UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS

Felipe Donizete Picoli

Interação RKKY induzida por hibridização entre orbitais f

São Carlos

2022

Felipe Donizete Picoli

Interação RKKY induzida por hibridização entre orbitais f

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, para a obtenção do título de Mestre em Ciências.

Área de concentração: Física Teórico-Experimental

Orientador: Prof. Dr. Valter Luiz Líbero

Versão corrigida
(versão original disponível na Unidade que aloja o Programa)

São Carlos
2022

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Picoli, Felipe Donizete
Interação RKKY induzida por hibridização entre orbitais f / Felipe Donizete Picoli; orientador Valter Luiz Líbero - versão corrigida -- São Carlos, 2022.
107 p.

Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Física Teórica e Experimental) -- Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2022.

1. Interação RKKY. 2. Interação de Coqblin-Schrieffer. 3. Anisotropia Magnética. 4. Orbitais f. 5. Cério. I. Líbero, Valter Luiz, orient. II. Título.

Aos meus pais,
Márcia e Donizete,
e à minha avó, Maria

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço ao meu orientador Valter Líbero, por quem tenho grande estima tanto pessoal, quanto profissional, pela gigantesca paciência e, sem dúvidas, pela oportunidade de trabalharmos em conjunto. Espero que nossa amizade e colaboração persista mesmo após o fim dessa etapa, a qual foi a mais fundamental em toda minha carreira, mesmo que recém iniciada. Alegro-me por nosso trabalho, praticamente sumarizado aqui, e orgulho-me por tê-lo como orientador nesses anos.

Na mesma linha, não posso deixar de agradecer aos professores José Carlos Egues, Luiz Nunes e Luiz Vitor pela disponibilidade e prontidão em nos ajudar e dar suporte quando mais precisamos.

Agradeço aos meus pais, Márcia e Donizete, aos meus avós, Maria Teresa, Leonildo e Thereza, pelo incessante apoio, amor, compreensão e estímulo que me trouxeram até onde sempre quis estar. E claro, ao meu irmão, Daniel, pelo companheirismo, amizade e brincadeiras de sempre.

Devo aos meus amigos da minha amada cidade, Beatriz, Gabriel, Igor, Larissa e Marcus, meus agradecimentos por me suportarem falando incessantemente dos meus problemas: muito obrigado por seus ouvidos e compreensão, além da amizade diária.

Aos amigos que a Física me deu, Felipe, Gabriel, Guilherme, Mateus e Natália, devo votos de igual tamanho. Agradeço pelas preciosas discussões, dicas, ajudas, convívio e conversas nada relacionadas com nada, mas que sem dúvidas foram fundamentais nesses longos anos que nos conhecemos. Espero que, mesmo com nossas vidas sendo incertas como são, mantenhamos nossas relações e o prazer de simplesmente conversar.

Sou grato também ao simpático e sempre atencioso serviço de pós-graduação, Sílvio e Ricardo. Não posso deixar também de externalizar meus agradecimentos ao Aldo, pelas valiosas e transformadoras lições de inglês.

E por fim, ao Criador de todas as coisas visíveis e invisíveis, que tanto me encantam e fascinam desde que me conheço como gente, externo minha insignificante gratidão.

Peço desculpas por eventuais esquecimentos.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Processo 88887.601488/2021-00.

"When I was a boy, 18 years old, I became interested in the question of just why are atoms held a certain distance apart. How far apart are they when they are bonded together and what is it that holds them at this distance? What is the chemical bond between atoms? What are the structures of molecules? They were just beginning to be determined."

(Linus Pauling, 1977)

RESUMO

PICOLI, F. D. **Interação RKKY induzida por hibridização entre orbitais f.** 2022. 107p. Dissertação (Mestre em Ciências) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2022.

Compostos com lantanídeos e actinídeos exibem importantes propriedades magnéticas caracterizadas por uma forte anisotropia e uma grande variedade de ordenamentos magnéticos. Todas essas características são consequência da moderada localização dos orbitais f associada com uma alta correlação eletrônica e a importante interação spin-órbita, o que leva, nesses compostos, a uma interação de dois íons do tipo RKKY altamente anisotrópica e dependente das componentes do momento angular total J. Esta interação, é modelada pelo conhecido Formalismo de Coqblin-Schrieffer, o qual adiciona na descrição de sistemas fortemente correlacionados, os graus de liberdade orbitais, além dos de spin, tradicionalmente incorporados. Para a descrição de orbitais do tipo f^1, válida para a descrição de compostos de cério 3+, o Formalismo de Coqblin-Schrieffer possui algumas inconsistências impostantes: o Hamiltoniano de Interação de dois íons é não Hermitiano, resultado da ausência da simetria de troca iônica, além de apenas contemplar a descrição da interação entre íons quando estes estão muito afastados, $\vec{R} \to \infty$, no chamado limite assintótico. Neste trabalho, consertamos o Hamiltoniano de Interação, tornando-o hermitiano e incorporando a simetria de troca iônica. Além disso, fomos capazes de estender o entendimento da Interação de Coqblin-Schrieffer para as curtas separações iônicas, pelo calculo exato e analítico das integrais do tipo Ruderman-Kittel. Com esses cálculos, obtivemos uma Amplitude de Espalhamento simétrica pela troca iônica e válida para qualquer separação iônica, recuperando as oscilações de Friedel típicas das interações do tipo RKKY e responsáveis pela variedade dos ordenamentos magnéticos observados nesse tipo de interação. Observamos ainda a insuficiência do Formalismo assintótico de Coqblin-Schrieffer em prever propriedades termodinâmicas de um sistema de dímeros, podendo prever, inclusive, ordenamentos magnéticos distintos do resultado exato. A fim, de ilustrar a extensão desse formalismo corrigido às demais ocupações do orbital f, calculamos a Amplitude de Espalhamento para a interação entre orbitais f^2 de forma exata e analítica no acoplamento j-j, a qual se aplica a compostos de urânio 4+, em termos das Amplitudes de Espalhamento válidas para a interação entre orbitais f^1, abrindo caminho para a descrição das demais ocupações dos orbitais f.

Palavras-chave: Interação RKKY. Interação de Coqblin-Schrieffer. Anisotropia magnética.

ABSTRACT

PICOLI, F. D. **RKKY interaction induced by hybridization between f-states**. 2022. 107p. Thesis (Master in Science) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2022.

Lanthanides and Actinides compounds exhibit curious magnetic properties like a high magnetic anisotropy and diversity of magnetic orderings. These features result from the moderate localization of their half-filled f-state and its strong electronic correlation, in addition to the crucial spin-orbit interaction. These characteristics lead to a RKKY-like two-ion interaction which is highly anisotropic and dependent on the angular momentum J components. This interaction is described by the well-known Coqblin-Schrieffer formalism, which takes the orbital and spin degrees of freedom into account on the same footing in the description of a quantum impurity interacting with conduction sea in the strong correlation limit. The traditional Coqblin-Schrieffer formalism, however, shows some inconsistencies: the two-ion interaction Hamiltonian is non-hermitian, which is related to the absence of the ionic interchange symmetry, and only describes the interionic interaction when the ions are very far apart, $R \to \infty$, in the asymptotic limit. In this work, we have restored the interaction Hamiltonian, making it hermitian and symmetric by the ionic interchange. We could extend the Coqblin-Schrieffer two-ion interaction to short and moderate separations working out the Rudderman-Kittel-like integrals exact and analytically. With these calculations, we could find a Scattering Amplitude symmetric by the ionic interchange and available for all ionic separations, recovering the typical Friedel Oscillations and the variety of magnetic orderings. We could also observe the failure of the Coqblin-Schrieffer asymptotic formalism in the prediction of thermodynamic properties of a simple non-interacting dimer model, predicting even a magnetic ordering distinct from the obtained by our exact results at intermediate and low temperatures. To illustrate the extension of this formalism for higher occupations of the f-states, we also have calculated a Scattering Amplitude for the interaction between two f^2-states for all ionic separations in the j-j coupling, which may describe uranium +4 based compounds.

Keywords: RKKY interaction. Coqblin-Schrieffer interaction. Magnetic anisotropy.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – *O Diagrama de Kmetko-Smith sumariza as tendências de localização dos orbitais semi preenchidos d e f para os metais de transição, lantanídeos e actinídeos. A localização dos orbitais cresce da esquerda para a direita, acompanhando o aumento da carga nuclear (Z), e de baixo para cima, acompanhando o decrescimento do número quântico principal (n). Tal diagrama ainda explicita os elementos que favorecem a formação de momentos localizados, aqueles com maior localização do estado semi preenchido, e aqueles que tendem a formação de supercondutividade, aqueles que possuem fraca repulsão coulombiana entre os elétrons.*[1–3] 26

Figura 2 – *Esquema mostrando como se dá a interação entre dois estados localizados vizinhos por meio da Interação RKKY. Tomando o acoplamento entre o estado localizado e os elétrons de condução antiferromagnético, os spins localizados polarizam os elétrons ao seus redores. Tal polarização leva a um acoplamento efetivo entre os estados localizados, gerando uma interação efetiva chamada de Interação RKKY*[3–4] 28

Figura 3 – *Comparação entre as Amplitudes de Espalhamento fora da diagonal, $m \neq m'$, obtidas seguindo o procedimento tradicional de Coqblin-Schrieffer (azul e verde) e obtidas na Seção 2.4 (vermelho). Observe que as amplitudes diferenciam-se enormemente para os diferentes valores de $k_F R$. As amplitudes de Coqblin-Schrieffer não exibem as oscilações de Friedel típicas de interações do tipo RKKY, além de não exibirem a simetria de troca de m por m'.* . . . 31

Figura 4 – *Suscetibilidade magnética multiplicada pela temperatura (média térmica de J_z^2) para um Modelo de Dímeros não Interagentes para o valor de $k_F R = 7.7$. Em vermelho, temos o resultado utilizando as Amplitudes de Espalhamento para quaisquer separações iônicas, enquanto em azul, temos o resultado obtido utilizando as Amplitudes de Espalhamento no limite assintótico de Coqblin-Schrieffer. A discrepância entre os resultados é grande em temperaturas baixas e médias, consequência da previsão errônea do estado fundamental do sistema pelo limite assintótico. No gráfico Inset, apresentamos as autoenergias do Hamiltoniano de Interação considerando suas degenerescências. Com essas autoenergias, podemos entender a tendência de patamar mostrada para a média de J_z^2 pela linha verde tracejada: em temperaturas baixas, $k_B T$ pequeno, as flutuações térmicas apenas detectam os três níveis de mais baixa energia, o que leva a tendência de patamar em $T\chi = 3/2$, contudo, conforme $k_B T$ cresce o sistema nota a presença dos demais níveis fazendo $T\chi$ crescer e atingir, em altas temperaturas, o valor de $35/6$.* 32

Figura 5 – Linha do tempo da interação entre estados localizados do tipo RKKY. 34

Figura 6 – *Densidade radial, $[rR_{nl}(r)]^2$, de probabilidade das funções de onda do cério, configuração $[Xe]4f^1 5d^1 6s^2$. Note a grande localização do orbital $4f^1$ em relação aos demais.* 36

Figura 7 – *Esquema para o Modelo de Coqblin-Schrieffer. Considera-se uma banda de condução simétrica de largura $2D$ semipreenchida e mergulhado na mesma um estado localizado f, com degenerescência $2J+1$, sendo J o momento angular total do multipleto considerado. Leva-se em conta a repulsão coulombiana $\mathcal{U}$ entre os elétrons do estado localizado, a qual é tomada no limite de forte correlação eletrônica ($\mathcal{U} \to \infty$). Além disso, a interação entre o estado localizado e a banda de condução se dá por meio de uma hibridização esférica com os estados de condução com $l = 3$.* 37

Figura 8 – *Exemplo de processos permitidos para o caso f^1, o qual descreve o Ce^{3+}. As linhas contínuas representam os elétrons localizados enquanto as linhas tracejadas os elétrons de condução. Os círculos preenchidos representam a hibridização V_k entre os estado localizados e a banda de condução. À esquerda, mostramos o estado inicial $|a\rangle$, o qual contém apenas um elétron de condução e um localizado; este estado determina os demais, uma vez que o termo de hibridização, $\mathcal{H}_V \sim c_\mu^\dagger f_\mu + f_\mu^\dagger c_\mu$, apenas transporta por vez um elétron da banda ao estado localizado ou vice-versa. Na segunda coluna, mostramos ambos os estados intermediários permitidos determinados pela natureza de $|a\rangle$: um com dois elétrons no estado localizado e outro com dois elétrons na banda de condução. À direita, mostramos os estados finais permitidos: no inferior, os estados de condução e localizado tem as componentes de momento angular trocadas entre si, enquanto no superior, ambos mantém suas componentes em relação ao estado inicial.* 40

Figura 9 – *Esquema do nosso sistema de interesse. Consideramos dois estados localizados, um em $\vec{R}_1$ e outro em $\vec{R}_2$, separados por $\vec{R} \equiv \vec{R}_2 - \vec{R}_1$. O eixo de quantização é tomado ao longo do vetor $\vec{R}$, tal que $J_z \equiv \vec{J} \cdot \vec{R}/|\vec{R}|$.*[5] 44

Figura 10 – *Diagrama esquematizando a Interação de Coqblin-Schrieffer para o caso de orbitais do tipo $4f^1$ interagentes mediante elétrons de condução em uma banda isotrópica. Os elétrons primeiramente localizados em seus respectivos íons, (1) e (2), (linhas contínuas) hibridizam com a banda de condução (linhas tracejadas). Tais elétrons voltam a se hibridizar com os estados localizados, gerando um acoplamento efetivo entre os íons vinhos, As componentes z do momento angular total, m e m', das impurezas são trocadas neste processo.*[6] 47

Figura 11 – *Amplitude de Espalhamento para o caso do cério ($4f^1$, $J = 5/2$). As amplitudes foram calculadas para quaisquer separações inter iônicas. Vale lembrar que $\mathcal{A}^{m,m'} = \mathcal{A}^{m',m}$ e $\mathcal{A}^{m,m'} = \mathcal{A}^{|m|,|m'|}$.* 50

Figura 12 – *Esquema da interação entre os estados localizados em pequenos valores de $k_F R$. Como os elétrons de condução ordenam-se ao redor das impurezas de forma antiferromagnética ($\mathcal{J} < 0$), quando os os íons estão próximos, suas nuvens de elétrons polarizados se sobrepõem favorecendo o ordenamento ferromagnético dos estados localizados.* 50

Figura 13 – *Amplitude de Espalhamento no limite assintótico de Coqblin-Schrieffer, $E_{CS}^{|1/2|,|1/2|}(R \to \infty)$, e para qualquer separação iônica, $\mathcal{A}^{|1/2|,|1/2|}(R)$. Podemos observar que para pequenos valores de $k_F R$ ambas discordam tanto em fase quanto em amplitude, sendo somente consideravelmente concordantes para valores de $k_F R > 20$.* 52

Figura 14 – *Autoenergias do Hamiltoniano de Interação (2.43) em função de $k_F R$. Podemos observar um forte favorecimentos dos estados ferromagnéticos para pequenos valores de $k_F R$, como já esperado pela discussão da subseção anterior. Além disso, vemos que o estado fundamental e, portanto, o ordenamento magnético do sistema de dímeros é altamente sensível à variação dos valores de $k_F R$ pela natureza oscilatória das autoenergias. A linha tracejada vertical em $k_F R = 7.7$ demarca o caso tomado como exemplo e discutido nesta subseção. As autoenergias são denotadas com $\mathcal{E}_+^{m,m'}$ sendo associada aos estados simétricos pela troca de $m \leftrightarrow m'$, $|m;m'\rangle + |m';m\rangle$, e $\mathcal{E}_-^{m,m'}$ aos estados antisimétricos, $|m;m'\rangle - |m';m\rangle$.* 53

Figura 15 – *Suscetibilidade magnética multiplicada pela temperatura (média térmica de J_z^2) para um Modelo de Dímeros não Interagentes para o valor de $k_F R = 7.7$. Em vermelho, temos o resultado utilizando as Amplitudes de Espalhamento para quaisquer separações iônicas, enquanto em azul, temos o resultado obtido utilizando as Amplitudes de Espalhamento no limite assintótico de Coqblin-Schrieffer. A discrepância entre os resultados é grande em temperaturas baixas e médias, consequência da previsão errônea do estado fundamental, $|1/2;-1/2\rangle - |-1/2;1/2\rangle$, do sistema pelo limite assintótico. A tendencia de platô volta de $T \sim 10^{-6}$ para $T\chi$ é consequência da degenerescência virtual das autoenergias $\mathcal{E}_+^{\pm 1/2,\pm 1/2}$, $\mathcal{E}_+^{\pm 1/2,\pm 3/2}$ e o estado fundamental. No gráfico Inset, apresentamos as autoenergias do Hamiltoniano de Interação considerando suas degenerescências. Com essas autoenergias, podemos entender a tendência mostrada para a média de J_z^2 pela linha verde tracejada: em temperaturas baixas, $k_B T$ pequeno, as flutuações térmicas apenas detectam os três níveis baixa energia, o que leva a tendência de patamar em $T\chi = 3/2$, contudo, conforme $k_B T$ cresce o sistema nota a presença dos demais níveis fazendo $T\chi$ crescer e atingir, me altas temperaturas, o valor de $35/6$.* 55

Figura 16 – *Exponencial da entropia para o Modelo de Dímeros não interagentes. Podemos observar que em baixas temperaturas ambos os casos, limite assintótico da interação e resultados exatos, discordam, uma vez que preveem estados fundamentais distintos e com degenerescências distintas. Contudo, em altas temperaturas, ambos concordam bem, já que nesse limite todas as componentes do momento angular total contribuem igualmente. Observa-se ainda, em temperaturas intermediárias, a tendência de platô na exponencial da entropia para o resultado exato tendendo ao valor de* $e^{S/k_B} = 8$*, como mostramos pela curva verde tracejada. Esse comportamento é consequência da degenerescência virtual das autoenergias* $\mathcal{E}_+^{\pm 1/2,\pm 1/2}$ *e* $E_+^{\pm 1/2,\pm 3/2}$ *sobre o estado fundamental,*$\mathcal{E}_-^{1/2,-1/2}$*, o que leva o aparecimento de um segundo pico, ao redor de* $T \sim 10^{-6}$*, no calor específico para o sistema, o qual é apresentado no gráfico Inset. Esse mesmo segundo pico pode ser fitado pelo calor específico de um sistema de três níveis de energia com degenerescências, como mostrado pela curva laranja tracejada.* 56

Figura 17 – *Comparação entre as Amplitudes de Espalhamento fora da diagonal,* $m \neq m'$*, obtidas seguindo o procedimento tradicional de Coqblin-Schrieffer (azul e verde) e obtidas na seção 2.4 (vermelho). Observe que as amplitudes diferenciam-se enormemente para os diferentes valores de* $k_F R$*. As amplitudes de Coqblin-Schrieffer não exibem as oscilações de Friedel típicas de interações do tipo RKKY, além de não exibirem a simetria de troca de* m *por* m'. 59

Figura 18 – *Esquema da relação entre a energia do estado localizado* f *e o valor do momento angular total para as diferentes valências do íons de urânio. Podemos ver um comportamento aproximadamente parabólico da energia com a ocupação do estado* $5f$*, sendo o mínimo em* $5f^2$ *(correspondente ao íon* U^{4+}*).*[7] 64

Figura 19 – *À direita, mostramos o processo de hibridização entre o estado localizado e a banda de condução: um dos elétrons do estado localizado inicialmente duplamente ocupado, cujo momento angular total é* $J = 4$ *e componente* z *igual a* M*, hibridiza-se para a banda de condução portando um momento angular total* $I = 5/2$ *e componente* z *igual a* m*; deixando o estado localizado com momento angular* $J' = 5/2$ *e componente* z $M - m$*. À esquerda, temos o processo conjugado ao primeiro.* $V_{M,M-m}^{k,m}$ *é o parâmetro de hibridização, o qual depende dos valores de* M, m *e* k*, o módulo do vetor de onda do elétron hibridizado.* 67

Figura 20 – *Exemplo de processos permitidos para o caso f^2, o qual descreve o U^{4+}. As linhas contínuas representam os elétrons localizados enquanto as linhas tracejadas os elétrons de condução. Os círculos preenchidos representam a hibridização V_k entre o estado localizado e a banda de condução.* ***Acima****: processo com estado intermediário f^1;* ***Abaixo****: processo que por incluir o estado intermediário f^3 possui mais alta energia que o anterior e é usualmente desconsiderado.* 68

Figura 21 – *Processo de interação entre estados localizados vizinhos mediado pela hibridização com elétrons de condução de uma banda isotrópica, o qual é descrito pelo Hamiltoniano (3.18). A Amplitude de Espalhamento (3.19) quantifica a energia necessária para uma troca de M' para M no íon (1) e de N' para N no íon (2). Essa troca é mediada pelos elétrons de condução: um dos elétrons localizados nos íons se hibridiza com a banda de condução, se hibridizando novamente com um dos estados localizados. Esse processo gera uma troca de m para m' na componente z de um dos elétrons localizados, o que leva à mudança da componente z do momento angular total de cada uma das impurezas. Este diagrama se reduz àquele mostrado na Figura 10 para o caso de única ocupação do orbital f.* 73

Figura 22 – *Alguns exemplos das contribuições das Amplitudes de Espalhamento $\mathcal{A}_{Ce}^{m,m'}$ para $\mathcal{A}_{N,N'}^{M,M'}$. Nas linhas tracejadas, mostramos cada uma das contribuições não nulas de m e m' para $\mathcal{A}_{N,N'}^{M,M'}$.* ***À esquerda:*** *Em vermelho, temos a Amplitude de Espalhamento total, $\mathcal{A}_{0,0}^{3,3}$. Podemos observar, que as contribuições não nulas são justamente aquelas que aparecem nos autoestados do momento angular total, $|4,0\rangle$ e $|4,3\rangle$, escritos na base dos autoestados do momento angular de cada um dos elétrons localizados. Observe ainda, que o comportamento em curtas distâncias é determinado pelas componentes $|m| = 5/2$, enquanto que em longas, é determinado pelas componentes $|m| = 1/2$. Como a componente $|m| = 3/2$ não aparece no estado $|4,3\rangle$, esta não contribui para a Amplitude de Espalhamento. A contribuição $m = 5/2$ e $m' = 1/2$ está duplicada, uma vez que contribui duas vezes pela troca de m por m'.* ***À direita:*** *Em vermelho, temos a Amplitude de Espalhamento total, $\mathcal{A}_{4,4}^{4,4}$. Podemos notar que em curtas separações as componentes com $m = 5/2$, $(5/2; 3/2)$ e $(3/2; 5/2)$, são as de maior contribuição. Para médias as componentes $(3/2; 3/2)$ e $(3/2; 5/2)$ contribuem mais, enquanto em grandes separações a componente $(3/2; 3/2)$ é a única contribuinte, pela ausência das componentes $|m| = 1/2$ no estado $|4,4\rangle$.* 75

Figura 23 – *Amplitudes de Espalhamento diagonais para a interação entre dois orbitais do tipo f^2 em função de $k_F R$.* 76

Figura 24 – *Comparação entre as Amplitudes de Espalhamento exatas* $\mathcal{A}^{M,M'}_{N,N'}$ *e assintóticas* $\mathcal{A}^{M,M'}_{N,N'}(R \to \infty)$. *Exemplificamos aqui, utilizando as Amplitudes de Espalhamento* $\mathcal{A}^{0,0}_{0,0}$ *à direita e* $\mathcal{A}^{3,3}_{3,3}$ *à esquerda. Podemos observar que em pequenos valores de* $k_F R$ *ambas as Amplitudes de Espalhamento discordam tanto em fase quanto em amplitude. No entanto, ambas se aproximam com o crescimento de* $k_F R$, *se tornando próximas tão mais cedo quando maior for a contribuição da componente* $|m| = 1/2$ *para os estados* $|j, M(N)\rangle$ *e* $|j, M'(N')\rangle$. 77

Figura 25 – *Suscetibilidade magnética para um Modelo de Dímeros não Interagentes para o valor de* $k_F R = 7.5$. *Em vermelho, temos o resultado utilizando as Amplitudes de Espalhamento para quaisquer separações iônicas, enquanto em azul, temos o resultado obtido utilizando as Amplitudes de Espalhamento no limite assintótico. A discrepância entre os resultados é grande em temperaturas baixas e médias, consequência da previsão errônea do estado fundamental do sistema pelo limite assintótico. No gráfico Inset, apresentamos as autoenergias do Hamiltoniano de Interação. Com isso podemos explicar o platô observado na suscetibilidade magnética por volta de* $T \sim 5 \times 10^{-4}$, *o qual é o resultado da degenerescência virtual de autoenergias excitadas sobre o estado fundamental: pela grande proximidade entre o primeiro estado excitado e o fundamental, para certos valores de* $k_B T$, *o sistema não os distinguem, tomando-os como degenerados. Além disso, a grande distância entre os níveis de menor energia e o segundo estado excitados, é capaz e explicar o aparecimento do platô em* $T\chi \sim 8.42$ *para baixas temperaturas.* 79

Figura 26 – *Calor específico e exponencial da entropia (inset) para um Modelo de Dímeros não Interagentes para o valor de* $k_F R = 7.5$. *Em vermelho, temos o resultado utilizando as Amplitudes de Espalhamento para quaisquer separações iônicas, enquanto em azul, temos o resultado obtido utilizando as Amplitudes de Espalhamento no limite assintótico de Coqblin-Schrieffer. A discrepância entre os resultados é grande em temperaturas médias, consequência das diferenças de amplitude para os diferentes casos. Podemos notar, no calor específico, um segundo pico de menor altura, o qual está associado à degenerescência virtual de estados excitados sobre o fundamental. Esta mesma degenerescência leva ao aparecimento de um platô na exponencial da entropia ao redor de* $T \sim 10^{-5}$. *A curva tracejada em verde é o calor específico calculado para um sistema de dois níveis. O segundo pico é consequência da pequena proximidade entre o estado fundamental e o primeiro excitado em relação aos demais níveis, formando, em baixas temperaturas, um sistema efetivo de dois níveis. A curva tracejada em roxo no gráfico Inset mostra o platô na exponencial da entropia, relacionado ao aparecimento do segundo pico no calor específico.* . 80

Figura 27 – *Contorno de integração no plano complexo usado para o cálculo das integrais $I_{l'}(x)$. Sobre o eixo real teremos dois polos simples em $\pm x$ provenientes do denominador $(x \pm y)$ e um polo na origem de ordem $n-2$, o qual provém das Funções de Bessel.* 100

Figura 28 – *Integrais $I_{l,l'}(R)$. Podemos observar o comportamento não oscilatório das integrais $I_{l,l'}(R)$, com $l \neq l'$, responsáveis pela ausência das oscilações de Friedel nas Amplitudes de Espalhamento de Coqblin-Schrieffer, como discutido no Capítulo 2.* 101

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Coeficientes $B_{l,m}$ (esquerda) e os coeficientes C_l^m (direita). 97

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO . . . 25
1.1 Lantanídeos e Actinídeos . . . 25
1.2 Interação RKKY . . . 27
1.3 O Formalismo de Coqblin-Schrieffer . . . 28
1.4 Organização da Dissertação . . . 33

2 INTERAÇÃO DE COQBLIN-SCHRIEFFER ENTRE ORBITAIS f^1 . 35
2.1 O cério . . . 35
2.2 Modelo de Coqblin-Schrieffer . . . 36
2.2.1 Transformação de Schrieffer-Wolff no Formalismo de Coqblin-Schrieffer . . 38
2.2.2 Hamiltoniano de Troca de Coqblin-Schrieffer para orbitais f^1 . . . 42
2.3 Procedimento de Coqblin-Schrieffer revisitado . . . 44
2.3.1 Interação de Coqblin-Schrieffer em uma banda de condução isotrópica . . . 45
2.4 Amplitude de Espalhamento para uma banda de elétrons livres . . . 48
2.4.1 Amplitude de Espalhamento para qualquer separação iônica . . . 49
2.4.2 Modelo de Dímeros . . . 52
2.5 Inconsistências no Procedimento original de Coqblin-Schrieffer e suas consequências . . . 57
2.6 Sintetizando . . . 60

3 INTERAÇÃO DE COQBLIN-SCHRIEFFER ENTRE ORBITAIS f^2 . 63
3.1 O urânio . . . 63
3.2 Modelo de Coqblin-Schrieffer estendido . . . 64
3.3 Procedimento de Coqblin-Schrieffer estendido . . . 70
3.4 Amplitude de Espalhamento para uma banda de condução de elétrons livres . . . 72
3.4.1 Amplitudes de Espalhamento para qualquer separação iônica . . . 73
3.5 Modelo de Dímeros . . . 77
3.6 Generalização do Formalismo de Coqblin-Schrieffer para orbitais f^n 81
3.7 Sintetizando . . . 83

4 CONCLUSÃO . . . 85

REFERÊNCIAS . . . 89

APÊNDICES 95

APÊNDICE A – COEFICIENTES $B_{l,m}$ 97
A.1 Demonstração da relação: $B_{6,m} = 0$, $\forall m$ 98

APÊNDICE B – CÁLCULO DAS INTEGRAIS DO TIPO DE RUDERMAN-KITTEL 99
B.1 Cálculo das Integrais impróprias $I_{l'}(x)$ 99
B.2 As Integrais 101

APÊNDICE C – LIMITE ASSINTÓTICO DA INTERAÇÃO DE COQBLIN-SCHRIEFFER 105
C.1 Limite assintótico de Coqblin-Schrieffer para a interação entre orbitais f^1 105
C.2 Limite assintótico de Coqblin-Schrieffer para a interação entre orbitais f^2 106

1 INTRODUÇÃO

Fenômenos magnéticos têm despertado o interesse da humanidade ao longo das civilizações e somente ao longo dos dois últimos séculos começamos a lançar luz mais efetivamente sobre suas propriedades fundamentais.[8] Uma fonte importante de campos magnéticos são os chamados materiais magnéticos, ou seja, aqueles que geram, por suas próprias características internas, linhas de campo magnético. As características dos materiais são determinadas por propriedades mecânico-quânticas de seus constituintes. Basicamente o magnetismo está associado às interações entre os elétrons do material, os quais se repelem pela força de Coulomb. Outro fator determinante é o Princípio de Pauli, o qual impõe restrições aos estados eletrônicos e limita as ocupações de cada estado. Ambas as forças juntas, lutando entre si, levam a todas as propriedades magnéticas conhecidas. Nesse trabalho, direcionaremos nossa atenção a sistemas onde a interação elétron-elétron é forte e se dá em regiões específicas do espaço, os chamados estados localizados. Analisaremos a fundo como o comportamento de um estado localizado influencia os demais estados vizinhos, além de observar as propriedades físicas, consequências desta influência. Tudo isso será parte de nossa discussão, esperamos ser capazes de demonstrar a beleza de tais processos mesmo que restritos apenas a uma região específica da tabela periódica, os elementos com orbitais f semi-preenchidos.

1.1 Lantanídeos e Actinídeos

A física de sistemas fortemente correlacionados é uma importante área da Física da Matéria Condensada, uma vez que está vinculada a comportamentos variados: desde supercondutores, passando por férmions-pesados e indo até sistemas de átomos frios. Tudo isso, pois a interação de muitos corpos, basicamente a repulsão entre os elétrons, é extremamente forte e domina sobre a energia de partícula única, como a energia cinética dos elétrons pelo material.[3] Uma ampla classe de materiais fortemente correlacionados são aqueles cujos átomos possuem orbitais do tipo d ou f parcialmente preenchidos. Isso se deve à alta localização destes estados, ou seja, tais orbitais 'confinam' seus elétrons em uma região muito pequena do espaço, acarretando em uma forte repulsão Coulombiana e, portanto, uma grande correlação entre os elétrons.

O Diagrama de Kmetko-Smith é uma forma gráfica de organizar os metais de transição, os lantanídeos e os actinídeos de forma a explicitar a competição entre a localização (formação de momentos localizados) e a formação de estados estendidos (bandas de condução). Na Figura 1, vemos tal diagrama, a cor vermelha simboliza a região favorável à formação de momentos localizados e a cor azul demarca a região que tende à condução.[1–3] A região mais curiosa é aquela que se encontra em branco, em que há

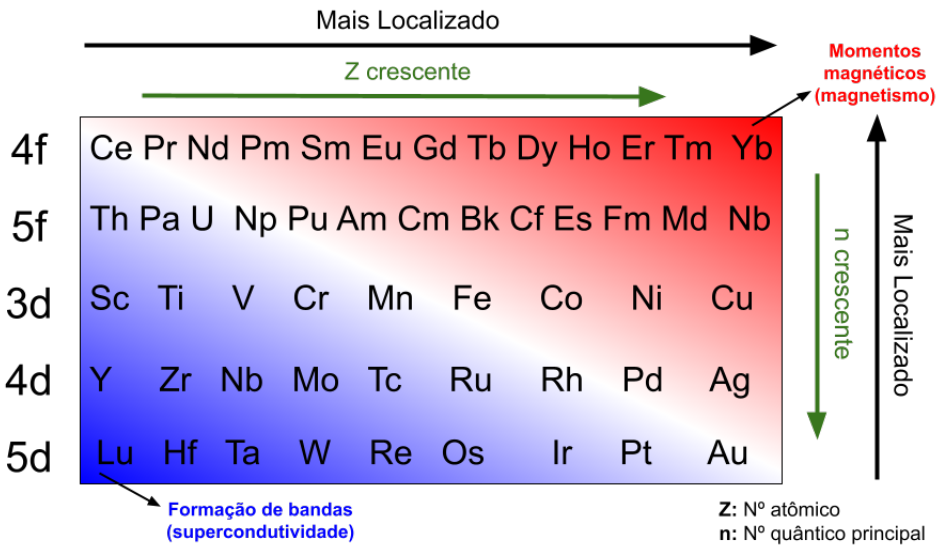


Figura 1 – *O Diagrama de Kmetko-Smith sumariza as tendências de localização dos orbitais semi preenchidos d e f para os metais de transição, lantanídeos e actinídeos. A localização dos orbitais cresce da esquerda para a direita, acompanhando o aumento da carga nuclear (Z), e de baixo para cima, acompanhando o decrescimento do número quântico principal (n). Tal diagrama ainda explicita os elementos que favorecem a formação de momentos localizados, aqueles com maior localização do estado semi preenchido, e aqueles que tendem a formação de supercondutividade, aqueles que possuem fraca repulsão coulombiana entre os elétrons.*[1–3]
Fonte: Elaborada pelo autor.

competição entre a formação de momentos localizados e de estados estendidos. Os tipos atômicos nessa região são particularmente sensíveis a perturbações mesmo que fracas, o que leva a uma variedade de fases e comportamentos curiosos.[1−2] Os principais exemplos de compostos com comportamentos magnéticos interessantes são aqueles formados por íons de cério e urânio, uma vez que se encontram exatamente na diagonal do diagrama.

Dentre os compostos de cério se destacam aqueles com elementos das famílias do oxigênio e nitrogênio, uma vez que exibem forte anisotropia magnética.[9] Nesses compostos os spins se ordenam antiferromagneticamente, contudo em planos com forte interação ferromagnética entre os sítios. Por exemplo, compostos, como $CeBi$ e $CeSb$, além de exibirem uma abertura anômala dos níveis de energia pelo campo cristalino,[10] ainda se ordenam em fases anisotrópicas do tipo I $(+-+-+-+)$, IA $(++--++--++)$ e a peculiar $+-P+-P$[a] com eixo fácil de magnetização na direção $\langle 100 \rangle$.[12−13] Tudo isso são efeitos da localização dos orbitais f e da moderada hibridização destes orbitais com os elétrons da banda de condução.

Nos compostos de urânio se observa comportamentos parecidos: anisotropia magnética, ordenamentos antiferromagnéticos variados, entre outros.[14−15] Contudo, nesses a

[a] P simboliza um plano paramagnético. Esse ordenamento ocorre no CeSb logo abaixo da Temperatura de Neèl, $T_N \sim 16K$.[11]

hibridização do orbital f com os elétrons de condução é maior, o que explica a alta temperatura de ordenamento desses compostos, consequência da maior extensão dos orbitais $5f$ em relação aos $4f$ dos lantanídeos. São exemplos de compostos o URu_2Si_2,[16] UP, UAs e USb,[17] todos exibindo interessantes ordenamentos magnéticos com ordens até mesmo mais variadas que as encontradas em compostos de cério.

1.2 Interação RKKY

Quando pensamos em uma material magnético, imaginamos um material em que seus spins "apontam", aproximadamente, na mesma direção espacial a fim de que cada momento localizado se some e o material como um todo se torne ordenado magneticamente. Logo, é necessário que os momentos magnéticos do material "conversem" entre si a fim de encontrarem uma direção espacial em comum e o ordenamento ocorra. Essa comunicação pode se dar de duas formas principais: ou pela superposição dos orbitais de átomos vizinhos, ou por uma interação mediada por elétrons de condução. Em metais de transição, pela grande extensão dos orbitais d quando comparados com os do tipo f, o primeiro tipo de interação é mais comum. Contudo, como investigamos na seção 1.1, nos lantanídeos e actinídeos os orbitais atômicos responsáveis pelas propriedades magnéticas dos compostos, os orbitais $4f$ nos lantanídeos e $5f$ nos actinídeos, são muito localizados, ou seja, são internos à eletrosfera atômica, não permitindo uma superposição considerável entre vizinhos. Ao mesmo tempo que tais orbitais são extremamente localizados, estes também têm uma grande capacidade de se hibridizarem com a banda de condução do material no qual estão imersos. Portanto, tais estados são capazes de influenciar os elétrons de condução circundantes, mudando tanto a densidade de elétrons, quanto à orientação de seus spins.

É um fato bem conhecido que ao adicionarmos uma carga em um mar de elétrons a densidade espacial eletrônica mudará a fim de blindar tal carga gerando as chamadas oscilações de Friedel.[18–20] Contudo, se esta carga possuir uma orientação de spin e esse spin se acoplar com os elétrons de condução, será gerada também uma variação espacial da densidade de spin.[19−20]

Suponhamos que um dado íon com momento localizado bem definido se acople com a banda de condução na qual está imerso, polarizando os spins dos elétrons de condução ao seu redor. Esta polarização variará com a separação ao estado localizado de forma oscilatória e dependente da dimensão do sistema.[20–22] Eventualmente, nas vizinhanças deste primeiro íon se encontrará um segundo, o qual também interagirá com a banda de condução da mesma forma que o primeiro. Logo, como a banda de condução é compartilhada por ambos, cada íon sentirá a polarização da banda gerada por seu vizinho. Desta forma, os elétrons de condução são mediadores de uma interação efetiva entre dois estados localizados adjacentes. A essa interação efetiva damos o nome de Interação RKKY (Ruderman, Kittel, Kasuya e Yosida).[23–25]

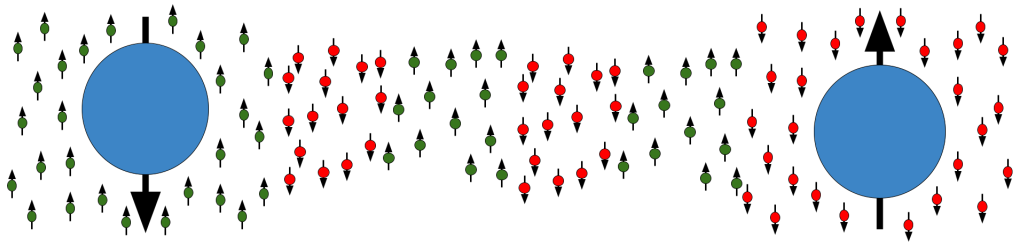


Figura 2 – *Esquema mostrando como se dá a interação entre dois estados localizados vizinhos por meio da Interação RKKY. Tomando o acoplamento entre o estado localizado e os elétrons de condução antiferromagnético, os spins localizados polarizam os elétrons ao seus redores. Tal polarização leva a um acoplamento efetivo entre os estados localizados, gerando uma interação efetiva chamada de Interação RKKY.*[3−4]
Fonte: Elaborada pelo autor.

O Hamiltoniano típico da Interação RKKY é da forma

$$\mathcal{H}_{RKKY} = \sum_{\langle i,j \rangle} \mathcal{J}_{RKKY}(|\vec{R}_i - \vec{R}_j|)\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad , \tag{1.1}$$

com

$$\mathcal{J}_{RKKY}(R) \sim \mathcal{J}^2 \frac{\cos(2k_F R)}{(k_F R)^3} \quad , \tag{1.2}$$

em um sistema 3D com os spins das impurezas, $\vec{S}_{i,j}$, sendo 1/2, e $\mathcal{J}$ o acoplamento do estado localizado com a banda de condução. A constante de acoplamento entre os estados localizados, $\mathcal{J}_{RKKY}(R)$, oscila com a separação entre os íons, alternando o ordenamento entre os spin das impurezas, sendo ora ferromagnético, $\mathcal{J}_{RKKY}(R) < 0$, ora antiferromagnético, $\mathcal{J}_{RKKY}(R) > 0$, fato que dá a Interação RKKY uma grande variedade de ordenamentos permitidos.

1.3 O Formalismo de Coqblin-Schrieffer

Nos anos de 1930, os cientistas W. J. Hass, J. H. Boer e G. J. van den Berg detectaram um mínimo na resistividade de ligas metálicas como de ouro, cobre e prata a baixas temperaturas. Como esperado, pelo espalhamento elétron-fônon, a resistividade de ligas metálicas decresce com a diminuição da temperatura. Contudo, nas ligas observadas por Hass, Boer e Berg, a resistividade voltava a crescer abaixo de uma certa temperatura, $\sim 10K$, gerando um mínimo característico na resistividade.[3,18,26] Notou-se que tal mínimo estava associado à presença de impurezas magnéticas, como íons de ferro, diluídas nas ligas não-magnéticas, as quais eram oriundas dos processos de manufatura das mesmas.[27] Passaram-se 34 anos, até que em 1964 Jun Kondo usou o então Hamiltoniano s-d,

$$H_{sd} = \sum_{\vec{k},\sigma} \epsilon_{\vec{k}} c^{\dagger}_{\vec{k},\sigma} c_{\vec{k},\sigma} - \mathcal{J} \ \vec{s} \cdot \vec{S} \ , \ (\mathcal{J} < 0), \tag{1.3}$$

para calcular a contribuição do espalhamento dos elétrons itinerantes por impurezas magnéticas para a resistividade elétrica.[28] O Hamiltoniano s-d descreve a interação entre um spin 1/2 localizado, $\vec{S}$, e a densidade de spin 1/2 dos elétrons, $\vec{s}$, em uma banda de condução,[18] onde a constante de acoplamento $\mathcal{J}$ é negativa para nossos propósitos, favorecendo, portanto, a polarização antiferromagnéticas dos spins itinerantes em relação ao spin localizado. Ao elevar em conta perturbativamente essa interação, Kondo conseguiu obter o mínimo da resistividade observado experimentalmente. Com isso o Hamiltoniano s-d passou a ser conhecido como Hamiltoniano Kondo e o mínimo na resistividade de ligas metálicas com impurezas magnéticas passou a ser conhecido como Efeito Kondo.

Nos anos de 1960, o Efeito Kondo foi estudado intensivamente em ligas metálicas com impurezas de metais de transição, fato impulsionado pelos fundamentais avanços teóricos na área nesse período: advento do Modelo de Anderson e dos trabalhos de Friedel, Anderson, Kondo, Schrieffer, entre outros. Contudo, observou-se que ligas metálicas contendo impurezas de terras-raras, principalmente o lantanídeo cério, exibiam também o mínimo na resistividade característico do Efeito Kondo.[29–31] Observou-se ainda que, pelo alto acoplamento spin-órbita, o Hamiltoniano Kondo não era capaz de explicar os resultados experimentais observados. Portanto, uma extensão do Hamiltoniano Kondo era urgente, a fim de levar em conta o forte acoplamento spin-órbita e, assim, os graus de liberdade orbitais das impurezas na descrição de propriedades relacionadas ao Efeito Kondo nesses sistemas.

Inspirados nisso, B. Coqblin e J. R. Schrieffer propuseram um Hamiltoniano tipo Kondo capaz de descrever o comportamento dessas ligas levando em conta os graus de liberdade orbitais.[29] Os autores partiram do Hamiltoniano de Anderson[32] e, usando a recém obtida Transformação de Schrieffer-Wolff,[33] encontraram um Hamiltoniano tipo Kondo,

$$\mathcal{H}_{CS} = \sum_{\vec{k}\sigma} \epsilon_{\vec{k}} c^{\dagger}_{\vec{k}\sigma} c_{\vec{k}\sigma} - \sum_{\substack{\vec{k},\vec{k}',\sigma,\sigma' \\ m,m'}} \mathcal{J}^{m',m}_{\vec{k}'\vec{k}\sigma'\sigma} c^{\dagger}_{\vec{k},\sigma} c_{\vec{k}',\sigma'} \mathcal{O}^{m,m'} \quad ,$$

onde $\mathcal{J}^{m,m'}_{\vec{k}\,\vec{k}'\,\sigma\,\sigma'} \equiv \mathcal{J}\langle\vec{k}\sigma|km\rangle\langle qm'|\vec{q}\sigma'\rangle$ e $\mathcal{O}^{m,m'}$ é um operador atuante no estado localizado definido na equação (2.20). Esse Hamiltoniano descreve a interação entre um momento localizado $j = 5/2$ (originário da única ocupação do orbital $4f^1$ encontrado no cério 3+) e uma banda de condução com spin 1/2. Com isso, os autores foram capazes, entre outras coisas, de explicar o mínimo na resistividade observado experimentalmente em ligas não-magnéticas contendo íons de cério 3+ diluídos.

Baseado nos trabalhos de Ruderman, Kittel, Kasuya e Yosida,[23–25] Coqblin e Schrieffer ainda aplicaram o Hamiltoniano acima para encontrar uma interação efetiva do tipo RKKY entre dois estados localizados do tipo f^1,

$$\mathcal{H}^{CS}_{12} = \sum_{m,m'} E^{m,m'}_{CS}(R) \;\; \mathcal{O}^{m,m'}_1 \mathcal{O}^{m',m}_2$$

com $\mathcal{O}_n^{m',m}$ atuante no n-ésimo estado localizado, e

$$E_{CS}^{m,m'}(R) \propto \frac{1}{R^4}\sum_{l,l'}(2l+1)(2l'+1)B_{l,m}B_{l',m'}I_{l,l'}(R) \ ,$$

com os coeficientes $B_{l,m}$ e $I_{l,l'}(R)$ definidos em (2.47) e (2.49), respectivamente.

Anos mais tarde, esta mesma interação foi utilizada com exito por Siemann e Cooper[34−35] com a intenção de explicar os estranhos comportamentos magnéticos observados em compostos de cério, cujas propriedades foram discutidas brevemente na Seção 1.1. Mais tarde, esta mesma interação foi estendida para sistemas mais complexos que o cério, como o urânio e o plutônio, além de levar em conta outros efeitos, como o campo cristalino por B. Cooper, P. Thayamballi, A. Banerjea, entre outros.[12,17,36–38] Uma linha do tempo ressaltando os principais desenvolvimentos pode ser vista na Figura 5 no fim deste capítulo.

Apesar de muito promissora, a Amplitude de Espalhamento encontrada por Coqblin e Schrieffer possui falhas, uma delas é a ausência da simetria de troca entre os íons, $E_{CS}^{m,m'} \neq E_{CS}^{m',m}$, a qual é fundamental, uma vez que estes são considerados idênticos, embora distinguíveis. Essa ausência da simetria de troca iônica[5−6] leva à perda da hermiticidade do Hamiltoniano de Interação de dois íons, $\left(\mathcal{H}_{12}^{CS}\right)^{\dagger} \neq \mathcal{H}_{12}^{CS}$, indo em desacordo com as bases da Mecânica Quântica. Além disso, o cálculo da interação é costumeiramente feito considerando os estados localizados muito afastados, no chamado limite assintótico, não contemplando o comportamento dos íons quando estão próximos, isso pela dificuldade de se obter exatamente as integrais contidas em $I_{l,l'}(R)$. No limite assintótico, pode se mostrar que apenas as componente $|m| = |m'| = 1/2$ terão amplitudes diferentes de zero, isso pois, tais componentes intensificam a interação entre os estados localizados pelo empilhamento de carga sobre o eixo que une os dois íons.

Tendo em vista esses defeitos e a importância da Interação de dois íons de Coqblin-Schrieffer para o entendimento do magnetismo em compostos com orbitais f, neste trabalho consertamos a Amplitude de Espalhamento de Coqblin-Schrieffer, garantindo a simetria de troca iônica. Além disso, conseguimos estender a descrição até mesmo ao limite onde os íons estão próximos, não contemplada anteriormente. Nas Figuras 3 e 4, constam alguns de nossos principais resultados. Podemos observar a grande discrepância entre a Amplitude de Espalhamento obtida nesse trabalho (em vermelho) e as obtidas por trabalhos anteriores (em verde e azul) na Figura 3. Vemos que as amplitudes obtidas anteriormente não exibem as oscilações de Friedel típicas, além de preverem um mesmo ordenamento magnético para diferentes valores de $k_F R$, com k_F sendo o vetor de onda de Fermi. Tudo isso consequência da ausência da simetria de troca entre os íons. Além disso, mostramos, pelo cálculo exato das Amplitudes de Espalhamento, a contribuição de cada componente do momento angular total $J = 5/2$ das impurezas sobre o ordenamento magnético, estendendo os resultados ao limite assintótico, feitos comumente na literatura. Mostramos, assim, que outras componentes, que não a $|m| = |m'| = 1/2$, contribuem fora

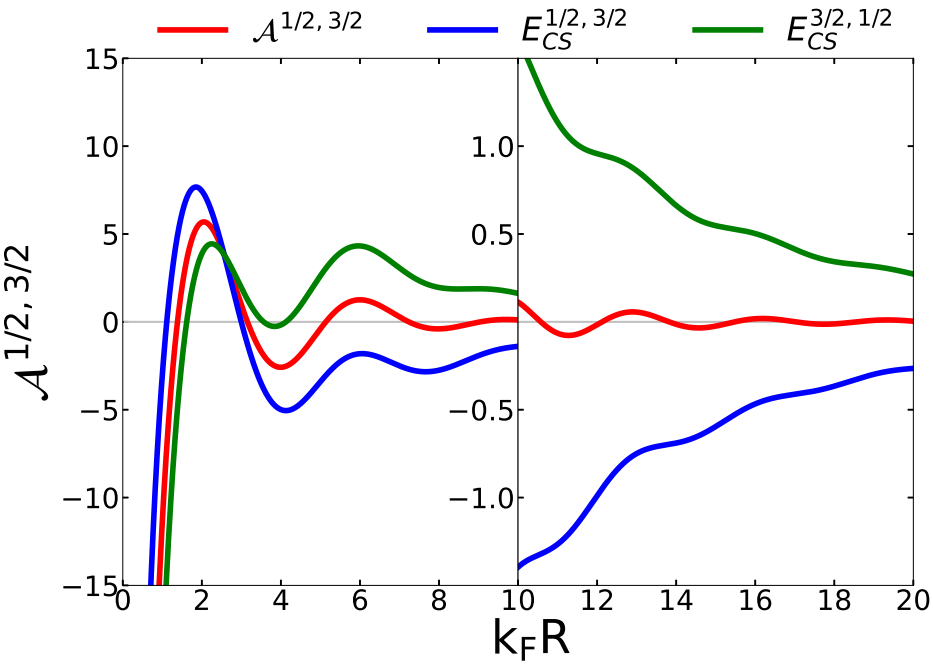


Figura 3 – *Comparação entre as Amplitudes de Espalhamento fora da diagonal, $m \neq m'$, obtidas seguindo o procedimento tradicional de Coqblin-Schrieffer (azul e verde) e obtidas na Seção 2.4 (vermelho). Observe que as amplitudes diferenciam-se enormemente para os diferentes valores de $k_F R$. As amplitudes de Coqblin-Schrieffer não exibem as oscilações de Friedel típicas de interações do tipo RKKY, além de não exibirem a simetria de troca de m por m'.*
Fonte: Elaborada pelo autor.

do limite assintótico, até mesmo sendo dominantes para certas separações iônicas.

Após obtermos as Amplitudes de Espalhamentos contendo a simetria de troca iônica e válidas para quaisquer separações entre os íons, aplicamos nossos resultados a um modelo de dímeros não interagentes, calculando algumas propriedades termodinâmicas, como a suscetibilidade magnética, calor específico e a exponencial da entropia. Ao compararmos estas grandezas calculadas com nossos resultados e aqueles usados tradicionalmente na literatura, observamos uma considerável discrepância, principalmente em baixas e médias temperaturas, resultado da previsão errada do estado fundamental do sistema pelo limite assintótico, como pode ser visto na Figura 4. Essa previsão errônea do estado fundamental pelo limite assintótico, leva ainda a obtenção de ordenamentos magnéticos errados em baixas temperaturas. O limite assintótico prevê o ordenamento ferromagnético para o par de íons no dímero, enquanto nossos resultados exatos preveem um ordenamento antiferromagnético entre eles, mostrando a insuficiência do limite assintótico em descrever, mesmo em um modelo simples, as propriedades do sistema de interesse.

Os nossos resultados descritos nos parágrafos anteriores levaram ao trabalho *"Non-asymptotic Coqblin–Schrieffer interaction between local f^1-states"* publicado no *"Journal of Magnetism and Magnetic Materials"* no ano de 2022.[6]

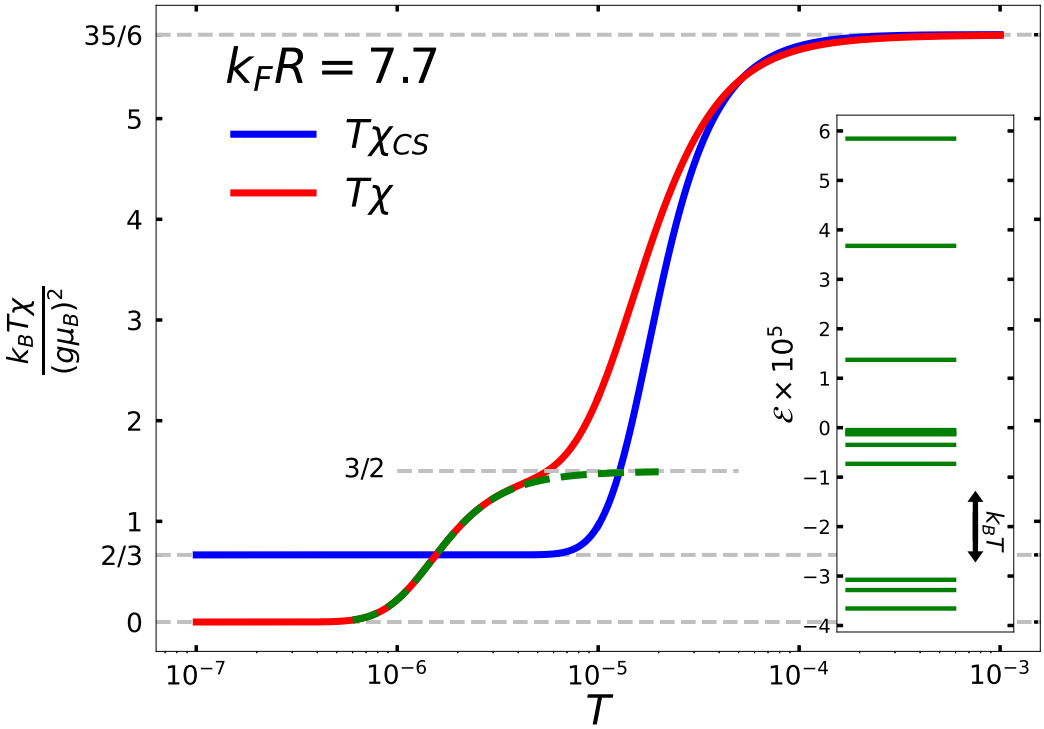


Figura 4 – *Suscetibilidade magnética multiplicada pela temperatura (média térmica de J_z^2) para um Modelo de Dímeros não Interagentes para o valor de $k_F R = 7.7$. Em vermelho, temos o resultado utilizando as Amplitudes de Espalhamento para quaisquer separações iônicas, enquanto em azul, temos o resultado obtido utilizando as Amplitudes de Espalhamento no limite assintótico de Coqblin-Schrieffer. A discrepância entre os resultados é grande em temperaturas baixas e médias, consequência da previsão errônea do estado fundamental do sistema pelo limite assintótico. No gráfico Inset, apresentamos as autoenergias do Hamiltoniano de Interação considerando suas degenerescências. Com essas autoenergias, podemos entender a tendência de patamar mostrada para a média de J_z^2 pela linha verde tracejada: em temperaturas baixas, $k_B T$ pequeno, as flutuações térmicas apenas detectam os três níveis de mais baixa energia, o que leva a tendência de patamar em $T\chi = 3/2$, contudo, conforme $k_B T$ cresce o sistema nota a presença dos demais níveis fazendo $T\chi$ crescer e atingir, em altas temperaturas, o valor de $35/6$.*
Fonte: Elaborada pelo autor.

A experiência no cálculo das Amplitudes de Espalhamento obtidas para a interação entre orbitais f^1, válidas para a descrição de compostos como íons de cério, nos levou ao cálculo da interação entre orbitais f com ocupação dupla, utilizando os cálculos exatos e analíticos efetuados para o cério. Na literatura,[12,17] muito têm sido feito para a obtenção das Amplitudes de Espalhamento para a interação entre orbitais f^2, contudo, sempre no limite assintótico. Logo, utilizando os nossos desenvolvimentos para o cério, fomos capazes de estender a Amplitude de Espalhamento corrigida de Coqblin-Schrieffer, a fim de que, no acoplamento j-j, descreva uma interação efetiva $f^2 - f^2$. Com essa amplitude, calculamos ainda algumas propriedades termodinâmicas para um Modelo de Dímeros simples, com o objetivo de mostrar algumas discrepâncias trazidas pelo limite assintótico das Amplitudes

de Espalhamento sobre as propriedades dos sistemas.

1.4 Organização da Dissertação

A Dissertação está organizada em quatro capítulos:

Capítulo 1: Este que estamos: introdução geral e exemplo de alguns resultados obtidos.

Capítulo 2: Estudamos o formalismo de Coqblin-Schrieffer aplicado aos orbitais f^1. Primeiramente, calculamos o Hamiltoniano de Troca de Coqblin-Schrieffer (Seção 2.2). Em seguida, calculamos a Amplitude de Espalhamento contendo a simetria de troca iônica e válida para quaisquer separações entre os estados localizados (Seção 2.3 e 2.4). E por fim, explicitamos os defeitos encontrados pelo formalismo de Coqblin-Schrieffer tradicional, comparando com nossos resultados (Seção 2.5).

Capítulo 3: Buscamos estender o formalismo de Coqblin-Schrieffer com o objetivo de descrever a interação entre dois orbitais do tipo f^2. Primeiramente encontramos o Hamiltoniano de Troca de Coqblin-Schrieffer, o qual descreve a interação entre um estado localizado duplamente ocupado com os elétrons de condução (Seção 3.2). Após, calculamos o Hamiltoniano de Interação de dois íons, o qual descreve a interação efetiva $f^2 - f^2$ do tipo RKKY (Seção 3.3). Explicitamos a Amplitude de Espalhamento para qualquer separação iônica considerando uma banda de elétrons livres (Seção 3.4). Aplicamos nossos resultados a um Modelo de Dímeros não interagentes (Seção 3.5). E encerramos falando sobre o cálculo das Amplitudes de Espalhamento para maiores ocupações do orbital f no acoplamento j-j (Seção 3.6).

Capítulo 4: Resumimos nossas conclusões e ressaltamos o que pode ser feito em sequência.

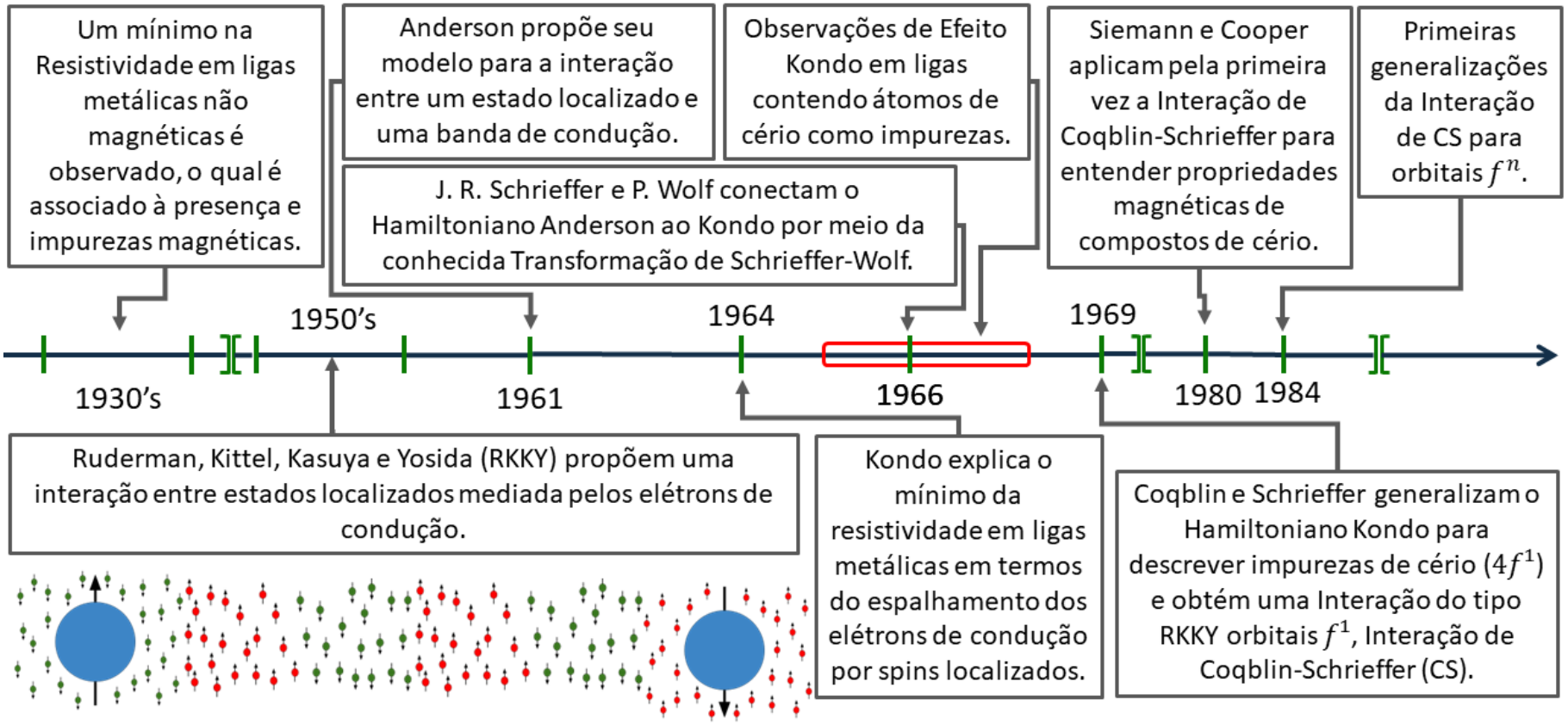


Figura 5 – Linha do tempo da interação entre estados localizados do tipo RKKY.
Fonte: Elaborada pelo autor.

2 INTERAÇÃO DE COQBLIN-SCHRIEFFER ENTRE ORBITAIS f^1

Os compostos a base de cério despertaram grande interesse da comunidade de Física da Matéria Condensada nos anos de 1960 e 1970, principalmente pelo desenvolvimento do ferramental teórico para sua compreensão, como discutimos no capítulo anterior. Ainda hoje, tais compostos nos intrigam, uma vez que estão envolvidos em complexos comportamentos associados a férmions pesados e supercondutividade. Neste Capítulo, desenvolveremos o Modelo de Coqblin-Schrieffer a fim de descrever compostos de cério, além de aplicarmos o procedimento desses autores com o objetivo de encontrar uma interação efetiva, do tipo RKKY, entre dois estados localizados. Além disso, mostraremos e consertaremos defeitos sérios no formalismo, como a ausência da hermiticidade do Hamiltoniano de Interação de dois íons e a validade do limite assintótico.

2.1 O cério

O cério é o primeiro dos lantanídeos com elétrons no orbital f, portanto, sua configuração eletrônica é $[Xe]4f^1 5d^1 6s^2$. Como discutimos antes, o cério se encontra na diagonal do Diagrama de Kmetko–Smith[1,3] o que indica uma grande instabilidade do elemento, o qual, dependendo do meio, pode abrigar um momento magnético ou até mesmo ser a base para comportamentos supercondutores. Tudo isso se deve ao elétron localizado no orbital f, já que este tem uma grande capacidade de se hibridizar com a banda de condução, além de sofrer uma forte repulsão coulombiana quando o estado é duplamente ocupado.

Na Figura 6, mostramos as densidades radiais de probabilidade para algumas funções de onda do cério. Podemos observar a grande localização do orbital $4f$ quando comparado com os demais.[26,39] Como o orbital $4f^1$ é muito interno ao átomo de cério, ele não se sobrepõe aos orbitais dos átomos vizinhos e assim não gera uma interação de troca direta, típica dos metais de transição.[4] Contudo, tal orbital possui uma grande capacidade de se hibridizar com as camadas mais externas dos átomos de cério vizinhos, a $5d^1$ e $6s^2$, as quais participam da banda de condução em certos compostos, além dos orbitais do tipo p tipicamente de elementos da família do oxigênio e nitrogênio.[39–41] Assim, por meio da hibridização, dois estados localizados f^1 em íons vizinhos podem interagir entre si utilizando os elétrons de condução como mediadores por uma interação do tipo RKKY.

Outra característica importante que resulta da grande localização do orbital f é a crucial repulsão coulombiana entre elétrons nesse estado, a qual pode chegar a valores da ordem de 10 eV para terras raras, colocando os compostos de cério na classe dos Sistemas Fortemente Correlacionados.[3,26,42]

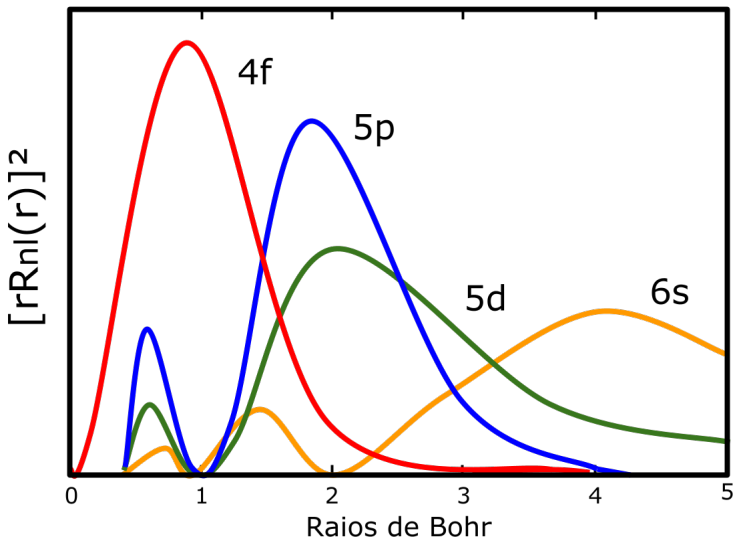


Figura 6 – *Densidade radial, $[rR_{nl}(r)]^2$, de probabilidade das funções de onda do cério, configuração $[Xe]4f^1 5d^1 6s^2$. Note a grande localização do orbital $4f^1$ em relação aos demais.*
Fonte: Elaborada pelo autor.

Os principais compostos de cério de nosso interesse são os da forma CeX, onde X pode ser um elemento da família do oxigênio (O, S, Te, Se), *chalcogen*, ou da família do nitrogênio (N, As, Bi, Sb), *pnictogen*,[12] entre eles $CeBi$, $CeSb$[6]; pode ainda ser compostos mais complexos, como os semicondutores Kondo, $CeRu_2Al_{10}$ e $CeOs_2Al_{10}$.[43] Contudo, todos compartilham a grande contribuição da hibridização entre os estados localizados do tipo $4f^1$ e a banda de condução. O que gera comportamentos magnéticos interessantes, como Efeito Kondo, ordenamento magnético em folhas, além de efeitos de campo cristalino anômalos, como observado nos compostos $CeBi$ e $CeSb$. Dentre os efeitos magnéticos, a anisotropia magnética tem chamado grande atenção, e sua origem aqui é diretamente relacionada à interação de dois íons, explicando nosso interesse em entendê-la tão profundamente.

2.2 Modelo de Coqblin-Schrieffer

Como vimos no capítulo anterior, o Hamiltoniano Kondo é fundamental quando buscamos entender como impurezas com grande repulsão coulombiana em seu interior se comportam quando imersas em um mar de elétrons de condução. Contudo, tal Hamiltoniano era inicialmente capaz de descrever como impurezas de spin 1/2 se comportam, ou seja, impurezas onde os graus de liberdade orbitais não importam ou são suprimidos por algum mecanismo. No entanto, muitos compostos com forte interação spin-órbita e forte correlação eletrônica têm mostrado comportamentos associados a espalhamentos com troca de momento angular entre os elétrons de condução e impurezas, processos parecidos com aqueles descritos pela física do Hamiltoniano Kondo. Alguns desses compostos, como

explicitamos na seção anterior, são aqueles contendo íons de cério. Baseado nessas ideias, B. Coqblin e J. R. Schrieffer desenvolveram um formalismo capaz de adicionar os graus de liberdade orbitais na descrição de sistemas físicos, como é o caso dos orbitais f. Em seu artigo original,[29] Coqblin e Schrieffer encontram um Hamiltoniano tipo Kondo capaz de descrever orbitais do tipo f^1, focando na descrição de compostos a base de íons de cério.

Nesta seção explicitaremos o Modelo de Coqblin-Schrieffer para o caso do cério (orbital $4f^1$), a fim de termos uma base sólida e clara para a generalização desse modelo para compostos com orbitais do tipo f^2, os quais serão analisados no próximo capítulo.

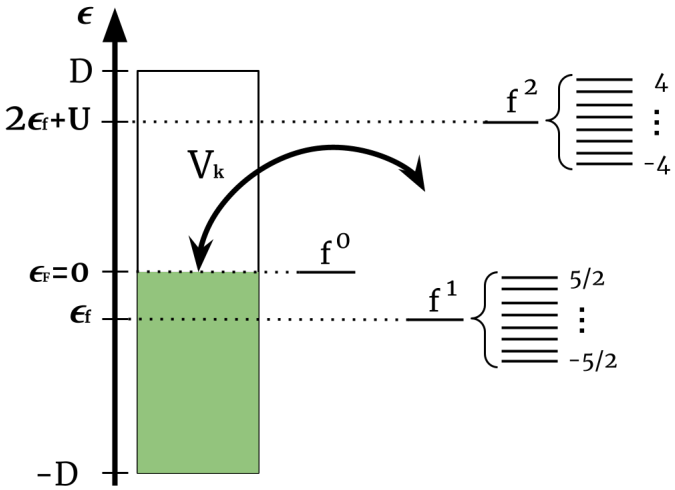


Figura 7 – *Esquema para o Modelo de Coqblin-Schrieffer. Considera-se uma banda de condução simétrica de largura $2D$ semipreenchida e mergulhado na mesma um estado localizado f, com degenerescência $2J+1$, sendo J o momento angular total do multipleto considerado. Leva-se em conta a repulsão coulombiana $\mathcal{U}$ entre os elétrons do estado localizado, a qual é tomada no limite de forte correlação eletrônica ($\mathcal{U} \to \infty$). Além disso, a interação entre o estado localizado e a banda de condução se dá por meio de uma hibridização esférica com os estados de condução com $l = 3$.*
Fonte: Elaborada pelo autor.

O Modelo de Coqblin-Schrieffer para orbitais f^1 considera uma banda de condução semipreenchida e de largura $2D$, cuja relação de dispersão dos elétrons de condução é ϵ_k. Definimos ainda, por conveniência, a Energia de Fermi como sendo o zero das energias, $\epsilon_F \equiv 0$.

Consideramos ainda um estado localizado representado por um nível de energia, $\epsilon_f < 0$, o qual pode estar vazio, unicamente ocupado ou duplamente ocupado. Nesse último caso acrescenta-se uma energia $\mathcal{U} > 0$ relativa à repulsão coulombiana entre os elétrons localizados, a qual é da ordem $6-10$ eV para orbitais do tipo f. O elétron localizado possui um momento angular total $J = 5/2$, resultado da soma de $l = 3$ e $s = 1/2$, e componentes z do momento angular total no intervalo de $|m| \leq 5/2$. O multipleto $7/2$ é usualmente desconsiderado, uma vez que possui energia da ordem de 0.27 eV($\sim$ 3150K)[5,39] acima do multipleto $5/2$, logo, não contribuindo a temperaturas baixas. Por fim, consideramos ainda

o estado localizado $N = 2J + 1 = 6$ vezes degenerado,[44] consequência de ϵ_f não depender da componente m.

A interação entre o estado localizado e a banda se da por meio de uma hibridização esférica V_k, a qual é tomada muito menor que a energia de repulsão entre os elétrons localizados. Por ser esférica, a hibridização apenas conecta estados com o mesmo momento angular orbital e total, logo, apenas estados de condução com $l = 3$ são capazes de se hibridizar com o estado localizado.[44] Assim, o Hamiltoniano de Anderson pode ser escrito como

$$\mathcal{H}_A = \sum_{k,m} \epsilon_k c^\dagger_{k,m} c_{k,m} + \sum_m \epsilon_f f^\dagger_m f_m + \mathcal{U} \sum_{m,m'} f^\dagger_m f_m f^\dagger_{m'} f_{m'} + \sum_{k,m} V_k (c^\dagger_{km} f_m + f^\dagger_m c_{km}) \ , \quad (2.1)$$

onde $c^\dagger_{k,m}$ ($c_{k,m}$) cria (destrói) um elétron com módulo do vetor de onda k e componente z do momento angular total $|m| \leq I$ na banda de condução, tomando $I = 5/2$ como sendo o momento angular total dos elétrons de condução. Já $f^\dagger_m$ (f_m) coloca (tira) um elétron no estado localizado com momento angular total $J = 5/2$ e componente z no intervalo $|m| \leq 5/2$. Vale ressaltar nesse ponto um fato crucial em nosso desenvolvimento: consideramos nos operadores de condução o módulo do vetor de onda dos elétrons itinerantes, uma vez que $[J_z, \vec{p}] \neq 0$, o que não nos permite conhecer a componente z do momento angular total e o vetor de onda dos elétrons de condução, $\vec{k}$, simultaneamente, mas sim o módulo do vetor de onda, já que $[J_z, p^2] = 0$.

Queremos estudar especificamente o regime onde $\mathcal{U} \to \infty$, limite esse de forte correlação eletrônica, e definir um Hamiltoniano efetivo nessa região.[45]

2.2.1 Transformação de Schrieffer-Wolff no Formalismo de Coqblin-Schrieffer

A Transformação de Schrieffer-Wolff, proposta em 1966,[33,46] leva o Hamiltoniano de Anderson ao Hamiltoniano Kondo no limite de forte correlação eletrônica ($\mathcal{U} \to \infty$). Baseado nisso, apliquemos a Transformação de Schrieffer-Wolff em (2.1), no limite de $\mathcal{U} \gg V_k$, em busca de um Hamiltoniano efetivo. Essa transformação canônica, se inicia escrevendo

$$\tilde{\mathcal{H}} = e^{\mathcal{S}} \mathcal{H}_A e^{-\mathcal{S}} \ , \quad (2.2)$$

onde $\mathcal{S}$ é dominado o gerador da transformação. A equação acima pode ser reescrita como

$$\tilde{\mathcal{H}} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_V + [\mathcal{S}, \mathcal{H}_0] + [\mathcal{S}, \mathcal{H}_V] + \frac{1}{2!}[\mathcal{S}, [\mathcal{S}, \mathcal{H}_0]] + \mathcal{O}(V_k^3) \ , \quad (2.3)$$

onde definimos $\mathcal{H}_0$ como sendo o conjunto dos termos diagonais do Hamiltoniano (2.1) e $\mathcal{H}_V$ o seu último termo, o qual descreve o processo de hibridização entre o estado localizado e a banda de condução. Eliminaremos os termos lineares de (2.3), definindo $\mathcal{S}$ tal que

$$[\mathcal{S}, \mathcal{H}_0] = -\mathcal{H}_V \ . \quad (2.4)$$

Portanto, $\mathcal{S}$ é de ordem V_k, o que leva o Hamiltoniano transformado a ser escrito, até segunda ordem em V_k, como

$$\tilde{\mathcal{H}} = \mathcal{H}_0 + \frac{1}{2}[\mathcal{S}, \mathcal{H}_V] \quad . \tag{2.5}$$

Essa expressão pode ainda ser simplificada, para isso usamos a base definida pelos autoestados de $\mathcal{H}_0$, $\{|a\rangle\}$, tal que

$$\mathcal{H}_0|a\rangle = E_a|a\rangle \quad , \tag{2.6}$$

assim, utilizando a relação de completeza em (2.4), obtemos

$$\langle b|\mathcal{S}|a\rangle = \frac{\langle b|\mathcal{H}_V|a\rangle}{E_a - E_b} \quad . \tag{2.7}$$

Substituindo esta equação em (2.5), considerando a relação de completeza da base dos autoestados de $\mathcal{H}_0$, o Hamiltoniano transformado pode ser expresso na forma[46]

$$\tilde{\mathcal{H}} = \mathcal{H}_0 + \frac{1}{2}\sum_{a,b,c}\langle b|\mathcal{H}_V|c\rangle\langle c|\mathcal{H}_V|a\rangle\left(\frac{1}{E_a - E_c} + \frac{1}{E_b - E_c}\right)|b\rangle\langle a| \quad , \tag{2.8}$$

O Hamiltoniano acima é de crucial importância nos trabalhos de Coqblin e Schrieffer, como também em sua extensão desenvolvida no capítulo seguinte. Os estados $|a\rangle$ e $|b\rangle$ possuem a mesma ocupação tanto na banda como na impureza. Já o estado intermediário $|c\rangle$ possui um elétron a menos na banda ou no estado localizado, já que o termo de hibridização, $\mathcal{H}_V \sim c_\mu^\dagger f_\mu + f_\mu^\dagger c_\mu$, apenas "converte" por vez um elétron itinerante a localizado ou vice-versa. Desta maneira, calcular a forma de $\tilde{\mathcal{H}}$ será simples, pois basta conhecermos o estado inicial e a partir dele podemos determinar os demais, como mostramos a seguir.

No Modelo de Coqblin-Schrieffer, buscamos entender o comportamento de um estado localizado $4f^1$. Desta forma, o estado inicial $|a\rangle$ em (2.8) possui apenas um elétron localizado e um itinerante:

$$|a\rangle \equiv c_{km}^\dagger f_{m'}^\dagger|0\rangle, \quad E_a = \epsilon_k + \epsilon_f \quad , \tag{2.9}$$

com $|0\rangle$ sendo o vácuo tanto do estado localizado quanto da banda de condução. Para encontrarmos a forma dos estados intermediários $|c\rangle$, apliquemos $\mathcal{H}_V$ sobre o estado inicial $|a\rangle$. Com isso, encontramos

$$\mathcal{H}_V|a\rangle \sim c_{qm'}^\dagger c_{km}^\dagger|0\rangle + f_m^\dagger f_{m'}^\dagger|0\rangle \Longrightarrow \begin{cases} |c_1\rangle \equiv f_m^\dagger f_{m'}^\dagger|0\rangle, & E_{c_1} = 2\epsilon_f + \mathcal{U} \\ |c_2\rangle \equiv c_{qm'}^\dagger c_{km}^\dagger|0\rangle, & E_{c_2} = \epsilon_q + \epsilon_k \quad . \end{cases} \tag{2.10}$$

Portanto, os estados intermediários, $|c_1\rangle$ e $|c_2\rangle$, podem somente assumir as formas acima, as quais representam processos onde o estado localizado está duplamente ocupado ou vazio, respectivamente. Na Figura 8, mostramos diagramas representando esses processos.

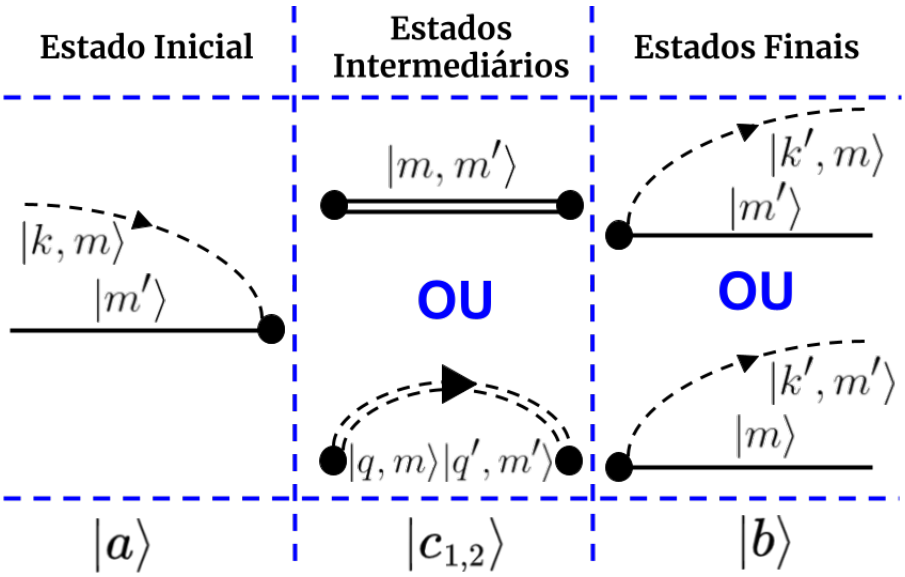


Figura 8 – *Exemplo de processos permitidos para o caso f^1, o qual descreve o Ce^{3+}. As linhas contínuas representam os elétrons localizados enquanto as linhas tracejadas os elétrons de condução. Os círculos preenchidos representam a hibridização V_k entre os estado localizados e a banda de condução. À esquerda, mostramos o estado inicial $|a\rangle$, o qual contém apenas um elétron de condução e um localizado; este estado determina os demais, uma vez que o termo de hibridização, $\mathcal{H}_V \sim c_\mu^\dagger f_\mu + f_\mu^\dagger c_\mu$, apenas transporta por vez um elétron da banda ao estado localizado ou vice-versa. Na segunda coluna, mostramos ambos os estados intermediários permitidos determinados pela natureza de $|a\rangle$: um com dois elétrons no estado localizado e outro com dois elétrons na banda de condução. À direita, mostramos os estados finais permitidos: no inferior, os estados de condução e localizado tem as componentes de momento angular trocadas entre si, enquanto no superior, ambos mantém suas componentes em relação ao estado inicial. Fonte: Elaborada pelo autor.*

Quanto ao estado final $|b\rangle$, este é devidamente determinado a partir dos estados intermediários pela atuação $\mathcal{H}_V$. Assim,

$$\mathcal{H}_V|c_{1,2}\rangle \sim f_{m'}^\dagger c_{k'm}^\dagger|0\rangle + f_m^\dagger c_{k'm'}^\dagger|0\rangle \Longrightarrow |b\rangle \equiv \begin{cases} c_{k'm}^\dagger f_{m'}^\dagger|0\rangle \\ c_{k'm'}^\dagger f_m^\dagger|0\rangle \end{cases}, E_b = \epsilon_{k'} + \epsilon_f \quad . \tag{2.11}$$

Logo, no estado final, podemos contar com duas configurações possíveis: uma delas onde um dado elétron de condução é espalhado pela impureza sem que ambos troquem as componentes z do momento angular e um segundo onde o espalhamento induz também a troca de m por m'.

Com esses estados determinados, podemos calcular os elementos de matriz de $\mathcal{H}_V$ presentes na equação (2.8):

$$\langle b|\mathcal{H}_V|c_1\rangle\langle c_1|\mathcal{H}_V|a\rangle = -V_{k'}V_k^* \tag{2.12}$$

$$\langle b|\mathcal{H}_V|c_2\rangle\langle c_2|\mathcal{H}_V|a\rangle = -V_{k'}V_k^* \quad . \tag{2.13}$$

Levando-os ao Hamiltoniano (2.8), encontramos

$$\tilde{\mathcal{H}} = \mathcal{H}_0 - \sum_{\substack{k,k' \\ m,m'}} \mathcal{J}_{k,k'} f_m^\dagger f_{m'} c_{k',m'}^\dagger c_{k,m} \quad , \tag{2.14}$$

com

$$\mathcal{J}_{k,k'} = \frac{V_k^* V_{k'}}{2} \left(\frac{1}{\epsilon_k - \epsilon_f - \mathcal{U}} + \frac{1}{\epsilon_{k'} - \epsilon_f - \mathcal{U}} - \frac{1}{\epsilon_k - \epsilon_f} - \frac{1}{\epsilon_{k'} - \epsilon_f} \right) \quad . \tag{2.15}$$

Uma vez que apenas os elétrons próximos à Energia de Fermi são efetivamente espalhados em baixas temperaturas (comparadas à Temperatura de Fermi), é lícito tomar $\epsilon_k \simeq \epsilon_{k_F} \equiv 0$ e, portanto, $k, k' \simeq k_F$. Desta forma, o acoplamento entre a banda e o estado localizado se torna uma constante:

$$\mathcal{J}_{k,k'} \Longrightarrow \mathcal{J} \equiv \frac{|V_{k_F}|^2 \mathcal{U}}{\epsilon_f(\epsilon_f + \mathcal{U})} \quad . \tag{2.16}$$

O Hamiltoniano em (2.14) descreve o processo de espalhamento de um elétron de condução por uma impureza. Todas as trocas de m e m' entre o elétron e a impureza estão contabilizadas, inclusive aquelas em que há espalhamento direto.[29] A inclusão de todos esses processos se deve ao fato do Hamiltoniano não possuir traço ou média de $n_m = f_m^\dagger f_m$ nula sobre os operadores da impureza, ao contrário do que ocorre em Hamiltonianos tipo Kondo ($\vec{s} \cdot \vec{S}$).[26] Para redefinirmos (2.14) tal que tenha traço nulo, note que

$$\mathrm{Tr}\left\{ \sum_{m=-J}^{J} f_m^\dagger f_m \right\} = \sum_{m,\mu=-J}^{J} \langle \mu | f_m^\dagger f_m | \mu \rangle = 2J + 1 \quad . \tag{2.17}$$

Assim, devemos adicionar

$$\frac{\mathcal{J}}{2J+1} \sum_{\substack{k,k' \\ m,m'}} f_m^\dagger f_m c_{k',m'}^\dagger c_{k,m'} \tag{2.18}$$

à (2.14). Tal termo representa um potencial direto, ou seja, sem troca de componentes do momento angular entre a impureza e o estado localizado. Com isso, chegamos em

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 - \mathcal{J} \sum_{\substack{k,k' \\ m,m'}} c_{k',m'}^\dagger c_{k,m} \mathcal{O}^{m,m'} \quad , \tag{2.19}$$

onde definimos

$$\mathcal{O}^{m,m'} = |J,m\rangle\langle J,m'| - \frac{\delta_{m,m'}}{2J+1} \sum_{m''} |J,m''\rangle\langle J,m''| \quad , \tag{2.20}$$

com $f_m^\dagger f_{m'} \equiv |J,m\rangle\langle J,m'|$ por conveniência de notação. Assim, o Hamiltoniano em (2.19) possui traço nulo, $Tr\{\mathcal{H}\} = 0$, logo, descreve unicamente processos de troca entre a banda e a impureza, como queríamos. Quanto ao operador $\mathcal{O}^{m,m'}$, este muda a componente

z do momento angular do estado localizado de m' para m e é uma generalização das matrizes de Pauli para um dado J. Logo, explicitando a característica degenerescência de $2J+1$ do Modelo de Coqblin-Schrieffer e, portanto, sua invariância em relação ao grupo SU$(2J+1)$.[3,26,47] Por descrever um sistema de spin-1/2, os operadores do Hamiltoniano Kondo pertencem ao grupo SU(2), que dentre seus elementos se encontram as matrizes de Pauli.[26] Além do que, $\mathcal{H}$ é a generalização do Hamiltoniano Kondo para um dado momento angular $J = 5/2$. Por exemplo, para $J = 1/2$, usando os seguintes operadores de spin

$$s_z = \frac{1}{2}(c^\dagger_{k,\uparrow}c_{k,\uparrow} - c^\dagger_{k,\downarrow}c_{k,\downarrow}), \quad s_+ = c^\dagger_{k,\uparrow}c_{k,\downarrow} \ \text{ e } \ s_- = c^\dagger_{k,\downarrow}c_{k,\uparrow} \tag{2.21}$$

para a banda de condução, e

$$S_z = \frac{1}{2}(f^\dagger_{\uparrow}f_{,\uparrow} - f^\dagger_{\downarrow}f_{\downarrow}), \quad S_+ = f^\dagger_{\uparrow}f_{\downarrow} \ \text{ e } \ S_- = f^\dagger_{\downarrow}f_{\uparrow} \tag{2.22}$$

para o spin localizado, é possível ver que $\mathcal{H}$ em (2.19) se reduz ao tradicional Hamiltoniano Kondo, $-\mathcal{J}\vec{s}\cdot\vec{S}$.

A equação (2.19) pode também ser obtida partindo diretamente do Hamiltoniano Kondo, generalizando $\sigma = \pm 1/2$ para $|m| \leq 5/2$.[44] Porém, $[\vec{p}, J_z] \neq 0$ implica que não podemos rotular simultaneamente os operadores de condução usando $\vec{k}$ e m, mas como $[p^2, J_z] = 0$, isso nos permite trocar $c^{(\dagger)}_{\vec{k}\sigma} \to c^{(\dagger)}_{km}$ no Hamiltoniano Kondo, obtendo (2.19). O cálculo por este caminho é realizado detalhadamente na Ref.[48]

2.2.2 Hamiltoniano de Troca de Coqblin-Schrieffer para orbitais f^1

O Hamiltoniano encontrado na subseção anterior descreve a interação entre uma banda de condução e um estado localizado, contudo, não é capaz de diferenciar as direções dos vetores de onda dos elétrons hibridizados, algo importantíssimo quando buscamos descrever a interação entre duas impurezas que se dá usando os elétrons de condução como mediadores. Para isso, devemos mudar a base na qual escrevemos os operadores de condução, da base das ondas parciais para a base das ondas planas[29,49]:

$$\begin{aligned} c_{k,m} &= \sum_{\vec{k},\sigma} \langle k, m|\vec{k},\sigma\rangle c_{\vec{k},\sigma} \ , \\ c^\dagger_{k,m} &= \sum_{\vec{k},\sigma} \langle \vec{k},\sigma|k, m\rangle c^\dagger_{\vec{k},\sigma} \ , \end{aligned} \tag{2.23}$$

onde $|\vec{k},\sigma\rangle$ são os estados dos elétrons de condução, aqui adotados como ondas planas, e $|k, m\rangle$ são os estados de condução na base das ondas parciais. σ é o spin dos elétrons de condução. Substituindo essas relações em (2.19), obtemos

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 - \sum_{\substack{\vec{k},\vec{k}',\sigma,\sigma' \\ m,m'}} \mathcal{J}^{m,m'}_{\vec{k}\vec{q}\sigma\sigma'} \, c^\dagger_{\vec{q}\sigma'} c_{\vec{k}\sigma} \, \mathcal{O}^{m,m'} \ , \tag{2.24}$$

onde

$$\mathcal{J}^{m,m'}_{\vec{k}\,\vec{q}\,\sigma\,\sigma'} = \mathcal{J}\langle\vec{k}\sigma|km\rangle\langle qm'|\vec{q}\sigma'\rangle \quad . \tag{2.25}$$

Para calcular as projeções presentes em (2.25) dos estados de ondas planas sobre os estados de ondas parciais, vale lembrar que os estados $|k,m\rangle \equiv |k\rangle \otimes |I,m\rangle$, onde $I = 5/2$ é o momento angular total do elétron de condução hibridizado. Podemos escrever os autoestados do momento angular total dos elétrons de condução, $|I,m\rangle$, em termos dos autoestados do momento angular orbital e do spin dos elétrons, $|l,m_l,s,\sigma\rangle$, da seguinte forma:

$$|I,m\rangle = \alpha_m|3,m+1/2,1/2,-1/2\rangle + \beta_m|3,m-1/2,1/2,+1/2\rangle \quad , \tag{2.26}$$

com $\alpha_m = \sqrt{(7+2m)/14}$ e $\beta_m = \sqrt{(7-2m)/14}$ coeficientes de Clebsch-Gordan para a soma de um momento angular $l = 3$ e spin $s = 1/2$, resultando em $I = 5/2$.[29,44,47,48]

Os estados de ondas planas podem ser escritos em termos dos autoestados do momento angular orbital e de spin como[29,48]

$$|\vec{k}\sigma\rangle = \sqrt{4\pi}\sum_{l,m_l} i^l \left(\mathcal{Y}_l^{m_l}(\widehat{k})\right)^* |k,l,m_l,s,\sigma\rangle \quad , \tag{2.27}$$

onde $\mathcal{Y}_l^{m_l}(\widehat{k})$ é a função Harmônico Esférico calculada na direção $\widehat{k}$. Juntando ambas as equações acima, podemos expressar as projeções em (2.25), como

$$\begin{aligned}
\langle\vec{k},\sigma|k,m\rangle &= -i\sqrt{4\pi}\left\{\alpha_m\left(\mathcal{Y}_3^{m+1/2}(\widehat{k})\right)^*\delta_{\sigma',-1/2} + \beta_m\left(\mathcal{Y}_3^{m-1/2}(\widehat{k})\right)^*\delta_{\sigma',+1/2}\right\} \\
\langle q,m'|\vec{q},\sigma'\rangle &= i\sqrt{4\pi}\left\{\alpha_{m'}\mathcal{Y}_3^{m'+1/2}(\widehat{q})\delta_{\sigma',-1/2} + \beta_{m'}\mathcal{Y}_3^{m'-1/2}(\widehat{q})\delta_{\sigma',+1/2}\right\} \quad .
\end{aligned} \tag{2.28}$$

Assim, temos

$$\begin{aligned}
\mathcal{J}^{m,m'}_{\vec{k}\vec{q}\sigma,\sigma'} = \; & 4\pi\mathcal{J} \quad \left[\alpha_{m'}\,\mathcal{Y}_3^{m'+1/2}(\widehat{q})\,\delta_{\sigma',-1/2} + \beta_{m'}\,\mathcal{Y}_3^{m'-1/2}(\widehat{q})\,\delta_{\sigma',1/2}\right]\times \\
\times \; & \left[\alpha_m\,\left(\mathcal{Y}_3^{m+1/2}(\widehat{k})\right)^*\,\delta_{\sigma,-1/2} + \beta_m\,\left(\mathcal{Y}_3^{m-1/2}(\widehat{k})\right)^*\,\delta_{\sigma,1/2}\right] \quad .
\end{aligned} \tag{2.29}$$

Aqui vale chamar a atenção para o fato da constante de acoplamento $\mathcal{J}^{m,m'}_{\vec{k}\vec{q}\sigma,\sigma'}$ depender fortemente da direção dos vetores de onda e das componentes z do momento angular tanto inicial, quanto final do elétron espalhado. Pela dependência angular, podemos observar que, para algumas direções dos vetores de onda, o acoplamento entre estado localizado e de condução é mais forte, assim originando uma interação altamente anisotrópica entre os estados de condução e o estado localizado. Tal anisotropia, como veremos, levará a uma interação de dois íons do tipo RKKY também anisotrópica, explicando muitas propriedades interessantes de compostos de cério.

A equação (2.29) concorda com a relação encontrada na Ref.[29] No entanto, os autores dessa referência não observaram a seguinte propriedade[6,48]:

$$\left(\mathcal{J}^{m,m'}_{\vec{k}\vec{q},\sigma\sigma'}\right)^* = \mathcal{J}^{m',m}_{\vec{q}\vec{k},\sigma'\sigma} \neq \mathcal{J}^{m',m}_{\vec{k}\vec{q},\sigma\sigma'} \; . \tag{2.30}$$

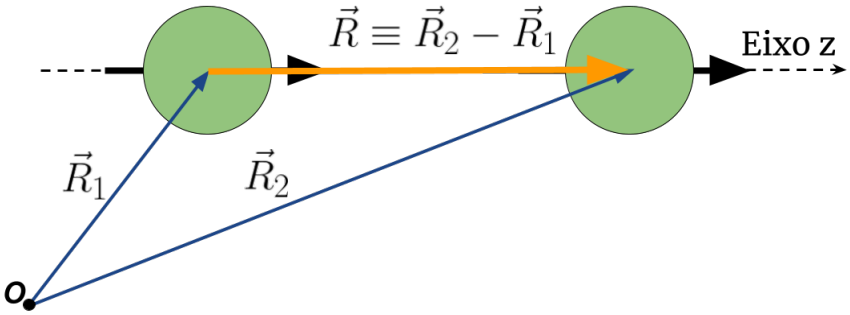


Figura 9 – *Esquema do nosso sistema de interesse. Consideramos dois estados localizados, um em $\vec{R}_1$ e outro em $\vec{R}_2$, separados por $\vec{R} \equiv \vec{R}_2 - \vec{R}_1$. O eixo de quantização é tomado ao longo do vetor $\vec{R}$, tal que $J_z \equiv \vec{J} \cdot \vec{R}/|\vec{R}|$.*[5]
Fonte: Elaborada pelo autor.

Como veremos adiante, isso acarretou a falta de simetria de intercâmbio entre os íons e a não-hermiticidade do Hamiltoniano de interação encontrado por Coqblin e Schrieffer na Ref.[29] para o caso do orbital $4f^1$. Tal falta de simetria e hermiticidade, foi observada primeiramente na referência[5] e recentemente tratada devidamente nas referências[6] e.[48]

Por fim, o Hamiltoniano de Interação (2.24) entre um estado localizado na origem e os elétrons de condução pode ser escrito como

$$\mathcal{H}_{CS} = \mathcal{H}_0 - \sum_{\substack{\vec{k},\vec{q},\sigma,\sigma' \\ m,m'}} \mathcal{J}^{m',m}_{\vec{q}\vec{k}\sigma'\sigma} c^{\dagger}_{\vec{k},\sigma} c_{\vec{q},\sigma'} \mathcal{O}^{m,m'} \equiv \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_{int} \quad , \tag{2.31}$$

o qual damos o nome de Hamiltoniano de Troca de Coqblin-Schrieffer e que sumariza o Modelo de Coqblin-Schrieffer para o caso do orbital f^1.

2.3 Procedimento de Coqblin-Schrieffer revisitado

Até agora tratamos o problema de um único estado localizado interagindo com a banda de condução. Contudo, queremos calcular como duas impurezas mergulhadas na mesma banda interagem entre si por meio da polarização dos spins dos elétrons de condução circundantes. Para isso, devemos adicionar à equação em (2.31) o segundo íon fazendo a troca de $c_{\vec{k},\sigma}$ por $e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_n} c_{\vec{k},\sigma}$ e $\mathcal{O}^{m,m'}$ por $\mathcal{O}^{m,m'}_n$, onde $\vec{R}_n$ é a posição do n-ésimo estado localizado. Assim, tanto os operadores atuantes na banda quanto no estado localizado agem agora na posição do n-ésimo íon. Na Figura 9, mostramos um esquema de nosso sistema de dois íons. Estamos interessados apenas em dois estados localizados interagindo entre si, $n = 1, 2$. Então, o segundo termo do Hamiltoniano em (2.31) se torna

$$\mathcal{H}_{int} = - \sum_{\substack{\vec{k},\vec{q},\sigma,\sigma' \\ m,m'}} \sum_{n=1}^{2} \mathcal{J}^{m,m'}_{\vec{k}\vec{q}\sigma\sigma'} e^{i(\vec{k}-\vec{q})\cdot\vec{R}_n} c^{\dagger}_{\vec{q}\sigma'} c_{\vec{k}\sigma} \mathcal{O}^{m,m'}_n \ . \tag{2.32}$$

Como o objetivo é estudar apenas os graus de liberdade relacionados às impurezas, e assim definir um Hamiltoniano efetivo para a interação entre elas, é conveniente eliminarmos

os graus relacionados aos elétrons de condução. Para isso devemos tomar um traço parcial sobre os estados de condução no Hamiltoniano acima,[50] restringindo o espaço de Hilbert apenas aos estados que descrevem as impurezas. Desta forma, o Hamiltoniano efetivo com apenas os graus de liberdade das impurezas pode ser escrito como

$$\mathcal{H}_{12} = \sum_{\vec{k},\sigma} \langle\langle \vec{k}\sigma | \mathcal{H}_{int} | \vec{k}\sigma \rangle\rangle g_{\vec{k}} \ , \tag{2.33}$$

onde $g_{\vec{k}}$ é a distribuição de Fermi-Dirac e $|\vec{k}\sigma\rangle\rangle$ é

$$|\vec{k}\sigma\rangle\rangle = |\vec{k}\sigma\rangle + \sum_{\vec{q},\sigma} \frac{\langle \vec{q}\sigma | \mathcal{H}_{int} | \vec{k}\sigma \rangle}{\epsilon_{\vec{k}} - \epsilon_{\vec{q}}} (1 - g_{\vec{q}}) |\vec{q}\sigma\rangle \ . \tag{2.34}$$

Observe que $|\vec{k}\sigma\rangle\rangle$ nada mais é que o estado de condução levando em conta, até primeira ordem, a perturbação sobre os autoestados de $\mathcal{H}_0$ causada pelo termo de interação, $\mathcal{H}_{int}$.[50] Portanto, o Hamiltoniano efetivo que descreve a interação entre as impurezas se reduz a

$$\mathcal{H}_{12} = \sum_{\vec{k}\vec{q},\sigma\sigma'} \frac{\langle \vec{k}\sigma | \mathcal{H}_{int} | \vec{q}\sigma' \rangle \langle \vec{q}\sigma' | \mathcal{H}_{int} | \vec{k}\sigma \rangle}{\epsilon_{\vec{k}} - \epsilon_{\vec{q}}} g_{\vec{k}} (1 - g_{\vec{q}}) \ . \tag{2.35}$$

Usando (2.32), estes elementos de matriz são

$$\langle \vec{k}\sigma | \mathcal{H}_{int} | \vec{q}\sigma' \rangle = \sum_{m,m',n} \mathcal{J}^{m,m'}_{\vec{k}\vec{q}\sigma\sigma'} e^{i(\vec{k}-\vec{q})\cdot\vec{R}_n} \mathcal{O}^{m,m'}_n \ ; \tag{2.36}$$

$$\langle \vec{q}\sigma' | \mathcal{H}_{int} | \vec{k}\sigma \rangle = \sum_{M,M',n} \mathcal{J}^{M,M'}_{\vec{q}\vec{k}\sigma'\sigma} e^{-i(\vec{k}-\vec{q})\cdot\vec{R}_n} \mathcal{O}^{M',M}_n \ . \tag{2.37}$$

Logo, com $\vec{R} \equiv \vec{R}_1 - \vec{R}_2$, o Hamiltoniano (2.35) pode ser escrito como

$$\mathcal{H}_{12} = \sum_{\substack{\vec{k},\vec{q} \\ \sigma,\sigma'}} \sum_{\substack{m,m' \\ M,M'}} \frac{g_{\vec{k}}(1 - g_{\vec{q}})}{\epsilon_{\vec{k}} - \epsilon_{\vec{q}}} \mathcal{J}^{m',m}_{\vec{k}\vec{q}\sigma\sigma'} \mathcal{J}^{M',M}_{\vec{q}\vec{k}\sigma'\sigma} \Big(\mathcal{O}^{M,M'}_1 \mathcal{O}^{m,m'}_1 + \mathcal{O}^{M,M'}_2 \mathcal{O}^{m,m'}_2 + \\ + e^{i(\vec{k}-\vec{q})\cdot\vec{R}} \mathcal{O}^{m,m'}_1 \mathcal{O}^{M,M'}_2 + e^{-i(\vec{k}-\vec{q})\cdot\vec{R}} \mathcal{O}^{M,M'}_1 \mathcal{O}^{m,m'}_2 \Big) \ . \tag{2.38}$$

Os dois primeiros termos do Hamiltoniano (2.38) descrevem a autointeração dos estados localizados, portanto, podemos desconsiderá-los, uma vez que não contribuem para a interação entre estados vizinhos. Quanto aos dois últimos termos em (2.38), analisemo-os em separado assumindo uma importante condição, a isotropia da banda de condução.

2.3.1 Interação de Coqblin-Schrieffer em uma banda de condução isotrópica

Até então, não assumimos nada sobre a forma da banda de condução, logo o Hamiltoniano em (2.38) descreve processos gerais para o comportamento de dois estados localizados interagindo mediante os elétrons de condução com dispersão $\epsilon_{\vec{k}}$. Contudo, a

partir de agora, vamos considerar os elétrons de condução em uma banda com relação de dispersão isotrópica,

$$\epsilon(\vec{k}) = \epsilon(k) \ \ ,$$

ou seja, a energia de cada elétron não depende da direção do vetor de onda na Zona de Brillouin, mas somente do módulo de tal vetor.[4]

Explorando a isotropia da banda de condução, é conveniente separar as integrais sobre $\vec{k}$ e $\vec{q}$ em suas partes angulares e radiais:

$$\sum_{\vec{k}} \longrightarrow \frac{\mathcal{V}}{(2\pi)^3} \int d^3\vec{k} = \frac{\mathcal{V}}{(2\pi)^3} \int k^2 dk d\Omega_k \ \ ,$$

já que tipicamente 10^{23} elétrons ocupam uma banda de condução de largura da ordem de 10 eV. $\mathcal{V}$ é o volume do sistema. Nesta mesma linha, é conveniente fazer a seguinte troca[49]:

$$e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} = \sum_{l=0}^{\infty} i^l (2l+1) j_l(kr) P_l(\ \cos\theta) \ \ , \tag{2.39}$$

com $P_l(\cos\theta)$ sendo o Polinômio de Legendre na variável $\cos\theta$ e de grau l e $j_l(x)$ a l-ésima Função de Bessel Esférica. Com isso, o Hamiltoniano em (2.38) pode ser escrito na forma

$$\begin{aligned}\mathcal{H}_{12} = \frac{\mathcal{V}^2}{(2\pi)^6} \sum_{\substack{m,m'\\M,M'}} \sum_{\substack{l,l'\\ \sigma,\sigma'}} (2l+1)(2l'+1) \int_k \int_q k^2 q^2 dk\ dq \frac{g_k(1-g_q)}{\epsilon_k - \epsilon_q} j_l(kR) j_{l'}(qR) \times \\ \times \int_{\hat{k}} \int_{\hat{q}} d\Omega_k d\Omega_q \Big(P_l(\cos\theta_k) P_{l'}(\ \cos\theta_q) \mathcal{J}^{m',m}_{\vec{k}\vec{q}\sigma\sigma'} \mathcal{J}^{M',M}_{\vec{q}\vec{k}\sigma'\sigma} \mathcal{O}_1^{m,m'} \mathcal{O}_2^{M,M'} + \\ + i^{l+l'} P_l(\ \cos\theta_k) P_{l'}(\ \cos\theta_q) \mathcal{J}^{m',m}_{\vec{k}\vec{q}\sigma\sigma'} \mathcal{J}^{M',M}_{\vec{q}\vec{k}\sigma'\sigma} \mathcal{O}_1^{M,M'} \mathcal{O}_2^{m,m'} \Big) \ \ .\end{aligned} \tag{2.40}$$

Olhando separadamente as integrais angulares, por exemplo,

$$\begin{aligned}\int_k \ d\Omega_k \ \ P_l(\cos\theta_k) \left[\alpha_M\, \mathcal{Y}_3^{M+1/2}(\widehat{k})\, \delta_{\sigma,-1/2} + \beta_M\, \mathcal{Y}_3^{M-1/2}(\widehat{q})\, \delta_{\sigma,1/2} \right] \times \\ \times \ \ \left[\alpha_{m'} \left(\mathcal{Y}_3^{m'+1/2}(\widehat{k}) \right)^* \delta_{\sigma,-1/2} + \beta_{m'} \left(\mathcal{Y}_3^{m'-1/2}(\widehat{k}) \right)^* \delta_{\sigma,1/2} \right] \ \ ,\end{aligned}$$

temos integrais do tipo ($P_l \propto \mathcal{Y}_l^0$)

$$\int \mathcal{Y}_l^0 \left(\mathcal{Y}_3^{m'\pm 1/2} \right)^* \mathcal{Y}_3^{M\pm 1/2} d\Omega_k \ \ , \tag{2.41}$$

que, pela regra de soma dos momentos angulares, são não-nulas somente se

$$m \pm 1/2 + 0 = M' \pm 1/2, \ \ \rightarrow \ \ m = M' \ \ .$$

De forma análoga, as integrais em $d\Omega_q$ são não nulas somente se

$$m' \pm 1/2 + 0 = M \pm 1/2 \ \ \rightarrow \ \ m' = M \ \ .$$

As integrais (2.41) e as análogas em $d\Omega_q$, para serem não nulas, também devem obedecer [a]

$$\begin{cases} 3-3 \leq l \leq 3+3 \quad \rightarrow \quad 0 \leq l \leq 6 \\ \text{e} \;\; 3+l+3 \;\; \text{par} \quad \rightarrow \quad l = 0,2,4,6 \end{cases} \quad . \tag{2.42}$$

Em resumo, a interação efetiva descrita pelo Hamiltoniano (2.38) pode ser esquematizada como na Figura 10. Veja que esse processo é resultado imediato da consideração de isotropia da banda de condução feita anteriormente, além da conservação do momento angular.

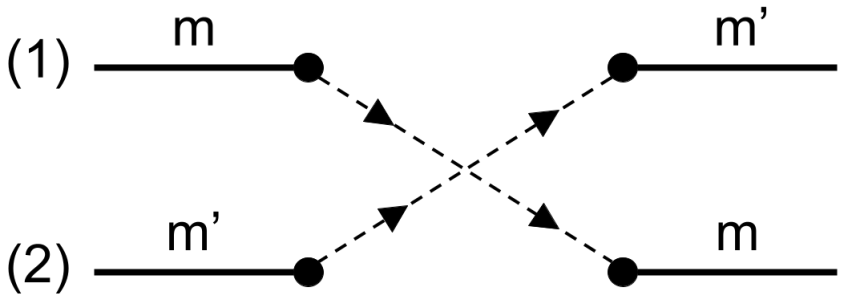


Figura 10 – *Diagrama esquematizando a Interação de Coqblin-Schrieffer para o caso de orbitais do tipo $4f^1$ interagentes mediante elétrons de condução em uma banda isotrópica. Os elétrons primeiramente localizados em seus respectivos íons, (1) e (2), (linhas contínuas) hibridizam com a banda de condução (linhas tracejadas). Tais elétrons voltam a se hibridizar com os estados localizados, gerando um acoplamento efetivo entre os íons vinhos, As componentes z do momento angular total, m e m', das impurezas são trocadas neste processo.*[6]
Fonte: PICOLI.[6]

O Hamiltoniano (2.40) pode, então, ser colocado na forma

$$\mathcal{H}_{12} = \sum_{m,m'} \mathcal{A}^{m,m'}(R) \;\; \mathcal{O}_1^{m,m'} \mathcal{O}_2^{m',m} \quad , \tag{2.43}$$

com

$$\mathcal{A}^{m,m'}(R) = \frac{\mathcal{V}^2}{(2\pi)^6} \sum_{\substack{l,l' \\ \sigma,\sigma'}} (2l+1)(2l'+1) \int_k \int_q k^2 q^2 dk \, dq \frac{g_k}{\epsilon_k - \epsilon_q} j_l(kR) j_{l'}(qR) \times \tag{2.44}$$
$$\times \int_{\hat{k}} \int_{\hat{q}} d\Omega_k d\Omega_q P_l(\cos\theta_k) P_{l'}(\cos\theta_q) \left[\left| \mathcal{J}^{m,m'}_{\vec{q}\vec{k}\sigma'\sigma} \right|^2 + i^{l+l'} \left| \mathcal{J}^{m',m}_{\vec{q}\vec{k}\sigma'\sigma} \right|^2 \right] \quad .$$

$\mathcal{A}^{m,m'}$ é chamada Amplitude de Espalhamento ou Energia de Interação, a qual contabiliza a energia necessária para a troca de m para m' no íon (1) e a respectiva troca

[a] Tais relações decorrem da correspondência entre essas integrais e os coeficientes de Clebsh-Gordon:

$$\int (\mathcal{Y}_l^m)^* \, \mathcal{Y}_{l_1}^{m_1} \mathcal{Y}_{l_2}^{m_2} d\Omega = \sqrt{\frac{(2l_1+1)(2l_2+1)}{4\pi(2l+1)}} \langle l_1, l_2; 00 | l, 0 \rangle \langle l_1, l_2; m_1, m_2 | l, m \rangle \quad .$$

de m' para m no íon (2), como exemplifica a Figura 10. Tudo que foi feito até aqui foi dirigido para que chegássemos à essa Amplitude de Espalhamento. Conhecê-la bem é fundamental, pois nela estão contidas todas as informações relacionadas aos ordenamentos magnéticos dos estados localizados interagentes pelo mecanismo de Coqblin-Schrieffer e, com ela, trilhar caminhos que podem explicar alguns comportamentos interessantes de compostos contendo íons de cério 3+, como explicamos no Capítulo 1.

A Amplitude de Espalhamento em (2.44) é simétrica pela troca de m por m', $\mathcal{A}^{m,m'} = (\mathcal{A}^{m',m})^*$. Isso decorre da soma dos fatores $\left|\mathcal{J}^{m',m}_{\vec{q}\vec{k}\sigma'\sigma}\right|$ em (2.44). Essa propriedade reflete o fato dos íons serem iguais, embora distinguíveis. Logo, ao trocá-los de posição, (1)$\Longleftrightarrow$(2), nosso sistema deve exibir as mesmas características. Como $\left(\mathcal{O}^{m,m'}_n\right)^\dagger = \mathcal{O}^{m',m}_n$, vale ainda que

$$\mathcal{H}^\dagger_{12} = \sum_{m,m'} (\mathcal{A}^{m,m'})^* \;\; \mathcal{O}^{m',m}_1 \mathcal{O}^{m,m'}_2, \;\; \text{e como} \;\; (\mathcal{A}^{m,m'})^* = \mathcal{A}^{m',m} \Longrightarrow \mathcal{H}^\dagger_{12} = \mathcal{H}_{12} \;\; .$$

Adiante, veremos que as amplitudes obtidas originalmente por Coqblin-Schrieffer erroneamente não possuem tal propriedade, o que leva a não hermiticidade do Hamiltoniano de Interação obtidas por esses autores, além de serem válidas somente para $k_F R \to \infty$. Outra característica é o fato de $\mathcal{A}^{m,m} = \mathcal{A}^{|m|,|m'|}$, a qual decorre da simetria de reflexão do par de íons: se trocarmos a direção do eixo de quantização, $\vec{R} \to -\vec{R}$, nosso sistema deve possuir as mesmas características, já que a direção do eixo é uma escolha arbitrária.

2.4 Amplitude de Espalhamento para uma banda de elétrons livres

A Amplitude de Espalhamento em (2.44) é geral, descrevendo o comportamento de dois estados localizados interagindo mediante os elétrons de condução com dispersão isotrópica ϵ_k. Contudo, para ganharmos maior compreensão sobre a energia de interação, consideremos um caso especial onde os elétrons de condução são livres, $\epsilon_k = \hbar^2 k^2/2m^*$, com m^* sendo a massa efetiva. Assim, $\mathcal{A}^{m,m'}$ se torna

$$\mathcal{A}^{m,m'}(R) = \frac{2m^*\mathcal{V}^2}{\hbar^2(2\pi)^6} \sum_{\substack{l,l' \\ \sigma,\sigma'}} (2l+1)(2l'+1) \int_k \int_q k^2 q^2 dk\, dq \frac{g_k}{k^2 - q^2} j_l(kR) j_{l'}(qR) \times \tag{2.45}$$
$$\times \int_{\hat{k}} \int_{\hat{q}} d\Omega_k d\Omega_q P_l(\cos\theta_k) P_{l'}(\cos\theta_q) \left[\left|\mathcal{J}^{m,m'}_{\vec{q}\vec{k}\sigma'\sigma}\right|^2 + i^{l+l'} \left|\mathcal{J}^{m',m}_{\vec{q}\vec{k}\sigma'\sigma}\right|^2 \right] \;\; ,$$

onde vale lembrar que $|m|, |m'| =\leq 5/2$ e $l, l' = 0, 2, 4, 6$. Usando (2.29) explicitamente nesta equação, chegamos em

$$\mathcal{A}^{m,m'}(R) = \frac{m^*\mathcal{V}^2\mathcal{J}^2}{2\pi^4\hbar^2 R^4} \sum_{l,l'} (-1)^{(l+l')/2} (2l+1)(2l'+1) B_{l,m} B_{l',m'} \left[I_{l,l'}(R) + I_{l',l}(R) \right] \;\; , \tag{2.46}$$

sendo os coeficientes $B_{l,m}$ em $\mathcal{A}^{m,m'}(R)$ definidos por

$$B_{l,m} = \alpha^2_m \, C^{m+1/2}_l + \beta^2_m \, C^{m-1/2}_l \;\; , \tag{2.47}$$

com

$$C_l^m = \int P_l(\cos\theta)\ |\mathcal{Y}_3^m(\theta,\phi)|^2\ d\Omega \tag{2.48}$$

integrais já tabeladas por Slater.[49,51] No Apêndice A, mostramos os valores de C_l^m e $B_{l,m}$ de nosso interesse. Também demostramos que $B_{6,m} = 0$ para todo m, o que restringe os valores de l a $0, 2$ ou 4:

$$B_{6,m} = 0 \Longrightarrow l = 0, 2 \ \text{ ou } \ 4 \ .$$

Quanto aos coeficientes $I_{l,l'}$, estes são definidos por

$$I_{l,l'}(R) = \int_0^{k_F R} x^2 j_l(x) dx \int_0^\infty \frac{x'^2}{x^2 - x'^2} j_{l'}(x') dx' \ , \tag{2.49}$$

e formam uma família de integrais do tipo Ruderman-Kittel,[23] onde $I_{0,0} \propto 2k_F R\cos(2k_F R) - \sin(2k_F R)$ é o caso já bem conhecido para a Interação RKKY entre impurezas de spin-1/2.[29] k_F é o vetor de onda de Fermi. A grande dificuldade de se obter a Amplitude de Espalhamento para qualquer separação entre os íons reside nessas integrais. Até onde sabemos na literatura, estas são calculadas apenas no limite assintótico, onde $k_F R$ é tomado grande quando comparado à unidade. O Apêndice B se dedica ao cálculo de forma exata e analítica dessas integrais, utilizando técnicas de contorno no plano complexo e de cálculo numérico.

2.4.1 Amplitude de Espalhamento para qualquer separação iônica

Fisicamente, a interação de dois íons mediada pela hibridização com os elétrons de condução é decorrente da mistura entre os estados f unicamente ocupados com os estados de condução. Ou seja, um dado estado localizado espalha os elétrons de condução pela forma descrita em (2.31). Tais elétrons veem a interagir com um segundo estado localizado da mesma forma que interagiram com o primeiro. Assim, "transportam" as informações de um íon ao outro gerando uma interação efetiva indireta entre ambos. A energia relativa a essa interação é aquela na equação (2.46).

Utilizando as Integrais $I_{l,l'}(R)$ calculadas no Apêndice B para quaisquer valores de $k_F R$, conseguimos encontrar as Amplitudes de Espalhamento mostradas na Figura 11. Sinais negativos, ou positivos, na Figura indicam contribuição ferromagnética, ou antiferromagnética, da respectiva amplitude $\mathcal{A}^{m,m'}$ ao ordenamento das impurezas. Observamos que o ordenamento oscila em função de $k_F R$, significando que os íons polarizam os elétrons de condução de forma que as direções de seus spins oscilam em função da distância entre os íons. Essas oscilações são chamadas de oscilações de Friedel, tipicamente observadas em interações do tipo RKKY.

Para $k_F R < 1$, o ordenamento é sempre ferromagnético para todos os valores de m e m'. Isso ocorre pois os elétrons de condução ordenam-se ao redor das impurezas de forma

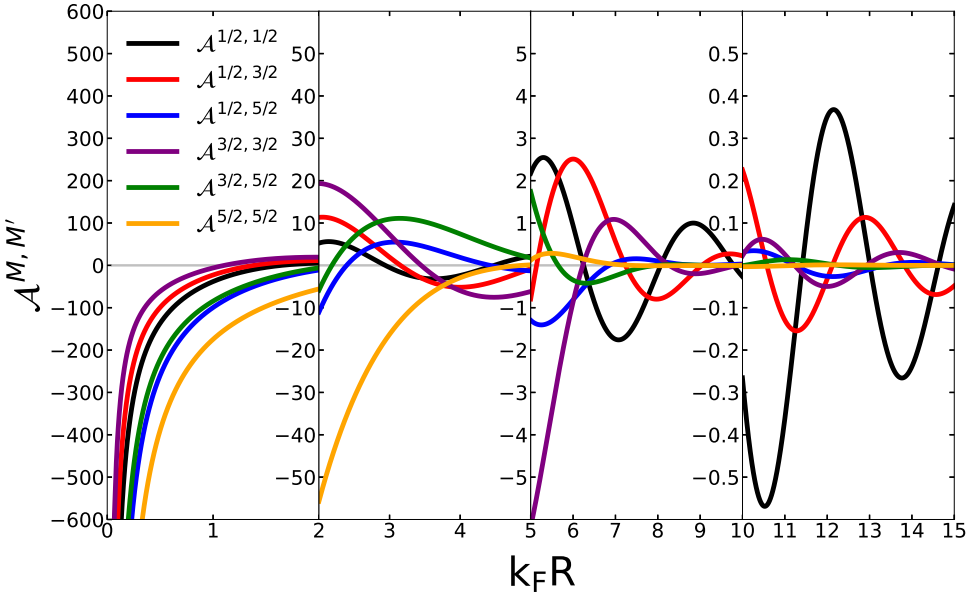


Figura 11 – *Amplitude de Espalhamento para o caso do cério ($4f^1$, $J = 5/2$). As amplitudes foram calculadas para quaisquer separações inter iônicas. Vale lembrar que $\mathcal{A}^{m,m'} = \mathcal{A}^{m',m}$ e $\mathcal{A}^{m,m'} = \mathcal{A}^{|m|,|m'|}$.*
Fonte: PICOLI.[6]

antiferromagnética ($\mathcal{J} < 0$), portanto, quando os íons estão próximos suas nuvens de elétrons polarizados se sobrepõem favorecendo o ordenamento ferromagnético dos estados localizados, como esquematizado na Figura 12. Nesta região, as componentes do tipo $\mathcal{A}^{|m|,|5/2|} < 0$, $|m| = 1/2, 3/2$ e $5/2$, são as de maior amplitude, sendo $\mathcal{A}^{|5/2|,|5/2|} < 0$ a dominante em todo o intervalo.

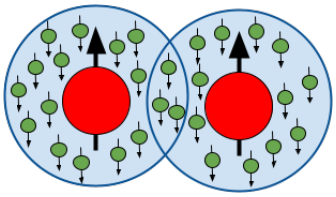


Figura 12 – *Esquema da interação entre os estados localizados em pequenos valores de $k_F R$. Como os elétrons de condução ordenam-se ao redor das impurezas de forma antiferromagnética ($\mathcal{J} < 0$), quando os os íons estão próximos, suas nuvens de elétrons polarizados se sobrepõem favorecendo o ordenamento ferromagnético dos estados localizados.*
Fonte: Elaborada pelo autor.

No intervalo $2 < k_F R < 5$, as oscilações típicas das interações RKKY ganham força e o ordenamento magnético dos estados localizados depende fortemente de cada componente e do valor de $k_F R$. A componente $\mathcal{A}^{|5/2|,|5/2|} < 0$ domina até $k_F R \simeq 3$, onde, a partir desse ponto, vai rapidamente a zero, já que favorece um baixo empilhamento de cargas sobre o eixo de quantização. Nesta região, as componentes $\mathcal{A}^{|m|,|3/2|}$ ganham força,

favorecendo um ordenamento antiferromagnético na primeira metade do intervalo e um ordenamento ferromagnético na segunda metade.

Para $5 < k_F R < 10$, as amplitudes $\mathcal{A}^{|m|,|5/2|}$ são próximas de zero. As $\mathcal{A}^{|m|,|3/2|}$ são as de maior amplitude nessa região, sendo $\mathcal{A}^{|3/2|,|3/2|}$ e $\mathcal{A}^{|1/2|,|3/2|}$ as dominantes em boa parte do intervalo. Aqui, a amplitude $\mathcal{A}^{|1/2|,|1/2|}$ aumenta sua magnitude disputando a dominância com as demais componentes 3/2.

Para $k_F R > 10$, a componente $\mathcal{A}^{|1/2|,|1/2|}$ se torna dominante, seguida pelas componentes $\mathcal{A}^{|m|,|1/2|}$ e $\mathcal{A}^{|3/2|,|3/2|}$, com $|m| = 3/2$ e 5/2. A dominância dessas Energias de Interação pode ser explicada lembrando que $m = 1/2$ corresponde a $m_l = 0$, que possui maior densidade eletrônica ao longo do eixo de ligação.[12,34]

No Apêndice C, discutimos o limite assintótico das Amplitudes de Espalhamento de Coqblin-Schrieffer. Como obtivemos lá, apenas as componentes $|m| = |m'| = 1/2$ sobrevivem quando $k_F R \to \infty$. Isso é confirmado parcialmente por nossos resultados. Como podemos observar na Figura 11, a componente $\mathcal{A}^{|1/2|,|1/2|}$ é a dominante quando os valores de $k_F R$ são grandes, contudo, não é a única contribuição importante, já que as demais componentes, $\mathcal{A}^{|1/2|,|3/2|}$, $\mathcal{A}^{|3/2|,|3/2|}$ e $\mathcal{A}^{|1/2|,|5/2|}$, possuem amplitudes comparáveis. Como mostraremos na próxima subseção, a não consideração dessas componentes pode levar a previsão errada do estado fundamental de sistemas simples, como o de dímeros não interagentes, o que prevê propriedades termodinâmicas equivocadas em temperaturas baixas e intermediárias.

Na Figura 13, comparamos os resultados assintóticos de Coqblin-Schrieffer com a Amplitude de Espalhamento válida para qualquer valor de $k_F R$ obtida nesse trabalho. Podemos observar que para $k_F R < 10$ as amplitudes discordam tanto em fase quanto em amplitudes, prevendo, inclusive, ordenamentos magnéticos contrários em algumas regiões. Contudo, para $k_F R > 10$, ambas se aproximam, se tornando muito próximas para $k_F R > 20$. Assim, o limite assintótico costumeiramente tomado na literatura é valido apenas para valores de $k_F R > 20$, muito distante dos valores típicos encontrados em compostos de terras-raras, os quais estão em torno de $k_F R \simeq 5$ para interação entre primeiros vizinhos.[52]

Podemos resumir os principais pontos obtidos até aqui: (1) para pequenos valores de $k_F R$, a interação é essencialmente ferromagnética com a dominância das componentes $|m| = 5/2$; (2) para as regiões intermediárias em $k_F R$, a interação alterna entre ferromagnética ou antiferromagnética, com as componentes $|m| = 3/2$ sendo as de maior amplitude; (3) para grandes valores de $k_F R$, a interação favorece tanto ordenamento ferro quanto antiferromagnético, dependendo da separação interiônica; as componentes dominantes são $|m| = |m'| = 1/2$, como previamente reportado na literatura[12,34]; (4) nossos resultados exatos mostram que de fato as componentes $|m| = |m'| = 1/2$ são dominantes, mas outras, como $\mathcal{A}^{|1/2|,|3/2|}$, $\mathcal{A}^{|3/2|,|3/2|}$ e $\mathcal{A}^{|1/2|,|5/2|}$, não são totalmente desprezíveis; (5) para valores

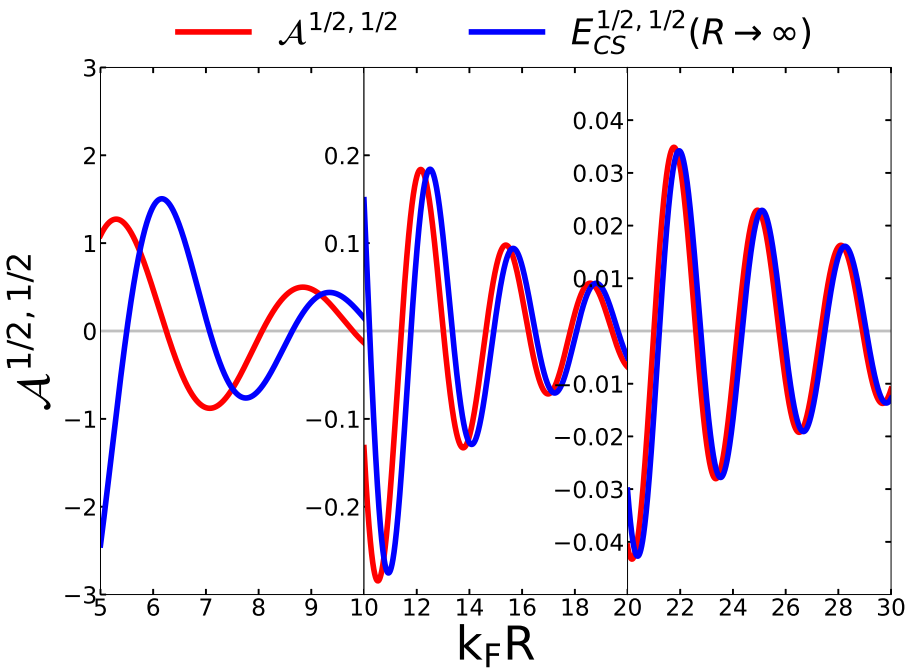


Figura 13 – *Amplitude de Espalhamento no limite assintótico de Coqblin-Schrieffer, $E_{CS}^{|1/2|,|1/2|}(R\to\infty)$, e para qualquer separação iônica, $\mathcal{A}^{|1/2|,|1/2|}(R)$. Podemos observar que para pequenos valores de $k_F R$ ambas discordam tanto em fase quanto em amplitude, sendo somente consideravelmente concordantes para valores de $k_F R > 20$. Fonte: PICOLI.*[6]

típicos de $k_F R \simeq 5$ em compostos de terras-raras,[52] o limite assintótico da Amplitude de Espalhamento é uma aproximação grosseira, pois não leva em conta outras componentes, até mesmo mais importantes que a $|m| = |m'| = 1/2$ nesta região.

2.4.2 Modelo de Dímeros

Ressaltamos anteriormente a discrepância entre as Amplitudes de Espalhamento exatas e no limite assintótico: vimos que o limite assintótico somente concorda apreciavelmente em fase e amplitude com o resultado exato para valores de $k_F R > 20$ e que a adição de outras componentes, além das $|m| = 1/2$, é imprescindível para sistemas com $k_F R$ fora desse limite. Buscaremos agora mostrar que, até mesmo para um modelo simples, o limite assintótico é insuficiente para descrever algumas propriedades dos compostos de cério.

Antes de prosseguirmos, chamamos ainda a atenção para um importante fato: tipicamente $|\mathcal{A}^{m,m'}|/k_B \sim 10K$, logo, a fim de facilitarmos nossas análises, todos os valores de temperatura mostrados nessa subseção estarão sempre reescalados por esse fator, $T/10K \to T$.

A forma mais simples de se estudar as consequências da interação entre dois íons sobre as propriedades termodinâmicas de materiais compostos por íons de cério é através de um Modelo de Dímeros não interagentes, onde considera-se um material composto por

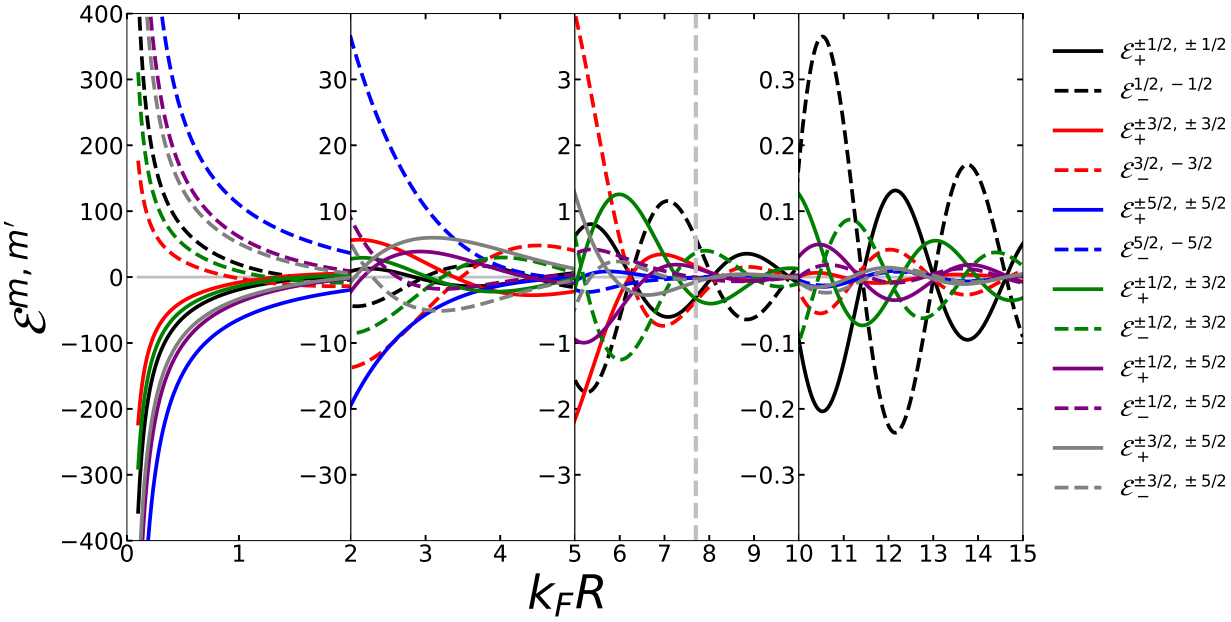


Figura 14 – *Autoenergias do Hamiltoniano de Interação (2.43) em função de $k_F R$. Podemos observar um forte favorecimentos dos estados ferromagnéticos para pequenos valores de $k_F R$, como já esperado pela discussão da subseção anterior. Além disso, vemos que o estado fundamental e, portanto, o ordenamento magnético do sistema de dímeros é altamente sensível à variação dos valores de $k_F R$ pela natureza oscilatória das autoenergias. A linha tracejada vertical em $k_F R = 7.7$ demarca o caso tomado como exemplo e discutido nesta subseção. As autoenergias são denotadas com $\mathcal{E}_+^{m,m'}$ sendo associada aos estados simétricos pela troca de $m \leftrightarrow m'$, $|m;m'\rangle + |m';m\rangle$, e $\mathcal{E}_-^{m,m'}$ aos estados antisimétricos, $|m;m'\rangle - |m';m\rangle$.*
Fonte: Elaborada pelo autor.

uma série de dímeros, cujos íons constituintes interagem entre si por meio da Interação de Coqblin-Schrieffer. Tomaremos como Hamiltoniano de interação aquele mostrado em (2.43), com as Amplitudes de Espalhamento em (2.46). A diagonalização deste Hamiltoniano fornece os seguintes autovalores e autovetores:

$$\mathcal{E}_{\pm}^{m,m'} = \frac{1}{36}\sum_n \mathcal{A}^{n,n} - \frac{1}{6}(\mathcal{A}^{m,m} + \mathcal{A}^{m',m'}) \quad \pm \quad \frac{1}{2}(\mathcal{A}^{m,m'} + \mathcal{A}^{m',m}) \Longrightarrow$$
$$\Longrightarrow \quad |\Psi\rangle_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(|m,m'\rangle \pm |m',m\rangle\right) \quad ,$$

onde adotamos que a primeira posição no *ket* remete ao íon (1) do dímero e a segunda ao íon (2). Além disso, os estados com '+' são simétricos pela troca $m \leftrightarrow m'$, enquanto os com sinal '−' são antisimétricos. Logo, é possível, ao olharmos os autoestados do Hamiltoniano de Interação, conhecer o ordenamento magnético dos íons no dímero. Por exemplo, estados do tipo $|m;-m\rangle \pm |-m;m\rangle$ indicam um ordenamento antiferromagnético dos estados localizados, uma vez que as componentes do momento angular 'apontam' em sentidos diferentes, enquanto estados do tipo $|m;m\rangle$ são ferromagnéticos, já que ambos os momentos

estão no mesmo sentido.

Na Figura 14, mostramos as autoenergias do Hamiltoniano (2.43) em função de $k_F R$, as quais são fundamentais para a obtenção das propriedades termodinâmicas do nosso modelo. Chamamos a atenção para o fato que uma singela modificação nos valores de $k_F R$ pode ser suficiente para mudar o estado fundamental e, por consequência, o ordenamento magnético do par de íons em baixas temperaturas. Por exemplo, em $k_F R \sim 11$ o ordenamento favorecido pelo estado fundamental é o ferromagnético, enquanto, para $k_F R \sim 12$, obtemos um ordenamento antiferromagnético em baixas temperaturas. Assim, com uma pequena mudança na dopagem ($k_F \propto n^{1/3}$) ou diluição do sistema (R), podemos obter ordenamentos magnéticos distintos.

Com os autoestados, somos capazes de estudar algumas propriedades termodinâmicas do nosso sistema de dímeros como, por exemplo, a suscetibilidade magnética

$$\frac{k_B T \chi}{(g\mu_B)^2} = \langle J_z^2 \rangle \quad , \tag{2.50}$$

o calor específico,

$$C/k_B = \frac{\langle \mathcal{E}^2 \rangle - \langle \mathcal{E} \rangle^2}{k_B^2 T^2} \quad , \tag{2.51}$$

e a exponencial da entropia em função da temperatura,

$$e^{S/k_B} = e^{\langle \mathcal{E} \rangle / k_B T} \mathcal{Z} \quad , \tag{2.52}$$

a qual se relaciona com o número de microestados de nosso sistema. $\mathcal{Z}$ é a Função de Partição; $\langle J_z^2 \rangle$ e $\langle \mathcal{E} \rangle$ são as médias térmicas de J_z^2 e da energia, respectivamente.

Investiguemos primeiro o comportamento da suscetibilidade magnética multiplicada pela temperatura, $T\chi$. Em baixas temperaturas, nosso sistema se encontra em seu estado fundamental e, portanto, a média de J_z^2 se reduz a

$$\langle J_z^2 \rangle (T \to 0) \quad = \quad \frac{\sum_i \langle \Psi_f^{(i)} | J_z^2 | \Psi_f^{(i)} \rangle}{\mathrm{Deg}(E_f)} \quad , \tag{2.53}$$

com $|\Psi_f^{(i)}\rangle$ sendo o i-ésimo estado fundamental e E_f sua autoenergia $\mathrm{Deg}(E_f)$ vezes degenerada. Enquanto em baixas temperaturas apenas o estado fundamental contribui, em altas temperaturas todas as componentes são igualmente importantes, uma vez que as excitações térmicas permitem atingir todas as contribuições do momento angular. Assim, nesse limite

$$\langle J_z^2 \rangle (T \to \infty) \quad = \quad \frac{1}{\mathcal{Z}} \sum_{m,m'} (m + m')^2 = 35/6 \quad . \tag{2.54}$$

Na Figura 15, mostramos $T\chi$ para o valor de $k_F R = 7.7$ calculado tanto para as Amplitudes de Espalhamento exatas (em vermelho) quanto para aquelas no limite

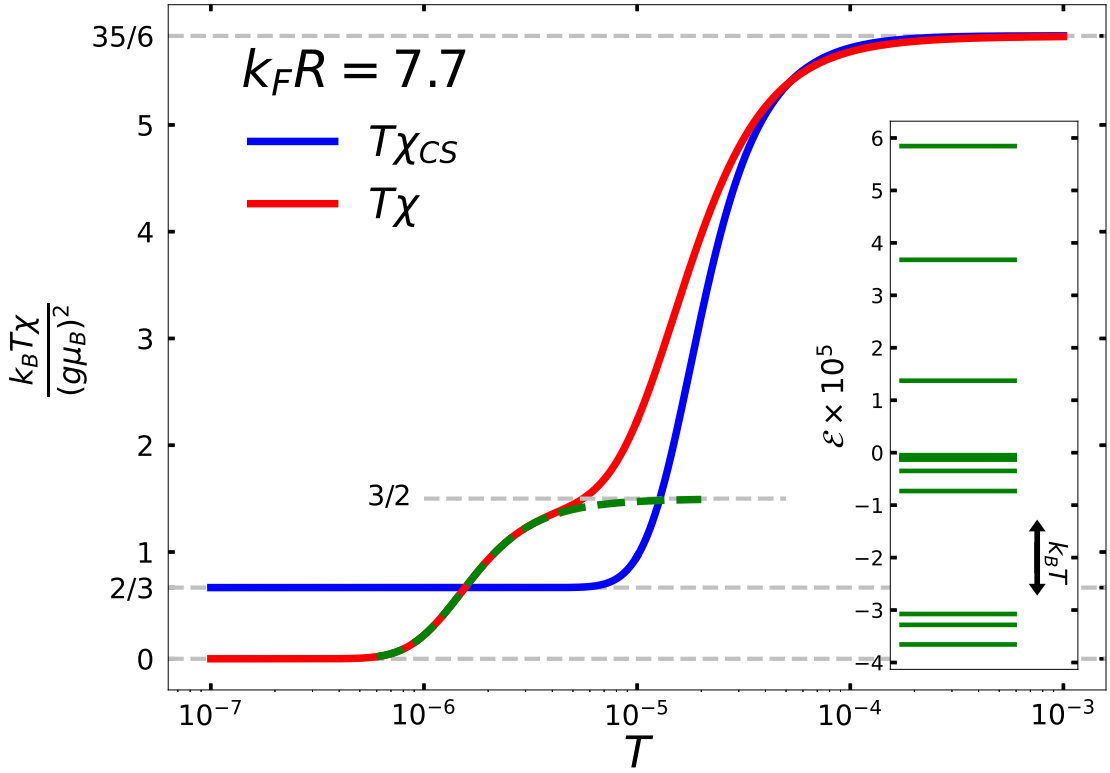


Figura 15 – *Suscetibilidade magnética multiplicada pela temperatura (média térmica de J_z^2) para um Modelo de Dímeros não Interagentes para o valor de $k_F R = 7.7$. Em vermelho, temos o resultado utilizando as Amplitudes de Interação para quaisquer separações iônicas, enquanto em azul, temos o resultado obtido utilizando as Amplitudes de Interação no limite assintótico de Coqblin-Schrieffer. A discrepância entre os resultados é grande em temperaturas baixas e médias, consequência da previsão errônea do estado fundamental, $|1/2; -1/2\rangle - |-1/2; 1/2\rangle$, do sistema pelo limite assintótico. A tendencia de platô volta de $T \sim 10^{-6}$ para $T\chi$ é consequência da degenerescência virtual das autoenergias $\mathcal{E}_+^{\pm 1/2, \pm 1/2}$, $\mathcal{E}_+^{\pm 1/2, \pm 3/2}$ e o estado fundamental. No gráfico Inset, apresentamos as autoenergias do Hamiltoniano de Interação considerando suas degenerescências. Com essas autoenergias, podemos entender a tendência mostrada para a média de J_z^2 pela linha verde tracejada: em temperaturas baixas, $k_B T$ pequeno, as flutuações térmicas apenas detectam os três níveis baixa energia, o que leva a tendência de patamar em $T\chi = 3/2$, contudo, conforme $k_B T$ cresce o sistema nota a presença dos demais níveis fazendo $T\chi$ crescer e atingir, me altas temperaturas, o valor de 35/6.*
Fonte: Elaborada pelo autor.

assintótico (em azul) utilizando os resultados prévios de Coqblin-Schrieffer, os quais são apresentados no Apêndice C e amplamente utilizados na literatura. Podemos observar uma grande discrepância entre ambos os resultados em baixas e médias temperaturas. Vemos que o limite assintótico não prevê corretamente o estado fundamental do sistema, prevendo um valor de $T\chi = 2/3$, relativo ao estado fundamental $\mathcal{E}_+^{\pm 1/2, \pm 1/2}$, enquanto o resultado exato prevê $T\chi = 0$, consequência do estado fundamental ser $|1/2; -1/2\rangle - |-1/2; 1/2\rangle$, com energia $\mathcal{E}_-^{1/2, -1/2}$. Essa previsão errada reflete no ordenamento magnético esperado

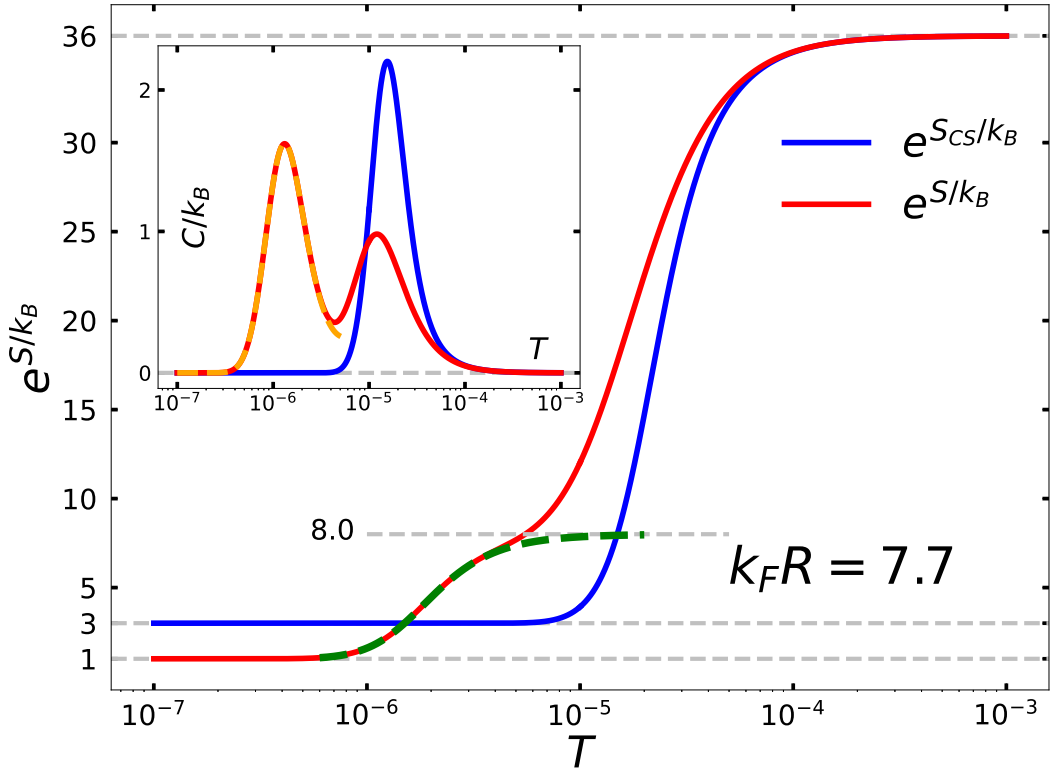


Figura 16 – *Exponencial da entropia para o Modelo de Dímeros não interagentes. Podemos observar que em baixas temperaturas ambos os casos, limite assintótico da interação e resultados exatos, discordam, uma vez que preveem estados fundamentais distintos e com degenerescências distintas. Contudo, em altas temperaturas, ambos concordam bem, já que nesse limite todas as componentes do momento angular total contribuem igualmente. Observa-se ainda, em temperaturas intermediárias, a tendência de platô na exponencial da entropia para o resultado exato tendendo ao valor de* $e^{S/k_B} = 8$, *como mostramos pela curva verde tracejada. Esse comportamento é consequência da degenerescência virtual das autoenergias* $\mathcal{E}_+^{\pm 1/2,\pm 1/2}$ *e* $E_+^{\pm 1/2,\pm 3/2}$ *sobre o estado fundamental,*$\mathcal{E}_-^{1/2,-1/2}$, *o que leva o aparecimento de um segundo pico, ao redor de* $T \sim 10^{-6}$, *no calor específico para o sistema, o qual é apresentado no gráfico Inset. Esse mesmo segundo pico pode ser fitado pelo calor específico de um sistema de três níveis de energia com degenerescências, como mostrado pela curva laranja tracejada.*
Fonte: Elaborada pelo autor.

para ambos os casos, enquanto o limite assintótico prevê um ordenamento ferromagnético para os íons dos dímeros, o resultado exato prevê o ordenamento antiferromagnético. Em temperaturas intermediárias, a discordância entre ambos os resultados ainda ocorre. De forma geral, pode-se observar nessa região o aparecimento de platôs, picos ou vales decorrentes da degenerescência virtual de autoenergias sobre o estado fundamental. Por exemplo, para $k_F R = 7.7$, observamos o aparecimento de uma tendência de patamar em $T\chi$ pouco menor que $T \sim 10^{-5}$ consequência da influência das componentes $\mathcal{E}_+^{\pm 1/2,\pm 1/2}$ e $\mathcal{E}_+^{\pm 1/2,\pm 3/2}$ sobre o estado fundamental. Como pode ser verificado no gráfico *Inset* à Figura 15 e na Figura 14 (ver linha tracejada vertical na Figura 14), essa degenerescência virtual

é resultado da grande proximidade dessas energias em relação às demais autoenergias do Hamiltoniano de Interação: em temperaturas baixas, k_BT pequeno, as flutuações térmicas apenas detectam os três níveis mais baixos em energia, o que leva à tendência de patamar em $T\chi = 3/2$. Contudo, conforme k_BT cresce, o sistema nota a presença dos demais níveis fazendo $T\chi$ voltar a crescer novamente e atingir, em grandes temperaturas, o valor de 35/6, já que todos os níveis são detectados. Em altas temperaturas, ambos os procedimentos concordam gerando o mesmo comportamento de $T\chi$, fato esperado, uma vez que nesse limite as escalas de energia da interação RKKY se tornam desprezíveis frente às excitações térmicas, logo, os momentos localizados não interagem entre si e todas as componentes são levadas em conta igualmente, refletindo a susceptibilidade magnética para um sistema de íons livres, $T\chi \sim 36/5$.

Na Figura 16, mostramos a exponencial da entropia para nosso modelo de dímeros, como também o calor específico (*Inset* à Figura 16). Podemos observar uma grande discordância entre ambos os casos. Para a exponencial da entropia, como já discutimos anteriormente para $k_FR = 7.7$, o resultado exato prevê um estado fundamental não degenerado, $\mathcal{E}_-^{1/2,-1/2}$, enquanto o limite assintótico prevê um triplamente degenerado, $\mathcal{E}_+^{\pm1/2,\pm1/2}$, o que leva a $e^{S_{CS}/k_B} \to 3$. Para altas temperaturas, $e^{S/k_B} = 36$, já que nesse limite todas as componentes do momento angular são acessíveis para ambos os casos. Além disso, ocorrem pequenas variações na inclinação da exponencial da entropia em baixas temperaturas, com a tendência de platô em $e^{S/k_B} = 8$, relacionada com a proximidade das autoenergias $\mathcal{E}_+^{\pm1/2,\pm1/2}$ e $\mathcal{E}_+^{\pm1/2,\pm3/2}$ e o estado fundamental em $k_FR = 7.7$. Essa variação da inclinação remete ao aparecimento de um segundo pico no calor específico por volta de $T \sim 10^{-6}$, uma vez que $C_V \propto T\partial e^{S/k_B}/\partial T$. Usando os resultados de Coqblin-Schrieffer temos o aparecimento de apenas um pico no calor específico em $T \propto 10^{-5}$.

2.5 Inconsistências no Procedimento original de Coqblin-Schrieffer e suas consequências

Em seu desenvolvimento,[29] Coqblin e Schrieffer chegam à seguinte Amplitude de Espalhamento:

$$E_{CS}^{m,m'}(R) = \sum_{\substack{\vec{k},\vec{q}\\ \sigma,\sigma'}} \frac{g_k(1-g_q)}{\epsilon_k - \epsilon_q} \left[\left|\mathcal{J}_{\vec{q}\vec{k}\sigma'\sigma}^{m',m}\right|^2 e^{i\left(\vec{q}-\vec{k}\right)\cdot\vec{R}} + \left|\mathcal{J}_{\vec{q}\vec{k}\sigma'\sigma}^{m,m'}\right|^2 e^{-i\left(\vec{q}-\vec{k}\right)\cdot\vec{R}} \right] \quad , \tag{2.55}$$

já considerando as relações de dispersão dos elétrons de condução como sendo isotrópicas. A partir deste ponto, os autores consideraram, erroneamente, que

$$\mathcal{J}_{\vec{q}\vec{k},\sigma'\sigma}^{m',m} = \mathcal{J}_{\vec{q}\vec{k},\sigma'\sigma}^{m',m} = \mathcal{J}_{\vec{k}\vec{q},\sigma'\sigma}^{m',m} \quad , \tag{2.56}$$

o que levou a amplitude $E_{CS}^{m,m'}$ à

$$E_{CS}^{m,m'}(R) = 2\sum_{\vec{k}\vec{q}\sigma\sigma'} \left|\mathcal{J}_{\vec{q}\vec{k}\sigma\sigma'}^{m,m'}\right|^2 \frac{g_k}{\epsilon_k - \epsilon_q} \cos\left(\left(\vec{k}-\vec{q}\right)\cdot\vec{R}\right) \quad , \tag{2.57}$$

onde o termo proporcional a $g_k g_q/(\epsilon_k - \epsilon_q)$, presente em (2.55), foi, por eles, erroneamente eliminado por considerá-lo ímpar sob a troca de k por q, fruto do erro presente no segundo sinal de igual em (2.56). Como já vimos, o correto é a relação em (2.30):

$$\left(\mathcal{J}^{m,m'}_{\vec{k}\vec{q},\sigma\sigma'}\right)^* = \mathcal{J}^{m',m}_{\vec{q}\vec{k},\sigma'\sigma} \neq \mathcal{J}^{m',m}_{\vec{k}\vec{q},\sigma\sigma'} \ .$$

Em seguida, esses autores usaram a seguinte expressão, que também está errada,

$$\cos\left((\vec{k}-\vec{q})\cdot\vec{R}\right) = \mathcal{R}e\left\{\sum_{ll'}(2l+1)(2l'+1)j_l(kR)j_{l'}(qR)P_l(\cos\theta_k)P_{l'}(\cos\theta_q)\right\} \quad (2.58)$$

e reescreveram a Amplitude de Espalhamento como[29]

$$E^{m,m'}_{CS}(R) = \frac{m^*\mathcal{V}^2\mathcal{J}^2}{\pi^4\hbar^2R^4}\sum_{l,l'}(2l+1)(2l'+1)B_{l,m}B_{l',m'}I_{l,l'}(R) \ , \quad (2.59)$$

onde já foram feitas trocas de somas em $\vec{k}$ e $\vec{q}$ por integrais e a banda de condução considerada livre. Os coeficientes $B_{l,m}$ são os mesmos encontrados na seção 2.4, bem como as expressões das integrais $I_{l,l'}(R)$.

Nesta mesma linha, o Hamiltoniano de Interação é escrito como

$$\mathcal{H}^{CS}_{12} = \sum_{m,m'} E^{m,m'}_{CS}(R)\ \mathcal{O}^{m,m'}_1\mathcal{O}^{m',m}_2 \ , \quad (2.60)$$

e podemos notar aqui a principal consequência dos erros cometidos por Coqblin-Schrieffer em seu trabalho: a Amplitude de Espalhamento não é simétrica pela troca de m por m', ou seja,

$$\left(E^{m,m'}_{CS}\right)^* \neq E^{m',m}_{CS} \ ,$$

o que é necessário em nosso sistema de dois íons idênticos. A ausência dessa simetria leva à não hermiticidade do Hamiltoniano de Interação (2.60):

$$(\mathcal{H}^{CS}_{12})^\dagger = \sum_{m,m'}(E^{m,m'}_{CS})^*\ \mathcal{O}^{m',m}_1\mathcal{O}^{m,m'}_2, \quad \text{e como } (E^{m,m'}_{CS})^* \neq E^{m',m}_{CS} \Longrightarrow (\mathcal{H}^{CS}_{12})^\dagger \neq \mathcal{H}^{CS}_{12} \ ,$$

A ausência dessa simetria de troca de m por m' pode ser visualizada em (2.59). Uma vez trocado m por m', não se pode trocar de l por l' na soma, pois $I_{l,l'}(R) \neq I_{l',l}(R)$, o que não nos leva à forma inicial da Amplitude de Espalhamento. Observe que tal problema não aparece na Amplitude de Espalhamento obtida nesse trabalho em (2.46), já que lá o termo $I_{l,l'}(R) + I_{l',l}(R)$ é invariante pela troca de l por l'.

Outro problema na Amplitude de Espalhamento de Coqblin-Schrieffer obtida em seu artigo original[29] é a previsão errada das componentes dominantes no limite assintótico. Para eles, as componentes $|m| = |m'| = 5/2$ seriam as dominantes para $k_F R \to \infty$, além

de prever que as demais componentes não seriam nulas nesse limite. Isso acontece pois os autores esqueceram um fator i^l em (2.58), que de forma correta é escrita como

$$\cos\left((\vec{k}-\vec{q})\cdot\vec{R}\right) = \mathcal{R}e\left\{\sum_{ll'}(i)^l(-i)^{l'}(2l+1)(2l'+1)j_l(kR)j_{l'}(qR)P_l(\cos\theta_k)P_{l'}(\cos\theta_q)\right\} \quad .$$

Isso foi observado e corrigido por Siemann-Cooper em,[34] levando à seguinte forma para (2.59)

$$E_{CS}^{m,m'}(R) = \frac{m^*\mathcal{V}^2\mathcal{J}^2}{\pi^4\hbar^2R^4}\sum_{l,l'}(-1)^{(l+l')/2}(2l+1)(2l'+1)B_{l,m}B_{l',m'}I_{l,l'}(R) \quad , \tag{2.61}$$

a qual ainda contém os mesmos problemas de simetria de troca encontrados nos resultados de Coqblin-Schrieffer. Contudo, essa amplitude no limite assintótico dá origem ao resultado já bem conhecido, onde apenas as componentes $|m| = |m'| = 1/2$ contribuem, sendo as demais nulas, como já discutimos na seção anterior. De agora em adiante, quando nos referirmos à Amplitude de Espalhamento de Coqblin-Schrieffer estaremos falando de (2.61), por conter os resultados mais difundidos na literatura.

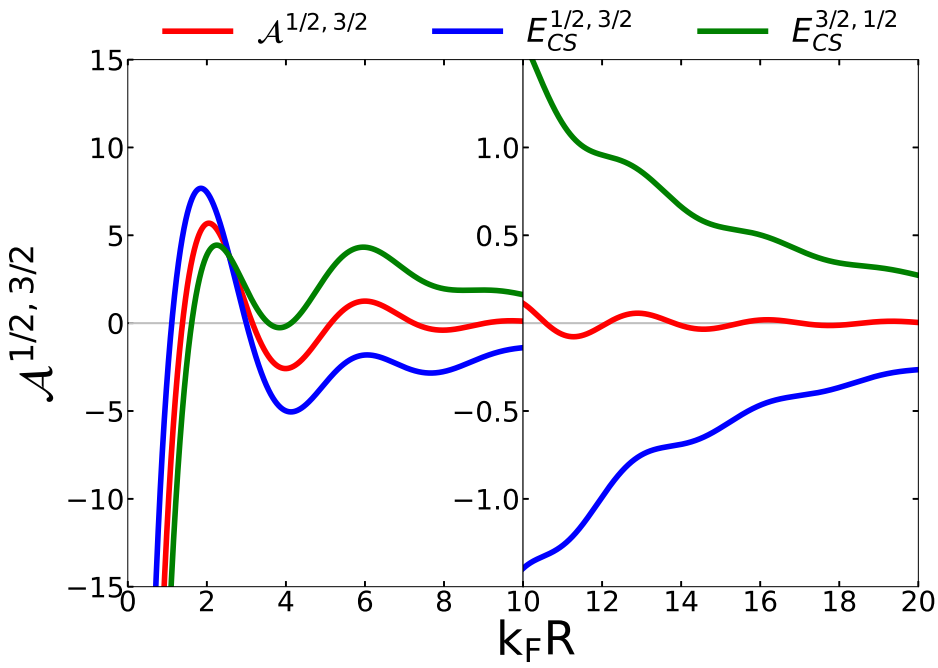


Figura 17 – *Comparação entre as Amplitudes de Espalhamento fora da diagonal, $m \neq m'$, obtidas seguindo o procedimento tradicional de Coqblin-Schrieffer (azul e verde) e obtidas na seção 2.4 (vermelho). Observe que as amplitudes diferenciam-se enormemente para os diferentes valores de k_FR. As amplitudes de Coqblin-Schrieffer não exibem as oscilações de Friedel típicas de interações do tipo RKKY, além de não exibirem a simetria de troca de m por m'.*
Fonte: Elaborada pelo autor.

Na Figura 17, mostramos as Amplitudes de Espalhamento obtidas por Coqblin-Schrieffer já levando em conta a correção de Siemann-Cooper (em verde e azul) e a obtida

na seção anterior (em vermelho) para o caso de $|m| = 1/2$ e $|m'| = 3/2$. Podemos observar que os resultados de Coqblin-Schrieffer não exibem as oscilações de Friedel típicas para as componentes não diagonais, $|m| \neq |m'|$. Isso pois, as contribuições não oscilantes de $I_{l,l'}(R)$ não se cancelam em (2.61) dando origem a comportamentos não oscilatórios[b]. Além disso, tais amplitudes preveem um mesmo ordenamento magnético para a grande maioria dos valores $k_F R$, ao contrário do obtido nesse trabalho, onde o ordenamento varia entre ferro- e antiferromagnético com $k_F R$.

Até onde sabemos, apenas a Ref.[5] comenta o problema da não hermiticidade do Hamiltoniano de Interação de Coqblin-Schrieffer. Em nosso trabalho na Ref.,[6] apontamos e corrigimos a ausência de hermiticidade do Hamiltoniano de Interação. Suspeitamos que as deficiências do formalismo original de Coqblin-Schrieffer não foram observadas anteriormente, já que se trata de um cálculo assintótico, $R \to \infty$, onde tais deficiências são pouco relevantes para a Amplitude de Espalhamento.

2.6 Sintetizando

Neste Capítulo, desenvolvemos o Formalismo de Coqblin-Schrieffer com o objetivo de estudar a interação entre dois estados localizados do tipo f^1 mediada pelos elétrons de condução. Tradicionalmente essa interação efetiva é calculada apenas no limite de grande separação iônica, o que nos leva à contribuição apenas das componentes $|m| = |m'| = 1/2$ para o ordenamento magnético dos estados localizados. No decorrer do desenvolvimento, descobrimos ainda, a ausência da simetria de troca iônica na Amplitude de Espalhamento, a qual quantifica a energia necessária para a troca correlacionada de m para m' no primeiro íon e de m' para m no segundo. Essa ausência de simetria leva à perda de hermiticidade do Hamiltoniano de Interação, além da ausência das oscilações de Friedel típicas nas Amplitudes de Espalhamento. Nosso trabalho conserta ambas as dificuldades constatadas: fomos capazes de obter neste Capítulo uma Amplitude de Espalhamento simétrica pela troca iônica, o que garante a hermiticidade do Hamiltoniano de Interação, e as Amplitudes de Espalhamento para qualquer separação iônica. Com a Amplitude de Espalhamento exata, observamos que outras componentes do momento angular total são tão ou mais importantes que as $|m| = |m'| = 1/2$ para separações interiônicas pequenas e médias, invalidando o limite assintótico nessas regiões, as quais tipicamente abrigam os valores de $k_F R$ encontrados em compostos com terras-raras.[52] Constatamos ainda uma grande discrepância entre as propriedades térmicas para um modelo de dímeros não interagentes previstas pelos resultados de Coqblin-Schrieffer e pelos resultados exatos deste capítulo. Isso pois, o limite assintótico prevê, para algumas separações iônicas, um estado fundamental errado para o sistema, o que compromete os valores das grandezas termodinâmicas, como a suscetibilidade magnética, entropia ou calor específico, em baixas

[b] Observe no Apêndice B que as integrais $I_{l,l'}(R)$ possuem termos não oscilatórios.

e intermediárias temperaturas.

Assim, concluímos nossas análises dedicadas a entender a Interação de Coqblin-Schrieffer entre orbitais do tipo f^1, válido, por exemplo, em compostos de cério. No próximo capítulo, estendemos este mesmo formalismo para a obtenção da interação entre orbitais do tipo f^2, por exemplo, para a descrição de compostos de urânio 4+.

3 INTERAÇÃO DE COQBLIN-SCHRIEFFER ENTRE ORBITAIS f^2

No capítulo anterior, descrevemos como dois orbitais f unicamente ocupados interagem efetivamente entre si utilizando os elétrons de condução como mediadores da interação. Para isso, utilizamos o Modelo de Coqblin-Schrieffer, a fim de adicionar os graus de liberdade orbitais na descrição de uma interação tipo Kondo entre um dado estado localizado unicamente ocupado e uma banda de condução. Neste capítulo, estendemos a descrição obtida anteriormente, com o objetivo de investigar a interação efetiva entre dois estados localizados duplamente ocupados. Como antes, primeiramente devemos estender o Modelo de Coqblin-Schrieffer para conter a descrição de orbitais do tipo f^2 e por fim acoplar efetivamente dois estados localizados vizinhos, encontrando a Amplitude de Espalhamento, ou Energia de Interação, entre ambos.

3.1 O urânio

A estrutura eletrônica do urânio é $[Ru]5f^3 6d^1 7s^2$, onde concentramos nossa atenção no orbital f. Ao contrário do cério, o qual analisamos no Capítulo anterior, este orbital nos actinídeos, grupo o qual abriga o urânio, é moderadamente estendido,[53] o que vincula a física dos compostos de urânio fortemente à separação inter-iônica d_{U-U}. Se a separação é pequena, menor que tipicamente $3.4 - 3.6$ Å (Limite de Hill), os íons estão próximos o suficiente para os orbitais $5f$ vizinhos se sobreporem favorecendo a formação de bandas de condução do tipo f e podendo dar origem a comportamentos supercondutores.[54] As estreitas bandas de condução do tipo f explicam ainda as variadas estruturas cristalinas complexas em compostos de urânio, por um mecanismo semelhante ao de Peierls, no qual bandas com alta densidade de estados nas proximidades da energia de Fermi, comportamento típico das bandas f, induzem estruturas cristalinas de menor simetria.[2,55] Contudo, para altas separações, d_{U-U}, acima do Limite de Hill, a sobreposição dos orbitais $5f$ diminui levando a interações magnéticas do tipo RKKY e ao rápido estreitamento das bandas f.[53] Nesse limite de altas separações se encontra nosso interesse, uma vez que interações magnéticas não relacionadas ao *overleap* das funções de onda $5f$, principalmente a Interação RKKY, dominam formando compostos tipicamente antiferromagnéticos.[15,54]

A hibridização nesses sistemas é um fator crucial pela sua grande intensidade quando comparada com os valores típicos de compostos de lantanídeos, os quais também apresentam propriedades magnéticas devidas à hibridização do orbital f com elétrons de condução. As temperaturas de ordenamento em compostos de actinídeos chegam a ser 10 vezes maiores do que em compostos semelhantes de lantanídeos (por exemplo, o composto UGa_2 possui comportamento ferromagnético com temperatura crítica $T_C = 126K$, enquanto seu colega lantanídeo, $GdGa_2$, possui comportamento antiferromagnético abaixo de $T_N = 12K$,[54]

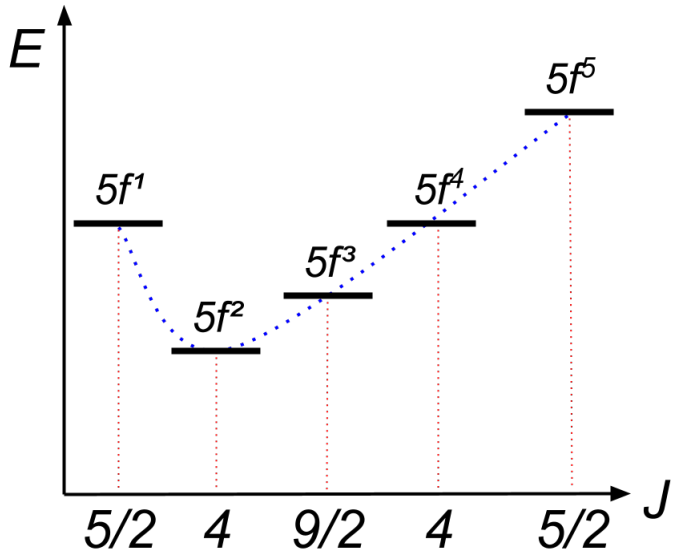


Figura 18 – *Esquema da relação entre a energia do estado localizado f e o valor do momento angular total para as diferentes valências do íons de urânio. Podemos ver um comportamento aproximadamente parabólico da energia com a ocupação do estado $5f$, sendo o mínimo em $5f^2$ (correspondente ao íon U^{4+}).*[7]
Fonte: ANDREI.[7]

outros exemplos podem ser vistos na Tabela I da Ref.[56]).

Muitas valências são permitidas para os íons de urânio a depender do composto em que se encontram. Na Figura 18, mostramos a energia dos íons de urânio em seus diferentes estados de valência.[7] Pode-se observar que as energias tem comportamento tipo parabólico com a ocupação do orbital f, sendo o mínimo em dupla ocupação, $5f^2$, cuja Regra de Hund atribui um momento angular total $J = 4$.[4]

Concentraremos nossa atenção neste capítulo no estudo dos íons U^{4+}, aqueles com dupla ocupação do orbital f. Além de ser o caso imediatamente mais simples após o estudo do cério, nosso interesse se justifica pelo estudo de compostos como: UBe_{13}, um importante sistema de férmions pesados[7,57]; URu_2Si_2, um importante supercondutor e férmion pesado, o qual tem sido estudado levando em conta a interação RKKY[16,58]; dentre outros compostos, UAs, UPt_3, UPd_3 e USb, os quais também mostram-se importantes no contexto da Física da Matéria Condensada.[10,57−58] Além disso, este capítulo tem como objetivo explicitar o procedimento geral para a extensão da Interação de Coqblin-Schrieffer para estados localizados do tipo f^n no chamado acoplamento j-j.

3.2 Modelo de Coqblin-Schrieffer estendido

No capítulo anterior, estudamos como um estado localizado do tipo f unicamente ocupado interage com uma banda de condução circundante. Contudo, para a descrição de sistemas mais complexos, como os orbitais f duplamente ocupados, uma extensão à essa

formulação é necessária, a fim de levar em conta os demais graus de liberdade incluídos. Portanto, nesta seção buscaremos obter um Hamiltoniano tipo Kondo para a interação entre um orbital f^2, como aqueles encontrados em compostos com urânio 4+, e uma banda de condução.[44]

Como antes, partimos do Hamiltoniano de Anderson,

$$\mathcal{H}_A = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_V \quad ,$$

com $\mathcal{H}_0$ descrevendo um estado localizado de energia $\epsilon_f < 0$, o qual pode estar unicamente, duplamente ou triplamente ocupado. Quando o estado localizado está mais que unicamente ocupado, consideramos um repulsão coulombiana $\mathcal{U} > 0$ entre os elétrons. $\mathcal{H}_0$ ainda contém a descrição de uma banda de condução com dispersão $\epsilon_{\vec{k}}$ e largura $2D$ semipreenchida. $\mathcal{H}_V$ descreve o acoplamento entre os estados localizados e de condução, considerando uma hibridização esférica V_k, com $\mathcal{U} \gg V_k$, ou seja, no limite de forte correlação eletrônica. Isso permite tomar $\mathcal{H}_V$ como uma perturbação sobre $\mathcal{H}_0$. Por ser esférica, a hibridização apenas conecta o estado localizado f a estados com momento angular orbital $l = 3$ na banda de condução.

Como buscamos descrever um orbital f duplamente ocupado interagindo com uma banda de condução, o estado quântico que descreve o orbital f^2 deve levar em conta a dupla ocupação e as regras obedecidas pelos elétrons, já que são férmions. Como nos interessa apenas a descrição do momento angular do estado localizado, existem três formas de se acoplar os elétrons tendo em vista suas propriedades fermiônicas: acoplamento j-j, acoplamento L-S (acoplamento de Russel-Sunders) e acoplamento intermediário[a]. A escolha do acoplamento reflete nos resultados obtidos,[2] uma vez que diferentes aproximações são feitas. Consideraremos em nosso trabalho o acoplamento j-j, pois com ele recuperamos imediatamente os resultados do Capítulo 2 para a única ocupação do orbital f, além de ser mais simples e difundido na literatura. Neste acoplamento, considera-se o estado de muitos elétrons, aquele que representa o estado localizado duplamente ocupado, autoestado dos operadores J^2 e J_z, operadores de momento angular total. No entanto, cada elétron possui seu próprio momento angular total j, resultado da soma do momento angular orbital l com o de spin s. O momento angular total do estado localizado e seus autoestados, por sua vez, serão resultado da soma de cada um dos momentos angulares totais de cada elétron localizado. Portanto, em nosso caso de dupla ocupação do orbital f, temos cada um dos dois elétrons com momento angular total $j = 5/2$, resultado da soma de $l = 3$ e $s = 1/2$.

[a] No acoplamento L-S, a interação spin-órbita é tomada menor que a repulsão coulombiana entre os elétrons, logo, os autoestados do momento angular total são escritos na base dos autoestados do momento angular orbital total L e do spin total S. Nesse caso, cada elétron é indexado por dois números quânticos (m_l e m_s) ao invés de um como no acoplamento j-j (m_j).[12] Enquanto isso, o acoplamento intermediário utiliza da teoria dos grupos de rotações para encontrar uma base de estados capaz de diagonalizar ao mesmo tempo a repulsão eletrônica e a interação spin-órbita.[59]

Isso leva a um momento angular total do estado localizado com valores $J = 0, 1, 2, 3, 4, 5$ com $J = 4$ o de menor energia, segundo a Regra de Hund.

O termo de hibridização do Hamiltoniano de Anderson pode ser escrito como

$$\mathcal{H}_V = \sum_{k,m} V_k f_m^\dagger c_{km} + V_k^* c_{km}^\dagger f_m \quad , \tag{3.1}$$

onde f_m atua no estado localizado destruindo um elétron com componente z do momento angular $|m| \leq 5/2$, enquanto o operador $c_{k,m}^\dagger$ atua na banda de condução colocando um elétron com módulo do vetor de onda k e componente z do momento angular total m. Esse formato do termo de hibridização é interessante quando queremos conhecer as características de cada um dos elétrons hibridizados. Contudo, neste capítulo, estamos interessados em descrever como as componentes z do momento angular total da impureza mudam conforme esta interage com a banda de condução. Portanto, é interessante lançarmos mão das relações de completeza dos autoestados do momento angular total,

$$\mathbf{1} = \sum_M |J, M; \eta\rangle\langle J, M; \eta| \quad ,$$

a fim de reescrevermos o termo de hibridização levando em conta os autoestados de J^2 e J_z da impureza com ocupação η e componente z $|M| \leq J$. Assim, com os estados de momento angular de dois elétrons caracterizados por meio do acoplamento j-j, o termo de hibridização do Hamiltoniano de Anderson pode ser escrito explicitamente, como

$$\mathcal{H}_V = \sum_{k,m} \sum_{M,M'} \left(V_{M,M'}^{k,m} |J, M'; 2\rangle\langle J', M; 1| c_{k,m} + \overline{V}_{M,M'}^{k,m} c_{k,m}^\dagger |J', M; 1\rangle\langle J, M'; 2| \right) \quad , \tag{3.2}$$

onde os fatores numéricos 1 ou 2 nos *bras* e *kets* indicam a ocupação do estado localizado. Como a hibridização é esférica, o elétron que sai para a banda ou entra no estado localizado deve preservar seu momento angular total I neste processo, o que faz $I = 5/2$.[44] J' é o momento angular total do estado intermediário, aqui tomado como unicamente ocupado, determinado pelo acoplamento j-j e pela Regra de Hund. Definimos ainda um novo parâmetro de hibridização, o qual depende das componentes do momento angular, com $\langle l_1, m_1; l_2, m_2 | J, M\rangle$ sendo o coeficiente de Clebsch-Gordon associado à soma dos momentos angulares l_1 e l_2 resultando em J:

$$V_{M,M'}^{k,m} \quad = \quad \left(\overline{V}_{M,M'}^{k,m}\right)^* = V_k \frac{\langle J', M; I, m | J, M'\rangle}{\langle J', J'; I, J - J' | J, J\rangle} \quad . \tag{3.3}$$

Tais coeficientes de Clesbsch-Gordon advém dos elementos de matriz dos operadores de criação e aniquilação, $f_m^\dagger$ e f_m, na base dos autoestados do momento angular total, $\langle J', M; n-1 | f_{I,m} | J, M'; n\rangle$, os quais são calculados pelo Teorema de Wigner-Eckart.[44,47,49] Os processos de hibridização contidos em (3.2) são mostrados na Figura 19.

Uma vez que estamos interessados no limite de forte correlação eletrônica, $\mathcal{U} \gg V_k$, é conveniente aplicarmos a Transformação de Schrieffer-Wolff sobre o Hamiltoniano de

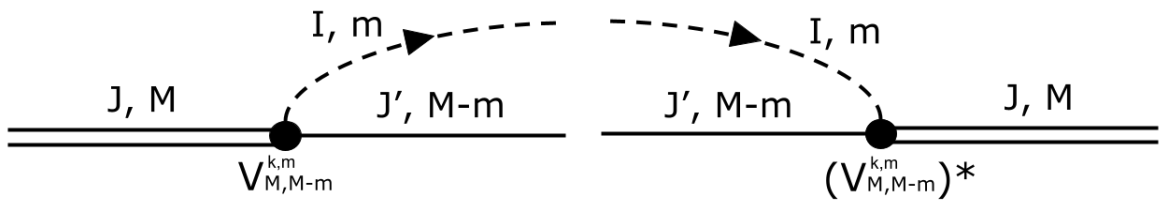


Figura 19 – *À direita, mostramos o processo de hibridização entre o estado localizado e a banda de condução: um dos elétrons do estado localizado inicialmente duplamente ocupado, cujo momento angular total é $J = 4$ e componente z igual a M, hibridiza-se para a banda de condução portando um momento angular total $I = 5/2$ e componente z igual a m; deixando o estado localizado com momento angular $J' = 5/2$ e componente z $M-m$. À esquerda, temos o processo conjugado ao primeiro. $V^{k,m}_{M,M-m}$ é o parâmetro de hibridização, o qual depende dos valores de M, m e k, o módulo do vetor de onda do elétron hibridizado.*
Fonte: Elaborada pelo autor.

Anderson, a fim de encontrarmos um Hamiltoniano efetivo válido nesse limite. Aqui, seguimos o mesmo procedimento descrito anteriormente no Capítulo 2 para a obtenção do Hamiltoniano efetivo de interação entre a banda e o estado localizado. Como vimos na equação (2.8), o Hamiltoniano transformado, até segunda ordem em V_k, pode ser escrito como

$$\tilde{\mathcal{H}} = \mathcal{H}_0 + \frac{1}{2}\sum_{a,b,c}\left(\frac{1}{E_a - E_c} + \frac{1}{E_b - E_c}\right)\langle a|\mathcal{H}_V|c\rangle\langle c|\mathcal{H}_V|b\rangle\ |a\rangle\langle b| \ . \tag{3.4}$$

onde, aqui, o termo de hibridização, $\mathcal{H}_V$, é aquele mostrado em (3.2). Os estados $|a\rangle$, $|b\rangle$ e $|c\rangle$ são autoestados de $\mathcal{H}_0$ com autoenergias E_a, E_b e E_c, respectivamente. Como buscamos entender a interação entre um estado localizado duplamente ocupado com uma banda de condução, é conveniente definir o estado inicial $|a\rangle$ na forma

$$|a\rangle \equiv |k, m\rangle \otimes |J, M; 2\rangle, \qquad E_a = 2\epsilon_f + \mathcal{U} + \epsilon_k \ ,$$

onde consideramos um elétron de condução com módulo do vetor de onda k e componente do momento angular total m, além de uma impureza duplamente ocupada com momento angular total $J = 4$ e componente z do momento angular M. Os demais estados, intermediários e final, são inequivocamente determinados pela ação de $\mathcal{H}_V$,

$$\begin{aligned} |c\rangle = |q, m; q', m'\rangle \otimes |J', M''; 1\rangle, &\qquad E_{c_1} = \epsilon_f + \epsilon_q + \epsilon_{q'} \\ |b\rangle = |k', m'\rangle \otimes |J, M'; 2\rangle, &\qquad E_b = 2\epsilon_f + \mathcal{U} + \epsilon_{k'} \ , \end{aligned}$$

isso pois a hibridização apenas remove e/ou adiciona um elétron por vez no estado localizado e/ou na banda, $\mathcal{H}_V \sim c^\dagger_\gamma|\nu, 1\rangle\langle\mu, 2| + |\mu, 2\rangle\langle\nu, 1|c_\gamma$. Desconsideramos o estado intermediário, cuja ocupação do orbital f é tripla, $J' = 9/2$. Isso pois, sua energia difere por $3\mathcal{U}$ da energia do estado intermediário com ocupação única do orbital, f^1, $J' = 5/2$,

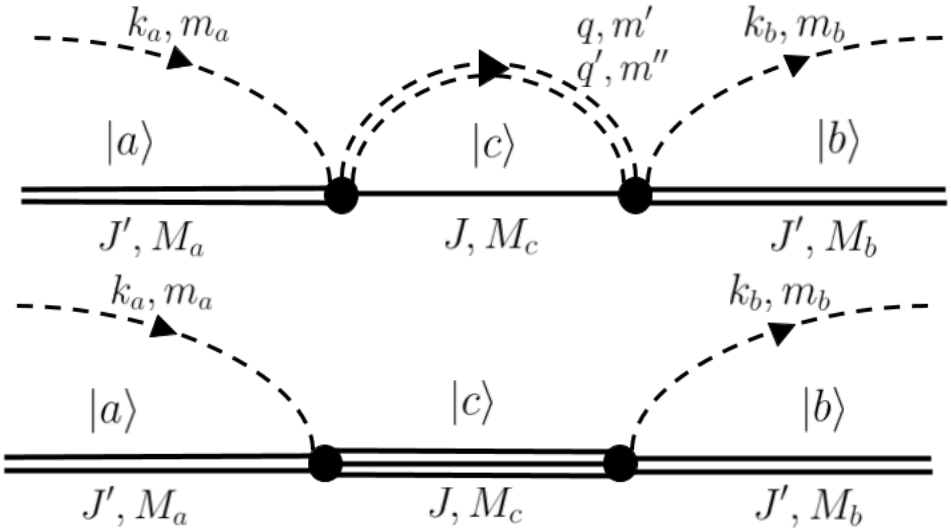


Figura 20 – *Exemplo de processos permitidos para o caso f^2, o qual descreve o U^{4+}. As linhas contínuas representam os elétrons localizados enquanto as linhas tracejadas os elétrons de condução. Os círculos preenchidos representam a hibridização V_k entre o estado localizado e a banda de condução.* ***Acima****: processo com estado intermediário f^1;* ***Abaixo****: processo que por incluir o estado intermediário f^3 possui mais alta energia que o anterior e é usualmente desconsiderado.*
Fonte: Elaborada pelo autor.

logo, a contribuição do primeiro é substancialmente menor no limite de $\mathcal{U} \to \infty$. Assim, o Hamiltoniano efetivo, $\tilde{\mathcal{H}}$, para orbitais f^2, pode ser escrito como

$$\tilde{\mathcal{H}} = \mathcal{H}_0 - \sum_{M,M'} \sum_{\substack{k,k' \\ m,m'}} \mathcal{J}_{k,k'} G^{m,m'}_{M,M'} c^\dagger_{k,m} c_{k',m'} |J, M; 2\rangle\langle J, M'; 2| \ , \tag{3.5}$$

sendo

$$\mathcal{J}_{k,k'} = \frac{V_k V^*_{k'}}{2} \left[\frac{1}{\epsilon_f + \mathcal{U} - \epsilon_k} + \frac{1}{\epsilon_f + \mathcal{U} - \epsilon_{k'}} \right] \tag{3.6}$$

e

$$G^{m,m'}_{M,M'} = \frac{\langle J', M' - m; I, m | J, M'\rangle \langle J', M - m'; I, m' | J, M\rangle}{(\langle J', J'; I, J - J' | J, J\rangle)^2} \ , \tag{3.7}$$

onde consideramos as regras de não nulidade dos coeficientes de Clebsch-Gordon.[49] $G^{m,m'}_{M,M'}$ faz o papel dos coeficientes $A^{m,m'}_{M,M'}$ definidos em[12,17,37] no acoplamento j-j para os estados intermediários f^1.

Na equação (3.6), explicitamos a integral de troca para o caso de ocupação dupla do orbital f considerando apenas processos de ocupação única do estado intermediário. Tal variável será avaliada sempre nas proximidades da Energia de Fermi, $\epsilon_k \simeq \epsilon_F \equiv 0$, o que levará a ser considerada como uma simples constante no Modelo de Coqblin-Schrieffer e, nesse caso, pode ser escrita como

$$\mathcal{J}_{k,k'} \Longrightarrow \mathcal{J} \equiv \frac{|V_{k_F}|^2}{\epsilon_f + \mathcal{U}} \ .$$

Subtraindo o termo direto, aquele onde o estado localizado não troca sua componente z do momento angular total, e garantindo o traço nulo sobre o espaço dos estados da impureza, como feito na página 41 do Capítulo 2, encontramos

$$\mathcal{O}^{M,M'} = |J,M\rangle\langle J,M'| - \frac{\delta_{M,M'}}{2J+1}\sum_{N}|J,N\rangle\langle J,N| \quad , \tag{3.8}$$

como sendo o operador que troca de M' para M a componente z do momento angular do estado localizado. O fator numérico referente à ocupação do estado localizado foi omitido, uma vez que subentende-se a dupla ocupação. Assim, podemos escrever de forma compacta o Hamiltoniano (3.5), como

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 - \mathcal{J}\sum_{M,M'}\sum_{\substack{k,k'\\ m,m'}} G^{m,m'}_{M,M'} c^{\dagger}_{k,m} c_{k',m'} \mathcal{O}^{M,M'} \quad . \tag{3.9}$$

$\mathcal{H}$ é o Hamiltoniano de Troca aqui generalizado para a dupla ocupação do estado localizado f. Este pode ser facilmente reduzido àquele que obtivemos no capítulo anterior para descrição de compostos de cério; neste caso, o momento angular total dos orbitais f nos estados inicial e final é $J = 5/2$, já que a ocupação é única do estado localizado. Enquanto, o momento angular total para o estado intermediário vazio é $J' = 0$. Portanto, nesse caso particular,

$$G^{m,m'}_{M,M'} = \frac{\langle 0, M'-m; 5/2, m|5/2, M'\rangle\langle 0, M-m'; 5/2, m'|5/2, M\rangle}{(\langle 0,0;5/2,5/2|5/2,5/2\rangle)^2} = \delta_{m,M'}\delta_{m',M} \quad , \tag{3.10}$$

o que reduz (3.9) a (2.19),

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 - \mathcal{J}\sum_{\substack{k,k'\\ m,m'}} c^{\dagger}_{k,m} c_{k',m'} \mathcal{O}^{m',m} \quad .$$

O Hamiltoniano em (3.9) descreve a interação entre um estado localizado e uma banda de condução circundante no limite de forte correlação eletrônica. Contudo, este está escrito considerando os estados de condução na base das ondas parciais. O estudo da Interação RKKY é melhor feito utilizando os estados de condução escritos na base das ondas planas, uma vez que evidenciam a anisotropia da interação.[29,60] Desta forma, é conveniente mudarmos a base dos estados de condução, da base das ondas parciais para a base das ondas planas. Assim, usamos[49]:

$$c_{k,m} = \sum_{\vec{k},\sigma}\langle k,m|\vec{k},\sigma\rangle c_{\vec{k},\sigma} \quad ,$$
$$c^{\dagger}_{k,m} = \sum_{\vec{k},\sigma}\langle \vec{k},\sigma|k,m\rangle c^{\dagger}_{\vec{k},\sigma} \quad ,$$

onde $c_{\vec{k},\sigma}$ ($c^{\dagger}_{\vec{k},\sigma}$) é o operador de aniquilação (criação), o qual retira da (coloca na) banda de condução um elétron com vetor de onda $\vec{k}$ e spin σ. Seguindo os mesmos passos do

Capítulo 2, entre as equações (2.25) e (2.29), o Hamiltoniano de Interação entre um estado localizado duplamente ocupado na origem e os elétrons de condução pode ser escrito como

$$\mathcal{H}_{CS} = \mathcal{H}_0 - \sum_{\substack{M,M' \\ m,m'}} G^{m,m'}_{M,M'} \sum_{\vec{k},\vec{k}'} \mathcal{J}^{m',m}_{\vec{k}'\vec{k}\sigma'\sigma} c^{\dagger}_{\vec{k},\sigma} c_{\vec{k}',\sigma'} \mathcal{O}^{M,M'} \quad , \tag{3.11}$$

o qual damos o nome de Hamiltoniano de Troca de Coqblin-Schrieffer estendido e sumariza o Modelo de Coqblin-Schrieffer para o orbital f^2. $\mathcal{J}^{m',m}_{\vec{k}'\vec{k}\sigma'\sigma}$ é o mesmo coeficiente obtido anteriormente para os orbitais f^1 e mostrado em (2.29). Além disso, esse Hamiltoniano pode ser reduzido à (2.31), para isso, basta utilizar as devidas considerações, $J = 5/2$, $I = 5/2$ e $J' = 0$, mostradas em (3.10).

Busquemos agora a Interação Efetiva entre dois estados localizados interagentes via uma banda de condução utilizando o Hamiltoniano de Troca de Coqblin-Schrieffer estendido em (3.11).

3.3 Procedimento de Coqblin-Schrieffer estendido

Até agora tratamos o caso onde um íon na origem interage com os elétrons de condução circundantes. A Física desta interação é resumida no Hamiltoniano em (3.11). Nele vemos que um elétron de condução interage com o estado localizado mudando seu momento e seu spin. Quanto ao estado localizado, este sofre, como consequência do espalhamento do elétron de condução, a mudança de sua componente z do momento angular total. Contudo, para entendermos as origens dos comportamentos curiosos encontrados em alguns lantanídeos e actinídeos, precisamos entender como esta interação entre os elétrons de condução e o estado localizado leva à uma interação efetiva indireta entre dois estados localizados vizinhos mediada por elétrons itinerantes.

O primeiro passo para modelar um sistema com muitos íons interagentes é entender como dois separadamente interagem entre si. Para isso consideremos um íon localizado em $\vec{R}_1$ e um segundo íon localizado em $\vec{R}_2$. Por simplicidade, tomaremos o eixo de quantização do momento angular na direção do vetor separação que liga o centro de ambos os estados localizados, $\vec{R} \equiv \vec{R}_2 - \vec{R}_1$. Na Figura 9, mostramos um esquema de nosso sistema de dois íons.

Para adicionarmos o segundo estado localizado na descrição do Hamiltoniano em (3.11), basta substituirmos os operadores que agem sobre os estados de condução por $c_{\vec{k}\sigma} \to e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_\mu} c_{\vec{k}\sigma}$, fazendo assim $c_{\vec{k}\sigma}$ destruir um elétron na posição do μ-ésimo íon, $\vec{R}_\mu$. Quanto ao operador de spin generalizado, $\mathcal{O}^{M,M'}$, este passa a ser escrito como

$$\mathcal{O}^{M,M'}_{\mu} = |J,M;\mu\rangle\langle J,M';\mu| - \frac{\delta_{M,M'}}{2J+1} \sum_{N} |J,N;\mu\rangle\langle J,N;\mu| \quad , \tag{3.12}$$

uma vez que agora atua no μ-ésimo íon. Assim, para o caso de dois íons, o Hamiltoniano em (3.11) se torna

$$\mathcal{H}_{CS} = \mathcal{H}_0 - \sum_{\substack{M,M' \\ m,m'}} G^{m,m'}_{M,M'} \sum_{\vec{k},\vec{k}'} \sum_{\mu=1}^{2} \mathcal{J}^{m',m}_{\vec{k}'\vec{k}\sigma'\sigma} e^{i(\vec{k}'-\vec{k})\cdot\vec{R}_\mu} c^\dagger_{\vec{k},\sigma} c_{\vec{k}',\sigma'} \mathcal{O}^{M,M'}_\mu \equiv \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_{int} \quad . \tag{3.13}$$

Já que buscamos uma interação do tipo $f^2 - f^2$, entre orbitais localizados, é conveniente eliminarmos os graus de liberdade dos elétrons de condução. Para isso, utilizamos o Hamiltoniano efetivo (2.35),

$$\mathcal{H}_{12} = \sum_{\vec{k}\vec{q},\sigma\sigma'} \frac{\langle \vec{k}\sigma|\mathcal{H}_{int}|\vec{q}\sigma'\rangle\langle\vec{q}\sigma'|\mathcal{H}_{int}|\vec{k}\sigma\rangle}{\epsilon_{\vec{k}} - \epsilon_{\vec{q}}} g_{\vec{k}}(1-g_{\vec{q}}) \quad ,$$

o qual foi deduzido na página 45. Calculando os elementos de matriz de $\mathcal{H}_{int}$, encontramos o seguinte Hamiltoniano para a interação de dois íons:

$$\mathcal{H}_{12} = \sum_{\substack{\vec{k},\vec{q} \\ \sigma,\sigma'}} \sum_{\substack{M,M' \\ m,m'}} \sum_{\substack{N,N' \\ n,n'}} \frac{g_{\vec{k}}(1-g_{\vec{q}})}{\epsilon_{\vec{k}} - \epsilon_{\vec{q}}} G^{m',m}_{M',M} G^{n',n}_{N',N} \mathcal{J}^{m',m}_{\vec{k}\vec{q}\sigma\sigma'} \mathcal{J}^{n',n}_{\vec{q}\vec{k}\sigma'\sigma} \Big(\mathcal{O}^{N,N'}_1 \mathcal{O}^{M,M'}_1 + \mathcal{O}^{N,N'}_2 \mathcal{O}^{M,M'}_2 + e^{i(\vec{k}-\vec{q})\cdot\vec{R}} \mathcal{O}^{M,M'}_1 \mathcal{O}^{N,N'}_2 + e^{-i(\vec{k}-\vec{q})\cdot\vec{R}} \mathcal{O}^{N,N'}_1 \mathcal{O}^{M,M'}_2 \Big) \quad . \tag{3.14}$$

O Hamiltoniano acima possui quatro termos: dois deles descrevendo a autointeração dos estados localizados, o quais serão desconsiderados por não levarem a uma interação efetiva entre os íons; e dois, cujos estados localizados vizinhos trocam suas componentes z do momento angular total.

Com o objetivo de simplificarmos nossa análise, consideremos a banda dos elétrons de condução isotrópica, ou seja, $\epsilon(\vec{k}) = \epsilon(k)$. Assim, $\mathcal{H}_{12}$ se reduz a

$$\mathcal{H}_{12} = \sum_{\substack{\vec{k},\vec{q} \\ \sigma,\sigma'}} \sum_{\substack{M,M' \\ m,m'}} \sum_{\substack{N,N' \\ n,n'}} \frac{g_k(1-g_q)}{\epsilon_k - \epsilon_q} G^{m',m}_{M',M} G^{n',n}_{N',N} \mathcal{J}^{m',m}_{\vec{k}\vec{q}\sigma\sigma'} \mathcal{J}^{n',n}_{\vec{q}\vec{k}\sigma'\sigma} \Big(e^{i(\vec{k}-\vec{q})\cdot\vec{R}} \mathcal{O}^{M,M'}_1 \mathcal{O}^{N,N'}_2 + e^{-i(\vec{k}-\vec{q})\cdot\vec{R}} \mathcal{O}^{N,N'}_1 \mathcal{O}^{M,M'}_2 \Big) \quad . \tag{3.15}$$

Como mostramos na Seção 2.3 do capítulo anterior, pelo fato da banda de condução ser isotrópica, a única escolha possível das variáveis m, m', n e n' é

$$\begin{aligned} m &= n' \\ m' &= n \quad . \end{aligned}$$

Portanto, podemos escrever

$$\mathcal{H}_{12} = \sum_{\substack{\vec{k},\vec{q} \\ \sigma,\sigma'}} \sum_{\substack{M,M' \\ m,m'}} \sum_{N,N'} \frac{g_k(1-g_q)}{\epsilon_k - \epsilon_q} \Big[G^{m',m}_{M',M} G^{m,m'}_{N',N} \left|\mathcal{J}^{m',m}_{\vec{k}\vec{q}\sigma\sigma'}\right|^2 e^{i(\vec{q}-\vec{k})\cdot\vec{R}} \mathcal{O}^{M,M'}_1 \mathcal{O}^{N,N'}_2 + G^{m',m}_{M',M} G^{m,m'}_{N',N} \left|\mathcal{J}^{m',m}_{\vec{k}\vec{q}\sigma\sigma'}\right|^2 e^{-i(\vec{q}-\vec{k})\cdot\vec{R}} \mathcal{O}^{N,N'}_1 \mathcal{O}^{M,M'}_2 \Big] \quad , \tag{3.16}$$

onde usamos a relação (2.30),

$$\left(\mathcal{J}^{m,m'}_{\vec{k}\vec{q},\sigma\sigma'}\right)^* = \mathcal{J}^{m',m}_{\vec{q}\vec{k},\sigma'\sigma} \quad . \tag{3.17}$$

Trocando $N \Leftrightarrow M$ e $N' \Leftrightarrow M'$ no último termo, como também $m \Leftrightarrow m'$, encontramos a seguinte forma para o Hamiltoniano de Interação:

$$\mathcal{H}_{12} = \sum_{\substack{M,M' \\ N,N'}} \mathcal{A}^{M,M'}_{N,N'}(R)\, \mathcal{O}_1^{M,M'} \mathcal{O}_2^{N,N'} \quad , \tag{3.18}$$

onde

$$\mathcal{A}^{M,M'}_{N,N'}(R) = \sum_{m,m'} G^{m',m}_{M',M} G^{m,m'}_{N',N} \sum_{\substack{\vec{k},\vec{q} \\ \sigma,\sigma'}} \frac{g_k}{\epsilon_k - \epsilon_q} \left[\left|\mathcal{J}^{m',m}_{\vec{k}\vec{q}\sigma\sigma'}\right|^2 e^{i(\vec{q}-\vec{k})\cdot\vec{R}} + \left|\mathcal{J}^{m,m'}_{\vec{k}\vec{q}\sigma\sigma'}\right|^2 e^{-i(\vec{q}-\vec{k})\cdot\vec{R}} \right] \quad , \tag{3.19}$$

a qual é chamada de Amplitude de Espalhamento ou Energia de Interação e quantifica a energia necessária para uma troca de M' para M no íon (1) e de N' para N no íon (2), processo esquematizado na Figura 21. Esta mesma Amplitude de Espalhamento pode ser reduzida à amplitude encontrada para a interação entre os estados localizados f^1 expressa em (2.44), a qual é descrita no Capítulo 2. Além disso, a Figura 21 se reduz à Figura 10, para o caso de única ocupação dos orbitais f. Lembramos que em (3.19) foi retirado o termo proporcional a $g_k g_q/(\epsilon_k - \epsilon_q)$, o qual tem contribuição nula por ser ímpar pela troca de k por q.

3.4 Amplitude de Espalhamento para uma banda de condução de elétrons livres

A Amplitude de Espalhamento em (3.19) é geral, válida para a descrição de quaisquer dois estados localizados duplamente ocupados mergulhados em uma banda de condução isotrópica. Contudo, para termos melhor compreensão de suas propriedades, tomemos os elétrons de condução como sendo livres, $\epsilon_k = \hbar^2 k^2/2m^*$, onde m^* é a massa efetiva dos elétrons. Além disso, explorando essa isotropia da banda de condução, é conveniente tomar

$$\sum_{\vec{k}} \longrightarrow \frac{\mathcal{V}}{(2\pi)^3} \int d^3\vec{k} = \frac{\mathcal{V}}{(2\pi)^3} \int k^2 dk d\Omega_k \quad ,$$

onde $\mathcal{V}$ é o volume do sistema. Nesta mesma linha, substituindo (2.39), (3.19) pode ser escrita como

$$\mathcal{A}^{M,M'}_{N,N'}(R) = \frac{m^* \mathcal{V}^2 \mathcal{J}^2}{2\pi^4 \hbar^2 R^4} \sum_{m,m'} G^{m',m}_{M',M} G^{m,m'}_{N',N} \sum_{l,l'} (-1)^{(l+l')/2} (2l+1)(2l'+1) B_{l,m} B_{l',m'} \times$$
$$\times \left[I_{l,l'}(R) + I_{l',l}(R) \right] , \tag{3.20}$$

onde seguimos os mesmos passos descritos na seção 2.4. Os coeficientes $B_{l,m}$ e as integrais $I_{l,l'}(R)$ são os mesmos definidos lá. Além disso, $|M|, |M'|, |N|, |N'| \leq 4$, $|m|, |m'| \leq 5/2$ e

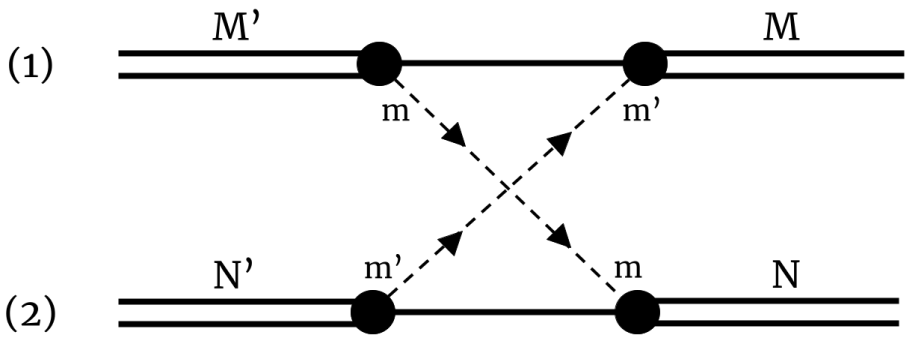


Figura 21 – *Processo de interação entre estados localizados vizinhos mediado pela hibridização com elétrons de condução de uma banda isotrópica, o qual é descrito pelo Hamiltoniano (3.18). A Amplitude de Espalhamento (3.19) quantifica a energia necessária para uma troca de M' para M no íon (1) e de N' para N no íon (2). Essa troca é mediada pelos elétrons de condução: um dos elétrons localizados nos íons se hibridiza com a banda de condução, se hibridizando novamente com um dos estados localizados. Esse processo gera uma troca de m para m' na componente z de um dos elétrons localizados, o que leva à mudança da componente z do momento angular total de cada uma das impurezas. Este diagrama se reduz àquele mostrado na Figura 10 para o caso de única ocupação do orbital f.*
Fonte: Elaborada pelo autor.

$l, l' = 0, 2$ ou 4. Os valores de $B_{l,m}$ como também as integrais $I_{l,l'}(R)$ são mostrados nos Apêndices A e B, respectivamente.

A Amplitude de espalhamento (3.20) descreve a interação entre dois orbitais f^2 em função da separação entre eles, sendo análoga à amplitude obtida no Capítulo 2 para a interação entre orbitais f^1 e mostrada em (2.46). Além disso, utilizando a equação (3.10), é possível mostrar que (3.20) se reduz à (2.46).

A Amplitude de Espalhamento em (3.20) possui ainda propriedades importantes:

$$\begin{aligned} \mathcal{A}^{M,M'}_{N,N'} &= \mathcal{A}^{M',M}_{N',N} \ , \\ \mathcal{A}^{M,M'}_{N,N'} &= \mathcal{A}^{N,N'}_{M,M'} \ \text{ e} \\ \mathcal{A}^{M,M'}_{N,N'} &= \mathcal{A}^{-M,-M'}_{-N,-N'} \ , \end{aligned} \tag{3.21}$$

as quais emergem das simetrias de troca iônica (as duas primeiras) e de inversão do eixo de quantização (a última).

3.4.1 Amplitudes de Espalhamento para qualquer separação iônica

Para melhor analisarmos as Amplitudes de Espalhamento para os orbitais f^2, é conveniente reescrevermos (3.20) na forma

$$\mathcal{A}^{M,M'}_{N,N'}(R) = \sum_{m,m'} G^{m',m}_{M',M} G^{m,m'}_{N',N} \, \mathcal{A}^{m,m'}_{Ce}(R) \ , \tag{3.22}$$

onde podemos observar que as Amplitudes de Espalhamento para a interação entre orbitais do tipo f^2 pode ser escrita em termos de $\mathcal{A}_{Ce}^{m,m'}$, a Amplitude de Espalhamento para a interação entre orbitais do tipo f^1 mostrada no Capítulo 2, (2.46). Vale lembrar aqui, que, para a Amplitude de Espalhamento para orbitais f^1, as componentes 5/2 possuem as maiores amplitudes em curtas separações iônicas, enquanto que para médias e grandes separações, as componentes 3/2 e 1/2 são as dominantes, respectivamente (ver Figura 11). As contribuições das diferentes componentes $\mathcal{A}_{Ce}^{m,m'}$ para $\mathcal{A}_{N,N'}^{M,M'}$ são ponderadas pelos fatores $G_{M,M'}^{m,m'}$, os quais quantificam a contribuição das mesmas sobre os estados M e M'. Então, olhemos para os autoestados de momento angular total, $|J, M\rangle$ escritos em termos dos momentos angulares de cada um dos elétrons localizados ($j = 5/2$), ou seja,

$$\begin{aligned}
|4,4\rangle &= \left(\frac{5}{2};\frac{3}{2}\right) \\
|4,3\rangle &= \left(\frac{5}{2};\frac{1}{2}\right) \\
|4,2\rangle &= \sqrt{\frac{5}{14}}\left(\frac{3}{2};\frac{1}{2}\right) + \sqrt{\frac{9}{14}}\left(\frac{5}{2};-\frac{1}{2}\right) \\
|4,1\rangle &= \sqrt{\frac{10}{14}}\left(\frac{3}{2};-\frac{1}{2}\right) + \sqrt{\frac{4}{14}}\left(\frac{5}{2};-\frac{3}{2}\right) \\
|4,0\rangle &= \sqrt{\frac{1}{14}}\left(\frac{5}{2};-\frac{5}{2}\right) + \sqrt{\frac{9}{14}}\left(\frac{3}{2};-\frac{3}{2}\right) + \sqrt{\frac{4}{14}}\left(\frac{1}{2};-\frac{1}{2}\right) \quad ,
\end{aligned} \tag{3.23}$$

onde $(m, m') \equiv 1/\sqrt{2}(|m; m'\rangle - |m'; m\rangle)$. Pela forma de $G_{M,M'}^{m,m'}$ na Eq.(3.7), é possível prever o comportamento das Amplitudes de Espalhamento $\mathcal{A}_{N,N'}^{M,M'}$ em termos das amplitudes $\mathcal{A}_{Ce}^{m,m'}$ estudadas no Capítulo 2. Por exemplo, a componente $\mathcal{A}_{0,0}^{3,3}$ (ver Figura 22 (à esquerda)) possui uma baixa magnitude em pequenos valores de $k_F R$, devido à baixa contribuição de $|m| = |m'| = 5/2$ no estado $|4, 0\rangle$, e ganha magnitude em $k_F R$ intermediários e grandes, pela importante contribuição das componentes $(5/2; 1/2)$ e $(1/2; 1/2)$ aos estados $|4, 0\rangle$ e $|4, 3\rangle$. A componente $(3/2; -3/2)$ não contribui nesse caso, pois $|m| = 3/2$ não está presente em $|4, 3\rangle$. Outro exemplo é a componente $\mathcal{A}_{4,4}^{4,4}$ (ver Figura 22 (à direita)), a qual possui uma grande magnitude em pequenos e médios valores de $k_F R$. Isso pode ser explicado pela presença das componentes 5/2 (dominantes em curtas separações) e 3/2 (dominantes em médias separações) no estado $|4, 4\rangle$. A magnitude de $\mathcal{A}_{4,4}^{4,4}$ em valores grandes de $k_F R$ é muito pequena devido à ausência das contribuições das componentes 1/2, as quais não estão em $|4, 4\rangle$, levando ao seu anulamento completo no limite assintótico, como mostramos no Apêndice C. Esse mesmo raciocínio pode ser aplicado às demais componentes $\mathcal{A}_{N,N'}^{M,M'}$, sempre tendo em mente as contribuições das componentes m e m' estudadas no capítulo anterior para o caso do orbital f^1 e suas contribuições para os autoestados do momento angular total.

Com as integrais $I_{l,l'}(R)$ calculadas de forma exata e analítica no Apêndice B, podemos conhecer as Amplitudes de espalhamento $\mathcal{A}_{N,N'}^{M,M'}(R)$ para qualquer separação interiônica. Na Figura 23, mostramos algumas das componentes diagonais ($M = M' =$

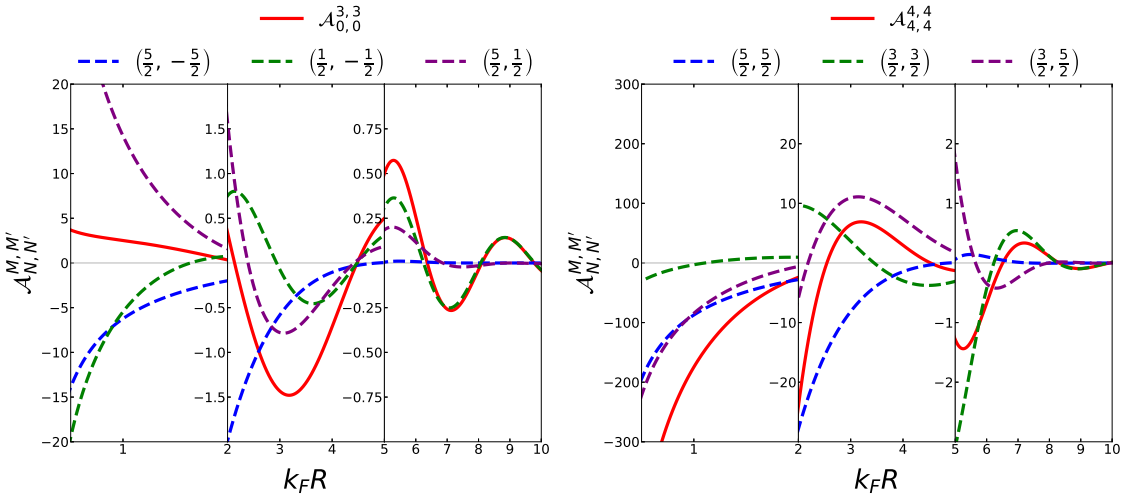


Figura 22 – *Alguns exemplos das contribuições das Amplitudes de Espalhamento $\mathcal{A}^{m,m'}_{Ce}$ para $\mathcal{A}^{M,M'}_{N,N'}$. Nas linhas tracejadas, mostramos cada uma das contribuições não nulas de m e m' para $\mathcal{A}^{M,M'}_{N,N'}$.* ***À esquerda:*** *Em vermelho, temos a Amplitude de Espalhamento total, $\mathcal{A}^{3,3}_{0,0}$. Podemos observar, que as contribuições não nulas são justamente aquelas que aparecem nos autoestados do momento angular total, $|4,0\rangle$ e $|4,3\rangle$, escritos na base dos autoestados do momento angular de cada um dos elétrons localizados. Observe ainda, que o comportamento em curtas distâncias é determinado pelas componentes $|m| = 5/2$, enquanto que em longas, é determinado pelas componentes $|m| = 1/2$. Como a componente $|m| = 3/2$ não aparece no estado $|4,3\rangle$, esta não contribui para a Amplitude de Espalhamento. A contribuição $m = 5/2$ e $m' = 1/2$ está duplicada, uma vez que contribui duas vezes pela troca de m por m'.* ***À direita:*** *Em vermelho, temos a Amplitude de Espalhamento total, $\mathcal{A}^{4,4}_{4,4}$. Podemos notar que em curtas separações as componentes com $m = 5/2$, $(5/2; 3/2)$ e $(3/2; 5/2)$, são as de maior contribuição. Para médias as componentes $(3/2; 3/2)$ e $(3/2; 5/2)$ contribuem mais, enquanto em grandes separações a componente $(3/2; 3/2)$ é a única contribuinte, pela ausência das componentes $|m| = 1/2$ no estado $|4,4\rangle$.*
Fonte: Elaborada pelo autor.

$N = N'$) da Amplitude de Espalhamento, a fim exemplificar seus comportamentos típicos, com k_F sendo o vetor de onda de Fermi.

Para os valores de $k_F R < 2$, as componentes com $|M|, |M'| = 2, 3$ e 4 são as de maior amplitude, possuindo um forte ordenamento ferromagnético. Contudo, ao contrário do observado no caso do cério, aqui pode haver o favorecimento de ordenamentos antiferromagnéticos, mesmo que fracos. Por exemplo, a componente $\mathcal{A}^{3,3}_{0,0}$, mostrada na Figura 22, favorece um ordenamento antiferromagnético nessa região, mesmo que de amplitude muito baixa, decorrente da contribuição $(5/2; 1/2)$.

Para $2 < k_F R < 7$, as oscilações de Friedel ganham força, como também as componentes com $|M|, M'| = 0$ ou 1. Nesta região, pelas oscilações, o ordenamento magnético passa a depender fortemente dos valores de $k_F R$.

Para $k_F R > 7$, as componentes com $|M| = 4$ perdem força, sobrevivendo com

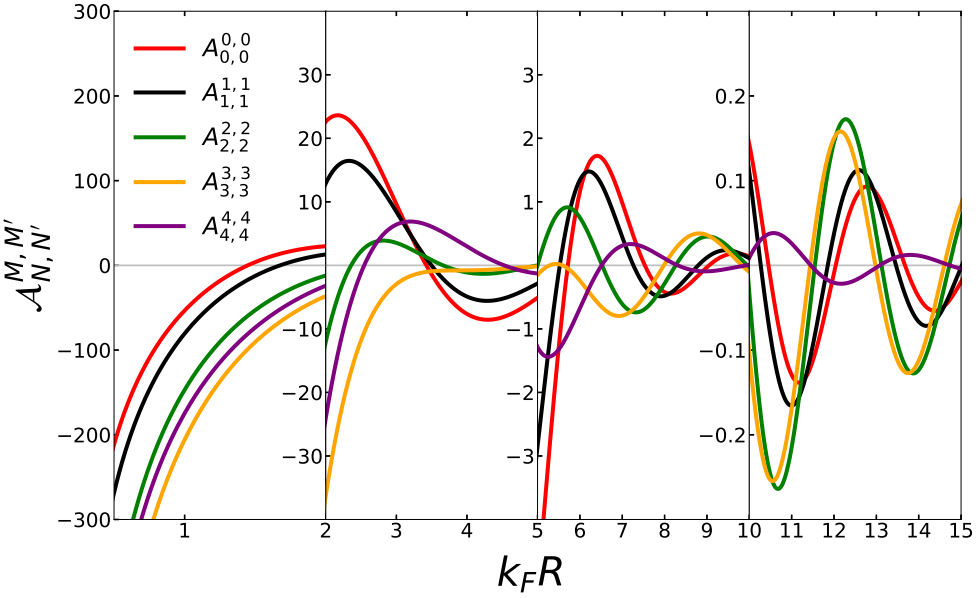


Figura 23 – *Amplitudes de Espalhamento diagonais para a interação entre dois orbitais do tipo f^2 em função de $k_F R$.*
Fonte: Elaborada pelo autor.

baixas magnitudes até desaparecerem por completo em grandes valores de $k_F R$, ou seja, não possuem a contribuição da componente $|m| = 1/2$, como explicamos anteriormente. Além disso, as componentes com $|M| = 2$ e/ou 3 possuem grandes magnitudes nessa região sendo as dominantes em todo o intervalo seguida por aquelas com $|M| = 0$ ou 1. Na Figura 23, podemos notar que as componentes diagonais com $|M| = 2$ e/ou 3 se aproximam tanto em fase quanto em magnitude com o crescimento de $k_F R$; isso leva à completa degenerescência dessas amplitudes para valores de $k_F R$ grandes.

Na literatura, as integrais em $I_{l,l'}(R)$ são calculadas apenas no limite assintótico de $k_F R \to \infty$. No Apêndice C, desenvolvemos tal limite, baseado em nossas soluções exatas, e chegamos à seguinte Amplitude de Espalhamento:

$$\mathcal{A}^{M,M'}_{N,N'}(R \to \infty) = \frac{9\mathcal{V}^2 \mathcal{J}^2 m^* k_F^4}{\pi^3 \hbar^2} \, \Omega^{M,M'}_{N,N'} \frac{\cos(2k_F R)}{(2k_F R)^3} \quad ,$$

com

$$\Omega^{M,M'}_{N,N'} \equiv \sum_{m,m'=1/2}^{1/2} G^{m',m}_{M',M} G^{m,m'}_{N',N} \quad .$$

Neste limite, apenas as componentes com contribuição de $|m| = 1/2$ serão não nulas, pela forma de $\Omega^{M,M'}_{N,N'}$. Isso pois, estas favorecem o empilhamento de cargas sobre o eixo de ligação, o que intensifica a interação entre os íons mesmo quando estes estão distantes. Assim, como podemos ver em (3.23), reafirmamos que as componentes com $|M| = 4$ serão nulas nesta região, já que não possuem contribuição de $|m| = 1/2$.

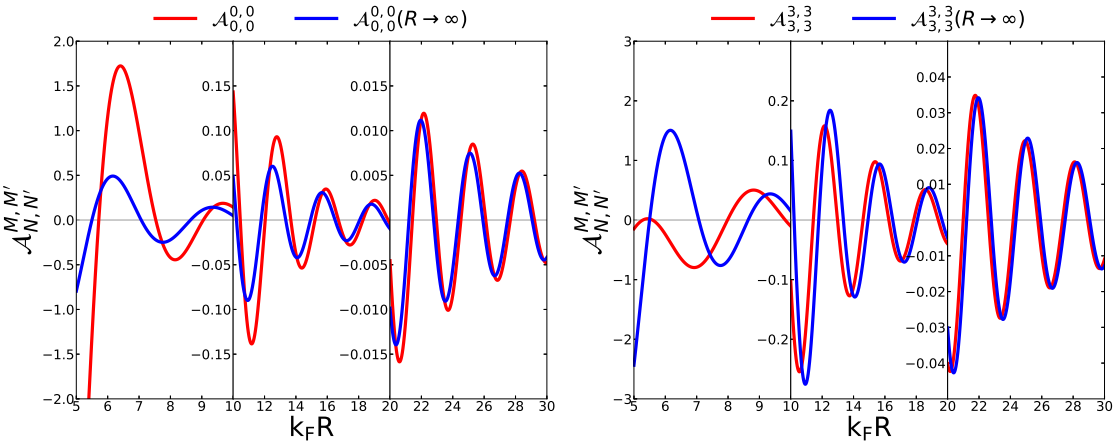


Figura 24 – *Comparação entre as Amplitudes de Espalhamento exatas* $\mathcal{A}^{M,M'}_{N,N'}$ *e assintóticas* $\mathcal{A}^{M,M'}_{N,N'}(R\to\infty)$. *Exemplificamos aqui, utilizando as Amplitudes de Espalhamento* $\mathcal{A}^{0,0}_{0,0}$ *à direita e* $\mathcal{A}^{3,3}_{3,3}$ *à esquerda. Podemos observar que em pequenos valores de* $k_F R$ *ambas as Amplitudes de Espalhamento discordam tanto em fase quanto em amplitude. No entanto, ambas se aproximam com o crescimento de* $k_F R$*, se tornando próximas tão mais cedo quando maior for a contribuição da componente* $|m| = 1/2$ *para os estados* $|j, M(N)\rangle$ *e* $|j, M'(N')\rangle$.
Fonte: Elaborada pelo autor.

Na Figura 24, comparamos as amplitudes para qualquer separação iônica, $\mathcal{A}^{M,M'}_{N,N'}$, e a válida para o limite assintótico $\mathcal{A}^{M,M'}_{N,N'}(R\to\infty)$. Dessas e de outras componentes, podemos observar que a concordância de ambas as amplitudes são baixas em curtas separações, diferenciando-se tanto em fase quanto em amplitude. O que pode levar até mesmo à previsão de ordenamentos magnéticos diferentes. Contudo, conforme os valores de $k_F R$ aumentam, a concordância melhora. Sendo que o limite assintótico é alcançado tão mais cedo em valores de $k_F R$ quanto maior é a contribuição da componente $|m| = 1/2$ para a Amplitude de Espalhamento. Por exemplo, para a componente $\mathcal{A}^{3,3}_{3,3}$ (grande contribuição de $|m| = 1/2$), podemos adotar que o limite assintótico é válido somente para valores de $k_F R > 14$. Contudo, para a amplitude $\mathcal{A}^{0,0}_{0,0}$ (pequena contribuição de $|m| = 1/2$), somente se torna apreciável a concordância para $k_F R > 18$.

Na próxima seção, mostraremos as discrepâncias provocadas pelo limite assintótico no cálculo de propriedades termodinâmicas em um sistema simples de dímeros não interagentes.

3.5 Modelo de Dímeros

A forma mais simples de estudar as consequências da interação entre dois estados localizados interagindo por meio da Interação de Coqblin-Schrieffer é ver a contribuição de tal interação sobre as propriedades térmicas de compostos de urânio. Por simplicidade, tomaremos um Modelo de Dímeros não interagentes, ou seja, um modelo no qual os íons de um dado material interajam entre si, par a par, por meio do Hamiltoniano (3.18), mas de

tal forma que não exista interação entre os pares ou, de forma mais geral, que a interação entre os pares seja muito menor que a interação intra-par. Nesta seção, estudaremos como um sistema de dímeros sujeitos à Interação de Coqblin-Schrieffer se comporta, para isso, analisaremos algumas propriedades termodinâmicas como a susceptibilidade magnética, o calor específico e a exponencial da entropia [b], a qual nos mostra o número de microestados, Ω, de nosso sistema em função da temperatura. Comparamos, nessa seção, os resultados obtidos considerando as Amplitudes de Espalhamento para qualquer valor de $k_F R$ e aqueles válidos no limite assintótico.

Ao contrário do que mostramos no capítulo anterior, aqui não podemos diagonalizar de forma simples o Hamiltoniano de Interação em (3.18), devido ao produto complicado dos operadores de spin generalizados. Então, precisamos partir para um outro caminho. Diagonalizamos numericamente o Hamiltoniano utilizando o *Scipy* e o *Numpy*, ambos bibliotecas da linguagem *Python* de programação. Os elementos de matriz de $\mathcal{H}_{12}$ na base dos autoestados do momento angular são

$$\begin{aligned}\langle M_1; N_1|\mathcal{H}_{12}|M_2; N_2\rangle = \mathcal{A}^{M_1,M_2}_{N_1,N_2} \quad &- \quad \frac{1}{9}\left(\delta_{N_1,N_2}\sum_N \mathcal{A}^{M_1,M_2}_{N,N} + \delta_{M_1,M_2}\sum_M \mathcal{A}^{M,M}_{N_1,N_2}\right) + \\ &+ \quad \frac{\delta_{M_1,M_2}\delta_{N_1,N_2}}{81}\sum_{M,N}\mathcal{A}^{M,M}_{N,N} \quad ,\end{aligned}$$

onde a primeira posição representa a componente z do momento angular do íon (1) do dímero e a segunda do íon (2). Logo, explorando o fato de $\mathcal{H}_{12}$ formar uma matriz real e simétrica, além de considerar as propriedades em (3.21), podemos utilizar a função *scipy.linalg.eigh* a fim de encontrar os autovalores e autovetores do Hamiltoniano. Com as autoenergias e autoestados de $\mathcal{H}_{12}$, conseguimos calcular médias térmicas e, portanto, encontrar as grandezas termodinâmicas de interesse para diferentes valores de $k_F R$ e temperaturas.

Na Figura 25, comparamos as suscetibilidades magnéticas multiplicadas pela temperatura, $T\chi$, calculadas utilizando as Amplitudes de Espalhamento tanto no limite assintótico (em azul) quanto para qualquer separação iônica (em vermelho) para o valor de $k_F R = 7.5$. Como esperado, o valor de $T\chi$ para altas temperaturas é constante, uma vez que nesse limite as excitações térmicas são muito maiores que as escalas de energia dos dímeros, o que indica a pouca influência das interações de dois íons sobre as propriedades do material. Como consequência disso, todas as componentes do momento angular podem ser acessadas e contribuem igualmente, levando ao limite de $T\chi \sim 40/3$ para ambas as formas das Amplitudes de Espalhamento. Enquanto em altas temperaturas o comportamento de ambas as suscetibilidades é compatível, em baixas e médias, esta compatibilidade não é observada. Isso pois, ambas preveem estados fundamentais distintos para o sistema de

[b] Tipicamente $|\mathcal{A}^{m,m'}|/k_B \sim 10K$, logo, a fim de facilitarmos nossas análises, todos os valores de temperatura mostrados nessa seção estarão sempre reescalados por esse fator, $T/10K \to T$.

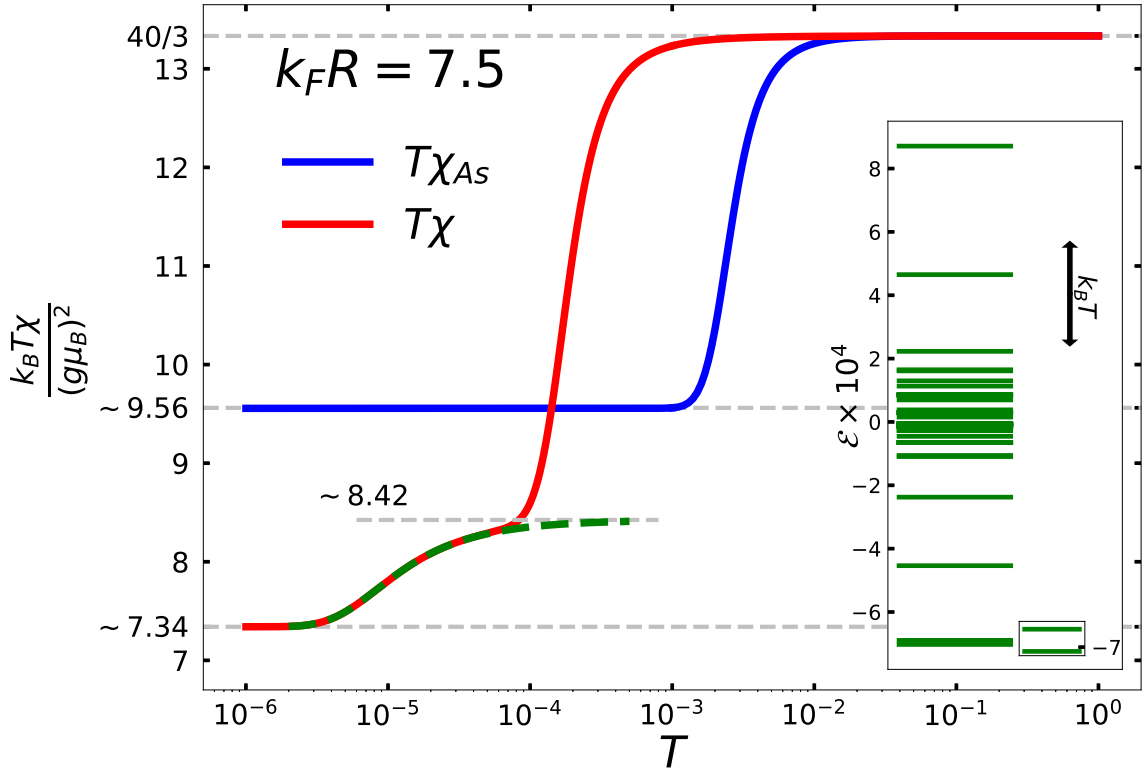


Figura 25 – *Suscetibilidade magnética para um Modelo de Dímeros não Interagentes para o valor de $k_F R = 7.5$. Em vermelho, temos o resultado utilizando as Amplitudes de Espalhamento para quaisquer separações iônicas, enquanto em azul, temos o resultado obtido utilizando as Amplitudes de Espalhamento no limite assintótico. A discrepância entre os resultados é grande em temperaturas baixas e médias, consequência da previsão errônea do estado fundamental do sistema pelo limite assintótico. No gráfico Inset, apresentamos as autoenergias do Hamiltoniano de Interação. Com isso podemos explicar o platô observado na suscetibilidade magnética por volta de $T \sim 5 \times 10^{-4}$, o qual é o resultado da degenerescência virtual de autoenergias excitadas sobre o estado fundamental: pela grande proximidade entre o primeiro estado excitado e o fundamental, para certos valores de $k_B T$, o sistema não os distinguem, tomando-os como degenerados. Além disso, a grande distância entre os níveis de menor energia e o segundo estado excitados, é capaz e explicar o aparecimento do platô em $T\chi \sim 8.42$ para baixas temperaturas.*
Fonte: Elaborada pelo autor.

dímeros, levando, portanto, a contribuições diferentes dos diversos autoestados do momento angular total. Estas previsões discrepantes são evidenciadas quando olhamos para o limite de baixas temperaturas, uma vez que apenas o estado fundamental contribui no cálculo das médias térmicas. Neste caso, o limite de baixas temperaturas é $T\chi \sim 7.34$, para as amplitudes exatas, e $T\chi \sim 9.56$, para o limite assintótico. Ambos os valores indicam um ordenamento ferromagnético para o par de íons tanto no limite assintótico quanto para o resultado exato.

Ainda analisando a suscetibilidade magnética, vemos o aparecimento de platôs,

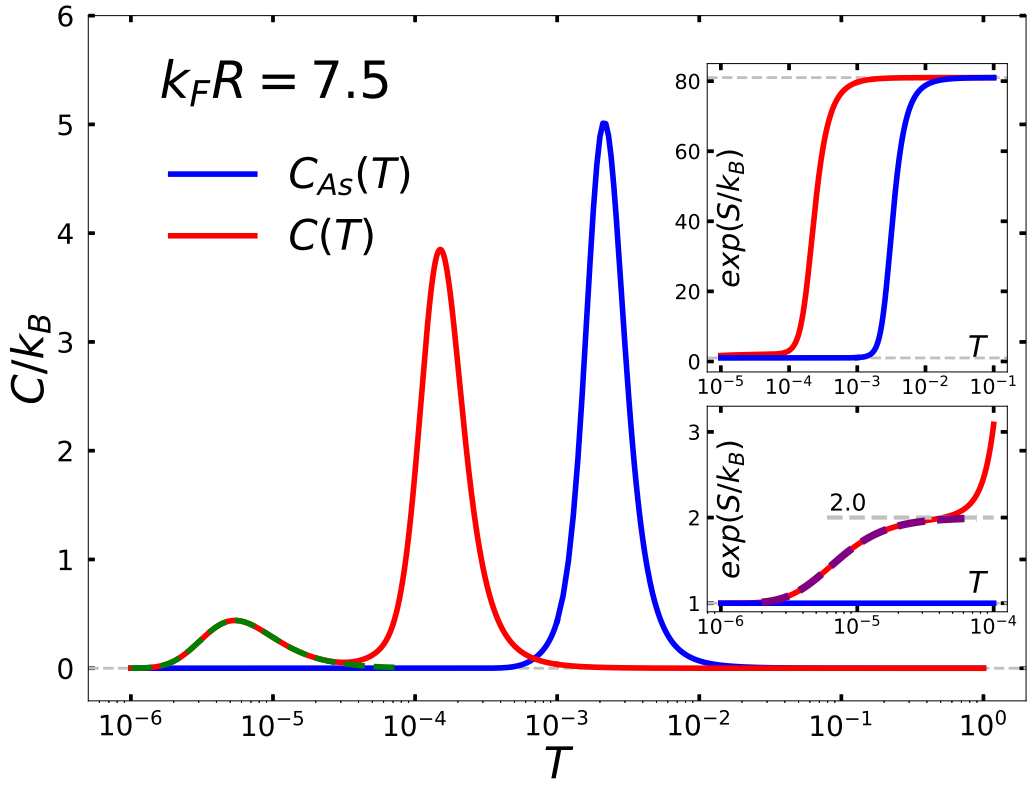


Figura 26 – *Calor específico e exponencial da entropia (inset) para um Modelo de Dímeros não Interagentes para o valor de $k_F R = 7.5$. Em vermelho, temos o resultado utilizando as Amplitudes de Espalhamento para quaisquer separações iônicas, enquanto em azul, temos o resultado obtido utilizando as Amplitudes de Espalhamento no limite assintótico de Coqblin-Schrieffer. A discrepância entre os resultados é grande em temperaturas médias, consequência das diferenças de amplitude para os diferentes casos. Podemos notar, no calor específico, um segundo pico de menor altura, o qual está associado à degenerescência virtual de estados excitados sobre o fundamental. Esta mesma degenerescência leva ao aparecimento de um platô na exponencial da entropia ao redor de $T \sim 10^{-5}$. A curva tracejada em verde é o calor específico calculado para um sistema de dois níveis. O segundo pico é consequência da pequena proximidade entre o estado fundamental e o primeiro excitado em relação aos demais níveis, formando, em baixas temperaturas, um sistema efetivo de dois níveis. A curva tracejada em roxo no gráfico Inset mostra o platô na exponencial da entropia, relacionado ao aparecimento do segundo pico no calor específico.*
Fonte: Elaborada pelo autor.

picos ou vales em médias temperaturas e para alguns valores de $k_F R$. Estes, como no caso do cério, estão associados à degenerescência virtual de alguma (as) autoenergia (as) do Hamiltoniano de Interação com o estado fundamental. No gráfico *Inset* à Figura 25, mostramos as autoenergias do Hamiltoniano de Interação. Conforme a escala $k_B T$ diminui, menos autoestados do sistema são detectados, fazendo com que apenas alguns contribuam em baixas temperaturas. Pela grande proximidade do primeiro estado excitado com o estado fundamental, e pela grande separação destes com o segundo estado excitado, ocorre a tendência de formação de um patamar ao redor de $T\chi \sim 8.42$, mostrado pela curva

verde tracejada na Figura 25. Isso pois, para valores de k_BT pequenos, o sistema é incapaz de acessar o segundo estado excitado, no entanto, para essa faixa de k_BT, o fundamental e o primeiro excitado são aproximadamente degenerados.

Na Figura 26, mostramos o calor específico e a exponencial da entropia calculados tanto para as amplitudes exatas (em vermelho) quanto para o limite assintótico (em azul) para $k_FR = 7.5$. Para o calor específico, observamos o aparecimento de um segundo pico, este de menor altura, tal qual no caso do cério discutido no Capítulo 2, o qual não está presente no cálculo utilizando as Amplitudes de Espalhamento no limite assintótico. Este segundo pico pode ser entendido em termos da proximidade energética entre o primeiro estado excitado e o estado fundamental. Essa grande proximidade somada com a considerável separação desses estados com os demais estados excitados, leva ao comportamento típico de um sistema efetivo de dois níveis nessa região de temperatura, resultando no segundo pico por volta de $T \sim 5 \times 10^{-6}$. A curva verde tracejada na Figura mostra o calor específico para um sistema de dois níveis considerando o estado fundamental e primeiro excitado como níveis de energia.

Quanto à exponencial da entropia, mostrada no gráfico *Inset* à Figura 26, observamos uma grande diferença entre a calculada considerando as Amplitudes de Espalhamento exatas e no limite assintótico. Contudo, ambas concordam bem em altas e baixas temperaturas, atingindo os limites de $e^{S/k_B} = 81$, para $T \to \infty$, e $e^{S/k_B} = 1$, para $T \to 0$, uma vez que o estado fundamental, em ambos os casos, é não degenerado. Além disso, para temperaturas ao redor de $T \sim 10^{-5}$ a exponencial da entropia ainda exibe um pequeno platô, o qual se relaciona ao aparecimento do segundo pico observado no calor específico e discutido no parágrafo anterior (note que $C_V \propto T\partial e^{S/k_B}/\partial T$). Este platô ocorre em $e^{S/k_B} = 2$, como mostrado no gráfico *Inset* à Figura 26 pela curva roxa tracejada.

3.6 Generalização do Formalismo de Coqblin-Schrieffer para orbitais f^n

Nesta dissertação tratamos apenas um pequeno conjunto dentre as possíveis valências dos orbitais f. Compostos contendo plutônio ($5f^5$, $J = 5/2$) e urânio 3+ ($5f^3$, $J = 9/2$) tem se mostrado lugares onde os efeitos de hibridização mediando uma interação efetiva entre vizinhos são cruciais.[12,17,37,38,56,61–64] Em compostos com esses elementos, também se observa ordenamentos e excitações magnéticas peculiares, além de efeitos anisotrópicos interessantes, os quais podem ser explicados pela Interação de Coqblin-Schrieffer. Assim, a extensão do formalismo de Coqblin-Schrieffer para dar conta dessas diferentes ocupações no acoplamento j-j segue o mesmo procedimento desenvolvido neste capítulo para a dupla ocupação dos orbitais f.

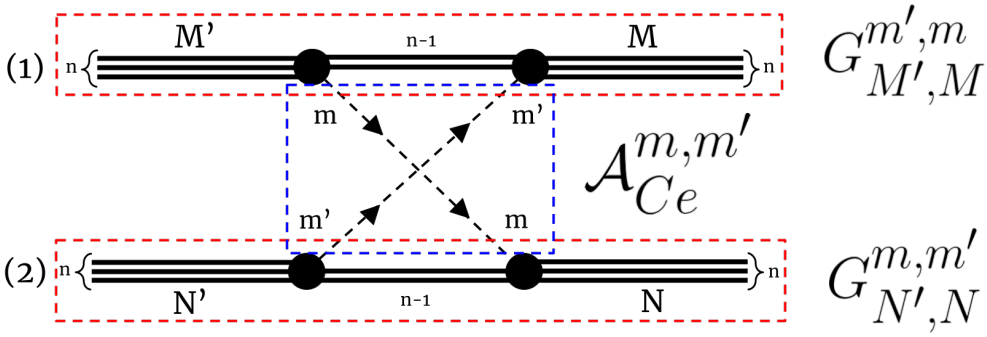
Como a parte radial da Amplitude de Espalhamento advém da adição do segundo íon e é consequência imediata da mudança de base em (2.23), esperamos que a Amplitude

de Espalhamento para um dado orbital f^n no acoplamento j-j seja da forma

$$\mathcal{A}^{M,M'}_{N,N'}(f^n;R) = \sum_{m,m'} G^{m',m}_{M',M}(f^n) G^{m,m'}_{N',N}(f^n)\ \mathcal{A}^{m,m'}_{Ce}(f^1;R) \ , \tag{3.24}$$

onde $\mathcal{A}^{m,m'}_{Ce}(f^1;R)$ é a Amplitude de Espalhamento para a única ocupação do orbital f. Aqui os valores de M, M', N e N' tem seus módulos restritos ao valor de J, o momento angular total de menor energia para a ocupação do orbital f com n elétrons.

Logo, pela forma de (3.24), é possível associarmos a essa amplitude uma representação diagramática na forma:



onde atribuímos às linhas horizontais, representando os elétrons localizados, os fatores $G^{m',m}_{M',M}$ e às linhas tracejadas, representando os elétrons hibridizados, $\mathcal{A}^{m,m'}_{Ce}(f^1;R)$. Para a obtenção de $\mathcal{A}^{M,M'}_{N,N'}(f^n;R)$ basta somarmos sobre todas as contribuições de $|m|, |m'| \leq 5/2$ permitidas. Além disso, no acoplamento j-j vale a seguinte relação entre os coeficientes $G^{m,m'}_{M,M'}$ para um orbital f^n e f^{6-n}, com estados intermediários $f^{n\pm1}$ e $f^{6-n\mp1}$:

$$G^{m,m'}_{M,M'}(f^n \rightleftharpoons f^{n\pm1}) \ = \ G^{m,m'}_{-M,-M'}(f^{6-n} \rightleftharpoons f^{6-n\mp1}) \ \text{ e} \tag{3.25}$$

$$G^{m,m'}_{M,M'}(f^n \rightleftharpoons f^{n\pm1}) \ = \ G^{-m,-m'}_{M,M'}(f^{6-n} \rightleftharpoons f^{6-n\mp1}) \ . \tag{3.26}$$

Portanto, é possível obter as Amplitudes de Espalhamentos para um dado f^{6-n} em termos das Amplitudes de Espalhamento para o caso f^n, tendo em vista (3.24). Essas relações juntas caracterizam um teorema, o qual é consequência da simetria partícula-buraco entre os autoestados de momento angular total para as configurações f^n e f^{6-n} no esquema de acoplamento j-j, com $j = 5/2$.[12]

No entanto, outras formas de se escrever o estado quântico relativo ao orbital f podem ser escolhidas, além do acoplamento j-j. Pode se ainda escolher o acoplamento L-S e o chamado acoplamento intermediário, sendo que, esse último, tem se mostrado o mais apropriado para tratar os orbitais f em actinídeos leves.[2,12] A cada caso cabem dificuldades inerentes, dentre elas o cálculo de integrais e coeficientes do tipo de $I_{l,l'}(R)$ e $B_{l,m}$ de ordens mais altas. Dificuldades essas, que já aparecem no cálculo da Amplitude de Espalhamento para orbitais f^2 no acoplamento L-S.

3.7 Sintetizando

Neste capítulo, desenvolvemos o Formalismo de Coqblin-Schrieffer a fim de obter uma interação efetiva entre dois estados localizados do tipo f^2 mediada pelos elétrons de condução no acoplamento j-j. Tradicionalmente essa interação efetiva é calculada apenas no limite de grande separação iônica, onde se considera somente as componentes $|m| = |m'| = 1/2$ contribuindo para a Amplitude de Espalhamento. Contudo, inspirados e auxiliados pelo Capítulo 2, fomos capazes de estender essa mesma interação obtendo uma Amplitude de Espalhamento válida para quaisquer separações iônicas. Mostramos que fora do limite assintótico, outras componentes de m e m' contribuem para as Amplitudes de Espalhamento, como consequência dos resultados obtidos no Capítulo 2. A fim de explorar as discrepâncias desses limites, calculamos algumas propriedades termodinâmicas para um Modelo de Dímeros não interagentes considerando as Amplitudes de Espalhamento exatas e no limite assintótico. Em altas temperaturas, ambas as amplitudes preveem o mesmo comportamento para grandezas como a suscetibilidade magnética. Contudo, para baixas e médias temperaturas, os resultados são distintos, já que o limite assintótico é incapaz de prever corretamente o estado fundamental do sistema para algumas separações iônicas. Ainda neste capítulo, explicitamos as bases para a generalização do Formalismo de Coqblin-Schrieffer para maiores ocupações do estado localizado f no acoplamento j-j importantes para a descrição de sistemas com orbitais f^3 (urânio 3+) e f^5 (plutônio).

Assim, encerramos nosso discussão dos orbitais f^2. Acreditamos que o formalismo desenvolvido explicitamente aqui possa ser estendido para as demais ocupações do orbital f no acoplamento j-j. No próximo capítulo, mostraremos alguns dos problemas que ainda podem ser abordados utilizando e estendendo o feito até aqui.

4 CONCLUSÃO

Neste capítulo conclusivo, destacaremos nossos principais resultados e seus principais aspectos.

Pela grande localização dos orbitais f nos lantanídeos e actinídeos, estes são os principais exemplos de materiais onde as interações entre os elétrons constituintes são indispensáveis no entendimento das características fundamentais desses sistemas. Além disso, tais elementos ainda exibem uma alta interação spin-órbita, o que é responsável por vincular os graus de liberdade de spin e orbital, tornando necessário levar em conta o momento angular total do sistema. Na classe de sistemas fortemente correlacionados, o Efeito Kondo é um dos principais fenômenos emergentes da forte interação entre os elétrons, contudo para tratarmos esse efeito em compostos com orbitais f uma reformulação é necessária no tradicional Hamiltoniano Kondo, a fim de levarmos em conta a forte interação spin-órbita já discutida. Essa reformulação foi feita primeiramente por Coqblin e Schrieffer em[29] e é capaz de descrever, entre outros resultados igualmente importantes, uma interação efetiva do tipo RKKY entre dois estados localizados vizinhos altamente anisotrópica, explicando características magnéticas importantes observadas em compostos principalmente de cério ($4f^1$), urânio ($5f^2$ e $5f^3$) e plutônio ($5f^5$).[12]

Inicialmente Coqblin e Schrieffer obtiveram uma interação efetiva entre dois estados localizados do tipo f^1. Contudo, a obtenção do Hamiltoniano de interação entre os estados localizados exibe dois defeitos principais na Amplitude de Espalhamento,

$$E_{CS}^{m,m'}(R) = \frac{m^* \mathcal{V}^2 \mathcal{J}^2}{\pi^4 \hbar^2 R^4} \sum_{l,l'} (2l+1)(2l'+1) B_{l,m} B_{l',m'} I_{l,l'}(R) \ ,$$

a qual quantifica a troca correlacionada de m para m' em um dos íons e de m' para m no outro, com m e m' sendo as componentes z do momento angular total medidas na direção do eixo de ligação. Um desses defeitos, é a ausência da simetria de troca iônica na Amplitude de Espalhamento para interação de dois íons, $E_{CS}^{m,m'} \neq E_{CS}^{m',m}$. Essa ausência de simetria leva a um Hamiltoniano de Interação não-hermitiano, o que está em desacordo com as bases da Mecânica Quântica, além da interação prever ordenamento magnéticos uniformes para uma grande variedade de separações iônicas, pela ausência das típicas oscilações de Friedel. Outra questão importante é a limitação do formalismo de Coqblin-Schrieffer em calcular a Amplitude de Espalhamento para quando os íons estão próximos, fora do limite assintótico da interação ($R \to \infty$), uma vez que, tradicionalmente na literatura, não se calcula as integrais do tipo Ruderman-Kittel, $I_{l,l'}(R)$, de forma exata e analítica pela dificuldade intrínseca do cálculo. Além disso, no limite assintótico, Siemann e Cooper mostraram que apenas as componentes com $|m| = |m'| = 1/2$ exibem Amplitudes de Espalhamento não-nulas, logo, as únicas a contribuir para o ordenamento magnético do

par de íons,[34−35] se tornando um resultado amplamente aplicado e difundido ao longo dos anos.

Neste trabalho, obtivemos a Amplitude de Espalhamento para a interação $f^1 - f^1$ em uma banda de elétrons livres,

$$\mathcal{A}^{m,m'}(R) = \frac{m^* \mathcal{V}^2 \mathcal{J}^2}{2\pi^4 \hbar^2 R^4} \sum_{l,l'} (-1)^{(l+l')/2} (2l+1)(2l'+1) B_{l,m} B_{l',m'} \left[I_{l,l'}(R) + I_{l',l}(R) \right] \quad ,$$

$|m|, |m'| \leq 5/2$, a qual não exibe qualquer defeito observado no formalismo original: apresentando a simetria de troca iônica e válida para quaisquer separações dos estados localizados. A simetria de troca iônica é garantida pelo fator $I_{l,l'}(R) + I_{l',l}(R)$ na Amplitude de Espalhamento, o qual está ausente nos trabalhos anteriores, até onde sabemos. Assim, garantimos a hermiticidade do Hamiltoniano de Interação de dois íons, em acordo com o esperado pela bases da Mecânica Quântica. Para encontrarmos as Amplitudes de espalhamento para qualquer separação iônica, calculamos as integrais do tipo de Ruderman-Kittel de forma exata e analítica, possibilitando conhecer a contribuição de cada componente do momento angular para a interação entre os estados localizados.

Com a Amplitude de Espalhamento corrigida e estendida para qualquer separação iônica, mostramos que as componentes do momento angular total $|m| = 5/2$ são as de maior amplitude para pequenas separações iônicas, além de favorecerem um forte ordenamento ferromagnético. Enquanto isso, para separações intermediárias, as componentes $|m| = 3/2$ são as maiores amplitudes. Recuperamos, no limite de grandes separações entre os íons, o resultado bem conhecido obtido por Siemann e Cooper, onde as componentes $|m| = |m'| = 1/2$ são as que possuem maior Amplitude de Espalhamento. Contudo, ao contrário do previsto no limite assintótico, as demais componentes não são totalmente desprezíveis, possuindo amplitudes comparáveis àquelas para $|m| = |m'| = 1/2$, sendo, portanto, indispensáveis para uma análise mais detalhada do ordenamento magnético em compostos de cério. Com a recuperação das oscilações de Friedel, obtivemos ainda Amplitudes de Espalhamentos que favorecem tanto o ordenamento ferromagnético quanto antiferromagnético dos estados localizados, fato indispensável para entender a variedade dos ordenamentos magnéticos em compostos de cério.

A fim de investigarmos as discrepâncias trazidas pelo limite assintótico sobre as propriedades dos sistemas contendo íons de cério, estudamos, mesmo que de forma simples, um Modelo de Dímeros não interagentes. Nessa linha, calculamos algumas grandezas termodinâmicas do sistema, como calor específico, entropia e suscetibilidade magnética tanto considerando as Amplitudes de Espalhamento exatas quanto as assintóticas. Observamos que o estado fundamental é previsto erroneamente pelo limite assintótico da interação. Fato este, responsável por comportamentos errados da suscetibilidade magnética e entropia em baixas e intermediárias temperaturas, levando, por exemplo, a previsão errônea do ordenamento magnético do sistema de dímeros para alguns valores de $k_F R$. A previsão

errada do estado fundamental pode estar associada, entre outras coisas, à desconsideração de algumas componentes do momento angular total na Amplitude de Espalhamento, uma vez que no limite assintótico apenas as componentes $|m| = |m'| = 1/2$ contribuem. Em altas temperaturas, ambos os resultados, exato e assintótico, concordam, uma vez que a interação RKKY entre os íons é pouco importante nesse limite.

Tendo esses resultados como base, generalizamos o formalismo de Coqblin-Schrieffer a fim de descrever uma interação efetiva entre orbitais f^2 do tipo RKKY, $f^2 - f^2$. Encontramos, para uma banda de elétrons livres, a Amplitude de Espalhamento,

$$\mathcal{A}_{N,N'}^{M,M'}(R) = \frac{m^* \mathcal{V}^2 \mathcal{J}^2}{2\pi^4 \hbar^2 R^4} \sum_{m,m'} G_{M',M}^{m',m} G_{N',N}^{m,m'} \sum_{l,l'} (-1)^{(l+l')/2} (2l+1)(2l'+1) B_{l,m} B_{l',m'} \times \\ \times \left[I_{l,l'}(R) + I_{l',l}(R) \right] ,$$

$|m|, |m'| \leq 5/2$ e $|N|, |N'|, |M|, |M'| \leq 4$, a qual foi calculada para qualquer separação entre os íons no acoplamento j-j. Mostramos ainda que cada componente da Amplitude de Espalhamento pode ser expressa a partir das Amplitudes de Espalhamento válidas para o caso da interação entre orbitais f^1, levando em conta as contribuições de cada componente m e m' para os autoestados do momento angular total $J = 4$. Mostramos que para pequenas separações, as componentes com $|M| = 3$ e 2 são as de maior amplitude, enquanto que para valores de $k_F R$ intermediários as componentes com $|M| = 0$ e 1 são as dominantes. Para valores grandes de $k_F R$, as componentes com $|M| = 4$ são as de menor amplitude, uma vez que serão nulas no limite assintótico. As demais componentes são não-nulas, sendo as com $|M| = 3$ e 2 as de maior amplitude. Neste caso, o limite assintótico ainda se mostra uma aproximação insuficiente para valores de $k_F R < 18$, prevendo, inclusive, o estado fundamental errado para um Modelo de Dímeros não interagentes, o que leva a discrepâncias nas propriedades termodinâmicas. Nossos cálculos podem ser estendidos para maiores ocupações dos orbitais f no acoplamento j-j, assim, sendo capazes de descrever sistemas mais complexos, como o plutônio (f^5) ou o urânio 3+ (f^3), seguindo o mesmo desenvolvimento.

Muito ainda pode ser feito na mesma linha que adotamos aqui, contudo duas extensões são imediatamente importantes: a rotação do eixo de quantização e a adição de efeitos de campo cristalino. Neste trabalho, por simplicidade, tomamos o eixo de quantização do momento angular do sistema de dois íons, aquele que é definido pelo vetor separação. Contudo, tipicamente compostos de cério e urânio com elementos das famílias do oxigênio e nitrogênio se organizam em estruturas cristalinas do tipo FCC(*Face Centered Cubic*). Logo, como é de se esperar, todos os íons de um cristal não compartilham o mesmo eixo de quantização. Um passo crucial para entender tais sistemas é, então, rodar os eixos de quantização de todos os pares iônicos em uma mesma direção, comumente a direção de uma das bordas do cubo definido pela estrutura cristalina. Isso permite levar a contribuição de cada par ao comportamento magnético do material e, assim, descrever as diferentes

ordens magnéticas. Outro ponto que pode ser abordado tendo por base nossos resultados é a adição de efeitos de campo cristalino na descrição da Interação RKKY entre orbitais do tipo f juntamente com a rotação do eixo de quantização descrita anteriormente. Tem-se mostrado em muitos trabalhos ao longo dos últimos 40 anos que os efeitos de campo cristalino, mesmo que pequenos, somados com efeitos de hibridização, como a Interação de Coqblin-Schrieffer, são necessários para explicar fenômenos magnéticos importantíssimos em orbitais do tipo f, como o aparecimento ordens magnéticas altamente anisotrópicas e suas estabilidades.

REFERÊNCIAS

1 SMITH, J.; KMETKO, E. Magnetism or bonding: a nearly periodic table of transition elements. **Journal of the Less Common Metals**, Elsevier, v. 90, n. 1, p. 83–88, 1983.

2 MOORE, K. T.; LAAN, G. van der. Nature of the 5 f states in actinide metals. **Reviews of Modern Physics**, APS, v. 81, n. 1, p. 235, 2009.

3 COLEMAN, P. **Introduction to many-body physics**. Cambridge: Cambridge University Press, 2015.

4 ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. **Solid state physics**. New York: Rinehart and Winston, 1976.

5 WILLS, J. M.; COOPER, B. R. Synthesis of band and model hamiltonian theory for hybridizing cerium systems. **Physical Review B**, APS, v. 36, n. 7, p. 3809, 1987.

6 PICOLI, F. D.; LíBERO, V. L. Non-asymptotic coqblin–schrieffer interaction between local f^1-states. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 550, p. 169062, 2022.

7 ANDREI, N.; BOLECH, C. **On the multichannel-channel Anderson impurity model of uranium compounds**. 2003. Disponível em: https://doi.org/10.48550/arXiv.cond-mat/0409616. Acesso em: 14 jun. 2022.

8 COEY, J. M. **Magnetism and magnetic materials**. Cambridge: Cambridge University Press, 2010.

9 YANG, D.; COOPER, B. R. Coqblin-schrieffer interaction and magnetic orderings and excitations for cerium and light actinide monopnictides and monochalcogenides. **Journal of Applied Physics**, American Institute of Physics, v. 53, n. 3, p. 1988–1990, 1982.

10 THAYAMBALLI, P.; COOPER, B. R. f-electron-band-electron hybridization and the anomalous crystal-field splitting in cerium monopnictides. **Physical Review B**, APS, v. 30, n. 5, p. 2931, 1984.

11 COOPER, B. R.; SIEMANN, R. Extraordinary anisotropic magnetic behavior in cerium and actinide intermetallics. **Journal of Applied Physics**, American Institute of Physics, v. 50, n. B3, p. 1991–1996, 1979.

12 COOPER, B. *et al.* Hybridization-induced anisotropy in cerium and actinide systems. *In*: **Handbook on the physics and chemistry of the actinides.** Amsterdam: North Holland, 1985. v. 2. p. 435–500.

13 HÄLG, B.; FURRER, A. Anisotropic exchange and spin dynamics in the type-i (-ia) antiferromagnets ceas, cesb, and usb: A neutron study. **Physical Review B**, APS, v. 34, n. 9, p. 6258, 1986.

14 SUSKI, W. Magnetism of uranium intermetallics. **Acta Physica Polonica A**, v. 91, n. 1, p. 77–88, 1997.

15 GRUNZWEIG-GENOSSAR, J.; KUZNIETZ, M.; FRIEDMAN, F. Magnetic properties of uranium compounds with elements of the v a and vi a groups. i. compounds of u x type. **Physical Review**, APS, v. 173, n. 2, p. 562, 1968.

16 HANZAWA, K. Rkky interactions between multipole moments in uru2si2. **Journal of the Physical Society of Japan**, The Physical Society of Japan, v. 84, n. 2, p. 024717, 2015.

17 THAYAMBALLI, P.; COOPER, B. R. Two-ion anisotropic interaction from band f electron hybridization and magnetic ordering in uranium intermetallics. **Journal of Applied Physics**, American Institute of Physics, v. 53, n. 11, p. 7902–7904, 1982.

18 MAHAN, G. **Many-body physics**. New York: Kluwer Academic, 2000.

19 YOSIDA, K.; MATTIS, D. C.; YOSIDA, K. **Theory of magnetism**. New York: Springer Science & Business Media, 1996. v. 122.

20 KITTEL, C. **Quantum theory of solids**. New York: Wiley, 1963. v. 5.

21 LITVINOV, V.; DUGAEV, V. Rkky interaction in one-and two-dimensional electron gases. **Physical Review B**, APS, v. 58, n. 7, p. 3584, 1998.

22 ARISTOV, D. Indirect rkky interaction in any dimensionality. **Physical Review B**, APS, v. 55, n. 13, p. 8064, 1997.

23 RUDERMAN, M. A.; KITTEL, C. Indirect exchange coupling of nuclear magnetic moments by conduction electrons. **Physical Review**, APS, v. 96, n. 1, p. 99, 1954.

24 KASUYA, T. Electrical resistance of ferromagnetic metals. **Progress of Theoretical Physics**, Oxford University Press, v. 16, n. 1, p. 58–63, 1956.

25 YOSIDA, K. Magnetic properties of cu-mn alloys. **Physical Review**, APS, v. 106, n. 5, p. 893, 1957.

26 HEWSON, A. C. **The Kondo problem to heavy fermions**. Cambridge: Cambridge University Press, 1997.

27 JONES, B. A. The kondo effect. *In*: **Handbook of magnetism and advanced magnetic materials**. New York: Wiley Online Library, 2007.

28 KONDO, J. Resistance minimum in dilute magnetic alloys. **Progress of Theoretical Physics**, Oxford University Press, v. 32, n. 1, p. 37–49, 1964.

29 COQBLIN, B.; SCHRIEFFER, J. Exchange interaction in alloys with cerium impurities. **Physical Review**, APS, v. 185, n. 2, p. 847, 1969.

30 SUGAWARA, T. Low temperature resistivity of yttrium-based alloys containing small amounts of rare earth metals. **Journal of the Physical Society of Japan**, The Physical Society of Japan, v. 20, n. 12, p. 2252–2259, 1965.

31 SUGAWARA, T.; YAMASE, I.; SOGA, R. Resistance anomaly and residual resistivity of dilute la-rare earth alloys. **Journal of the Physical Society of Japan**, The Physical Society of Japan, v. 20, n. 4, p. 618–618, 1965.

32 ANDERSON, P. W. Localized magnetic states in metals. **Physical Review**, APS, v. 124, n. 1, p. 41, 1961.

33 SCHRIEFFER, J. R.; WOLFF, P. A. Relation between the anderson and kondo hamiltonians. **Physical Review**, APS, v. 149, n. 2, p. 491, 1966.

34 SIEMANN, R.; COOPER, B. R. Planar coupling mechanism explaining anomalous magnetic structures in cerium and actinide intermetallics. **Physical Review Letters**, APS, v. 44, n. 15, p. 1015, 1980.

35 SIEMANN, R.; COOPER, B. Anisotropic magnetic ordering via combined spin and orbital exchange scattering of conduction electrons. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, Elsevier, v. 15, p. 573–574, 1980.

36 COOPER, B. R. *et al.* Similarities in magnetic behavior of cerium and plutonium compounds. **Physical Review Letters**, APS, v. 51, n. 26, p. 2418, 1983.

37 THAYAMBALLI, P.; COOPER, B. R. Effect of intraionic coupling on anisotropic interaction in actinide compounds: L-s and j-j coupling in pu compounds. **Journal of Applied Physics**, American Institute of Physics, v. 55, n. 6, p. 1829–1834, 1984.

38 BANERJEA, A.; COOPER, B. R.; THAYAMBALLI, P. Hybridization-mediated anisotropic coupling in plutonium compounds. **Physical Review B**, APS, v. 30, n. 5, p. 2671, 1984.

39 JENSEN, J.; MACKINTOSH, A. R. **Rare earth magnetism**. Oxford: Clarendon Press, 1991.

40 KASUYA, T. Exchange interactions in rare earth compounds. **Journal of Alloys and Compounds**, Elsevier, v. 192, n. 1-2, p. 11–16, 1993.

41 TAKAHASHI, H.; KASUYA, T. Anisotropic pf mixing mechanism explaining anomalous magnetic properties in ce monopnictides. i. effective 4f level. **Journal of Physics C:**, solid state physics, IOP Publishing, v. 18, n. 13, p. 2697, 1985.

42 COLEMAN, P. **Heavy fermions**: electrons at the edge of magnetism. 2006. Disponível em: https://doi.org/10.48550/arXiv.cond-mat/061200. Acesso em: 14 jun. 2022.

43 KHALYAVIN, D. *et al.* Magnetic ordering with reduced cerium moments in hole-doped ceos 2 al 10. **Physical Review B**, APS, v. 89, n. 6, p. 064422, 2014.

44 HIRST, L. Theory of the coupling between conduction electrons and moments of 3d and 4f ions in metals. **Advances in Physics**, Taylor & Francis, v. 27, n. 2, p. 231–285, 1978.

45 FIGUEIRA, M. *et al.* The atomic approach for the coqblin–schrieffer model. **Physica B**, Elsevier, v. 455, p. 92–95, 2014.

46 SCHRIEFFER, J. The kondo effect—the link between magnetic and nonmagnetic impurities in metals? **Journal of Applied Physics**, American Institute of Physics, v. 38, n. 3, p. 1143–1150, 1967.

47 TINKHAM, M. **Group theory and quantum mechanics**. New York: Courier Corporation, 2003.

48 PICOLI, F. D. **Interação RKKY em compostos a base de íons de Cério**. 2020.Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2020. Disponível em: https://repositorio.usp.br/directbitstream/7a56256f–515e–44fe–b136–91da8556e698/Felipe%20Donizetti%20Picoli.pdf. Acesso em: 13 jun. 2022.

49 SAKURAI, J. J.; NAPOLITANO, J. **Mecânica quântica moderna**. 2.ed. Porto Alegre: Bookman, 2013.

50 HAN, F. **A modern course in the quantum theory of solids**. New Jersey: World Scientific, 2013.

51 SLATER, J. C.; MEGGERS, W. F. Quantum theory of atomic structure. **Physics Today**, v. 14, n. 5, p. 48, 1961.

52 IOSELEVICH, A. Interaction of anderson impurities with high orbital angular momenta: non-rkky behavior and instability of kondo lattice. **Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters**, Springer, v. 67, n. 1, p. 83–89, 1998.

53 JULLIEN, R.; COQBLIN, B. Study of the d- f hybridization in actinide metals and alloys. **Physical Review B**, APS, v. 8, n. 11, p. 5263, 1973.

54 SECHOVSKY, V.; HAVELA, L. Magnetism of ternary intermetallic compounds of uranium. *In*: BUSCHOW, K. H. J. (ed.). **Handbook of magnetic materials**. Netherlands: North Holland, 1998. Cap.1, p. 1–289.

55 SÖDERLIND, P. *et al.* A unified picture of the crystal structures of metals. **Nature**, Nature Publishing Group, v. 374, n. 6522, p. 524–525, 1995.

56 HU, G.-J.; COOPER, B. R. Theory of anisotropic hybridization-broadened magnetic response in cerium and actinide systems. **Physical Review B**, APS, v. 48, n. 17, p. 12743, 1993.

57 LIBERO, V.; COX, D. Simple model for coupled magnetic and quadrupolar instabilities in uranium heavy-fermion materials. **Physical Review B**, APS, v. 48, n. 6, p. 3783, 1993.

58 ŌNUKI, Y. *et al.* Itinerant f-electron systems of cerium and uranium compounds. **Physica B**, Elsevier, v. 280, n. 1-4, p. 276–280, 2000.

59 JUDD, B. R. **Operator techniques in atomic spectroscopy**. Princeton: Princeton University Press, 2014.

60 WATSON, R. *et al.* Effective conduction-electron-local-moment exchange interaction in metals: Rare-earth interband mixing. **Physical Review**, APS, v. 139, n. 1A, p. A167, 1965.

61 COOPER, B. *et al.* Theory of anisotropic magnetic behavior of moderately delocalived plutonium systems. **Journal of the Less Common Metals**, Elsevier, v. 121, p. 271–277, 1986.

62 COLLINS, E. M. *et al.* Ab initio study of anisotropic magnetism in uranium compounds. **Journal of Applied Physics**, American Institute of Physics, v. 85, n. 8, p. 6226–6228, 1999.

63 HU, G.-J. *et al.* Resonant band-electron–f-electron scattering theory for highly correlated actinide systems. **Physical Review B**, APS, v. 38, n. 4, p. 2639, 1988.

64 HU, G.-J.; SHENG, Q. G.; COOPER, B. R. Synthesis of band and model hamiltonian theory for strongly hybridizing uranium systems. **Journal of Applied Physics**, American Institute of Physics, v. 67, n. 9, p. 5197–5199, 1990.

65 ARFKEN, G. B.; WEBER, H.-J. **Mathematical methods for physicists**. San Diego: Academic Press, 1967.

66 SAKURAI, J. *et al.* Relations between the ruderman-kittel-kasuya-yosida interaction electron concentration and crystal structure. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, Elsevier, v. 34, n. 8, p. 1305–1316, 1973.

67 ABLOWITZ, M. J.; FOKAS, A. **Complex variables**: introduction and applications. Cambridge: Cambridge University Press, 2003.

68 COOPER, B. R. Contrasting behavior of light rare earth and actinide intermetallics. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, Elsevier, v. 29, n. 1-3, p. 230–240, 1982.

69 KIOUSSIS, N.; COOPER, B. R.; WILLS, J. M. Magnetic instability with increasing hybridization in cerium compounds. **Physical Review B**, APS, v. 44, n. 18, p. 10003, 1991.

70 COLLINS, E. M. *et al.* Development of magnetism in strongly correlated cerium systems: non-kondo mechanism for moment collapse. **Physical Review B**, APS, v. 62, n. 17, p. 11533, 2000.

APÊNDICES

APÊNDICE A – COEFICIENTES $B_{l,m}$

Os coeficientes $B_{l,m}$ são muito importantes para a Amplitude de Espalhamento tanto no caso do cério quanto no caso do urânio, uma vez que são eles que quantificam a importância de cada componente do momento angular sobre a energia de interação. Além disso, são extremamente importantes para o ordenamento dos íons, já que modulam espacialmente as Amplitudes de Espalhamento por meio das integrais $I_{l,l'}(R)$.

Como podemos ver no Capítulo 2, os coeficientes $B_{l,m}$ são da forma

$$B_{lm} = \alpha_m^2 \, C_l^{m+1/2} + \beta_m^2 \, C_l^{m-1/2} \ , \tag{A.1}$$

onde $\alpha_m = \sqrt{(7+2m)/14}$ e $\beta_m = \sqrt{(7-2m)/14}$ são os coeficientes de Clebsch-Gordon para a soma de $l = 3$ e $s = 1/2$.[29] Os coeficientes C_l^m são

$$C_l^m = \int P_l(cos\theta) \, |\mathcal{Y}_3^m(\theta,\phi)|^2 d\Omega = \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}} \int d\Omega_k [\mathcal{Y}_3^m]^*(\theta,\phi) \mathcal{Y}_l^0(\theta,\phi) \mathcal{Y}_3^m(\theta,\phi) \, d\Omega \ , \tag{A.2}$$

os quais são conhecidos como Integrais de Slater[51,65,66] e se relacionam com os coeficientes de Clebsch-Gordon na forma[49]

$$\begin{aligned} \int [\mathcal{Y}_l^m(\theta,\phi)]^* \mathcal{Y}_{l_1}^{m_1}(\theta,\phi) \mathcal{Y}_{l_2}^{m_2}(\theta,\phi) d\Omega \ &= \ \sqrt{\frac{(2l_1+1)(2l_2+1)}{4\pi(2l+1)}} \times \\ &\times \ \langle l_1, 0; l_2, 0 | l, 0 \rangle \langle l_1, m_1; l_2, m_2 | l, m \rangle \ . \end{aligned} \tag{A.3}$$

Logo, das propriedades dos coeficientes de Clebsch-Gordon, C_l^m são diferentes de zero apenas se

$$\begin{cases} 3-3 \leq l \leq 3+3 \ \rightarrow \ 0 \leq l \leq 6 \\ 3+l+3 \ \ for \ \ par \ \rightarrow \ l = 0,2,4,6 \end{cases} \ . \tag{A.4}$$

Os valores de C_l^m e $B_{l,m}$ importantes para nossos propósitos são mostrados na tabela a seguir.[6,48,51]

Tabela 1 – Coeficientes $B_{l,m}$ (esquerda) e os coeficientes C_l^m (direita).

m/l	0	2	4	6
1/2	1	8/35	22/231	0
3/2	1	4/70	-1/7	0
5/2	1	-2/7	1/21	0

m/l	0	2	4	6
0	1	4/15	6/33	100/429
1	1	1/5	1/33	-75/429
2	1	0	-7/33	30/429
3	1	-1/3	3/33	-5/429

Fonte: PICOLI[6,48]

A.1 Demonstração da relação: $B_{6,m} = 0$, $\forall m$

Pela Tabela A.1, podemos ver que $B_{6,m} = 0$ para todos os valores de m. O que facilita extremamente o cálculo das Amplitudes de Espalhamento, já que não precisamos calcular as integrais $I_{6,l'}$ e $I_{l,6}$, as mais complicadas e longas integrais da família $I_{l,l'}$. Vamos mostrar explicitamente que $B_{6,m} = 0$ para todo m. Para isso, usando a definição de C_l^m em termos das Integrais de Slater, podemos escrever

$$C_6^m = (-1)^3 \frac{7}{13} \langle 3,0;3,0|6,0\rangle \langle 3,m;3,-m|6,0\rangle \quad , \tag{A.5}$$

e levando em (A.1), encontramos

$$B_{6,m} = \frac{7}{13}(-1)^{m+1/2} \langle 3,0;3,0|6,0\rangle \Big(\alpha_m^2 \langle 3,m+1/2;3,-m-1/2|6,0\rangle - \\ -\beta_m^2 \langle 3,m-1/2;3,-m+1/2|6,0\rangle \Big) \quad . \tag{A.6}$$

Chamando

$$D_m = \frac{7+2m}{14} \langle 3,m+1/2;3,-m-1/2|6,0\rangle \quad , \tag{A.7}$$

para chegar em $B_{6,m} = 0$, devemos mostrar que $D_m = D_{-m}$, onde é importante ser lembrado que $\langle l_1,m_1;l_2,m_2|J,M\rangle = (-1)^{l_1+l_2-J} \langle l_2,m_2;l_1,m_1|J,M\rangle$. Logo, da propriedade

$$\langle j_1,m_1;j_1,-m_1|2j_1,0\rangle = \frac{(2j_1)!^2}{\sqrt{(4j_1)!}} \, , \frac{1}{(j_1-m_1)!\,(j_1+m_1)!} \quad , \tag{A.8}$$

D_m se reduz a

$$D_m = \frac{(6!)^2}{\sqrt{12!}} \, \frac{2}{14} \frac{1}{\left(\frac{5-2m}{2}\right)! \left(\frac{5+2m}{2}\right)!} \quad . \tag{A.9}$$

Portanto, $D_m = D_{-m}$ e $B_{6,m} = 0$ para todo m, como queríamos mostrar.

APÊNDICE B – CÁLCULO DAS INTEGRAIS DO TIPO DE RUDERMAN-KITTEL

Como mostramos no Apêndice A, apenas os valores de $l, l' = 0, 2, 4$ são o suficiente para determinarmos a Amplitude de Espalhamento, isso pois os coeficientes $B_{6,m} = 0$ para todo m. Portanto, restam 9 integrais do tipo

$$I_{l,l'}(R) = \int_0^{k_F R} x^2 j_l(x) dx \int_0^\infty \frac{y^2}{x^2 - y^2} j_{l'}(y) dy \equiv \int_0^{k_F R} x^2 j_l(x) I_{l'}(x)\, dx \quad ,$$

a serem calculadas, as quais são complexas de serem realizadas, uma vez que possuem polos de alta ordem sobre os eixos dos reais. Contudo, o cálculo é possível lançando mão de ferramentas de cálculo complexo e computacionais para qualquer valor de $k_F R$. Nesta seção, descrevemos de forma breve o procedimento usado para o cálculo das integrais do tipo de Ruderman-Kittel, além de explicitá-las.

B.1 Cálculo das Integrais impróprias $I_{l'}(x)$

Nesta seção, nos dedicaremos a explicitar o cálculo analítico das integrais

$$I_l(x) = \int_0^\infty \frac{y^2}{x^2 - y^2} j_l(y)\, dy \quad , \tag{B.1}$$

as quais podem ser avaliadas no plano complexo. Aqui não mostraremos o cálculo de toda a família $I_l(x)$, mas apenas de integrais específicas que aparecem quando avaliamos $I_l(x)$. Olhemos, antes de mais nada, para a forma das Funções de Bessel importantes para nosso propósito

$$j_0(x) = \frac{\sin(x)}{x} \quad , \tag{B.2}$$

$$j_2(x) = \left(\frac{3}{x^3} - \frac{1}{x}\right)\sin(x) - \frac{3}{x^2}\cos(x) \quad , \tag{B.3}$$

$$j_4(x) = \left(\frac{105}{x^5} - \frac{45}{x^3} + \frac{1}{x}\right)\sin(x) - \left(\frac{105}{x^4} - \frac{10}{x^2}\right)\cos(x) \quad . \tag{B.4}$$

Observe que, ao substituirmos tais funções em (B.1), cairemos em uma coleção de integrais não nulas do tipo

$$\int_0^\infty \frac{\sin(y)}{y^{n-2}(x-y)(x+y)}\, dy \quad , \text{ com n ímpar,}$$

$$\int_0^\infty \frac{\cos(y)}{y^{n-2}(x-y)(x+y)}\, dy \quad , \text{ com n par,}$$

as quais podem ser calculadas lançando mão das ferramentas de integração no plano complexo. Para isso, basta calcularmos sobre o contorno **C** mostrado na Figura 27, a

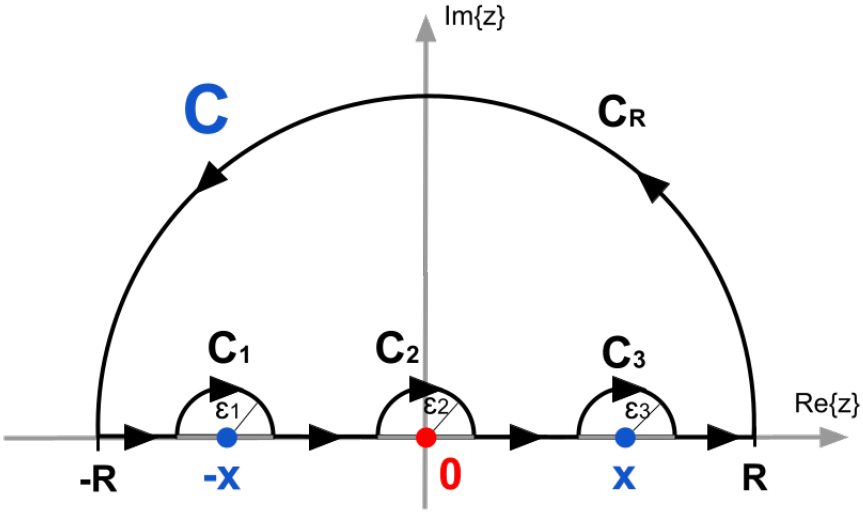


Figura 27 – *Contorno de integração no plano complexo usado para o cálculo das integrais $I_{l'}(x)$. Sobre o eixo real teremos dois polos simples em $\pm x$ provenientes do denominador $(x \pm y)$ e um polo na origem de ordem $n-2$, o qual provém das Funções de Bessel. Fonte: Elaborada pelo autor.*

integral

$$\oint_{\mathbf{C}} \frac{e^{iz}}{z^{n-2}(x-z)(x+z)}\, dz = 0 \quad . \tag{B.3}$$

a qual é nula pelo Teorema dos Resíduos para o contorno adotado.[67] Observe que a integral acima possui polos simples em $z = \pm x$ e polos de ordem $n-2$ em $z = 0$, este último proveniente das singularidades das Funções de Bessel no eixo real.

Pelo Lema de Jordan,[67] a integral acima, quando calculada no contorno $\mathbf{C_R}$, é nula para $R \to \infty$. Calculando a integral sobre o restante do contorno e tomando, $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3 \to 0$, como também, $R \to \infty$, chegamos às seguintes integrais finais:

$$\int_0^\infty \frac{\sin(x)}{y^{n-2}(x-y)(x+y)} = -\frac{\pi}{2}\left(\frac{\cos(x)}{x^{n-1}} - \mathrm{Res}(n-2;0)\right) \quad \text{(n ímpar)}, \tag{B.4}$$

$$\int_0^\infty \frac{\cos(x)}{y^{n-2}(x-y)(x+y)} = \frac{\pi}{2}\left(\frac{\sin(x)}{x^{n-1}} + i\mathrm{Res}(n-2;0)\right) \quad \text{(n par)}, \tag{B.5}$$

onde $\mathrm{Res}(n-2;0)$ é o resíduo do polo de ordem $n-2$ em $z = 0$, o qual é determinado pela equação

$$\mathrm{Res}(n-2;0) = \lim_{z\to 0} \frac{1}{(n-3)!}\frac{d^{n-3}}{dz^{n-3}}\left(\frac{e^{iz}}{x^2-z^2}\right) \quad . \tag{B.6}$$

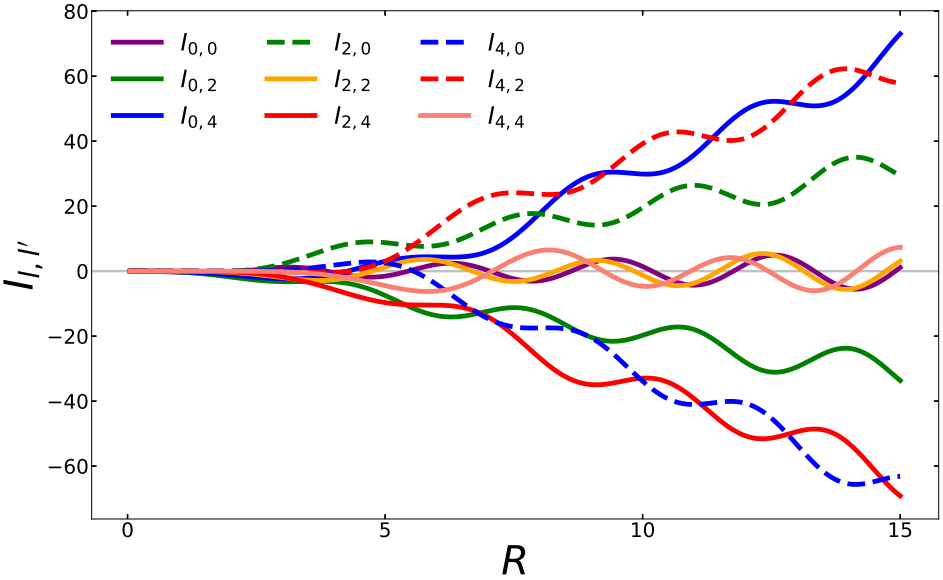


Figura 28 – *Integrais $I_{l,l'}(R)$. Podemos observar o comportamento não oscilatório das integrais $I_{l,l'}(R)$, com $l \neq l'$, responsáveis pela ausência das oscilações de Friedel nas Amplitudes de Espalhamento de Coqblin-Schrieffer, como discutido no Capítulo 2. Fonte: Elaborada pelo autor.*

Assim, para nossos casos de interesse, já que precisamos apenas de I_0, I_2 e I_4, encontramos

$$\begin{aligned}
\mathrm{Res}(1;0) &= \frac{1}{x^2} \quad , \\
\mathrm{Res}(2;0) &= \frac{i}{x^2} \quad , \\
\mathrm{Res}(3;0) &= \frac{1}{2x^2}\left(\frac{2}{x^2} - 1\right) \quad .
\end{aligned}$$

Com ambas as integrais calculadas acima, podemos encontrar os valores de $I_l(x)$ de forma imediata, já que esta é constituída por um conjunto de integrais deste tipo provenientes das Funções de Bessel. Ao conhecermos tais valores, podemos, como mostramos na próxima seção, calcular a segunda parte das integrais $I_{l,l'}(R)$, onde reside boa parte da dificuldade em conhecê-las.

B.2 As Integrais

Agora que conhecemos bem as integrais $I_l(x)$, podemos calcular nosso objetivo final, as integrais

$$I_{l,l'}(R) = \int_0^{k_F R} x^2 j_l(x) I_{l'}(x)\, dx \quad ,$$

as quais não são triviais, uma vez que envolvem pólos de alta ordem na origem e um limite de integração nada conveniente, já que a integral não é mais imprópria e não pode ser calculada com facilidade no plano complexo. Não mostraremos aqui o cálculo dessas integrais, apenas explicaremos de forma sucinta como fomos capazes de calculá-las.

O cálculo dessas integrais é facilmente executado em dois limites específicos das funções de Bessel: no limite assintótico, $k_F R \to \infty$,

$$I_{l,l'}(R \to \infty) \simeq \frac{\pi}{8}(-1)^{(l+l')/2} k_F R \cos(2k_F R) \quad , \tag{B.3}$$

e no limite de pequenos valores, $k_F R \to 0$,

$$I_{l,l'}(R \to 0) \simeq -\frac{\sqrt{\pi}}{2^{l+1} l!(3+l)} \frac{\Gamma(\frac{l'+1}{2})}{\Gamma(\frac{l'+2}{2})} (k_F R)^{l-1} \quad . \tag{B.4}$$

Logo, auxiliados por esses comportamentos, fomos capazes de checar e prever certos comportamentos e coeficientes numéricos nas integrais $I_{l,l'}(R)$. Isso, somado com os cálculos manuais dessas integrais, encontramo-as de forma exata e analítica, como mostramos abaixo e na Figura 28. As mesmas foram checadas utilizando softwares de computação simbólica como o Maple e o Mathematica.

Seguem abaixo as integrais $I_{l,l'}(R)$, as quais obtivemos analiticamente pelos métodos discutidos. A menos de um fator multiplicativo comum de $\pi/16$ e com $r \equiv k_F R$,

$$\begin{aligned}
I_{00} &= 2r\cos 2r - \sin 2r \\
I_{02} &= -12r - 2r\cos 2r + 7\sin 2r - 12[\mathrm{Si}(2r) - 2\mathrm{Si}(r)] \\
I_{04} &= 40r + 2r\cos 2r - 21\sin 2r + 180[\mathrm{Si}(2r) - 2\mathrm{Si}(r)] + \frac{420}{r}(1-\cos r) + \frac{210}{r^2}(\sin 2r - 2\sin r) \\
I_{20} &= 12r - 2r\cos 2r + 7\sin 2r - 12\mathrm{Si}(2r) \\
I_{22} &= 2r\cos 2r - 13\sin 2r - 12[\mathrm{Si}(2r) - \mathrm{Si}(r)] + \frac{36}{r}(\cos r - \cos 2r) - \frac{18}{r^2}(2\sin r - \sin 2r) \\
I_{24} &= -28r - 2r\cos 2r + 27\sin 2r - 9[8\mathrm{Si}(2r) - 15\mathrm{Si}(r)] + \frac{15}{r}(8\cos 2r + 13\cos r) \\
&+ \frac{15}{r^2}(\sin r - 32\sin 2r) + \frac{630}{r^3}(\cos r - \cos 2r) + \frac{315}{r^4}(\sin 2r - 2\sin r) \\
I_{40} &= -40r + 2r\cos 2r - 21\sin 2r + 180\mathrm{Si}(2r) - \frac{420}{r} + \frac{210}{r^2}\sin 2r \\
I_{42} &= 28r - 2r\cos 2r + 27\sin 2r - 9[8\mathrm{Si}(2r) - \mathrm{Si}(r)] + \frac{15}{r}(8\cos 2r - \cos r) \\
&+ \frac{15}{r^2}(15\sin r - 32\sin 2r) + \frac{630}{r^3}(\cos r - \cos 2r) + \frac{315}{r^4}(\sin 2r - 2\sin r)
\end{aligned}$$

$$
\begin{aligned}
I_{44} &= 2r\cos 2r - 41\sin 2r - 40[\mathrm{Si}(2r) - \mathrm{Si}(r)] - \frac{20}{r}(20\cos 2r + \cos r) \\
&+ \frac{20}{r^2}(29\sin r + 101\sin 2r) + \frac{50}{r^3}(14\cos r + 133\cos 2r) + \frac{75}{r^4}(56\sin r - 175\sin 2r) \\
&+ \frac{14.700}{r^5}(\cos r - \cos 2r) + \frac{7.350}{r^6}(\sin 2r - 2\sin r)
\end{aligned}
$$

APÊNDICE C – LIMITE ASSINTÓTICO DA INTERAÇÃO DE COQBLIN-SCHRIEFFER

No Apêndice B, mostramos como calcular as integrais $I_{l,l'}(R)$ utilizando técnicas de integração no plano complexo. Contudo, pela dificuldade de se obter as integrais $I_{l,l'}(R)$ de forma exata e analítica, se toma tradicionalmente[5,10,29,36,37,68–70] o chamado limite assintótico da interação, ou seja, considera-se que os estados localizados interagentes se encontram muito afastados, $R \to \infty$.

C.1 Limite assintótico de Coqblin-Schrieffer para a interação entre orbitais f^1

As Funções de Bessel podem se escritas de forma geral como[65]

$$j_l(x) \simeq \frac{\sin(x - l\pi/2)}{x}, \qquad x \to \infty \ , \tag{C.1}$$

onde, substituindo em (2.49), encontramos

$$I_{l,l'}(R) \simeq \frac{\pi}{8}(-1)^{(l+l')/2} k_F R \ \cos(2k_F R) \ . \tag{C.2}$$

Assim, a Amplitude de Espalhamento (2.55) se resume a

$$E_{CS}^{m,m'}(R \to \infty) = \frac{9\mathcal{V}^2\mathcal{J}^2 m^* k_F^4}{\pi^3\hbar^2} \frac{\cos(2k_F R)}{(2k_F R)^3} \delta_{|m|,1/2}\delta_{|m'|,1/2} \ , \tag{C.3}$$

onde usamos que,[48]

$$\sum_{l=0}^{6}(2l+1)B_{lm} = 7\alpha_m^2\delta_{m+1/2,0} + 7\beta_m^2\delta_{m-1/2,0} \ , \tag{C.4}$$

logo, as únicas componentes sobreviventes no limite assintótico são $|m| = |m'| = 1/2$. Isso se deve ao fato da componente $|m| = 1/2$ empilhar as cargas eletrônicas mais intensamente sobre o eixo de quantização (visto que ela advêm da componente $m_l = 0$), o que leva a um aumento da interação efetiva entre os estados localizados.[34] Esta constatação não pode ser obtida sem levarmos em conta o fator i^l na equação (2.39) introduzido por Siemann e Cooper[34] e esquecido nos cálculos iniciais de Coqblin-Schrieffer.[29]

Podemos ainda refinar o limite assintótico. Para isso, devemos levar em conta os próximos termos na expansão das Funções de Bessel em (C.1). Assim, ganhamos ($r \equiv k_F R$)

$$I_{l,l'}(r) \approx (-1)^{\frac{l+l'}{2}} \frac{\pi}{16}[2r\cos 2r - [l(l+1) - l'(l'+1)]2r - [l(l+1) + l'(l'+1) + 1]\sin 2r] \ , \tag{C.5}$$

o que leva à seguinte Amplitude de Espalhamento para a interação entre orbitais f^1:

$$A^{m,m'}(R \to \infty) \ \simeq \ \frac{V^2 m^* J^2 k_F^4}{\pi^3\hbar^2}\left(\mathcal{F}_{m,m'}\frac{\cos(2k_F R)}{(2k_F R)^3} + \mathcal{F}'_{m,m'}\frac{\sin(2k_F R)}{(2k_F R)^4}\right) \ , \tag{C.6}$$

com

$$\mathcal{F}_{m,m'} = \sum_{l}(2l+1)B_{l,m} \sum_{l'}(2l'+1)B_{l',m'} \quad , \tag{C.7}$$

e

$$\mathcal{F}'_{m,m'} \equiv -\sum_{l',l'}(2l+1)(2l'+1)\left[l'(l'+1)+l(l+1)+1\right] B_{l,m}B_{l',m'} \quad . \tag{C.8}$$

Os únicos coeficientes não nulos são $\mathcal{F}_{\pm 1/2,\pm 1/2} = 9$, $\mathcal{F}'_{\pm 1/2,\pm 1/2} = -153$ e $\mathcal{F}'_{\pm 1/2,\pm 3/2} = 72$. Logo, ao levarmos em conta os próximos termo na expansão, ganhamos uma Amplitude de Espalhamento não nula para valores de $|m| = 1/2$ e $|m'| = 3/2$, além da componente $|m| = |m'| = 1/2$. Contudo, este termo é proporcional a $(2k_F R)^{-4}$. O próximo termo deverá conter a contribuição de $|m| = 1/2$ e $|m'| = 5/2$, uma vez que é a terceira componente de maior amplitude para $k_F R$ grande. Podemos, seguindo o mesmo rito, fazer esse procedimento sucessivamente afinando o limite assintótico cada vez mais, e assim, cada componente é recuperada de forma decrescente em sua contribuição em potências de $(k_F R)^{-1}$ para o limite assintótico.[12]

C.2 Limite assintótico de Coqblin-Schrieffer para a interação entre orbitais f^2

Para o caso da interação entre orbitais f duplamente ocupados, a Amplitude de Espalhamento no limite assintótico é da forma

$$\mathcal{A}^{M,M'}_{N,N'}(R \to \infty) = \frac{9\mathcal{V}^2\mathcal{J}^2 m^* k_F^4}{\pi^3\hbar^2}\Omega^{M,M'}_{N,N'}\frac{\cos(2k_F R)}{(2k_F R)^3} \quad , \tag{C.9}$$

com

$$\Omega^{M,M'}_{N,N'} \equiv \sum_{m,m'=1/2}^{1/2} G^{m',m}_{M',M} G^{m,m'}_{N',N} \quad , \tag{C.10}$$

onde usamos (C.1) e (C.4). É possível obtermos a Amplitude de Espalhamento assintótica para a interação entre orbitais f^1 a partir dessa expressão. Para isso, basta tomarmos $J = 5/2$, $I = 5/2$ e $J' = 0$, o que reduz $\Omega^{M,M'}_{N,N'} = \delta_{|M|,1/2}\delta_{|M'|,1/2}\delta_{N,M'}\delta_{N',M}$ e se recupera a equação em (C.3).

Dois pontos são importantes a serem notados aqui: o primeiro ponto é o fato de apenas as componentes $|m|, |m'| = 1/2$ aparecerem no limite assintótico; isso está relacionado aos elétrons de condução com tais componentes z do momento angular total tenderem a se empilhar sobre o eixo de quantização, o que leva ao aumento da Amplitude de Espalhamento no limite assintótico.[5,34,48] Além disso, na soma definida em $\Omega^{M,M'}_{N,N'}$, aparece apenas uma soma restrita aos valores de $|m|, |m'| = 1/2$, isso justifica a recorrente consideração de se levar em conta apenas tais componentes no cálculo nas Amplitudes de Espalhamento para orbitais f^2 no limite assintótico, como consta nas referências.[10,12,37,63]

Por último, algumas componentes, aquelas que envolvem $|M| = 2$ e/ou 3, se tornam degeneradas no Limite assintótico, além de possuírem as maiores amplitudes de oscilação. Essa degenerescência também é observada para outras componentes, até mesmo para Amplitudes de Espalhamento fora da diagonal. Podemos ainda constatar que as componentes do tipo $\mathcal{A}^{M,4}_{N,N'}$ são todas nulas, isso pois, o autoestado de momento angular total $|4,4\rangle$ não possui contribuições das componentes $|m| = 1/2$, anulando, portanto, os coeficientes $G^{m,m'}_{M,M'}$ relativos.

Como antes, podemos estender o limite de validade do limite assintótico para isso basta levarmos em conta a próxima contribuição para as Funções de Bessel:

$$j_l(x) \simeq \frac{\sin(x - l\pi/2)}{x} + \frac{l(l+1)}{2}\frac{\cos(x - l\pi)}{x^2} \quad . \tag{C.11}$$

Assim, as integrais $I_{l,l'}(R)$ se tornam[6]

$$\begin{aligned} I_{l,l'}(R) \simeq \frac{\pi}{16}(-1)^{(l+l')/2} \{ & 2k_F R\cos(2k_F R) - 2\left[l(l+1) - l'(l'+1)\right] k_F R \\ & - \left[l(l+1) + l'(l'+1) + 1\right]\sin(2k_F R)\} \quad . \end{aligned} \tag{C.11}$$

Substituindo na expressão para a Amplitude de Espalhamento e usando (C.4) no primeiro termo, encontramos

$$\mathrm{A}^{M,M'}_{N,N'}(R \to \infty) = \frac{\mathcal{V}^2 \mathcal{J}^2 m^* k_F^4}{\pi^3 \hbar^2}\left[9\Omega^{M,M'}_{N,N'}\frac{\cos(2k_F R)}{(2k_F R)^3} + \Xi^{M,M'}_{N,N'}\frac{\sin(2k_F R)}{(2k_F R)^4}\right] \quad , \tag{C.12}$$

com

$$\Xi^{M,M'}_{N,N'} \equiv \sum_{m,m'=-3/2}^{3/2} G^{m',m}_{M',M} G^{m,m'}_{N',N} \mathcal{F}'_{m,m'}, \tag{C.13}$$

Ao levarmos em conta este próximo termo, algumas degenerescências das Amplitudes de Interação constatadas anteriormente se vão. Além disso as componentes do tipo $\mathrm{A}^{M,4}_{N,N'}$ deixam de ser nulas, já que o autoestado do momento angular total $|4,4\rangle$ possui contribuição da componente $|m| = 3/2$, o que leva ao não anulamento dos coeficientes $G^{m,m'}_{M,M'}$ e, portanto, a contribuição na soma em (C.13).