z = \varepsilon + i\delta$, $\delta \rightarrow 0$. Note que esta função de Green é análoga à descrita na seção 3.2. Assim, seguindo os mesmos passos desta seção teremos

$$\begin{aligned} \tilde{g}_{ij}^{cc}(z) = & g_{ij}^{cc}(z) + g_{i0}^{cc}(z) \frac{(\alpha_c^2 - 1)(z - \varepsilon_h) + V_0^c}{\alpha_c^2 - g_{00}^{cc}(z) [(\alpha_c^2 - 1)(z - \varepsilon_h) + V_0^c]} g_{0j}^{cc}(z) + \\ & + (\alpha_c - 1) \frac{(\alpha_c - 1) g_{00}^{cc}(z) \delta_{i0} \delta_{0j} - \alpha_c (\delta_{i0} g_{0j}^{cc}(z) + g_{i0}^{cc}(z) \delta_{0j})}{\alpha_c^2 - g_{00}^{cc}(z) [(\alpha_c^2 - 1)(z - \varepsilon_h) + V_0^c]}, \end{aligned} \quad (3.43)$$

onde " $\alpha_c = \tau_c + 1$ ".

3.3.3 Efeitos devido à hibridização

Nos deparamos agora com um problema do tipo de Anderson-Moriya, ou seja, um nível d extraído. O nível atômico d é descrito pela função de Green $g_{ij}^{dd}(z)$, cujos elementos de matriz são dados por

$$g_{ij}^{dd}(z) = \frac{\delta_{ij}\delta_{i0}}{z - \tilde{\epsilon}_d} \quad (3.44)$$

onde

$$\tilde{\epsilon}_d = \epsilon_d + U_{\text{imp}}(n_{0\sigma}^d) \quad (3.45)$$

Uma maneira de se resolver este problema é calculando a função de Green $G_{ij}(z)$ a partir de $\tilde{g}_{ij}^{cc}(z)$. Explicitamente temos que

$$G_{ij}^{dd}(z) = g_{ij}^{dd}(z) + g_{i0}^{dd}(z)V^{dc}G_{0i}^{cd}(z); \quad (3.46a)$$

$$G_{ij}^{cd}(z) = \tilde{g}_{i0}^{cc}(z)V^{dc}G_{0j}^{dd}(z); \quad (3.46b)$$

$$G_{ij}^{dc}(z) = g_{i0}^{dd}(z)V^{dc}G_{0j}^{cc}(z); \quad (3.46c)$$

$$G_{ij}^{cc}(z) = \tilde{g}_{ij}^{cc}(z) + \tilde{g}_{i0}^{cc}(z)V^{dc}G_{0j}^{dc}(z). \quad (3.46d)$$

Observe que a solução para as funções de Green $G_{ij}^{\lambda\lambda}(z)$ ($\lambda = c, d$), também levará em conta os efeitos de carga associados à impureza. Por motivo meramente didático será desenvolvido em separado a solução para os elétrons s - p ($G^{cc}(z)$) e em seguida para os elétrons d ($G^{dd}(z)$).

a) Para os elétrons s-p: a função de Green $G^{cc}(z)$

Podemos obter a função de Green $G^{cc}(z)$ a partir das equações (3.46d) e (3.46c). Para isso, faremos “ $i = 0$ ” na Eq.(3.46c), obtendo

$$G_{0j}^{dc}(z) = g_{00}^{dd}(z)V^{dc}G_{0j}^{cc}(z) \quad (3.47)$$

e a substituímos na Eq. (3.46d), que resulta em

$$G_{ij}^{cc}(z) = \tilde{g}_{ij}^{cc}(z) + \tilde{g}_{i0}^{cc}(z) |V^{dc}|^2 g_{00}^{dd}(z) G_{0j}^{cc}(z). \quad (3.48)$$

O próximo passo consiste em eliminarmos a dependência de $G_{0j}^{cc}(z)$ em $G_{ij}^{cc}(z)$. Então faremos “ $i = 0$ ” na Eq.(3.48) e encontraremos, após algumas passagens algébricas

$$G_{0j}^{cc}(z) = \frac{\tilde{g}_{0j}^{cc}(z)}{1 - |V^{dc}|^2 g_{00}^{dd}(z) \tilde{g}_{00}^{cc}(z)}. \quad (3.49)$$

Agora, substituindo a Eq.(3.49) na Eq. (3.48), teremos

$$G_{ij}^{cc}(z) = \tilde{g}_{ij}^{cc}(z) + \tilde{g}_{i0}^{cc}(z) \frac{|V^{dc}|^2}{z - \tilde{\epsilon}_d - |V^{dc}|^2 \tilde{g}_{00}^{cc}(z)} \tilde{g}_{0j}^{cc}(z), \quad (3.50)$$

onde foi substituído “ $g_{00}^{dd}(z) = [z - \tilde{\epsilon}_d]^{-1}$ ”.

b) Para os elétrons d: A função de Green $G^{dd}(z)$

Neste caso, adotaremos o mesmo procedimento para encontrar $G^{cc}(z)$, porém agora utilizaremos as equações (3.46a) e (3.46b). Fazendo “ $i = 0$ ” na Eq. (3.46b),

encontraremos,

$$G_{0j}^{cd}(z) = \tilde{g}_{00}^{cc}(z) V^{cd} G_{0j}^{dd}(z) \quad (3.51)$$

e em seguida, substituindo $G_{0j}^{cd}(z)$ na Eq. (3.46a), teremos

$$G_{ij}^{dd}(z) = g_{ij}^{dd}(z) + g_{i0}^{dd}(z) \tilde{g}_{00}^{cc}(z) |V^{dc}|^2 G_{0j}^{dd}(z). \quad (3.52)$$

Para eliminar a dependência em $G_{0j}^{dd}(z)$, faremos “ $i = 0$ ” na Eq.(3.52), obtendo

$$G_{0j}^{dd}(z) = \frac{g_{0j}^{dd}(z)}{1 - |V^{dc}|^2 g_{00}^{dd}(z) \tilde{g}_{00}^{cc}(z)} \quad (3.53)$$

e substituindo este resultado na Eq. (3.52), assim a função de Green $G_{ij}^{dd}(z)$ pode ser escrita como

$$G_{ij}^{dd}(z) = g_{ij}^{dd}(z) + g_{i0}^{dd}(z) \frac{|V^{dc}|^2 \tilde{g}_{00}^{cc}(z)}{1 - |V^{dc}|^2 g_{00}^{dd}(z) \tilde{g}_{00}^{cc}(z)} g_{0j}^{dd}(z). \quad (3.54)$$

3.3.4 Polarização de spin no sítio da impureza

Uma vez conhecidas as funções de Green envolvendo os efeitos de carga associados à impureza e à hibridização, iremos considerar o efeito do momento $4f$ das n terras raras vizinhas à impureza. A função de Green total $\Gamma_{ij\sigma}^{\lambda\lambda}(z)$ ($\lambda = d$ ou c) para o problema de impurezas nd e nobres pode ser obtida a partir da equação de Dyson

$$\Gamma(z) = G(z) + G(z) V_{ex} \Gamma(z) \approx G(z) + G(z) V_{ex} G(z). \quad (3.55)$$

A última aproximação efetuada nesta equação de Dyson corresponde ao tratamento perturbativo de Born de primeira ordem que se adotou para o potencial de spin. Já que estamos interessados em propriedades locais, o cálculo dos elementos de matriz diagonais da função de Green, $\Gamma_{ii}^{\lambda\lambda}(z)$, na aproximação de Born, tem a forma

$$\Gamma_{ii}^{\lambda\lambda}(z) = G_{ii}^{\lambda\lambda}(z) + \sum_{l,m} G_{il}^{\lambda\lambda}(z) \mathcal{V}_{lm\sigma}^{\lambda} G_{mi}^{\lambda\lambda}(z) + \sum_{l,m} G_{in}^{\lambda\beta}(z) \mathcal{V}_{lm\sigma}^{\beta} G_{ni}^{\beta\lambda}(z) \quad (3.56)$$

onde " $\lambda, \beta = c$ ou d ($\beta \neq \lambda$)"

$$\mathcal{V}_{lm\sigma}^c = \sum_{n \neq 0} V_{n\sigma}^c \delta_{l,m} \delta_{m,n}; \quad (3.57a)$$

$$\mathcal{V}_{lm\sigma}^d = \sum_{n \neq 0} V_{n\sigma}^d \delta_{l,m} \delta_{m,0}. \quad (3.57b)$$

Explicitamente, teremos as funções de Green $\Gamma_{ii}^{dd}(z)$ e $\Gamma_{ii}^{cc}(z)$ as seguintes formas

$$\Gamma_{ii}^{dd}(z) = G_{ii}^{dd}(z) + \sum_{n \neq 0} G_{i0}^{dd}(z) V_{n\sigma}^d G_{0i}^{dd}(z) + \sum_{n \neq 0} G_{in}^{cdc}(z) V_{n\sigma}^c G_{ni}^{cd}(z); \quad (3.58a)$$

$$\Gamma_{ii}^{cc}(z) = G_{ii}^{cc}(z) + \sum_{n \neq 0} G_{in}^{cc}(z) V_{n\sigma}^c G_{ni}^{cc}(z) + \sum_{n \neq 0} G_{i0}^{cd}(z) V_{n\sigma}^d G_{0i}^{dc}(z). \quad (3.58b)$$

Podemos definir a função de Green $\Gamma_{ii}^{\lambda\lambda}(z)$ como sendo uma função de Green independente de spin $G_{ii}^{\lambda\lambda}(z)$ mais uma variação dependente de spin $\delta\Gamma_{ii}^{\lambda\lambda}(z)$:

$$\Gamma_{ii}^{\lambda\lambda}(z) = G_{ii}^{\lambda\lambda}(z) + \delta\Gamma_{ii}^{\lambda\lambda}(z), \quad (3.59)$$

onde $\delta\Gamma_{ii}^{\lambda\lambda}(z)$ é dado por

$$\delta\Gamma_{ii\sigma}^{dd}(z) = \sum_n G_{i0}^{dd}(z) V_{n\sigma}^d G_{0i}^{dd}(z) + \sum_{n \neq 0} G_{in}^{dc}(z) V_{n\sigma}^c G_{ni}^{cd}(z); \quad (3.60a)$$

$$\delta\Gamma_{ii\sigma}^{cc}(z) = \sum_{n \neq 0} G_{in}^{cc}(z) V_{n\sigma}^c G_{ni}^{cc}(z) + \sum_n G_{i0}^{cd}(z) V_{n\sigma}^d G_{0i}^{dc}(z). \quad (3.60b)$$

A partir destas definições, como na seção anterior, por maneira puramente didática resolveremos separadamente para os elétrons s - p e d , nos itens seguintes.

a) Cálculo de $\delta\Gamma_{00}^{cc}(z)$

Para obtermos a função de Green da Eq. (3.60b), no sítio da impureza, basta fazer “ $i = 0$ ” então teremos

$$\delta\Gamma_{00\sigma}^{cc}(z) = \sum_{n \neq 0} G_{0n}^{cc}(z) V_{n\sigma}^c G_{n0}^{cc}(z) + \sum_{n \neq 0} G_{00}^{cd}(z) V_{n\sigma}^d G_{00}^{dc}(z). \quad (3.61)$$

As funções de Green $G_{0n}^{cc}(z)$ e $G_{n0}^{cc}(z)$ podem ser obtidas a partir da Eq. (3.50), fazendo “ $i = 0$ ” e “ $j = n$ ”, para obtermos $G_{0n}^{cc}(z)$ e “ $i = n$ ” e “ $j = 0$ ”, para obtermos $G_{n0}^{cc}(z)$, substituindo em ambas “ $g_{00}^{dd}(z) = (z - \tilde{\epsilon}_d)^{-1}$ ”. Explicitamente teremos:

$$G_{0n}^{cc} = \frac{(z - \tilde{\epsilon}_d) \tilde{g}_{0n}^{cc}(z)}{z - \tilde{\epsilon}_d - |V^{dc}|^2 \tilde{g}_{00}^{cc}(z)}; \quad (3.62a)$$

$$G_{n0}^{cc} = \frac{(z - \tilde{\epsilon}_d) \tilde{g}_{n0}^{cc}(z)}{z - \tilde{\epsilon}_d - |V^{sd}|^2 \tilde{g}_{00}^{cc}(z)}. \quad (3.62b)$$

Para obtermos a função de Green $G_{00}^{cd}(z)$, substituiremos a Eq. (3.53) na Eq. (3.51) e então fazendo “ $j = 0$ ” obteremos

$$G_{00}^{cd}(z) = \frac{\tilde{g}_{00}^{cc}(z) V^{dc}}{z - \tilde{\epsilon}_d - |V^{dc}|^2 \tilde{g}_{00}^{cc}(z)}. \quad (3.63)$$

Para obtermos a função de Green $G_{00}^{dc}(z)$, substituiremos a Eq. (3.49) na Eq. (3.47) e então fazendo “ $j = 0$ ” obteremos

$$G_{00}^{dc}(z) = \frac{V^{dc} \tilde{g}_{00}^{cc}(z)}{z - \tilde{\varepsilon}_d - |V^{dc}|^2 \tilde{g}_{00}^{cc}(z)}. \quad (3.64)$$

Substituindo as equações (3.62b), (3.62b), (3.63), e (3.64) na Eq. (3.61), teremos

$$\delta\Gamma_{00}^{cc}(z) = \frac{(z - \tilde{\varepsilon}_d)^2 \sum_{n \neq 0} \tilde{g}_{0n}^{cc}(z) V_{n\sigma}^c \tilde{g}_{n0}^{cc}(z)}{\left[z - \tilde{\varepsilon}_d - |V^{dc}|^2 \tilde{g}_{00}^{cc}(z) \right]^2} + \frac{|V^{dc}|^2 \sum_{n \neq 0} \tilde{g}_{00}^{cc}(z) V_{n\sigma}^d \tilde{g}_{00}^{cc}(z)}{\left[z - \tilde{\varepsilon}_d - |V^{dc}|^2 \tilde{g}_{00}^{cc}(z) \right]^2}. \quad (3.65)$$

Como feito anteriormente, para o caso de impurezas s - p em nestes compostos, o somatório do primeiro termo da Eq. (3.65) pode ser como

$$\sum_{n \neq 0} \tilde{g}_{0n}^{cc}(z) V_{n\sigma}^c \tilde{g}_{n0}^{cc}(z) = \frac{-\sigma \alpha_c^2 J^{cf} \langle S_z \rangle \left[Z_n \frac{\partial g_{00}^{cc}(z)}{\partial z} + (g_{00}^{cc}(z))^2 \right]}{\{ \alpha_c^2 - g_{00}^{cc}(z) [(\alpha_c^2 - 1)(z - \varepsilon_h) + V_0^c] \}^2} \quad (3.66)$$

e análogamente o somatório do segundo termo da Eq. (3.65) podemos encontrar

$$\sum_{n \neq 0} \tilde{g}_{00}^{cc}(z) V_{n\sigma}^d \tilde{g}_{00}^{cc}(z) = \frac{\sigma \alpha_c^2 Z_n J_{df}^0 \langle S_z \rangle (g_{00}^{cc}(z))^2}{\{ \alpha_c^2 - g_{00}^{cc}(z) [(\alpha_c^2 - 1)(z - \varepsilon_h) + V_0^c] \}^2}, \quad (3.67)$$

onde “ $V_{n\sigma}^d = \sigma J_{df}^{0n} \langle S_z \rangle$ ”, sendo “ $\sum_{n \neq 0} V_{n\sigma}^d = \sigma Z_n J_{df}^0 \langle S_z \rangle$ ” e Z_n representa o número de primeiros vizinhos magnéticos ao sítio da impureza. Podemos reescrever os denominadores de ambos os termos da Eq. (3.65), que são iguais, substituindo a função de Green $\tilde{g}_{00}^{cc}(z)$ em função da função de Green não perturbada $g_{00}^{cc}(z)$. Para isto basta fazermos “ $i = j = 0$ ” na Eq. (3.43) e encontraremos

$$\tilde{g}_{00}^{cc}(z) = \frac{g_{00}^{cc}(z)}{\alpha^2 - g_{00}^{cc}(z) [(\alpha^2 - 1)(z - \varepsilon_h) + V_0^c]} \quad (3.68)$$

e teremos então, para os denominadores da Eq. (3.65):

$$\left[z - \tilde{\varepsilon}_d - |V^{dc}|^2 \tilde{g}_{00}^{cc}(z) \right]^2 = \frac{\left[(z - \tilde{\varepsilon}_d) (\alpha^2 - g_{00}^{cc}(z)) [(\alpha^2 - 1)(z - \varepsilon_h) + V_0^c] - |V^{dc}|^2 g_{00}^{cc} \right]^2}{\{\alpha^2 - g_{00}^{cc}(z) [(\alpha^2 - 1)(z - \varepsilon_h) + V_0^c]\}^2}. \quad (3.69)$$

Substituindo as equações (3.66), (3.67) e (3.69) na Eq. (3.65), $\delta\Gamma_{00}^{cc}(z)$ fica reescrita como

$$\begin{aligned} \delta\Gamma_{00}^{cc}(z) = & \frac{-\sigma\alpha^2 (z - \tilde{\varepsilon}_d)^2 J^{cf} \langle S_z \rangle \left(Z_n \frac{\partial g_{00}^{cc}(z)}{\partial z} + (g_{00}^{cc}(z))^2 \right)}{\left\{ \alpha^2 (z - \tilde{\varepsilon}_d) - \left[(z - \tilde{\varepsilon}_d) ((\alpha^2 - 1)(z - \varepsilon_h) + V_0^c) + |V^{dc}|^2 \right] g_{00}^{cc}(z) \right\}^2} + \\ & + \frac{\sigma\alpha^2 Z_n J_{df}^0 \langle S_z \rangle |V^{dc}|^2 (g_{00}^{cc}(z))^2}{\left\{ \alpha^2 (z - \tilde{\varepsilon}_d) - \left[(z - \tilde{\varepsilon}_d) ((\alpha^2 - 1)(z - \varepsilon_h) + V_0^c) + |V^{dc}|^2 \right] g_{00}^{cc}(z) \right\}^2}. \quad (3.70) \end{aligned}$$

Podemos observar, que para o caso de “ $\alpha = 1$ ”, teríamos

$$\begin{aligned} \delta\Gamma_{00\sigma}^{cc}(z) = & \frac{-\sigma J^{cf} \langle S_z \rangle (z - \tilde{\varepsilon}_d)^2 \left(Z_n \frac{\partial g_{00}^{cc}(z)}{\partial z} + (g_{00}^{cc}(z))^2 \right)}{\left[(z - \tilde{\varepsilon}_d) (1 - V_0^c g_{00}^{cc}(z)) - |V^{cd}|^2 g_{00}^{cc}(z) \right]^2} + \\ & + \frac{\sigma Z_n J_{df}^0 \langle S_z \rangle |V^{cd}|^2 (g_{00}^{cc}(z))^2}{\left[(z - \tilde{\varepsilon}_d) (1 - V_0^c g_{00}^{cc}(z)) - |V^{cd}|^2 g_{00}^{cc}(z) \right]^2}. \quad (3.71) \end{aligned}$$

b) Cálculo de $\delta\Gamma_{00\sigma}^{dd}(z)$

O desenvolvimento desta função de Green é muito semelhante ao caso anterior. Começemos a partir da Eq. (3.60a), fazendo “ $i = 0$ ”, daí teremos

$$\delta\Gamma_{00\sigma}^{dd}(z) = \sum_{n \neq 0} G_{00}^{dd}(z) V_{n\sigma}^d G_{00}^{dd}(z) + \sum_{n \neq 0} G_{0n}^{dc}(z) V_{n\sigma}^c G_{n0}^{cd}(z). \quad (3.72)$$

A função de Green $G_{00}^{dd}(z)$ é obtida via Eq. (3.54), fazendo “ $i = j = 0$ ”, resultando em

$$G_{00}^{dd}(z) = \frac{1}{z - \tilde{\varepsilon}_d - |V^{dc}|^2 \tilde{g}_{00}^{cc}(z)}. \quad (3.73)$$

A função de Green $G_{0n}^{dc}(z)$ pode ser obtida a partir da Eq. (3.46c), fazendo “ $i = 0$ ” e “ $j = n$ ”, obtendo

$$G_{0n}^{dc}(z) = g_{00}^{dd}(z)V^{dc}G_{0n}^{cc}(z), \quad (3.74)$$

onde $G_{0n}^{cc}(z)$ pode ser obtida fazendo “ $i = 0$ ” e “ $j = n$ ” na Eq.(3.46d), isto é,

$$G_{0n}^{cc}(z) = \tilde{g}_{0n}^{cc}(z) + \tilde{g}_{00}^{cc}(z)V^{dc}G_{0n}^{dc}(z)$$

e a função de Green $G_{0n}^{dc}(z)$ toma a seguinte forma

$$G_{0n}^{dc}(z) = \frac{\tilde{g}_{0n}^{cc}(z) V^{dc}}{z - \tilde{\epsilon}_d - |V^{dc}|^2 \tilde{g}_{00}^{cc}(z)}. \quad (3.75)$$

A função de Green $G_{n0}^{cd}(z)$ pode ser obtida a partir da Eq. (3.46b), fazendo “ $i = n$ ” e “ $j = 0$ ”, obtendo

$$G_{n0}^{cd}(z) = \tilde{g}_{n0}^{cc}(z)V^{dc}G_{00}^{dd}(z), \quad (3.76)$$

onde substituindo $G_{00}^{dd}(z)$, Eq. (3.73), encontraremos

$$G_{n0}^{cd}(z) = \frac{V^{dc}\tilde{g}_{n0}^{cc}(z)}{z - \tilde{\epsilon}_d - |V^{sd}|^2 \tilde{g}_{00}^{cc}(z)}. \quad (3.77)$$

Substituindo as equações (3.73), (3.75) e (3.77) na Eq. (3.72), teremos

$$\delta\Gamma_{00\sigma}^{dd}(z) = \frac{\sum_{n \neq 0} V_{n\sigma}^d}{\left[z - \tilde{\epsilon}_d - |V^{cd}|^2 \tilde{g}_{00}^{cc}(z) \right]^2} + \frac{|V^{cd}|^2 \sum_{n \neq 0} \tilde{g}_{0n}^{cc}(z) V_{n\sigma}^c \tilde{g}_{n0}^{cc}(z)}{\left[z - \tilde{\epsilon}_d - |V^{cd}|^2 \tilde{g}_{00}^{cc}(z) \right]^2}. \quad (3.78)$$

Como anteriormente, utilizando que “ $\sum_{n \neq 0} V_{n\sigma}^d = \sigma Z_n J_{df}^0 \langle S_Z \rangle$ ”, a Eq. (3.66), e a Eq. (3.69), $\delta\Gamma_{00\sigma}^{dd}(z)$ pode ser escrito como

$$\begin{aligned} \delta\Gamma_{00\sigma}^{dd}(z) = & - \frac{\sigma \alpha^2 J^{cf} \langle S_Z \rangle |V^{cd}|^2 \left(Z_n \frac{\partial g_{00}^{cc}(z)}{\partial z} + (g_{00}^{cc}(z))^2 \right)}{\left\{ \alpha^2 (z - \tilde{\varepsilon}_d) - \left[(z - \tilde{\varepsilon}_d) ((\alpha^2 - 1) (z - \varepsilon_h) + V_0^c) + |V^{dc}|^2 \right] g_{00}^{cc}(z) \right\}^2} + \\ & + \frac{\sigma Z_n J_{df}^0 \langle S_Z \rangle \{ \alpha_c^2 - g_{00}^{cc}(z) [(\alpha_c^2 - 1) (z - \varepsilon_h) + V_0^c] \}^2}{\left\{ \alpha_c^2 (z - \tilde{\varepsilon}_d) - \left[(z - \tilde{\varepsilon}_d) ((\alpha_c^2 - 1) (z - \varepsilon_h) + V_0^c) + |V^{dc}|^2 \right] g_{00}^{cc}(z) \right\}^2}. \end{aligned} \quad (3.79)$$

Para o caso de “ $\alpha = 1$ ”, podemos reescrever esta equação como

$$\begin{aligned} \delta\Gamma_{00\sigma}^{dd}(z) = & - \frac{\sigma J^{cf} \langle S_Z \rangle |V^{dc}|^2 \left(Z_n \frac{\partial g_{00}^{cc}(z)}{\partial z} + (g_{00}^{cc}(z))^2 \right)}{\left[(z - \tilde{\varepsilon}_d) (1 - V_0^c g_{00}^{cc}(z)) - |V^{dc}|^2 g_{00}^{cc}(z) \right]^2} + \\ & + \frac{\sigma Z_n J^{df} \langle S_Z \rangle (1 - V_0^c g_{00}^{cc}(z))^2}{\left[(z - \tilde{\varepsilon}_d) (1 - V_0^c g_{00}^{cc}(z)) - |V^{dc}|^2 g_{00}^{cc}(z) \right]^2}. \end{aligned} \quad (3.80)$$

3.3.5 Regra de soma para o problema de impurezas nd e nobres

O potencial de carga V_0^c e o nível de energia ε_d podem ser calculados auto-consistentemente via a regra de soma generalizada, que podem ser encontrados em duas etapas.

Para determinarmos o valor do potencial V_0^c , consideraremos a variação na densidade de estados devido à diferença de carga $\Delta\tilde{\rho}^c$, caracterizado por um problema Koster-Slater, que possui a seguinte forma

$$\Delta\tilde{\rho}^c(\varepsilon) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \sum_j (\tilde{g}_{jj}^{cc}(z) - g_{jj}^{cc}(z)), \quad (3.81)$$

onde $\tilde{g}_{jj}^{cc}(z)$ pode ser obtido a partir da Eq.(3.8) fazendo “ $i = j$ ”. Explicitamente, teremos

que

$$\Delta\tilde{\rho}^c(\varepsilon) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \left(\frac{-(\alpha_c^2 - 1) g_{00}^{cc}(z) - [(\alpha_c^2 - 1)(z - \varepsilon_h) + V_0^c] \partial g_{00}^{cc}(z)/\partial z}{\alpha_c^2 - g_{00}^{cc}(z) [(\alpha_c^2 - 1)(z - \varepsilon_h) + V_0^c]} \right), \quad (3.82)$$

onde foi usada a propriedade $\sum_j g_{j0}^{cc}(z) g_{0j}^{cc}(z) = -\partial g_{00}^{cc}(z)/\partial z$. A variação na ocupação δn^c é obtida através da integração da variação da densidade de estados, $\Delta\tilde{\rho}^c(\varepsilon)$, até o nível de Fermi ε_F ,

$$\delta n^c = \int_{-\infty}^{\varepsilon_F} \Delta\tilde{\rho}^c(\varepsilon) d\varepsilon.$$

O potencial V_0^c é determinado autoconsistentemente usando a condição de blindagem de Friedel

$$\delta n^c = -\frac{1}{\pi} \ln \left\{ \alpha^2 - g_{00}^{cc}(\varepsilon_F) [(\alpha^2 - 1)(\varepsilon_F - \varepsilon_h) + V_0^c] \right\}, \quad (3.83)$$

onde devemos satisfazer a relação

$$\Delta Z^c = 4 \delta n^c, \quad (3.84)$$

onde 4 é o fator de degenerescência para os elétrons s-p e ΔZ^c é a diferença de carga entre os elétrons s-p da impureza e da matriz.

Para obtermos o nível de energia ε_d , deduziremos agora uma extensão do teorema clássico de Friedel conectando a variação total na densidade de estados devido à ressonância d tipo Anderson-Moriya com a variação total na densidade de condução introduzidas por esta ressonância. Ressaltamos que a variação total de estados de condução reflete o fato de que, apesar do caráter local da ressonância d , ocorre uma reestruturação

global dos estados de condução da matriz. Além do mais, a regra de soma de Friedel, utilizada para obtermos autoconsistentemente a posição do nível atômico d , ε_d , com respeito à energia de Fermi ϵ_F do metal puro é uma consequência deste teorema, como mostraremos a seguir. A variação total (em toda a matriz) no número de estados de condução s-p até a energia de Fermi, introduzida pela ressonância Anderson-Moriya é:

$$\delta N^c = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \int_{-\infty}^{\epsilon_F} \Delta \bar{\rho}_{jj}^c(z) dz = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \int_{-\infty}^{\epsilon_F} \sum_j [G_{jj}^{cc}(z) - \tilde{g}_{jj}^{cc}(z)] dz, \quad (3.85)$$

onde $G_{jj}^{cc}(z)$ pode ser obtido a partir da Eq. (3.54), fazendo " $i = j$ ". Após algumas passagens algébricas, encontramos

$$\delta N^c = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \int_{-\infty}^{\epsilon_F} \left\{ \frac{1 - |V^{dc}|^2 \partial \tilde{g}_{00}^{cc}(z) / \partial z}{z - \tilde{\varepsilon}_d - |V^{dc}|^2 \tilde{g}_{00}^{cc}(z)} - \frac{1}{z - \tilde{\varepsilon}_d - |V^{dc}|^2 \tilde{g}_{00}^{cc}(z)} \right\} dz, \quad (3.86a)$$

ou ainda

$$\delta N^c = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \ln \left[\epsilon_F - \tilde{\varepsilon}_d - |V^{dc}|^2 \tilde{g}_{00}^{cc}(\epsilon_F) \right] - \delta N^d,$$

onde

$$\delta N^d = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \int_{-\infty}^{\epsilon_F} \frac{1}{z - \tilde{\varepsilon}_d - |V^{dc}|^2 \tilde{g}_{00}^{cc}(z)} dz = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \int_{-\infty}^{\epsilon_F} G_{00}^{dd}(z) dz \quad (3.87)$$

é o número de estados de condução de caráter d até a energia ϵ_F acomodados na ressonância Anderson Moriya. O número total de estados introduzidos pela ressonância Anderson Moriya,

$$\Delta N^d = \delta N^c + \delta N^d \quad (3.88)$$

se conecta com a variação de estados total $\Delta\rho^{\text{total}}(\varepsilon)$ da seguinte maneira,

$$\Delta N^d = -\frac{5}{\pi} \text{Im} \ln \left[z - \tilde{\varepsilon}_d - |V^{dc}|^2 \tilde{g}_{00}^{cc}(\varepsilon_F) \right]$$

O fator 5 representa a degenerescência dos estados d e lembrando que " $\tilde{\varepsilon}_d = \varepsilon_d + U_{\text{imp}} \langle n_{0\sigma}^d \rangle$ ".

3.3.6 Momento magnético e campo hiperfino

Uma vez conhecida a forma das funções de Green locais e obtidos os potenciais de carga e a posição do nível ε_d , vamos agora calcular o momento magnético local e o campo magnético hiperfino. Obteremos em separado a contribuição s - p e d para formação dos momentos magnéticos locais de uma impureza de caráter d .

a) Contribuição s - p para o momento magnético

O momento magnético no sítio da impureza para os elétrons s - p é calculado a partir da função de Green local $\Gamma_{00\sigma}^{cc}(z)$. Porém se observamos a Eq.(3.59), fazendo " $i = 0$ ", isto é,

$$\Gamma_{00\sigma}^{cc}(z) = G_{00}^{cc}(z) + \delta\Gamma_{00\sigma}^{cc}(z), \quad (3.89)$$

veremos que há uma parcela que não depende de spin e outra sim. Como o momento magnético está associado a diferença desta função de Green por spin, concluímos que o momento magnético no sítio da impureza para os elétrons s - p fica calculado apenas pela função de Green local $\delta\Gamma_{00\sigma}^{cc}(z)$, definida pela Eq. (3.70). Então, o momento magnético

m_0^c fica calculado da seguinte forma

$$m_0^c = -\frac{4}{\pi} \text{Im} \int_{-\infty}^{\epsilon_F} \sum_{\sigma} \sigma \delta \Gamma_{00\sigma}^{cc}(z) dz, \quad (3.90)$$

onde o fator 4 representa o fator de degenerescência para os elétrons s - p . Explicitamente,

$$\begin{aligned} \tilde{m}_c(0) = & \\ & -\frac{4}{\pi} \text{Im} \left\{ \int_{-\infty}^{\epsilon_F} \frac{-2\alpha^2 (z - \tilde{\epsilon}_d)^2 J^{cf} \langle S_z \rangle \left(Z_n \frac{\partial g_{00}^{cc}(z)}{\partial z} + (g_{00}^{cc}(z))^2 \right)}{\left\{ \alpha^2 (z - \tilde{\epsilon}_d) - \left[(z - \tilde{\epsilon}_d) ((\alpha^2 - 1) (z - \epsilon_h) + V_0^c) + |V^{dc}|^2 \right] g_{00}^{cc}(z) \right\}^2} dz + \right. \\ & \left. + \int_{-\infty}^{\epsilon_F} \frac{\sigma \alpha^2 Z_n J_{df}^0 \langle S_z \rangle |V^{dc}|^2 (g_{00}^{cc}(z))^2}{\left\{ \alpha^2 (z - \tilde{\epsilon}_d) - \left[(z - \tilde{\epsilon}_d) ((\alpha^2 - 1) (z - \epsilon_h) + V_0^c) + |V^{dc}|^2 \right] g_{00}^{cc}(z) \right\}^2} dz \right\}. \quad (3.91) \end{aligned}$$

b) Contribuição d para o momento magnético

Como no caso anterior, o momento magnético no sítio da impureza para os elétrons d fica calculado a partir da função de Green local $\delta \Gamma_{00\sigma}^{dd}(z)$, Eq. (3.79), da seguinte forma

$$m_0^d = -\frac{5}{\pi} \text{Im} \int_{-\infty}^{\epsilon_F} \sum_{\sigma} \sigma \delta \Gamma_{00\sigma}^{dd}(z) dz. \quad (3.92)$$

Explicitamente teremos

$$\begin{aligned} \tilde{m}_d(0) = & \\ & -\frac{5}{\pi} \text{Im} \left\{ \int_{-\infty}^{\epsilon_F} \frac{-2\alpha^2 J^{cf} \langle S_z \rangle |V^{cd}|^2 \left(Z_n \frac{\partial g_{00}^{cc}(z)}{\partial z} + (g_{00}^{cc}(z))^2 \right)}{\left\{ \alpha^2 (z - \tilde{\epsilon}_d) - \left[(z - \tilde{\epsilon}_d) ((\alpha^2 - 1) (z - \epsilon_h) + V_0^c) + |V^{dc}|^2 \right] g_{00}^{cc}(z) \right\}^2} dz + \right. \\ & \left. + \int_{-\infty}^{\epsilon_F} \frac{2Z_n J_{df}^0 \langle S_z \rangle \{ \alpha_c^2 - g_{00}^{cc}(z) [(\alpha_c^2 - 1) (z - \epsilon_h) + V_0^c] \}^2}{\left\{ \alpha_c^2 (z - \tilde{\epsilon}_d) - \left[(z - \tilde{\epsilon}_d) ((\alpha_c^2 - 1) (z - \epsilon_h) + V_0^c) + |V^{dc}|^2 \right] g_{00}^{cc}(z) \right\}^2} dz \right\}, \quad (3.93) \end{aligned}$$

onde o fator 5 leva em conta a degenerescência do “*corcova*”-d (“*hump*”-d) Anderson-Moriya.

c) Campo hiperfino total

O campo hiperfino magnético B_{hf}^{total} na impureza nd consiste de dois termos: as contribuições de polarização de elétrons de caroço “ $B_{hf}^{\text{CEP}} = A(Z_{\text{imp}})\tilde{m}_c(0)$ ” e a contribuição de polarização de condução “ $B_{hf}^{\text{CP}} = A_{\text{cp}}^d\tilde{m}_d(0)$ ”, então

$$B_{hf}^{\text{total}} = A(Z_{\text{imp}})\tilde{m}_c(0) + A_{\text{cp}}^d\tilde{m}_d(0), \quad (3.94)$$

$A(Z_{\text{imp}})$ é o parâmetro de acoplamento de Fermi-Segrè, conectando a magnetização da matriz s - p com a contribuição da polarização dos elétrons de condução s - p ao campo magnético hiperfino, e onde A_{cp}^d é o parâmetro de acoplamento de polarização de caroço, o qual é negativo e constante para uma dada série nd [13] (ver apêndice B).

3.4 Resultados numéricos

Nos cálculos numéricos autoconsistentes usamos uma densidade de estados semelhante à obtida por Postnikov e colaboradores [96]. Nas Figs. 3.1 e 3.2 se exibem os campos hiperfinos calculados B_{hf}^{CEP} em impurezas $4s$ - p e $5s$ - p diluídas em intermetálicos GdZn e GdCd. Nestes cálculos apresentados, diferentemente dos cálculos realizados na Ref. [97], consideramos autoconsistentemente, o potencial de carga “ $V_{0\text{eff}}^c(z)$ ” ($V_{0\text{eff}}^c(z) = [(\alpha_c^2 - 1)(z - \varepsilon_h) + V_0^c]$). Todos os campos magnéticos hiperfinos B_{hf}^{CEP} são negativos, com momentos locais s - p negativos muito pequenos e mostram um excelente acordo como os resultados experimentais.

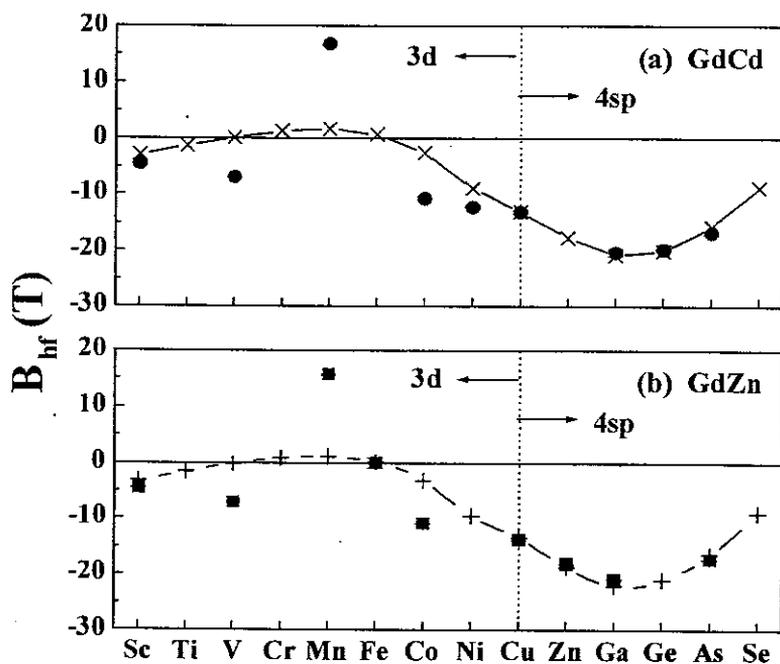


Figura 3.1: Resultados numéricos autoconsistentes para B_{hf} em impurezas 3d e 4s-p em matrizes metálicas: (a) GdCd e (b) GdZn. Os círculos (quadrados) representam os dados experimentais para o GdCd e GdZn respectivamente, coletados da Ref. [87, 88].

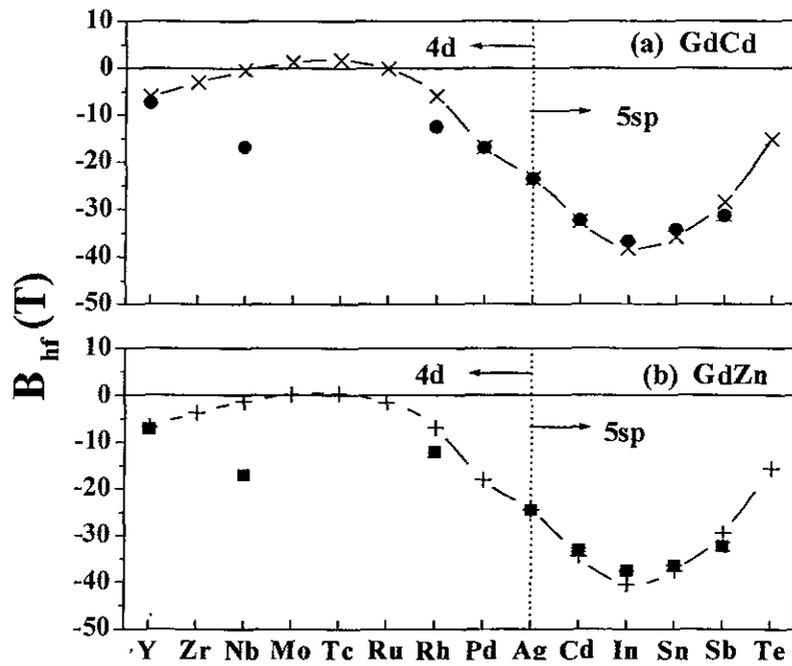


Figura 3.2: Resultados numéricos autoconsistentes para B_{hf} em impurezas 4d e 5s-p em matrizes metálicas: (a) GdCd e (b) GdZn. Os círculos (quadrados) representam os dados experimentais para o GdCd e GdZn respectivamente, coletados da Ref. [87, 88].

Os resultados numéricos autoconsistentes estão mostrados nas Figs. 3.1 e 3.2 para impurezas $3d$ e $4d$ respectivamente. Podemos ver que a mudança de comportamento de sinal dos campos hiperfinos é claramente exibida e um bom acordo qualitativo é obtido com os resultados experimentais [87, 88]. Até agora não há sistemáticas experimentais para os campos magnéticos hiperfinos em impurezas $5d$. Os cálculos numéricos estão de acordo com os dados coletados da Refs. [87, 88] e de nossos modelos esperamos que os campos magnéticos hiperfinos serão sempre negativos ao longo da série $5d$.

Um caso interessante ocorre com as impurezas isoeletrônicas “não magnéticas” Cu, Ag e Au. Se as considerarmos como impurezas $s-p$, como feito previamente na Ref. [97], discrepâncias entre resultados teóricos e experimentais são sistematicamente obtidas. No presente modelo admitimos que as impurezas preenchidas nd^{10} extraem de uma banda d preenchida da matriz uma *corcova*- d Anderson-Moriya. Esta *corcova*- d ressonância próxima ao nível de Fermi e se mistura com uma densidade perturbada de carga Koster-Slater via um parâmetro de hibridização V_{cd} . Então, novamente obtemos um problema similar ao caso das impurezas nd . De fato, uma ressonância Friedel-Anderson-Moriya gera um momento d local e assim origina uma contribuição de polarização de caroço para o campo magnético hiperfino e também modificando a contribuição de condução dos elétrons de condução através do parâmetro de hibridização $|V_{cd}|^2$.

Na Fig. 3.3 estão mostrados os cálculos numéricos autoconsistentes, levando em conta o aparecimento da ressonância Anderson-Moriya e de um potencial não-local efetivo V_{eff} ao invés do potencial local de carga V_0 usado na Ref. [97]. Para se ter uma comparação, foi colocado o resultado prévio obtido na Ref. [97]. Se observa um excelente acordo entre nossos presentes cálculos teóricos e os dados experimentais avaliados [87, 88].

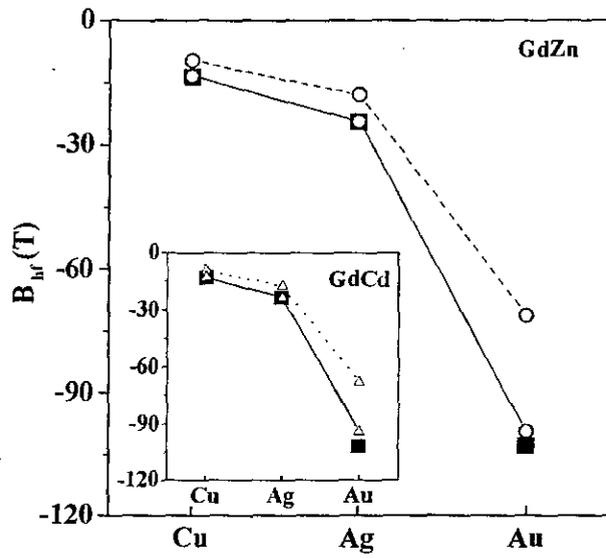


Figura 3.3: Campos hiperfinos calculados para impurezas nobres em GdZn (linha cheia) usando o presente tratamento. Em linhas tracejadas se usou o tratamento desenvolvido anteriormente (Ref. [97]), Os dados experimentais (quadrados) foram coletados das Refs. [87,88]. Na inserção: mesmos cálculos para GdCd.

Capítulo 4

Momentos magnéticos e campos hiperfinos de impurezas 3d no composto intermetálico $ZrFe_2$

4.1 Introdução

Os compostos de fase de Laves de fórmula AB_2 exibem uma variedade interessante de comportamentos relacionados a mudança em suas estruturas magnéticas, eletrônicas e de rede. A maioria destes compostos de duas sub-redes cristalizam-se ou em estrutura C15 cúbica ou C14 hexagonal, onde geralmente na sub-rede A se encontra o elemento de maior raio atômico. Mesmo com um grande número de trabalhos realizados nesta área, a origem dos momentos magnéticos em cada sub-rede e seus acoplamentos, ainda não estão bem compreendidos. Contudo, a investigação do comportamento magnético em intermetálicos de fase de Laves pode prover uma importante ferramenta para discutir a formação de seus momentos magnéticos locais e os campos hiperfinos magnéticos nestes compostos.

Neste capítulo, estudaremos as sistemáticas de momentos magnéticos e campos magnéticos hiperfinos de impurezas $3d$ diluídas em $ZrFe_2$, considerando que as impurezas entram no sítio do Fe, de acordo com as evidências experimentais [98,99]. Incluimos também a banda $s-p$ para descrever as interações hiperfinas, tomando o momento magnético local $s-p$ como proporcional e antiparalelo à magnetização d da matriz. [40, 41] Incluiremos também uma perturbação de primeiros vizinhos na integral de transferência (“*hopping*”), devido à quebra de invariância translacional introduzida pela impureza $3d$ [18–20].

4.2 Formulação teórica

Usaremos para descrever a matriz intermetálica AB_2 , onde A é um metal qualquer e B = Fe, Co ou Ni, o hamiltoniano de Hubbard a duas subredes acopladas, [45, 46], na aproximação de cinco sub-bandas d idênticas. Este hamiltoniano pode ser escrito como

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_h = & \sum_{i,\sigma} \epsilon^A a_{i\sigma}^\dagger a_{i\sigma} + \sum_{i,j,\sigma} T_{ij}^{AA} a_{i\sigma}^\dagger a_{j\sigma} + U^A \sum_i n_{i\uparrow}^A n_{i\downarrow}^A + \sum_{l,\sigma} \epsilon^B b_{l\sigma}^\dagger b_{l\sigma} + \sum_{l,m,\sigma} T_{lm}^{BB} b_{l\sigma}^\dagger b_{m\sigma} + \\ & + U^B \sum_l n_{l\uparrow}^B n_{l\downarrow}^B + \sum_{i,l,\sigma} T_{il}^{AB} \left(a_{i\sigma}^\dagger b_{l\sigma} + b_{l\sigma}^\dagger a_{i\sigma} \right) \quad , \end{aligned} \quad (4.1)$$

onde $a_{i\sigma}^\dagger$ e $a_{i\sigma}$ ($b_{i\sigma}^\dagger$ e $b_{i\sigma}$) são respectivamente operadores de criação e aniquilação de um elétron no sítio i com spin σ na sub-rede A (B), ϵ^A (ϵ^B) é a energia do nível d de um átomo na sub-rede A (B). O termo T_{ij}^{AA} (T_{lm}^{BB}) representa a integral de transferência entre os sítios “ i ” e “ j ” (“ l ” e “ m ”) da mesma sub-rede A (B) e U^A (U^B) é o termo de interação coulombiana associado aos elétrons d na sub-rede A (B) e $n_{i\sigma}^A$ e $n_{i\sigma}^B$ representam

o operador número na sub-rede A e B, respectivamente ($n_{i\sigma}^A = a_{i\sigma}^\dagger a_{i\sigma}$, $n_{l\sigma}^B = b_{l\sigma}^\dagger b_{l\sigma}$ com $\sigma = \uparrow$ ou \downarrow).

4.2.1 Introdução da impureza

A fim de descrever o intermetálico $ZrFe_2$ ($A = Zr$; $B = Fe$), consideraremos que as impurezas $3d$ entram no sítio do Fe (na sub-rede B), de acordo com as evidências experimentais [98, 99]. No presente modelo, também levaremos em conta uma perturbação de primeiros vizinhos na integral de transferência, devido à quebra de invariância translacional introduzida pela impureza $3d$ [18–20]. Então, nosso hamiltoniano para a parte d do problema de impureza seria:

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & \sum_{i,\sigma} \epsilon^{Zr} a_{i\sigma}^\dagger a_{i\sigma} + \sum_{i,j,\sigma} T_{ij}^{ZrZr} a_{i\sigma}^\dagger a_{j\sigma} + U^{Zr} \sum_i n_{i\uparrow}^{Zr} n_{i\downarrow}^{Zr} + \sum_{l \neq 0, \sigma} \epsilon^{Fe} b_{l\sigma}^\dagger b_{l\sigma} + \sum_{lm \neq 0, \sigma} T_{lm}^{FeFe} b_{l\sigma}^\dagger b_{m\sigma} \\ & + U^{Fe} \sum_{l \neq 0} n_{l\uparrow}^{Fe} n_{l\downarrow}^{Fe} + \sum_{il \neq 0, \sigma} T_{il}^{ZrFe} \left(a_{i\sigma}^\dagger b_{l\sigma} + b_{l\sigma}^\dagger a_{i\sigma} \right) + \sum_{l \neq 0, \sigma} T_{0l}^{IFe} \left(b_{0\sigma}^\dagger b_{l\sigma} + b_{l\sigma}^\dagger b_{0\sigma} \right) \\ & + \sum_{i,\sigma} T_{i0}^{ZrI} \left(a_{i\sigma}^\dagger b_{0\sigma} + b_{0\sigma}^\dagger a_{i\sigma} \right) + \sum_{\sigma} \epsilon^I b_{0\sigma}^\dagger b_{0\sigma} + U^I n_{0\uparrow}^I n_{0\downarrow}^I. \end{aligned} \quad (4.2)$$

Neste hamiltoniano, I está relacionado ao átomo da impureza e os demais símbolos têm seu significado usual. Parametrizamos a energia eletrônica das integrais de transferência envolvendo o sítio da impureza como:

$$T^{IFe} = \xi T^{FeFe}, \quad (4.3a)$$

$$T^{ZrI} = \eta T^{ZrFe}, \quad (4.3b)$$

onde ξ é um fator dependente da impureza e $\eta = 1$ significa que admitimos que o termo da integral de transferência inter-sub-rede é afetado fracamente pela impureza, desde que

a impureza entra sempre no sítio do Fe. Desta forma, podemos reescrever o hamiltoniano \mathcal{H} , Eq. (4.2), como

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & \sum_{i,\sigma} \epsilon^{\text{Zr}} a_{i\sigma}^\dagger a_{i\sigma} + \sum_{i,j,\sigma} T_{ij}^{\text{ZrZr}} a_{i\sigma}^\dagger a_{j\sigma} + U^{\text{Zr}} \sum_i n_{i\uparrow}^{\text{Zr}} n_{i\downarrow}^{\text{Zr}} + \sum_{l,\sigma} \epsilon^{\text{Fe}} b_{l\sigma}^\dagger b_{l\sigma} + \sum_{l,m,\sigma} T_{lm}^{\text{FeFe}} b_{l\sigma}^\dagger b_{m\sigma} + \\ & + U^{\text{Fe}} \sum_l n_{l\uparrow}^{\text{Fe}} n_{l\downarrow}^{\text{Fe}} + \sum_{i,l,\sigma} T_{il}^{\text{ZrFe}} \left(a_{i\sigma}^\dagger b_{l\sigma} + b_{l\sigma}^\dagger a_{i\sigma} \right) + \sum_\sigma (\epsilon^I - \epsilon^{\text{Fe}}) b_{0\sigma}^\dagger b_{0\sigma} + \\ & + (U^I - U^{\text{Fe}}) n_{0\uparrow}^I n_{0\downarrow}^I + (\xi - 1) \sum_{l \neq 0,\sigma} T_{0l}^{\text{FeFe}} \left(b_{0\sigma}^\dagger b_{l\sigma} + b_{l\sigma}^\dagger a_{0\sigma} \right) \quad . \end{aligned} \quad (4.4)$$

Adotaremos a aproximação de Hartree-Fock, para descrever os termos de interação coulombiana, ou seja,

$$U^{\text{Zr}} \sum_i n_{i\uparrow}^{\text{Zr}} n_{i\downarrow}^{\text{Zr}} = U^{\text{Zr}} \sum_{i,\sigma} \langle n_{i-\sigma}^{\text{Zr}} \rangle n_{i\sigma}^{\text{Zr}} = U^{\text{Zr}} \sum_{i,\sigma} \langle n_{i-\sigma}^{\text{Zr}} \rangle a_{i\sigma}^\dagger a_{i\sigma}; \quad (4.5a)$$

$$U^{\text{Fe}} \sum_l n_{l\uparrow}^{\text{Fe}} n_{l\downarrow}^{\text{Fe}} = U^{\text{Fe}} \sum_{l,\sigma} \langle n_{l-\sigma}^{\text{Fe}} \rangle n_{l\sigma}^{\text{Fe}} = U^{\text{Fe}} \sum_{l,\sigma} \langle n_{l-\sigma}^{\text{Fe}} \rangle b_{l\sigma}^\dagger b_{l\sigma} \quad \text{e} \quad (4.5b)$$

$$(U^I - U^{\text{Fe}}) n_{0\uparrow}^I n_{0\downarrow}^I = (U^I - U^{\text{Fe}}) \sum_\sigma \langle n_{0-\sigma}^I \rangle b_{0\sigma}^\dagger b_{0\sigma} \quad . \quad (4.5c)$$

Podemos considerar ainda, que a ocupação eletrônica nos átomos na sub-rede do Zr ou do Fe, como independente do sítio, isto é, “ $\langle n_{i-\sigma}^{\text{Zr}} \rangle = \langle n_{-\sigma}^{\text{Zr}} \rangle$ ” e “ $\langle n_{l-\sigma}^{\text{Fe}} \rangle = \langle n_{-\sigma}^{\text{Fe}} \rangle$ ”, e a ocupação eletrônica no sítio da impureza como “ $\langle n_{0-\sigma}^I \rangle = \langle n_{-\sigma}^{\text{Fe}} \rangle + \delta \langle n_{0-\sigma}^{\text{Fe}} \rangle$ ”, onde $\delta \langle n_{0-\sigma}^{\text{Fe}} \rangle$ é uma variação local causada pela presença da impureza. Com estas definições, o hamiltoniano (4.4) pode ser escrito como

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_h + V_\sigma. \quad (4.6)$$

\mathcal{H}_h é dado por

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_h = & \sum_{i,\sigma} \epsilon_{\sigma}^{\text{Zr}} a_{i\sigma}^{\dagger} a_{i\sigma} + \sum_{i,j,\sigma} T_{ij}^{\text{ZrZr}} a_{i\sigma}^{\dagger} a_{j\sigma} + \sum_{l,\sigma} \epsilon_{\sigma}^{\text{Fe}} b_{l\sigma}^{\dagger} b_{l\sigma} + \sum_{l,m,\sigma} T_{lm}^{\text{FeFe}} b_{l\sigma}^{\dagger} b_{m\sigma} \\ & + \sum_{i,l,\sigma} T_{il}^{\text{ZrFe}} \left(a_{i\sigma}^{\dagger} b_{l\sigma} + b_{i\sigma}^{\dagger} a_{l\sigma} \right), \end{aligned} \quad (4.7)$$

que representa o hamiltoniano da matriz intermetálica de ZrFe_2 , observando que é igual à Eq. (4.1) com os rótulos “A” e “B” identificados ($A = \text{Zr}$ e $B = \text{Fe}$). Aqui,

$$\epsilon_{\sigma}^{\text{Zr}} \equiv \epsilon^{\text{Zr}} + U^{\text{Zr}} \langle n_{-\sigma}^{\text{Zr}} \rangle \quad \text{e} \quad (4.8)$$

$$\epsilon_{\sigma}^{\text{Fe}} \equiv \epsilon^{\text{Fe}} + U^{\text{Fe}} \langle n_{-\sigma}^{\text{Fe}} \rangle. \quad (4.9)$$

O termo V_{σ} representa a perturbação de carga e spin da sub-rede do Fe, devido à impureza

$$V_{\sigma} = V_{0\sigma}^I b_{0\sigma}^{\dagger} b_{0\sigma} + (\xi - 1) \sum_{l \neq 0} T_{0l}^{\text{FeFe}} \left(a_{0\sigma}^{\dagger} b_{l\sigma} + b_{l\sigma}^{\dagger} a_{0\sigma} \right), \quad (4.10)$$

onde

$$V_{0\sigma}^I = \Delta\epsilon_0 + \Delta U \langle n_{-\sigma}^{\text{Fe}} \rangle + U^I \delta \langle n_{0-\sigma}^{\text{Fe}} \rangle, \quad (4.11)$$

é um potencial local, “ $\Delta\epsilon_0 \equiv \epsilon^I - \epsilon^{\text{Fe}}$ ” e “ $\Delta U \equiv U^I - U^{\text{Fe}}$ ”. Observe que, usamos a aproximação de Hartree-Fock para tratar a correlação coulombiana, à medida que os compostos de fases de Laves AFe_2 , ($A = \text{Zr}, \text{Hf}$, e assim por diante), os valores típicos de U^{Fe} (U^{Zr}) são tais que $U/W < 1$, W sendo a largura de banda d do Fe (Zr). O limite de acoplamento forte é apropriado para os sistemas onde $U/W > 1$, por exemplo, alguns materiais de férmions pesados, onde um tratamento do tipo de Hubbard é mais

apropriado [100, 101].

4.3 Cálculo das funções de Green

A equação de Dyson para o problema Koster-Slater definido pela Eq.(4.6)

é:

$$G_{\sigma}(z) = g_{\sigma}(z) + g_{\sigma}(z)\mathcal{V}_{\sigma}G_{\sigma}(z), \quad (4.12)$$

com “ $z = \epsilon + i0$ ”, onde a função de Green $g_{\sigma}(z)$, a função de Green perturbada $G_{\sigma}(z)$ e o potencial da impureza na sub-rede do Fe, \mathcal{V}_{σ} , são representados por uma matriz 2×2 reproduzindo a natureza da aproximação de duas sub-redes para o intermetálico. Faremos na subseção seguinte, 4.3.1, a descrição das funções de Green $g_{\sigma}(z)$ para a propagação dos elétrons na matriz intermetálica na ausência de impureza e na subseção 4.3.2 as funções de Green perturbada $G_{\sigma}(z)$, devido a introdução de uma impureza, na sub-rede do Fe.

4.3.1 Funções de Green para a matriz intermetálica

Com o objetivo de estar coerente com este sistema de duas sub-redes acopladas descrevemos as integrais de transferência como

$$T_{ij}^{\text{FeFe}} = \sum_k \epsilon_k^{\text{Fe}} e^{ikR_{ij}} ; \quad (4.13a)$$

$$T_{lm}^{\text{ZrZr}} = \sum_k \epsilon_k^{\text{Zr}} e^{ikR_{lm}} \quad e \quad (4.13b)$$

$$T_{il}^{\text{ZrFe}} = \sum_k \Gamma_k e^{ikR_{il}} , \quad (4.13c)$$

onde ϵ_k^{Fe} (ϵ_k^{Zr}) é a relação de dispersão para a sub-rede do Fe (Zr), Γ_k é o termo de acoplamento entre as duas sub-redes e R_{ij} , R_{lm} e R_{il} são as distâncias entre os sítio correspondentes. Utilizamos ainda, a aproximação de bandas homotéticas, que é uma alternativa à complexa necessidade de somar as três relações de dispersão, ϵ_k^{Fe} , ϵ_k^{Zr} e Γ_k , na zona de Brillouin, ou seja, simplificamos os sistemas à uma única relação de dispersão ϵ_k e relacionando as outras em função desta, através de fatores de proporcionalidade [45, 46]:

$$\epsilon_k^{\text{Fe}} = \epsilon_k, \quad (4.14a)$$

$$\epsilon_k^{\text{Zr}} = \alpha \epsilon_k \quad e \quad (4.14b)$$

$$\Gamma_k = \gamma \epsilon_k, \quad (4.14c)$$

onde o fator de proporcionalidade α é maior que um e a hibridização entre sub-redes, também foi tomada como proporcional à relação de dispersão ϵ_k , com o fator de proporcionalidade γ [45, 46]. Nesta aproximação de bandas homotéticas, a função de Green para o hamiltoniano não perturbado (\mathcal{H}_h da Eq. (4.6)) é dado por $g(z) = (z - \mathcal{H}_h)^{-1}$, que explicitamente no espaço recíproco, pode ser escrita como

$$g(k, z) = \begin{pmatrix} z - \epsilon_\sigma^{\text{Zr}} - \alpha \epsilon_k & -\gamma \epsilon_k \\ -\gamma \epsilon_k & z - \epsilon_\sigma^{\text{Fe}} - \epsilon_k \end{pmatrix}^{-1}. \quad (4.15)$$

Calculando a matriz inversa, teremos,

$$g(k, z) = \frac{\begin{pmatrix} z - \epsilon_{\sigma}^{\text{Fe}} - \epsilon_k & -\gamma\epsilon_k \\ -\gamma\epsilon_k & z - \epsilon_{\sigma}^{\text{Zr}} - \alpha\epsilon_k \end{pmatrix}}{(z - \epsilon_{\sigma}^{\text{Zr}} - \alpha\epsilon_k)(z - \epsilon_{\sigma}^{\text{Fe}} - \epsilon_k) - \gamma^2\epsilon_k^2}. \quad (4.16)$$

Tomando a transformada de Fourier inversa, podemos escrever as funções de Green no espaço real na forma:

$$g_{ij\sigma}^{\text{ZrZr}}(z) = \sum_k \frac{(z - \epsilon_{\sigma}^{\text{Fe}} - \epsilon_k) e^{ikR_{ij}}}{(z - \epsilon_{\sigma}^{\text{Zr}} - \alpha\epsilon_k)(z - \epsilon_{\sigma}^{\text{Fe}} - \epsilon_k) - \gamma^2\epsilon_k^2}; \quad (4.17a)$$

$$g_{lm\sigma}^{\text{FeFe}}(z) = \sum_k \frac{(z - \epsilon_{\sigma}^{\text{Zr}} - \alpha\epsilon_k) e^{ikR_{lm}}}{(z - \epsilon_{\sigma}^{\text{Zr}} - \alpha\epsilon_k)(z - \epsilon_{\sigma}^{\text{Fe}} - \epsilon_k) - \gamma^2\epsilon_k^2}; \quad (4.17b)$$

$$g_{i\ell\sigma}^{\text{ZrFe}}(z) = g_{lm\sigma}^{\text{FeZr}}(z) = \sum_k \frac{\gamma\epsilon_k e^{ikR_{i\ell}}}{(z - \epsilon_{\sigma}^{\text{Zr}} - \alpha\epsilon_k)(z - \epsilon_{\sigma}^{\text{Fe}} - \epsilon_k) - \gamma^2\epsilon_k^2}, \quad (4.17c)$$

onde $g_{ij\sigma}^{\text{ZrZr}}(z)$ ($g_{lm\sigma}^{\text{FeFe}}(z)$) é a função de Green que descreve a propagação dos elétrons entre os sítios dentro da mesma sub-rede do Zr (Fe) e $g_{i\ell\sigma}^{\text{ZrFe}}(z)$ é a função de Green que descreve a propagação entre os sítios de diferentes sub-redes. No caso particular em que “ $i = j$ ” e “ $l = m$ ”, as funções de Green locais nos sítios da sub-rede do Zr e do Fe são escritas como:

$$g_{i\ell\sigma}^{\text{ZrZr}}(z) = \sum_k \frac{(z - \epsilon_{\sigma}^{\text{Fe}} - \epsilon_k)}{(z - \epsilon_{\sigma}^{\text{Zr}} - \alpha\epsilon_k)(z - \epsilon_{\sigma}^{\text{Fe}} - \epsilon_k) - \gamma^2\epsilon_k^2}; \quad (4.18a)$$

$$g_{i\ell\sigma}^{\text{FeFe}}(z) = \sum_k \frac{(z - \epsilon_{\sigma}^{\text{Zr}} - \alpha\epsilon_k)}{(z - \epsilon_{\sigma}^{\text{Zr}} - \alpha\epsilon_k)(z - \epsilon_{\sigma}^{\text{Fe}} - \epsilon_k) - \gamma^2\epsilon_k^2}. \quad (4.18b)$$

O cálculo das funções de Green $g_{ii\sigma}^{ZrZr}(z)$ e $g_{ll\sigma}^{FeFe}(z)$, em geral necessita de uma soma na zona de Brillouin. De uma maneira simples podemos escrever

$$g_{ii\sigma}^{ZrZr}(z) = \int d\epsilon \sum_k \frac{(z - \epsilon_{\sigma}^{Fe} - \epsilon_k)}{(z - \epsilon_{\sigma}^{Zr} - \alpha\epsilon_k)(z - \epsilon_{\sigma}^{Fe} - \epsilon_k) - \gamma^2\epsilon_k^2} \delta(\epsilon - \epsilon_k); \quad (4.19a)$$

$$g_{ll\sigma}^{FeFe}(z) = \int d\epsilon \sum_k \frac{(z - \epsilon_{\sigma}^{Zr} - \alpha\epsilon_k)}{(z - \epsilon_{\sigma}^{Zr} - \alpha\epsilon_k)(z - \epsilon_{\sigma}^{Fe} - \epsilon_k) - \gamma^2\epsilon_k^2} \delta(\epsilon - \epsilon_k) \quad (4.19b)$$

e visto que a densidade de estados d , $\rho_0(\epsilon)$, pode ser escrita como " $\rho_0(\epsilon) = \sum_k \delta(\epsilon - \epsilon_k)$," podemos eliminar a soma em " k " e escrever as funções de Green $g_{ii\sigma}^{ZrZr}(z)$ e $g_{ll\sigma}^{FeFe}(z)$ em uma forma integral envolvendo a densidade de estados, ou seja,

$$g_{ii\sigma}^{ZrZr}(z) = \int d\epsilon \rho_0(\epsilon) \frac{(z - \epsilon_{\sigma}^{Fe} - \epsilon)}{(z - \epsilon_{\sigma}^{Zr} - \alpha\epsilon)(z - \epsilon_{\sigma}^{Fe} - \epsilon) - \gamma^2\epsilon^2}; \quad (4.20a)$$

$$g_{ll\sigma}^{FeFe}(z) = \int d\epsilon \rho_0(\epsilon) \frac{(z - \epsilon_{\sigma}^{Zr} - \alpha\epsilon)}{(z - \epsilon_{\sigma}^{Zr} - \alpha\epsilon)(z - \epsilon_{\sigma}^{Fe} - \epsilon) - \gamma^2\epsilon^2}. \quad (4.20b)$$

Efetuando o produto no denominador e agrupando em potências de " ϵ " teremos

$$\begin{aligned} (z - \epsilon_{\sigma}^{Zr} - \alpha\epsilon)(z - \epsilon_{\sigma}^{Fe} - \epsilon) - \gamma^2\epsilon^2 &= \\ &= (\alpha - \gamma^2)\epsilon^2 - [z - \epsilon_{\sigma}^{Zr} + \alpha(z - \epsilon_{\sigma}^{Fe})]\epsilon + (z - \epsilon_{\sigma}^{Zr})(z - \epsilon_{\sigma}^{Fe}). \end{aligned} \quad (4.21)$$

Definindo $E_{\pm\sigma}$, de tal forma que $E_{+\sigma}$ e $E_{-\sigma}$ sejam raízes deste polinômio, Eq. (4.21), onde

$$E_{\pm\sigma} = \frac{[z - \epsilon_{\sigma}^{Zr} + \alpha(z - \epsilon_{\sigma}^{Fe})] \pm \sqrt{[z - \epsilon_{\sigma}^{Zr} - \alpha(z - \epsilon_{\sigma}^{Fe})]^2 - 4(\alpha - \gamma^2)(z - \epsilon_{\sigma}^{Zr})(z - \epsilon_{\sigma}^{Fe})}}{2(\alpha - \gamma^2)} \quad (4.22)$$

e fazendo uso da simples propriedade algébrica

$$\frac{1}{a\epsilon^2 - b\epsilon + c} = \frac{1}{a(E_{+\sigma} - E_{-\sigma})} \left\{ \frac{1}{(E_{-\sigma} - \epsilon)} - \frac{1}{(E_{+\sigma} - \epsilon)} \right\}, \quad (4.23)$$

de forma a identificar na Eq. (4.21) os coeficientes

$$"a = (\alpha - \gamma^2)", "b = [z - \epsilon_{\sigma}^{\text{ZrA}} + \alpha(z - \epsilon_{\sigma}^{\text{Fe}})]" \text{ e } "c = (z - \epsilon_{\sigma}^{\text{Zr}})(z - \epsilon_{\sigma}^{\text{Fe}})",$$

podemos reescrever os funções de Green locais $g_{ii\sigma}^{\text{ZrZr}}(z)$ e $g_{ll\sigma}^{\text{FeFe}}(z)$, definidos pelas Eqs.

(4.20a) e (4.20b), sob a forma

$$g_{ii\sigma}^{\text{ZrZr}}(z) = \frac{1}{(\alpha - \gamma^2)(E_{+\sigma} - E_{-\sigma})} \left\{ \int d\epsilon \rho_0(\epsilon) \frac{(z - \epsilon_{\sigma}^{\text{Fe}} - \epsilon)}{(E_{-\sigma} - \epsilon)} - \int d\epsilon \rho(\epsilon) \frac{(z - \epsilon_{\sigma}^{\text{Fe}} - \alpha\epsilon)}{(E_{+\sigma} - \epsilon)} \right\}; \quad (4.24a)$$

$$g_{ll\sigma}^{\text{FeFe}}(z) = \frac{1}{(\alpha - \gamma^2)(E_{+\sigma} - E_{-\sigma})} \left\{ \int d\epsilon \rho_0(\epsilon) \frac{(z - \epsilon_{\sigma}^{\text{Zr}} - \alpha\epsilon)}{(E_{-\sigma} - \epsilon)} - \int d\epsilon \rho(\epsilon) \frac{(z - \epsilon_{\sigma}^{\text{Zr}} - \alpha\epsilon)}{(E_{+\sigma} - \epsilon)} \right\}. \quad (4.24b)$$

Então, integrando estas expressões, obtemos finalmente as funções de Green locais como

$$g_{ii\sigma}^{\text{FeFe}}(z) = \frac{(z - \epsilon_{\sigma}^{\text{Zr}} - \alpha E_{-\sigma}) F(E_{-\sigma}) - (z - \epsilon_{\sigma}^{\text{Zr}} - \alpha E_{+\sigma}) F(E_{+\sigma})}{(\alpha - \gamma^2)(E_{+\sigma} - E_{-\sigma})} \quad (4.25)$$

e

$$g_{ll\sigma}^{\text{ZrZr}}(z) = \frac{(z - \epsilon_{\sigma}^{\text{Fe}} - E_{-\sigma}) F(E_{-\sigma}) - (z - \epsilon_{\sigma}^{\text{Fe}} - E_{+\sigma}) F(E_{+\sigma})}{(\alpha - \gamma^2)(E_{+\sigma} - E_{-\sigma})} \quad (4.26)$$

onde $F(E_{\pm\sigma})$ é a transformada de Hilbert da densidade de estados $\rho_0(\epsilon)$ dada por

$$F(E_{\pm\sigma}) = \int \frac{\rho_0}{(z - E_{\pm\sigma})} dz. \quad (4.27)$$

O cálculo da função de Green inter-sub-redes $g_{\sigma}^{\text{ZrFe}}(z)$ é mais complicado do que o cálculo das funções de Green intra-sub-redes $g_{\sigma}^{\text{ZrZr}}(z)$ e $g_{\sigma}^{\text{FeFe}}(z)$. Seguindo os mesmo procedimento adotado, podemos reescrever a função de Green $g_{i\ell\sigma}^{\text{ZrFe}}(z)$, Eq. (4.17c), como

$$g_{i\ell\sigma}^{\text{ZrFe}}(z) = \frac{\gamma}{(\alpha - \gamma^2)(E_{+\sigma} - E_{-\sigma})} \left(\sum_k \frac{\epsilon_k e^{ikR_{i\ell}}}{(E_{-\sigma} - \epsilon_k)} - \sum_k \frac{\gamma \epsilon_k e^{ikR_{i\ell}}}{(E_{+\sigma} - \epsilon_k)} \right). \quad (4.28)$$

Adotando a aproximação em que as integrais de transferência existem somente entre primeiros vizinhos, utilizando a simetria do problema e somando sobre todos os sítios, os somatórios da Eq. (4.28) podem ser escritos como

$$\sum_k \frac{\epsilon_k e^{ikR_{i\ell}}}{(E_{\pm\sigma} - \epsilon_k)} = \frac{1}{N} \sum_l \sum_k \frac{\epsilon_k e^{ikR_l}}{(E_{\pm\sigma} - \epsilon_k)}, \quad (4.29)$$

onde “ N ” é o número de primeiros vizinhos e “ R_l ” é a distância entre sítios vizinhos. A relação de dispersão ϵ_k tem a forma

$$\epsilon_k = W \sum_l e^{ikR_l}, \quad (4.30)$$

onde “ W ” é a largura de banda e o somatório, Eq. (4.29), pode ser escrito na forma

$$\sum_k \frac{\epsilon_k e^{ikR_{i\ell}}}{(E_{\pm\sigma} - \epsilon_k)} = \frac{1}{NW} \sum_k \frac{\epsilon_k^2}{(E_{\pm\sigma} - \epsilon_k)}. \quad (4.31)$$

Para calcularmos este somatório, basta completar o quadrado no numerador pela adição e subtração do termo “ $E_{\pm\sigma}^2$ ”, obtendo assim,

$$\sum_k \frac{\epsilon_k e^{ikR_{ii}}}{(E_{\pm\sigma} - \epsilon_k)} = \frac{E_{\pm\sigma}}{NW} (-1 + E_{\pm\sigma} F(E_{\pm\sigma})) \quad (4.32)$$

que substituindo na Eq. (4.28), obtemos para a função de Green

$$g_{il\sigma}^{\text{ZrFe}}(z) = \frac{\gamma}{NW(\alpha - \gamma^2)(E_{+\sigma} - E_{-\sigma})} [E_{-\sigma}(E_{-\sigma} F(E_{-\sigma}) - 1) - E_{+\sigma}(E_{+\sigma} F(E_{+\sigma}) - 1)]. \quad (4.33)$$

4.3.2 Funções de Green para impureza no sítio do Fe

Uma vez conhecidas as funções de Green para a matriz intermetálica, vamos agora encontrar a função de Green $G_{ij\sigma}(z)$, para o problema completo definido pelo hamiltoniano \mathcal{H} , Eq. (4.6), que é definida por uma matriz (2×2) refletindo o caráter de duas sub-redes do material:

$$G_{ij\sigma}(z) = \begin{bmatrix} G_{\sigma}^{\text{ZrZr}}(z) & G_{\sigma}^{\text{ZrFe}}(z) \\ G_{\sigma}^{\text{FeZr}}(z) & G_{\sigma}^{\text{FeFe}}(z) \end{bmatrix}_{ij}. \quad (4.34)$$

A equação matricial de Dyson, Eq. (4.12), para um problema Koster-Slater na sub-rede B, do Fe, onde o potencial “ \mathcal{V}_{σ} ” é dado pela matriz

$$\mathcal{V}_{lm\sigma} = \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & V_{\sigma} \end{bmatrix}_{lm}. \quad (4.35)$$

A equação de Dyson na forma matricial pode ser escrita como

$$\begin{aligned} \begin{bmatrix} G_{\sigma}^{\text{ZrZr}}(z) & G_{\sigma}^{\text{ZrFe}}(z) \\ G_{\sigma}^{\text{FeZr}}(z) & G_{\sigma}^{\text{FeFe}}(z) \end{bmatrix}_{i,j} &= \begin{bmatrix} g_{\sigma}^{\text{ZrZr}}(z) & g_{\sigma}^{\text{ZrFe}}(z) \\ g_{\sigma}^{\text{FeZr}}(z) & g_{\sigma}^{\text{FeFe}}(z) \end{bmatrix}_{i,j} + \\ + \sum_{l,m} \begin{bmatrix} g_{\sigma}^{\text{ZrZr}}(z) & g_{\sigma}^{\text{ZrFe}}(z) \\ g_{\sigma}^{\text{FeZr}}(z) & g_{\sigma}^{\text{FeFe}}(z) \end{bmatrix}_{i,l} \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & V_{\sigma} \delta_{l,m} \delta_{m,0} \end{bmatrix}_{l,m} \begin{bmatrix} G_{\sigma}^{\text{ZrZr}}(z) & G_{\sigma}^{\text{ZrFe}}(z) \\ G_{\sigma}^{\text{FeZr}}(z) & G_{\sigma}^{\text{FeFe}}(z) \end{bmatrix}_{m,j} \end{aligned} \quad (4.36)$$

Fazendo o produto de matrizes, encontraremos

$$G_{ij\sigma}^{\text{FeFe}}(z) = g_{ij\sigma}^{\text{FeFe}}(z) + \sum_{l,m} g_{il\sigma}^{\text{FeFe}}(z) V_{\sigma} \delta_{l,m} \delta_{m,0} G_{mj\sigma}^{\text{FeFe}}(z); \quad (4.37a)$$

$$G_{ij\sigma}^{\text{FeZr}}(z) = g_{ij\sigma}^{\text{FeZr}}(z) + \sum_{l,m} g_{il\sigma}^{\text{FeFe}}(z) V_{\sigma} \delta_{l,m} \delta_{m,0} G_{mj\sigma}^{\text{FeZr}}(z); \quad (4.37b)$$

$$G_{ij\sigma}^{\text{ZrFe}}(z) = g_{ij\sigma}^{\text{ZrFe}}(z) + \sum_{l,m} g_{il\sigma}^{\text{ZrFe}}(z) V_{\sigma} \delta_{l,m} \delta_{m,0} G_{mj\sigma}^{\text{FeFe}}(z); \quad (4.37c)$$

$$G_{ij\sigma}^{\text{ZrZr}}(z) = g_{ij\sigma}^{\text{ZrZr}}(z) + \sum_{l,m} g_{il\sigma}^{\text{ZrFe}}(z) V_{\sigma} \delta_{l,m} \delta_{m,0} G_{mj\sigma}^{\text{FeZr}}(z). \quad (4.37d)$$

Estamos interessados em descrever o comportamento local, isto é, no sítio da impureza.

Como a impureza se encontra no sítio do Fe, encontraremos a forma local da função de

Green (4.37a). Substituindo o potencial V_{σ} , Eq. (4.10) na Eq. ((4.37a)), encontraremos

Assim teremos

$$\begin{aligned} G_{ij\sigma}^{\text{FeFe}}(z) &= g_{ij\sigma}^{\text{FeFe}}(z) + g_{i0\sigma}^{\text{FeFe}}(z) V_{0\sigma}^I G_{0j\sigma}^{\text{FeFe}}(z) + \\ &+ (\xi - 1) \left[\sum_{p \neq 0} g_{ip\sigma}^{\text{FeFe}}(z) T_{p0}^{\text{FeFe}} \right] G_{0j\sigma}^{\text{FeFe}}(z) + (\xi - 1) g_{i0\sigma}^{\text{FeFe}}(z) \left[\sum_{p \neq 0} T_{0p}^{\text{FeFe}} G_{pj\sigma}^{\text{FeFe}}(z) \right]. \end{aligned} \quad (4.38)$$

Vamos calcular os termos entre colchetes em separado.

a) Cálculo de $\sum_{p \neq 0} g_{ip\sigma}^{\text{FeFe}}(z) T_{p0}^{\text{FeFe}}$

Na intenção de escrever em termos da função de Green não perturbada e das energias, podemos incluir o sítio para “ $p = 0$ ”, com isso:

$$\sum_{p \neq 0} g_{ip\sigma}^{\text{FeFe}}(z) T_{p0}^{\text{FeFe}} = \sum_p g_{ip\sigma}^{\text{FeFe}}(z) T_{p0}^{\text{FeFe}} - g_{i0\sigma}^{\text{FeFe}}(z) T_{00}^{\text{FeFe}}. \quad (4.39)$$

Lembrando que a função de Green $g_{ip\sigma}^{\text{FeFe}}(z)$ e a integral de transferência T_{ip}^{FeFe} são definidas por:

$$g_{ip\sigma}^{\text{FeFe}}(z) = \sum_k \frac{(z - \epsilon_{\sigma}^{\text{Zr}} - \alpha\epsilon_k) e^{ik(R_i - R_p)}}{(z - \epsilon_{\sigma}^{\text{Zr}} - \alpha\epsilon_k)(z - \epsilon_{\sigma}^{\text{Fe}} - \epsilon_k) - \gamma^2}, \quad (4.40)$$

onde “ $\epsilon_{\sigma}^{\text{Zr}} \equiv \epsilon^{\text{Zr}} + U^{\text{Zr}} \langle n_{-\sigma}^{\text{Zr}} \rangle$ ” e “ $\epsilon_{\sigma}^{\text{Fe}} \equiv \epsilon^{\text{Fe}} + U^{\text{Fe}} \langle n_{-\sigma}^{\text{Fe}} \rangle$ ” e para o caso de uma única relação de dispersão (Relembrando: $\epsilon_k^{\text{Fe}} = \epsilon_k$; $\epsilon_k^{\text{Zr}} = \alpha\epsilon_k$; $\Gamma_k = \gamma\epsilon_k$):

$$T_{ip}^{\text{FeFe}} = \sum_k \epsilon_{k\sigma}^{\text{Fe}} e^{ik(R_i - R_p)}, \quad (4.41)$$

onde

$$\epsilon_{k\sigma}^{\text{Fe}} = \epsilon_k + \epsilon_{\sigma}^{\text{Fe}} = \epsilon_k + \epsilon^{\text{Fe}} + U^{\text{Fe}} \langle n_{\sigma}^{\text{Fe}} \rangle, \quad (4.42)$$

assim

$$T_{ip}^{\text{FeFe}} = \sum_k (\epsilon_k + \epsilon_{\sigma}^{\text{Fe}}) e^{ik(R_i - R_p)}. \quad (4.43)$$

Substituindo as Eqs. (4.40) e (4.43) na Eq. (4.39), teremos

$$\begin{aligned} \sum_{p \neq 0} g_{ip\sigma}^{\text{FeFe}}(z) T_{p0}^{\text{FeFe}} &= \sum_p \sum_k \frac{(z - \epsilon_\sigma^{\text{Zr}} - \alpha\epsilon_k) e^{ik(R_i - R_0)}}{(z - \epsilon_\sigma^{\text{Zr}} - \alpha\epsilon_k)(z - \epsilon_\sigma^{\text{Fe}} - \epsilon_k) - \gamma^2} (\epsilon_k + \epsilon_\sigma^{\text{Fe}}) + \\ &- \sum_k \frac{(z - \epsilon_\sigma^{\text{Zr}} - \alpha\epsilon_k) e^{ik(R_i - R_0)} \epsilon_\sigma^{\text{Fe}}}{(z - \epsilon_\sigma^{\text{Zr}} - \alpha\epsilon_k)(z - \epsilon_\sigma^{\text{Fe}} - \epsilon_k) - \gamma^2}, \end{aligned} \quad (4.44)$$

lembrando que " $T_{00}^{\text{FeFe}} = \epsilon_\sigma^{\text{Fe}}$ ". Agrupando os termos e somando e subtraindo "z" no numerador

$$\sum_{p \neq 0} g_{ip\sigma}^{\text{FeFe}}(z) T_{p0}^{\text{FeFe}} = \sum_k \frac{(z - \epsilon_\sigma^{\text{Zr}} - \alpha\epsilon_k) e^{ik(R_i - R_0)}}{(z - \epsilon_\sigma^{\text{Zr}} - \alpha\epsilon_k)(z - \epsilon_\sigma^{\text{Fe}} - \epsilon_k) - \gamma^2} [(z - \epsilon_\sigma^{\text{Fe}}) - (z - \epsilon_\sigma^{\text{Fe}} - \epsilon_k)], \quad (4.45)$$

que podemos reescrever como

$$\sum_{p \neq 0} g_{ip\sigma}^{\text{FeFe}}(z) T_{p0}^{\text{FeFe}} = (z - \epsilon_\sigma^{\text{Fe}}) g_{i0\sigma}^{\text{FeFe}}(z) - \sum_k \frac{(z - \epsilon_\sigma^{\text{Fe}} - \epsilon_k)(z - \epsilon_\sigma^{\text{Zr}} - \alpha\epsilon_k) e^{ik(R_i - R_0)}}{(z - \epsilon_\sigma^{\text{Zr}} - \alpha\epsilon_k)(z - \epsilon_\sigma^{\text{Fe}} - \epsilon_k) - \gamma^2}. \quad (4.46)$$

Agora, somando e subtraindo " γ^2 " no numerador do segundo termo da equação anterior e a simplificando, encontraremos

$$\sum_{p \neq 0} g_{ip\sigma}^{\text{FeFe}}(z) T_{p0}^{\text{FeFe}} = (z - \epsilon_\sigma^{\text{Fe}}) g_{i0\sigma}^{\text{FeFe}}(z) - \delta_{0i} - \sum_k \frac{\gamma^2 e^{ik(R_i - R_0)}}{(z - \epsilon_\sigma^{\text{Zr}} - \alpha\epsilon_k)(z - \epsilon_\sigma^{\text{Fe}} - \epsilon_k) - \gamma^2}. \quad (4.47)$$

Podemos observar que no limite para “ γ ” pequeno, como de fato acontece no presente caso, o terceiro termo desta equação se torna desprezível o que significa

$$\sum_{p \neq 0} g_{ip\sigma}^{\text{FeFe}}(z) T_{p0}^{\text{FeFe}} \approx (z - \epsilon_{\sigma}^{\text{Fe}}) g_{i0\sigma}^{\text{FeFe}}(z) - \delta_{0i}. \quad (4.48)$$

Note que este termo se assemelha ao do problema de uma impureza em matriz metálica envolvendo diferenças nas integrais de transferência entre sítios da impureza-matriz e somente envolvendo sítios da matriz, como descrito no capítulo 1.

b) Cálculo de $\sum_{p \neq 0} T_{0p}^{\text{FeFe}} G_{pj\sigma}^{\text{FeFe}}(z)$

Observe que assim como o termo anterior, este termo também se assemelha ao problema de uma impureza em matriz metálica envolvendo diferenças nas integrais de transferência entre sítios da impureza-matriz e somente envolvendo sítios da matriz, descrito no capítulo 1, no limite para “ γ ” pequeno. Assim, por analogia podemos considerar para o caso:

$$\sum_{p \neq 0} T_{0p}^{\text{FeFe}} G_{pj\sigma}^{\text{FeFe}}(z) = \frac{1}{(\xi - 1) + 1} [(z - \epsilon_{\sigma}^{\text{Fe}} - V_{0\sigma}) G_{0j\sigma}^{\text{FeFe}}(z) - \delta_{0j}]. \quad (4.49)$$

c) Retornando ao cálculo da função de Green perturbada

Substituindo as relações encontradas, Eq. (4.48) e Eq. (4.49), na função de Green $G_{ij\sigma}^{\text{FeFe}}(z)$, Eq. (4.38), tomando o procedimento algébrico análogo ao do capítulo 1,

encontraremos

$$G_{ij\sigma}^{\text{FeFe}}(z) = g_{ij\sigma}^{\text{FeFe}}(z) + g_{i0\sigma}^{\text{FeFe}} \frac{(\xi^2 - 1)(z - \epsilon_\sigma^{\text{Fe}}) + V_{0\sigma}^I}{\xi^2 - g_{00\sigma}^{\text{FeFe}}(z) [(\xi^2 - 1)(z - \epsilon_\sigma^{\text{Fe}}) + V_{0\sigma}^I]} g_{0j\sigma}^{\text{FeFe}}(z) +$$

$$- (\xi - 1) \frac{(\xi - 1) g_{00\sigma}^{\text{FeFe}}(z) \delta_{i0} \delta_{0j} - \xi (\delta_{i0} g_{0j\sigma}^{\text{FeFe}}(z) + g_{j0\sigma}^{\text{FeFe}}(z) \delta_{0j})}{\xi^2 - g_{00\sigma}^{\text{FeFe}}(z) [(\xi^2 - 1)(z - \epsilon_\sigma^{\text{Fe}}) + V_{0\sigma}^I]}. \quad (4.50)$$

Esta função de Green descreve a propagação dos elétrons do sítio i para o sítio j sendo espalhado, no sítio da impureza, na sub-rede do Fe.

4.4 Regra de soma de Friedel generalizada com a impureza entrando na sub-rede do Fe

A variação total na densidade de estados, causada pela introdução da impureza pode ser calculada pela diferença da parte imaginária da função de Green $G_{ij\sigma}(z)$ e não perturbada $g_{ij\sigma}(z)$, somando sobre todos os sítios, ou seja,

$$\Delta\rho_\sigma = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \sum_j (G_{jj\sigma}^{\text{FeFe}}(z) - g_{jj\sigma}^{\text{FeFe}}(z)). \quad (4.51)$$

Fazendo " $i = j$ " na Eq. (4.50), obtemos

$$\Delta\rho_\sigma = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \left\{ \frac{- (\xi^2 - 1) g_{00\sigma}^{\text{FeFe}}(z) + [(\xi^2 - 1)(z - \epsilon_\sigma^{\text{Fe}}) + V_{0\sigma}^I] \sum_j g_{j0\sigma}^{\text{FeFe}}(z) g_{0j\sigma}^{\text{FeFe}}(z)}{\xi^2 - g_{00\sigma}^{\text{FeFe}}(z) [(\xi^2 - 1)(z - \epsilon_\sigma^{\text{Fe}}) + V_{0\sigma}^I]} \right\}, \quad (4.52)$$

onde o termo " $\sum_j g_{j0\sigma}^{\text{FeFe}}(z) g_{0j\sigma}^{\text{FeFe}}(z)$ " pode ser obtido sob a forma

$$\sum_j g_{j0\sigma}^{\text{FeFe}}(z) g_{0j\sigma}^{\text{FeFe}}(z) = -\frac{\partial g_{00\sigma}^{\text{FeFe}}(z)}{\partial z} - \sum_k \frac{\gamma^2 \epsilon_k^2}{[(z - \epsilon_\sigma^{\text{Zr}} - \alpha \epsilon_k)(z - \epsilon_\sigma^{\text{Fe}} - \epsilon_k) - \gamma^2 \epsilon_k^2]^2}. \quad (4.53)$$

A partir desta propriedade, podemos reescrever a Eq.(4.52) como

$$\Delta\rho_\sigma = -\frac{1}{\pi} \operatorname{Im} \left\{ \frac{-(\xi^2 - 1) g_{00\sigma}^{\text{FeFe}}(z) - [(\xi^2 - 1)(z - \epsilon_\sigma^{\text{Fe}}) + V_{0\sigma}^I] \frac{\partial g_{00\sigma}^{\text{FeFe}}(z)}{\partial z}}{\xi^2 - g_{00\sigma}^{\text{FeFe}}(z) [(\xi^2 - 1)(z - \epsilon_\sigma^{\text{Fe}}) + V_{0\sigma}^I]} + \right. \\ \left. - \sum_k \frac{-(\xi^2 - 1)(z - \epsilon_\sigma^{\text{Fe}}) + V_{0\sigma}^I}{[\xi^2 - g_{00\sigma}^{\text{FeFe}}(z) [(\xi^2 - 1)(z - \epsilon_\sigma^{\text{Fe}}) + V_{0\sigma}^I]] [(z - \epsilon_\sigma^{\text{Zr}} - \alpha\epsilon_k)(z - \epsilon_\sigma^{\text{Fe}} - \epsilon_k) - \gamma^2\epsilon_k^2]^2} \gamma^2\epsilon_k^2 \right\}. \quad (4.54)$$

No limite para “ γ ” pequeno, o segundo termo desta equação se torna desprezível, então a variação na densidade de estados é calculada por

$$\Delta\rho_\sigma = -\frac{1}{\pi} \operatorname{Im} \left\{ \frac{-(\xi^2 - 1) g_{00\sigma}^{\text{FeFe}}(z) - [(\xi^2 - 1)(z - \epsilon_\sigma^{\text{Fe}}) + V_{0\sigma}^I] \frac{\partial g_{00\sigma}^{\text{FeFe}}(z)}{\partial z}}{\xi^2 - g_{00\sigma}^{\text{FeFe}}(z) [(\xi^2 - 1)(z - \epsilon_\sigma^{\text{Fe}}) + V_{0\sigma}^I]} \right\}. \quad (4.55)$$

A variação total na ocupação de elétrons de spin σ (ΔZ_σ) na sub-rede do Fe, é obtida através da integração da variação da densidade de estados até o nível de Fermi ϵ_F , isto é,

$$\Delta Z_\sigma = \int_{-\infty}^{\epsilon_F} \Delta\rho_\sigma dz \quad (4.56)$$

que resulta em

$$\Delta Z_\sigma = -\frac{1}{\pi} \operatorname{Im} \ln \left\{ \xi^2 - g_{00\sigma}^{\text{FeFe}}(z_{\epsilon_F}) [(\xi^2 - 1)(z_{\epsilon_F} - \epsilon_\sigma^{\text{Fe}}) + V_{0\sigma}^I] \right\}. \quad (4.57)$$

O potencial $V_{0\sigma}^I$ é determinado auto-consistentemente usando a condição de blindagem de Friedel, para a diferença total de carga, entre os átomos da impureza e da matriz, ou seja,

$$\Delta Z = \Delta Z_\uparrow + \Delta Z_\downarrow. \quad (4.58)$$

Notemos que na expressão acima, a diferença de carga ΔZ é fixa, enquanto que a diferença ΔN_σ é variável e depende dos valores dos potenciais $V_{0\sigma}^I$ que são calculados auto-consistentemente

4.5 Momentos magnéticos e campos hiperfinos

O momento magnético d da matriz no sítio do Fe é dado por

$$m^{\text{Fe}} = n_{\uparrow}^{\text{Fe}} - n_{\downarrow}^{\text{Fe}}, \quad (4.59)$$

onde o número de ocupação eletrônica d no sítio do Fe é dado por

$$n_{\sigma}^{\text{Fe}} = -\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\epsilon_F} \text{Im } g_{\sigma}^{\text{FeFe}}(z) dz, \quad (4.60)$$

ϵ_F sendo o nível de energia de Fermi. O momento magnético d no sítio do Zr é calculado de maneira similar, isto é,

$$m^{\text{Zr}} = n_{\uparrow}^{\text{Zr}} - n_{\downarrow}^{\text{Zr}}, \quad (4.61)$$

onde o número de ocupação eletrônica d no sítio do Fe é dado por

$$n_{\sigma}^{\text{Zr}} = -\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\epsilon_F} \text{Im } g_{\sigma}^{\text{ZrZr}}(z) dz. \quad (4.62)$$

A função de Green local no sítio da impureza $G_{00\sigma}^{II}(z)$ é obtida fazendo

“ $i = j = 0$ ” na Eq. (4.50), resultando em

$$G_{00\sigma}^{II}(z) = \frac{g_{\sigma}^{\text{FeFe}}(z)}{\xi^2 - g_{\sigma}^{\text{FeFe}}(z) [V_{0\sigma}^I + (\xi^2 - 1)(z - \epsilon_{\sigma}^{\text{Fe}})]}. \quad (4.63)$$

O momento magnético local $3d$ no sítio da impureza é dado por

$$\tilde{m}_d(0) = n_{\uparrow}^I - n_{\downarrow}^I, \quad (4.64)$$

onde o número de ocupação d no sítio da impureza é dado por

$$n_{\sigma}^I = -\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\epsilon_F} \text{Im } G_{00\sigma}^{II}(z) dz. \quad (4.65)$$

O campo hiperfino é dado por: [41]

$$B_{hf} = A(Z_{\text{imp}})\tilde{m}_c(0) + A_{cp}^d\tilde{m}_d(0), \quad (4.66)$$

onde $A(Z_{\text{imp}})$ é o acoplamento de Fermi-Segrè e A_{cp}^d é o parâmetro de polarização de caroço d que é constante ao longo de uma dada série nd [13]. Aqui, como mencionado antes, tomamos o momento magnético local s - p $\tilde{m}_c(0)$ proporcional e antiparalelo à magnetização da matriz $3d$.

4.6 Resultados numéricos

Para obtermos os resultados numéricos, precisamos fixar alguns parâmetros.

A medida que a matriz já esteja estabelecida, usamos a densidade de estados d para a sub-rede do Fe, extraída de cálculos de primeiros princípios [102]. Os parâmetros da interação coulombiana e da banda homotética foram escolhidos para ajustar corretamente

a magnetização da matriz. Após determinar o potencial local usando a regra de soma de Friedel estendida, obtivemos a densidade de estados perturbada e os momentos magnéticos locais no sítio da impureza.

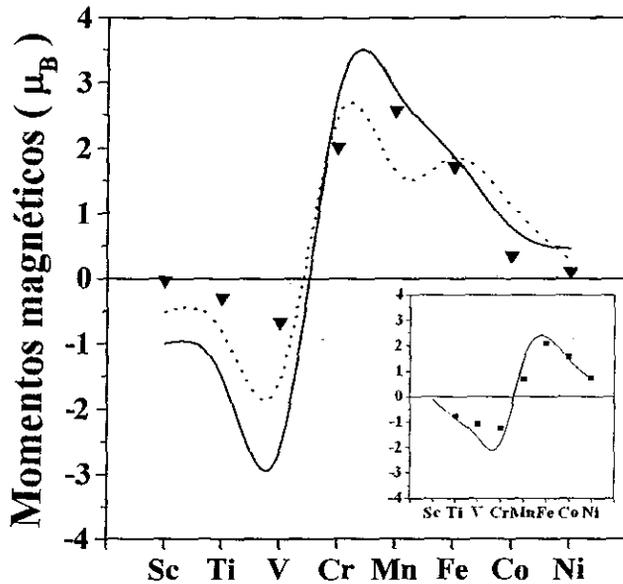


Figura 4.1: Cálculo dos momentos magnéticos de impurezas $3d$ diluídas no intermetálico $ZrFe_2$. As linhas cheias correspondem aos nossos cálculos, enquanto que as linhas pontilhadas correspondem aos cálculos de primeiros princípios da Ref. [103]. Os triângulos correspondem aos dados experimentais [98]. Na inserção, estão esquematizados os momentos magnéticos de impurezas $3d$ diluídas em matriz de Fe, calculados na Ref. [41]. A linha pontilhada corresponde aos cálculos de primeiros princípios e os quadrados representam os dados experimentais, ambos coletados da Ref. [16].

Na Fig. 4.1 está esquematizado o momento magnético local de impurezas $3d$ diluídas na sub-rede do Fe do intermetálico $ZrFe_2$. Desta figura, podemos observar que os momentos magnéticos trocam de sinal no início da série $3d$. Este comportamento é muito parecido com o dos momentos magnéticos exibidos em momentos magnéticos de impurezas $3d$ diluídas em matriz de Fe mostrada na inserção da Fig. 4.1. No entanto, a mudança de sinal dos momentos magnéticos $3d$ no intermetálico $ZrFe_2$ ocorre antes da

observada no caso da matriz do Fe. No caso deste nosso presente modelo, a inclusão de uma hibridização local induzida devido a impureza poderia descrever melhor os dados obtidos na primeira metade da série, que estão melhor descritos pelos cálculos de primeiros princípios.

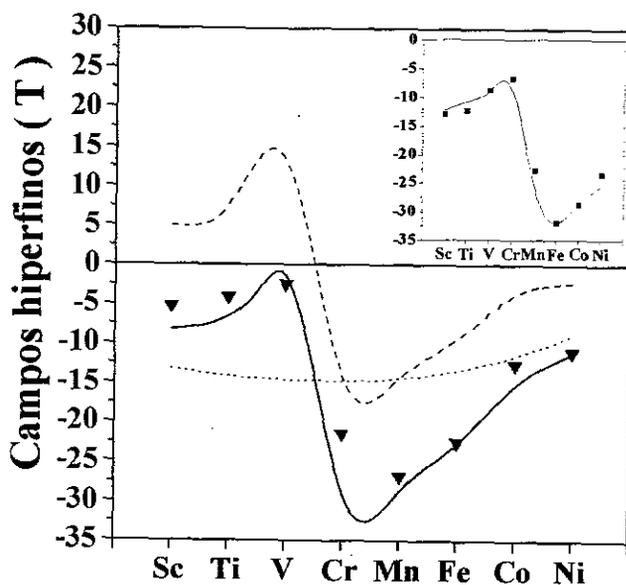


Figura 4.2: Cálculos de campos hiperfinos de impurezas $3d$ diluídas no intermetálico $ZrFe_2$. A linha tracejada e a linha pontilhada correspondem à contribuição devido a polarização de caroço e a polarização dos elétrons de condução, respectivamente. A linha cheia corresponde ao campo hiperfino total. Os triângulos representam os dados experimentais coletados das Refs. [98, 99]. Na inserção estão esquematizados os campos hiperfinos totais de impurezas $3d$ diluídas em matriz de Fe, calculadas na Ref. [41]. Os quadrados representam os dados coletados da Ref. [16].

Por outro lado, no final da série $3d$, as correlações coulombianas desempenham um papel mais importante e mais apropriadamente descrito pelo nosso presente modelo. Os campos magnéticos hiperfinos correspondentes estão esquematizados na Fig.4.2. Desta figura, podemos notar que os campos magnéticos hiperfinos locais das impurezas $3d$ diluídas em $ZrFe_2$ são sempre negativos entre a faixa de “ $-2T$ ” e “ $-30T$ ”.

Este tipo de comportamento dos campos magnéticos hiperfinos no ZrFe_2 é bem semelhante aos observados no caso da matriz de Fe. No entanto, ao invés das diferenças de ambos os sistemas, podemos considerar os intermetálicos de ZrFe_2 como sendo uma matriz de Fe “efetiva”, que exibiria um distanciamento diferente entre as bandas d de spin polarizadas quando comparadas ao caso do metal de Fe puro.

Capítulo 5

Formação de momentos magnéticos em impurezas diluídas em compostos intermetálicos RNi_2 e RCo_2

5.1 Introdução

Nos compostos intermetálicos RNi_2 a ordem magnética é sustentada somente pela interação indireta entre os spins localizados dos íons de terras raras e o Ni é sempre não magnético [104, 105]. No entanto, dados experimentais [106] mostram que a magnetização do composto intermetálico RNi_2 é um pouco maior do que a contribuição dos momentos magnéticos locais dos íons da terra rara quando estimados pela regra de Hund. Cálculos de estrutura eletrônica [106] mostram que este excesso de magnetização vem da polarização das bandas d e $s-p$ dos sítios dos terras raras. Por outro lado, em compostos intermetálicos de terras raras pesadas RCo_2 ($R = Gd, Tb, Dy, Ho, Er$), um momento magnético da ordem de $1\mu_B$ no sítio do Co é induzido antiparalelamente aos momentos magnéticos dos íons de terras raras [107], enquanto que para os compostos

de terras-raras leves $R\text{Co}_2$ ($R = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Pm}, \text{Sm}$) se encontram pequenos momentos magnéticos no sítio do Co [105].

Neste capítulo, estudamos a formação de momentos locais e a sistemática de campos magnéticos hiperfinos em impureza s - p não-magnética de Cd e em impureza nd de Ta, ambas diluídas no sítio R da terra rara dos compostos intermetálicos de $R\text{Co}_2$ e $R\text{Ni}_2$.

Para calcularmos o momento magnético local na impureza diluída de Cd em $R\text{Ni}_2$, adotamos o modelo do tipo de Daniel-Friedel [40], no qual os compostos $R\text{Ni}_2$ são considerados como matrizes de terras-raras ferromagnéticas efetivas [93]. No caso da matriz de $R\text{Co}_2$, incluímos no modelo um termo magnético extra localizado a uma distância \vec{R}_0 do sítio da impureza, para levar em conta a contribuição que surge dos momentos magnéticos do Co. Temos neste caso um modelo a dois centros do tipo Blandin-Campbell [42,43,97], onde os íons de Co a uma distância \vec{R}_0 da impureza de Cd, fornecem uma magnetização extra para o gás de elétrons polarizado que é fortemente perturbado pela carga no sítio da impureza. Incluímos também no modelo a perturbação de primeiros vizinhos devido à quebra de invariância translacional introduzida pela impureza [18–20].

Para o caso de uma impureza de Ta diluída nas matrizes intermetálicas de $R\text{Ni}_2$ e em $R\text{Co}_2$, adotamos um modelo a duas bandas sob a estrutura de ligação forte (“*tigh binding*”), tendo assim dois problemas independentes do tipo Koster-Slater [44]:

- (i) Um problema Daniel-Friedel estendido, que conduz ao cálculo do momento magnético s - p local e conseqüentemente à contribuição devido à polarização dos elétrons de condução para o campo magnético hiperfino [9, 13, 40];

(ii) Um problema Wolff-Clogston estendido, que conduz ao cálculo de momento magnético d local e então à contribuição de polarização de caroço para o campo hiperfino magnético [7, 8, 41].

Este capítulo está dividido da seguinte forma. Na seção 5.2 formulamos o problema geral para descrever uma impureza diluída de caráter s - p em matrizes de RNi_2 e em RCo_2 . Na seção 5.2.1 exibimos os resultados numéricos autoconsistentes, para uma impureza de Cd diluída nestas matrizes, comparando com os dados experimentais. Na seção 5.3 formulamos o problema geral de duas bandas para descrever uma impureza diluída de caráter d . Na seção 5.3.1 exibimos os resultados numéricos auto-consistentes, para uma impureza de Ta diluída em matrizes de RNi_2 e em RCo_2 , comparando também com os dados experimentais. Para ambos os casos, fazemos algumas previsões com o nosso modelo.

5.2 Impureza s - p diluída em RT_2

Iniciaremos com a descrição da impureza de Cd diluída em matrizes intermetálicas RT_2 ($T = Ni, Co$), considerando que os momentos magnéticos locais e os campos hiperfinos totais têm duas importantes contribuições:

- i)* a contribuição originada pelos íons R dos terras-raras;
- ii)* a contribuição devido ao acoplamento com os momentos magnéticos induzidos nos sítios do Co [105].

Na intenção de se levar em conta ambas as contribuições para formação dos momentos magnéticos locais, consideraremos os compostos intermetálicos RT_2 como sendo matrizes

de terras raras ferromagnéticas efetivas [93], com um termo extra que leva em conta a polarização surgida a partir dos momentos magnéticos dos elementos de transição que circundam o sítio da impureza [97]. Neste sentido, para o nosso modelo, o hamiltoniano que descreve a formação dos momentos magnéticos locais s - p e o campo hiperfino na impureza de Cd diluída na matriz intermetálica RT_2 é:

$$H = \sum_{i\sigma} \varepsilon_{0\sigma} c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma} + \sum_{ij\sigma} t_{ij} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + V_{0\sigma} c_{0\sigma}^\dagger c_{0\sigma} + \tau \sum_{i \neq 0\sigma} t_{0i} \left(c_{0\sigma}^\dagger c_{i\sigma} + c_{i\sigma}^\dagger c_{0\sigma} \right) + \sum_{n \neq 0} V_{n\sigma} c_{n\sigma}^\dagger c_{n\sigma}. \quad (5.1)$$

Neste hamiltoniano, $\varepsilon_{0\sigma}$ é a energia do centro da banda, que depende da polarização da matriz de terra-rara efetiva e dos elétrons de condução $5d$ polarizados. O termo t_{ij} é a integral de transferência (*hopping*) eletrônico e $c_{i\sigma}^\dagger$ ($c_{i\sigma}$) é o operador de criação (aniquilação) dos elétrons de condução no sítio i com spin σ . τ é o parâmetro que leva em conta o termo não diagonal da integral de transferência, devido à quebra de invariância translacional associada com a presença da impureza [18–20, 41]. $V_{0\sigma}$ é o potencial local e $V_{n\sigma}$ é o potencial devido ao momento magnético do elemento de transição que circunda o sítio da impureza, isto é,

$$V_{n\sigma} = -\sigma J^{sd} \langle S^T \rangle, \quad (5.2)$$

onde $\langle S^T \rangle$ é o “momento magnético” no elemento de transição $3d$. J^{sd} é um parâmetro de troca do modelo. Notemos que para o caso de impureza de Cd diluídas em matrizes intermetálicas de RNi_2 , $V_{n\sigma} = -\sigma J^{sd} \langle S^{Ni} \rangle = 0$, uma vez que nesses intermetálicos, o Ni não é magnético. Desta forma, para as matrizes de RNi_2 teremos um problema

Daniel-Friedel estendido [40].

Vamos primeiro resolver o problema definido pela Eq. (5.1), considerando apenas a perturbação de carga, isto é, $V_{n\sigma} = 0$. Utilizando a equação de Dyson, teremos

$$\tilde{g}_{ij\sigma}(z) = g_{ij\sigma}(z) + g_{i0\sigma}(z)V_{0\sigma}\tilde{g}_{0j\sigma}(z) + \tau \left[\sum_{p \neq 0} g_{ip\sigma}(z)t_{p0}^{hh} \right] \tilde{g}_{0j\sigma}(z) + \tau g_{i0\sigma}(z) \left[\sum_{p \neq 0} t_{0p}^{hh} \tilde{g}_{pj\sigma}(z) \right], \quad (5.3)$$

onde t_{0p}^{hh} é o termo da integral de transferência, $g_{ij\sigma}(z)$ é a função de Green do sistema para matriz pura com “ $z = \varepsilon + i0$ ” e $\tilde{g}_{ij\sigma}(z)$ é a função de Green modificada devido à perturbação de carga na origem. Observemos que a função de Green $\tilde{g}_{ij\sigma}(z)$, Eq.(5.3), é matematicamente idêntica à função de Green descrita pela Eq.(1.13), no capítulo 1. De fato, a solução da função de Green $\tilde{g}_{ij\sigma}(z)$ em termos das funções de Green $g_{ij\sigma}(z)$ é semelhante a Eq.(1.18). Desta forma, a função de Green $\tilde{g}_{ij\sigma}(z)$ pode ser escrita na forma

$$\begin{aligned} \tilde{g}_{ij\sigma}(z) = & g_{ij\sigma}(z) + g_{i0\sigma}(z) \frac{V_{\sigma}^{efet}(z)}{\alpha^2 - g_{00\sigma}(z)V_{\sigma}^{efet}(z)} g_{0j\sigma}(z) + \\ & + (\alpha - 1) \frac{(\alpha - 1) g_{00\sigma}(z) \delta_{i0} \delta_{0j} - \alpha (g_{i0\sigma}(z) \delta_{0j} + \delta_{i0} g_{0j\sigma}(z))}{\alpha^2 - g_{00\sigma}(z)V_{\sigma}^{efet}(z)}. \end{aligned} \quad (5.4)$$

Aqui o potencial efetivo $V_{\sigma}^{efet}(z)$ é dado por:

$$V_{\sigma}^{efet}(z) = V_{0\sigma} + (\alpha^2 - 1)(z - \varepsilon_c), \quad (5.5)$$

com “ $\alpha = \tau + 1$ ” e ε_c sendo o centro da banda de energia. Uma vez que $\tilde{g}_{00\sigma}(z)$ é obtido, temos o número de ocupação com spin σ e então o momento magnético local $\tilde{m}_R(0)$ devido aos íons de terra rara R (ver abaixo, Eq. (5.13)). Agora resolveremos o problema geral,

definido pela Eq. (5.1) considerando o potencial $V_{n\sigma}$. Usando a equação de Dyson

$$G_{ij\sigma}(z) = \tilde{g}_{ij}(z) + \sum_{n \neq 0} \tilde{g}_{in}(z) V_{n\sigma} G_{nj}(z), \quad (5.6)$$

a função de Green perturbada $G_{ij\sigma}(z)$ para o hamiltoniano total, Eq. (5.1) é dada por

$$G_{ij\sigma}(z) = \tilde{g}_{ij}(z) + \sum_{n \neq 0} \tilde{g}_{in}(z) T_{n\sigma} \tilde{g}_{nj}(z), \quad (5.7)$$

com

$$T_{n\sigma} = \frac{V_{n\sigma}}{1 - \tilde{g}_{nn\sigma}(z) V_{n\sigma}}. \quad (5.8)$$

Tomando a Eq.(5.8) e a função de Green $\tilde{g}_{00\sigma}(z)$, que pode ser encontrada fazendo “ $i = j = 0$ ” na Eq.(5.4), resultando

$$\tilde{g}_{00\sigma}(z) = \frac{g_{00\sigma}(z)}{\alpha^2 - g_{00\sigma}(z) V_{\sigma}^{\text{efet}}(z)} \quad (5.9)$$

e substituindo na Eq.(5.7), a função de Green local $G_{00\sigma}(z)$ pode ser escrita na forma

$$G_{00\sigma}(z) = \frac{g_{00\sigma}(z)}{\alpha^2 - g_{00\sigma}(z) V_{\sigma}^{\text{efet}}(z)} + \frac{\alpha^2 \sum_{n \neq 0} g_{0n\sigma}(z) T_{n\sigma} g_{n0\sigma}(z)}{[\alpha^2 - g_{00\sigma}(z) V_{\sigma}^{\text{efet}}(z)]^2}. \quad (5.10)$$

Uma vez que o potencial $V_{n\sigma}$ é pequeno quando comparado à forte perturbação de carga V_0 , tomamos a aproximação de Born ($T_{n\sigma} \approx V_{n\sigma}$). Então teremos

$$G_{00\sigma}(z) = \frac{g_{00\sigma}(z)}{\alpha^2 - g_{00\sigma}(z) V_{\sigma}^{\text{eff}}(z)} - \frac{\sigma \alpha^2 J^{sd} \langle S^T \rangle}{[\alpha^2 - g_{00\sigma}(z) V_{\sigma}^{\text{eff}}(z)]^2} \left[Z_n \frac{\partial g_{00\sigma}(z)}{\partial z} + g_{00\sigma}^2(z) \right], \quad (5.11)$$

onde Z_n é o número de primeiros vizinhos dos íons de elementos de transição T circundando a impureza de Cd. O potencial local $V_{0\sigma}$ é obtido auto-consistentemente determinado, usando a condição de blindagem de Friedel [41, 93] para a diferença total de carga entre átomos da impureza e da matriz ΔZ , isto é, " $\Delta Z = \Delta Z_{\uparrow} + \Delta Z_{\downarrow}$ ", onde " $\Delta Z_{\sigma} = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \ln [\alpha^2 - g_{00\sigma}(\epsilon_F) V_{\sigma}^{\text{eff}}(\epsilon_F)]$ ", sendo ϵ_F é a energia de Fermi. A densidade de estados local por direção de spin no sítio da impureza é dada por " $\rho_{0\sigma}(\epsilon) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} G_{00\sigma}(z)$ ". O número de ocupação eletrônica total ($n_{0\sigma}$) é obtido pela integração da densidade de estados local até o nível de Fermi, " $n_{0\sigma} = \int_{-\infty}^{\epsilon_F} \rho_{0\sigma}(\epsilon) d\epsilon$ ". O momento magnético local " $\tilde{m}(0) = \sum_{\sigma} \sigma n_{0\sigma}$ " no sítio da impureza de Cd é então

$$\tilde{m}(0) = \tilde{m}_R(0) + \tilde{m}_{\text{ind}}(0), \quad (5.12)$$

onde

$$\tilde{m}_R(0) = -\frac{1}{\pi} \sum_{\sigma} \int_{-\infty}^{\epsilon_F} \text{Im} \frac{g_{00\sigma}(z)}{\alpha^2 - g_{00\sigma}(z) V_{\sigma}^{\text{eff}}(z)} dz \quad (5.13)$$

e

$$\tilde{m}_{\text{ind}}(0) = -\frac{1}{\pi} \sum_{\sigma} \int_{-\infty}^{\epsilon_F} \text{Im} \frac{\sigma \alpha^2 J^{sd} \langle S^T \rangle}{[\alpha^2 - g_{00\sigma}(z) V_{\sigma}^{\text{eff}}(z)]^2} \left[Z_n \frac{\partial g_{00\sigma}(z)}{\partial z} + g_{00\sigma}^2(z) \right] dz. \quad (5.14)$$

O termo $\tilde{m}_R(0)$ fornece a contribuição dos íons de terras-raras R e $\tilde{m}_{\text{ind}}(0)$ fornece a contribuição $3d$ dos íons de Co. Notemos novamente que para o caso da matriz intermetálica de $R\text{Ni}_2$, $\langle S^{\text{Ni}} \rangle = 0$, então temos somente a contribuição para o momento magnético local na impureza de Cd surgindo dos íons de terras-raras. O campo hiperfino magnético total

no sítio da impureza de Cd é dado por:

$$B_{hf} = A(Z_{\text{imp}}) [\tilde{m}_R(0) + \tilde{m}_{\text{ind}}(0)] , \quad (5.15)$$

onde $A(Z_{\text{imp}})$ é o parâmetro de acoplamento de contato de Fermi-Segrè [13].

5.2.1 Resultados numéricos para impureza de Cd diluída em $R\text{Co}_2$ e $R\text{Ni}_2$

Com o objetivo de calcularmos os momentos locais e os campos hiperfinos magnéticos na impureza diluída de Cd em matrizes intermetálicas de $R\text{Ni}_2$ e $R\text{Co}_2$, temos que fixar alguns parâmetros do modelo. Aqui, adotamos a densidades de estados s - p paramagnéticas padrão, extraídas de cálculos de primeiros princípios [107]. O deslocamento entre as bandas de spins opostos s - p induzido pelos momentos locais dos íons de terras raras, foi escolhido apropriadamente para gerar o momento magnético s - p no sítio do terra rara da matriz, que é assumido como sendo da ordem de 0, 1 da magnetização d dos sítios do terra rara R . O parâmetro α que renormaliza as integrais de transferência envolvendo o sítio da impureza, foi escolhido tomando a razão entre as extensões das funções de onda s - p da matriz e da impureza. No caso de $R\text{Ni}_2$ adotamos $J^{sd} \langle S^{\text{Ni}} \rangle = 0$. No caso dos intermetálicos de $R\text{Co}_2$, adotamos $J^{sd} = 0,4 \times 10^{-3}$ para os íon de terras-raras pesados e $J^{sd} = 0,5 \times 10^{-3}$ para os íons de terras-raras leves em unidades de largura de bandas s - p das matrizes de $R\text{Co}_2$. Os momentos magnéticos no sítio do Co nos compostos intermetálicos de $R\text{Co}_2$, $\langle S^{\text{Co}} \rangle$, foram estimados da Ref. [105]. Mantendo estes parâmetros fixos, determinamos auto-consistentemente o momento magnético local e o correspondente campo magnético hiperfino na impureza de Cd.

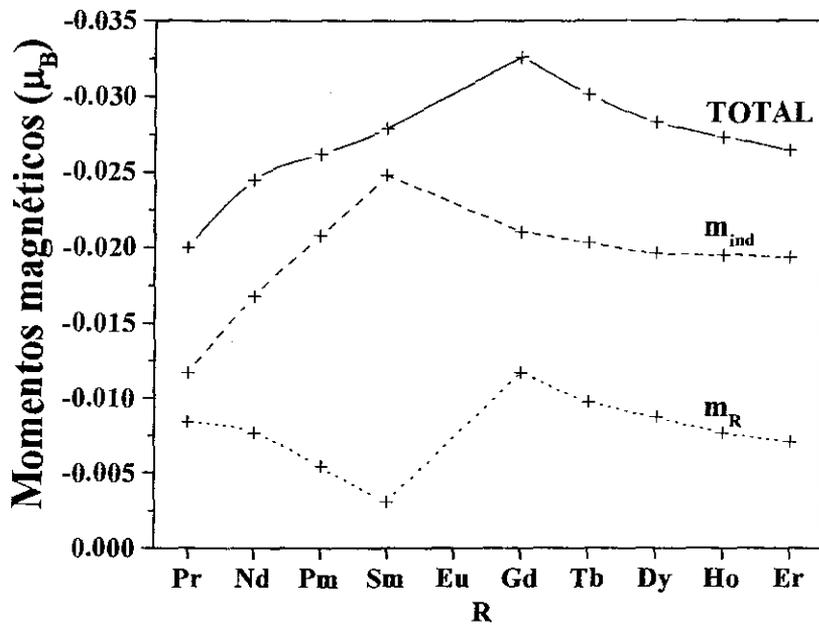


Figura 5.1: Momentos magnéticos calculados no sítio da impureza diluída de Cd em matrizes intermetálicas de RCo_2 . A linha pontilhada corresponde à contribuição dos terras raras $\tilde{m}_R(0)$, enquanto que a linha tracejada corresponde à contribuição dos íons de Co $\tilde{m}_{ind}(0)$. A linha cheia representa os momentos magnéticos totais $\tilde{m}(0)$. O termo $\tilde{m}_R(0)$ significa o momento magnético total para o caso das matrizes de RNi_2 (ver o texto).

Na Fig. 5.1 mostramos a contribuição do terra rara para o momento magnético local ($\tilde{m}_R(0)$), bem como a contribuição para o momento magnético local, originada dos íons vizinhos de Co ($\tilde{m}_{\text{ind}}(0)$). Note que no caso de $R\text{Ni}_2$, teremos somente uma contribuição, $\tilde{m}_R(0)$, que é do tipo Daniel-Friedel. No caso do $R\text{Co}_2$, teremos $\tilde{m}(0) = \tilde{m}_R(0) + \tilde{m}_{\text{ind}}(0)$. Admitimos que a contribuição que surge dos íons de terras raras é a mesma no $R\text{Co}_2$ e no $R\text{Ni}_2$, ou seja, $\tilde{m}_R(0 : R\text{Ni}_2) = \tilde{m}_R(0 : R\text{Co}_2)$. Os cálculos autoconsistentes mostram que tanto para as terras raras pesadas, quanto para as terras raras leves, o termo do tipo Blandin-Campbell [42, 43], $\tilde{m}_{\text{ind}}(0)$, domina sobre o termo $\tilde{m}_R(0)$. Da figura Fig. 5.1, podemos ver que a contribuição para o momento magnético hiperfino surge dos íons vizinhos de Co ($B_{hf}^{\text{ind}} = A(Z_{\text{imp}})\tilde{m}_{\text{ind}}(0)$) é maior que a contribuição originada pelos íons dos terras raras ($B_{hf}^R = A(Z_{\text{imp}})\tilde{m}_R(0)$). Além disso, para os terras raras pesados $|B_{hf}^{\text{ind}} = A(Z_{\text{imp}})\tilde{m}_{\text{ind}}(0)|$ decresce monotonicamente, sendo então sempre maior do que $|B_{hf}^R = A(Z_{\text{imp}})\tilde{m}_R(0)|$, isto é, temos novamente a predominância surgindo da contribuição dos íons de Co.

A Fig. 5.2 exhibe os cálculos autoconsistentes para o campo magnético hiperfino no sítio da impureza de Cd, diluída no $R\text{Ni}_2$ (linha pontilhada) e no $R\text{Co}_2$ (linhas cheia). Esta figura mostra que nosso modelo *prediz* que quando vamos do Gd para o Er, (terras-raras pesados) o módulo do campo magnético hiperfino $|B_{hf}|$ *diminui*, enquanto que quando vamos do Sm para o Pr, (terra-raras leves) $|B_{hf}|$ *aumenta*. Os campos magnéticos hiperfinos totais calculados autoconsistentemente para as matrizes $R\text{Co}_2$ são mostrados pela linha cheia e exibindo um bom acordo com os dados experimentais [105].

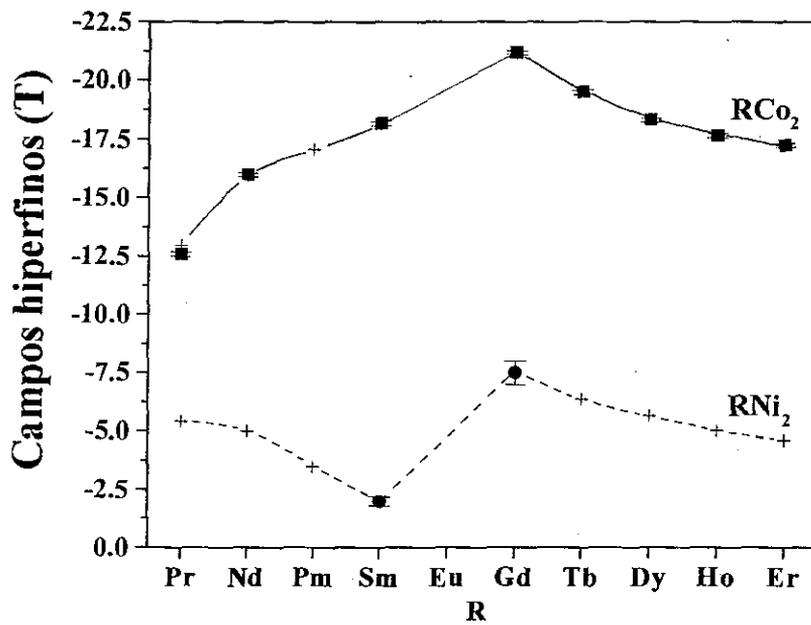


Figura 5.2: Campos magnéticos hiperfinos calculados na impureza diluída de Cd em matrizes intermetálicas de RNi_2 (linha pontilhada) e de RCo_2 (linha cheia). Os círculos e quadrados representam dados experimentais coletados da referência [105].

5.3 Impureza nd diluída em RT_2

Com a finalidade de descrever a formação dos momentos magnéticos locais em uma impureza de Ta diluída no sítio do terra-rara R da matriz intermetálica de RCo_2 , iniciaremos com um hamiltoniano a duas bandas dado por

$$\begin{aligned}
 H = & \sum_{i \neq 0, \sigma} \varepsilon_{i\sigma}^{c,h} c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma} + \sum_{ij\sigma} t_{ij}^{cc} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + \varepsilon_{0\sigma}^{c,l} c_{0\sigma}^\dagger c_{0\sigma} + \tau_c \sum_{i \neq 0\sigma} t_{0i}^{cc} \left(c_{0\sigma}^\dagger c_{i\sigma} + c_{i\sigma}^\dagger c_{0\sigma} \right) + \\
 & + \sum_{n \neq 0} V_{n\sigma}^c c_{n\sigma}^\dagger c_{n\sigma} + \sum_{i \neq 0, \sigma} \varepsilon_{i\sigma}^{d,h} d_{i\sigma}^\dagger d_{i\sigma} + \sum_{i \neq 0, \sigma} U^R n_{i\uparrow}^d n_{i\downarrow}^d + \sum_{ij\sigma} t_{ij}^{dd} d_{i\sigma}^\dagger d_{j\sigma} + \varepsilon_{0\sigma}^{d,l} d_{0\sigma}^\dagger d_{0\sigma} + \\
 & + U^{Ta} n_{0\uparrow}^d n_{0\downarrow}^d + \tau_d \sum_{i \neq 0\sigma} t_{0i}^{dd} \left(d_{0\sigma}^\dagger d_{i\sigma} + d_{i\sigma}^\dagger d_{0\sigma} \right) + \sum_{n \neq 0} V_{n\sigma}^d d_{n\sigma}^\dagger d_{n\sigma}. \quad (5.16)
 \end{aligned}$$

Neste hamiltoniano, $\varepsilon_{i\sigma}^{c,h}$ ($\varepsilon_{i\sigma}^{d,h}$) é o centro da banda de energia s - p (d), que depende da polarização $4f$ do átomo de terra rara efetiva. Os termos t_{ij}^{cc} e t_{ij}^{dd} são as integrais de transferência entre os sítios i e j na mesma banda s - p e d . Por simplificação, não consideraremos o termo de hibridização entre as bandas de energia s - p e d . Os parâmetros τ_c e τ_d leva em conta o termo fora da diagonal sobre a integral de transferência devido à quebra de invariância associada com a presença da impureza [18–20, 41]. “ $V_{n\sigma}^c = -\sigma J^{sd} \langle S^{Co} \rangle$ ” e “ $V_{n\sigma}^d = -\sigma J^{dd} \langle S^{Co} \rangle$ ” são os potenciais devido aos momentos magnéticos dos íons de Co, onde J^{sd} e J^{dd} são parâmetros do modelo.

Vamos primeiro resolver o problema com “ $V_{n\sigma}^d = V_{n\sigma}^c = 0$ ”. Usaremos aqui a aproximação Hartree-Fock para tratar a interação elétron-elétron. Nesta aproximação, e usando a equação de Dyson, a função de Green perturbada $\tilde{g}_{ij\sigma}(z)$ devido à perturbação de carga na origem é dada por uma matriz 2×2 , refletindo o caráter de duas bandas do

hamiltoniano

$$\begin{aligned} \begin{bmatrix} \tilde{g}_\sigma^{cc}(z) & \tilde{g}_\sigma^{cd}(z) \\ \tilde{g}_\sigma^{dc}(z) & \tilde{g}_\sigma^{dd}(z) \end{bmatrix} &= \begin{bmatrix} g_\sigma^{cc}(z) & g_\sigma^{cd}(z) \\ g_\sigma^{dc}(z) & g_\sigma^{dd}(z) \end{bmatrix} + \\ &+ \begin{bmatrix} g_\sigma^{cc}(z) & g_\sigma^{cd}(z) \\ g_\sigma^{dc}(z) & g_\sigma^{dd}(z) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} V_\sigma^c & 0 \\ 0 & V_\sigma^d \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \tilde{g}_\sigma^{cc}(z) & \tilde{g}_\sigma^{cd}(z) \\ \tilde{g}_\sigma^{dc}(z) & \tilde{g}_\sigma^{dd}(z) \end{bmatrix}. \end{aligned} \quad (5.17)$$

Aqui, $g_{ij\sigma}$ é a função de Green para o sistema com a matriz pura. Os potenciais V_σ^γ (onde $\gamma = c$ ou d representa os estados s - p e d) são dados por:

$$V_\sigma^\gamma = V_{0\sigma}^\gamma + \tau_\gamma \sum_{i \neq 0\sigma} t_{0i}^{\gamma\gamma} (\gamma_{0\sigma}^\dagger \gamma_{i\sigma} + \gamma_{i\sigma}^\dagger \gamma_{0\sigma}), \quad (5.18)$$

onde " $V_{0\sigma}^c = (\varepsilon_{0\sigma}^{c,I} - \varepsilon_{0\sigma}^{c,h})$ " e " $V_{0\sigma}^d = (\varepsilon_{0\sigma}^{d,I} - \varepsilon_{0\sigma}^{d,h}) + (U^{Ta} - U^R) \langle n_{-\sigma} \rangle$ " são os potenciais locais devido à introdução da impureza. As funções de Green $\tilde{g}_{ij\sigma}^{\gamma\gamma}(z)$ podem ser escritas na forma:

$$\tilde{g}_{ij\sigma}^{\gamma\gamma}(z) = g_{ij\sigma}^{\gamma\gamma}(z) + g_{i0\sigma}^{\gamma\gamma}(z) V_{0\sigma}^\gamma \tilde{g}_{0j\sigma}^{\gamma\gamma}(z) + \tau \left[\sum_{p \neq 0} g_{ip\sigma}^{\gamma\gamma}(z) t_{p0}^{hh} \right] \tilde{g}_{0j\sigma}^{\gamma\gamma}(z) + \tau_\gamma g_{i0\sigma}^{\gamma\gamma}(z) \left[\sum_{p \neq 0} t_{0p}^{hh} \tilde{g}_{pj\sigma}^{\gamma\gamma}(z) \right], \quad (5.19)$$

onde " $z = \varepsilon + i0$ ". Note que a função de Green $\tilde{g}_{ij\sigma}^{\gamma\gamma}(z)$ é matematicamente idêntica à descrita na seção 5.2. Assim, a função de Green $\tilde{g}_{ij\sigma}^{\gamma\gamma}(z)$ pode ser escrita na forma

$$\begin{aligned} \tilde{g}_{ij\sigma}^{\gamma\gamma}(z) &= g_{ij\sigma}^{\gamma\gamma}(z) + g_{i0\sigma}^{\gamma\gamma}(z) \frac{V_{\text{efet}\sigma}^\gamma(z)}{\alpha^2 - g_{00\sigma}(z) V_{\text{efet}\sigma}^\gamma(z)} g_{0j\sigma}^{\gamma\gamma}(z) + \\ &+ (\alpha_\gamma - 1) \frac{(\alpha_\gamma - 1) g_{00\sigma}^{\gamma\gamma}(z) \delta_{i0} \delta_{0j} - \alpha_\gamma (g_{i0\sigma}^{\gamma\gamma}(z) \delta_{0j} + \delta_{i0} g_{0j\sigma}^{\gamma\gamma}(z))}{\alpha_\gamma^2 - g_{00\sigma}^{\gamma\gamma}(z) V_{\text{efet}\sigma}^\gamma(z)}. \end{aligned} \quad (5.20)$$

Aqui o potencial efetivo $V_{\text{efet}\sigma}^{\gamma}(z)$ é dado por:

$$V_{\text{efet}\sigma}^{\gamma}(z) = V_{0\sigma}^{\gamma} + (\alpha_{\gamma}^2 - 1)(z - \varepsilon^{\gamma}), \quad (5.21)$$

com $\alpha_{\gamma} = \tau_{\gamma} + 1$ e ε^{γ} ($\gamma = c$ ou d) sendo o centro da correspondente banda de energia.

Vamos agora resolver o problema geral definido pelo hamiltoniano (5.16). Como na seção 5.2, a função de Green perturbada $G_{ij\sigma}^{\gamma\gamma}(z)$ é dada por

$$G_{ij\sigma}^{\gamma\gamma}(z) = \tilde{g}_{ij\sigma}^{\gamma\gamma}(z) + \sum_{n \neq 0} \tilde{g}_{in\sigma}^{\gamma\gamma}(z) T_{n\sigma}^{\gamma} \tilde{g}_{nj\sigma}^{\gamma\gamma}(z) \quad (5.22)$$

onde a matriz $T_{n\sigma}^{\gamma}$ é dada por:

$$T_{n\sigma}^{\gamma} = \frac{V_{n\sigma}^{\gamma}}{1 - g_{nn\sigma}^{\gamma\gamma}(z) V_{n\sigma}^{\gamma}}. \quad (5.23)$$

Com o mesmo procedimento adotado na seção 5.2, a função de Green local $G_{00\sigma}^{\gamma\gamma}(z)$, já na aproximação de Born, isto é, $T_{n\sigma}^{\gamma} \approx V_{n\sigma}^{\gamma}$, uma vez que o potencial de spin $V_{n\sigma}^{\gamma}$ é pequeno quando comparado a uma forte perturbação de carga V_0^{γ} , pode ser escrita como:

$$G_{00\sigma}^{\gamma\gamma}(z) = \frac{g_{00\sigma}^{\gamma\gamma}(z)}{\alpha_{\gamma}^2 - g_{00\sigma}^{\gamma\gamma}(z) V_{\text{efet}\sigma}^{\gamma}(z)} - \frac{\alpha_{\gamma}^2 V_{n\sigma}^{\gamma}}{[\alpha_{\gamma}^2 - g_{00\sigma}^{\gamma\gamma}(z) V_{\text{efet}\sigma}^{\gamma}(z)]^2} \left[Z_n \frac{\partial g_{00\sigma}^{\gamma\gamma}(z)}{\partial z} + (g_{00\sigma}^{\gamma\gamma}(z))^2 \right], \quad (5.24)$$

onde Z_n é o número de primeiros vizinhos de íons de Co que circunda a impureza de Ta. Note que na função de Green $G_{00\sigma}^{\gamma\gamma}(z)$, o primeiro termo é devido aos íons de terras raras enquanto que o segundo termo vem da polarização dos íons de Co. O potencial local V_0^{γ} é determinado autoconsistentemente usando a condição de blindagem de Friedel [41,93] para a diferença total de carga entre os átomos da impureza e da matriz.

Aqui admitimos que a blindagem de cargas $s-p$ é feita pela banda $s-p$ e a blindagem de diferença de carga d é feita pela banda d , isto é, " $\Delta Z^\gamma = \Delta Z^\gamma_\uparrow + \Delta Z^\gamma_\downarrow$ ", onde " $\Delta Z^\gamma_\sigma = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \ln [\alpha_\gamma^2 - g_{00\sigma}^{\gamma\gamma}(z) V_{\text{efet}\sigma}^\gamma(z)]$ ". As densidades de estados locais $s-p$ e d por direção de spins é calculada por " $\rho_\sigma^\gamma(\varepsilon) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} G_{00\sigma}^{\gamma\gamma}(z)$ ". O número de ocupação eletrônica ($n_{0\sigma}^\gamma$) é obtido pela integração da correspondente densidade local até o nível de Fermi ϵ_F . O momento magnético local na impureza de Ta, calculada por " $\tilde{m}^\gamma(0) = n_{0\uparrow}^\gamma - n_{0\downarrow}^\gamma$ " é dada por

$$\tilde{m}^\gamma(0) = \tilde{m}_R^\gamma(0) + \tilde{m}_{\text{ind}}^\gamma(0), \quad (5.25)$$

onde

$$\tilde{m}_R^\gamma(0) = -\frac{1}{\pi} \sum_\sigma \int_{-\infty}^{\epsilon_F} \text{Im} \frac{g_{00\sigma}^{\gamma\gamma}(z)}{\alpha_\gamma^2 - g_{00\sigma}^{\gamma\gamma}(z) V_{\text{eff},\sigma}^\gamma(z)} dz \quad (5.26)$$

é a contribuição dos íons de terras-raras e

$$\tilde{m}_{\text{ind}}^\gamma(0) = \frac{1}{\pi} \sum_\sigma \int_{-\infty}^{\epsilon_F} \text{Im} \frac{\sigma \alpha_\gamma^2 J^{sd} \langle S^{\text{Co}} \rangle}{[\alpha_\gamma^2 - g_{00\sigma}^{\gamma\gamma}(z) V_{\text{eff},\sigma}^\gamma(z)]^2} \left[Z_n \frac{\partial g_{00\sigma}^{\gamma\gamma}(z)}{\partial z} + (g_{00\sigma}^{\gamma\gamma}(z))^2 \right] dz \quad (5.27)$$

é a contribuição dos íons de Co. O campo magnético hiperfino total no sítio da impureza de Ta é dado por

$$B_{hf} = A(Z_{\text{imp}}) \tilde{m}^c(0) + A_{cp}^d \tilde{m}^d(0), \quad (5.28)$$

onde $A(Z_{\text{imp}})$ é o parâmetro de acoplamento de contato de Fermi-Segrè e A_{cp}^d é o parâmetro de acoplamento de caroço d [13].

5.3.1 Resultados numéricos para impureza de Ta diluída em $R\text{Co}_2$ e $R\text{Ni}_2$

Com o objetivo de aplicar o modelo discutido na seção anterior, adotamos densidades de estado paramagnéticas padrão d e $s-p$ extraídas de cálculos de primeiros princípios [107]. O parâmetro α_c (α_d) foi escolhido tomando o raio entre as extensões de ondas atômicas $s-p$ (d) da impureza e os átomos da matriz de terra rara. O deslocamento entre as bandas d de spins opostos, induzidos pelos momentos locais dos íons das terras raras, foi apropriadamente escolhido para gerar o momento magnético d no sítio da terra rara e o deslocamento entre as bandas $s-p$ de spins opostos foi tomado igualmente para gerar o momento da matriz $s-p$, antiparalelo ao momento d , como na seção 5.2. Este momento foi tomado como da ordem de um décimo da magnetização d nos sítios do terra rara [41]. Os parâmetros de interação de troca foram tomados, em unidades de largura de banda d das matrizes de $R\text{Co}_2$, como $J^{sd} = 2,6 \times 10^{-3}$ para os íons de terras raras leves e $J^{sd} = 1,62 \times 10^{-3}$ para os íons de terras raras pesados; $J^{dd} = 3,16 \times 10^{-3}$ para os íons de terras raras leves e $J^{dd} = 3,1 \times 10^{-3}$ para os íons de terras raras pesado. Os momentos magnéticos no sítio do Co nos compostos intermetálicos de $R\text{Co}_2$, $\langle S^{\text{Co}} \rangle$, foram tomados da referência [105]. De fato, nos compostos intermetálicos de terras-raras $R\text{Co}_2$ ($R = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$), um momento da ordem de $1\mu_B$ no sítio do Co é induzido antiparalelamente aos momentos magnéticos de spin dos íons de terras-raras [107], enquanto que para os compostos intermetálicos leves de $R\text{Co}_2$ ($R = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Pm}, \text{Sm}$), encontramos sempre pequenos momentos magnéticos no sítio do Co [105,108]. Mantendo fixos estes parâmetros, determinamos autoconsistentemente os momentos locais

e os campos hiperfinos no sítio da impureza de Ta.

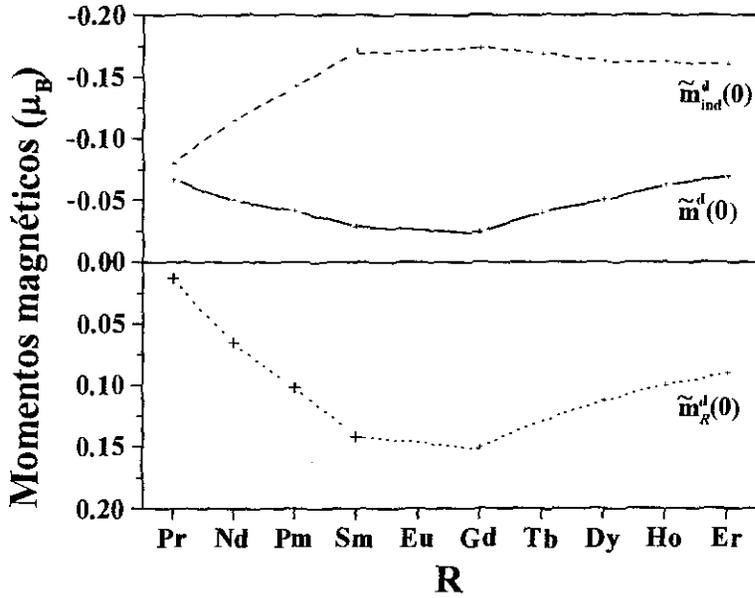


Figura 5.3: Momentos magnéticos d calculados na impureza de Ta diluída em matrizes de $R\text{Co}_2$. A linha pontilhada corresponde à contribuição dos íons de terras-raras $\tilde{m}_R^d(0)$, enquanto que a linha tracejada corresponde à contribuição dos íons de Co $\tilde{m}_{ind}^d(0)$. A linha cheia indica o momento magnético d total $\tilde{m}^d(0)$ no sítio da impureza.

Na Fig. 5.3, mostramos o momento magnético local d ($\tilde{m}^d(0)$) na impureza de Ta em $R\text{Co}_2$. Nesta figura, podemos observar que a contribuição para o momento local d devido aos íons de terras raras $\tilde{m}_R^d(0)$ (linha pontilhada) é positiva e cresce quando vai do PrCo_2 para o GdCo_2 e suavemente decresce quando vai do GdCo_2 para o ErCo_2 . Por outro lado, a contribuição para o momento magnético d local devido aos íons de Co, $\tilde{m}_{ind}^d(0)$ (linha pontilhada), é sempre negativa e quase constante para a matriz pesada de $R\text{Co}_2$.

Na Fig. 5.4 mostramos o momento magnético $s-p$ local ($\tilde{m}^c(0)$) na impureza de Ta diluída em matriz de $R\text{Co}_2$. Desta figura, podemos observar que as contribuições

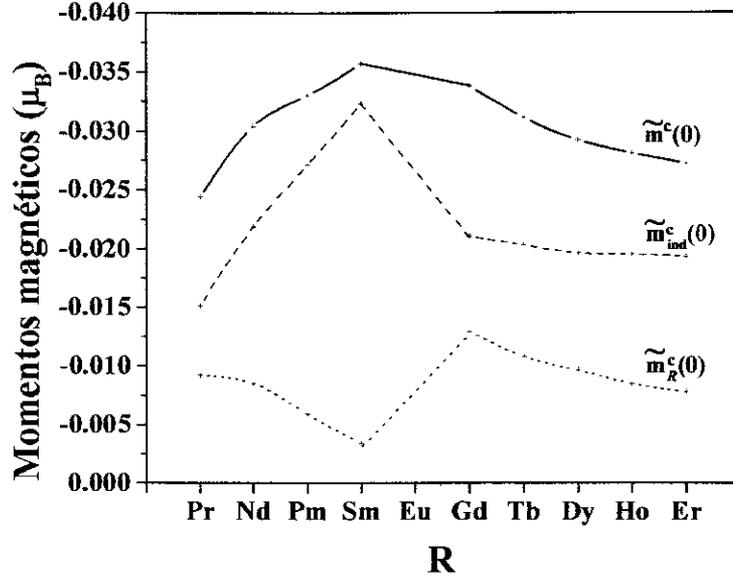


Figura 5.4: Momentos magnéticos $s-p$ calculados na impureza de Ta em matrizes de RCo_2 . A linha pontilhada corresponde à contribuição dos íons de terras-raras, $\tilde{m}_R^c(0)$, e a tracejada corresponde à contribuição dos íons de Co, $\tilde{m}_{ind}^c(0)$. A linha cheia indica o momento magnético $s-p$ total, $\tilde{m}^c(0)$, no sítio da impureza.

provenientes dos íons de terras-raras $\tilde{m}_R^c(0)$ (linha pontilhada), bem como as contribuições provenientes dos íons do Co $\tilde{m}_{ind}^c(0)$ (linha tracejada), são sempre negativas por toda a série RCo_2 . No entanto, podemos notar também que $|\tilde{m}_{ind}^c(0)|$ é sistematicamente maior que $|\tilde{m}_R^c(0)|$. Na Fig. 5.5 mostramos o campo hiperfino magnético local na impureza de Ta nas matrizes de RCo_2 . Desta figura, podemos observar que a contribuição dos estados $s-p$ (linha pontilhada) é sempre negativa, enquanto que a contribuição devido à polarização de caroço (linha pontilhada) é sempre positiva. Os campos magnéticos hiperfinos totais mostrados pela linha sólida estão em bom acordo com os dados experimentais [108].

Aplicamos também o presente modelo para calcular os campos magnéticos hiperfinos na impureza de Ta diluída em matrizes de RNi_2 . Como discutidos, anterior-

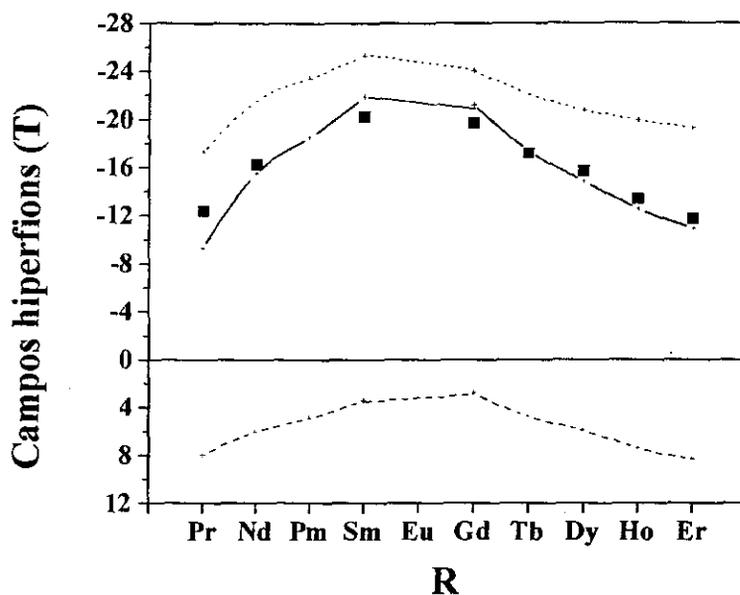


Figura 5.5: Campos magnéticos hiperfins calculados em impureza de Ta em matrizes de $R\text{Co}_2$. A linha pontilhada representa a contribuição $s-p$ de contato, enquanto que a linha tracejada representa a contribuição d de polarização de caroço. A linha sólida corresponde ao campo magnético hiperfino total. Os quadrados representam os dados experimentais, coletados da Ref. [105].

mente, os campos magnéticos hiperfins no Ta diluído nestas matrizes são inteiramente devido aos íons de terras-raras, uma vez que no $R\text{Ni}_2$, o Ni nunca é magnético. Nestes casos, os cálculos numéricos foram realizados tomando " $V_{nn\sigma}^c = V_{nn\sigma}^d = 0$ " e mantendo fixos todos os outros parâmetros. Na Fig. 5.6, mostramos os campos magnéticos hiperfins na impureza de Ta no $R\text{Ni}_2$. Desta figura, podemos observar que tanto a contribuição dos estados $s-p$ (linha pontilhada) quanto a contribuição dos estados d de polarização de caroço (linhas tracejadas), são sempre negativas.

Nosso modelo *prediz* que o campo hiperfino total $|B_{hf}|$ aumenta quando se vai do PrNi_2 para o GdNi_2 enquanto que $|B_{hf}|$ diminui quando passa do GdNi_2 para o ErNi_2 . Note que esta predição difere da estabelecida para as impurezas de Cd diluídas em

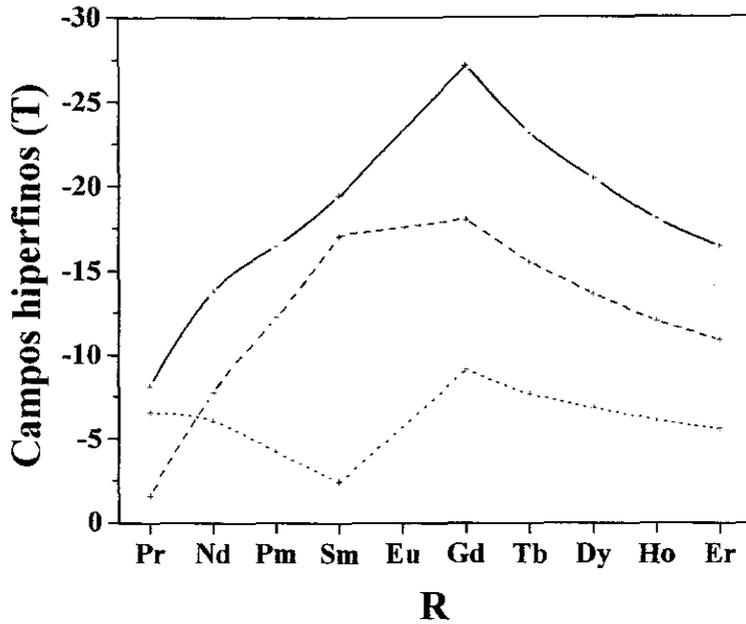


Figura 5.6: Campos magnéticos hiperfinos calculados em impureza de Ta em matrizes de RNi_2 . A linha pontilhada representa a contribuição $s-p$ de contato, enquanto que a linha tracejada representa a contribuição d de polarização de caroço. A linha cheia corresponde à predição para o campo magnético hiperfino total.

RNi_2 , uma vez que no presente caso a contribuição da polarização de caroço desempenha um papel fundamental para o campo hiperfino magnético total. Assim, é importante que se faça uma sistemática de medidas experimentais em impureza de Ta diluída em matrizes RNi_2 .

Capítulo 6

Dependência da temperatura do momento magnético local numa impureza de Ta diluída em compostos intermetálicos de YFe_2 e GdFe_2 : método da integral funcional

6.1 Introdução

Dados experimentais [109,110] mostram que os campos magnéticos em impureza diluída de Ta nos compostos intermetálicos de GdFe_2 e YFe_2 são antiparalelos para a magnetização da sub-rede do Fe, sendo negativos no intermetálico de YFe_2 e positivo no intermetálico de GdFe_2 . Os compostos intermetálicos de fases de Laves RM_2 (R = elementos de terras-raras e M = elementos de transição) se cristalizam ou em estruturas cúbicas C15 (quando $M = \text{Ni, Co, Fe, Mn}$) ou hexagonais C14 (quando $M = \text{Mn}$), em particular, ambos YFe_2 e GdFe_2 cristalizam-se em estrutura cúbica C15 [106].

Eles exibem uma variedade interessante de comportamento relacionados a mudanças em suas estruturas magnéticas, eletrônicas e de rede. Por exemplo, o composto intermetálico YFe_2 , possui um momento magnético de saturação de $2,90\mu_B \text{ mol}^{-1}$. Seu ordenamento magnético se dá por volta de 542K, a ordem magnética é mantida principalmente pelos elétrons itinerantes da sub-rede do Fe e um momento magnético pequeno é induzido na sub-rede do Y. Por outro lado, o composto de $GdFe_2$ tem sua magnetização associada tanto com os spins localizados da sub-rede do Gd quanto com os elétrons itinerantes da sub-rede do Fe. Este intermetálico exibe ordem ferrimagnética com temperatura crítica por volta de 796K, possuindo um momento magnético de saturação de $3,55\mu_B \text{ mol}^{-1}$. Embora os compostos intermetálicos de fases de Laves tenham sido estudados extensivamente, algumas de suas propriedades ainda permanecem desconhecidas. Além disso, a investigação dos campos magnéticos hiperfinos nos compostos intermetálicos de terras raras pode prover informações valiosas sobre a magnitude dos momentos magnéticos itinerantes ($3d$) e localizados ($4f$), nos casos de compostos intermetálicos de terras-raras.

Neste capítulo estudamos à temperatura finita, a formação dos momentos magnéticos locais e a sistemática de campos magnéticos hiperfinos em impureza de Ta diluída no sítio do "X" dos compostos intermetálicos de fases de Laves XFe_2 ($X = Gd$ ou Y). Para calcularmos as propriedades magnéticas das matrizes intermetálicas, usamos o modelo de Hubbard a duas sub-redes acopladas. A dependência da temperatura nas propriedades magnéticas está discutida adotando o método de integral funcional na aproximação estática [111]. Para calcularmos o momento magnético na impureza de Ta diluída nestes intermetálicos, admitimos em nosso modelo que a impureza introduz um potencial local num meio efetivo intrínseco ao método de integral funcional na aproximação

de analogia de liga (*"alloy analogy"*). Após determinarmos autoconsistentemente o potencial devido à impureza, obtemos os momentos magnéticos locais e campos hiperfinos magnéticos na impureza de Ta como uma função da temperatura.

6.2 Descrição teórica da matriz intermetálica XFe_2

Para descrevermos as matrizes intermetálicas XFe_2 , onde $X = Gd$ ou Y , iniciamos com o seguinte hamiltoniano para duas sub-redes [45]:

$$\mathcal{H} = H_d^0 + H_d^1 + H_{df}, \quad (6.1)$$

onde H_d^0 e H_d^1 descrevem os elétrons itinerantes com as respectivas interações coulombianas e são dados por:

$$\begin{aligned} H_d^0 = & \sum_{l\sigma} \varepsilon_0^X d_{l\sigma}^\dagger d_{l\sigma} + \sum_{ll'\sigma} T_{ll'}^{XX} d_{l\sigma}^\dagger d_{l'\sigma} + \sum_{j\sigma} \varepsilon_0^{Fe} d_{j\sigma}^\dagger d_{j\sigma} + \sum_{jj'\sigma} T_{jj'}^{FeFe} d_{j\sigma}^\dagger d_{j'\sigma} + \\ & + \sum_{lj\sigma} T^{XFe} \left(d_{l\sigma}^\dagger d_{j\sigma} + d_{j\sigma}^\dagger d_{l\sigma} \right) \end{aligned} \quad (6.2)$$

e

$$H_d^1 = U^X \sum_l n_{l\uparrow} n_{l\downarrow} + U^{Fe} \sum_j n_{j\uparrow} n_{j\downarrow}. \quad (6.3)$$

O termo H_{df} descreve a interação local entre os elétrons itinerantes "d" e os estados localizados quando X é um elemento de terra-rara, como no caso do $GdFe_2$, dado por:

$$H_{df} = -J_{df} \sum_l S_l^d \cdot S_l^f, \quad (6.4)$$

onde “ J_{df} ” é o parâmetro de interação de troca.

Explicitamente podemos escrever o hamiltoniano \mathcal{H} na forma

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & \sum_{l\sigma} \varepsilon_0^X d_{l\sigma}^\dagger d_{l\sigma} + \sum_{lj\sigma} T_{lj}^{XX} d_{l\sigma}^\dagger d_{j\sigma} + U^X \sum_l n_{l\uparrow} n_{l\downarrow} + \sum_{j\sigma} \varepsilon_0^{\text{Fe}} d_{j\sigma}^\dagger d_{j\sigma} + \sum_{jj'\sigma} T_{jj'}^{\text{FeFe}} d_{j\sigma}^\dagger d_{j'\sigma} + \\ & + U^{\text{Fe}} \sum_j n_{j\uparrow} n_{j\downarrow} + \sum_{lj\sigma} T^{X\text{Fe}} \left(d_{l\sigma}^\dagger d_{j\sigma} + d_{j\sigma}^\dagger d_{l\sigma} \right) - J_{df} \sum_l S_l^d \cdot S_l^f. \end{aligned} \quad (6.5)$$

Este hamiltoniano descreve um sub-sistema de elétrons itinerantes acoplados com spins localizados dos íons de terras raras, como no caso do GdFe_2 . Quando $X = Y$, isto é, no caso do YFe_2 , o último termo da Eq. (6.5) não existe. ε_0^X ($\varepsilon_0^{\text{Fe}}$) é a energia do centro da sub-rede do X (Fe); $d_{j\sigma}^\dagger$ ($d_{j\sigma}$) é o operador de criação (aniquilação) na representação de Wannier, $n_{l\sigma}$ é o operador número e T_{lj}^{XX} , $T_{jj'}^{\text{FeFe}}$ e $T^{X\text{Fe}}$ são as integrais de transferência (“hoppings”) envolvendo somente átomos da sub-rede X , envolvendo somente átomos da sub-rede do Fe e envolvendo integrais de transferência inter-sub-rede, respectivamente. “ J_{df} ” é um parâmetro de interação de troca e “ U^{Fe} (U^X)” é o parâmetro de interação coulombiana d para o Fe (X). Para tratar a interação elétron-elétron, usamos a técnica da integral funcional na aproximação estática. Neste sentido, a função de partição “ \mathcal{Z} ” relacionada ao hamiltoniano apresentado na Eq. (6.1), pode ser escrita como [45]:

$$\mathcal{Z} = \text{tr} e^{-\beta\mathcal{H}} = \text{tr} e^{-\beta(H_d^0 + H_d^1 + H_{df})}, \quad (6.6)$$

onde “ $\beta = 1/k_B T$ ”, k_B sendo a constante de Boltzman e T a temperatura. A primeira dificuldade que encontramos para obtermos as propriedades magnéticas vem do fato de que não podemos escrever a função de partição como produto de exponenciais, porque H_d^0 e H_d^1 não comutam. Adotaremos o formalismo da integral funcional, a fim de contornarmos

este problema, descrito a seguir.

6.2.1 Método da integral funcional

Para contornarmos o problema de não comutação entre H_d^0 e H_d^1 , usaremos o operador de Feymann \mathcal{T}_0 , que ordena cronologicamente em tempo fictício “s” os operadores da direita para a esquerda. Assim teremos:

$$\mathcal{Z} = \text{tr} \mathcal{T}_0 e^{-\int_0^\beta (H_{ds}^0 + H_{df_s}) ds} \cdot e^{-\int_0^\beta H_{ds}^1 ds}. \quad (6.7)$$

Explicitamente para os termos envolvendo as interações coulombianas U^{Fe} e U^X :

$$\mathcal{Z} = \text{tr} \mathcal{T}_0 e^{-\int_0^\beta (H_{ds}^0 + H_{df_s}) ds} e^{-\int_0^\beta U^X \sum_{ls} n_{ls\uparrow} n_{ls\downarrow} ds} e^{-\int_0^\beta U^{\text{Fe}} \sum_{js} n_{js\uparrow} n_{js\downarrow} ds}. \quad (6.8)$$

Fazendo a seguinte escolha para tratar as ocupações na forma quadrática

$$\sum_{ls} n_{ls\uparrow} n_{ls\downarrow} = -\frac{1}{4} \sum_{ls} \left[\left(\sum_{\sigma} i\sigma n_{ls\sigma} \right)^2 + \left(\sum_{\sigma} n_{ls\sigma} \right)^2 \right] \quad (6.9)$$

e substituindo a Eq. (6.9) na Eq. (6.8):

$$\begin{aligned} \mathcal{Z} = & \text{tr} \mathcal{T}_0 e^{-\int_0^\beta (H_{ds}^0 + H_{df_s}) ds} e^{\int_0^\beta \frac{U^X}{4} \sum_{ls} [(\sum_{\sigma} i n_{ls\sigma})^2 + (\sum_{\sigma} n_{ls\sigma})^2] ds} \times \\ & \times e^{\int_0^\beta \frac{U^{\text{Fe}}}{4} \sum_{js} [(\sum_{\sigma} i n_{js\sigma})^2 + (\sum_{\sigma} n_{js\sigma})^2] ds}. \end{aligned} \quad (6.10)$$

Usando a relação de Hubbard-Stratonovich [32, 33]

$$e^{\alpha A^2} = C \int ds e^{-\alpha x^2 + 2\alpha Ax}, \quad (6.11)$$

onde C é uma constante não importante¹ para o problema ($C = 1$) e utilizando esta relação nos termos “ $(\sum_{\sigma} in_{l\sigma})^{2n}$ ” e “ $(\sum_{\sigma} \sigma n_{l\sigma})^{2n}$ ” das duas últimas integrais da Eq. (6.10), ou seja,

$$e^{\int_0^{\beta} \frac{U}{4} \sum_{ls} (\sum_{\sigma} in_{l\sigma})^2 ds} = \int \prod_{ls} d\nu_{ls} e^{\int_0^{\beta} [-\frac{U}{4} \sum_{ls} \nu_{ls}^2 + \frac{U}{2} \sum_{l\sigma} i\nu_{ls} n_{l\sigma}] ds} \quad e \quad (6.12a)$$

$$e^{\int_0^{\beta} \frac{U}{4} \sum_{ls} (\sum_{\sigma} \sigma n_{l\sigma})^2 ds} = \int \prod_{ls} d\xi_{ls} e^{\int_0^{\beta} [-\frac{U}{4} \sum_{ls} \xi_{ls}^2 + \frac{U}{2} \sum_{l\sigma} i\xi_{ls} n_{l\sigma}] ds} \quad (6.12b)$$

Observemos, que 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 “ ξ ” e campos elétricos “ ν ” flutuantes. Então, com as transformações (6.12a) e (6.12b), aplicadas na Eq.(6.10), teremos:

$$\begin{aligned} \mathcal{Z} = & \text{tr } \mathcal{T}_0 e^{-\int_0^{\beta} (H_{ds}^0 + H_{df_s}) ds} \cdot \int \prod_{ls} d\nu_{ls} e^{\int_0^{\beta} [-\frac{U^X}{4} \sum_{ls} \nu_{ls}^2 + \frac{U^X}{2} \sum_{l\sigma} i\nu_{ls} n_{l\sigma}] ds} \times \\ & \times \int \prod_{ls} d\xi_{ls} e^{\int_0^{\beta} [-\frac{U^X}{4} \sum_{ls} \xi_{ls}^2 + \frac{U^X}{2} \sum_{l\sigma} i\xi_{ls} n_{l\sigma}] ds} \cdot \int \prod_{js} d\nu_{js} e^{\int_0^{\beta} [-\frac{U^{Fe}}{4} \sum_{js} \nu_{js}^2 + \frac{U^{Fe}}{2} \sum_{j\sigma} i\nu_{js} n_{j\sigma}] ds} \times \\ & \times \int \prod_{js} d\xi_{js} e^{\int_0^{\beta} [-\frac{U^{Fe}}{4} \sum_{js} \xi_{js}^2 + \frac{U^{Fe}}{2} \sum_{j\sigma} i\xi_{js} n_{j\sigma}] ds} \quad (6.13) \end{aligned}$$

Agrupando os termos na Eq. (6.13) e observando que o traço (tr) não opera nos termos em “ ν ” e “ ξ ”, a função de partição \mathcal{Z} pode ser escrita como

$$\begin{aligned} \mathcal{Z} = & \mathcal{T}_0 \int \prod_{ls} d\nu_{ls} d\xi_{ls} \int \prod_{js} d\nu_{js} d\xi_{js} e^{\int_0^{\beta} [-\frac{U^X}{4} \sum_{ls} (\nu_{ls}^2 + \xi_{ls}^2) + \frac{U^{Fe}}{4} \sum_{js} (\nu_{js}^2 + \xi_{js}^2)] ds} \\ & \times \text{tr} e^{-\int_0^{\beta} (H_{ds}^0 - \frac{U^X}{2} \sum_{l\sigma} (i\nu_{ls} + \sigma \xi_{ls}) n_{l\sigma} - \frac{U^{Fe}}{2} \sum_{j\sigma} (i\nu_{js} + \sigma \xi_{js}) n_{j\sigma}) ds} \cdot e^{-\int_0^{\beta} H_{df_s} ds} \quad (6.14) \end{aligned}$$

¹Uma forte razão para fazermos esta escolha vem do fato que para os cálculos envolvendo derivadas do logaritmo da função de partição, este termo se cancela naturalmente.

Devido à não trivialidade do cálculo da função de partição \mathcal{Z} , usaremos a aproximação *estática*, que consiste em desprezar os efeitos dinâmicos dos campos flutuantes “ ν ” e “ ξ ”, via eliminação temporal destes operadores. Com a aproximação estática, a função de partição \mathcal{Z} para a matriz intermetálica se torna

$$\begin{aligned} \mathcal{Z} = & \int \prod_l d\nu_l d\xi_l \int \prod_j d\nu_j d\xi_j e^{-\beta \left[-\frac{U^X}{4} \sum_l (\nu_l^2 + \xi_l^2) + \frac{U^{\text{Fe}}}{4} \sum_j (\nu_j^2 + \xi_j^2) \right]} \\ & \times \text{tr} e^{-\beta \left(H_d^0 - \frac{U^X}{2} \sum_{l\sigma} (i\nu_l + \sigma\xi_l) n_{l\sigma} - \frac{U^{\text{Fe}}}{2} \sum_{j\sigma} (i\nu_j + \sigma\xi_j) n_{j\sigma} \right)} \cdot e^{-\beta H_{df}} . \end{aligned} \quad (6.15)$$

Podemos definir um hamiltoniano efetivo \tilde{H}_d^0 , tal que

$$\tilde{H}_d^0 = H_d^0 - \frac{U^X}{2} \sum_{l\sigma} (i\nu_l + \sigma\xi_l) n_{l\sigma} - \frac{U^{\text{Fe}}}{2} \sum_{j\sigma} (i\nu_j + \sigma\xi_j) n_{j\sigma} \quad (6.16)$$

ou ainda, substituindo H_d^0 , Eq. (6.2), neste hamiltoniano efetivo \tilde{H}_d^0 , explicitamente teremos a forma

$$\begin{aligned} \tilde{H}_d^0 = & \sum_{l\sigma} \left[\varepsilon_0^X - \frac{U^X}{2} (i\nu_l + \sigma\xi_l) \right] d_{l\sigma}^\dagger d_{l\sigma} + \sum_{ll'\sigma} T_{ll'}^{XX} d_{l\sigma}^\dagger d_{l'\sigma} + \\ & + \sum_{j\sigma} \left[\varepsilon_0^{\text{Fe}} - \frac{U^{\text{Fe}}}{2} (i\nu_j + \sigma\xi_j) \right] d_{j\sigma}^\dagger d_{j\sigma} + \sum_{jj'\sigma} T_{jj'}^{\text{FeFe}} d_{j\sigma}^\dagger d_{j'\sigma} + \sum_{lj\sigma} T^{X\text{Fe}} \left(d_{l\sigma}^\dagger d_{j\sigma} + d_{j\sigma}^\dagger d_{l\sigma} \right) . \end{aligned} \quad (6.17)$$

A fim de escrevermos o hamiltoniano efetivo em uma forma mais reduzida, definiremos os termos entre colchetes de (6.17) como energias efetivas, ou seja,

$$\varepsilon_{l0}^X \equiv \varepsilon_0^X - \frac{U^X}{2} (i\nu_l + \sigma\xi_l) \quad \text{e} \quad (6.18a)$$

$$\varepsilon_{j0}^{\text{Fe}} \equiv \varepsilon_0^{\text{Fe}} - \frac{U^{\text{Fe}}}{2} (i\nu_j + \sigma\xi_j) . \quad (6.18b)$$

Assim, o hamiltoniano efetivo \tilde{H}_d^0 se reduz a

$$\begin{aligned} \tilde{H}_d^0 = & \sum_{l\sigma} \varepsilon_{l0}^X d_{l\sigma}^\dagger d_{l\sigma} + \sum_{ll'\sigma} T_{ll'}^{XX} d_{l\sigma}^\dagger d_{l'\sigma} + \sum_{j\sigma} \varepsilon_{j0}^{\text{Fe}} d_{j\sigma}^\dagger d_{j\sigma} + \sum_{jj'\sigma} T_{jj'}^{\text{FeFe}} d_{j\sigma}^\dagger d_{j'\sigma} + \\ & + \sum_{lj\sigma} T^{X\text{Fe}} \left(d_{l\sigma}^\dagger d_{j\sigma} + d_{j\sigma}^\dagger d_{l\sigma} \right) . \end{aligned} \quad (6.19)$$

Utilizando este hamiltoniano efetivo \tilde{H}_d^0 , (6.19), de volta na função de partição \mathcal{Z} (Eq. (6.15)), teremos uma forma mais compacta dada por

$$\mathcal{Z} = \int \prod_l d\nu_l d\xi_l \int \prod_j d\nu_j d\xi_j e^{-\beta \left[-\frac{\nu^X}{4} \sum_l (\nu_l^2 + \xi_l^2) + \frac{\nu^{\text{Fe}}}{4} \sum_j (\nu_j^2 + \xi_j^2) \right]} \cdot \text{tr} e^{-\beta \tilde{H}_d^0} \cdot e^{-\beta H_{df}} . \quad (6.20)$$

Agora, iremos expandir o termo “ $e^{-\beta H_{df}}$ ” (ver Eq.(6.4)) em potências de J_{df} conservando somente termos até segunda ordem e tomando a média sobre as variáveis dos elétrons itinerantes “ d ” e sobre os estados localizados “ f ”, a função de partição \mathcal{Z} fica escrita como

$$\begin{aligned} \mathcal{Z} = & \int \prod_l d\nu_l d\xi_l \int \prod_j d\nu_j d\xi_j e^{-\beta \left[-\frac{\nu^X}{4} \sum_l (\nu_l^2 + \xi_l^2) + \frac{\nu^{\text{Fe}}}{4} \sum_j (\nu_j^2 + \xi_j^2) \right]} \times \\ & \times \text{tr} e^{-\beta \tilde{H}_d^0} \left\{ 1 + \beta J_{df} \sum_l \langle S_l^d \rangle S_l^f + \beta J_{df} \sum_l S_l^d \langle S_l^f \rangle + \frac{1}{2} (\beta J_{df})^2 \sum_l S_l^f \langle S_l^d S_l^d \rangle S_l^f \right\} , \end{aligned} \quad (6.21)$$

onde foi desprezada a média sobre a interação entre dois estados localizados envolvendo termos de ordem superior em J_{df} . Nesta Eq.(6.21), os valores médios sobre os estados d , incluindo implicitamente os campos flutuantes, são calculados por:

$$\langle S^d \rangle = \frac{\text{tr} S^d e^{-\beta \tilde{H}_d}}{\text{tr} e^{-\beta \tilde{H}_d}} . \quad (6.22)$$

Uma relação semelhante a esta vale para a média sobre os estados f . O valor médio $\langle S_l^d S_{l'}^d \rangle$ pode ser escrito em termos da susceptibilidade magnética como:

$$\langle S_l^d S_{l'}^d \rangle = \frac{\chi_{ll'}^d}{\beta (g\mu_B)^2} + \langle S_l^d \rangle \cdot \langle S_{l'}^d \rangle. \quad (6.23)$$

A susceptibilidade $\chi_{ll'}^d$ definida acima, é interpretada como a resposta no sítio “ l ” à aplicação de um campo magnético no sítio “ l' ”. Substituindo a Eq.(6.23) em (6.21), escrevemos a função de partição \mathcal{Z} como:

$$\begin{aligned} \mathcal{Z} = & \int \prod_l d\nu_l d\xi_l \int \prod_j d\nu_j d\xi_j e^{-\beta \left[-\frac{v^X}{4} \sum_l (\nu_l^2 + \xi_l^2) + \frac{v^F e}{4} \sum_j (\nu_j^2 + \xi_j^2) \right]} \times \\ & \times \text{tr} e^{-\beta \tilde{H}_d^0} \left\{ 1 + \beta J_{df} \sum_l \langle S_l^d \rangle S_l^f + \beta J_{df} \sum_l S_l^d \langle S_l^f \rangle + \frac{1}{2} \left(\frac{\beta J_{df}}{g\mu_B} \right)^2 \sum_l S_l^f \chi_{ll'}^d S_{l'}^f + \right. \\ & \left. + \frac{1}{2} (\beta J_{df})^2 \sum_l \left(S_l^f \cdot \langle S_l^d \rangle \right) \left(\langle S_{l'}^d \rangle \cdot S_{l'}^f \right) \right\}, \quad (6.24) \end{aligned}$$

Usando novamente o fato de que o parâmetro J_{df} é pequeno, podemos reescrever a função de partição do sistema como um produto de duas funções de partição acopladas associadas aos subsistemas de elétrons itinerantes “ d ” e estados localizados “ f ” na forma:

$$\mathcal{Z} = \mathcal{Z}_d \cdot \mathcal{Z}_f, \quad (6.25)$$

onde explicitamente,

$$\mathcal{Z}_d = \int \prod_l d\nu_l d\xi_l \int \prod_j d\nu_j d\xi_j e^{-\beta \left[-\frac{v^X}{4} \sum_l (\nu_l^2 + \xi_l^2) + \frac{v^F e}{4} \sum_j (\nu_j^2 + \xi_j^2) \right]} \cdot \text{tr} e^{-\beta \tilde{H}_d}, \quad (6.26)$$

e

$$Z_f = \text{tr} e^{-\beta \tilde{H}_f}, \quad (6.27)$$

onde

$$\tilde{H}_d = \tilde{H}_d^0 + J_{df} \sum_l \langle S_l^f \rangle \cdot S_l^d \quad (6.28)$$

e

$$\tilde{H}_f = -J_{df} \sum_l \langle S_l^d \rangle S_l^f - \frac{1}{2} \left(\frac{\beta J_{df}}{g\mu_B} \right)^2 \sum_l S_l^f \chi_{ll'}^d S_{l'}^f - g\mu_B \sum_l S_l^f \cdot h_l^{\text{ext}}. \quad (6.29)$$

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

a) O subsistema de elétrons itinerantes

Para tratarmos o hamiltoniano efetivo que descreve o subsistema de elétrons itinerantes “d”, Eq.(6.28), adotaremos a aproximação do potencial coerente (CPA), como descrito na Ref. [111] e no apêndice C, pág.187, escrevendo o hamiltoniano efetivo \tilde{H}_d na forma:

$$\tilde{H}_d = H_0 + H^X + H^{\text{Fe}}, \quad (6.30)$$

com

$$H_d^0 = \sum_{l\sigma} \Sigma_\sigma^X d_{l\sigma}^\dagger d_{l\sigma} + \sum_{ll'\sigma} T_{ll'}^{XX} d_{l\sigma}^\dagger d_{l'\sigma} + \sum_{j\sigma} \Sigma_\sigma^{\text{Fe}} d_{j\sigma}^\dagger d_{j\sigma} + \sum_{jj'\sigma} T_{jj'}^{\text{FeFe}} d_{j\sigma}^\dagger d_{j'\sigma} + \sum_{lj\sigma} T^{X\text{Fe}} \left(d_{l\sigma}^\dagger d_{j\sigma} + d_{j\sigma}^\dagger d_{l\sigma} \right), \quad (6.31)$$

$$H_d^X = \sum_\sigma \left[\varepsilon_{l\sigma}^X - \Sigma_\sigma^X + \frac{1}{2} \sigma J_{df} \langle S_l^f \rangle \right] d_{l_0\sigma}^\dagger d_{l_0\sigma} = \sum_\sigma V_\sigma^X d_{l_0\sigma}^\dagger d_{l_0\sigma} \quad (6.32)$$

e

$$H_d^{\text{Fe}} = \sum_\sigma \left[\varepsilon_{j\sigma}^{\text{Fe}} - \Sigma_\sigma^{\text{Fe}} \right] d_{j_0\sigma}^\dagger d_{j_0\sigma} = \sum_\sigma V_\sigma^{\text{Fe}} d_{j_0\sigma}^\dagger d_{j_0\sigma}. \quad (6.33)$$

onde utilizamos “ $S_{l_0}^d = \frac{1}{2} \sum_\sigma \sigma n_{l_0\sigma} = \frac{1}{2} \sum_\sigma \sigma d_{l_0\sigma}^\dagger d_{l_0\sigma}$ ”. Σ_σ^X ($\Sigma_\sigma^{\text{Fe}}$) é a energia do meio efetivo do X (Fe).

As equações CPA, como desenvolvidas no apêndice C, são obtidas como

$$\int d\xi_{l_0} d\nu_{l_0} \frac{V_\sigma^X(\xi_{l_0} \nu_{l_0})}{1 - V_\sigma^X(\xi_{l_0} \nu_{l_0}) g_{l_0 l_0 \sigma}^{XX}(z)} P^X(\xi_{l_0} \nu_{l_0}) = 0 \quad e \quad (6.34)$$

$$\int d\xi_{j_0} d\nu_{j_0} \frac{V_\sigma^{\text{Fe}}(\xi_{j_0} \nu_{j_0})}{1 - V_\sigma^{\text{Fe}}(\xi_{j_0} \nu_{j_0}) g_{j_0 j_0 \sigma}^{\text{FeFe}}(z)} P^{\text{Fe}}(\xi_{j_0} \nu_{j_0}) = 0. \quad (6.35)$$

As distribuições de probabilidade P^X e P^{Fe} , que aparecem em (6.34) e (6.35), são definidas

por

$$P^X(\xi_{l_0} \nu_{l_0}) = \frac{e^{-\beta \Psi^X(\xi_{l_0} \nu_{l_0})}}{\int d\xi_{l_0} d\nu_{l_0} e^{-\beta \Psi^X(\xi_{l_0} \nu_{l_0})}} \quad e \quad (6.36)$$

$$P^{\text{Fe}}(\xi_{j_0} \nu_{j_0}) = \frac{e^{-\beta \Psi^{\text{Fe}}(\xi_{j_0} \nu_{j_0})}}{\int d\xi_{j_0} d\nu_{j_0} e^{-\beta \Psi^{\text{Fe}}(\xi_{j_0} \nu_{j_0})}}. \quad (6.37)$$

Observemos que nas Eqs. (6.34) e (6.35), o acoplamento entre as sub-redes do X e do Fe está contido implicitamente nas funções de Green $g_{l_0 l_0 \sigma}^{XX}(z)$ e $g_{j_0 j_0 \sigma}^{\text{FeFe}}(z)$ definidas por

$$g_{l_0 l_0 \sigma}^{XX}(z) = \frac{(z - \Sigma_{\sigma}^{\text{Fe}} - E_{-\sigma}) F(E_{-\sigma}) - (z - \Sigma_{\sigma}^{\text{Fe}} - E_{+\sigma}) F(E_{+\sigma})}{(\alpha - \gamma^2)(E_{+\sigma} - E_{-\sigma})} \quad (6.38)$$

e

$$g_{j_0 j_0 \sigma}^{\text{FeFe}}(z) = \frac{(z - \Sigma_{\sigma}^X - \alpha E_{-\sigma}) F(E_{-\sigma}) - (z - \Sigma_{\sigma}^X - \alpha E_{+\sigma}) F(E_{+\sigma})}{(\alpha - \gamma^2)(E_{+\sigma} - E_{-\sigma})}, \quad (6.39)$$

onde $F(E_{\pm\sigma})$ é a transformada de Hilbert da densidade de estados $\rho_0(\epsilon)$ associada à sub-rede do Fe dada por

$$F(E_{\pm\sigma}) = \int \frac{\rho_0}{(z - E_{\pm\sigma})} dz \quad (6.40)$$

e

$$E_{\pm\sigma} = \frac{[z - \epsilon_{\sigma}^X + \alpha(z - \epsilon_{\sigma}^{\text{Fe}})] \pm \sqrt{[z - \epsilon_{\sigma}^X - \alpha(z - \epsilon_{\sigma}^{\text{Fe}})]^2 - 4(\alpha - \gamma^2)(z - \epsilon_{\sigma}^X)(z - \epsilon_{\sigma}^{\text{Fe}})}}{2(\alpha - \gamma^2)} \quad (6.41)$$

As distribuições de probabilidade P^X e P^{Fe} , que aparecem em (6.34) e (6.35), são definidas por

$$P^X(\xi_{l_0} \nu_{l_0}) = \frac{e^{-\beta\Psi^X(\xi_{l_0} \nu_{l_0})}}{\int d\xi_{l_0} d\nu_{l_0} e^{-\beta\Psi^X(\xi_{l_0} \nu_{l_0})}} \quad e \quad (6.42)$$

$$P^{\text{Fe}}(\xi_{j_0} \nu_{j_0}) = \frac{e^{-\beta\Psi^{\text{Fe}}(\xi_{j_0} \nu_{j_0})}}{\int d\xi_{j_0} d\nu_{j_0} e^{-\beta\Psi^{\text{Fe}}(\xi_{j_0} \nu_{j_0})}}, \quad (6.43)$$

onde as energias livres efetivas Ψ^X e Ψ^{Fe} associadas a cada sub-rede, são dadas por

$$\Psi^X(\xi_{l_0}, \nu_{l_0}) = \frac{U^X}{4} (\xi_{l_0}^2 + \nu_{l_0}^2) + \frac{1}{\pi} \int d\varepsilon f(\varepsilon) \text{Im} \sum_{\sigma} \ln [1 - V_{\sigma}^X(\xi_{l_0}, \nu_{l_0}) g_{l_0 l_0 \sigma}^{XX}(z)] \quad (6.44)$$

e

$$\Psi^{\text{Fe}}(\xi_{j_0}, \nu_{j_0}) = \frac{U^{\text{Fe}}}{4} (\xi_{j_0}^2 + \nu_{j_0}^2) + \frac{1}{\pi} \int d\varepsilon f(\varepsilon) \text{Im} \sum_{\sigma} \ln [1 - V_{\sigma}^{\text{Fe}}(\xi_{j_0}, \nu_{j_0}) g_{l_0 l_0 \sigma}^{\text{FeFe}}(z)], \quad (6.45)$$

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

A função de partição associada ao subsistema de elétrons itinerantes é calculada utilizando a aproximação de bandas homotéticas e desprezando os termos de segunda ordem nas integrais de transferência. Desta forma a função de partição fatora em um produto de duas funções de partição efetivas associadas a cada sub-rede, onde o salto entre as sub-redes está implicitamente incluído. Temos então:

$$\mathcal{Z}_d = \mathcal{Z}_d^X \cdot \mathcal{Z}_d^{\text{Fe}}, \quad (6.46)$$

onde \mathcal{Z}_d^X ($\mathcal{Z}_d^{\text{Fe}}$) é a função da sub-rede do X (Fe) dada por:

$$\mathcal{Z}_d^X = \int \prod_l d\nu_l d\xi_l e^{-\beta\Psi^X(\nu_l, \xi_l)} \quad (6.47)$$

e

$$\mathcal{Z}_d^{\text{Fe}} = \int \prod_j d\nu_j d\xi_j e^{-\beta\Psi^{\text{Fe}}(\nu_j, \xi_j)}. \quad (6.48)$$

b) Subsistema de estados localizados

O hamiltoniano \tilde{H}_f descreve o sub-sistema de spins localizados acoplados aos elétrons itinerantes. A contribuição de spins localizados à magnetização total calculada é dada por

$$M^f = g\mu_B \langle S^f \rangle, \quad (6.49)$$

onde o valor médio $\langle S^f \rangle$ é dado em termos da função de Brillouin [111] como

$$\langle S^f \rangle = S \cdot B_S(\eta), \quad (6.50)$$

onde

$$B_S(\eta) = \frac{1}{S} \left[\left(S + \frac{1}{2} \right) \coth \left[\left(S + \frac{1}{2} \right) \eta \right] - \frac{1}{2} \coth \left[\frac{1}{2} \eta \right] \right]. \quad (6.51)$$

é a função de Brillouin e a variável η é definida por:

$$\eta = \beta \left[g\mu_B h^{\text{ext}} + J_{df} \langle S_l^d \rangle + N(X) \frac{1}{2} \left(\frac{J_{df}}{g\mu_B} \right)^2 \chi_{ll_0}^d \cdot \langle S_l^f \rangle \right], \quad (6.52)$$

onde $N(X)$ é o número de primeiros vizinhos de um dado sítio ocupado por um elemento

X e $\chi_{ll_0}^d$ é a susceptibilidade magnética, obtida na Ref. [111], é dada por

$$\begin{aligned} \chi_{ll_0}^d = & -\beta \frac{\int d\xi d\nu (\xi \cdot f_{l\nu}(\xi)) e^{-\beta \bar{\Psi}^X(\xi, \nu)}}{\int d\xi d\nu e^{-\beta \bar{\Psi}^X(\xi, \nu)}} - \beta \frac{\int d\xi d\nu \xi e^{-\beta \bar{\Psi}^X(\xi, \nu)}}{\int d\xi d\nu e^{-\beta \bar{\Psi}^X(\xi, \nu)}} + \\ & -\beta \frac{\int d\xi d\nu f_{l\nu}(\xi) e^{-\beta \bar{\Psi}^X(\xi, \nu)}}{\int d\xi d\nu e^{-\beta \bar{\Psi}^X(\xi, \nu)}}, \end{aligned} \quad (6.53)$$

onde $h_{l_0}^{\text{ext}}$ é um campo externo aplicado,

$$f_{l_0}(\xi) = \frac{1}{\pi} \int dz f(z) \text{Im} \sum_{\sigma} \sigma \frac{\partial}{\partial z} \ln [1 - V_{\sigma}^X(\xi_l \nu_l) g_{l_0 l_0 \sigma}^{XX}(z)] \quad (6.54)$$

e

$$\overline{\Psi^X}(\xi_l \nu_l) = \Psi^X(\xi_l \nu_l) + \Psi^X(\xi_l \nu_l) \Big|_{h_{l_0}^{\text{ext}}},$$

onde a energia livre $\Psi^X(\xi_l \nu_l)$ descrita na Eq. (6.44) é

$$\Psi^X(\xi_l \nu_l) \Big|_{h_{l_0}^{\text{ext}}} = -\frac{1}{\pi} \int d\varepsilon f(\varepsilon) \text{Im} \sum_{\sigma} \frac{V_{\sigma}^X(\xi_l \nu_l)}{1 - V_{\sigma}^X(\xi_l \nu_l) g_{l_0 l_0 \sigma}^{XX}(z)} \frac{\sigma h_{l_0}^{\text{ext}}}{1 + \sigma h_{l_0}^{\text{ext}} g_{l_0 l_0 \sigma}^{XX}(z)} \frac{\partial g_{l_0 l_0 \sigma}^{XX}(z)}{\partial z}. \quad (6.55)$$

$h_{l_0}^{\text{ext}}$ é um campo externo que atua no sítio “ l_0 ” da sub-rede do X . No caso de $h_{l_0}^{\text{ext}} = 0$, a energia $\overline{\Psi^X}(\xi_l \nu_l)$ (Eq.(6.55)) se reduz à energia livre $\Psi^X(\xi_l \nu_l)$ definida na Eq.(6.44).

6.3 Descrição teórica da introdução de impureza na sub-rede do X em compostos $X\text{Fe}_2$

Descrevemos agora os efeitos causados pela introdução de uma impureza de Ta, diluída no sítio X dos compostos intermetálicos do tipo $X\text{Fe}_2$. O hamiltoniano \mathcal{H} que descreve este problema pode ser dado como

$$\mathcal{H} = \tilde{H}_d + \mathcal{V}_{0\sigma}^{\text{Ta}}, \quad (6.56)$$

onde \tilde{H}_d é o hamiltoniano efetivo para o composto intermetálico sem a presença da impureza definido na Eq. (6.30) e $\mathcal{V}_{0\sigma}^{\text{Ta}}$ é o potencial surgido pela introdução da impureza

dado por

$$\mathcal{V}_{0\sigma}^{\text{Ta}} = (\varepsilon_{\sigma}^{\text{Ta}} - \Sigma_{\sigma}^X(z)) d_{0\sigma}^{\dagger} d_{0\sigma} \quad . \quad (6.57)$$

Explicitamente, para o hamiltoniano \mathcal{H} , temos a seguinte forma

$$\begin{aligned} H_0 = & \sum_{l\sigma} \Sigma_{\sigma}^X(z) d_{l\sigma}^{\dagger} d_{l\sigma} + \sum_{lj\sigma} T_{lj}^{XX} d_{l\sigma}^{\dagger} d_{j\sigma} + \sum_{j\sigma} \Sigma_{\sigma}^{\text{Fe}}(z) d_{j\sigma}^{\dagger} d_{j\sigma} + \sum_{jj'\sigma} T_{jj'}^{\text{FeFe}} d_{j\sigma}^{\dagger} d_{j'\sigma} \\ & + \sum_{lj\sigma} T^{X\text{Fe}} \left(d_{l\sigma}^{\dagger} d_{j\sigma} + d_{j\sigma}^{\dagger} d_{l\sigma} \right) + \sum_{\sigma} (\varepsilon_{\sigma}^{\text{Ta}} - \Sigma_{\sigma}^X(z)) d_{0\sigma}^{\dagger} d_{0\sigma}, \end{aligned} \quad (6.58)$$

definindo um problema Wolf-Clogston em um meio efetivo na sub-rede X . Usando a equação matricial de Dyson, as funções de Green perturbadas para este problema podem ser escritas como:

$$\begin{aligned} \begin{bmatrix} G_{\sigma}^{XX}(z) & G_{\sigma}^{X\text{Fe}}(z) \\ G_{\sigma}^{\text{Fe}X}(z) & G_{\sigma}^{\text{FeFe}}(z) \end{bmatrix} &= \begin{bmatrix} g_{\sigma}^{XX}(z) & g_{\sigma}^{X\text{Fe}}(z) \\ g_{\sigma}^{\text{Fe}X}(z) & g_{\sigma}^{\text{FeFe}}(z) \end{bmatrix} + \\ &+ \begin{bmatrix} g_{\sigma}^{XX}(z) & g_{\sigma}^{X\text{Fe}}(z) \\ g_{\sigma}^{\text{Fe}X}(z) & g_{\sigma}^{\text{FeFe}}(z) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathcal{V}_{0\sigma}^{\text{Ta}} & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} G_{\sigma}^{XX}(z) & G_{\sigma}^{X\text{Fe}}(z) \\ G_{\sigma}^{\text{Fe}X}(z) & G_{\sigma}^{\text{FeFe}}(z) \end{bmatrix}, \end{aligned} \quad (6.59)$$

onde $g_{\sigma}^{XX}(z)$ e $g_{\sigma}^{\text{FeFe}}(z)$ são as funções de Green para a matriz intermetálica. A função de Green perturbada $G_{lj\sigma}^{XX}(z)$ é dada por:

$$G_{lj\sigma}^{XX}(z) = g_{lj\sigma}^{XX}(z) + g_{i0\sigma}^{XX}(z) \frac{[\varepsilon_{\sigma}^{\text{Ta}} - \Sigma_{\sigma}^X(z)]}{1 - g_{00\sigma}^{XX}(z) [\varepsilon_{\sigma}^{\text{Ta}} - \Sigma_{\sigma}^X(z)]} g_{0j\sigma}^{XX}(z), \quad (6.60)$$

onde fazendo “ $l = j = 0$ ”, obtemos a função de Green no sítio da impureza $G_{00\sigma}^{XX}(z)$ sob a forma:

$$G_{00\sigma}^{XX}(z) = \frac{g_{00\sigma}^{XX}(z)}{1 - g_{00\sigma}^{XX}(z) [\varepsilon_{\sigma}^{\text{Ta}} - \Sigma_{\sigma}^X(z)]}; \quad (6.61)$$

6.3.1 Regra de soma de Friedel generalizada

A mudança no número de ocupação é calculada por:

$$\Delta Z_{\sigma}^X = \ln [1 - g_{00\sigma}^{XX}(\varepsilon_{\text{F}}) (\varepsilon_{\sigma}^{\text{Ta}} - \Sigma_{\sigma}^X(\varepsilon_{\text{F}}))]. \quad (6.62)$$

A energia $\varepsilon_{\sigma}^{\text{Ta}}$ deve ser autoconsistentemente determinada utilizando a condição de Friedel para a blindagem de cargas

$$\Delta Z^X = \Delta Z_{\uparrow}^X + \Delta Z_{\downarrow}^X. \quad (6.63)$$

6.3.2 Momento magnético e campo hiperfino

A densidade de estados local por direção de spin é dada por

$$\rho_{0\sigma}(\varepsilon) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} G_{00\sigma}^{XX}(z). \quad (6.64)$$

A ocupação eletrônica local ($n_{0\sigma}$) é obtida integrando a densidade de estados local até o nível de Fermi, isto é,

$$n_{0\sigma} = \int_{-\infty}^{\varepsilon_{\text{F}}} \rho_{0\sigma}(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon, \quad (6.65)$$

onde $f(\varepsilon)$ é a função de Fermi. O momento magnético d na impureza de Ta é então dado por

$$\tilde{m}_d(0) = \sum_{\sigma} \sigma n_{0\sigma}. \quad (6.66)$$

Incluimos também de uma maneira fenomenológica, o momento magnético local s - p $\tilde{m}_c(0)$. Este momento é obtido através de $\tilde{m}_c(0) = -\gamma m_d^X$, onde o parâmetro γ é da ordem de 0,1 [84]. O campo hiperfino magnético total no sítio da impureza de Ta é dado por duas contribuições: uma contribuição devido à polarização dos elétrons de condução (CEP),

$$B_{hf}^{\text{CEP}} = A(Z_{\text{imp}})\tilde{m}_c(0) \quad (6.67)$$

e outra devido a polarização dos elétrons do caroço (CP)

$$B_{hf}^{\text{CP}} = A_{cp}^d \tilde{m}_d(0). \quad (6.68)$$

O campo magnético hiperfino total B_{hf} é obtido como a somas das contribuições “ $B_{hf} = B_{hf}^{\text{CEP}} + B_{hf}^{\text{CP}}$ ”, isto é,

$$B_{hf} = A(Z_{\text{imp}})\tilde{m}_c(0) + A_{cp}^d \tilde{m}_d(0), \quad (6.69)$$

onde $A(Z_{\text{imp}})$ é o parâmetro de acoplamento de contato de Fermi-Segrè e A_{cp}^d é o parâmetro de polarização de caroço d [13].

6.4 Resultados numéricos

Para obtermos os resultados numéricos para o sistema de uma impureza de Ta diluídas nas matrizes metálicas $X\text{Fe}_2$, precisamos realizar alguns passos autoconsistentes. O primeiro passo consiste em descrevermos o intermetálico na ausência de impureza. Para descrevermos o intermetálico puro, utilizamos o mesmo procedimento adotado na Ref. [111]. Este procedimento consiste em resolver dois conjuntos de equações, isto é, um para cada sistema (itinerante e localizado), no caso do GdFe_2 e apenas um conjunto no caso do YFe_2 (para o sistema itinerante). Primeiro tomamos o valor médio $\langle S_i^f \rangle = 0$ e efetuamos a autoconsistência para os subsistemas de elétrons itinerantes e ao final calculamos a magnetização $\langle S_i^d \rangle$ e a susceptibilidade χ_{ii}^d . Uma vez obtidos estes valores, entramos na autoconsistência para o subsistema de estados localizados, como no caso do GdFe_2 , para calcularmos um novo valor para a magnetização localizada $\langle S_i^f \rangle$. A partir de então, com este novo valor de $\langle S_i^f \rangle$ retornamos às equações do subsistema de elétrons itinerantes e recalculamos novos valores para a magnetização $\langle S_i^d \rangle$ e para a susceptibilidade χ_{ii}^d . Então, a magnetização d e a amplitude do momento local nas sub-redes do X e do Fe , são calculadas por

$$\langle m_A \rangle = \langle \xi \rangle \quad (6.70)$$

e

$$\langle m_A^2 \rangle = \langle \xi^2 \rangle - \frac{2}{UI} k_B T, \quad (6.71)$$

onde “ $A = X$ ou Fe”, sendo o valor médio dado por

$$\langle \xi \rangle = \int d\xi d\nu \xi P^A(\xi\nu). \quad (6.72)$$

Com as autoconsistências da matriz realizadas, tomamos o segundo passo em determinar o valor de $\varepsilon_\sigma^{\text{Ta}}$. Este valor é obtido através da regra de soma de Friedel. Finalmente obtemos o valor do campo magnético local e o campo hiperfino correspondente.

Na Figs. 6.1 e 6.2, mostramos a dependência da temperatura nas contribuições para o momento magnético local na impureza de Ta diluída em YFe_2 e GdFe_2 , respectivamente. Nestas figuras as linhas pontilhadas correspondem à contribuição $\tilde{m}_c(0)$ e as tracejadas a contribuições $\tilde{m}_d(0)$.

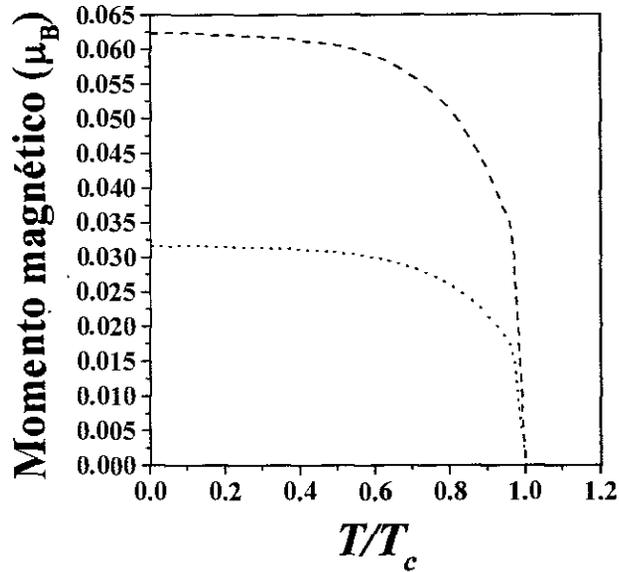


Figura 6.1: Momentos magnéticos da impureza Ta diluída em YFe_2 . A linha pontilhada corresponde ao momento magnético local $\tilde{m}_c(0)$ e a tracejada ao momento magnético local $\tilde{m}_d(0)$.

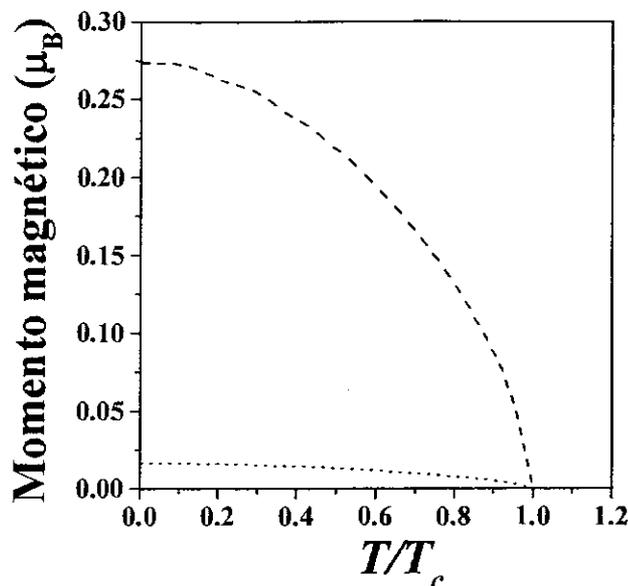


Figura 6.2: Momentos magnéticos da impureza Ta diluída em GdFe_2 . A linha pontilhada corresponde ao momento magnético local $\tilde{m}_c(0)$ e a tracejada ao momento magnético local $\tilde{m}_d(0)$.

Nas figuras 6.3 e 6.4 mostramos os campos magnéticos hiperfinos calculados em função da temperatura em uma impureza de Ta diluída em YFe_2 e GdFe_2 , respectivamente. Nossos cálculos exibem um bom acordo com os dados experimentais [109, 110]. Os campos magnéticos hiperfinos na impureza de Ta em YFe_2 e GdFe_2 são antiparalelos à magnetização da sub-rede do Fe, sendo negativos no YFe_2 e positivos em GdFe_2 .

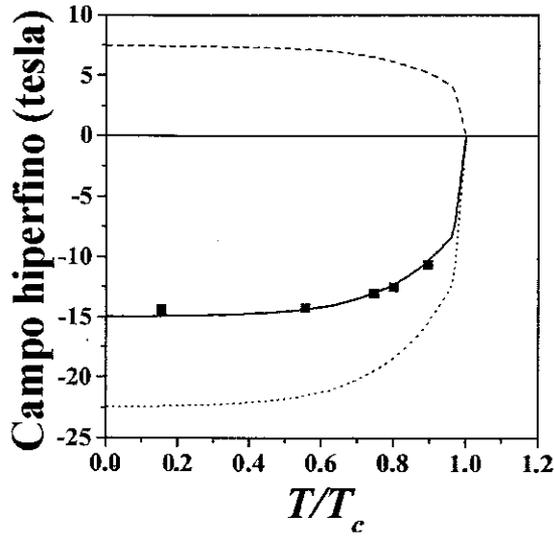


Figura 6.3: Campos magnéticos hiperfinos da impureza de Ta diluída em YFe_2 . A linha pontilhada corresponde à contribuição B_{hf}^{CEP} e a linha tracejada à B_{hf}^{CP} , para o campo magnético hiperfino total (linha cheia). Os quadrados representam os dados experimentais obtidos na Ref. [109].

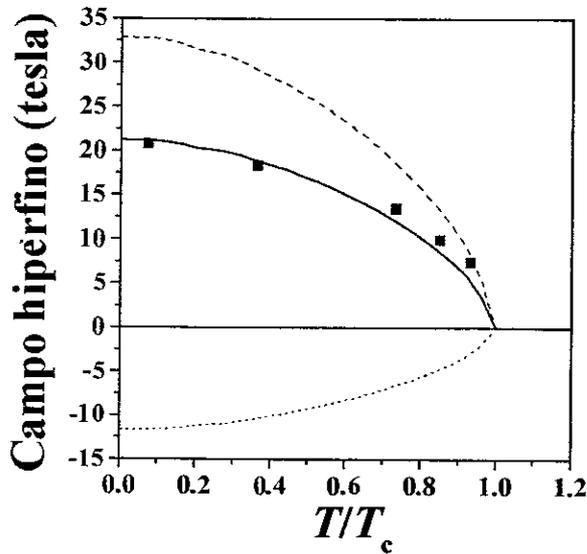


Figura 6.4: Campos magnéticos hiperfinos da impureza de Ta diluída em $GdFe_2$. A linha pontilhada corresponde à contribuição B_{hf}^{CEP} e a linha tracejada à B_{hf}^{CP} , para o campo magnético hiperfino total (linha cheia). Os quadrados representam os dados experimentais obtidos na Ref. [109,110].

Conclusões

Nesta tese, na primeira parte, foi apresentado uma extensão da aproximação clássica de ligações fortes (*tight-binding*) parametrizada para incluir detalhes finos da integral de transferência (*hopping*) entre sítios da impureza e matriz aos modelos usuais de Daniel-Friedel, Wolf-Clogston, para estudarmos impurezas do tipo *s-p* e *nd* diluídas em matrizes de Fe, Co e Ni. Utilizamos também um modelo do tipo Anderson, onde um nível de energia *f* localizado das impurezas de terras raras ou de actínídeos, foi hibridizado com um banda *d* polarizada. Na segunda parte estudamos impurezas em GdZn e GdCd, num modelo a duas sub-redes. As impurezas *3d* em ZrFe₂ foram estudadas através do hamiltoniano de Hubbard estendido a duas sub-redes acopladas, tratadas na aproximação de campo médio, onde levamos em conta os efeitos devido a diferenças entre as integrais de transferências entre sítios da impureza e matriz. Os intermetálicos *RNi₂* foram tratados como matrizes de terras raras *efetivas* enquanto que nos intermetálicos *RCo₂* foi considerada também a contribuição surgida dos átomos de Co, vizinhos à impureza. A dependência da temperatura nos momentos magnéticos e campos magnéticos hiperfinos foi estudada utilizando o hamiltoniano de Hubbard estendido a duas sub-redes acopladas, onde as interações eletrônicas foram tratadas adotando uma aproximação via integral funcional na aproximação estática.

A motivação e interesse destes cálculos é exibir em detalhe os méritos intrínsecos e limitações de nossos cálculos, quando comparados a resultados experimentais e a cálculos de primeiro princípios, onde há momentos magnéticos e campos magnéticos hiperfinos.

Como trabalhos futuros, pretendemos utilizar o modelo desenvolvido no capítulo 5 para estudar outras sistemáticas, como por exemplo a impureza de La diluída em compostos intermetálicos RCo_2 (R = elemento de terra-rara), atualmente medida no CBPF. Pretendemos também utilizar o método da integral funcional desenvolvido no capítulo 6, estudar a dependência da temperatura nos campos magnéticos hiperfinos de impurezas em outros compostos intermetálicos RM_2 (M = elemento de transição) como por exemplo em $NdFe_2$ e $LuFe_2$, bem como estudar estes sistemas sob pressão. Um outro possível desenvolvimento é introduzir, ao tratamento do capítulo 6, a pressão e estudar diagramas " $B_{hf} \times (T/T_c)$ " para diversos valores de pressão em sistemas do tipo Ta:LuFe₂ e Ta:GdFe₂, a fim de explicar os dados experimentais contidas nas Refs. [110]. Poderemos também, estudar o efeito combinado de temperatura e pressão em campos magnéticos hiperfinos em sistemas acima mencionados, via métodos além de campo médio, como por exemplo, cálculos de Monte Carlo.

Os trabalhos desenvolvidos nesta tese geraram as seguintes publicações:

- "Theoretical study of hyperfine fields at impurity nuclei GdX ($X = Zn, Cd$) compounds: a two center model". A.L. de Oliveira, V.P. Ramunni, M.V. Tovar Costa, N.A. de Oliveira e A. Troper, J. Appl. Phys. **83** (1998) 6971 – 6973.
- "Theoretical study of hyperfine fields at diluted s-p, noble and nd impurities in fer-

- romagnetic compounds GdX (X = Zn, Cd)*". A.L. de Oliveira, M.V. Tovar Costa, N.A. de Oliveira e A. Troper, J. Appl. Phys. 87 (2000) 4882 - 4884.
- "*Local magnetic- and hyperfine field properties of s-p, noble and transition-metal impurities in Co host*". W.N. de Freitas, A.L. de Oliveira, N.A. de Oliveira e A. Troper, J. Magn. Magn. Mater. 226 (2001) 391 - 393.
 - "*Theoretical study of s-p, noble and transition impurities in 3d-ferromagnetic hosts: magnetic and hyperfine field properties*". A. Troper, N.A. de Oliveira, A.L. de Oliveira e W.N. de Freitas, Hyperfine Interac. 133 (2001) 221 - 233.
 - "*The hyperfine field at rare-earth impurities diluted in Fe, Co and Ni hosts: a theoretical study*". A.L. de Oliveira, N.A. de Oliveira e A. Troper, J. Phys.: Condens. Matter 14 (2002) 1949 - 1955.
 - "*Systematics of magnetic moments and hyperfine fields at 3d impurities in ZrFe₂ intermetallic compound*". A.L. de Oliveira, N.A. de Oliveira e A. Troper, J. Appl. Phys. 91 (2002) 8876 - 8878.
 - "*Magnetic moment formation at dilute Cd impurities in RNi₂ and RCo₂ intermetallic compounds*". A.L. de Oliveira, N.A. de Oliveira e A. Troper, Phys. Rev. B 67 (2003) 12411-1 - 4.
 - "*Hyperfine fields on actinide impurities in ferromagnetic Fe and Ni hosts*". A.L. de Oliveira, N.A. de Oliveira e A. Troper, Acta Phys. Pol. B 34 (2003) 1411.
 - "*Magnetic moment formation at dilute Ta impurity in RCo₂ intermetallic compounds*". A.L. de Oliveira, N.A. de Oliveira e A. Troper, Submetido à publicação

no J. Magn. Magn. Mater. (2003).

- “*On the local magnetic moment formation on a Ta impurity in YFe_2 and $GdFe_2$: a functional integral approach*”. A.L. de Oliveira, N.A. de Oliveira e A. Troper, Submetido à publicação no J. Magn. Magn. Mater. (2003).

Apêndices

Apêndice A

Cálculo das funções de Green para sistemas de impurezas diluídas em matrizes metálicas

A.1 Introdução

Apresentamos aqui uma formulação através de funções de Green, para discutir o problema de impurezas diluídas em matrizes metálicas como descrito na primeira parte desta tese. Isto é, quando o problema for discutido através de um modelo hamiltoniano no qual é considerado que a introdução de impurezas diluídas em matrizes metálicas gerando um potencial local devido à diferença de carga entre as impurezas e os átomos da matriz e um termo não local associado à diferença entre na integral de transferência envolvendo o sítio da impureza. Esta diferença na integral de transferência, é tratada utilizando a formulação empregada por Speier e colaboradores [18–20], onde é sugerida uma conexão entre cálculos de primeiros princípios [16,17] e os modelos aproximados para o problema de impureza.

A.2 Cálculo da função de Green

A função de Green para o problema de impureza diluída em matrizes metálicas ($G_{jl\sigma}(z)$, onde $z = \varepsilon + i0$), é obtido via a equação de Dyson

$$G_{jl\sigma}(z) = g_{jl\sigma}(z) + g_{j0\sigma}(z)V_{\sigma}G_{0l\sigma}(z) \quad (\text{A.1})$$

onde $g_{jl\sigma}(z)$ é o função de Green para a matriz na ausência de impureza e V_{σ} é o potencial devido à impureza. Substituindo o potencial V_{σ} do tipo

$$V_{\sigma} = V_{0\sigma} + \tau t_{0p\sigma}^{hh} \left(c_{0\sigma}^{\dagger} c_{p\sigma} + c_{p\sigma}^{\dagger} c_{0\sigma} \right). \quad (\text{A.2})$$

como os apresentados na parte 1 desta tese. Nesta Eq.(A.2) $V_{0\sigma}$ é o termo local do potencial e τ é um fator de proporcionalidade, estimado dos raios das funções de ondas atômicas da impureza e da matriz. Assim podemos reescrever a função de Green $G_{jl\sigma}(z)$ como:

$$\begin{aligned} G_{jl\sigma}(z) = & g_{jl\sigma}(z) + g_{j0\sigma}(z)V_{0\sigma}G_{0l\sigma}(z) + \tau \left[\sum_{p \neq 0, \sigma} g_{j0\sigma}(z)t_{0p\sigma}^{hh}c_{0\sigma}^{\dagger}c_{p\sigma} \right] G_{0l\sigma}(z) + \\ & + \tau g_{j0\sigma}(z) \left[\sum_{p \neq 0\sigma} t_{0p\sigma}^{hh}c_{p\sigma}^{\dagger}c_{0\sigma}G_{0l\sigma}(z) \right]. \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$

Pode-se ainda representar a Eq. (A.3) como

$$\begin{aligned} G_{jl\sigma}(z) = & g_{jl\sigma}(z) + g_{j0\sigma}(z)V_{0\sigma}G_{0l\sigma}(z) + \tau \left[\sum_{p \neq 0} g_{jp\sigma}(z)t_{p0\sigma}^{hh} \right] G_{0l\sigma}(z) + \\ & + \tau g_{j0\sigma}(z) \left[\sum_{p \neq 0} t_{0p\sigma}^{hh}G_{pl\sigma}(z) \right]. \end{aligned} \quad (\text{A.4})$$

O primeiro termo entre colchetes pode ser escrito numa forma mais compacta, da seguinte forma: incluindo no somatório o sítio para “ $p = 0$ ”, com isso se tem

$$\sum_{p \neq 0} g_{jp\sigma}(z) t_{p0\sigma}^{hh} = \sum_p g_{jp\sigma}(z) t_{p0\sigma}^{hh} - g_{j0\sigma}(z) t_{00\sigma}^{hh} \quad (A.5)$$

Lembrando que a função de Green $g_{jp\sigma}(z)$ e a integral de transferência $t_{jp\sigma}^{hh}$ são definidos por [75]:

$$g_{jp\sigma}(z) = \sum_k \frac{e^{ik(r_j - r_p)}}{z - \varepsilon_k^\sigma} \quad (A.6)$$

e

$$t_{jp\sigma}^{hh} = \sum_k \varepsilon_{k\sigma} e^{ik(r_j - r_p)} \quad (A.7)$$

onde $\varepsilon_{k\sigma}$ é a relação de dispersão. Substituindo a Eq. (A.6) e Eq. (A.7) na Eq. (A.5):

$$\sum_{p \neq 0} g_{jp\sigma}(z) t_{p0\sigma}^{hh} = \sum_p \sum_k \frac{e^{ik(r_j - r_p)}}{z - \varepsilon_{k\sigma}} \varepsilon_{k\sigma} e^{ik(r_p - r_0)} - \sum_k \frac{e^{ik(r_j - r_0)} \varepsilon_h}{z - \varepsilon_{k\sigma}}, \quad (A.8)$$

onde ε_h é o centro da banda. Agrupando os termos, obtemos que

$$\sum_{p \neq 0} g_{jp\sigma}(z) t_{p0\sigma}^{hh} = \sum_k \frac{(\varepsilon_{k\sigma} - \varepsilon_h) e^{ik(r_j - r_0)}}{z - \varepsilon_{k\sigma}} \quad (A.9)$$

ou ainda reescrevendo a Eq.(A.9):

$$\sum_{p \neq 0} g_{jp\sigma}(z) t_{p0\sigma}^{hh} = (z - \varepsilon_h) \sum_k \frac{e^{ik(r_j - r_0)}}{z - \varepsilon_{k\sigma}} - \sum_k e^{ik(r_j - r_0)} \quad (A.10)$$

Usando a definição da função de Green $g_{jl\sigma}(z)$, Eq. (A.6), podemos então obter que

$$\left[\sum_{p \neq 0} g_{jp\sigma}(z) t_{p0\sigma}^{hh} \right] = (z - \varepsilon_h) g_{j0\sigma}(z) - \delta_{0j} \quad . \quad (\text{A.11})$$

Seguindo um procedimento análogo ao utilizado anteriormente, podemos também colocar o segundo termo entre colchetes da Eq. (A.4) em uma forma mais compacta [16]:

$$\left[\sum_{p \neq 0} t_{0p\sigma}^{hh} G_{pl\sigma}(z) \right] = \frac{1}{\tau + 1} [(z - \varepsilon_h - V_{0\sigma}) G_{0l\sigma}(z) - \delta_{0l}] \quad . \quad (\text{A.12})$$

Substituindo as Eqs. (A.11) e (A.12) na Eq. (A.4) obtemos:

$$\begin{aligned} G_{jl\sigma}(z) &= g_{jl\sigma}(z) + g_{j0\sigma}(z) V_{0\sigma} G_{0l\sigma}(z) + \tau [(z - \varepsilon_h) g_{j0\sigma}(z) - \delta_{0j}] G_{0l\sigma}(z) + \\ &+ \frac{\tau}{\tau + 1} g_{j0\sigma}(z) [(z - \varepsilon_h - V_{0\sigma}) G_{0l\sigma}(z) - \delta_{0l}] \quad , \end{aligned} \quad (\text{A.13})$$

que pode ser simplificada agrupando os termos da função de Green $G_{0l\sigma}(z)$,

$$\begin{aligned} G_{jl\sigma}(z) &= g_{jl\sigma}(z) + \frac{1}{\tau + 1} g_{j0\sigma}(z) G_{0l\sigma}(z) [(\tau^2 + 2\tau)(z - \varepsilon_h) + V_{0\sigma}] + \\ &- \frac{\tau}{\tau + 1} g_{j0\sigma}(z) \delta_{0l} - \tau \delta_{0j} G_{0l\sigma}(z) \quad . \end{aligned} \quad (\text{A.14})$$

Definindo " $\tau \equiv \alpha - 1$ ", a função de Green $G_{jl\sigma}(z)$ toma a seguinte forma

$$\begin{aligned} G_{jl\sigma}(z) &= g_{jl\sigma}(z) + \frac{1}{\alpha} g_{j0\sigma}(z) G_{0l\sigma}(z) [(\alpha^2 - 1)(z - \varepsilon_h) + V_{0\sigma}] + \\ &- \frac{\alpha - 1}{\alpha} g_{j0\sigma}(z) \delta_{0l} - (\alpha - 1) G_{0l\sigma}(z) \delta_{j0} \quad . \end{aligned} \quad (\text{A.15})$$

Note que para calcular esta função de Green $G_{jl\sigma}(z)$ é necessário conhecer a função de

Green $G_{0l\sigma}(z)$, que pode ser obtido em função das funções de Green conhecidas da matriz ($g_{0l\sigma}(z)$). Para isto, basta fazer "j = 0" na Eq. (A.15), assim,

$$G_{0l\sigma}(z) = g_{0l\sigma}(z) + \frac{1}{\alpha} g_{00\sigma}(z) G_{0l\sigma}(z) [(\alpha^2 - 1)(z - \varepsilon_h) + V_{0\sigma}] + \frac{\alpha - 1}{\alpha} g_{00\sigma}(z) \delta_{0l} - (\alpha - 1) G_{0l\sigma}(z) \quad . \quad (A.16)$$

Isolando $G_{0l\sigma}(z)$,

$$\frac{1}{\alpha} \{ \alpha^2 - g_{00\sigma}(z) [(\alpha^2 - 1)(z - \varepsilon_h) + V_{0\sigma}] \} G_{0l\sigma}(z) = g_{0l\sigma}(z) - \frac{\alpha - 1}{\alpha} g_{00\sigma}(z) \delta_{0l} \quad ; \quad (A.17)$$

a expressão para esta função de Green resulta em

$$G_{0l\sigma}(z) = \frac{\alpha g_{0l\sigma}(z) - (\alpha - 1) g_{00\sigma}(z) \delta_{0l}}{\alpha^2 - g_{00\sigma}(z) [(\alpha^2 - 1)(z - \varepsilon_h) + V_{0\sigma}]} \quad . \quad (A.18)$$

Substituindo a Eq. (A.18) na expressão para $G_{jl\sigma}(z)$, Eq. (A.15),

$$G_{jl\sigma}(z) = g_{jl\sigma}(z) + \frac{1}{\alpha} g_{j0\sigma}(z) \left\{ \frac{\alpha g_{0l\sigma}(z) - (\alpha - 1) g_{00\sigma}(z) \delta_{0l}}{\alpha^2 - g_{00\sigma}(z) [(\alpha^2 - 1)(z - \varepsilon_h) + V_{0\sigma}]} \right\} \times \\ \times [(\alpha^2 - 1)(z - \varepsilon_h) + V_{0\sigma}] - \frac{\alpha - 1}{\alpha} g_{j0\sigma}(z) \delta_{0l} + \\ - (\alpha - 1) \left\{ \frac{\alpha g_{0l\sigma}(z) - (\alpha - 1) g_{00\sigma}(z) \delta_{0l}}{\alpha^2 - g_{00\sigma}(z) [(\alpha^2 - 1)(z - \varepsilon_h) + V_{0\sigma}]} \right\} \delta_{j0} \quad , \quad (A.19)$$

após algumas passagens algébricas, $G_{jl\sigma}(z)$ pode ser exibido na forma

$$G_{jl\sigma}(z) = g_{jl\sigma}(z) + g_{j0\sigma}(z) \frac{(\alpha^2 - 1)(z - \varepsilon_h) + V_{0\sigma}}{\alpha^2 - g_{00\sigma}(z) [(\alpha^2 - 1)(z - \varepsilon_h) + V_{0\sigma}]} g_{0l\sigma}(z) + \\ + (\alpha - 1) \frac{(\alpha - 1) g_{00\sigma}(z) \delta_{j0} \delta_{0l} - \alpha (\delta_{j0} g_{0l\sigma}(z) + g_{j0\sigma}(z) \delta_{0l})}{\alpha^2 - g_{00\sigma}(z) [(\alpha^2 - 1)(z - \varepsilon_h) + V_{0\sigma}]} \quad . \quad (A.20)$$

Esta função de Green descreve a propagação dos elétrons do sítio j para o sítio l sendo espalhado, no sítio da impureza, por um potencial efetivo $V_{\text{efet.}\sigma}$ dependente da energia:

$$V_{\text{efet.}\sigma} = (\alpha^2 - 1)(z - \varepsilon_h) + V_{0\sigma} \quad . \quad (\text{A.21})$$

No caso particular “ $\alpha = 1$ ”, não há diferenças nas integrais de transferência e recuperamos o caso usual discutido na literatura para o problema de impurezas somente com o potencial local. Isto é:

$$G_{jl\sigma}(z) = g_{jl\sigma}(z) + g_{j0\sigma}(z) \frac{V_{0\sigma}}{1 - V_{0\sigma}g_{00\sigma}(z)} g_{0l\sigma}(z) \quad . \quad (\text{A.22})$$

Apêndice B

Parâmetros de acoplamento

B.1 Parâmetro $A(Z_{\text{imp}})$

Uma grande dificuldade de se comparar dados de campos hiperfinos com modelos de sistemas metálicos está na não trivialidade em se obter parâmetros para o acoplamento entre os elétrons de condução e o núcleo não. Uma maneira de contornarmos este problema é utilizarmos os parâmetros de acoplamentos hiperfinos atômicos, onde estes existem, e usar alguma forma de processo interpolativo entre eles [13]. Na Tab.B.1., estão listados os valores, extraídos da Ref. [13], para o parâmetros $A(Z_{\text{imp}})$ (em T/μ_B por elétrons s), onde tais valores foram obtidos através da fórmula de Fermi Segré [13].

Os valores para o parâmetro $A(Z_{\text{imp}})$ para os elementos de terras-raras, foram obtidos a partir de uma interpolação linear entre o La e o Lu ,

$$A(Z_{\text{imp}}) = A(Z_{La}) + \frac{[A(Z_{Lu}) - A(Z_{La})]}{14} (Z_{\text{imp}} - Z_{La}),$$

onde Z_{La} e Z_{Lu} são os números atômicos do La e Lu , respectivamente e estão listados na Tab.B.2.

Tabela B.1: Parâmetros de acoplamento hiperfino

	Z_{imp}	$A(Z_{imp})$		Z_{imp}	$A(Z_{imp})$		Z_{imp}	$A(Z_{imp})$	
3s	¹¹ Na	40,0	5s	³² Ge	570,0	6s	⁵² Te	1500,0	
	¹² Mg	62,0		³³ As	710,0		⁵³ I	1800,0	
	¹³ Al	87,0		³⁴ Se	870,0		⁵⁴ Xe	2200,0	
	¹⁴ Si	124,0		³⁵ Br	1090,0		⁵⁵ Cs	210,0	
	¹⁵ P	168,0		³⁶ Kr	1300,0		⁵⁶ Ba	287,0	
	¹⁶ S	225,0		³⁷ Rb	125,0		⁵⁷ La	310,0	
	¹⁷ Cl	290,0		³⁸ Sr	146,0				
	¹⁸ Ar	375,0		³⁹ Y	170,0		⁷¹ Lu	480,0	
	4s	¹⁹ K		55,0	⁴⁰ Zr		200,0	⁷² Hf	590,0
		²⁰ Ca		66,0	⁴¹ Nb		230,0	⁷³ Ta	710,0
²¹ Sc		78,0	⁴² Mo	270,0	⁷⁴ W	840,0			
²² Ti		94,0	⁴³ Tc	310,0	⁷⁵ Re	1040,0			
²³ V		111,0	⁴⁴ Ru	350,0	⁷⁶ Os	1250,0			
²⁴ Cr		131,0	⁴⁵ Rh	400,0	⁷⁷ Ir	1470,0			
²⁵ Mn		154,0	⁴⁶ Pd	450,0	⁷⁸ Pt	1680,0			
²⁶ Fe		178,0	⁴⁷ Ag	500,0	⁷⁹ Au	1980,0			
²⁷ Co		205,0	⁴⁸ Cd	650,0	⁸⁰ Hg	2500,0			
²⁸ Ni		237,0	⁴⁹ In	820,0	⁸¹ Tl	3300,0			
²⁹ Cu		270,0	⁵⁰ Sn	1010,0	⁸² Pb	4000,0			
³⁰ Zn		350,0	⁵¹ Sb	1280,0	⁸³ Bi	4900,0			
³¹ Ga		450,0			⁸⁴ Po*	5630,0			
				⁸⁵ At*	6360,0				
				⁸⁶ Rn*	7090,0				

Fonte: Ref. [13]

* Obtido por interpolação linear.

Para os elementos actinídeos utilizamos a relação

$$A(Z_{imp}) = A(Z_{Ra}) + 60(Z_{imp} - Z_{Ra}),$$

extraída da Ref. [81], onde Z_{Ra} é o número atômico do Ra e o parâmetro $A(Z_{Ra})$ foi deduzido na Ref. [81] como sendo $1500T/\mu_B$. Os parâmetros $A(Z_{imp})$ para os elementos actinídeos estão listados na Tab.B.3.

Tabela B.2: Parâmetros de acoplamento hiperfino para os terras-raras.

Z_{imp}	$A(Z_{\text{imp}})$	Z_{imp}	$A(Z_{\text{imp}})$	Z_{imp}	$A(Z_{\text{imp}})$
⁵⁷ <i>La</i>	310,0	⁶² <i>Sm</i>	370,7	⁶⁷ <i>Ho</i>	431,4
⁵⁸ <i>Ce</i>	322,1	⁶³ <i>Eu</i>	382,9	⁶⁸ <i>Er</i>	443,6
⁵⁹ <i>Pr</i>	334,3	⁶⁴ <i>Gd</i>	395,0	⁶⁹ <i>Tm</i>	455,7
⁶⁰ <i>Nd</i>	346,4	⁶⁵ <i>Tb</i>	407,1	⁷⁰ <i>Yb</i>	467,9
⁶¹ <i>Pm</i>	358,6	⁶⁶ <i>Dy</i>	419,3	⁷¹ <i>Lu</i>	480,0

Tabela B.3: Parâmetros de acoplamento hiperfino para os actinídeos.

Z_{imp}	$A(Z_{\text{imp}})$	Z_{imp}	$A(Z_{\text{imp}})$
⁸⁹ <i>Ac</i>	1560	⁹⁴ <i>Pu</i>	1860
⁹⁰ <i>Th</i>	1620	⁹⁵ <i>Am</i>	1920
⁹¹ <i>Pa</i>	1680	⁹⁶ <i>Cm</i>	1980
⁹² <i>U</i>	1740	⁹⁷ <i>Bk</i>	2040
⁹³ <i>Np</i>	1800	⁹⁸ <i>Cf</i>	2100

B.2 Parâmetros A_{cp}

Os parâmetros de acoplamento de polarização de caroço, A_{cp} , utilizados nesta tese estão listados na Tab.B.4.. Para uma dada série o parâmetro A_{cp} é negativo e constante.

Tabela B.4: Parâmetros de acoplamento de polarização de caroço A_{cp} .

	$A_{\text{cp}} (T/\mu_{\text{B}})$	Ref.
série 3d	-5,0	[13]
série 4d	-40,0	[13]
série 5d	-100,0	[13]
série 6d	-215,0	[82]
série 4f	-150,0	[62, 81]
série 5f	-200,0	[62, 81]

Apêndice C

Aproximação do potencial coerente

A aproximação do potencial coerente (CPA – do inglês *Coherent Potential Approximation*) é utilizado como uma boa aproximação para resolver problemas de ligas substitucionais. Começamos com o caso descrito no capítulo 6 (seção 6.2.1, pág.158) para o sistema de elétrons itinerantes para a matriz $X\text{Fe}_2$ ($X = Y$ ou Gd) definido pela Eq. (6.28), isto é,

$$\begin{aligned} \tilde{H}_d = & \sum_{l\sigma} \varepsilon_{l\sigma}^X d_{l\sigma}^\dagger d_{l\sigma} + \sum_{ll'\sigma} T_{ll'}^{XX} d_{l\sigma}^\dagger d_{l'\sigma} + \sum_{j\sigma} \varepsilon_{j\sigma}^{\text{Fe}} d_{j\sigma}^\dagger d_{j\sigma} + \sum_{jj'\sigma} T_{jj'}^{\text{FeFe}} d_{j\sigma}^\dagger d_{j'\sigma} + \\ & + \sum_{lj\sigma} T^{X\text{Fe}} \left(d_{l\sigma}^\dagger d_{j\sigma} + d_{j\sigma}^\dagger d_{l\sigma} \right) + J_{df} \sum_l \langle S_l^f \rangle \cdot S_l^d, \end{aligned} \quad (\text{C.1})$$

que possuem níveis de energias aleatórios $\varepsilon_{l\sigma}^X$, para a sub-rede do X e $\varepsilon_{j\sigma}^{\text{Fe}}$ para a sub-rede do ferro (Fe). Para descrevermos o sistema é necessário “computarmos” a média das quantidades físicas sobre as configurações da liga, que não é uma tarefa fácil de realizar. Desta forma, introduziremos o conceito de meio efetivo Σ_σ , que é dependente da energia $\Sigma_\sigma(z)$, com “ $z = \epsilon + i\delta$ ” ($\delta \rightarrow 0$), que substituem os níveis de energia aleatórios $\varepsilon_{l\sigma}^X$ e $\varepsilon_{j\sigma}^{\text{Fe}}$ por energias efetivas Σ_σ^X e $\Sigma_\sigma^{\text{Fe}}$, para a sub-rede do X e para a do Fe, respectivamente,

exceto em um determinado sítio. Esquemáticamente, a construção do meio efetivo para cada sub-rede pode ser representada por:

$$\left\langle \begin{bmatrix} \varepsilon_{l_1\sigma} & \varepsilon_{l_2\sigma} & \varepsilon_{l_3\sigma} & \varepsilon_{l_4\sigma} \\ \varepsilon_{l_5\sigma} & \varepsilon_{l_6\sigma} & \varepsilon_{l_7\sigma} & \varepsilon_{l_8\sigma} \\ \varepsilon_{l_9\sigma} & \varepsilon_{l_{10}\sigma} & \varepsilon_{l_{11}\sigma} & \varepsilon_{l_{12}\sigma} \end{bmatrix} \right\rangle = \left\langle \begin{bmatrix} \Sigma_\sigma & \Sigma_\sigma & \Sigma_\sigma & \Sigma_\sigma \\ \Sigma_\sigma & \varepsilon_{l\sigma} & \Sigma_\sigma & \Sigma_\sigma \\ \Sigma_\sigma & \Sigma_\sigma & \Sigma_\sigma & \Sigma_\sigma \end{bmatrix} \right\rangle.$$

Desta forma, podemos reescrever o hamiltoniano em termos deste meio efetivo como:

$$\tilde{H}_d = H_{0d} + H_d^A + H_d^B, \quad (C.2)$$

com

$$\begin{aligned} H_{0d} = & \sum_{l\sigma} \Sigma_\sigma^X d_{l\sigma}^\dagger d_{l\sigma} + \sum_{l'l'\sigma} T_{ll'}^{XX} d_{l\sigma}^\dagger d_{l'\sigma} + \sum_{j\sigma} \Sigma_\sigma^{\text{Fe}} d_{j\sigma}^\dagger d_{j\sigma} + \sum_{jj'\sigma} T_{jj'}^{\text{FeFe}} d_{j\sigma}^\dagger d_{j'\sigma} \\ & + \sum_{lj\sigma} T_{lj}^{X\text{Fe}} \left(d_{l\sigma}^\dagger d_{j\sigma} + d_{j\sigma}^\dagger d_{l\sigma} \right); \end{aligned} \quad (C.3)$$

$$H^X = \sum_\sigma \left(\varepsilon_{l\sigma}^X - \Sigma_\sigma^X + \frac{1}{2} \sigma J_{df} \langle S_l^f \rangle \right) d_{l_0\sigma}^\dagger d_{l_0\sigma} = \sum_\sigma V_\sigma^X d_{l_0\sigma}^\dagger d_{l_0\sigma} \quad (C.4)$$

e

$$H^{\text{Fe}} = \sum_\sigma \left(\varepsilon_{j\sigma}^{\text{Fe}} - \Sigma_\sigma^{\text{Fe}} \right) d_{j_0\sigma}^\dagger d_{j_0\sigma} = \sum_\sigma V_\sigma^{\text{Fe}} d_{j_0\sigma}^\dagger d_{j_0\sigma}, \quad (C.5)$$

onde " $S_{l_0}^d = \frac{1}{2} \sum_\sigma \sigma n_{l_0\sigma} = \frac{1}{2} \sum_\sigma \sigma d_{l_0\sigma}^\dagger d_{l_0\sigma}$ " e as integrais de transferência são definidas

por:

$$T_{ll'}^{XX} = \sum_k \epsilon_k^X e^{ikR_{ll'}} ; \quad (\text{C.6a})$$

$$T_{jj'}^{\text{FeFe}} = \sum_k \epsilon_k^{\text{Fe}} e^{ikR_{jj'}} e \quad (\text{C.6b})$$

$$T_{lj}^{X\text{Fe}} = \sum_k \Gamma_k e^{ikR_{lj}} , \quad (\text{C.6c})$$

onde ϵ_k^X (ϵ_k^{Fe}) é a relação de dispersão para a sub-rede do X (Fe), Γ_k é o termo de acoplamento entre as duas sub-redes e $R_{ll'}$, $R_{jj'}$ e R_{lj} são as distâncias entre os sítio correspondentes. O hamiltoniano da Eq. (C.2), descreve dentro da aproximação usual CPA, o problema de um átomo X e um átomo de Fe, inseridos nos sítio “ l_0 ” e “ j_0 ” nos correspondentes meios efetivos Σ_σ^X e $\Sigma_\sigma^{\text{Fe}}$. Os meios efetivos Σ_σ^X e $\Sigma_\sigma^{\text{Fe}}$, são calculados através da média sobre as funções de Green $G_{ll'}^{XX}(z)$ e $G_{jj'}^{\text{FeFe}}(z)$, que serão obtidas a seguir.

C.1 Cálculo das funções de Green

As funções de Green para o sistema efetivo a duas sub-redes acopladas, descrito pelo hamiltoniano \tilde{H}_d , Eq. (C.2), pode ser calculada através da equação de Dyson, que na forma matricial pode ser escrita como

$$\begin{pmatrix} G_\sigma^{XX}(z) & G_\sigma^{X\text{Fe}}(z) \\ G_\sigma^{\text{Fe}X}(z) & G_\sigma^{\text{FeFe}}(z) \end{pmatrix}_{i,j} = \begin{pmatrix} g_\sigma^{XX}(z) & g_\sigma^{X\text{Fe}}(z) \\ g_\sigma^{\text{Fe}X}(z) & g_\sigma^{\text{FeFe}}(z) \end{pmatrix}_{i,j} +$$

$$+ \sum_{l,m} \begin{pmatrix} g_{\sigma}^{XX}(z) & g_{\sigma}^{XFe}(z) \\ g_{\sigma}^{FeX}(z) & g_{\sigma}^{FeFe}(z) \end{pmatrix}_{i,l} \begin{pmatrix} V_{\sigma}^X & 0 \\ 0 & V_{\sigma}^{Fe} \end{pmatrix}_{l,m} \begin{pmatrix} G_{\sigma}^{XX}(z) & G_{\sigma}^{XFe}(z) \\ G_{\sigma}^{FeX}(z) & G_{\sigma}^{FeFe}(z) \end{pmatrix}_{m,j}, \quad (C.7)$$

onde $g_{\sigma}(z)$ é a função de Green não perturbada associada ao hamiltoniano definido em termos dos meios efetivos H_{0d} (Eq. (C.3)). Utilizando no modelo a aproximação de bandas homotéticas, como no capítulo 4, ou seja “ $\epsilon_k^{Fe} = \epsilon_k$; $\epsilon_k^X = \alpha\epsilon_k$ e $\Gamma_k = \gamma\epsilon_k$ ”, a função de Green não perturbada $g_{\sigma}(z)$ fica escrita como:

$$g(k, z) = \begin{pmatrix} z - \Sigma_{\sigma}^X - \alpha\epsilon_k & -\gamma\epsilon_k \\ -\gamma\epsilon_k & z - \Sigma_{\sigma}^{Fe} - \epsilon_k \end{pmatrix}^{-1}. \quad (C.8)$$

Podemos observar que esta equação é idêntica a Eq. (4.15) (pág. 111), onde aqui foram substituídos ϵ_{σ}^X e ϵ_{σ}^{Fe} por Σ_{σ}^X e Σ_{σ}^{Fe} . Assim, por analogia, temos para os propagadores locais $g_{ll\sigma}^{XX}(z)$ e $g_{jj\sigma}^{FeFe}(z)$ a seguinte forma.

$$g_{ll\sigma}^{XX}(z) = \frac{(z - \Sigma_{\sigma}^{Fe} - E_{-\sigma}) F(E_{-\sigma}) - (z - \Sigma_{\sigma}^{Fe} - E_{+\sigma}) F(E_{+\sigma})}{(\alpha - \gamma^2)(E_{+\sigma} - E_{-\sigma})} \quad (C.9)$$

e

$$g_{ii\sigma}^{FeFe}(z) = \frac{(z - \Sigma_{\sigma}^X - \alpha E_{-\sigma}) F(E_{-\sigma}) - (z - \Sigma_{\sigma}^X - \alpha E_{+\sigma}) F(E_{+\sigma})}{(\alpha - \gamma^2)(E_{+\sigma} - E_{-\sigma})}, \quad (C.10)$$

onde $F(E_{\pm\sigma})$ é a transformada de Hilbert da densidade de estados $\rho_0(\epsilon)$ associada a sub-rede do Fe dada por

$$F(E_{\pm\sigma}) = \int \frac{\rho_0}{(z - E_{\pm\sigma})} dz \quad (C.11)$$

e

$$E_{\pm\sigma} = \frac{[z - \epsilon_{\sigma}^X + \alpha(z - \epsilon_{\sigma}^{\text{Fe}})] \pm \sqrt{[z - \epsilon_{\sigma}^X - \alpha(z - \epsilon_{\sigma}^{\text{Fe}})]^2 - 4(\alpha - \gamma^2)(z - \epsilon_{\sigma}^X)(z - \epsilon_{\sigma}^{\text{Fe}})}}{2(\alpha - \gamma^2)} \quad (\text{C.12})$$

O cálculo da função de Green inter-sub-redes $g_{\sigma}^{\text{XFe}}(z)$ também é feito de forma análoga à descrita no capítulo 4, seção 4.3.1 e então teremos

$$g_{i_0\sigma}^{\text{XFe}}(z) = \frac{\gamma}{NW(\alpha - \gamma^2)(E_{+\sigma} - E_{-\sigma})} [E_{-\sigma}(E_{-\sigma} F(E_{-\sigma}) - 1) - E_{+\sigma}(E_{+\sigma} F(E_{+\sigma}) - 1)], \quad (\text{C.13})$$

onde “ N ” é o número de primeiros vizinhos e “ W ” é a largura de banda.

Uma vez conhecidas as funções de Green $g_{\sigma}(z)$ da Eq. (C.7), vamos calcular as funções de Green $G_{\sigma}(z)$, que envolvem os potenciais V_{σ}^X e V_{σ}^{Fe} , localizados nos sítios “ l_0 ” e “ j_0 ” das sub-redes do X e do Fe respectivamente. Os elementos de matriz da equação de Dyson, definida pela Eq. (C.7), são dados por

$$G_{l_0l_0\sigma}^{\text{XX}}(z) = g_{l_0l_0\sigma}^{\text{XX}}(z) + g_{l_0l_0\sigma}^{\text{XX}}(z)V_{\sigma}^X G_{l_0l_0\sigma}^{\text{XX}}(z) + g_{j_0\sigma}^{\text{XFe}}(z)V_{\sigma}^{\text{Fe}} G_{j_0l_0\sigma}^{\text{FeX}}(z); \quad (\text{C.14})$$

$$G_{l_0j_0\sigma}^{\text{XFe}}(z) = g_{l_0j_0\sigma}^{\text{XFe}}(z) + g_{l_0l_0\sigma}^{\text{XX}}(z)V_{\sigma}^X G_{l_0j_0\sigma}^{\text{XFe}}(z) + g_{j_0\sigma}^{\text{XFe}}(z)V_{\sigma}^{\text{Fe}} G_{j_0j_0\sigma}^{\text{FeFe}}(z); \quad (\text{C.15})$$

$$G_{j_0l_0\sigma}^{\text{FeX}}(z) = g_{j_0l_0\sigma}^{\text{FeX}}(z) + g_{j_0l_0\sigma}^{\text{FeX}}(z)V_{\sigma}^X G_{l_0l_0\sigma}^{\text{XX}}(z) + g_{j_0\sigma}^{\text{FeFe}}(z)V_{\sigma}^{\text{Fe}} G_{j_0l_0\sigma}^{\text{FeX}}(z); \quad (\text{C.16})$$

$$G_{j_0j_0\sigma}^{\text{FeFe}}(z) = g_{j_0j_0\sigma}^{\text{FeFe}}(z) + g_{j_0j_0\sigma}^{\text{FeFe}}(z)V_{\sigma}^{\text{Fe}} G_{j_0j_0\sigma}^{\text{FeFe}}(z) + g_{j_0l_0\sigma}^{\text{FeX}}(z)V_{\sigma}^X G_{l_0j_0\sigma}^{\text{XFe}}(z). \quad (\text{C.17})$$

Para resolvermos este conjunto de equações algébricas acopladas, devemos escrever estas expressões somente em termos das funções de Green não perturbadas g_{σ} . Determinaremos primeiro a função de Green para a sub-rede do X .

a) Cálculo da função de Green $G_{ll'\sigma}^{XX}(z)$

Para determinarmos a função de Green $G_{ll'\sigma}^{XX}(z)$, Eq.(C.14), faremos primeiro “ $j = j_0$ ” e “ $l = l'$ ” na Eq. (C.16), que encontraremos a seguinte forma para o propagador $G_{j_0 l' \sigma}^{\text{Fe}X}(z)$:

$$G_{j_0 l' \sigma}^{\text{Fe}X}(z) = \frac{g_{j_0 l' \sigma}^{\text{Fe}X}(z)}{1 - g_{j_0 j_0 \sigma}^{\text{FeFe}}(z)V_{\sigma}^{\text{Fe}}} + g_{j_0 l_0 \sigma}^{\text{Fe}X}(z) \frac{V_{\sigma}^X}{1 - g_{j_0 j_0 \sigma}^{\text{FeFe}}(z)V_{\sigma}^{\text{Fe}}} G_{l_0 l' \sigma}^{XX}(z). \quad (\text{C.18})$$

Substituindo esta equação na Eq.(C.14), encontraremos

$$\begin{aligned} G_{ll'\sigma}^{XX}(z) &= g_{ll'\sigma}^{XX}(z) + g_{ll_0\sigma}^{XX}(z) V_{\sigma}^X G_{l_0 l' \sigma}^{XX}(z) + g_{l j_0 \sigma}^{X\text{Fe}}(z) \frac{V_{\sigma}^{\text{Fe}}}{1 - g_{j_0 j_0 \sigma}^{\text{FeFe}}(z)V_{\sigma}^{\text{Fe}}} g_{j_0 l' \sigma}^{\text{Fe}X}(z) + \\ &+ g_{l j_0 \sigma}^{X\text{Fe}}(z) \frac{V_{\sigma}^{\text{Fe}} g_{j_0 l_0 \sigma}^{\text{Fe}X}(z) V_{\sigma}^X}{1 - g_{j_0 j_0 \sigma}^{\text{FeFe}}(z)V_{\sigma}^{\text{Fe}}} G_{l_0 l' \sigma}^{XX}(z) \end{aligned} \quad (\text{C.19})$$

e em seguida fazendo “ $l = l_0$ ”, a fim de determinarmos $G_{l_0 l' \sigma}^{XX}(z)$, que após algumas passagens algébricas teremos explicitamente:

$$G_{l_0 l' \sigma}^{XX}(z) = \frac{1}{D(z) (1 - g_{l_0 l_0 \sigma}^{XX}(z)V_{\sigma}^X)} \left[g_{l_0 l' \sigma}^{XX}(z) + g_{l_0 j_0 \sigma}^{X\text{Fe}}(z) \frac{V_{\sigma}^{\text{Fe}}}{1 - g_{j_0 j_0 \sigma}^{\text{FeFe}}(z)V_{\sigma}^{\text{Fe}}} g_{j_0 l' \sigma}^{\text{Fe}X}(z) \right] \quad (\text{C.20})$$

onde $D(z)$ foi definido como

$$D(z) \equiv 1 - \frac{V_{\sigma}^X}{1 - V_{\sigma}^X g_{l_0 l_0 \sigma}^{XX}(z)} g_{l_0 j_0 \sigma}^{X\text{Fe}}(z) \frac{V_{\sigma}^{\text{Fe}}}{1 - g_{j_0 j_0 \sigma}^{\text{FeFe}}(z)V_{\sigma}^{\text{Fe}}} g_{j_0 l_0 \sigma}^{\text{Fe}X}(z) \quad (\text{C.21})$$

e retornado este resultado à Eq.(C.19), obteremos a função de Green $G_{ll'\sigma}^{XX}(z)$ como

$$\begin{aligned}
 G_{ll'\sigma}^{XX}(z) = & g_{ll'\sigma}^{XX}(z) + g_{ll_0\sigma}^{XX}(z) \frac{V_\sigma^X}{D(z) (1 - g_{l_0l_0\sigma}^{XX}(z) V_\sigma^X)} g_{l_0l'\sigma}^{XX}(z) + \\
 & + g_{j_0j_0\sigma}^{XFe}(z) \frac{V_\sigma^{Fe}}{D(z) (1 - g_{j_0j_0\sigma}^{FeFe}(z) V_\sigma^{Fe})} g_{j_0l'\sigma}^{FeX} + \\
 & + g_{ll_0\sigma}^{XX}(z) \frac{V_\sigma^X}{D(z) (1 - g_{l_0l_0\sigma}^{XX}(z) V_\sigma^X)} g_{l_0j_0\sigma}^{XFe}(z) \frac{V_\sigma^{Fe}}{(1 - g_{j_0j_0\sigma}^{FeFe}(z) V_\sigma^{Fe})} g_{j_0l'\sigma}^{FeX}(z) + \\
 & + g_{j_0j_0\sigma}^{XFe}(z) \frac{V_\sigma^{Fe}}{D(z) (1 - g_{j_0j_0\sigma}^{FeFe}(z) V_\sigma^{Fe})} g_{j_0l_0\sigma}^{FeX}(z) \frac{V_\sigma^X}{(1 - g_{l_0l_0\sigma}^{XX}(z) V_\sigma^X)} g_{l_0l'\sigma}^{XX}(z) \quad (C.22)
 \end{aligned}$$

Faremos agora algumas aproximações de forma a obter a função de Green $G_{ll'\sigma}^{XX}(z)$, em termos de uma matriz de espalhamento "T". Assim, expandindo "D(z)" na Eq.(C.22), teremos

$$\begin{aligned}
 G_{ll'\sigma}^{XX}(z) = & g_{ll'\sigma}^{XX}(z) + g_{j_0j_0\sigma}^{XFe}(z) \frac{V_\sigma^{Fe}}{1 - g_{j_0j_0\sigma}^{FeFe}(z) V_\sigma^{Fe}} g_{j_0l'\sigma}^{FeX} + (g_{ll_0\sigma}^{XX}(z) + \\
 & + g_{j_0j_0\sigma}^{XFe}(z) \frac{V_\sigma^{Fe}}{1 - g_{j_0j_0\sigma}^{FeFe}(z) V_\sigma^{Fe}} g_{j_0l_0\sigma}^{FeX}(z)) \frac{V_\sigma^X}{1 - g_{l_0l_0\sigma}^{XX}(z) V_\sigma^X} \times (g_{l_0l'\sigma}^{XX}(z) + \\
 & + g_{l_0j_0\sigma}^{XFe}(z) \frac{V_\sigma^{Fe}}{1 - g_{j_0j_0\sigma}^{FeFe}(z) V_\sigma^{Fe}} g_{j_0l'\sigma}^{FeX}(z)) + g_{ll_0\sigma}^{XX}(z) \frac{V_\sigma^X}{1 - g_{l_0l_0\sigma}^{XX}(z) V_\sigma^X} g_{l_0l'\sigma}^{XX}(z) \times \\
 & \times \frac{V_\sigma^X}{1 - V_\sigma^X g_{l_0l_0\sigma}^{XX}(z)} g_{l_0j_0\sigma}^{XFe}(z) \frac{V_\sigma^{Fe}}{1 - g_{j_0j_0\sigma}^{FeFe}(z) V_\sigma^{Fe}} g_{j_0l_0\sigma}^{FeX}(z) + g_{j_0j_0\sigma}^{XFe}(z) \times \\
 & \times \frac{V_\sigma^{Fe}}{1 - g_{j_0j_0\sigma}^{FeFe}(z) V_\sigma^{Fe}} g_{j_0l'\sigma}^{FeX}(z) \frac{V_\sigma^X}{1 - V_\sigma^X g_{l_0l_0\sigma}^{XX}(z)} g_{l_0j_0\sigma}^{XFe}(z) \frac{V_\sigma^{Fe}}{1 - g_{j_0j_0\sigma}^{FeFe}(z) V_\sigma^{Fe}} g_{j_0l_0\sigma}^{FeX}(z) + \\
 & + g_{ll_0\sigma}^{XX}(z) \frac{V_\sigma^X}{1 - g_{l_0l_0\sigma}^{XX}(z) V_\sigma^X} g_{l_0j_0\sigma}^{XFe}(z) \frac{V_\sigma^{Fe}}{1 - g_{j_0j_0\sigma}^{FeFe}(z) V_\sigma^{Fe}} g_{j_0l'\sigma}^{FeX}(z) \frac{V_\sigma^X}{1 - V_\sigma^X g_{l_0l_0\sigma}^{XX}(z)} \times \\
 & \times g_{l_0j_0\sigma}^{XFe}(z) \frac{V_\sigma^{Fe}}{1 - g_{j_0j_0\sigma}^{FeFe}(z) V_\sigma^{Fe}} g_{j_0l_0\sigma}^{FeX}(z) + g_{j_0j_0\sigma}^{XFe}(z) \frac{V_\sigma^{Fe}}{1 - g_{j_0j_0\sigma}^{FeFe}(z) V_\sigma^{Fe}} g_{j_0l_0\sigma}^{FeX}(z) \times \\
 & \times \frac{V_\sigma^X}{1 - g_{l_0l_0\sigma}^{XX}(z) V_\sigma^X} g_{l_0l'\sigma}^{XX}(z) \frac{V_\sigma^X}{1 - V_\sigma^X g_{l_0l_0\sigma}^{XX}(z)} g_{l_0j_0\sigma}^{XFe}(z) \frac{V_\sigma^{Fe}}{1 - g_{j_0j_0\sigma}^{FeFe}(z) V_\sigma^{Fe}} g_{j_0l_0\sigma}^{FeX}(z). \quad (C.23)
 \end{aligned}$$

Definindo uma função de Green efetiva $\tilde{g}_{il'\sigma}^{XX}(z)$ de tal forma que

$$\tilde{g}_{il'\sigma}^{XX}(z) = g_{il'\sigma}^{XX}(z) + g_{l_0\sigma}^{XFe}(z) \frac{V_{\sigma}^{Fe}}{1 - g_{j_0j_0\sigma}^{FeFe}(z) V_{\sigma}^{Fe}} g_{j_0l'\sigma}^{FeX} \quad (C.24)$$

e desprezando as correções envolvendo múltiplos espalhamentos no sítio da impureza, podemos reescrever a função de Green $G_{il'\sigma}^{XX}(z)$ da seguinte forma

$$G_{il'\sigma}^{XX}(z) = \tilde{g}_{il'\sigma}^{XX}(z) + \tilde{g}_{l_0\sigma}^{XX}(z) \frac{V_{\sigma}^X}{1 - g_{l_0l_0\sigma}^{XX}(z) V_{\sigma}^X} \tilde{g}_{l_0l'\sigma}^{XX}(z). \quad (C.25)$$

Note que a função de Green efetiva $\tilde{g}_{il'\sigma}^{XX}(z)$ renormaliza o movimento dos elétrons entre sítios pertencentes a sub-rede X incluindo uma passagem na sub-rede do Fe, onde são espalhados pelo potencial V_{σ}^{Fe} localizado no sítio “ l_0 ”. A Eq.(C.25), para a função de Green $G_{il'\sigma}^{XX}(z)$, descreve aproximadamente o movimento dos elétrons em um sistema a duas sub-redes acopladas.

b) Cálculo da função de Green $G_{jj'\sigma}^{FeFe}(z)$

Por argumentos de simetria, a função de Green na sub-rede do Fe, é obtido trocando “ X ” por “Fe” na Eq. (C.25). Teremos então para a função de Green $G_{jj'\sigma}^{FeFe}(z)$ a seguinte forma:

$$G_{jj'\sigma}^{FeFe}(z) = \tilde{g}_{jj'\sigma}^{FeFe}(z) + \tilde{g}_{j_0\sigma}^{FeFe}(z) \frac{V_{\sigma}^{Fe}}{1 - g_{j_0j_0\sigma}^{FeFe}(z) V_{\sigma}^{Fe}} \tilde{g}_{j_0j'\sigma}^{FeFe}(z). \quad (C.26)$$

c) Comentário sobre as funções de Green $G_{jj'\sigma}^{XX}(z)$ e $G_{jj'\sigma}^{FeFe}(z)$

As funções de Green descritas nas Eqs. (C.25) e (C.26), descrevem, de maneira aproximada, o movimento dos elétrons em um sistema intermetálico a duas sub-

redes acopladas e na presença dos campos flutuantes. Estas funções de Green (Eqs. (C.25) e (C.26)), formam um par de equações do tipo matriz T dado em termos de funções de Green “renormalizadas” $\tilde{g}_{ll'\sigma}^{XX}(z)$ e $\tilde{g}_{jj'\sigma}^{\text{FeFe}}(z)$, isto é,

$$G_{ll'\sigma}^{XX}(z) = \tilde{g}_{ll'\sigma}^{XX}(z) + \tilde{g}_{ll_0\sigma}^{XX}(z) \frac{V_\sigma^X}{1 - g_{l_0l_0\sigma}^{XX}(z) V_\sigma^X} \tilde{g}_{l_0l'\sigma}^{XX}(z)$$

e

$$G_{jj'\sigma}^{\text{FeFe}}(z) = \tilde{g}_{jj'\sigma}^{\text{FeFe}}(z) + \tilde{g}_{jj_0\sigma}^{\text{FeFe}}(z) \frac{V_\sigma^{\text{Fe}}}{1 - g_{j_0j_0\sigma}^{\text{FeFe}}(z) V_\sigma^{\text{Fe}}} \tilde{g}_{j_0j'\sigma}^{\text{FeFe}}(z). \quad (\text{C.27})$$

C.2 A equação CPA

Ao tomarmos a média sobre as funções de Green $G_{ll'\sigma}^{XX}(z)$ e $G_{jj'\sigma}^{\text{FeFe}}(z)$, podemos calcular os meios efetivos Σ_σ^X e $\Sigma_\sigma^{\text{Fe}}$, onde esta média é calculada sobre as variáveis contínuas dos campos flutuantes ν_l ; ξ_l e ν_j ; ξ_j , que atuam nas sub-redes X e do Fe, respectivamente. Seguindo o mesmo procedimento adotado na Ref. [111], para calcularmos Σ_σ^X , consideraremos fixos os campos flutuantes que atuam na sub-rede do Fe e calculamos a média sobre as variáveis da sub-rede X . Postulando:

$$\int d\xi_{l_0} d\nu_{l_0} P(\xi_{l_0} \nu_{l_0} \xi_{j_0} \nu_{j_0}) G_{ll'\sigma}^{XX}(\xi_{l_0} \nu_{l_0} \xi_{j_0} \nu_{j_0}) = \tilde{g}_{ll'\sigma}^{XX}(\xi_{j_0} \nu_{j_0}), \quad (\text{C.28})$$

obtemos a equação CPA para a sub-rede do X como:

$$\int d\xi_{l_0} d\nu_{l_0} P(\xi_{l_0} \nu_{l_0} \xi_{j_0} \nu_{j_0}) \frac{V_\sigma^X(\xi_{l_0} \nu_{l_0} \xi_{j_0} \nu_{j_0})}{1 - V_\sigma^X(\xi_{l_0} \nu_{l_0} \xi_{j_0} \nu_{j_0}) g_{l_0l_0\sigma}^{XX}(\xi_{l_0} \nu_{l_0} \xi_{j_0} \nu_{j_0})} = 0. \quad (\text{C.29})$$

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

$$\int d\xi_{j_0} d\nu_{j_0} \int d\xi_{l_0} d\nu_{l_0} P(\xi_{l_0} \nu_{l_0} \xi_{j_0} \nu_{j_0}) \frac{V_{\sigma}^X(\xi_{l_0} \nu_{l_0} \xi_{j_0} \nu_{j_0})}{1 - V_{\sigma}^X(\xi_{l_0} \nu_{l_0} \xi_{j_0} \nu_{j_0}) g_{l_0 l_0 \sigma}^{XX}(\xi_{l_0} \nu_{l_0} \xi_{j_0} \nu_{j_0})} = 0, \quad (\text{C.30a})$$

$$\int d\xi_{j_0} d\nu_{j_0} \int d\xi_{l_0} d\nu_{l_0} P(\xi_{l_0} \nu_{l_0} \xi_{j_0} \nu_{j_0}) \frac{V_{\sigma}^{\text{Fe}}(\xi_{l_0} \nu_{l_0} \xi_{j_0} \nu_{j_0})}{1 - V_{\sigma}^{\text{Fe}}(\xi_{l_0} \nu_{l_0} \xi_{j_0} \nu_{j_0}) g_{j_0 j_0 \sigma}^{\text{FeFe}}(z)(\xi_{l_0} \nu_{l_0} \xi_{j_0} \nu_{j_0})} = 0. \quad (\text{C.30b})$$

A função distribuição de probabilidade $P(\nu_l \xi_l \nu_j \xi_j)$, definida por

$$P(\xi_{l_0} \nu_{l_0} \xi_{j_0} \nu_{j_0}) = \frac{e^{-\beta \Psi(\xi_{l_0} \nu_{l_0} \xi_{j_0} \nu_{j_0})}}{\int d\xi_{j_0} d\nu_{j_0} \int d\xi_{l_0} d\nu_{l_0} e^{-\beta \Psi(\xi_{l_0} \nu_{l_0} \xi_{j_0} \nu_{j_0})}} \quad (\text{C.31})$$

é dependente da energia livre $\Psi(\xi_{l_0} \nu_{l_0} \xi_{j_0} \nu_{j_0})$ escrita como [111]:

$$\begin{aligned} \Psi(\xi_{l_0} \nu_{l_0} \xi_{j_0} \nu_{j_0}) &= \frac{U^X}{4} (\xi_{l_0}^2 + \nu_{l_0}^2) + \frac{1}{\pi} \int d\varepsilon f(\varepsilon) \text{Im} \sum_{\sigma} \ln [1 - V_{\sigma}^X(\xi_{l_0} \nu_{l_0}) g_{l_0 l_0 \sigma}^{XX}(z)] + \\ &+ \frac{U^{\text{Fe}}}{4} (\xi_{j_0}^2 + \nu_{j_0}^2) + \frac{1}{\pi} \int d\varepsilon f(\varepsilon) \text{Im} \sum_{\sigma} \ln [1 - V_{\sigma}^{\text{Fe}}(\xi_{j_0} \nu_{j_0}) g_{l_0 l_0 \sigma}^{\text{FeFe}}(z)], \end{aligned} \quad (\text{C.32})$$

onde $f(\varepsilon)$ é a função de Fermi e “ $z = \varepsilon + i\delta$ ”, $\delta \rightarrow 0^+$. Podemos observar que a energia livre pode ser escrita como a soma de duas partes, isto é, de cada sub-rede:

$$\Psi(\xi_{l_0} \nu_{l_0} \xi_{j_0} \nu_{j_0}) = \Psi^X(\xi_{l_0} \nu_{l_0}) + \Psi^{\text{Fe}}(\xi_{j_0} \nu_{j_0}), \quad (\text{C.33})$$

onde

$$\Psi^X(\xi_{l_0} \nu_{l_0}) = \frac{U^X}{4} (\xi_{l_0}^2 + \nu_{l_0}^2) + \frac{1}{\pi} \int d\varepsilon f(\varepsilon) \operatorname{Im} \sum_{\sigma} \ln [1 - V_{\sigma}^X(\xi_{l_0} \nu_{l_0}) g_{l_0 l_0 \sigma}^{XX}(z)] \quad e \quad (C.34a)$$

$$\Psi^{\text{Fe}}(\xi_{j_0} \nu_{j_0}) = \frac{U^{\text{Fe}}}{4} (\xi_{j_0}^2 + \nu_{j_0}^2) + \frac{1}{\pi} \int d\varepsilon f(\varepsilon) \operatorname{Im} \sum_{\sigma} \ln [1 - V_{\sigma}^{\text{Fe}}(\xi_{j_0} \nu_{j_0}) g_{l_0 l_0 \sigma}^{\text{FeFe}}(z)]. \quad (C.34b)$$

Desta forma a distribuição de probabilidade fatora em um produto de duas distribuições associadas às respectivas sub-redes, isto é,

$$P(\xi_{l_0} \nu_{l_0} \xi_{j_0} \nu_{j_0}) = P^X(\xi_{l_0} \nu_{l_0}) \cdot P^{\text{Fe}}(\xi_{j_0} \nu_{j_0}), \quad (C.35)$$

onde

$$P^X(\xi_{l_0} \nu_{l_0}) = \frac{e^{-\beta \Psi^X(\xi_{l_0} \nu_{l_0})}}{\int d\xi_{l_0} d\nu_{l_0} e^{-\beta \Psi^X(\xi_{l_0} \nu_{l_0})}} \quad e \quad (C.36)$$

$$P^{\text{Fe}}(\xi_{j_0} \nu_{j_0}) = \frac{e^{-\beta \Psi^{\text{Fe}}(\xi_{j_0} \nu_{j_0})}}{\int d\xi_{j_0} d\nu_{j_0} e^{-\beta \Psi^{\text{Fe}}(\xi_{j_0} \nu_{j_0})}}. \quad (C.37)$$

Com estas aproximações, as Eqs.(C.30a) e (C.30b) se reduzem a

$$\int d\xi_{l_0} d\nu_{l_0} \frac{V_{\sigma}^X(\xi_{l_0} \nu_{l_0})}{1 - V_{\sigma}^X(\xi_{l_0} \nu_{l_0}) g_{l_0 l_0 \sigma}^{XX}(z)} P^X(\xi_{l_0} \nu_{l_0}) = 0, \quad (C.38a)$$

$$\int d\xi_{j_0} d\nu_{j_0} \frac{V_{\sigma}^{\text{Fe}}(\xi_{j_0} \nu_{j_0})}{1 - V_{\sigma}^{\text{Fe}}(\xi_{j_0} \nu_{j_0}) g_{j_0 j_0 \sigma}^{\text{FeFe}}(z)} P^{\text{Fe}}(\xi_{j_0} \nu_{j_0}) = 0. \quad (C.38b)$$

Estas equações são acopladas e devem ser resolvidas simultaneamente de uma forma autoconsistente [111].

Referências

- [1] Robert M. White. *Quantum Theory of Magnetism*, volume 32 de *Spring Series in Solid States Science*. Springer, (1983).
- [2] George T. Rado e Harry Suhl. *Magnetism: A Treatise on Modern Theory and Materials — Statistical Models, Magnetic Symmetry, Hyperfine Interactions, and Metals*, volume II parte A. Academic Press, (1966).
- [3] P.S. Allen. *Internal hyperfine fields in magnetic solids*. *Contemp. Phys.* **17** (1976) 387.
- [4] I.S. Oliveira e A.P. Guimarães. *Interações hiperfinas*. *Revista Brasileira de Ensino de Física* **22(3)** (2000) 353.
- [5] J. Friedel. *Metallic alloys*. *Nuovo Cimento Suppl.* **7** (1958) 287.
- [6] P. W. Anderson. *Localized magnetic states in metals*. *Phys. Rev.* **124** (1961) 41.
- [7] P. Wolff. *Localized moments in metals*. *Phys. Rev.* **124** (1961) 1030.
- [8] A. M. Clogston, B. T. Mathias, N. Peter, H. J. Williams, E. Orenzurt e R. J. Sherwood. *Local magnetic moment associated with an iron atom dissolved in various transition metal alloys*. *Phys. Rev.* **125** (1962) 541.

- [9] E. Daniel e J. Friedel. *Sur la polarisation de spin des électrons de conductibilité dans les métaux ferromagnétiques*. J. Phys. Chem. Solids **24** (1963) 1601.
- [10] J. Kanamori. *Ferromagnetic dilute alloys*. J. Appl. Phys. **16** (1965) 929.
- [11] T. Moriya. *Spin polarization in dilute magnetic alloys*. Progr. Theoret. Phys. **34** (1965) 329.
- [12] I.A. Campbell e A.A. Gomes. *Magnetic moments of impurities in ferromagnetic transition alloys*. Proc. Phys. Soc. Lond. **91** (1967) 319.
- [13] I. A. Campbell. *Hyperfine fields on impurities in ferromagnetic metals*. J. Phys. C: Solid State Phys. **12** (1969) 1338.
- [14] I.A. Campbell. *Indirect exchange for rare-earths in metals*. J. Phys. F: Metal Phys. **2** (1972) L47.
- [15] I.A. Campbell, W.D. Brewer, J. Flouquet, A. Benoit, B.W. Mardsen e N.J. Stone. *Hyperfine fields and magnetic coupling in Gd metal*. Solid State Commun. **15** (1974) 711.
- [16] H. Akai, M. Akai, S. Blügel, B. Drittler, H. Ebert, K. Terakura, R. Zeller e P. H. Dederichs. *Theory of hyperfine interaction in metals*. Progr. Theoret. Phys. Suppl. **101** (1990) 11.
- [17] P. H. Dederichs, R. Zeller, H. Akai e H. Ebert. *Ab initio calculation of the electronic structure of impurities and alloys of ferromagnetic transition metals*. J. Magn. Magn. Mater. **100**(1991) 241.

- [18] W. Speier, J.F. van Acker e R. Zeller. *Electronic structure of $Z + 1$ impurities in metals*. Phys. Rev. B **41**(1990) 2753.
- [19] J. F. van Acker, W. Speier e R. Zeller. *Local perturbation and induced magnetization originated from $3d$ impurities in Pd*. Phys. Rev. B **43** (1991) 9558.
- [20] J. F. van Acker, W. Speier, J. C. Fuggle e R. Zeller. *Parametrization of the electronic structure of $Z + 1$ impurities*. Phys. Rev. B **43** (1991) 13916.
- [21] S. Q. Wang, W. E. Evenson e J. R. Schrieffer. *Theory of itinerant ferromagnets exhibiting localized-moment behavior above the Curie point*. Phys. Rev. Lett. **23** (1969) 92.
- [22] W.E. Evenson, J.R. Schrieffer e S.Q. Wang. *New approach to the theory of itinerant electron ferromagnets with local-moment characteristics*. J. Appl. Phys. **41**(3) (1970) 1199.
- [23] W.E. Evenson, S.Q. Wang e J.R. Schrieffer. *Theory of itinerant ferromagnets with localized-moment characteristics: Two-center coupling in the functional-integral scheme*. Phys. Rev. B **2**(7) (1970) 2604.
- [24] J. M. Cyrot. *Theory of Mott transition: Applications to transition metal oxides*. J. de Physique **33** (1972) 125.
- [25] I. S. Tyagi, R. Kishore e S. K. Joshi. *Functional integral approach for doubly degenerate 2 -impurity problem*. Phys. Rev. B **12** (1975) 3809.

- [26] T. Moriya. *Recent progress in the theory of itinerant electron magnetism*. J. Magn. Magn. Mater. **14** (1979) 1.
- [27] K. Usami e T. Moriya. *Spin fluctuation theory of ferromagnetic metals*. J. Magn. Magn. Mater. **20** (1980) 171.
- [28] T. Moriya. Spin fluctuations and a unified picture of magnetism. Editado por T. Moriya, *Electron Correlation and Magnetism in Narrow Band System*. Springer series in solid state science, (1981).
- [29] T. Moriya. Spin fluctuations in itinerant electron magnetism. *Springer Series in Solid State Science*, volume 56. Springer, (1985).
- [30] T. Moriya. Unified picture of magnetism. Editado por H. Capellmann, *Metallic Magnetism - Topics in Current Physics*, volume 42, página 15. Springer, (1986).
- [31] T. Moriya. *Theory of itinerant electron magnetism*. J. Magn. Magn. Mater. **100** (1991) 261.
- [32] R. L. Stratonovich. *A method for the computation of quantum distribution functions*. Dokl. Akad. Nauk SSSR **115**(6) (1957) 1097.
- [33] J. Hubbard. *Calculation of partition functions*. Phys. Rev. Lett. **3**(2) (1959) 77.
- [34] B. Mühlischlegel. *Asymptotic expansion of Bardeen-Cooper-Schrieffer partition function by means of functional method*. J. Math. Phys. **3** (1962) 522.
- [35] B. Mühlischlegel e H. Zittartz. *Gaussian average method in the statistical theory of the Ising model*. J. Z. Phys. **175** (1963) 553.

- [36] B. Mühlshlegel. Functional integrals and local many-body problems: localized moments and small particles. Editado por A.M. Arthurs, *Functional Integration and its applications*, Proceedings of the International Conference held at Cumberland Lodge, Windsor Great Park, London, in April 1974, página 124, Oxford - GB, (1975). Clarendon Press.
- [37] B. Mühlshlegel. Functional averages in statistical physics. Editado por J. Ehlers, K. München, K. Hepp, H.A. Weidenmüller e W. Beiglböck, *Lecture Notes in Physics*, volume 39 of *International Symposium on Mathematical Problems in Theoretical Physics (January 23-29, 1975, Kyoto University, Kyoto/Japan)*, pág. 437. Springer, Berlin, Alemanha, (1975).
- [38] P. Dennery e A. Krzywicki. *Mathematics for Physicists*. Harper & Row., Nova York, EUA, (1967).
- [39] P. Cartier e C. DeWitt-Morette. *Functional integration*. J. Math. Phys. **41** (2000) 4155.
- [40] A.L. de Oliveira, M.V. Tovar Costa, N.A. de Oliveira e A. Troper. *Local magnetization and hyperfine field systematics of s-p and noble impurities in Gd and Ni hosts*. J. Appl. Phys. **81** (1997) 4215.
- [41] N.A. de Oliveira, A.A. Gomes e A. Troper. *Transition-metal impurities in Fe: magnetic- and hyperfine-field properties*. Phys. Rev. B **52** (1995) 9137.
- [42] A. Blandin e I. A. Campbell. *Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida spin polarization in*

- a strongly perturbed medium and applications to hyperfine fields.* Phys. Rev. Lett. **31** (1973) 51.
- [43] I.A. Campbell e A. Blandin. *Hyperfine fields at non magnetic sites in metals.* J. Appl. Phys. **1** (1975) 1.
- [44] G. F. Koster e J. C. Slater. *Simplified impurity calculation.* Phys. Rev. **96** (1954) 1208.
- [45] 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. Magn. Mater. **114** (1992) 283.
- [46] M.V. Tovar Costa, N.A. de Oliveira e A. Troper. *On the local magnetic moments at X sites in XFe_2 compounds: pressure effects ($X = Y, Lu, Zr, Hf$).* J. Appl. Phys. **81** (1997) 3880.
- [47] H. Hasegawa. *Single-site functional integral approach to itinerant-electron ferromagnetism.* J. Phys. Soc. Jpn. **46** (1979) 1504.
- [48] H. Hasegawa. *Single-site functional integral approach to itinerant-electron ferromagnetism II. thermodynamical properties.* Solid State Commun. **31** (1979) 597.
- [49] H. Hasegawa. *Single-site spin fluctuation theory of itinerant-electron systems with narrow bands.* J. Phys. Soc. Jpn. **49** (1980) 178.
- [50] H. Hasegawa. *Single-site spin fluctuation theory of itinerant-electron systems with narrow bands II. iron and nickel.* J. Phys. Soc. Jpn. **49** (1980) 983.

- [51] H. Hasegawa. *Finite-temperature magnetism of concentrated ferromagnetic alloys*. J. Phys. Soc. Jpn. **50** (1981) 802.
- [52] H. Hasegawa. *A theory of magneto-volume effects of itinerant-electron magnets: I. spontaneous volume magnetostriction*. J. Phys. C: Solid State Phys. **14** (1981) 2793.
- [53] H. Hasegawa. *On the single-site spin fluctuation theory for finite temperature magnetism*. Solid State Commun. **39** (1981) 1229.
- [54] J. Hubbard. *Magnetism of nickel*. Phys. Rev. B **23** (1981) 5974.
- [55] A. A. Gomes e J. D'Albuquerque e Castro. *Magnetic-properties of rare-earth intermetallic compounds - a functional integral approach*. J. Magn. Magn. Mater. **54-7** (1986) 1233.
- [56] A. Morkowski e P. Wosicki. *Magnetic properties of $ZrZn_2$ calculated by the functional integral method*. J. Magn. Magn. Mater. **80** (1989) 219.
- [57] N.A. de Oliveira e A.A. Gomes. *Functional integral approach to the magnetic properties of Laves phase intermetallics*. J. Magn. Magn. Mater. **114** (1992) 269.
- [58] N.A. de Oliveira e A.A. Gomes. *Laves phase pseudobinaries: Finite temperature properties*. J. Magn. Magn. Mater. **117** (1992) 169.
- [59] N.A. de Oliveira e A. A. Gomes. *Functional integral approach to the rare-earth transition metal Laves phase intermetallic compounds*. J. Magn. Magn. Mater. **117** (1992) 175.

- [60] D. Riegel e K. D. Gross. Nuclear physics applications on material science. Editado por E. Recknagel e J.C. Soares, *NATO Advanced Study Institute, Series E*, volume 144, página 327. New York: Plenum Press, (1989).
- [61] C. E. Leal, O. L. T. de Menezes e A. Troper. *Hyperfine field systematics of s-p impurities in Gd*. Solid State Commun. **50** (1984) 619.
- [62] C. E. Leal e A. Troper. *Local magnetization of noble and s-p impurities in Gd: period effects*. Solid State Commun. **61** (1987) 317.
- [63] C. E. Leal e A. Troper. *Temperature dependence of the hyperfine field of Ce impurities in Gd metal: a theoretical study*. J. Appl. Phys. **61** (1987) 4000.
- [64] C. E. Leal e A. Troper. *On local magnetic moments of transition-metal Mössbauer impurities in ferromagnetic rare earths*. J. Appl. Phys. **67** (1990) 5876.
- [65] W. D. Brewer e E. Wehmeier. *Hyperfine fields at transition-element impurities in Gd*. Phys. Rev. B **12** (1975) 4608.
- [66] H.M. Petrilli e S. Frota Pessôa. *Theoretical investigation of substitutional Fe impurities in Gd*. J. Alloys Compounds **225** (1995) 465.
- [67] W. D. Brewer, S. Hauf, D. Jones, S. Frota Pessôa, J. Kapoor, Yi Li, A. Metz e D. Riegel. *Experimental and theoretical study of extremely dilute Sc and Fe impurities in Gd and Tb*. Phys. Rev. B **51** (1995) 12598.
- [68] M. Forker, R. Trzcinski e T. Merzhäuser. *Mössbauer study of the magnetic and*

electric hyperfine interaction of dilute ^{57}Fe impurities in rare earth metal hosts. Hyperfine Interact. **15-16** (1983) 273.

[69] J. Boysen, J. Grimm, A. Kettschau, W. D. Brewer e G. V. H. Wilson. *Hyperfine fields and local-moment formation at 3d-series impurities in terbium.* Phys. Rev. **35** (1987) 1500.

[70] N. A. de Oliveira, A. A. Gomes e A. Troper. *Isoelectronic early n-d impurities in Fe: magnetic and hyperfine-field properties.* J. Appl. Phys. **75** (1994) 6296.

[71] A.L. de Oliveira, M.V. Tovar Costa, N.A. de Oliveira e A. Troper. *Study of magnetic and hyperfine field at diluted impurities in Fe and Ni: non-orbital contribution.* J. Magn. Mater. **177-181** (1998) 1441.

[72] J. Kanamori, K. Yosida e K. Terakura. *Hyperfine fields in transition metals.* Hyperfine Interact. **8** (1981) 573.

[73] J. Kanamori, H. K. Yosida e K. Terakura. *Hyperfine fields and spin-lattice relaxation of impurity nuclei in ferromagnetic transition metals.* Hyperfine Interact. **9** (1981) 363.

[74] O. L. T. de Menezes e A. Troper. *Instability of SmS under pressure.* Physica (B+C) **108** (1981) 1345.

[75] C. M. da Silva e A. Guidão Gomes. *Introduction to the physics of metallic systems.* Monografia CBPF-MO-001/94, Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, (Maio de 1994).

- [76] D.A. Papaconstantopoulos. *Handbook of the Band Structure of Elemental Solids*. New York: Plenum Press, (1986).
- [77] G. N. Rao. *Table of hyperfine fields for impurities in Fe, Co, Ni, Gd and Cr*. *Hyperfine Interact.* **26** (1985) 1119.
- [78] Alexandre Lopes de Oliveira. Campos hiperfinos e momentos magnéticos de impurezas em sistemas metálicos. Tese de Mestrado, Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas - CBPF, Rio de Janeiro, Brasil, (1998).
- [79] Carlos Eduardo dos Santos Leal. Estudo teórico de campos hiperfinos de impurezas s-p e de transição em matriz de gadolínio. Tese de Mestrado, Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas - CBPF, Rio de Janeiro, (1985).
- [80] W. D. Brewer. *Nuclear orientation and NMRON in rare earths*. *Hyperfine Interact.* **59** (1990) 201.
- [81] R. Jullien, A. A. Gomes e B. Coqblin. *Study of hyperfine field data on actinide impurities in 3d ferromagnetic hosts*. *Phys. Rev. Lett.* **29** (1972) 482.
- [82] B.D. Dunlap e G.M. Kalvius. Mössbauer spectroscopy on actinides and their compounds. Editado por A.J. Freeman e G.H. Lander, *Handbook on the Physics and Chemistry of the Actinides*, chapter 5, páginas 329–434. Elsevier Science Publishers B.V., Holanda, (1985).
- [83] B. Coqblin e A. Blandin. *Stabilité des moments magnétiques localisés dans les métaux*. *Adv. Phys.* **17** (1968) 281.

- [84] A. Troper, X.A. da Silva, A.P. Guimarães e A.A. Gomes. *Magnetic response of s-d hybridized systems: Microscopic and phenomenological approaches*. J. Phys. F: Metal Phys. **5** (1975) 160.
- [85] A.B. Shick e V.A. Gubanov. *Electronic structure and hyperfine interactions for light actinide impurities in bcc Fe: spin-polarized relativistic calculations*. Phys. Rev. B **49** (1994) 12860.
- [86] Y. Kasamatsu, K. Kojima, T. Hihara e T. Kamigaichi. *Hyperfine fields at 3d impurities in ferromagnetic GdZn and GdCd*. J. de Physique **12** (1988) c8-389.
- [87] Y. Kasamatsu, K. Kojima e T. Hihara. *Hyperfine fields at nonmagnetic impurities in ferromagnetic GdZn and GdCd*. Hyperfine Interact. **51** (1989) 841.
- [88] Y. Kasamatsu, K. Kojima e T. Hihara. *Systematics of hyperfine fields at impurity nuclei in ferromagnetic rare earth compounds GdZn and GdCd*. J. Phys. Soc. Jpn. **63** (1994) 1508.
- [89] Y. Kasamatsu, K. Kojima e T. Hihara. *Hyperfine fields at 4d, 5d and 4f impurities in ferromagnetic GdZn and GdCd*. J. Magn. Magn. Mater. **140-144** (1995) 1149.
- [90] C.E. Leal, O.L.T. de Menezes e A. Troper. *Hyperfine fields of d-impurities in gadolinium*. Physica B, **B** (1985) 443.
- [91] C.E. Leal, O.L.T. de Menezes e A. Troper. *Hyperfine fields systematics of 5d-impurities in Gd*. Solid State Commun. **53** (1985) 35.

- [92] C.E. Leal e A. Troper. *Hyperfine fields and local moment formation at impurities in Gd metal*. Química Nova **11** (1988) 112.
- [93] A.L. de Oliveira, M.V. Tovar Costa, N.A. de Oliveira e A. Troper. *Systematics of magnetic hyperfine fields at diluted impurities in ferromagnetic rare-earth compounds GdX (X = Zn and Cd): a theoretical study*. J. Magn. Magn. Mater. **177 - 181** (1998) 1091.
- [94] G.F. Koster e J.C. Slater. *Wave functions for impurity levels*. Phys. Rev. **95** (1954) 1167.
- [95] A. Troper, O.L.T. de Menezes, P. Lederer e A.A. Gomes. *Self-polarization fields of rare-earth impurities in s-p hosts: A theoretical study*. Phys. Rev. B **18**(1978) 3709.
- [96] A.V. Postnikov, V.P. Antropov e O. Jepsen. *Electronic and magnetic-structure of GdCu and GdZn*. J. Phys.: Condens. Matter. **4** (1992) 2475.
- [97] A.L. de Oliveira, V.P. Ramunni, M.V. Tovar Costa, N.A. de Oliveira e A. Troper. *Theoretical study of hyperfine fields at impurity nuclei in GdX (X = Zn, Cd) compounds: a two-center model*. J. Appl. Phys. **83** (1998) 6971.
- [98] J. Boysen, A. Heidari e W. D. Brewer. *Local moment formation at dilute transition impurities in ferromagnetic ZrFe₂*. J. Magn. Magn. Mater. **59** (1986) 15.
- [99] V.S. Pokatilov. *Hyperfine interactions and local magnetic moments in the inter-metallic compound ZrFe₂ containing 3d-element impurities*. Sov. Phys. JETP **66** (1987) 531.

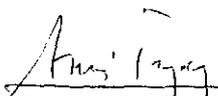
- [100] J. Hubbard. *Electron correlations in narrow energy bands*. Proc. Roy. Soc. London A **276** (1963) 238.
- [101] L.M. Roth. *Electron correlation in narrow energy bands. 1.2-pole approximation in a narrow s band*. Phys. Rev. **184** (1969) 451.
- [102] K. Terao e M. Shimizu. *Electronic-structure and magnetism of AFe_2 compounds with $C14$ and $C15$ Laves structures*. Phys. Stat. Sol. B **139(2)** (1987) 485.
- [103] S. Legoas e S. Frota-Pessôa. *Site preference energies for 3d impurities in $ZrFe_2$* . Phys. Rev. B **61** (2000) 12566.
- [104] A. Troper e A.A. Gomes. *Actinide-3d-metal Laves-phase intermetallic compounds-magnetism and electronic-properties*. Phys. Rev. B **34** (1986) 6487.
- [105] P. de la Presa, S. Müller, A.F. Pasquevich e M. Forker. *Investigation of the magnetic hyperfine field of ^{111}Cd in the rare-earth Laves phases RCo_2 and RNi_2* . J. Phys.: Condens. Matter. **12** (2000) 3423.
- [106] K.H.J. Buschow. *Intermetallic compounds of rare-earth and 3d transition metals*. Rep. Prog. Phys. **40** (1977) 1179.
- [107] H. Yamada, J. Inoue, K. Terao, S. Kanda e M. Shimizu. *Electronic structure and magnetic properties of YM_2 compounds ($m = Mn, Fe, Co$ and Ni)*. J. Phys. F: Metal Phys. **14** (1984) 1943.
- [108] S. Müller, P. de la Presa, H. Saitovitch, P.R.J. Silva e M. Forker. *Investigation of*

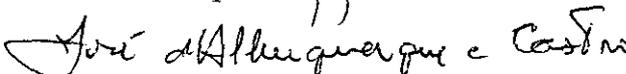
- the magnetic hyperfine field of ^{181}Ta in the rare earth Laves phases RCo_2 .* Solid State Commun. **122** (2002) 155.
- [109] Z. Z. Akselrod, M. Budzynski, B. A. Komissarova, L. N. Kryukova, G. K. Ryansny e A. A. Sokorin. *Hyperfine magnetic field at ^{181}Ta in YFe_2 .* Phys. Stat. Sol. B **119** (1983) 667.
- [110] O.I. Kochetov, J. Sarzynski, V.M. Tsupko-Sitnikov, Z.Z. Akselrod, B.A. Komissarova, W.I. Krylov, L.N. Kryukova, G.K. RYasny, A.G. Shpin'kova, A.A. Sorokin e A.V. Tsvyashchenko. *Hyperfine interactions for ^{181}Ta nuclei in the Laves phases LuFe_2 and GdFe_2 .* Hyperfine Interact. **59** (1990) 521.
- [111] Nilson Antunes de Oliveira. *Propriedades Magnéticas de Intermetálicos de Fase de Laves a Temperatura Finita: Método Da Integral Funcional.* Tese de Doutorado, Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas - CBPF, Rio de Janeiro, Brasil, (1992).

**“CONTRIBUIÇÃO AO ESTUDO DO MAGNETISMO EM
SISTEMAS METÁLICOS: IMPUREZAS EM
FERROMAGNETOS DE TRANSIÇÃO E EM COMPOSTOS
INTERMETÁLICOS”**

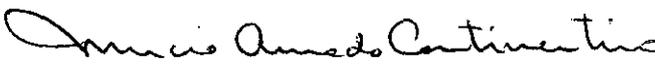
Alexandre Lopes de Oliveira

Tese de Doutorado apresentada no Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, do Ministério da Ciência e Tecnologia, fazendo parte da banca examinadora os seguintes professores:


Amós Troper – Presidente



José d'Albuquerque e Castro



Mucio Amado Continentino



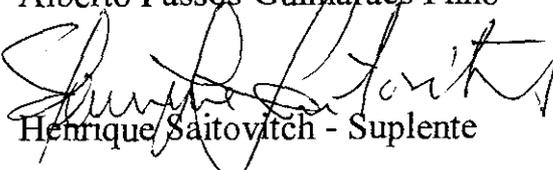
Nilson Antunes de Oliveira (Convidado Especial)



Affonso Augusto Guidão Gomes



Alberto Passos Guimarães Filho



Henrique Saitovitch - Suplente

Rio de Janeiro, 18 de junho de 2003