

INSTITUTO DE FÍSICA. PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA.
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Christopher Thomas

*Modelo de rede de Kondo sub-blindada
aplicado ao estudo de compostos de urânio
e netúnio [†]*

Tese realizada sob orientação do Dr. José Roberto Iglesias e da Dra. Acirete S. da Rosa Simões em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Física.

Porto Alegre, abril de 2011

[†]Trabalho parcialmente financiado pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

Agradecimentos

Quero agradecer ao professor José Roberto Iglesias pela orientação e pelas oportunidades proporcionadas. A Acirete S. da Rosa Simões pela co-orientação e amizade, sem a sua colaboração este trabalho não teria sido realizado. Agradeço a Claudine Lacroix, minha orientadora quando estive no Institut Néel em Grenoble, pelo conhecimento passado e sua atenção. Ao querido Bernard Coqblin, sempre disposto a discutir nossos resultados. Aos meus pais, Vito e Crista, minha irmã Stephanie e minha sobrinha Isabela, que sempre confiaram em mim, apesar desta última ter apenas dois anos. A Caroline Scherer, por todo seu amor, carinho e sua compreensão durante todos esses anos. A Suzanne Girard, minha grande amiga francesa, disposta a ajudar em todos os momentos. Aos professores, alunos e funcionários do IF-UFRGS, em especial ao professor Tiago J. Martins Simões. A todos que conheci no Institut Néel, onde fui muito bem recebido. Aos meus amigos, muitos deles espalhados pelo Brasil e pelo mundo, e outros que sempre reencontro ao retornar a Montenegro. Ao apoio e incentivo financeiro do CNPq e do governo brasileiro, e como disse certa vez minha sogra, Dona Erena Dulce Scherer: “Como é bom esse Lula”.

Resumo

Neste trabalho investigamos algumas propriedades magnéticas dos compostos de urânio e netúnio que apresentam coexistência de efeito Kondo e ordem ferromagnética. Utilizamos como modelo inicial o Hamiltoniano de rede de Anderson com dois níveis f degenerados em cada sítio, que corresponde a configuração eletrônica $5f^2$ com spins $S = 1$. Uma derivação da transformação de Schrieffer-Wolff é apresentada para este modelo, onde o Hamiltoniano resultante possui uma largura de banda efetiva para os elétrons f , em adição à interação de Kondo entre os spins f localizados, com $S = 1$, e os spins $1/2$ dos elétrons de condução. O modelo de rede Kondo resultante é tratado em uma aproximação de campo médio e pode descrever ambos os regimes Kondo e uma fraca perda de localidade dos elétrons $5f$. Calculamos as temperaturas de Kondo, T_K , e de Curie, T_C , em função dos parâmetros do modelo: a interação de troca entre os spins dos elétrons localizados e os spins dos elétrons de condução, J_K , a interação de troca entre sítios, J_H , e a largura de banda efetiva dos elétrons f , W_f . Obtemos um diagrama de fases que mostra a coexistência do efeito Kondo e ordem magnética, evidenciando a dependência da temperatura de Curie com a pressão para os compostos de urânio, para diferentes variações da largura de banda efetiva para os elétrons f . Uma região de $T_K < T_C$ é obtida num determinado intervalo de parâmetros e pode ser utilizada para descrever a variação da magnetização em função da temperatura para os compostos de netúnio NpNiSi_2 e Np_2PdGa_3 .

Abstract

In this work we investigate some magnetic properties in uranium and neptunium compounds that show coexistence of Kondo effect and ferromagnetism by using, as initial model, the Anderson lattice Hamiltonian with two-fold degenerate f level in each site, corresponding to the electronic configuration $5f^2$ with spin $S = 1$. We realize a Schrieffer-Wolff transformation for this model, where the new effective Hamiltonian has a finite bandwidth for the f electrons in addition to the Kondo interaction between the spins of f electrons ($S = 1$) and the spins of conduction electrons ($s = 1/2$). The Kondo lattice model is treated in a mean-field approximation and can describe both Kondo and a weak delocalization of $5f$ electrons. We obtain the Kondo temperature, T_K , and the Curie temperature, T_C , as a function of the model parameters, where we define the exchange interaction between spins of localized and conduction electrons, J_K , the exchange interaction between different sites, J_H , and the effective bandwidth of f electrons, W_f . We obtain, therefore, a phase diagram that shows a coexistence of Kondo effect and magnetic order describing the Curie temperature as a function of pressure for uranium compounds, as UTe, for different effective bandwidth. A small region with $T_K < T_C$ is found for a determined range of parameters and it can be used to describe the variation of magnetization *versus* temperature for the neptunium compounds as NpNiSi₂ e Np₂PdGa₃.

Sumário

1	Introdução	p. 7
2	Efeito Kondo: Teoria e experimento	p. 11
2.1	Efeito Kondo de uma impureza	p. 11
2.2	Modelo de Anderson	p. 14
2.3	Transformação de Schrieffer-Wolff	p. 16
2.4	Rede Kondo: Diagrama de Doniach	p. 18
2.5	Coexistência de efeito Kondo e ferromagnetismo	p. 21
2.5.1	Monocalcogenetos de urânio: US, USe e UTe	p. 21
2.5.2	Compostos de netúnio: NpNiSi ₂ e Np ₂ PdGa ₃	p. 27
2.6	Efeito Kondo sub-blindado	p. 30
3	Modelo teórico	p. 33
3.1	Modelo de Anderson para uma rede de dois elétrons localizados por sítio	p. 33
3.2	Transformação de Schrieffer-Wolff para S=1	p. 34
3.2.1	Primeira transição virtual: Interação efetiva local	p. 35
3.2.2	Segunda transição virtual: Interação efetiva entre sítios	p. 39
3.2.3	Aproximação de campo médio	p. 41
4	Hamiltoniano efetivo	p. 47
4.1	O Hamiltoniano campo médio	p. 47
4.2	Funções de Green	p. 48
4.3	Sistema autoconsistente	p. 50

4.3.1	Temperatura finita	p. 50
4.3.2	Densidade de estados	p. 51
4.3.3	Energia livre, energia interna e calor específico	p. 52
5	Resultados e discussão	p. 53
5.1	Caso (a)	p. 55
5.2	Caso (b)	p. 58
5.3	Caso (c)	p. 62
5.4	Anisotropia e campo cristalino	p. 69
5.4.1	Anisotropia	p. 69
5.4.2	Campo cristalino	p. 71
6	Conclusões e perspectivas	p. 74
	Apêndice A – Inclusão da Anisotropia	p. 78
	Apêndice B – Campo cristalino	p. 84
	Apêndice C – Solução da equação de terceiro grau	p. 89
	Apêndice D – Relações de comutação	p. 92
D.1	Relações para $S=1/2$	p. 92
D.2	Relações para $S=1$	p. 93
	Referências Bibliográficas	p. 95

1 *Introdução*

O modelo de rede Kondo é um dos modelos microscópicos importantes para o estudo das propriedades de sistemas eletrônicos fortemente correlacionados e um grande número de trabalhos teóricos nesse tema foi realizado [1]. Esse modelo é usual para descrever a física dos compostos de férmions pesados intermetálicos baseados em terras raras e actinídeos [2]. Em sistemas de férmions pesados os elétrons se comportam de maneiras diferentes conforme sua origem: há os elétrons de condução oriundos dos orbitais atômicos s , d e p , e os elétrons fortemente correlacionados provenientes dos orbitais f . Os elétrons f são geralmente considerados localizados. A interação entre esses dois subsistemas eletrônicos, no limite onde os elétrons f são completamente localizados e formam uma rede de spins localizados, é a essência do modelo de rede Kondo, o qual foi proposto inicialmente para descrever as propriedades dos compostos de cério, onde a competição entre efeito Kondo e ordem magnética foi observada experimentalmente. Essa competição origina um diagrama de fases com várias transições de fase quânticas para temperatura $T = 0$ K. Os resultados teóricos atestam que o modelo de Kondo é uma ferramenta apropriada para descrever as transições quânticas para diferentes valores dos parâmetros externos, tais como o preenchimento de banda, a pressão ou o campo magnético [3, 4].

Na maioria dos compostos de cério, os íons de Ce estão localizados e possuem uma configuração do tipo $4f^1$, correspondendo a spin $S = 1/2$. Esse spin localizado interage antiferromagneticamente com os spins dos elétrons de condução via uma interação de troca J_K . A temperaturas relativamente baixas, os spins localizados ($S = 1/2$) são completamente blindados pelos elétrons de condução, levando à formação de um estado fundamental singleto. Entretanto, o acoplamento local entre os spins f e os elétrons de condução pode dar origem a uma ordem magnética através da interação de Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida (RKKY) [5, 6, 7]. Esta interação é usualmente adicionada ao modelo de rede Kondo como uma interação intersítios entre os spins dos elétrons f [4, 8].

Em alguns compostos de terras-raras e actinídeos, a interação entre efeito Kondo e magnetismo leva à formação de vários fenômenos, tais como competição ou coexistência

de efeito Kondo, ordem magnética e supercondutividade [9, 10, 11]. Estes efeitos dependem fortemente da hibridização entre os elétrons f e os elétrons de condução, que, por sua vez influencia significativamente o nível de localização dos elétrons f . A localização dos elétrons f é sensível a vários parâmetros externos, como temperatura e pressão, e a extensão espacial dos orbitais é muito importante. De fato, no caso dos compostos de cério, os elétrons $4f$ são usualmente localizados, enquanto no caso do urânio e outros compostos actinídeos, os elétrons $5f$ podem ser localizados ou itinerantes, ou ainda entre as duas configurações, dependendo do sistema estudado. Cooper *et al.* [12, 13, 14] utilizaram a presença das duas configurações dos elétrons f para descrever a variação da temperatura de ordem ferromagnética, T_C , em função da pressão aplicada para os compostos de monocalcogenetos de urânio, enquanto que Zwicknagl *et al.* [15, 16] discutiram o aumento da massa efetiva para o composto UPt_3 e UPd_2Al_3 . A natureza da estrutura eletrônica de metais actinídeos tem sido bastante estudada e extensivamente revisada [17, 18, 19, 20].

A diferença entre os elétrons $4f$ e $5f$ leva a diferentes propriedades magnéticas dos compostos de terra-raras e actinídeos [10]. No caso de compostos de cério que apresentam efeito Kondo, uma competição entre o efeito Kondo em cada átomo de Ce e a ordem magnética dos momentos magnéticos de Ce, através da interação RKKY, foi descrita com bastante sucesso pelo assim chamado diagrama de Doniach [21]. Nesse diagrama ambas temperaturas, de Néel T_N (ou temperatura de Curie T_C) e a de Kondo T_K , são obtidas em função da constante da interação de Kondo, J_K . Em muitos dos compostos de Ce, as temperaturas de ordem magnética, T_N ou T_C , são relativamente baixas, tipicamente da ordem de 5-10 K. Com o aumento da pressão (i.e., com o aumento de J_K) as temperaturas de ordem passam através de um máximo e então tendem a zero no ponto crítico quântico. Para valores de pressão acima do ponto crítico o sistema exhibe propriedades de férmions pesados não magnéticos.

A situação nos actinídeos é mais complexa: pode-se obter coexistência entre efeito Kondo e magnetismo. Dentre os actinídeos podemos destacar os compostos de urânio que apresentam ferromagnetismo e uma temperatura de Curie relativamente alta, como o UTe com $T_C = 102$ K [22, 23], o $UCo_{0.5}Sb_2$ com $T_C = 64.5$ K [24] e o $UCu_{0.9}Sb_2$ com $T_C = 113$ K [25]. Há também os compostos de netúnio que apresentam ferromagnetismo: o $NpNiSi_2$ com $T_C = 51.5$ K [26] e o Np_2PdGa_3 com $T_C = 62.5$ K [27]. Todos apresentam uma variação logarítmica na resistividade em função da temperatura, evidenciando a presença do efeito Kondo. A origem desta configuração fundamental diferente observada em compostos de urânio está no fato que os elétrons $5f$ são menos localizados que os elétrons $4f$ e têm a tendência de estarem parcialmente localizados. Entretanto, os elétrons

f podem possuir uma configuração dual, de elétrons localizados ou itinerantes, sendo que os dados experimentais não distinguem claramente entre uma configuração localizada e o regime de valência mista. Assim, é sempre um desafio decidir qual o caminho para discutir os materiais actínídeos. Na série dos monocalcogenetos de urânio, o US posiciona-se próximo à característica itinerante para os elétrons $5f$, enquanto o USe posiciona-se entre itinerante e localizado. Os elétrons $5f$ são quase localizados no UTe, como evidenciado pelas medidas de magnetização [23], além de apresentarem uma temperatura de Curie que passa por um máximo e posteriormente decresce com aplicação de pressão ao sistema, o que é interpretado como uma fraca perda de localidade dos elétrons $5f$ sob pressão [12, 23].

Perkins *et al.* [28, 29] propuseram um modelo de rede Kondo sub-blindada (*underscreened Kondo lattice* - UKL) para descrever a coexistência de efeito Kondo e ferromagnetismo nos compostos de urânio. O modelo considera uma rede de spins localizados f , com $S = 1$, interagindo antiferromagneticamente com os elétrons de condução, com $s = 1/2$. Adicionalmente, uma interação ferromagnética entre os spins $S = 1$ de sítios vizinhos é considerada. Para baixas temperaturas, os elétrons de condução não conseguem blindar completamente os spins dos elétrons localizados f , porém os spins dos elétrons f subblindados podem, assim, interagir e formar um estado ferromagnético coexistente com um estado Kondo. Entretanto, o modelo UKL está restrito ao estudo de compostos de urânio tais como o UTe, visto que nesse caso os elétrons do orbital $5f$ estão relativamente bem localizados e podem ser descritos corretamente por uma configuração $5f^2$, em que os dois elétrons $5f$ formam um estado com $S = 1$.

Neste trabalho, apresentamos um estudo teórico aplicado a compostos de urânio e netúnio que apresentam coexistência de efeito Kondo e ferromagnetismo. Começamos por descrever o modelo de Anderson periódico com dois elétrons f localizados por sítio, que interagem entre si através da interação Coulombiana inter e intra-sítio, e através da interação de Hund. O modelo também contempla a interação dos elétrons f com os elétrons de condução via um termo de hibridização. Realizamos uma transformação de Schrieffer-Wolff (SW) [30], onde consideramos que o estado fundamental para os dois elétrons f é um estado tripleto, com $S_z = \pm 1, 0$. Dessa transformação obtemos um termo que representa a interação entre os spins dos elétrons do orbital f ($S = 1$) e os spins dos elétrons da banda de condução ($s = 1/2$) e também um termo que representa uma largura de banda efetiva para os elétrons f . Levando em conta diferentes formas para a banda efetiva dos elétrons f , mostramos que o modelo pode descrever qualitativamente a variação de T_C em função da pressão observada experimentalmente [31, 32], e também pode descrever as regiões de $T_K < T_C$ indicadas nos compostos de netúnio NpNiSi₂ [26] e

Np_2PdGa_3 [27].

O trabalho está organizado como segue: O capítulo 2 apresenta uma revisão teórica e experimental do efeito Kondo e da coexistência de efeito Kondo e ferromagnetismo. No capítulo 3, apresentamos o modelo teórico proposto e a transformação de Schrieffer-Wolff desenvolvida para $S = 1$. No capítulo 4 usamos uma aproximação de campo médio e definimos T_C e T_K em função dos diferentes parâmetros do sistema. Os resultados e as discussões são apresentados no capítulo 5 e o capítulo 6 descreve a conclusão do nosso trabalho. Por fim, os anexos apresentam nossas propostas para aprimorar o modelo, como a inclusão da anisotropia (A) e do campo cristalino (B), e também algumas relações importantes para o desenvolvimento do trabalho (C) e (D).

2 *Efeito Kondo: Teoria e experimento*

2.1 Efeito Kondo de uma impureza

Em 1964, Kondo [33] propôs um modelo para explicar a queda logarítmica e o mínimo da resistividade, observado experimentalmente em ligas metálicas tais como CuFe em 1931. O modelo consistia em considerar uma interação entre os spins dos elétrons de condução com um spin localizado, via uma interação de *troca*. Motivado pelos resultados experimentais, Kondo estava convencido que o espalhamento dos elétrons de condução por um momento localizado seria a chave para explicar o mínimo da resistividade, e foi o que o levou ao cálculo de ordens maiores na expansão perturbativa para a condutividade elétrica no modelo $s-d$. Em seu trabalho, Kondo apresentou duas observações experimentais para justificar o modelo teórico escolhido:

- A temperatura em que o mínimo da resistividade ocorre, definida como T_{\min} , é proporcional a $c_{\text{imp}}^{1/5}$, onde c_{imp} é a concentração de impurezas por átomo. Isto indica que T_{\min} é pouco sensível à concentração, sendo da ordem de 10-20 K para as concentrações disponíveis experimentalmente. Essa temperatura é usualmente muito alta se comparada com a magnitude da interação de troca entre os spins localizados. Assim, pode-se inferir que os spins localizados não estão correlacionados na temperatura T_{\min} e abaixo dela, estando num estado completamente paramagnético.
- A profundidade do mínimo da resistividade, que é definido pela diferença dos valores da resistividade em $T \rightarrow 0$ ($\rho_{T=0}$) e em T_{\min} (ρ_{\min}), é proporcional a c_{imp} . Como ρ_{\min} também é proporcional a c_{imp} , a profundidade relativa do mínimo da resistividade é independente de c_{imp} , e sua magnitude é frequentemente da ordem de 10% de $\rho_{T=0}$.

Estas duas observações evidenciam que a presença do mínimo da resistividade não é devido a correlação entre os spins localizados, mas devido ao resultado da adição da contribuição

de cada spin. Deve-se notar que essas observações foram feitas para compostos com baixa concentração de impurezas onde o modelo $s-d$ pode ser utilizado. Com o aumento da concentração de impurezas, a interação entre as impurezas torna-se importante e um modelo aprimorado deve ser considerado (seção 2.4).

O Hamiltoniano $s-d$ possui esse nome pois ele descreve a interação entre os elétrons de condução, usualmente descrito pelos elétrons das camadas s , e os spins dos elétrons localizados da camada $3d$ (a notação $s-f$ também é frequentemente utilizada para indicar a interação entre os elétrons s e os elétrons f das camadas $4f$ ou $5f$, presente nos compostos terras-raras e actinídeos). O modelo pode ser escrito como

$$H_{s-d} = \frac{1}{2} \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} J_{\vec{k}, \vec{k}'} e^{i(\vec{k}-\vec{k}') \cdot \vec{R}_i} \left[c_{\vec{k}'\uparrow}^\dagger c_{\vec{k}\downarrow} S^- + c_{\vec{k}'\downarrow}^\dagger c_{\vec{k}\uparrow} S^+ + (c_{\vec{k}'\uparrow}^\dagger c_{\vec{k}\uparrow} - c_{\vec{k}'\downarrow}^\dagger c_{\vec{k}\downarrow}) S_z \right], \quad (2.1)$$

onde $c_{\vec{k}\sigma}^\dagger$ ($c_{\vec{k}\sigma}$) são os operadores de criação (aniquilação) que representam os elétrons de condução com momento \vec{k} e spin σ . $J_{\vec{k}, \vec{k}'}$ representa a interação de troca $s-d$ (ou $s-f$) e S_z , S^\pm são os operadores de spin que representam a impureza magnética. Para evitar qualquer confusão, chamaremos S o spin dos elétrons localizados e s o spin dos elétrons de condução. O cálculo da resistividade, em segunda ordem de $J_{\vec{k}, \vec{k}'}$, corresponde a um termo constante em temperatura, semelhante ao obtido via um potencial de espalhamento puro. Em terceira ordem de $J_{\vec{k}, \vec{k}'}$, Kondo mostrou que os processos de espalhamento davam origem a um termo logarítmico, que poderia explicar a presença do mínimo nos resultados experimentais da resistividade. A resistividade calculada por Kondo [33] pode ser expressa pela seguinte equação:

$$\rho_m = AJ^2 S(S+1) \left[1 - JN(\varepsilon_F) \log \frac{k_B T}{D} \right], \quad (2.2)$$

onde A é um constante e S é o valor de spin da impureza. $N(\varepsilon_F)$ é a densidade de estados no nível de Fermi, $J \equiv J_{\vec{k}, \vec{k}'}$ é a interação de troca e D é o parâmetro de corte associado à largura de banda que limita a região onde o modelo é válido. e está relacionado com a T_K por:

$$k_B T_K = D \exp \left(- \frac{1}{|JN(\varepsilon_F)|} \right). \quad (2.3)$$

Essa última expressão também define a região de temperatura onde o resultado de Kondo é válido. Para $T < T_K$ a aproximação não é válida pois a teoria de perturbação não é mais aplicável. Para baixas temperaturas, o termo $\log \frac{k_B T}{D}$ da equação (2.2) é negativo. Se a interação de troca entre a impureza e os elétrons de condução, J , for antiferromagnética ($J > 0$), a resistividade aumenta à baixas temperaturas. A temperatura de Kondo está

muito próxima do valor de temperatura onde o efeito Kondo é importante, porém não é exatamente o valor no qual a resistividade apresenta o seu valor mínimo (T_K está a esquerda de T_{min}), pois este mínimo depende da concentração de impurezas, como comentado anteriormente. A temperatura Kondo pode variar de 10^{-3} até 10^3 K [34].

A figura 2.1(a) apresenta os resultados experimentais obtidos por Franck *et al.* [35], para cobre (Cu) dopado com ferro (Fe) e a figura 2.1(b) apresenta os resultados de Kondo comparados aos resultados experimentais para ouro (Au) dopado com ferro (Fe) [33]. Da figura 2.1(a) podemos ver que a profundidade do mínimo na resistividade aumenta com o aumento na concentração de Fe.

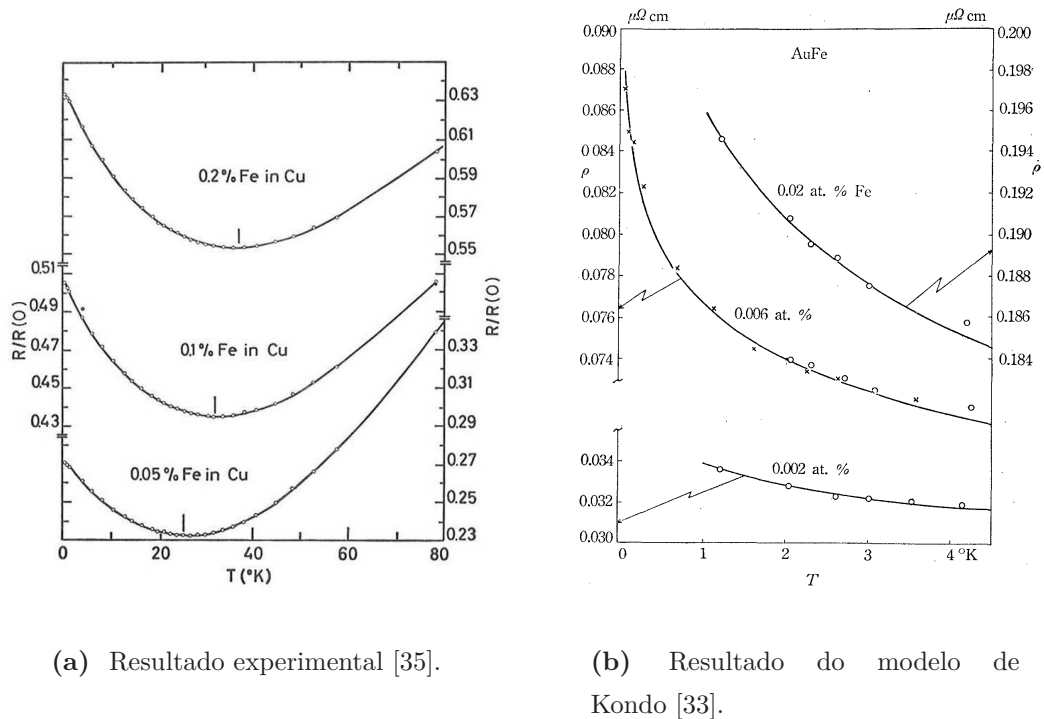


Figura 2.1: Variação da resistividade em função da temperatura. Comparação entre o resultado experimental e o resultado teórico do efeito Kondo para uma impureza.

O problema do efeito Kondo para uma impureza a $T = 0$ K foi resolvido exatamente por Wilson em 1975 [36]. Ele foi o primeiro a mostrar que no estado fundamental o sistema possui uma configuração singleto completamente compensada pelo acoplamento antiparalelo entre os spins dos elétrons de condução, \vec{s}_c , e o spin da impureza localizada, \vec{S}_f . É comum falar em “blindagem” (screening) do spin localizado, que faz desaparecer o momento magnético da impureza, como mostrado esquematicamente nas figuras 2.2(a) e 2.2(b).

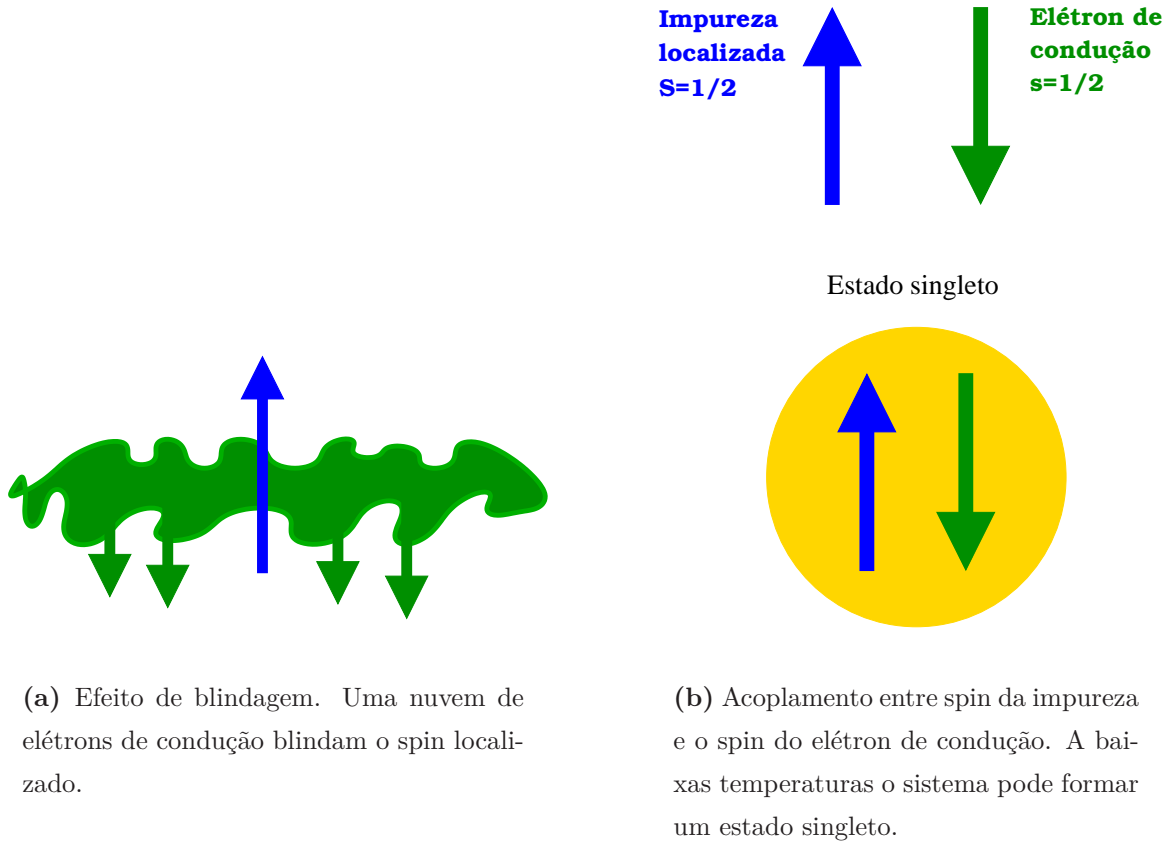


Figura 2.2: Figuras esquemáticas para o efeito Kondo.

2.2 Modelo de Anderson

Ambos modelos, de Kondo [33] e de Anderson [37], consideram a interação entre uma impureza localizada e os elétrons de condução. Entretanto, enquanto o modelo de Kondo utiliza uma representação de spins, o modelo de Anderson utiliza uma representação de elétrons. O modelo de Anderson pode ser escrito como:

$$H = H_0 + H_{hib}, \quad (2.4)$$

$$H_0 = \sum_{\vec{k}\sigma} \epsilon_{\vec{k}} n_{\vec{k}\sigma} + \sum_{\sigma} \epsilon_f n_{\sigma}^f + U n_{\uparrow}^f n_{\downarrow}^f, \quad (2.5)$$

$$H_{hib} = \sum_{\vec{k}\sigma} \left(V_{\vec{k}f} c_{\vec{k}\sigma}^{\dagger} f_{\sigma} + V_{\vec{k}f}^* f_{\sigma}^{\dagger} c_{\vec{k}\sigma} \right), \quad (2.6)$$

onde $\epsilon_{\vec{k}}$ e ϵ_f são, respectivamente, as energias dos elétrons da banda de condução \vec{k} e do orbital localizado, f , $c_{\vec{k}\sigma}^{\dagger}$ (f_{σ}^{\dagger}) é o operador de criação para os elétrons \vec{k} (f), $c_{\vec{k}\sigma}$ (f_{σ}) é o operador destruição para \vec{k} (f) e $n_{\vec{k}\sigma}$ (n_{σ}^f) é o operador número. H_{hib} representa a hibridização dos estados \vec{k} e f e U é a repulsão Coulombiana entre elétrons com spins

opostos no mesmo orbital f . A repulsão Coulombiana é considerada normalmente grande para se levar em conta sistemas fortemente correlacionados. Para uma única impureza, a solução numa aproximação campo médio [37] leva a uma densidade de estados do tipo lorentziana

$$\rho_{f\sigma}(\epsilon) = \frac{1}{\pi} \frac{\Delta}{(\epsilon - \epsilon_{f\sigma})^2 + \Delta^2}, \quad (2.7)$$

onde $\epsilon_{f\sigma} = \epsilon_f + U\langle n_{\bar{\sigma}}^f \rangle$. A largura da lorentziana é definida por $\Delta = \pi\rho_s V_{kf}^2$ (sendo ρ_s a densidade de estados dos elétrons de condução), que permite a obtenção de um valor não inteiro para o número de elétrons localizados. Pode-se obter também uma solução magnética no caso em que $U\rho_f(\epsilon_F) > 1$, onde ϵ_F é a energia no nível de Fermi. Por exemplo, a liga CuMn é magnética enquanto AlMn não é, devido a densidade de estados para os elétrons localizados, hibridizados com os elétrons de condução no nível de Fermi, ser maior no cobre do que no alumínio [38]. Entretanto, para uma impureza, a solução magnética do modelo de Anderson não corresponde ao resultado esperado que é o de polarização nula, i.e., a magnetização $m \equiv 0$.

Os casos de valência intermediária e o efeito Kondo foram estudados por Haldane [39, 10], utilizando o Hamiltoniano de Anderson através da teoria de escala. Ele mostrou que a densidade de estados possui um estrutura de dois picos no regime Kondo-líquido de Fermi a $T = 0$. Há um pico com largura Δ localizado na energia ϵ_f do nível $4f$ e um pico localizado no nível de Fermi com largura igual a T_K , como mostrado na figura 2.3. No regime de valência intermediária, a densidade de estados com pico de largura Δ no nível de Fermi é recuperado.

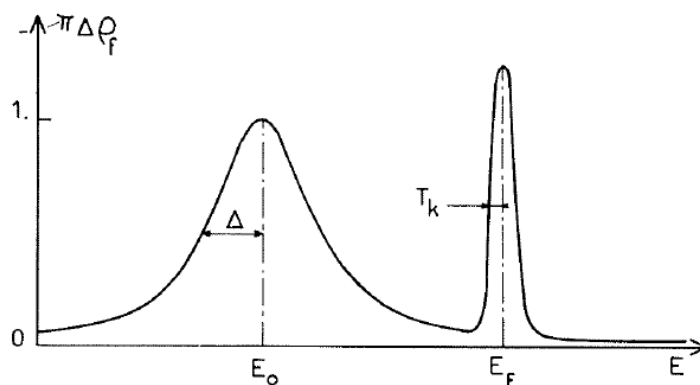


Figura 2.3: Densidade de estados esquemática no limite Kondo [10, 39].

2.3 Transformação de Schrieffer-Wolff

A transformação de Schrieffer-Wolff [30] foi usada para relacionar o modelo de Anderson para uma impureza e o modelo de Kondo. Na transformação de Schrieffer-Wolff (SW) o termo de hibridização, H_{hib} no modelo de Anderson (equação (2.4)), é eliminado em primeira ordem por uma transformação canônica. Esta transformação canônica, usada para eliminar em primeira ordem os termos em $V_{\vec{k}f}$ da equação (2.4) é definida por:

$$\bar{H} \equiv e^S H e^{-S}, \quad (2.8)$$

onde S é a matriz transformação. Expandindo a equação (2.8) temos:

$$\bar{H} = H + [S, H] + \frac{1}{2}[S, [S, H]] + \dots \quad (2.9)$$

Podemos eliminar H_{hib} em primeira ordem escolhendo adequadamente S tal que:

$$H_{hib} = -[S, H_0] = [H_0, S]. \quad (2.10)$$

Truncando a equação (2.9), podemos reescrever H_{trans} na forma:

$$\bar{H} \approx H_0 + \tilde{H}, \quad (2.11)$$

onde

$$\tilde{H} = \frac{1}{2}[S, H_{hib}]. \quad (2.12)$$

Da equação (2.10) pode ser obtida a expressão para S :

$$S = \sum_{\vec{k}\sigma\alpha} \left[\frac{V_{\vec{k}f}}{\epsilon_{\vec{k}} - (\epsilon_f + U)} n_{\sigma}^f c_{\vec{k}\sigma}^{\dagger} f_{\sigma}^{\dagger} + \frac{V_{\vec{k}f}}{\epsilon_{\vec{k}} - \epsilon_f} (1 - n_{\sigma}^f) c_{\vec{k}\sigma}^{\dagger} f_{\sigma}^{\dagger} - h.c. \right], \quad (2.13)$$

Dentre os termos oriundos da transformação de Schrieffer-Wolff para uma impureza localizada [30], o principal é o termo de interação de troca $s-f$ que é escrito pela equação

$$H_{s-f} = \frac{1}{2} \sum_{\vec{k}\vec{k}'} J_{\vec{k}'\vec{k}} \left[c_{\vec{k}'\uparrow}^{\dagger} c_{\vec{k}\downarrow} S^{f-} + c_{\vec{k}'\downarrow}^{\dagger} c_{\vec{k}\uparrow} S^{f+} + (c_{\vec{k}'\uparrow}^{\dagger} c_{\vec{k}\uparrow} + c_{\vec{k}'\downarrow}^{\dagger} c_{\vec{k}\downarrow}) S^{fz} \right], \quad (2.14)$$

onde a interação de troca tem a forma

$$J_{\vec{k}'\vec{k}} = -V_{\vec{k}'f} V_{\vec{k}f}^* \left(\frac{1}{\epsilon_{\vec{k}'} - (\epsilon_f + U)} + \frac{1}{\epsilon_{\vec{k}'} - (\epsilon_f + U)} - \frac{1}{\epsilon_{\vec{k}'} - \epsilon_f} - \frac{1}{\epsilon_{\vec{k}'} - \epsilon_f} \right). \quad (2.15)$$

Assim, o Hamiltoniano efetivo obtido é

$$\bar{H} = H'_0 + H_{s-f}, \quad (2.16)$$

onde H'_0 representa o H_0 renormalizado com alguns termos da transformação de SW. No limite em que \vec{k} e \vec{k}' estão próximos da energia de Fermi (escolhido $\varepsilon_f = 0$), pode-se simplificar a expressão para $J_{\vec{k}'\vec{k}}$ como sendo

$$J_{k_F k_F} \equiv J_K = -2|V_{k_F, f}|^2 \frac{U}{\varepsilon_f(\varepsilon_f + U)} > 0, \quad (2.17)$$

onde $\varepsilon_f < 0$ e $\varepsilon_f + U > 0$. Este termo pode ser identificado como uma interação antiferromagnética, visto que para J_0 positivo há o favorecimento do acoplamento antiferromagnético. No limite em que U é grande, pode-se ainda escrever que:

$$J_K = -2 \frac{|V_{k_F, f}|^2}{\varepsilon_f} = 2 \frac{|V_{k_F, f}|^2}{|\varepsilon_f|}. \quad (2.18)$$

Desta última equação podemos entender como a variação da pressão está relacionada à variação de J_0 , que é usualmente comparada ao resultados experimentais. Há duas linhas de pensamento: a primeira considera que o aumento da pressão está associado ao aumento de $V_{k_F, f}$, enquanto a segunda associa à redução de $|\varepsilon_f|$. Devemos notar que o efeito da pressão é sempre o de aumentar o valor da interação de troca, J_K , e esta é uma das melhores maneiras de se estudar o efeito Kondo em compostos de cério [10].

Coqblin e Schrieffer [40, 41] mostraram que a transformação de SW pode ser compreendida como uma transição virtual de segunda ordem. Considerando que os estados $|a\rangle$, $|b\rangle$ e $|c\rangle$ são autoestados de H_0 , e suas energias respectivas são E_a , E_b e E_c , a equação (2.10) pode ser escrita como:

$$\langle b|S|a\rangle = \frac{\langle b|H_{hib}|a\rangle}{E_b - E_a}, \quad (2.19)$$

de onde podemos obter uma expressão para \tilde{H} na forma

$$\langle b|\tilde{H}|a\rangle |b\rangle \langle a| = \frac{1}{2} \sum_c \langle b|H_{hib}|c\rangle \langle c|H_{hib}|a\rangle \left(\frac{1}{E_a - E_c} + \frac{1}{E_b - E_c} \right) |b\rangle \langle a|, \quad (2.20)$$

A equação (2.20) descreve uma das principais equações deste trabalho. Ela representa a transição virtual entre o estado inicial $|a\rangle$ através do estado intermediário $|c\rangle$, chegando ao estado final $|b\rangle$. Cada um destes estados são conectados pela aplicação do Hamiltoniano H_{hib} .

2.4 Rede Kondo: Diagrama de Doniach

O modelo Kondo considera a interação de uma impureza magnética numa liga diluída, portanto nesses sistemas não há ordem magnética. Quando a concentração de átomos do tipo f é aumentada, a interação entre os spins localizados, dos elétrons f deste sistema, começa a ser importante e a ordem magnética pode ser observada. Estes spins localizados estão relativamente distantes uns dos outros e não interagem diretamente. A presença de um destes spins localizados origina uma polarização nos elétrons de condução, fazendo com que outro spin localizado deste sistema sinta a presença deste, devido ao campo magnético originado pela polarização dos elétrons de condução. Este efeito é conhecido como interação RKKY [5, 6, 7]), o qual é de longo alcance e troca de sinal conforme a distância entre os spins. A equação (2.21) descreve a forma da interação

$$H_{RKKY} = J^2 \chi(x - x') \vec{S}(x) \cdot \vec{S}(x'), \quad \chi(r) \sim N(\varepsilon_F) \frac{\cos(2k_F r)}{|k_F r|^3}, \quad (2.21)$$

onde k_F é o vetor de onda no nível de Fermi e $S(x)$ representa o spin localizado na posição x .

Quando algum tipo de ordem magnética aparece no sistema, o efeito Kondo é suprimido. Essa situação pode ser entendida quando são comparadas as escalas de energia para o efeito Kondo e para a interação RKKY, como apresentado pelo diagrama de Doniach [21], figura 2.4. Para o efeito Kondo a energia característica escala com $T_{K0} \sim \exp(-1/J_K N(\varepsilon))$, enquanto para a interação RKKY a energia característica escala com $T_{RKKY} \sim J_K^2 N(\varepsilon)$. Sendo assim, no limite de fraco acoplamento (J_K pequeno) a temperatura para RKKY domina sobre a temperatura Kondo [10]. À medida que $N(\varepsilon)J_K$ aumenta, T_K torna-se muito maior, levando a supressão dos momentos magnéticos. A real temperatura de ordem T_N cresce inicialmente com o aumento de $N(\varepsilon)J_K$ até um valor máximo e depois tende a zero para um valor crítico $(N(\varepsilon)J_K)_c$.

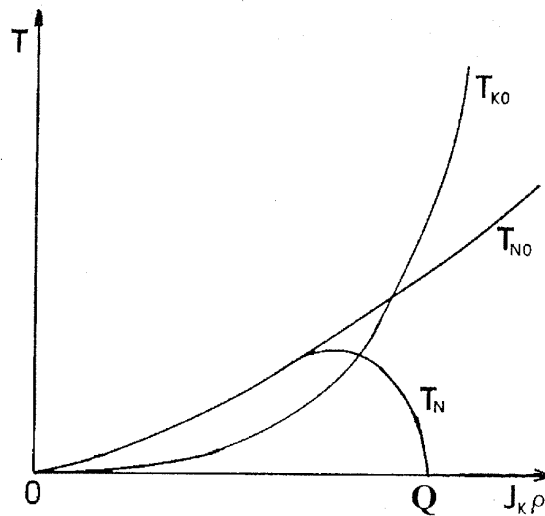


Figura 2.4: Diagrama de Doniach. T_{K0} representa a temperatura Kondo, T_{RKKY} representa a temperatura de ordem magnética na ausência de efeito Kondo e T_N representa a real temperatura de ordem magnética.

Como comentado na seção 2.3, a variação de J_K está relacionada com a variação da pressão aplicada ao sistema. Quando aumentamos a pressão, a energia dos elétrons localizados $|\epsilon_f|$ diminui (a hibridização $|V_{k_F,f}|$ aumenta), o que faz aumentar $J_K \sim |V_{k_F,f}|^2/|\epsilon_f|$. Assim, aumentar o parâmetro J_K na teoria possui o mesmo efeito de aumentar a pressão no experimento. A figura 2.5 apresenta o diagrama de fases para o composto CeIn_3 [42, 43]. Esse resultado experimental está claramente de acordo com o diagrama de Doniach. Para baixos valores da pressão, o sistema apresenta ordem antiferromagnética. A medida que a pressão aumenta, a temperatura de ordem antiferromagnética, T_N , diminui e vai à zero para um valor crítico da pressão, P_c , o qual caracteriza um ponto crítico quântico (QCP - Quantum Critical Point). Para grandes valores da pressão, o sistema torna-se um líquido de Fermi.

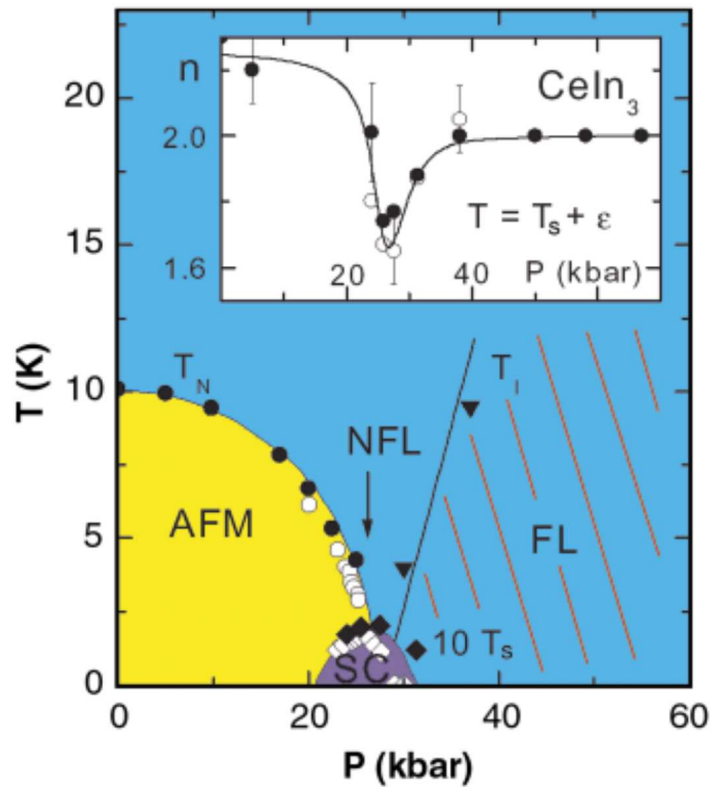


Figura 2.5: Diagrama de fases para o composto antiferromagnético CeIn_3 . T_N e T_I são a temperatura de Néel (antiferromagnética) e de “crossover” para o regime de líquido de Fermi, respectivamente [42, 43]. Os dados no interior apresentam a variação do expoente n , derivado da expressão para a resistividade elétrica $\rho = \rho_0 + A_n T^n$, em função da pressão aplicada. A região de “não líquido de Fermi” ($n \neq 2$) é observada em P_c , onde uma fase supercondutora pode ser obtida.

O diagrama de Doniach apresenta também uma grande vantagem em separar os compostos de cério em dois grupos: o primeiro grupo inclui os compostos de cério que possuem uma característica mista de efeito Kondo e magnetismo para pressões abaixo da pressão crítica P_c , como por exemplo no composto de CeAl_2 que possui $T_N = 3.85$ K e um valor para a constante do calor específico $\gamma = 135$ mJ/molK². O segundo grupo corresponde aos compostos de cério que possuem somente uma forte característica Kondo ou de “férmions pesados”, como o composto CeAl_3 , que não se ordena magneticamente e possui $\gamma = 1600$ mJ/molK² [10].

O modelo da rede Kondo difere do modelo Kondo pois considera que não há apenas um spin localizado no sistema (impureza), mas sim uma rede de spins localizados. Os spins dos elétrons de condução interagem com os spins dos elétrons f que, por sua vez, formam uma rede interagente de spins localizados, que podem interagir através da interação RKKY. Historicamente, o modelo da rede Kondo foi proposto para o estudo das propriedades dos

compostos de cério (Ce), onde a competição entre o efeito Kondo e ordem magnética foi observada experimentalmente (para uma revisão sobre efeito Kondo, ver referência [9]). A interação RKKY é muitas vezes adicionada *ad hoc* ao modelo da rede Kondo através de uma interação de *troca* entre os spins localizados f , que estão distribuídos em diferentes sítios [28, 44, 45].

2.5 Coexistência de efeito Kondo e ferromagnetismo

2.5.1 Monocalcogenetos de urânio: US, USe e UTe

A série dos calcogênios compreende os elementos da coluna 16 ou 6A da tabela periódica: O (oxigênio), S (enxofre), Se (selênio), Te (telúrio) e Po (polônio). Esses elementos possuem 6 elétrons na camada de valência (s^2p^4) e uma tendência a receber elétrons. Os compostos conhecidos como urânio monocalcogênios compreendem os compostos de US, USe e UTe. As propriedades elétricas desses três compostos US, USe e UTe, serão descritas a seguir. Uma das principais discussões é a possível coexistência de efeito Kondo e ferromagnetismo. Os três compostos são classificados como ferromagnéticos, com temperaturas de ordem ferromagnéticas T_C iguais a 180 K, 160 K e 104 K, respectivamente, como mostrado na primeira coluna da tabela 2.1 [23].

Composto	Parâmetro de rede (Å)	T_C (K)	Momento PM (μ_B/U)	Momento ordenado (μ_B/U) (neutron)
US	5.489	180	2.25	1.7
USe	5.744	160	2.5	2.0
UTe	6.155	104	2.7	2.25

Tabela 2.1: Alguns parâmetros para os urânios monocalcogênios [23].

A variação da resistividade em função da temperatura apresenta similaridades e diferenças entre os compostos, como pode ser observado na figura 2.6.

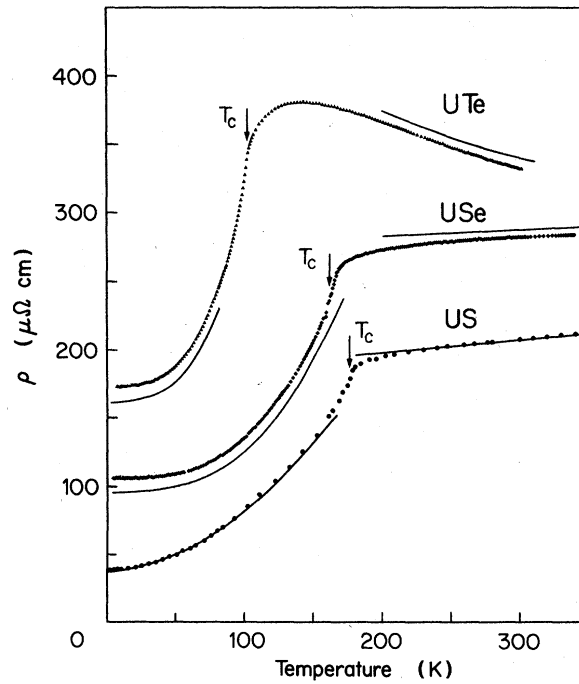


Figura 2.6: Resistividade dos compostos de urânio monocalcogênios [22].

As regiões de $T < T_C$ e $T > T_C$ parecem descrever fenômenos similares. Entretanto, diferentes explicações são apontadas para cada caso [22]. Para o espalhamento de elétrons em ondas de spin, as quais possuem dispersão quadrática e um gap de energia Δ , é encontrado que a contribuição magnética (mágnons) para a resistividade é dada pela expressão

$$\rho_m = T^2 e^{-\Delta/k_B T}. \quad (2.22)$$

Adicionando uma contribuição linear devido aos fônons (c_{fon}) e um termo de resistividade residual (ρ_0), pode-se “fitar” as curvas de resistividade para todos os monocalcogenetos de urânio.

Para o US, foram investigados cinco amostras [22] com resistividade residual entre 19 e 45 $\mu\Omega\text{cm}$, onde a maioria apresenta um valor próximo de $\rho_0 \sim 40 \mu\Omega\text{cm}$. Acima de 240 K a resistividade aumenta em toda a região analisada, onde a partir da inclinação da curva pode ser obtido o valor de $c_{fon} = 0.092 \mu\Omega\text{cm}/\text{K}$ para a contribuição linear (fonônica) da resistividade. Para temperaturas com valores até $\sim 100\text{K}$, a resistividade obedece uma configuração T^2 e pode ser expressa na forma

$$\rho = c_m T^2 + c_{fon} T + \rho_0. \quad (2.23)$$

onde $c_m = 0.0036 \mu\Omega\text{cm}/\text{K}^2$. Aqui não temos a dependência em Δ , como na equação

anterior, pois $\Delta = 0$ devido a ausência de picos nos espalhamentos de neutron inelásticos [46].

A resistividade residual para o USe é duas vezes maior do que para o US, $\rho_0 \sim 80 - 105 \mu\Omega\text{cm}$, em seis amostras investigadas [22]. A resistividade também aumenta linearmente acima de 240 K, mas o coeficiente $c_{fon} = 0.044 \mu\Omega\text{cm/K}$ é menor. A resistividade para $T < 150$ K pode ser obtida pela equação

$$\rho = c_m T^2 e^{-\Delta/k_B T} + c_{fon} T + \rho_0. \quad (2.24)$$

onde $\Delta = 135 Kk_B$ e $c_m = 0.01 \mu\Omega\text{cm/K}^2$. O valor de Δ obtido é puramente um resultado do “fitting” da figura experimental, pois até o momento não foram realizados experimentos de espalhamento de neutrons inelásticos para esse composto para uma possível comparação com os resultados da resistividade.

Para o composto UTe, a resistividade residual é da ordem de $170 \mu\Omega\text{cm}$. A diferença da variação da resistividade acima de T_C para os dois monocalcogênios apresentados acima pode ser observada pela presença de um máximo e uma posterior variação logarítmica na forma

$$\rho_K \propto c_K \ln k_B T / E_F, \quad (2.25)$$

evidenciando a característica de efeito Kondo no composto UTe. Para $T < 90$ K, a resistividade pode ser expressa por duas equações fenomenológicas: como uma lei de potências, através da equação

$$\rho - \rho_0 \propto T^{3.0}, \quad (2.26)$$

e também pela equação (2.24), com $c_m = 0.033 \mu\Omega\text{cm/K}^2$. Nesta equação os parâmetros Δ e c_{fon} foram tomados como parâmetros livres e com os valores de $95 K/k_B$ e $0.07 \mu\Omega\text{cm/K}$, respectivamente. A equação (2.24) parece reproduzir melhor o resultado a baixas temperaturas. Entretanto, o valor de $\Delta = 165 Kk_B$ encontrado experimentalmente [46] difere do valor utilizado para obtenção do melhor “fitting”. Isto pode estar relacionado ao valor assumido para c_{fon} como também a grande região de temperatura usada para o “fitting”, visto que o valor experimental foi obtido para temperatura de 4 K.

A variação de T_C em função da pressão aplicada, apresentada na figura 2.7, mostra resultados interessantes [31, 32]. T_C aumenta com taxas de +13.3 K/GPa e +2.7 K/GPa para os compostos de UTe (figura 2.7(a)) e de USe (figura 2.7(b)), respectivamente. Para US, figura 2.7(c), T_C diminui a uma taxa de -3.9 K/GPa.

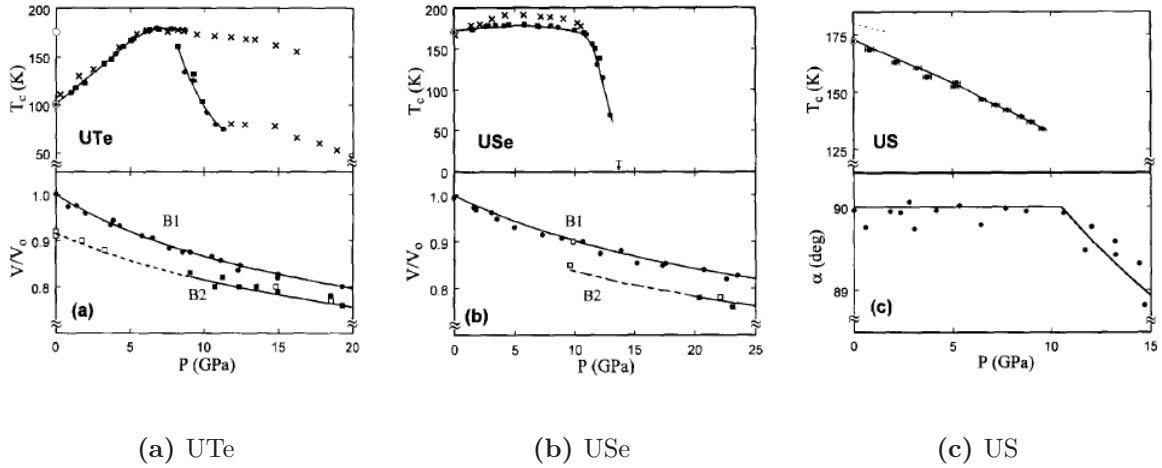


Figura 2.7: Variação de T_C em função da pressão aplicada, variação do volume nas duas fases B1 e B2 para UTe e USe, respectivamente, e variação do ângulo da distorção romboédrica para US [31, 32].

Os urânios monocalcogênios possuem uma estrutura cristalina do tipo NaCl (fase B1) a pressão ambiente e, à medida que a pressão aumenta, estes compostos apresentam uma transição de fase: UTe e USe transformam-se numa estrutura CsCl (fase B2) a pressões de $P \geq 9$ GPa e $P \geq 20$ GPa, respectivamente, enquanto US sofre uma distorção romboédrica para $P \geq 10$ GPa [31].

Os compostos de urânio são sensíveis à distância U-U entre os primeiros vizinhos. Para grandes valores da distância entre os elétrons $5f$, pode-se obter ordem magnética a temperaturas relativamente baixas. À medida que a separação é diminuída até ou abaixo da região $d_{U-U} \leq 3.4 - 3.6$ Å, a ordem magnética tende a desaparecer. Em pressão ambiente os compostos estão na fase B1, posicionados à direita da região chamada de zona de Hill, como apresentado pela figura 2.8. A zona de Hill é definida como a distância entre os íons de urânio em que há extinção da ordem magnética ($d_{U-U} \leq 3.4 - 3.6$ Å).

Quando a pressão atinge 13 GPa, ocorre a transição B1-B2 para UTe, e há uma diminuição no volume, o que faz com que a distância entre os íons se aproxime de um valor próximo da zona de Hill, diminuindo a temperatura T_C . Como os parâmetros de rede para o UTe, USe e US diminuem, é esperado que seja necessário maior pressão para

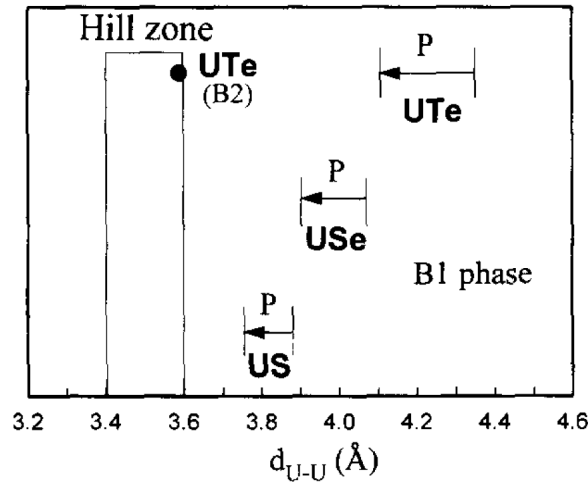


Figura 2.8: Espaçamento entre os íons de urânio para os monocalcogênios. Quando UTe sofre a transição para a fase B2, a distância U-U torna-se próxima a zona de Hill e a transição ferromagnética diminui [31].

o máximo de T_C no UTe do que para o USe, e estas são respectivamente 7 e 6 GPa, e aparentemente seriam necessárias pressões negativas para US.

Entretanto, um modelo que descreva a localização dos elétrons $5f$ simplesmente com a separação urânio-urânio pode estar errado. Schoenes *et al.* [23] argumentam que o aumento no espaçamento entre os íons de urânio no composto UTe diluído ($U_{0.2}(La_{0.15}Y_{0.85})_{0.8}Te$) apresenta vários sinais de separação pelo campo cristalino, evidenciando o caráter localizado do composto, enquanto que para o composto US mais diluído ($U_xLa_{1-x}S$) não há nenhum sinal de efeito do campo cristalino. Para $T > T_C$, as resistividades do composto UTe e do composto diluído $U_{0.2}(La_{0.15}Y_{0.85})_{0.8}Te$, apresentam um mínimo e uma variação logarítmica, ver figuras 2.6 e 2.9(a). No caso do $U_xLa_{1-x}S$ (figura 2.9(b)), são encontrados diferentes regimes: para o composto puro LaS ($x = 0$), a resistividade apresenta um comportamento típico de um sistema elétron-fônon com coeficiente de temperatura positivo. Para $x \leq 0.5$, o sistema passa para um comportamento do tipo Kondo, com coeficiente de temperatura negativo, evidenciado pela presença de um mínimo na resistividade. Nesse regime é evidente que a localização diminui com a diluição, contrariando os resultados para UTe diluído. O valor de $x = 0.6$ apresenta um resultado interessante: a variação da resistividade apresenta uma configuração similar ao caso UTe puro. Quando a temperatura aumenta, há uma transição ferromagnética e para grandes valores de temperatura é observada uma variação logarítmica da resistividade. Para $x > 0.7$, o sistema não aumenta a localização mas apresenta uma massa efetiva até vinte vezes maior que para o estado puro do US, sendo esse aumento devido a forte hibridização entre os elétrons f e os elétrons de condução.

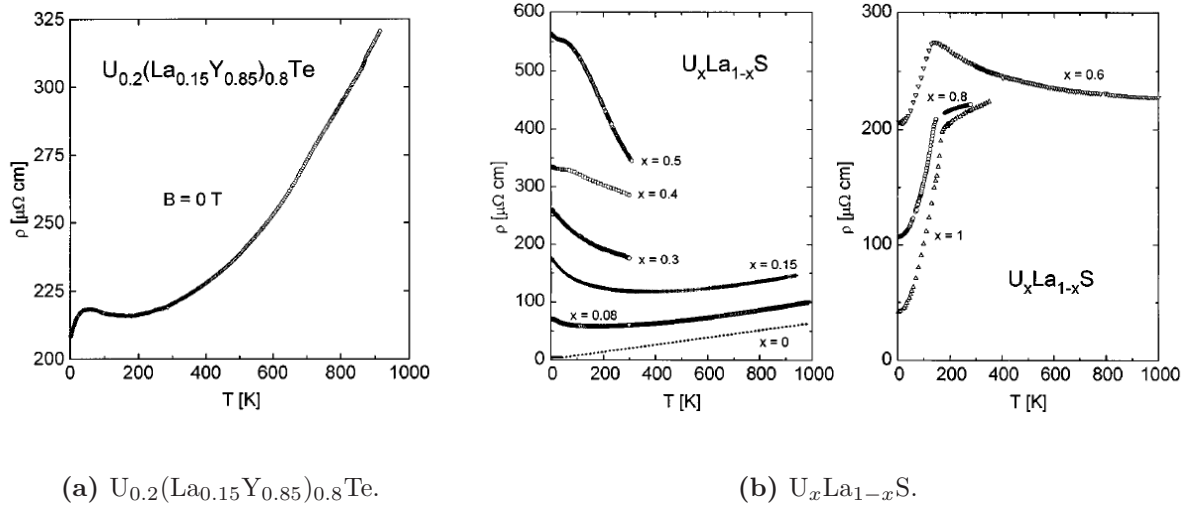


Figura 2.9: Resistividade para os compostos diluídos de urânio [23].

Os valores do momento paramagnético e do momento magnético ordenado aumentam com o aumento do parâmetro de rede, i.e., com o aumento da separação $5f-5f$ e com a diminuição de T_C (tabela 2.1). Entretanto, os valores, $2.25 \mu_B/U$, $2.5 \mu_B/U$ e $2.7 \mu_B/U$, para o momento paramagnético e $1.7 \mu_B/U$, $2.0 \mu_B/U$ e $2.25 \mu_B/U$, para o momento magnético ordenado dos compostos US, USe e UTe, respectivamente, são consideravelmente menores dos que os valores encontrados para o íon-livre U nas configurações $5f^2$ ($3.58 \mu_B/U$ e $3.2 \mu_B/U$) e $5f^3$ ($3.62 \mu_B/U$ e $3.27 \mu_B/U$) [23].

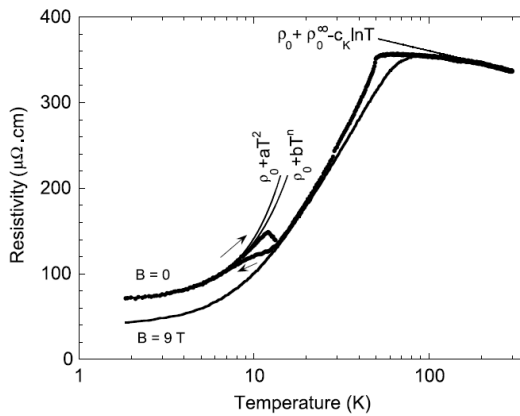
Os resultados de espectroscopia de fotoemissão ultravioleta (UPS) [47] para os compostos UTe e USe apresentam características de elétrons f quase localizados, e os de espectroscopia de fotoemissão de raios-X (XPS) [48] revelam características de elétrons f localizados para UTe. Os resultados de espalhamento de nêutrons [49, 46] encontram faixas bem definidas de excitações magnéticas para o composto UTe, enquanto há ausência dessa configuração para o composto US. Por todas essas constatações, o composto US é considerado como possuindo característica de elétrons itinerantes, o USe está numa região intermediária entre itinerante e localizados e o UTe possui característica de sistema quase localizado [12, 22, 23, 31]

Cooper *et al.* [12, 13, 14] mostraram que a variação de T_C com a pressão nos compostos de urânio tais como US, USe e UTe, pode ser explicada usando-se LDA (*Local Density Approximation*) e LDA+U (LDA “plus” correlation energy U). O ponto principal na teoria é explorar o fato de que os elétrons f se comportam de duas maneiras diferentes: podem possuir características de elétrons itinerantes e de elétrons localizados. A presença dos dois

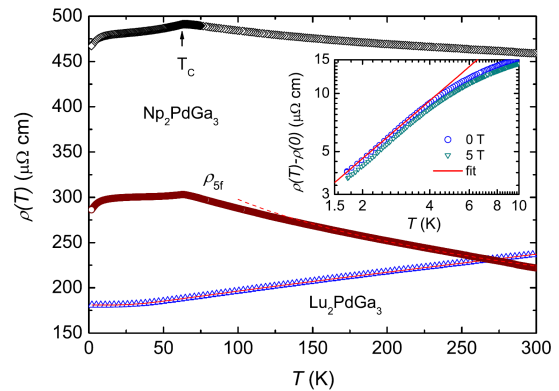
comportamentos permite obter uma competição entre as duas configurações quando há a variação da pressão. Basicamente, o aumento na pressão aumenta o número de elétrons itinerantes e há um aumento na largura de densidade de estados, que diminui o valor de T_C . Cornelius *et. al.* argumentam que a variação de T_C em função da pressão não pode ser explicada pelo diagrama de Doniach, visto que este não considera a itinerância dos elétrons f e que um modelo que considere a presença de elétrons f itinerantes e localizados pode apresentar melhor descrição da variação de T_C . Esse argumento serve de motivação para analisarmos os compostos de urânio através do modelo de rede de Kondo sub-blindada (UKL) [28] adicionando algum termo que contemple a perda de localidade dos elétrons f com o aumento da pressão, visto que o modelo UKL apresenta coexistência de efeito Kondo e ferromagnetismo, que é uma característica bem definida para os compostos de monocalcogenetos de urânio [22] e que não é obtida nos trabalhos de Cooper *et al.*.

2.5.2 Compostos de netúnio: NpNiSi_2 e Np_2PdGa_3

Os compostos de netúnio são também actínídeos que apresentam coexistência de efeito Kondo e ferromagnetismo [26, 27]. Do ponto de vista geral, Np possui configurações Np^{3+} ($5f^4$) e Np^{4+} ($5f^3$). A figura 2.10 apresenta a resistividade para os compostos NpNiSi_2 e Np_2PdGa_3 .



(a) NpNiSi_2 [26].



(b) Np_2PdGa_3 [27].

Figura 2.10: Variação da resistividade em função da temperatura para os compostos de netúnio.

NpNiSi_2 possui $T_C = 51.5$ K. A resistividade apresenta uma típica relação quadrática

em temperatura para $T < 8$ K. Nessa região, a resistividade pode ser expressa pela equação

$$\rho(T) = \rho_0 + aT^2, \quad (2.27)$$

onde são encontrados os valores: $\rho_0 = 69.4\mu\Omega\text{cm}$ e $a = 0.72\mu\Omega\text{cmK}^{-2}$. Para $T \sim 13$ K há uma anomalia, que é interpretada como a existência de um fase antiferromagnética a baixas temperaturas e que é facilmente destruída com a aplicação de um campo magnético externo [26]. Acima de T_C , a resistividade apresenta queda logarítmica que pode ser descrita pela equação abaixo

$$\rho(T) = \rho_0 + \rho_0^\infty - c_K \ln T, \quad (2.28)$$

onde o termo independente de desordem de spin é $\rho_0^\infty = 389\mu\Omega\text{cm}$ e o coeficiente Kondo, c_K , é $20.9\mu\Omega\text{cm}$. No caso do composto Np_2PdGa_3 , a resistividade possui uma forma diferente. A figura 2.10(b) apresenta a resistividade em função da temperatura do composto de referência Lu_2PdGa_3 e do composto Np_2PdGa_3 [27]. A curva indicada como ρ_{5f} representa a diferença da resistividade entre os dois compostos. Pode ser visto um pico na região de $T_C = 62.5$ K e para temperaturas da ordem de 150 K uma queda logarítmica pode ser encontrada. Abaixo de T_C a resistividade diminui devido à redução do termo de desordem de spin. Para baixas temperaturas, a resistividade mostra uma dependência linear com a temperatura, como mostrado na figura no interior de 2.10.

O calor específico apresentado na figura 2.11 também mostra diferenças entre NpNiSi_2 e Np_2PdGa_3 .

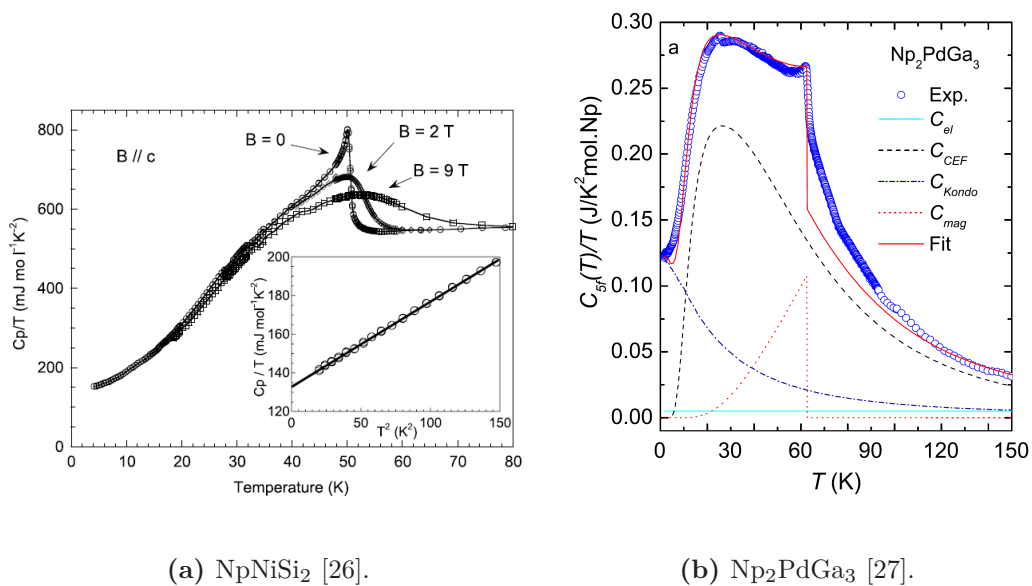


Figura 2.11: Calor específico.

Para NpNiSi_2 , o valor de $T_C = 51.5$ K é evidenciado. Para baixos valores de temperatura ($T < 12$ K), o calor específico pode ser representado pelas contribuições fonônicas e eletrônicas

$$C_P/T = \gamma + \beta T^2, \quad (2.29)$$

onde $\gamma = 133$ mJ mol⁻¹K⁻² e $\beta = 0.438$ mJ mol⁻¹ K⁻⁴. Para o composto Np_2PdGa_3 , o calor específico, quando $T < T_C$, é descrito como a soma

$$C = C_{el} + C_{CEF} + C_{Kondo} + C_{mag}, \quad (2.30)$$

onde C_{el} representa a contribuição eletrônica, C_{CEF} a contribuição do campo cristalino devido à separação dos níveis de energia dos íons Np^{+3} , C_{Kondo} é o calor específico decorrente do efeito Kondo e C_{mag} é a contribuição magnética. O calor específico mostra bastante acordo com a soma dos termos descritos pela equação (2.30), onde é encontrado um valor da constante de Sommerfield $\gamma = 120$ mJ/K² mol Np.

Tran *et al.* [27] utilizam o resultado obtido por Rajan [50] para estimar o valor da temperatura Kondo, T_K , para o composto Np_2PdGa_3 . O trabalho de Rajan consiste em analisar as propriedades termodinâmicas do modelo de Coqblin-Schriffer [41]. Para uma simples comparação, considerando o momento angular total $J \equiv 1/2$, a relação pode ser escrita como:

$$T_K \sim \pi R/6\gamma, \quad (2.31)$$

onde R é a constante universal dos gases perfeitos e γ é a constante de Sommerfield do calor específico. Para o composto Np_2PdGa_3 tem-se $\gamma = 120$ mJ/K² mol Np e pode-se obter $T_K \sim 36$ K. A contribuição do campo cristalino (CEF) para o calor específico e para a susceptibilidade magnética (não mostrada aqui), figura 2.11, é consistente com a presença do campo cristalino com energias de separação de $\Delta_{CEF}/k_B \sim 60$ K e 180 K. O composto Np_2PdGa_3 apresenta coexistência de efeito Kondo e ferromagnetismo com $T_K < T_C \approx \Delta_{CEF}$.

Se tomarmos os valores de γ conhecidos para os compostos que apresentam coexistência entre efeito Kondo e ferromagnetismo como NpNiSi_2 ($\gamma = 133$ mJ/K² mol Np) [26], Np_2PdGa_3 ($\gamma = 120$ mJ/K² mol Np) [27] e $\text{UCo}_{0.5}\text{Sb}_2$ ($\gamma = 35.6$ mJ/K² mol Np) [24], podemos obter os valores de T_K como $T_K \sim 33$ K, $T_K \sim 36$ e $T_K \sim 122$ K, respectivamente. Desta forma poderíamos concluir que os compostos de netúnio apresentam $T_K < T_C$, enquanto os compostos de urânio apresentam $T_K > T_C$. Entretanto, a equação (2.31)

foi obtida por Rajan utilizando o modelo de Coqblin-Schrieffer [41] e esse modelo não contempla a presença de uma fase magnética, portanto estes resultados de T_K devem ser utilizados com precaução.

2.6 Efeito Kondo sub-blindado

Outra diferença entre os compostos magnéticos de cério e urânio são os valores dos spins S dos elétrons $5f$, que são sempre maiores que $1/2$ para os sistemas de urânio. Para spins S maiores do que $1/2$, o efeito Kondo é mais complexo e depende do número de canais de blindagem, i.e., do número de elétrons de condução. O problema de uma impureza no modelo de Kondo sub-blindado tem sido extensamente estudado [51, 52, 53, 54, 55] e resolvido exatamente usando o método do ansatz de Bethe [56]. Está claramente estabelecido que para grandes valores do spin S , dos elétrons f , estes podem ser completamente blindados a $T = 0$ pelos spins dos elétrons de condução somente se o número de canais de blindagem, n , for igual a $2S$. Se este não for o caso, o problema é mais complicado, como demonstrado por Nozières e Blandin [51].

Aqui nós estamos interessados no caso do efeito Kondo sub-blindado, que ocorre quando n é menor do que $2S$: Neste caso, em contraste ao caso regular do efeito Kondo para uma impureza, o spin é somente parcialmente blindado a baixas temperaturas e isso leva a um spin efetivo reduzido $S_{\text{eff}} = S - n/2$. Para um spin $S = 1$, isso acontece se houver apenas um canal de blindagem ativo, i.e., somente quando um elétron de condução está próximo ao nível de Fermi. De fato, para os sistemas estudados aqui, isso é uma simplificação: geralmente os canais de blindagem não são equivalentes e assim, é natural considerar que apenas um canal esteja acoplado fortemente ao spin local. Esse canal dominará a configuração, mas outros canais de blindagem estarão acessíveis a baixas temperaturas, resultando numa blindagem de Kondo de dois estágios com duas temperaturas de Kondo [57]. Recentemente, o problema de uma impureza sub-blindada foi largamente discutido nos experimentos de relaxação realizados em pontos quânticos acoplados a condutores ferromagnéticos [58] e também em pontos quânticos moleculares, chamados de transistores moleculares [59].

Em sistemas Kondo concentrados, esses spins efetivos $S_{\text{eff}} = S - n/2$ interagem ferro ou antiferromagneticamente através da interação de troca RKKY, levando a um ordenamento magnético dos momentos reduzidos. Assim, a coexistência de efeito Kondo e ordem magnética ocorrerá mais facilmente no caso sub-blindado do que na rede Kondo padrão

com $S = 1/2$.

A primeira tentativa de descrever a coexistência de ferromagnetismo e efeito Kondo em compostos de urânio foi realizada com o auxílio do modelo de rede de Kondo subblindado (Underscreened Kondo lattice) (UKL) que considera spins localizados f com $S = 1$ para descrever a configuração $5f^2$ dos íons de urânio [28, 29]. O modelo UKL pode ser expresso pelo seguinte Hamiltoniano:

$$H = E_0 \sum_{i\alpha\sigma} n_{i\alpha\sigma}^f + \sum_{\vec{k}\sigma} \epsilon_{\vec{k}} n_{\vec{k}\sigma}^c + J_K \sum_i \vec{s}_i \cdot \vec{S}_i^f + \frac{J_H}{2} \sum_{\langle i,j \rangle} \vec{S}_i^f \cdot \vec{S}_j^f, \quad (2.32)$$

onde E_0 representa a energia dos elétrons localizados f , $\epsilon_{\vec{k}}$ é a energia cinética dos elétrons de condução, J_K é o parâmetro de interação Kondo e J_H é o parâmetro da interação ferromagnética. Aqui fazemos a convenção de que J_K é positivo e J_H é negativo, que significa considerar uma interação antiferromagnética e uma interação ferromagnética, respectivamente.

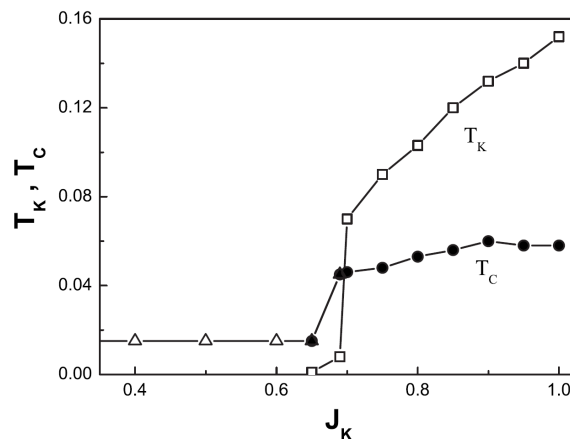


Figura 2.12: Variação de T_C e T_K em função do parâmetro J_K [28].

Esse modelo descreve a interação Kondo (J_K) entre os spins f localizados $S = 1$ e os spins dos elétrons de condução $s = 1/2$ e uma interação de troca ferromagnética (J_H) entre os spins f . O tratamento de campo médio do modelo UKL apresenta um comportamento análogo ao diagrama de Doniach e qualitativamente apresenta a coexistência entre ferromagnetismo e efeito Kondo, como pode ser observado na figura 2.12. Entretanto, esse modelo é baseado na descrição localizada dos elétrons $5f$. É claro que essa definição restringe o sistema que pode ser descrito pelo UKL, porque como já discutido, muitos actinídeos metálicos não possuem os elétrons localizados. Para melhorar esse modelo para esses compostos, precisamos incluir no modelo UKL a possibilidade de perda de localização dos elétrons $5f$. Esse é o principal aspecto do presente trabalho.

No presente trabalho, diferentemente da referência [28], partimos do modelo de Anderson periódico para spin $S^f = 1$. Aplicamos uma transformação de Schrieffer-Wolff e obtemos, além do termo de troca, similar ao modelo UKL, um termo que gera uma largura de banda efetiva para os elétrons do tipo f . Estudaremos a influência dessa largura de banda nas propriedades do sistema.

3 Modelo teórico

Neste capítulo apresentamos o modelo teórico utilizado para estudar a coexistência de efeito Kondo e ferromagnetismo, bem como o surgimento de uma largura de banda para os elétrons f . A partir do modelo de Anderson para uma rede de dois elétrons f localizados por sítio, efetuamos uma transformação de Schrieffer-Wolff (SW) para o caso de spin total $S^f = 1$ e apresentamos o Hamiltoniano transformado obtido. Realizamos sobre este uma aproximação de campo médio e obtemos um Hamiltoniano efetivo, com o qual trabalharemos. Por fim são apresentados as funções de Green para o sistema em questão e são calculadas as algumas propriedades físicas.

3.1 Modelo de Anderson para uma rede de dois elétrons localizados por sítio

O modelo inicial deste trabalho é o Hamiltoniano de Anderson para uma rede de dois elétrons localizados por sítio. Consideramos que em cada sítio i há dois orbitais localizados $\alpha = 1, 2$. O Hamiltoniano é descrito pela expressão abaixo:

$$H = H_c + H_f + H_{hib}. \quad (3.1)$$

O primeiro termo descreve os elétrons c da banda de condução,

$$H_c = \sum_{\vec{k}\sigma} \epsilon_{\vec{k}} c_{\vec{k}\sigma}^\dagger c_{\vec{k}\sigma}, \quad (3.2)$$

onde $c_{\vec{k}\sigma}^\dagger$ ($c_{\vec{k}\sigma}$) cria (aniquila) uma partícula na banda de condução com spin σ e momentum \vec{k} e $\epsilon_{\vec{k}}$ é sua energia. O termo H_f contém todos os termos de interações locais dos elétrons f e pode ser escrito como

$$H_f = \sum_{i\alpha\sigma} \epsilon_f n_{i\alpha\sigma}^f + U \sum_i [(n_{i1\uparrow}^f n_{i1\downarrow}^f + n_{i2\uparrow}^f n_{i2\downarrow}^f) + U'(n_{i1\uparrow}^f n_{i2\downarrow}^f + n_{i1\downarrow}^f n_{i2\uparrow}^f) + (U' - J)(n_{i1\uparrow}^f n_{i2\uparrow}^f + n_{i1\downarrow}^f n_{i2\downarrow}^f) - J(f_{i1\uparrow}^\dagger f_{i1\downarrow} f_{i2\downarrow}^\dagger f_{i2\uparrow} + c.c.)], \quad (3.3)$$

onde ϵ_f é a energia dos elétrons f nos níveis degenerados α e $n_{i\alpha\sigma}^f$ é o operador número de partículas para os elétrons f , localizados no sítio i , orbital α e com spin σ . U e U' são as interações de Coulomb entre os elétrons f , intra e interorbital, respectivamente e J é a interação de troca Coulombiana (Hund). Para dois elétrons por sítio, assumimos que o estado fundamental de H_f é o estado tripleto, com $S = 1$. Esta suposição é assegurada se considerarmos que a energia $U' - J$ é (muito) menor que as energias $U' + J$ e U . Nós estudamos a transformação de SW nesse limite, considerando que dois elétrons no mesmo sítio somente podem estar acoplados num estado de $S = 1$.

Do Hamiltoniano (3.1) temos ainda o termo H_{hib} , que representa a hibridização entre os elétrons f localizados e os elétrons de condução e que pode ser expresso na forma,

$$H_{\text{hib}} = \sum_{i\vec{k}\alpha\sigma} (V_{\vec{k}\alpha} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_i} c_{\vec{k}\sigma}^\dagger f_{i\alpha\sigma} + V_{\vec{k}\alpha}^* e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}_i} f_{i\alpha\sigma}^\dagger c_{\vec{k}\sigma}), \quad (3.4)$$

onde $f_{i\alpha\sigma}^\dagger$ e $f_{i\alpha\sigma}$ são os operadores de criação e destruição para os elétrons f , que carregam os índices de spin e de orbital, σ e α ($\alpha = 1, 2$), respectivamente.

3.2 Transformação de Schrieffer-Wolff para S=1

O termo de hibridização, H_{hib} , entre os elétrons de condução c e os elétrons localizados f é eliminado em segunda ordem através de uma transformação canônica, como apresentado no trabalho de Schrieffer e Wolff [30] e na seção 2.3. O primeiro passo é definir o Hamiltoniano não hibridizado H_0 , que a partir da equação (3.1) fica expresso por

$$H_0 = H_c + H_f. \quad (3.5)$$

Apenas no intuito de enfatizar a transformação de SW, rerepresentamos abaixo a expressão para o Hamiltoniano transformado

$$H \sim H_0 + \tilde{H}. \quad (3.6)$$

sendo \tilde{H} descrito pela equação (2.20) e reescrito aqui

$$\langle b|\tilde{H}|a\rangle = \frac{1}{2} \sum_c \langle b|H_{\text{hib}}|c\rangle \langle c|H_{\text{hib}}|a\rangle \left(\frac{1}{E_a - E_c} + \frac{1}{E_b - E_c} \right), \quad (3.7)$$

onde $|a\rangle$, $|b\rangle$ e $|c\rangle$ são autoestados do Hamiltoniano H_0 com autovalores E_a , E_b e E_c , respectivamente. A transformação de SW apresentada pela equação (3.7) representa

uma transição virtual de segunda ordem, onde o estado inicial $|a\rangle$ é excitado para um estado intermediário $|c\rangle$ que é excitado ao estado final $|b\rangle$. A transformação de SW foi realizada originalmente para caso de apenas um elétron $4f$ localizado na configuração $4f^1$. Aqui, apresentamos a transformação de SW para a configuração $5f^2$, correspondendo a $S = 1$ para os elétrons f , que resulta no modelo conhecido pelo nome de rede de Kondo sub-blindada ou “underscreened Kondo lattice model” (UKL). Consideramos que quando houver dois elétrons f no mesmo sítio, estes estarão acoplados de tal modo a formar um estado tripleto com $S = 1$. Os autoestados de H_0 sempre serão compostos por uma combinação de três elétrons, c e f , de acordo com as interações permitidas.

Separamos a transformação de SW em duas transições virtuais. A primeira transição virtual envolve estados iniciais e finais que possuem dois elétrons localizados (f) e um elétron de condução (c), como também envolve estados intermediários que possuem um elétron f e dois elétrons c . Essa transição virtual origina o Hamiltoniano de troca $c-f$, também chamado de Hamiltoniano de Kondo, que representa uma interação efetiva local (subseção 3.2.1). A segunda transição virtual envolve estados iniciais que possuem três elétrons localizados f e estados intermediários que possuem dois elétrons f e um elétron c . Um exemplo é o caso em que o estado inicial tem dois elétrons f no sítio i e um elétron f no sítio j e o estado final tem o contrário, dois elétrons f no sítio j e um no sítio i , sendo que o estado intermediário tem um elétron f no sítio i , outro no sítio j e um elétron na banda de condução. Esta segunda transição dá origem a uma largura de banda efetiva para os elétrons f , o que representa uma interação efetiva entre sítios (não-local) (subseção 3.2.2).

3.2.1 Primeira transição virtual: Interação efetiva local

Os autoestados de H_0 , equação (3.5), considerados na primeira transição são:

$$|a_{\sigma'\sigma}\rangle = c_{\vec{k}\sigma'}^\dagger f_{i1\sigma}^\dagger f_{i2\sigma}^\dagger |0\rangle, \quad E_{a_{\sigma'\sigma}} = U' - J + 2\epsilon_f + \epsilon_{\vec{k}}, \quad (3.8)$$

$$\begin{aligned} |b_\sigma\rangle &= \frac{c_{\vec{k}\sigma}^\dagger}{\sqrt{2}} (f_{i1\uparrow}^\dagger f_{i2\downarrow}^\dagger + f_{i1\downarrow}^\dagger f_{i2\uparrow}^\dagger) |0\rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_s c_{\vec{k}'\sigma'}^\dagger f_{i1s}^\dagger f_{i2\bar{s}}^\dagger |0\rangle, \end{aligned} \quad E_{b_\sigma} = U' - J + 2\epsilon_f + \epsilon_{\vec{k}'}, \quad (3.9)$$

$$|c_{\sigma\sigma'\sigma''}\rangle = c_{\vec{k}\sigma}^\dagger c_{\vec{k}'\sigma'}^\dagger f_{i\alpha\sigma''}^\dagger |0\rangle, \quad E_{f_{\sigma\sigma'\sigma''}} = \epsilon_{\vec{k}} + \epsilon_{\vec{k}'} + \epsilon_f, \quad (3.10)$$

Imediatamente notamos que os estados tripleto ($S = 1$) $|a_{\sigma'\sigma}\rangle$ ($S_z = \pm 1$) e $|b_\sigma\rangle$ ($S_z = 0$) são degenerados.

Observando as transições esquemáticas apresentados na figura 3.1, podemos ver que diferentes combinações podem ser obtidas [60, 61].

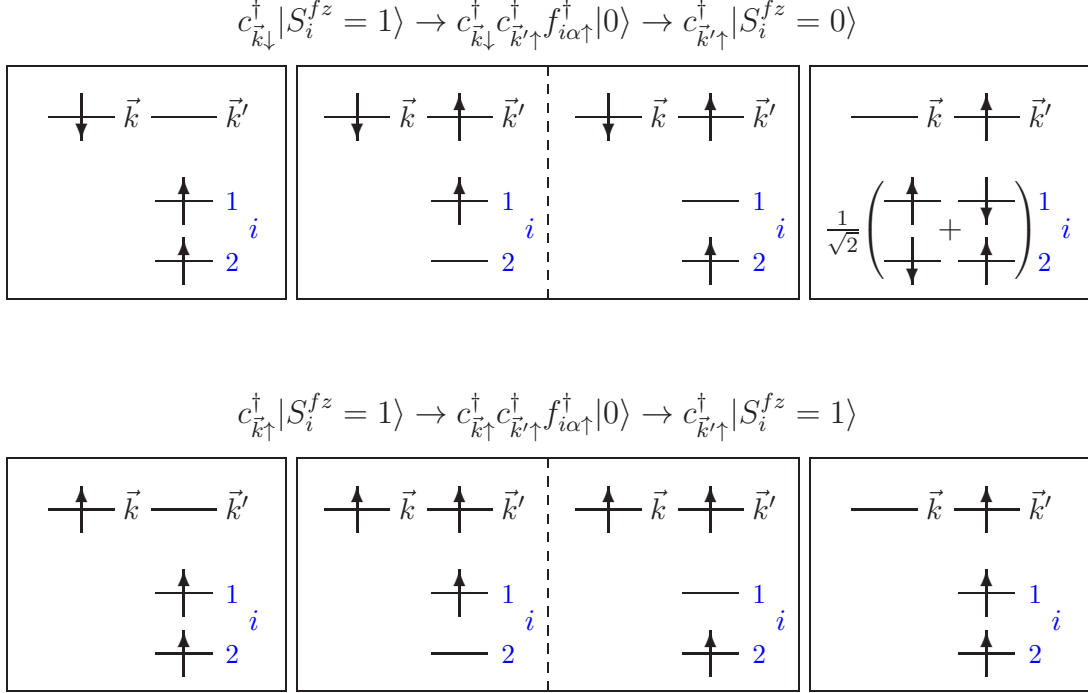


Figura 3.1: Algumas transições virtuais para o primeiro caso. As figuras são esquemáticas e representam a excitação do estado inicial $|a\rangle$ (esquerda) para um possível estado intermediário $|c\rangle$ (central) até o estado final $|b\rangle$ (direita), como descrito pela equação (3.7).

Utilizando a equação (3.7) obtemos os seguintes termos para o Hamiltoniano transformado

$$\begin{aligned} \langle b_\sigma | \tilde{H} | a_{\bar{\sigma}\sigma} \rangle | b_\sigma \rangle \langle a_{\bar{\sigma}\sigma} | &= -\frac{1}{4} \sum_{i\vec{k}\vec{k}'\sigma\sigma'} (V_{\vec{k}1}^* V_{\vec{k}'1} + V_{\vec{k}2}^* V_{\vec{k}'2}) e^{i(\vec{k}-\vec{k}')\cdot\vec{R}_i} \\ &\times \left(\frac{1}{U' - J + \epsilon_f - \epsilon_{\vec{k}}} + \frac{1}{U' - J + \epsilon_f - \epsilon_{\vec{k}'}} \right) c_{\vec{k}'\sigma}^\dagger c_{\vec{k}\bar{\sigma}} f_{i1\sigma'}^\dagger f_{i2\bar{\sigma}'}^\dagger f_{i2\sigma} f_{i1\sigma}, \quad (3.11) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\langle a_{\sigma\bar{\sigma}}|\tilde{H}|b_{\bar{\sigma}}\rangle|a_{\sigma\bar{\sigma}}\rangle\langle b_{\bar{\sigma}}| &= -\frac{1}{4} \sum_{i\vec{k}\vec{k}'\sigma\sigma'} \left(V_{\vec{k}1}^* V_{\vec{k}'1} + V_{\vec{k}2}^* V_{\vec{k}'2} \right) e^{i(\vec{k}-\vec{k}')\cdot\vec{R}_i} \\
&\times \left(\frac{1}{U'-J+\epsilon_f-\epsilon_{\vec{k}}} + \frac{1}{U'-J+\epsilon_f-\epsilon_{\vec{k}'}} \right) c_{\vec{k}'\sigma}^\dagger c_{\vec{k}\bar{\sigma}} f_{i1\bar{\sigma}}^\dagger f_{i2\bar{\sigma}}^\dagger f_{i2\sigma'} f_{i1\bar{\sigma}'}, \quad (3.12)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\langle a_{2\sigma'\sigma}|\tilde{H}|a_{1\sigma'\sigma}\rangle|a_{2\sigma'\sigma}\rangle\langle a_{1\sigma'\sigma}| &= -\frac{1}{2} \sum_{i\vec{k}\vec{k}'\sigma\sigma'} \left(V_{\vec{k}1}^* V_{\vec{k}'1} + V_{\vec{k}2}^* V_{\vec{k}'2} \right) e^{i(\vec{k}-\vec{k}')\cdot\vec{R}_i} \\
&\times \left(\frac{1}{U'-J+\epsilon_f-\epsilon_{\vec{k}}} + \frac{1}{U'-J+\epsilon_f-\epsilon_{\vec{k}'}} \right) n_{i1\sigma}^f n_{i2\sigma}^f c_{\vec{k}'\sigma}^\dagger c_{\vec{k}\sigma}, \quad (3.13)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\langle b_{2\sigma}|\tilde{H}|b_{1\sigma}\rangle|b_{2\sigma}\rangle\langle b_{1\sigma}| &= -\frac{1}{8} \sum_{i\vec{k}\vec{k}'\sigma\sigma'} \left(V_{\vec{k}1}^* V_{\vec{k}'1} + V_{\vec{k}2}^* V_{\vec{k}'2} \right) e^{i(\vec{k}-\vec{k}')\cdot\vec{R}_i} \\
&\times \left(\frac{1}{U'-J+\epsilon_f-\epsilon_{\vec{k}}} + \frac{1}{U'-J+\epsilon_f-\epsilon_{\vec{k}'}} \right) \left[n_{i1\sigma}^f n_{i2\bar{\sigma}}^f + f_{i1\sigma}^\dagger f_{i1\bar{\sigma}} f_{i2\bar{\sigma}}^\dagger f_{i2\sigma} \right] c_{\vec{k}'\sigma'}^\dagger c_{\vec{k}\sigma'}. \quad (3.14)
\end{aligned}$$

Se identificarmos os operadores para $S = 1$ como ¹:

$$\begin{aligned}
S_i^{f+} &= n_{i1}^f S_{i2}^{f+} + S_{i1}^{f+} n_{i2}^f, \\
S_i^{f-} &= n_{i1}^f S_{i2}^{f-} + S_{i1}^{f-} n_{i2}^f, \\
S_i^{fz} &= n_{i1}^f S_{i2}^{fz} + S_{i1}^{fz} n_{i2}^f = n_{i1\uparrow}^f n_{i2\uparrow}^f - n_{i1\downarrow}^f n_{i2\downarrow}^f, \quad (3.15)
\end{aligned}$$

onde

$$n_{i\alpha}^f = n_{i\alpha\uparrow}^f + n_{i\alpha\downarrow}^f, \quad (3.16)$$

podemos reescrever as transições anteriormente descritas em termos de uma interação Kondo entre o spin 1 dos elétrons f e o spin 1/2 dos elétrons de condução. Das equações (3.11) e (3.12) obtemos diretamente o termo não diagonal da interação Kondo. Da equação (3.13) podemos obter a interação diagonal do termo Kondo por reescrever a equação na

¹Apêndice D.

forma:

$$\begin{aligned}
\sum_{\sigma} n_{i1\sigma}^f n_{i2\sigma}^f c_{\vec{k}'\sigma}^{\dagger} c_{\vec{k}\sigma} &= (n_{i1\uparrow}^f n_{i2\uparrow}^f c_{\vec{k}'\uparrow}^{\dagger} c_{\vec{k}\uparrow} + n_{i1\downarrow}^f n_{i2\downarrow}^f c_{\vec{k}'\downarrow}^{\dagger} c_{\vec{k}\downarrow}) \\
&= \frac{1}{2} \left[(n_{i1\uparrow}^f n_{i2\uparrow}^f - n_{i1\downarrow}^f n_{i2\downarrow}^f) (c_{\vec{k}'\uparrow}^{\dagger} c_{\vec{k}\uparrow} - c_{\vec{k}'\downarrow}^{\dagger} c_{\vec{k}\downarrow}) + (n_{i1\uparrow}^f n_{i2\downarrow}^f + n_{i1\downarrow}^f n_{i2\uparrow}^f) (c_{\vec{k}'\uparrow}^{\dagger} c_{\vec{k}\downarrow} + c_{\vec{k}'\downarrow}^{\dagger} c_{\vec{k}\uparrow}) \right] \\
&= \frac{1}{2} S_i^{fz} (c_{\vec{k}'\uparrow}^{\dagger} c_{\vec{k}\uparrow} - c_{\vec{k}'\downarrow}^{\dagger} c_{\vec{k}\downarrow}) + \frac{1}{2} \sum_{\sigma\sigma'} n_{i1\sigma}^f n_{i2\sigma}^f c_{\vec{k}'\sigma'}^{\dagger} c_{\vec{k}\sigma'} . \tag{3.17}
\end{aligned}$$

Na equação acima o primeiro termo é diretamente o termo diagonal da interação Kondo, enquanto o segundo termo pode ser absorvido na energia dos elétrons de condução e dos elétrons f por facilidade. Desta forma, reescrevemos os termos oriundos da primeira transição virtual como sendo um termo Kondo e outros termos renormalizáveis que não influenciaram diretamente no Hamiltoniano final:

$$H_K = \frac{1}{2} \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} J_{\vec{k}, \vec{k}'} \left[c_{\vec{k}'\uparrow}^{\dagger} c_{\vec{k}\downarrow} S_i^{f-} + c_{\vec{k}'\downarrow}^{\dagger} c_{\vec{k}\uparrow} S_i^{f+} + (c_{\vec{k}'\uparrow}^{\dagger} c_{\vec{k}\uparrow} - c_{\vec{k}'\downarrow}^{\dagger} c_{\vec{k}\downarrow}) S_i^{fz} \right], \tag{3.18}$$

$$H_{\text{renor}} = \frac{1}{2} \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} J_{\vec{k}, \vec{k}'} \left[n_{i1\sigma}^f n_{i2\sigma}^f + \frac{1}{2} (n_{i1\sigma}^f n_{i2\bar{\sigma}}^f + f_{i1\sigma}^{\dagger} f_{i1\bar{\sigma}} f_{i2\bar{\sigma}}^{\dagger} f_{i2\sigma}) \right] c_{\vec{k}'\sigma'}^{\dagger} c_{\vec{k}\sigma'}, \tag{3.19}$$

onde definimos

$$J_{\vec{k}, \vec{k}'} = -V_{\vec{k}\alpha}^* V_{\vec{k}'\alpha} e^{i(\vec{k}-\vec{k}') \cdot \vec{R}_i} \left(\frac{1}{U' - J + \epsilon_f - \epsilon_{\vec{k}}} + \frac{1}{U' - J + \epsilon_f - \epsilon_{\vec{k}'}} \right). \tag{3.20}$$

A interação de troca $J_{\vec{k}, \vec{k}'}$ pode ser facilmente simplificada pois restringimos os valores de $\epsilon_{\vec{k}}$ a valores muito próximos da energia de Fermi, ou seja \vec{k} e $\vec{k}' \sim k_F$, onde k_F é o vetor de onda no nível de Fermi. Consideramos também que esses termos não dependam do índice orbital α . Desta forma, podemos aproximar o valor de $J_{\vec{k}, \vec{k}'}$ como segue:

$$J_{\vec{k}, \vec{k}'} \sim -\frac{2|V_{k_F}|^2}{U' - J + \epsilon_f - \mu} \equiv J_K, \tag{3.21}$$

onde μ é o potencial químico e V_{k_F} é o valor de $V_{k\alpha}$ no nível de Fermi. A equação (3.21) define a forma da interação de troca de Kondo, J_K , que usamos no decorrer do trabalho. É interessante notar que o termo de Kondo, J_K , aumenta quando a energia $U' - J + \epsilon_f$ esta bastante próxima do nível de Fermi. De fato, o denominador da equação (3.21) é a diferença entre a energia do estado fundamental, $U' - J + 2\epsilon_f + \epsilon_{\vec{k}}$, de dois elétrons f nos estados $|a\rangle$ e $|b\rangle$ e a energia do estado intermediário $|c\rangle$: $\epsilon_f + \epsilon_{\vec{k}} + \epsilon_{\vec{k}'}$.

3.2.2 Segunda transição virtual: Interação efetiva entre sítios

Dos diferentes termos que emergem da transformação de SW, nesta subseção consideramos em detalhes aqueles que correspondem às interações não-locais envolvendo dois sítios diferentes, i e j . Neste caso, as transições relevantes são aquelas onde os estados iniciais e finais, $|a\rangle$ e $|b\rangle$ possuem apenas elétrons f , permitindo flutuação de carga entre os sítios i e j . Conseqüentemente, uma largura de banda efetiva para os elétrons f pode ser obtida. Algumas transições virtuais podem ser observadas na figura esquemática 3.2. Nestas transições há a troca de spin 1 entre os elétrons f dos sítios i e j . Por exemplo, consideramos que o estado inicial é composto por um elétron no sítio j com $S = 1/2$ e dois elétrons no sítio i com $S = 1$. Na primeira etapa da transição, um elétron f do sítio i é excitado para a banda de condução resultando no seguinte estado intermediário: um elétron f no sítio i , um elétron f no sítio j e um elétron na banda de condução. Na sequência, o elétron da banda de condução é excitado para o sítio j , levando a formação de um estado final com um elétron f no sítio i , com $S = 1/2$, e dois elétrons no sítio j , com $S = 1$. Podemos ter diferentes transições virtuais: $S_i^z = \pm 1 \rightarrow S_j^z = 0$, $S_i^z = \pm 1 \rightarrow S_j^z = \pm 1$, $S_i^z = 0 \rightarrow S_j^z = 0$, bem como as transições inversas. Entretanto, não consideramos os processos de espalhamento em que o elétron da banda de condução, espalhado na primeira etapa, retorne ao mesmo sítio de onde foi originalmente espalhado, que basicamente levam aos mesmos estados finais e iniciais.

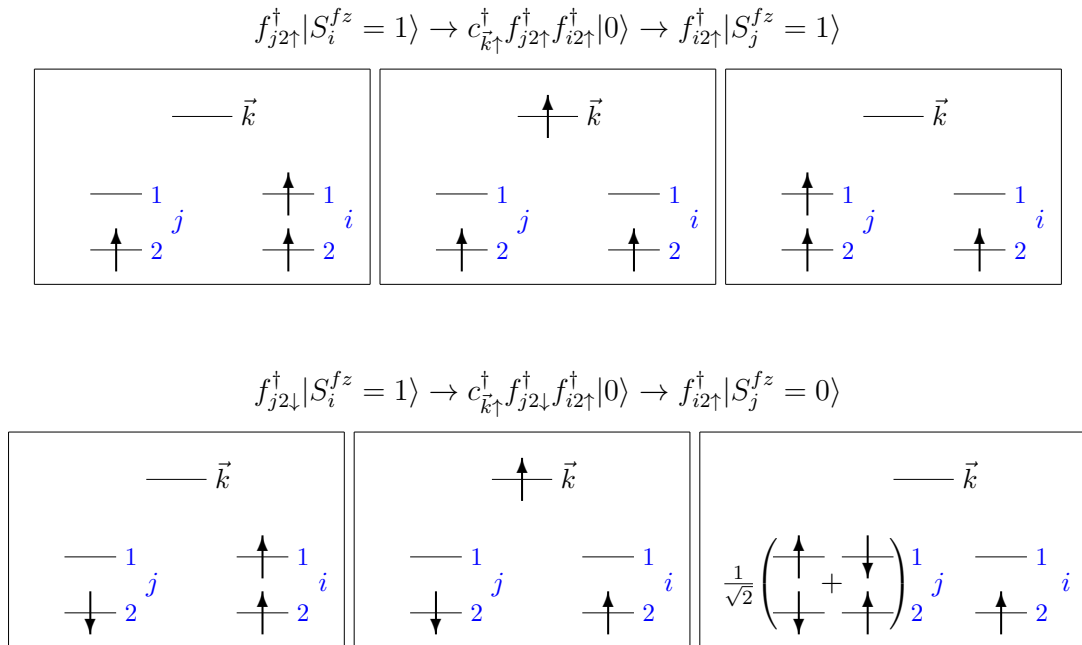


Figura 3.2: Algumas transições virtuais possíveis para o segundo caso.

Os autoestados do Hamiltoniano H_0 , equação (3.5), utilizados para a segunda transição virtual são:

$$|a_{\sigma'\sigma}\rangle = f_{j\beta\sigma'}^\dagger f_{i1\sigma}^\dagger f_{i2\sigma}^\dagger |0\rangle, \quad E_{a_{\sigma'\sigma}} = U' - J + 3\epsilon_f, \quad (3.22)$$

$$\begin{aligned} |b_\sigma\rangle &= \frac{f_{i\alpha\sigma}^\dagger}{\sqrt{2}} \left(f_{j1\uparrow}^\dagger f_{j2\downarrow}^\dagger + f_{j1\downarrow}^\dagger f_{j2\uparrow}^\dagger \right) |0\rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_s f_{i\alpha\sigma}^\dagger f_{j1s}^\dagger f_{j2\bar{s}}^\dagger |0\rangle, \end{aligned} \quad E_{b_\sigma} = U' - J + 3\epsilon_f, \quad (3.23)$$

$$|c_{\sigma\sigma'\sigma''}\rangle = c_{\vec{k}\sigma}^\dagger f_{j\beta\sigma'}^\dagger f_{i\alpha\sigma''}^\dagger |0\rangle, \quad E_{c_{\sigma\sigma'\sigma''}} = 2\epsilon_f + \epsilon_{\vec{k}}. \quad (3.24)$$

Os termos que representam a largura de banda efetiva para os elétrons f , que são obtidos através da transformação de SW, (2.20), podem ser escritos como a soma de três termos, onde há uma soma sobre os diferentes sítios, i e j .

$$H_W = H_{W1} + H_{W2} + H_{W3}, \quad (3.25)$$

onde

$$\begin{aligned} H_{W1} = - \sum_{ij\vec{k}\alpha\sigma} \frac{|V_{\vec{k}}|^2 e^{i\vec{k}\cdot(\vec{R}_i - \vec{R}_j)}}{U' - J + \epsilon_f - \epsilon_{\vec{k}}} & \left(f_{j\alpha\sigma}^\dagger f_{i1\sigma}^\dagger f_{i2\sigma}^\dagger f_{j2\sigma} f_{j1\sigma} f_{i\alpha\sigma} \right. \\ & \left. - f_{j\alpha\sigma}^\dagger f_{i1\sigma}^\dagger f_{i2\sigma}^\dagger f_{j2\sigma} f_{j1\sigma} f_{i\bar{\alpha}\sigma} + c.c. \right), \end{aligned} \quad (3.26)$$

$$\begin{aligned} H_{W2} = - \frac{1}{2} \sum_{ij\vec{k}\alpha\sigma\sigma''} \frac{|V_{\vec{k}}|^2 e^{i\vec{k}\cdot(\vec{R}_i - \vec{R}_j)}}{U' - J + \epsilon_f - \epsilon_{\vec{k}}} & \left(f_{j\alpha\bar{\sigma}}^\dagger f_{i1\sigma}^\dagger f_{i2\sigma}^\dagger f_{j2\bar{\sigma}''} f_{j1\sigma''} f_{i\alpha\sigma} \right. \\ & \left. - f_{j\alpha\bar{\sigma}}^\dagger f_{i1\sigma}^\dagger f_{i2\sigma}^\dagger f_{j2\bar{\sigma}''} f_{j1\sigma''} f_{i\bar{\alpha}\sigma} + c.c. \right), \end{aligned} \quad (3.27)$$

$$\begin{aligned} H_{W3} = - \frac{1}{4} \sum_{ij\vec{k}\alpha\sigma\sigma'\sigma''} \frac{|V_{\vec{k}}|^2 e^{i\vec{k}\cdot(\vec{R}_i - \vec{R}_j)}}{U' - J + \epsilon_f - \epsilon_{\vec{k}}} & \left(f_{j\alpha\sigma}^\dagger f_{i1\sigma'}^\dagger f_{i2\bar{\sigma}'}^\dagger f_{j2\bar{\sigma}''} f_{j1\sigma''} f_{i\alpha\sigma} \right. \\ & \left. - f_{j\alpha\sigma}^\dagger f_{i1\sigma'}^\dagger f_{i2\bar{\sigma}'}^\dagger f_{j2\bar{\sigma}''} f_{j1\sigma''} f_{i\bar{\alpha}\sigma} + c.c. \right), \end{aligned} \quad (3.28)$$

e $V_{\vec{k}} \equiv V_{\vec{k}1} = V_{\vec{k}2}$.

Esses três termos podem ser simplificados através de uma aproximação de campo médio e por negligenciarmos todas as transferências interorbitais. Com estas considerações,

os termos de H_W podem ser vistos como uma transferência efetiva para os elétrons f entre os sítios i e j , com dependência de spin, como mostrado na próxima subseção 3.2.3. Se a dependência em \vec{k} de $V_{\vec{k}}$ é desconsiderada, como frequentemente é assumido, podemos deduzir das equações (3.26), (3.27) e (3.28) que não há transferência de elétrons entre sítios. Assim, está na dependência em \vec{k} de $V_{\vec{k}}$ a origem da largura de banda efetiva dos elétrons f e portanto esta deve ser considerada. Essa dependência em \vec{k} se deve a hibridização não-local entre os elétrons f e os elétrons c , que não tem influência na interação de Kondo mas deve ser levada em conta nas interações entre sítios. Desta forma, escrevemos o coeficiente que aparece nas equações para H_W como

$$\frac{|V_{\vec{k}}|^2}{U' - J + \epsilon_f - \epsilon_{\vec{k}}} \approx -\frac{J_K}{2} g(\vec{k}), \quad (3.29)$$

onde a função $g(\vec{k})$ inclui a dependência em \vec{k} de $|V_{\vec{k}}|^2$, enquanto a dependência em \vec{k} de $\epsilon_{\vec{k}}$ não está essencialmente aqui, mas pode ser incluída.

Finalmente, o Hamiltoniano transformado resultante contém dois termos: H_K que representa a interação de troca Kondo para $S = 1$, e o novo e importante termo H_W , que pode ser considerado como um termo de banda efetiva para os elétrons $5f$.

Assim, em adição a interação Kondo, derivamos aqui um termo que é novo e representa uma largura de banda finita para os elétrons f . Mostraremos que esse novo termo apresenta uma descrição mais adequada para os compostos de urânio e netúnio onde os elétrons $5f$ são menos localizados do que os elétrons $4f$ dos compostos de terras-raras. Além do termo de banda efetiva há outras interações intersítios que originam a interação de troca RKKY, embora esta apenas apareça em termos de quarta ordem em $V_{\vec{k}}$. Neste trabalho nós não calculamos todos esses termos mas os introduziremos fenomenologicamente através de um parâmetro de troca intersítios, J_H [61, 62]

3.2.3 Aproximação de campo médio

Para o tratamento das propriedades físicas do sistema aqui estudado, realizamos uma aproximação do tipo campo médio nos termos do Hamiltoniano transformado, o qual pode ser expresso pela soma dos termos

$$\mathcal{H} = H_0 + H_K + H_W + \frac{1}{2} J_H \sum_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j, \quad (3.30)$$

onde H_0 é expresso pela equação (3.5), H_K pela equação (3.18) e H_W pela equação (3.25). O último termo representa a interação de troca de Heisenberg, J_H , considerada aqui como

uma interação entre os primeiros vizinhos. De fato, as interações RKKY são oscilações de longo alcance, mas como nosso objetivo é o estudo de coexistência de efeito Kondo e ferromagnetismo, consideraremos apenas interações ferromagnéticas.

A aproximação de campo médio apresentada a seguir segue na mesma linha dos trabalhos anteriores que discutem efeito Kondo com ou sem magnetização, como por exemplo [63, 3, 28], onde as correlações eletrônicas que envolvem elétrons de condução e elétrons localizados darão origem ao efeito Kondo. Na aproximação de campo médio que fazemos no Hamiltoniano (3.30) não são considerados os valores médios que misturem elétrons f num mesmo sítio e em diferentes orbitais, bem como os valores médios que misturem elétrons f em diferentes sítios. Assim, os termos

$$\langle f_{i\alpha\sigma}^\dagger f_{i\bar{\alpha}\sigma} \rangle, \quad \langle f_{i\alpha\sigma}^\dagger f_{j\alpha\sigma} \rangle, \quad \text{e} \quad \langle f_{i\alpha\sigma}^\dagger f_{j\bar{\alpha}\sigma} \rangle, \quad (3.31)$$

são desprezados bem como os valores médios que apresentem processos de spin-flip. A seguir são apresentados os valores médios dos termos do Hamiltoniano total descrito pela equação (3.30).

Desacoplamento do termo Kondo

Consideramos que o nosso sistema é isotrópico e que os valores de \vec{k} e \vec{k}' são próximos, o que nos permite reescrever o Hamiltoniano de Kondo em termos de operadores no espaço real, como

$$\begin{aligned} H_K &= \frac{J_K}{2} \sum_i \left[c_{i\uparrow}^\dagger c_{i\downarrow} S_i^{f-} + c_{i\downarrow}^\dagger c_{i\uparrow} S_i^{f+} + (c_{i\uparrow}^\dagger c_{i\uparrow} - c_{i\downarrow}^\dagger c_{i\downarrow}) S_i^{fz} \right], \\ &= J_K \sum_i \left[\frac{1}{2} (s_i^{c+} S_i^{f-} + s_i^{c-} S_i^{f+}) + s_i^{cz} S_i^{fz} \right]. \end{aligned} \quad (3.32)$$

Desacoplamos o Hamiltoniano Kondo em duas partes: um termo Kondo diagonal que envolve os operadores s_i^{cz} e S_i^{fz} e um termo Kondo não-diagonal que envolve os operadores s_i^{c+} , s_i^{c-} , S_i^{f+} e S_i^{f-} . Começamos pelo termo não-diagonal, primeiro por reescrever os operadores na forma conveniente:

$$\begin{aligned} &\frac{J_K}{2} \sum_i (s_i^{c+} S_i^{f-} + s_i^{c-} S_i^{f+}) = \\ &= \frac{J_K}{2} \sum_i \left[c_{i\uparrow}^\dagger c_{i\downarrow} (n_{i2}^f f_{i1\downarrow}^\dagger f_{i1\uparrow} n_{i2}^f f_{i1\downarrow}^\dagger f_{i1\uparrow}) + c_{i\downarrow}^\dagger c_{i\uparrow} (n_{i2}^f f_{i1\uparrow}^\dagger f_{i1\downarrow} + n_{i2}^f f_{i1\uparrow}^\dagger f_{i1\downarrow}) \right] \\ &= -\frac{J_K}{2} \sum_{i\alpha\sigma} n_{i\bar{\alpha}}^f c_{i\sigma}^\dagger f_{i\alpha\sigma} f_{i\alpha\bar{\sigma}}^\dagger c_{i\bar{\sigma}} = -\frac{J_K}{2} \sum_{i\alpha\sigma} n_{i\bar{\alpha}}^f \lambda_{i\alpha\sigma} \lambda_{i\alpha\bar{\sigma}}^\dagger, \end{aligned} \quad (3.33)$$

onde $n_{i\alpha}^f = n_{i\alpha\uparrow}^f + n_{i\alpha\downarrow}^f$. À seguir, desacoplamos o termo não diagonal:

$$-\frac{J_K}{2} \sum_{i\alpha\sigma} n_{i\bar{\alpha}}^f \lambda_{i\alpha\sigma} \lambda_{i\alpha\bar{\sigma}}^\dagger \approx -\frac{J_K}{2} \sum_{i\alpha\sigma} \left[\langle n_{i\bar{\alpha}}^f \rangle \left(\langle \lambda_{i\alpha\sigma} \rangle \lambda_{i\alpha\bar{\sigma}}^\dagger + \langle \lambda_{i\alpha\bar{\sigma}}^\dagger \rangle \lambda_{i\alpha\sigma} \right) + n_{i\bar{\alpha}}^f \langle \lambda_{i\alpha\sigma} \rangle \langle \lambda_{i\alpha\bar{\sigma}}^\dagger \rangle - 2 \langle n_{i\bar{\alpha}}^f \rangle \langle \lambda_{i\alpha\sigma} \rangle \langle \lambda_{i\alpha\bar{\sigma}}^\dagger \rangle \right], \quad (3.34)$$

onde definimos

$$\lambda_{i\alpha\sigma} = c_{i\sigma}^\dagger f_{i\alpha\sigma}, \quad \lambda_{i\alpha\bar{\sigma}}^\dagger = f_{i\alpha\sigma}^\dagger c_{i\bar{\sigma}}, \quad (3.35)$$

como operadores que descrevem o efeito Kondo. Antes de prosseguir, convém fazermos algumas definições. Consideramos que os valores médios dos operadores $\langle n_{i\alpha\sigma}^f \rangle$, $\langle n_{i\sigma}^c \rangle$ e $\langle \lambda_{i\alpha\sigma} \rangle$ não dependem do orbital α associado e que também são invariantes translacionais:

$$\begin{aligned} \langle n_{j\alpha\sigma}^f \rangle &= \langle n_{j\alpha\sigma}^f \rangle = \langle n_{j\sigma}^f \rangle, \\ \langle n_{i\sigma}^c \rangle &= \langle n_{i\sigma}^c \rangle, \\ \sum_{\alpha} \langle \lambda_{i\alpha\sigma} \rangle &= \langle \lambda_{i1\sigma} \rangle + \langle \lambda_{i2\sigma} \rangle \\ &= \langle \lambda_{1\sigma} \rangle + \langle \lambda_{2\sigma} \rangle = \langle \lambda_{\sigma} \rangle, \end{aligned} \quad (3.36)$$

onde supomos que

$$\langle \lambda_{1\sigma} \rangle = \langle \lambda_{2\sigma} \rangle \quad \text{e} \quad \langle n_{i1\sigma}^f \rangle = \langle n_{i2\sigma}^f \rangle. \quad (3.37)$$

Consideramos o caso em que o número médio dos elétrons f é igual a e ($n_{tot}^f = 2$), portanto $\langle n_{\alpha}^f \rangle = \langle n_{\alpha\uparrow}^f \rangle + \langle n_{\alpha\downarrow}^f \rangle \equiv 1$. Assim, o termo não diagonal pode ser escrito na sua forma final como:

$$H_{K_{n-d}} = -\frac{J_K}{4} \sum_{i\alpha\sigma} \left[\langle \lambda_{\bar{\sigma}} \rangle \left(\lambda_{i\alpha\sigma} + \lambda_{i\alpha\sigma}^\dagger \right) + \langle \lambda_{\uparrow} \rangle \langle \lambda_{\downarrow} \rangle n_{i\alpha\sigma}^f \right] + \frac{J_K}{4} \sum_{i\alpha\sigma} \langle \lambda_{\sigma} \rangle \langle \lambda_{\bar{\sigma}} \rangle. \quad (3.38)$$

O termo diagonal é desacoplado de forma a obtermos todas as possibilidades de acoplamento, tanto acoplamentos magnéticos quanto acoplamentos do tipo Kondo. Isto equivale a considerarmos simultaneamente os desacoplamentos realizados por Perkins *et al.* [28] e por Ruppenthal *et al.* [63] para o termo Kondo diagonal. Podemos reescrever o termo

Kondo diagonal na forma:

$$\begin{aligned}
H_{K_d} = J_K \sum_i s_i^{cz} S_i^{fz} &\approx J_K \sum_{\sigma} \sigma \langle M^f \rangle c_{i\sigma}^{\dagger} c_{i\sigma} + J_K \sum_{i\alpha\sigma} \sigma \langle m^c \rangle n_{i\alpha\sigma}^f - J_K \sum_i \langle m^c \rangle \langle M^f \rangle \\
&- \frac{J_K}{4} \sum_{i\alpha\sigma} \left[\langle \lambda_{\sigma} \rangle (\lambda_{i\alpha\sigma}^{\dagger} + \lambda_{i\alpha\sigma}) + \left(\frac{\langle \lambda_{\uparrow} \rangle \langle \lambda_{\uparrow} \rangle + \langle \lambda_{\downarrow} \rangle \langle \lambda_{\downarrow} \rangle}{2} \right) n_{i\alpha\sigma}^f \right] \\
&+ \frac{J_K}{4} \sum_{i\alpha\sigma} \langle \lambda_{\sigma} \rangle \langle \lambda_{\sigma} \rangle. \tag{3.39}
\end{aligned}$$

onde supomos que

$$\begin{aligned}
S_i^{fz} &\approx S_{i1}^{fz} + S_{i2}^{fz} = \sum_{\sigma\alpha} \sigma n_{i\alpha\sigma}^f, \\
s_i^{cz} &= \sum_{\sigma} \sigma n_{i\sigma}^c \quad \text{e} \quad \sigma = \pm \frac{1}{2}, \tag{3.40}
\end{aligned}$$

e usamos as relações descritas nas equações (3.36) e (3.37).

Desacoplamento do termo de banda

O termo de banda, H_W , é desacoplado de forma a conter somente termos que deem origem a uma largura de banda efetiva para os elétrons f . Assim, reescrevemos as expressões para H_{W1} , H_{W2} e H_{W3} como

$$H_{W1} = -\frac{J_K}{2} \sum_{ij\vec{k}\alpha\sigma} g(\vec{k}) \left[n_{j\alpha\sigma}^f n_{i\alpha\sigma}^f (f_{i\bar{\alpha}\sigma}^{\dagger} f_{j\bar{\alpha}\sigma} + c.c) + n_{j\alpha\sigma}^f n_{i\bar{\alpha}\sigma}^f (f_{i\alpha\sigma}^{\dagger} f_{j\bar{\alpha}\sigma} + c.c) \right], \tag{3.41}$$

$$\begin{aligned}
H_{W2} = -\frac{J_K}{4} \sum_{ij\vec{k}\alpha\sigma} g(\vec{k}) &\left(f_{j\alpha\bar{\sigma}}^{\dagger} f_{j\bar{\alpha}\bar{\sigma}} n_{i\alpha\sigma}^f f_{i\bar{\alpha}\sigma}^{\dagger} f_{j\alpha\sigma} - n_{j\alpha\bar{\sigma}}^f n_{i\alpha\sigma}^f f_{i\bar{\alpha}\sigma}^{\dagger} f_{j\bar{\alpha}\sigma} \right. \\
&\left. + f_{j\bar{\alpha}\bar{\sigma}}^{\dagger} f_{j\alpha\bar{\sigma}} n_{i\alpha\sigma}^f f_{i\bar{\alpha}\sigma}^{\dagger} f_{j\bar{\alpha}\sigma} - n_{j\bar{\alpha}\bar{\sigma}}^f n_{i\alpha\sigma}^f f_{i\bar{\alpha}\sigma}^{\dagger} f_{j\alpha\sigma} + c.c \right), \tag{3.42}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
H_{W3} = -\frac{J_K}{8} \sum_{ij\vec{k}\alpha\sigma} g(\vec{k}) &\left(f_{j\alpha\sigma}^{\dagger} f_{j\bar{\alpha}\sigma} n_{i\alpha\sigma}^f f_{i\bar{\alpha}\sigma}^{\dagger} f_{j\alpha\sigma} - f_{j\alpha\sigma}^{\dagger} f_{j\bar{\alpha}\sigma} f_{i\bar{\alpha}\sigma}^{\dagger} f_{i\alpha\sigma} f_{i\alpha\bar{\sigma}}^{\dagger} f_{j\alpha\bar{\sigma}} \right. \\
&+ n_{j\alpha\sigma}^f f_{i\bar{\alpha}\sigma}^{\dagger} f_{i\alpha\sigma} f_{i\alpha\bar{\sigma}}^{\dagger} f_{j\bar{\alpha}\bar{\sigma}} - n_{j\alpha\sigma}^f n_{i\alpha\sigma}^f f_{i\bar{\alpha}\bar{\sigma}}^{\dagger} f_{j\bar{\alpha}\bar{\sigma}} \\
&+ n_{j\alpha\sigma}^f f_{i\alpha\sigma}^{\dagger} f_{i\bar{\alpha}\sigma} f_{i\bar{\alpha}\bar{\sigma}}^{\dagger} f_{j\bar{\alpha}\bar{\sigma}} + f_{j\alpha\sigma}^{\dagger} f_{j\bar{\alpha}\sigma} n_{i\bar{\alpha}\sigma}^f f_{i\alpha\bar{\sigma}}^{\dagger} f_{j\alpha\bar{\sigma}} \\
&\left. - n_{j\alpha\bar{\sigma}}^f n_{i\bar{\alpha}\sigma}^f f_{i\alpha\bar{\sigma}}^{\dagger} f_{j\bar{\alpha}\bar{\sigma}} - f_{j\alpha\sigma}^{\dagger} f_{j\bar{\alpha}\sigma} f_{i\alpha\sigma}^{\dagger} f_{i\bar{\alpha}\sigma} f_{i\bar{\alpha}\bar{\sigma}}^{\dagger} f_{j\bar{\alpha}\bar{\sigma}} + c.c \right). \tag{3.43}
\end{aligned}$$

Realizamos uma aproximação de campo médio nos termos H_{W1} , H_{W2} e H_{W3} , fazendo uso das definições feitas no decorrer desta seção e obtemos que H_W fica expresso basicamente em termos das ocupações dos elétrons f , $\langle n_{i\alpha\sigma}^f \rangle$ e $\langle n_{j\alpha\sigma}^f \rangle$:

$$\begin{aligned}
H_W \approx & -\frac{JK}{2} \sum_{ij\vec{k}\alpha\sigma} g(\vec{k}) \left\{ \langle n_{j\alpha\sigma}^f \rangle \langle n_{i\alpha\sigma}^f \rangle (f_{i\bar{\alpha}\sigma}^\dagger f_{j\bar{\alpha}\sigma} + h.c.) + \langle n_{j\alpha\sigma}^f \rangle \langle n_{i\bar{\alpha}\sigma}^f \rangle (f_{i\alpha\sigma}^\dagger f_{j\bar{\alpha}\sigma} + h.c.) \right. \\
& + \frac{1}{2} \left[\langle n_{j\alpha\bar{\sigma}}^f \rangle \langle n_{i\alpha\sigma}^f \rangle (f_{i\bar{\alpha}\sigma}^\dagger f_{j\bar{\alpha}\sigma} + h.c.) + \langle n_{j\bar{\alpha}\bar{\sigma}}^f \rangle \langle n_{i\alpha\sigma}^f \rangle (f_{i\bar{\alpha}\sigma}^\dagger f_{j\alpha\sigma} + h.c.) \right] \\
& \left. + \frac{1}{4} \left[\langle n_{j\alpha\sigma}^f \rangle \langle n_{i\alpha\sigma}^f \rangle (f_{i\bar{\alpha}\bar{\sigma}}^\dagger f_{j\bar{\alpha}\bar{\sigma}} + h.c.) + \langle n_{j\alpha\bar{\sigma}}^f \rangle \langle n_{i\bar{\alpha}\sigma}^f \rangle (f_{i\alpha\bar{\sigma}}^\dagger f_{j\bar{\alpha}\bar{\sigma}} + h.c.) \right] \right\}. \quad (3.44)
\end{aligned}$$

Por simplicidade, não consideramos os termos que dão origem a uma transferência eletrônica entre diferentes sítios e diferentes orbitais. Apenas as transferências entre orbitais iguais são considerados. Realizando uma transformada de Fourier na equação (3.44), obtemos

$$H_W = \sum_{\vec{k}\alpha\sigma} \Gamma_{\vec{k}\sigma} f_{\vec{k}\alpha\sigma}^\dagger f_{\vec{k}\alpha\sigma}. \quad (3.45)$$

A dispersão da banda efetiva, $\Gamma_{\vec{k}\sigma}$, depende de spin mas não depende dos índices orbitais. Assim,

$$\Gamma_{\vec{k}\sigma} = \Gamma_\sigma g(\vec{k}), \quad (3.46)$$

onde

$$\Gamma_\sigma = -\frac{JK}{2} \left(\langle n_\sigma^f \rangle^2 + \frac{1}{2} \langle n_\sigma^f \rangle \langle n_{\bar{\sigma}}^f \rangle + \frac{1}{4} \langle n_{\bar{\sigma}}^f \rangle^2 \right), \quad (3.47)$$

e $g(\vec{k})$ é a relação de dispersão da banda f . Assumimos por simplicidade que a relação de dispersão dos elétrons f é similar a relação de dispersão dos elétrons da banda de condução, i.e., $g(\vec{k}) = P\epsilon_{\vec{k}} + P'$. Também supomos que a banda f deve ser mais estreita do que a banda de condução, assim $P < 1$. O parâmetro P' pode ser incluído na energia local ϵ_f e P é um coeficiente multiplicativo que pode ser absorvido na definição de Γ_σ . Então temos

$$\Gamma_{\vec{k}\sigma} = \Gamma_\sigma g(\vec{k}) = A_\sigma \epsilon_{\vec{k}}, \quad (3.48)$$

com

$$A_\sigma = -\frac{J_K}{2} P \left(\langle n_\sigma^f \rangle^2 + \frac{1}{2} \langle n_\sigma^f \rangle \langle n_{\bar{\sigma}}^f \rangle + \frac{1}{4} \langle n_{\bar{\sigma}}^f \rangle^2 \right). \quad (3.49)$$

A expressão para A_σ também pode ser escrita em termos da magnetização dos elétrons f como

$$A_\sigma = -\frac{J_K}{32} P \left(7 + 3 \langle M^f \rangle^2 + 12 \sigma \langle M^f \rangle \right), \quad \sigma = \pm \frac{1}{2}. \quad (3.50)$$

A equação (3.50) mostra que a largura de banda efetiva dos elétrons f está correlacionada com a magnetização. Esta expressão torna-se bastante útil também no momento do cálculo numérico, visto que a convergência para a magnetização é mais simples do que para o número de partículas por spin.

Desacoplamento do termo H_0 e do termo de Heisenberg

O termo $H_0 = H_c + H_f$, equação (3.1), ainda mantém termos de muitos corpos. Realizando a aproximação do tipo campo médio, obtemos

$$\begin{aligned} H_0 \approx & \sum_{\vec{k}\sigma} \epsilon_{\vec{k}} c_{\vec{k}\sigma}^\dagger c_{\vec{k}\sigma} + \sum_{i\alpha\sigma} \left[\epsilon_f + U' \langle n_\sigma^f \rangle + (U' - J) \langle n_\sigma^f \rangle \right] n_{i\alpha\sigma}^f \\ & - U' \sum_{i\sigma} \langle n_\sigma^f \rangle \langle n_{\bar{\sigma}}^f \rangle - (U' - J) \sum_{i\sigma} \langle n_\sigma^f \rangle \langle n_\sigma^f \rangle. \end{aligned} \quad (3.51)$$

Como foi comentado anteriormente, adicionamos ao Hamiltoniano total do sistema uma interação de Heisenberg entre os primeiros vizinhos dos spins localizados f . Usando a relação para S_i^{fz} descrita na equação (3.40) temos

$$\begin{aligned} H_H &= \frac{J_H}{2} \sum_{\langle ij \rangle} \vec{S}_i^f \cdot \vec{S}_j^f \approx \frac{J_H}{2} \sum_{\langle ij \rangle} \left(\langle S_i^{fz} \rangle S_j^{fz} + \langle S_j^{fz} \rangle S_i^{fz} - \langle S_i^{fz} \rangle \langle S_j^{fz} \rangle \right) \\ &\approx J_H z \langle M^f \rangle \sum_{i\alpha\sigma} \sigma n_{i\alpha\sigma} - \frac{J_H}{2} z N \langle M^f \rangle^2, \quad \sigma = \pm 1/2, \end{aligned} \quad (3.52)$$

onde mantemos somente a parte diagonal do termo de Heisenberg. $z = 6$ é o número de primeiros vizinhos, onde consideramos uma rede cúbica simples.

4 *Hamiltoniano efetivo*

A transformação de Schrieffer-Wolff nos leva a obter um Hamiltoniano transformado na forma:

$$H = H_0 + \tilde{H}, \quad (4.1)$$

onde \tilde{H} é descrito pelas equações (3.38), (3.39) e (3.45)

$$\tilde{H} = H_{K_{n-d}} + H_{K_d} + H_W. \quad (4.2)$$

4.1 O Hamiltoniano campo médio

O Hamiltoniano efetivo na aproximação de campo médio pode ser escrito como a soma dos termos

$$H = H_0 + \tilde{H} + H_H, \quad (4.3)$$

definidos pelas equações (3.51), (4.2) e (3.52), o que nos leva a forma compacta:

$$H = \sum_{i\alpha\sigma} E_\sigma^f n_{i\alpha\sigma}^f + \sum_{\vec{k}\sigma} \epsilon_{\vec{k}\sigma}^c n_{\vec{k}\sigma}^c + \sum_{i\alpha\sigma} \Lambda_\sigma (c_{i\sigma}^\dagger f_{i\alpha\sigma} + f_{i\alpha\sigma}^\dagger c_{i\sigma}) + \sum_{\vec{k}\alpha\sigma} A_{\vec{k}\sigma} f_{\vec{k}\alpha\sigma}^\dagger f_{\vec{k}\alpha\sigma} + \mathbb{C}, \quad (4.4)$$

onde

$$E_{\sigma}^f = \epsilon_f + U' \langle n_{\bar{\sigma}}^f \rangle + (U' - J) \langle n_{\sigma}^f \rangle + J_K \sigma \langle m^c \rangle - \frac{J_K}{8} \left(\langle \lambda_{\uparrow} \rangle + \langle \lambda_{\downarrow} \rangle \right)^2 + J_H z \sigma \langle M^f \rangle, \quad (4.5)$$

$$\epsilon_{\vec{k}\sigma}^c = \epsilon_{\vec{k}} + \Delta_{\sigma}, \quad \Delta_{\sigma} = J_K \sigma \langle M^f \rangle, \quad \sigma = \pm \frac{1}{2}, \quad (4.6)$$

$$\Lambda_{\sigma} = -\frac{J_K}{4} \left(\langle \lambda_{\sigma} \rangle + \langle \lambda_{\bar{\sigma}} \rangle \right), \quad (4.7)$$

$$A_{\vec{k}\sigma} = -\frac{J_K}{2} P \left(\langle n_{\sigma}^f \rangle^2 + \frac{1}{2} \langle n_{\sigma}^f \rangle \langle n_{\bar{\sigma}}^f \rangle + \frac{1}{4} \langle n_{\bar{\sigma}}^f \rangle^2 \right) \epsilon_{\vec{k}}, \quad (4.8)$$

$$\begin{aligned} \mathbb{C} = & -2U' N \langle n_{\uparrow}^f \rangle \langle n_{\downarrow}^f \rangle - (U' - J) N \left(\langle n_{\uparrow}^f \rangle^2 + \langle n_{\downarrow}^f \rangle^2 \right) + \frac{J_K}{2} N \left(\langle \lambda_{\uparrow} \rangle + \langle \lambda_{\downarrow} \rangle \right)^2 \\ & - \frac{J_H}{2} z N \langle M^f \rangle^2 - J_K N \langle m^c \rangle \langle M^f \rangle. \end{aligned} \quad (4.9)$$

A diagonalização deste Hamiltoniano nos fornece duas bandas hibridizadas, $E_{\vec{k}\sigma}^{\pm}$, e uma banda f não hibridizada, $E_{\vec{k}\sigma}^{f\text{-band}}$, expressas por

$$E_{\vec{k}\sigma}^{f\text{-band}} = E_{\sigma}^f + A_{\sigma} \epsilon_{\vec{k}}, \quad (4.10)$$

$$E_{\vec{k}\sigma}^{\pm} = \frac{1}{2} \left\{ \epsilon_{\vec{k}} (1 + A_{\sigma}) + E_{\sigma}^f + \Delta_{\sigma} \pm \sqrt{\left[\epsilon_{\vec{k}} (1 - A_{\sigma}) - (E_{\sigma}^f - \Delta_{\sigma}) \right]^2 + 8\Lambda_{\sigma}^2} \right\}, \quad (4.11)$$

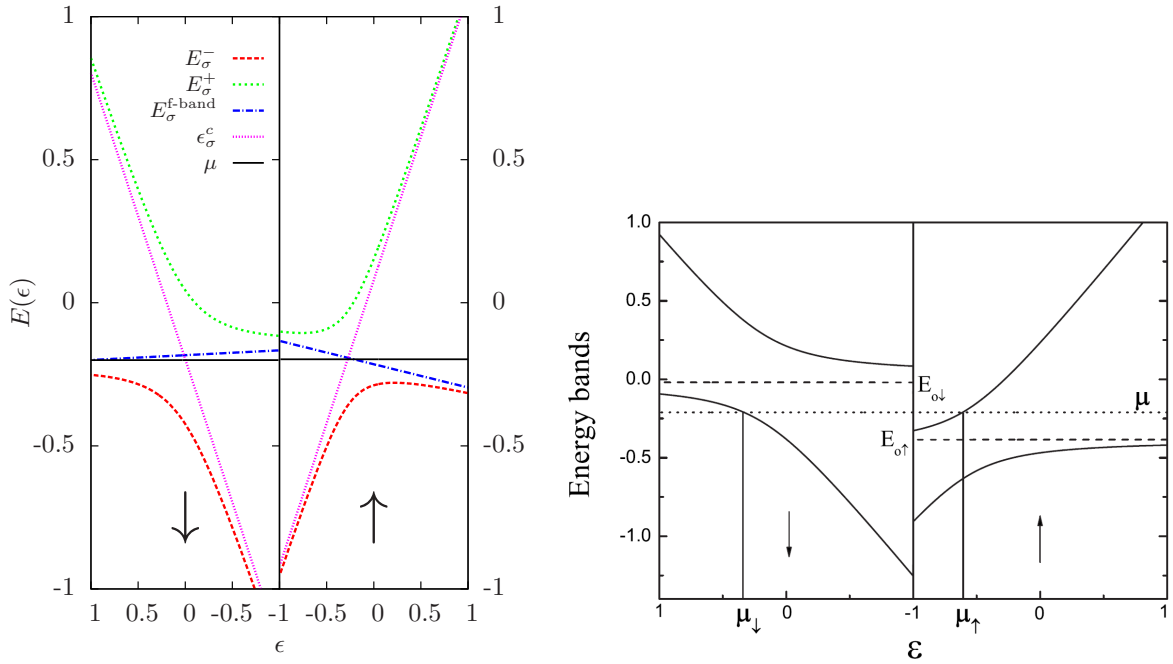
$$W_{\vec{k}\sigma} = E_{\vec{k}\sigma}^{+} - E_{\vec{k}\sigma}^{-} = \sqrt{\left[\epsilon_{\vec{k}} (1 - A_{\sigma}) - (E_{\sigma}^f - \Delta_{\sigma}) \right]^2 + 8\Lambda_{\sigma}^2}. \quad (4.12)$$

A figura 4.1(a) apresenta a estrutura de bandas em função da energia, ϵ , para o caso da inclusão da largura de banda efetiva dos elétrons f . A principal característica observada com a inclusão da largura de banda é a inclinação da energia $E_{\vec{k}\sigma}^{f\text{-band}}$. Esta inclinação permite a ocupação parcial dos elétrons f com esta energia. No caso do modelo UKL proposto por Perkins *et. al.* [28], as energias $E_{\sigma}^{f\text{-band}}$, chamadas simplesmente de $E_{0\sigma}$ na figura 4.1(b), não dependem de \vec{k} e são paralelas, evidenciando o caráter completamente localizado do modelo UKL.

4.2 Funções de Green

As funções de Green são obtidas através da equação de movimento

$$\omega \langle\langle A; B \rangle\rangle = \{A, B\} + \langle\langle [A, H]; B \rangle\rangle. \quad (4.13)$$



(a) Estrutura de bandas esquemática obtida na aproximação de campo médio [61].

(b) Estrutura de bandas para o modelo UKL [28].

Figura 4.1: Estrutura de bandas esquemáticas para o inclusão da largura de banda dos elétrons f e do modelo UKL.

$$G_{c,c}^{\sigma}(\omega, \vec{k}) = \langle\langle c_{\vec{k}\sigma}; c_{\vec{k}\sigma}^{\dagger} \rangle\rangle, \quad (4.14)$$

$$F_{\beta,\alpha}^{\sigma}(\omega, \vec{k}) = \langle\langle f_{\vec{k}\beta\sigma}; f_{\vec{k}\alpha\sigma}^{\dagger} \rangle\rangle, \quad (4.15)$$

$$G_{c,\alpha}^{\sigma}(\omega, \vec{k}) = \langle\langle c_{\vec{k}\sigma}; f_{\vec{k}\alpha\sigma}^{\dagger} \rangle\rangle, \quad (4.16)$$

$$G_{\alpha,c}^{\sigma}(\omega, \vec{k}) = \langle\langle f_{\vec{k}\alpha\sigma}; c_{\vec{k}\sigma}^{\dagger} \rangle\rangle. \quad (4.17)$$

Obtemos, no espaço \vec{k} , o seguinte sistema de equações acopladas, envolvendo as funções de Green do nosso sistema:

$$(\omega - \epsilon_{\vec{k}} - \Delta_\sigma)G_{c,c}^\sigma(\omega, \vec{k}) = 1 + \Lambda_\sigma \sum_\alpha G_{\alpha,c}^\sigma(\omega, \vec{k}), \quad (4.18)$$

$$(\omega - E_\sigma^f - A_{\vec{k}\sigma})F_{\alpha,\alpha}^\sigma(\omega, \vec{k}) = 1 + \Lambda_\sigma G_{c,\alpha}^\sigma(\omega, \vec{k}), \quad (4.19)$$

$$(\omega - \epsilon_{\vec{k}} - \Delta_\sigma)G_{c,\alpha}^\sigma(\omega, \vec{k}) = \Lambda_\sigma \sum_{\alpha'} F_{\alpha',\alpha}^\sigma(\omega, \vec{k}), \quad (4.20)$$

$$(\omega - E_\sigma^f - A_{\vec{k}\sigma})G_{\alpha,c}^\sigma(\omega, \vec{k}) = \Lambda_\sigma G_{c,c}^\sigma(\omega, \vec{k}), \quad (4.21)$$

$$(\omega - E_\sigma^f - A_{\vec{k}\sigma})F_{\alpha,\alpha}^\sigma(\omega, \vec{k}) = \Lambda_\sigma G_{c,\alpha}^\sigma(\omega, \vec{k}). \quad (4.22)$$

Depois de algum cálculo podemos escrevê-las como

$$F_{\alpha,\alpha}^\sigma(\omega, \vec{k}) = \frac{1}{2[\omega - (E_\sigma^f + A_{\vec{k}\sigma})]} + \frac{1}{2W_{\vec{k}\sigma}} \left(\frac{\epsilon_{\vec{k}} + \Delta_\sigma - E_{\vec{k}\sigma}^-}{\omega - E_{\vec{k}\sigma}^-} - \frac{\epsilon_{\vec{k}} + \Delta_\sigma - E_{\vec{k}\sigma}^+}{\omega - E_{\vec{k}\sigma}^+} \right), \quad (4.23)$$

$$G_{c,c}^\sigma(\omega, \vec{k}) = \frac{1}{W_{\vec{k}\sigma}} \left(\frac{E_\sigma^f + A_{\vec{k}\sigma} - E_{\vec{k}\sigma}^-}{\omega - E_{\vec{k}\sigma}^-} - \frac{E_\sigma^f + A_{\vec{k}\sigma} - E_{\vec{k}\sigma}^+}{\omega - E_{\vec{k}\sigma}^+} \right), \quad (4.24)$$

$$G_{\alpha,c}^\sigma(\omega, \vec{k}) + G_{\bar{\alpha},c}^\sigma(\omega, \vec{k}) = \frac{2\Lambda_\sigma}{W_{\vec{k}\sigma}} \left(\frac{1}{\omega - E_{\vec{k}\sigma}^+} - \frac{1}{\omega - E_{\vec{k}\sigma}^-} \right), \quad (4.25)$$

4.3 Sistema autoconsistente

4.3.1 Temperatura finita

Para o cálculo das propriedades físicas a temperatura finita, as equações autoconsistentes serão obtidas à partir das seguintes relações:

$$\langle n_\sigma^f \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega f(\omega) \sum_{\vec{k}\alpha} \left[-\frac{1}{\pi} \text{Im} F_{\alpha,\alpha}^\sigma(\omega, \vec{k}) \right], \quad (4.26)$$

$$\langle n_\sigma^c \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega f(\omega) \sum_{\vec{k}} \left[-\frac{1}{\pi} \text{Im} G_{c,c}^\sigma(\omega, \vec{k}) \right], \quad (4.27)$$

$$\langle \lambda_\sigma \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega f(\omega) \sum_{\vec{k}} \left[-\frac{1}{\pi} \text{Im} \left(G_{1,c}^\sigma(\omega, \vec{k}) + G_{2,c}^\sigma(\omega, \vec{k}) \right) \right], \quad (4.28)$$

onde $f(\omega)$ é a função distribuição de Fermi-Dirac:

$$f(\omega) = \frac{1}{e^{\frac{(\omega-\mu)}{T}} + 1}. \quad (4.29)$$

As magnetizações para os elétrons f e os elétrons de condução são escritas como

$$\langle m^c \rangle = \frac{1}{2} (\langle n_{\uparrow}^c \rangle - \langle n_{\downarrow}^c \rangle), \quad \langle M^f \rangle = \langle n_{\uparrow}^f \rangle - \langle n_{\downarrow}^f \rangle, \quad (4.30)$$

onde foi usada a suposição que $\langle n_{\sigma}^f \rangle \equiv \langle n_{\alpha\sigma}^f \rangle$, i.e., $\langle n_{1\sigma}^f \rangle = \langle n_{2\sigma}^f \rangle \equiv \langle n_{\sigma}^f \rangle$.

4.3.2 Densidade de estados

A densidade de estados pode ser escrita na forma:

$$\rho_{\sigma}^f(\omega) = -\frac{1}{\pi} \sum_{\vec{k}\alpha} \text{Im} \left(F_{\alpha,\alpha}^{\sigma}(\omega, \vec{k}) \right), \quad (4.31)$$

$$\rho_{\sigma}^c(\omega) = -\frac{1}{\pi} \sum_{\vec{k}} \text{Im} \left(G_{c,c}^{\sigma}(\omega, \vec{k}) \right), \quad (4.32)$$

e podem ser obtidas analiticamente, onde Im representa a parte imaginária. Como a dependência em \vec{k} nas equações acima está somente na energia $\epsilon_{\vec{k}}$, podemos substituir a soma no espaço \vec{k} por uma integral sobre ϵ . Esta integral deve ser realizada no intervalo $[-D, D]$, onde a densidade de estados ρ_0 dos elétrons de condução é uma constante igual a $\frac{1}{2D}$ e D é a meia largura de banda dos elétrons de condução. Desta forma, usando o resultado obtido para as funções de Green na seção anterior, podemos expressar as densidades de estados como:

$$\rho_{\sigma}^f(\omega) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \left(-\frac{\rho_0}{A_{\sigma}} \ln \frac{\omega - E_{\sigma}^f - A_{\sigma}D}{\omega - E_{\sigma}^f + A_{\sigma}D} + \frac{\rho_0}{A_{\sigma}} \frac{\omega - \Delta_{\sigma} - Z_{\sigma}^+}{X_{\sigma}} \ln \frac{D - Z_{\sigma}^+}{-D - Z_{\sigma}^+} - \frac{\rho_0}{A_{\sigma}} \frac{\omega - \Delta_{\sigma} - Z_{\sigma}^-}{X_{\sigma}} \ln \frac{D - Z_{\sigma}^-}{-D - Z_{\sigma}^-} \right), \quad (4.33)$$

$$\rho_{\sigma}^c(\omega) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \left(\rho_0 \frac{\omega - E_{\sigma}^f - A_{\sigma}Z_{\sigma}^+}{X_{\sigma}} \ln \frac{D - Z_{\sigma}^+}{-D - Z_{\sigma}^+} - \rho_0 \frac{\omega - E_{\sigma}^f - A_{\sigma}Z_{\sigma}^-}{X_{\sigma}} \ln \frac{D - Z_{\sigma}^-}{-D - Z_{\sigma}^-} \right), \quad (4.34)$$

onde definimos:

$$Z_\sigma^\pm = \frac{1}{2A_\sigma} \left\{ \omega - E_\sigma^f + A_\sigma(\omega - \Delta_\sigma) \pm \sqrt{[\omega - E_\sigma^f - A_\sigma(\omega - \Delta)]^2 + 8A_\sigma\Lambda_\sigma^2} \right\}, \quad (4.35)$$

$$X_\sigma = Z_\sigma^+ - Z_\sigma^-. \quad (4.36)$$

Podemos ver pela expressão de Z_σ^\pm acima que as equações (4.33) e (4.33) para as densidades de estados só se aplicam se a largura de banda do elétrons f , A_σ , for diferente de zero.

4.3.3 Energia livre, energia interna e calor específico

O cálculo da energia livre é importante para confirmarmos que os resultados dos parâmetros M^f , m^c e λ_σ obtidos autoconsistentemente são realmente uma solução que minimiza a energia livre, e portanto uma solução estável para nosso sistema. A energia livre pode ser calculada pela expressão [63, 64]

$$F = T\rho_0 \sum_{m\sigma} \int_{-D}^D \ln(1 + e^{-\beta[E_\sigma^m(\epsilon)]}) d\epsilon + \mathbb{C} - (\epsilon_f n_{\text{tot}}^f - \mu n_{\text{tot}}^c). \quad (4.37)$$

As energias $E_\sigma^m(\epsilon)$ são as energias que diagonalizam o Hamiltoniano, descritas pela equação (4.10): $E_\sigma^1(\epsilon) = E_\sigma^{\text{f-band}}(\epsilon)$, $E_\sigma^2(\epsilon) = E_\sigma^-(\epsilon)$ e $E_\sigma^3(\epsilon) = E_\sigma^+(\epsilon)$. \mathbb{C} é obtido através dos termos constantes do Hamiltoniano, após a aproximação de campo médio, equação (4.9). Os últimos dois termos são subtraídos da energia livre, pois foram adicionados como multiplicadores de Lagrange no Hamiltoniano inicial.

O cálculo do calor específico é importante pois nos permite fazer algumas comparações com resultados experimentais. Através da derivada numérica da energia interna, expressa pela equação,

$$E = \rho_0 \sum_{m\sigma} \int_{-D}^D E_\sigma^m(\epsilon) f(E_\sigma^m) d\epsilon + \mathbb{C} - (\epsilon_f n_{\text{tot}}^f - \mu n_{\text{tot}}^c), \quad (4.38)$$

onde $f(\omega)$ é a função de Fermi. Obtemos o calor específico em função da temperatura como

$$C_V(T) = \frac{\partial E}{\partial T}. \quad (4.39)$$

5 *Resultados e discussão*

No Hamiltoniano modelo, o termo que representa a largura de banda encontrada através da transformação de Schrieffer-Wolff pode ser escrito como:

$$H_{\vec{k}\sigma}^{f-band} = \sum_{\vec{k}\alpha\sigma} A_{\sigma} \epsilon_{\vec{k}} f_{\vec{k}\alpha\sigma}^{\dagger} f_{\vec{k}\alpha\sigma}, \quad (5.1)$$

onde A_{σ} está definido nas equações (3.49) ou (3.50). Embora tenhamos uma expressão para a largura de banda f , modulada por médias autoconsistentes do número de ocupação por spin ou pela magnetização dos elétrons f , vamos considerar outras duas possibilidades para a largura da banda f , a serem estudadas neste trabalho. Isto nos possibilita uma análise mais detalhada da variação do parâmetro Kondo, J_K , e da largura de banda efetiva W_f . Os três casos analisados para a forma da largura de banda são descritos a seguir.

- **Caso (a):**

Definimos que a largura de banda f é constante e pode ser escrita como:

$$W_f = W. \quad (5.2)$$

- **Caso (b):**

Neste caso, a largura de banda f é assumida proporcional ao valor de J_K , como obtido na equação (3.49), mas não depende da ocupação dos elétrons f .

$$W_f = QJ_K, \quad (5.3)$$

onde Q é uma constante que define a proporcionalidade de W_f e J_K . Nesse caso podemos levar em conta os efeitos da pressão tanto na largura de banda quanto no acoplamento Kondo, desde que ambos sejam sensíveis ao aumento da hibridização sob pressão.

- **Caso (c):**

Finalmente, a largura da banda f é definida exatamente a que foi obtida no modelo, e dada pela equação (3.49).

$$W_f = 2A_\sigma. \quad (5.4)$$

Os resultados apresentados nesse capítulo estão divididos nos três casos propostos acima. Convém fazer alguns comentários preliminares: T_C define a região onde há magnetização (ferromagnética) e para temperaturas acima de T_C a magnetização é nula. T_K define a região onde o efeito Kondo está presente, e portanto, acima de T_K o valor de $\langle \lambda_\sigma \rangle$ é nulo e não existe efeito Kondo. Para alguns valores de J_K , T_1 é a temperatura em que o efeito Kondo aparece. Para todas as figuras apresentadas nesse capítulo foram usados os valores $\langle n_{\text{tot}}^f \rangle = 2.0$, $\langle n_{\text{tot}}^c \rangle = 0.8$, $J_H = -0.01$. Os valores das interações J_K e J_H , e das temperaturas T_C , T_K e T_1 são definidos em unidades da meia largura de banda D , dos elétrons da banda de condução. Para simplificar, apresentaremos os valores médios das magnetizações e de $\langle \lambda_\sigma \rangle$ diretamente como M^f , m^c e λ_σ , respectivamente.

5.1 Caso (a)

Como descrito anteriormente, no caso (a) consideramos que a largura da banda f é fixa e não varia com J_K . A figura 5.1 apresenta as variações de T_C , T_K e T_1 em função de J_K para diferentes valores da largura de banda W .

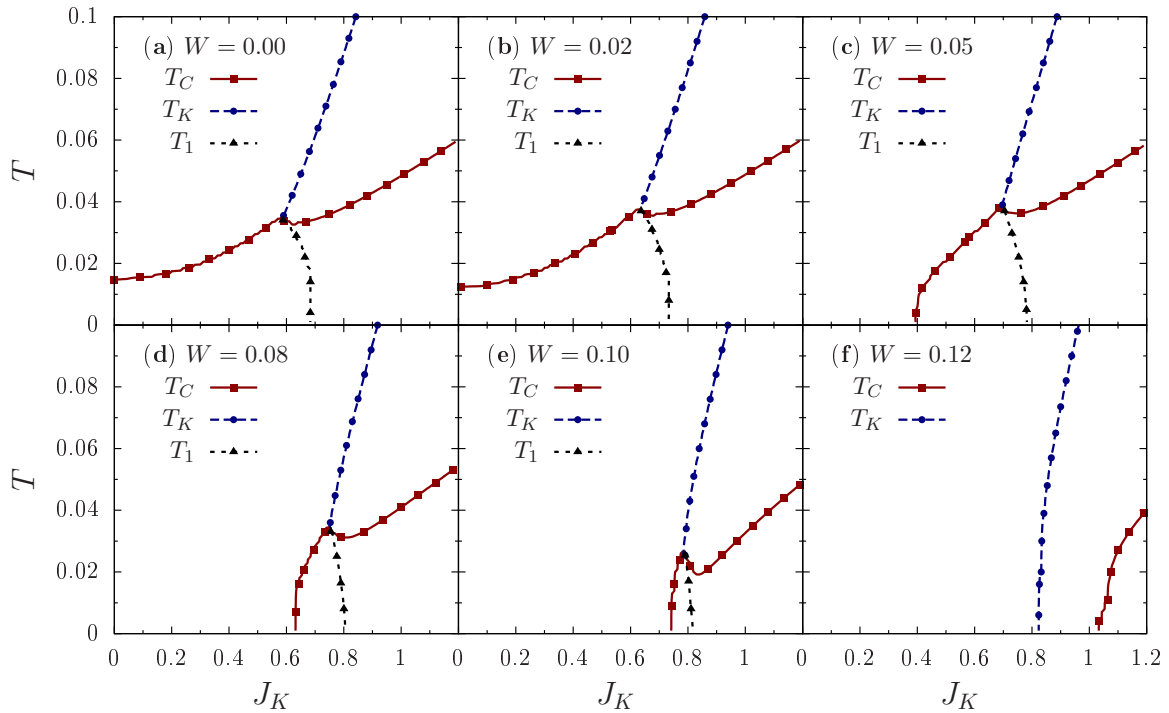


Figura 5.1: T_C , T_K e T_1 em função de J_K para valores fixos de W .

Podemos ver que o aumento do valor de W altera a região em que existe ordem magnética. A medida que o valor W aumenta, a região de valores de J_K onde T_C é diferente de zero diminui, fazendo com que uma região sem magnetização apareça. Para um certo valor crítico de J_K , temos o aparecimento do efeito Kondo. Este não aparece quando a temperatura é zero, mas sim numa temperatura finita próxima de T_C . Definimos T_1 como a temperatura em que o efeito Kondo surge ($\lambda_\sigma \neq 0$). A transição que ocorre em T_1 não é, por definição, de primeira ordem. Entretanto, para alguns valores de J_K e da largura de banda efetiva, W_f , T_1 pode ser de primeira ordem. O valor exato de T_1 deve ser obtido através do mínimo da energia livre.

O fato de que o efeito Kondo desapareça para $T \rightarrow 0$ deve-se aos grandes valores da magnetização quando as duas regiões se encontram, ver figura 5.3(a). Nestes casos sempre observamos uma reentrância na região onde $\lambda_\sigma \neq 0$. Para o caso (a), verificamos que os elétrons f estão inicialmente deslocalizados para baixos valores de J_K ($W \geq 0.05$) e não há ordem ferromagnética. A medida que aumentamos o valor de J_K , os elétrons f tornam-se

mais localizados, permitindo a formação de uma ordem magnética.

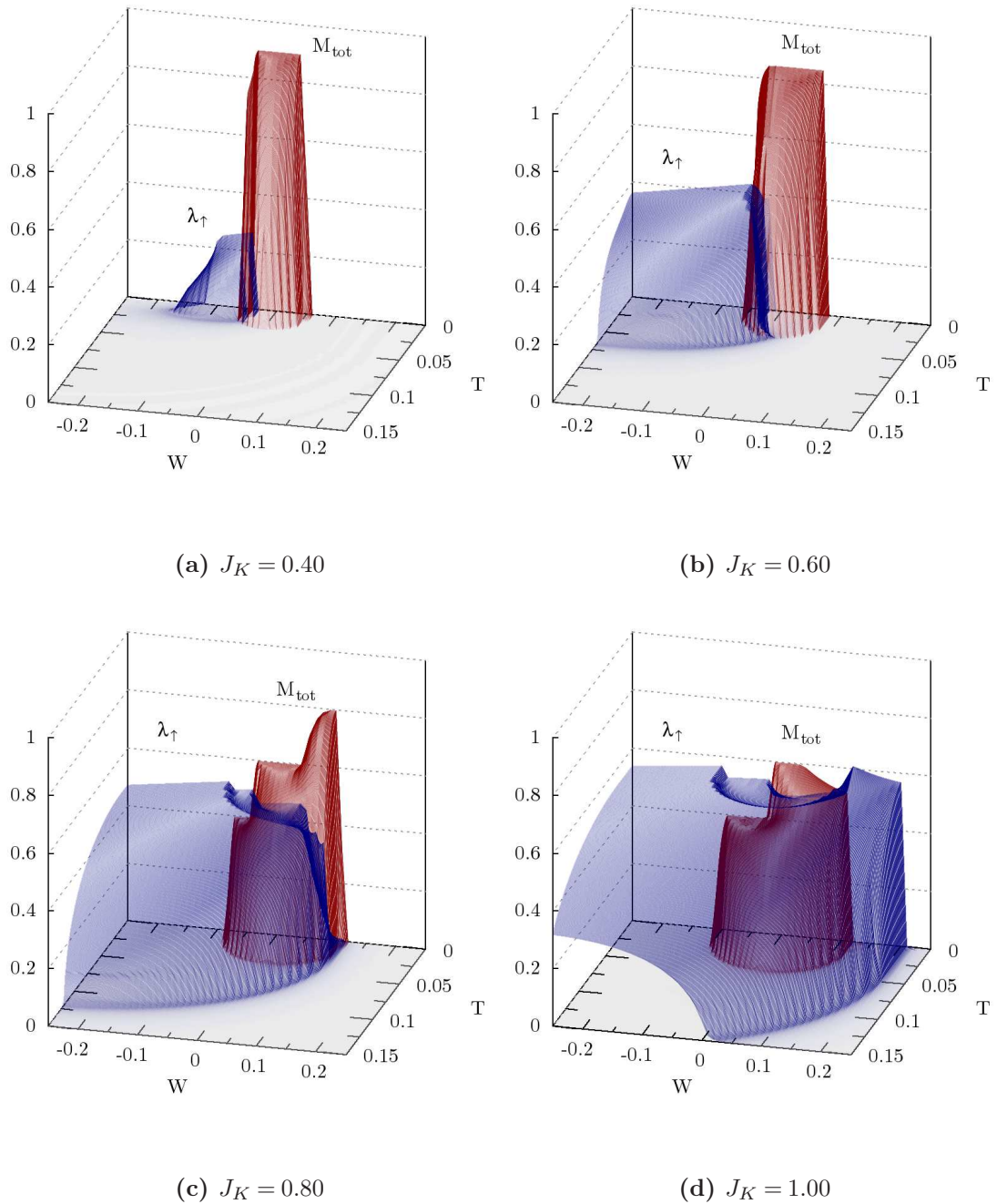
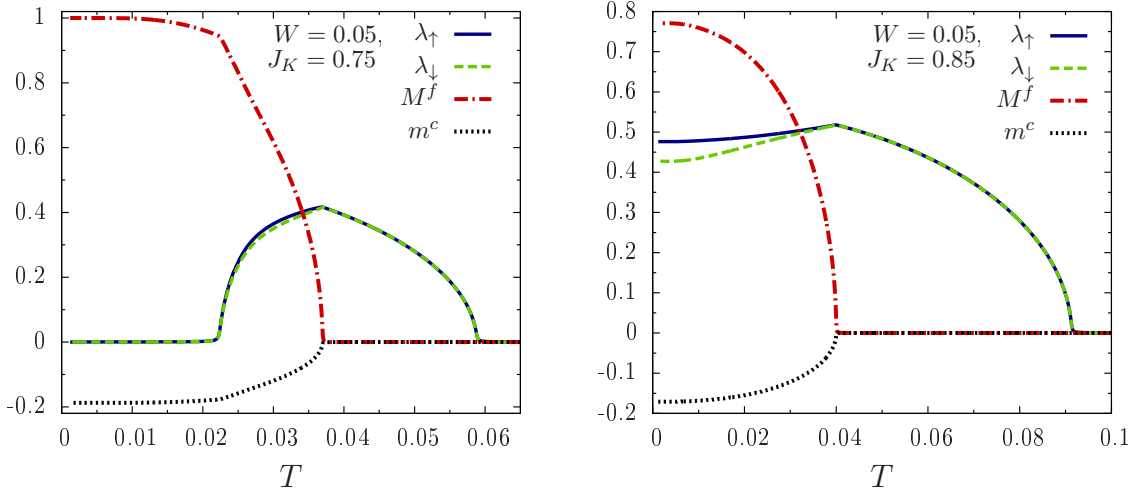


Figura 5.2: M_{tot} e λ_{\uparrow} em função da temperatura T e da largura de banda, W , dos elétrons f , para os valores de J_K : (a) $J_K = 0.4$, (b) $J_K = 0.6$, (c) $J_K = 0.8$ e (d) $J_K = 1.0$.

A figura 5.2 apresenta a variação das intensidades da magnetização M_{tot} e do parâmetro λ_{\uparrow} em função de W e T para diferentes valores de J_K . A ideia dessas figuras é mostrar como a presença da largura de banda W altera a configuração do sistema. Na figura 5.2(a), onde $J_K = 0.4$, vemos que as duas regiões estão praticamente separadas.

A medida que o valor de J_K aumenta, a região Kondo se sobrepõe a região magnética, evidenciando que o parâmetro λ_\uparrow é fortemente dependente de J_K .



(a) $W = 0.05$ e $J_K = 0.75$.

(b) $W = 0.05$ e $J_K = 0.85$.

Figura 5.3: Variação dos parâmetros λ_\uparrow , λ_\downarrow , M^f e m^c em função da temperatura para valores fixos de J_K para o caso (a), com $W = 0.05$.

As figuras 5.3(a) e 5.3(b) apresentam as variações dos parâmetros λ_\uparrow , λ_\downarrow , M^f e m^c e $W = 0.05$ em função da temperatura para os valores de $J_K = 0.75$ e $J_K = 0.85$, respectivamente. Para $J_K = 0.75$ e temperaturas $T > 0.06$, não são observados nem magnetismo e nem efeito Kondo. Quando diminuimos a temperatura, os valores de λ_σ tornam-se diferentes de zero em T_K , e atingem um valor máximo quando a magnetização torna-se diferente de zero, em T_C . Posteriormente, λ_σ diminui com o aumento da magnetização até o valor de T_1 , quando ele então desaparece. Essa configuração pode ser entendida visto que na região de J_K próximo a 0.75, o efeito Kondo não é completo e acaba sendo destruído pela forte magnetização. Para $J_K = 0.85$ a região magnética não é forte o suficiente para destruir o efeito Kondo e as duas regiões coexistem para $T \rightarrow 0$.

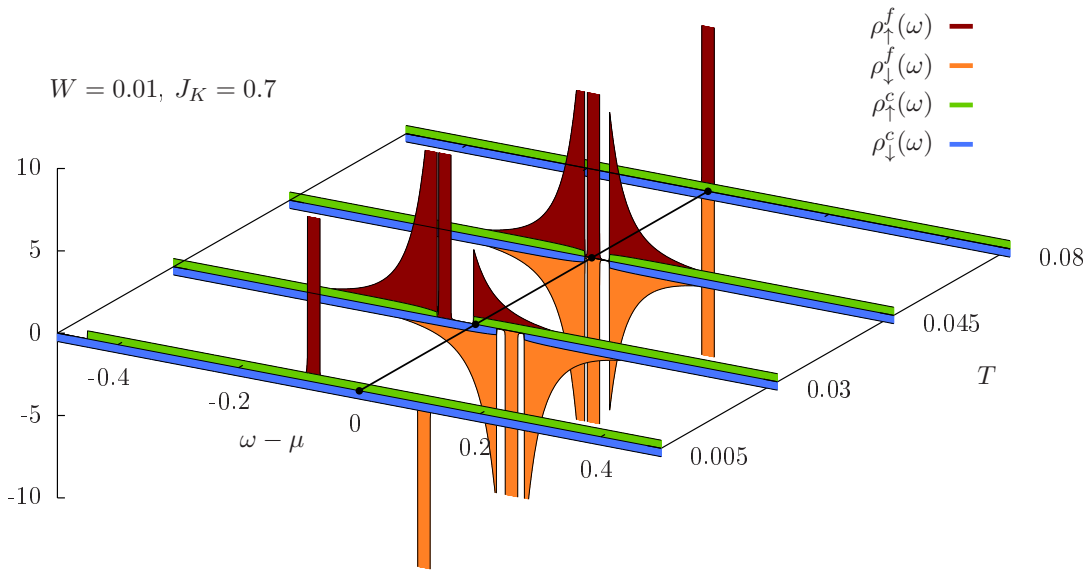


Figura 5.4: Densidade de estados para o caso (a) e diferentes temperaturas, com $W = 0.01$ e $J_K = 0.7$.

Para $J_K = 0.7$ e $W = 0.01$, a densidade de estados é apresentada na figuras 5.4. Para baixos valores de temperatura, a magnetização é máxima e o valor de λ_σ é nulo. Próximo ao valor de $T \approx 0.025$, λ_σ torna-se diferente de zero e a magnetização total começa a diminuir. Entre $T \approx 0.025$ e $T \approx 0.035$ os dois efeitos coexistem e acima de $T \approx 0.06$, ambas magnetização e efeito Kondo são zero.

5.2 Caso (b)

O caso (b) corresponde a uma largura da banda f diretamente proporcional ao valores de J_K , $W_f = QJ_K$. Isto pode ser entendido em termos da dependência proporcional de J_K com a pressão e conseqüentemente afetando também a largura de banda, cujo aumento está relacionado a mobilidade dos elétrons f , ou sua perda de localidade.

A figura 5.5 apresenta as variações de T_C , T_K e T_1 em função de J_K . Nesta sequência de figuras podemos observar que quando aumentamos o valor de Q , T_C começa a diminuir e tende a zero para valores suficientemente grandes de J_K e Q . Para o valor $Q = 0.12$, T_C apresenta um máximo próximo de $J_K \approx 0,8$ e é nulo para valores de $J_K > 1.0$. Novamente, a presença da reentrância é observada quando as duas regiões se encontram.

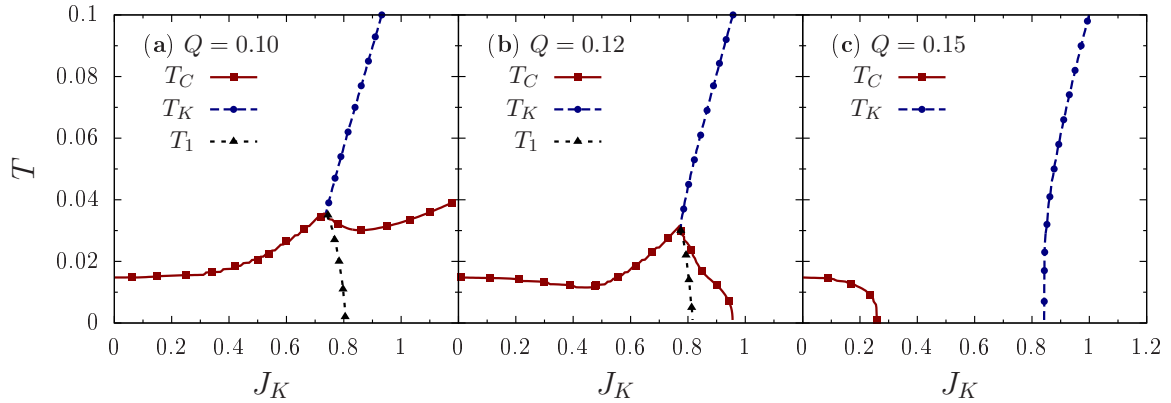


Figura 5.5: T_C , T_K e T_1 em função J_K para valores fixos de Q .

Apenas quando as duas regiões estão separadas, para $Q = 0.15$, é que a reentrância desaparece. A figura 5.5(b) mostra uma variação de T_C em função de J_K qualitativamente similar aos resultados experimentais descritos no Capítulo 2. Sendo a largura de banda proporcional ao valor de J_K , vemos que os elétrons f estão inicialmente localizados para valores pequenos de J_K . A medida que J_K aumenta, a deslocalização dos elétrons f aumenta, permitindo o completo desaparecimento da fase magnética para $Q \geq 0.12$.

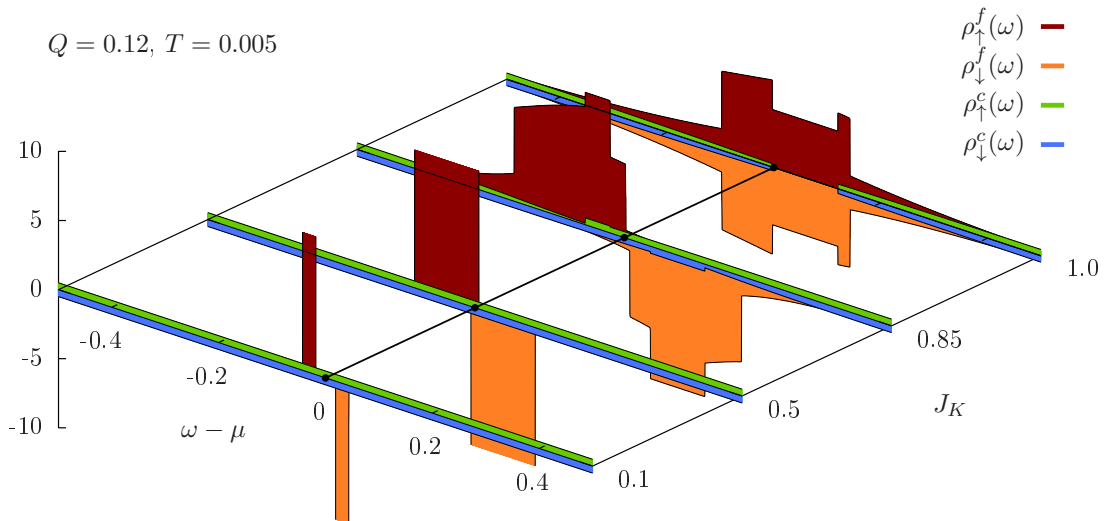


Figura 5.6: Densidade de estados para o caso (b) e diferentes valores de J_K , com $Q = 0.12$ e $T = 0.005$.

A densidade de estados apresentada na figura 5.6 mostra as características do caso (b), onde a largura de banda aumenta com J_K . Para o valor de $T = 0.005$, o sistema apresenta apenas magnetização quando $J_K = 0.1$ e apenas um pico estreito é obtido. A

medida que aumentamos o valor de J_K , a densidade de estados para os elétrons f torna-se alargada e quando o efeito Kondo está presente, não há uma clara separação em as bandas hibridizadas e a banda puramente dos elétrons f . O efeito Kondo coexiste com a ordem ferromagnética em $J_K = 0.85$ e para $J_K = 1.0$ apenas efeito Kondo é observado.

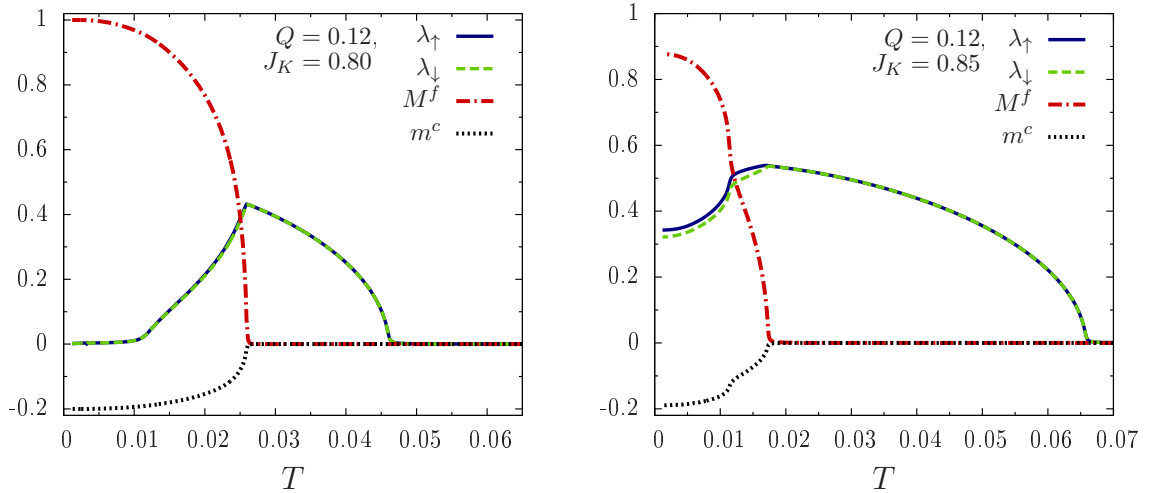
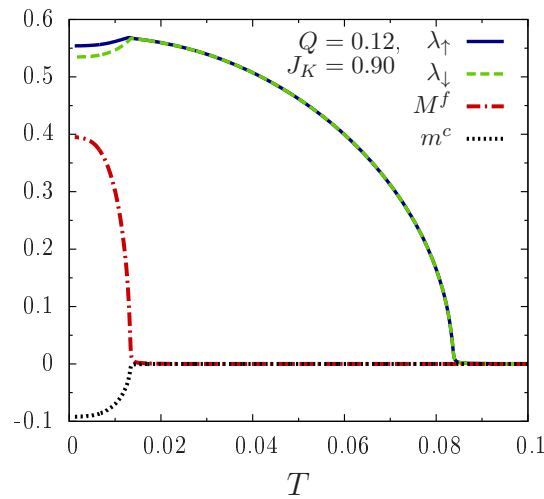
(a) $Q = 0.12$ e $J_K = 0.80$.(b) $Q = 0.12$ e $J_K = 0.85$.(c) $Q = 0.12$ e $J_K = 0.90$.

Figura 5.7: Variação dos parâmetros λ_\uparrow , λ_\downarrow , M^f e m^c em função da temperatura para valores fixos de J_K para o caso (b), com $Q = 0.12$.

A variação de λ_\uparrow , λ_\downarrow , M^f e m^c em função da temperatura para os valores de $J_K = 0.80$, $J_K = 0.85$ e $J_K = 0.90$ são apresentados na figuras 5.7(a), 5.7(b) e 5.7(c) respectivamente, para $Q = 0.12$. No valor de $J_K = 0.80$ o sistema apresenta configuração similar ao do

caso (a) com $W = 0.05$ e $J_K = 0.75$ (figura 5.3(a)), onde a interação não é forte suficiente para formar o estado Kondo ($\lambda_\sigma \neq 0$) para $T \rightarrow 0$. Para $J_K = 0.85$ e $J_K = 0.90$ as duas fases coexistem a baixas temperaturas. Entretanto com $J_K = 0.85$ a intensidade de M^f é maior que a intensidade de λ_σ para valores de temperatura menores que $T \approx 0.01$. Esse resultado possibilita a presença de uma configuração com três picos nos resultados do calor específico, como mostrado nas figuras 5.8 e 5.9. O primeiro pico está relacionado a região com $M^f \equiv \lambda_\sigma$; o segundo representa o desaparecimento da ordem ferromagnética ($T \approx 0.017$) e por último temos o pico relacionado ao desaparecimento do efeito Kondo ($T \approx 0.065$).

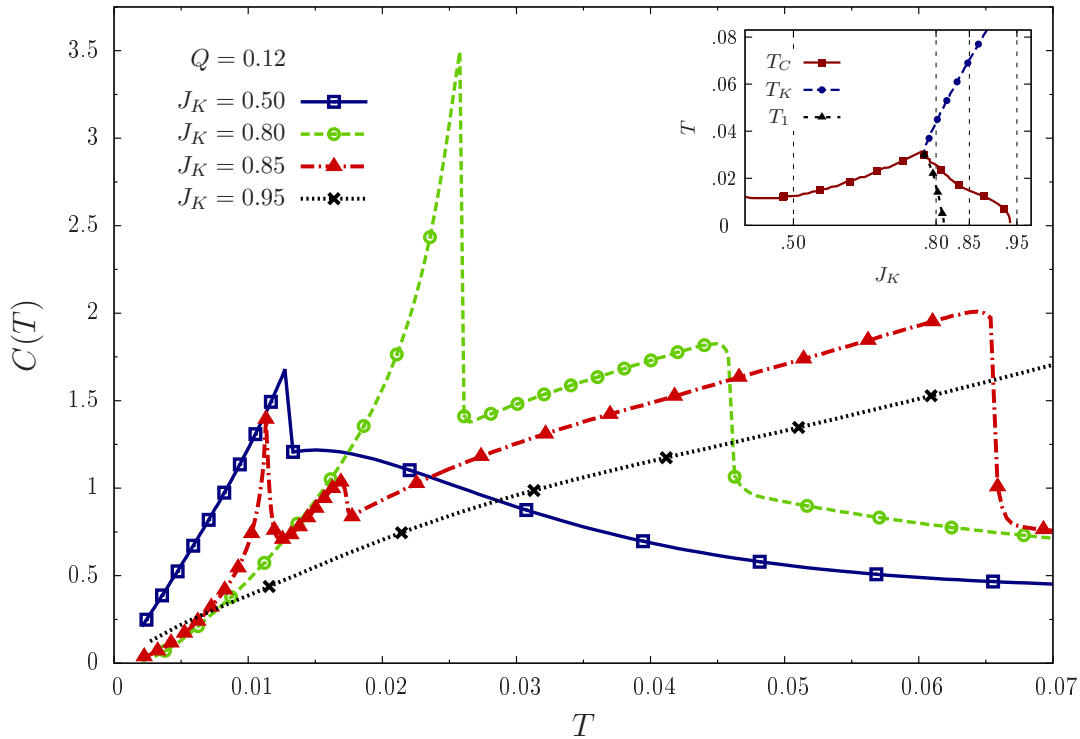


Figura 5.8: Variação do calor específico em função da temperatura para o caso (b), com $Q = 0.12$. Os valores de J_K estão marcados na figura $T \times J_K$ no interior.

Para $J_K = 0.5$ o sistema apresenta somente ordem magnética e apenas um pico é observado no calor específico. Para $J_K = 0.80$ temos a coexistência dos dois efeitos para a região de temperatura entre 0.01 e 0.026. Entretanto, o valor de temperatura para $M^f \equiv \lambda_\sigma$ é muito próximo ao valor de temperatura em que a magnetização desaparece (T_C) e um terceiro pico não é observado. Para $J_K = 0.95$ apenas o efeito Kondo é observado. O calor específico, $C(T)$, cresce até o valor de temperatura igual a T_K (não mostrado aqui), mostrando que o efeito Kondo está presente.

Na figura 5.9 apresentamos a variação de $C(T)/T$ em função da temperatura, visto

que esta forma é usualmente apresentada nos resultados experimentais.

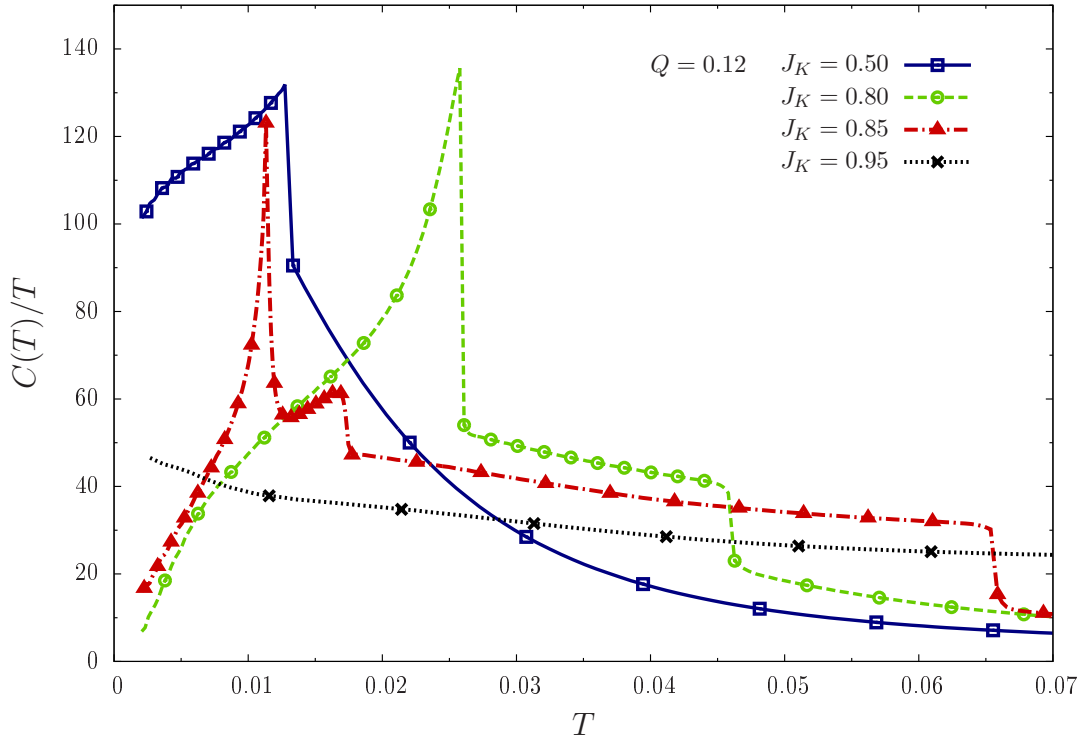


Figura 5.9: Variação de $C(T)/T$ em função da temperatura para o caso (b), com $Q = 0.12$.

5.3 Caso (c)

Finalmente, no caso (c) apresentamos a forma da largura de banda f obtida através da transformação de Schrieffer-Wolff e do cálculo numa aproximação de campo médio, $W_f = 2A_\sigma$, onde A_σ é reproduzido abaixo:

$$\begin{aligned} A_\sigma &= -\frac{J_K}{2} P \left(\langle n_\sigma^f \rangle^2 + \frac{1}{2} \langle n_\sigma^f \rangle \langle n_{\bar{\sigma}}^f \rangle + \frac{1}{4} \langle n_{\bar{\sigma}}^f \rangle^2 \right) \\ &= -\frac{J_K}{32} P \left(7 + 3 \langle M^f \rangle^2 + 12 \sigma \langle M^f \rangle \right), \quad \sigma = \pm \frac{1}{2}. \end{aligned}$$

Podemos facilmente visualizar que a largura de banda aumenta com o aumento da magnetização para os elétrons com spin \uparrow e diminui para os elétrons com spin \downarrow . Os primeiros resultados são apresentados num mapa dos parâmetros, M^f e λ_\uparrow , mostrados nas figuras 5.10(a), (b), (c) e (d), com $P = 0.12$, onde as cores representam as intensidades da energia livre, calculadas para quatro combinações de valores de T e J_K .

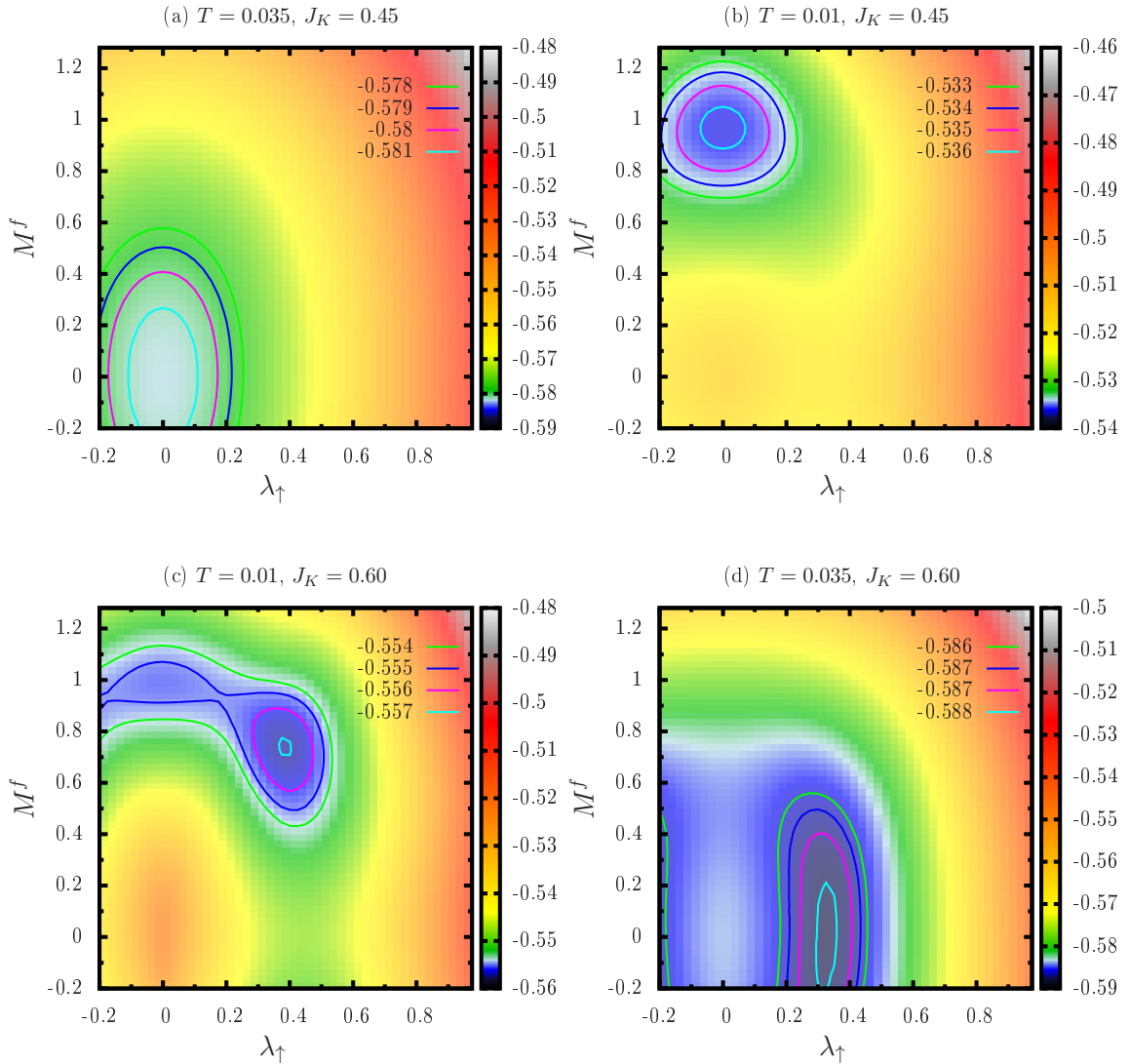


Figura 5.10: Mapa de Parâmetros. Variação da energia livre em função dos parâmetros M^f e λ_{\uparrow} para o caso (c), com $P = 0.12$.

Podemos observar na figura 5.10(c) que a coexistência de efeito Kondo e ferromagnetismo representa um mínimo na energia livre quando $T = 0.01$ e $J_K = 0.6$. Este resultado comprova que a coexistência é um estado estável do sistema.

As figuras 5.11(a) e 5.11(b) apresentam os resultados das variações de T_C , T_K e T_1 em função de J_K para dois valores do parâmetro P .

Com os valores escolhidos de P (0.12 e 0.18) observamos um aumento para T_C com o aumento de J_K até um máximo na região onde $T_C \approx T_K$, seguido de há uma diminuição e um posterior aumento de T_C para grandes valores de J_K . Na região de parâmetros $P \approx [0.17 : 0.19]$, uma pequena região com $T_K < T_C$ pode ser obtida, como evidenciado

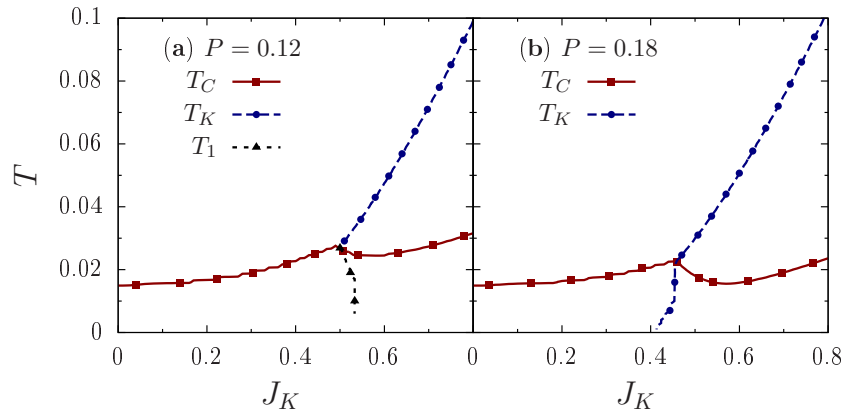
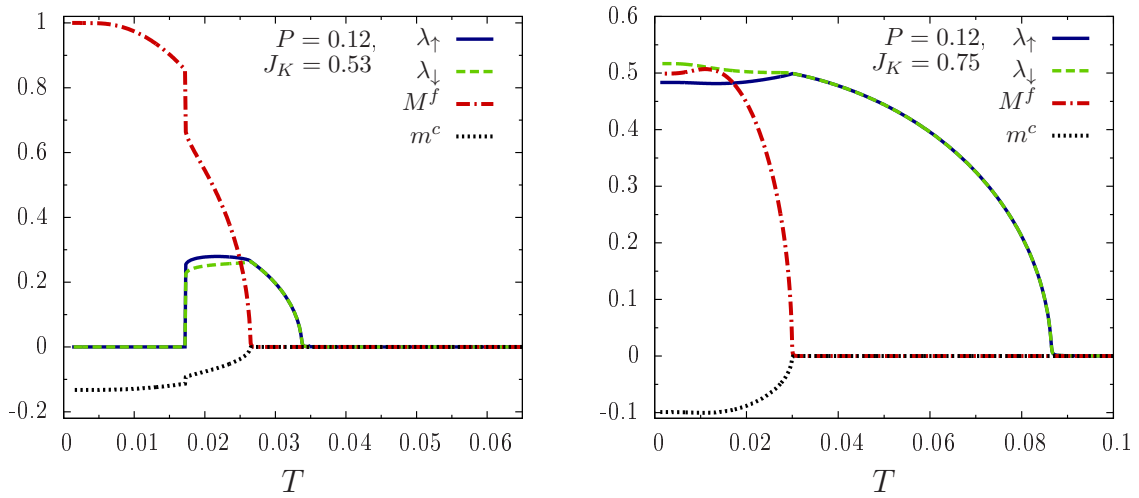


Figura 5.11: T_C , T_K e T_1 em função de J_K para valores fixos de P .

pela figura 5.11(b). Para $P \leq 0.16$ a região de reentrância é sempre obtida. Quando $P \geq 0.20$ há o surgimento de duas regiões de T_C , pois a intensidade da magnetização na região de coexistência não é forte o suficiente para obtermos os dois efeitos ao longo de toda região de J_K (resultado apresentado na próxima subseção, figura 5.19(a)).



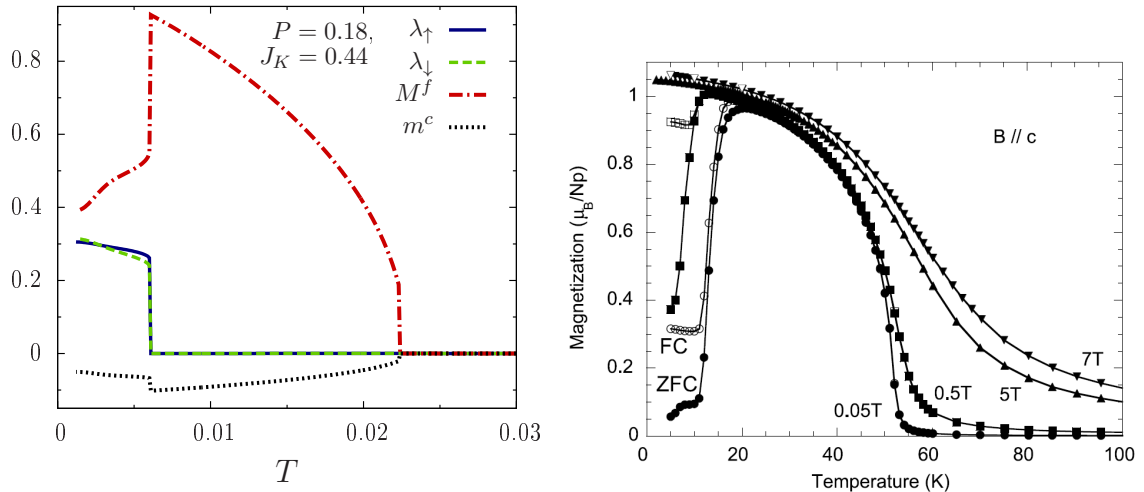
(a) $P = 0.12$ e $J_K = 0.53$.

(b) $P = 0.12$ e $J_K = 0.75$.

Figura 5.12: Variação dos parâmetros λ_\uparrow , λ_\downarrow , M^f e m^c em função da temperatura para valores fixos de J_K para o caso (c), com $P = 0.12$.

Ainda no caso (c), com $P = 0.12$, as variações dos parâmetros λ_\uparrow , λ_\downarrow , M^f e m^c mostradas nas figuras 5.12(a) e 5.12(b), apresentam configurações similares. Há uma região de reentrância quando $J_K = 0.53$, mostrada na figura 5.12(a), e para valores grandes de J_K , o efeito Kondo e a ordem ferromagnética coexistem para baixas temperaturas. Como comentado acima, para uma região do parâmetro P encontramos $T_K < T_C$. Fazemos a

seguir algumas comparações dos nossos resultados, quando $P = 0.18$, com os resultados experimentais.



(a) Variação dos parâmetros λ_\uparrow , λ_\downarrow , M^f e m^c em função da temperatura para o caso (c), com $P = 0.18$ e $J_K = 0.44$.

(b) Resultado experimental da variação da magnetização em função da temperatura com campo magnético aplicado “ZFC” (resfriamento com campo aplicado e “FC” (resfriamento sem campo aplicado) [26].

Figura 5.13: Comparação entre o resultado numérico obtido pelo nosso modelo e o resultado experimental do composto NpNiSi_2 .

Na figura 5.13(a) podemos ver que há uma região de $\lambda_\sigma \neq 0$ para $T \rightarrow 0$, que desaparece com $T_K < T_C$. Nessa região de coexistência, a magnetização diminui abruptamente, mas permanece finita. Os resultados experimentais apresentados por Colineau *et al.* [26] da variação da magnetização em função da temperatura para o composto NpNiSi_2 mostram uma queda abrupta em $T \approx 13$ K, tanto para o caso “ZFC” (resfriamento sem campo magnético aplicado) quanto para o caso “FC” (resfriamento com campo magnético aplicado). Essa diminuição na magnetização não é observada para grandes valores de campo magnético aplicado. Os autores argumentam que nessa região pode haver a formação de um estado antiferromagnético, visto que a magnetização diminui. Uma descontinuidade na resistividade também é observada, como mostrado anteriormente na figura 2.10(a). Do nosso resultado apresentado na figura 5.13(a), podemos argumentar que a diminuição da magnetização se deve ao surgimento do efeito Kondo. Entretanto, Colineau *et al.* [26] não fazem nenhuma menção a essa possibilidade.

Vale ressaltar que o mesmo grupo (Ref. [27]) faz uma estimativa do valor de T_K para

o composto Np_2PdGa_3 utilizando os resultados obtidos por Rajan [50], o qual relaciona a constante do calor específico, γ e T_K na forma: $T_K = \pi R/6\gamma$, onde R é a constante dos gases perfeitos. Se utilizarmos o valor de $\gamma = 133 \text{ mJ/K}^2 \text{ mol Np}$, obtido por Colineau *et al.* [26] para o composto NpNiSi_2 , obtemos $T_K \simeq 33 \text{ K}$ que é menor que o valor da temperatura de Curie $T_C = 51.5 \text{ K}$ relatada para esse composto. Claramente o valor $T_K \simeq 33 \text{ K}$ é superior ao valor da temperatura onde há a diminuição da magnetização, figura 5.13(b).

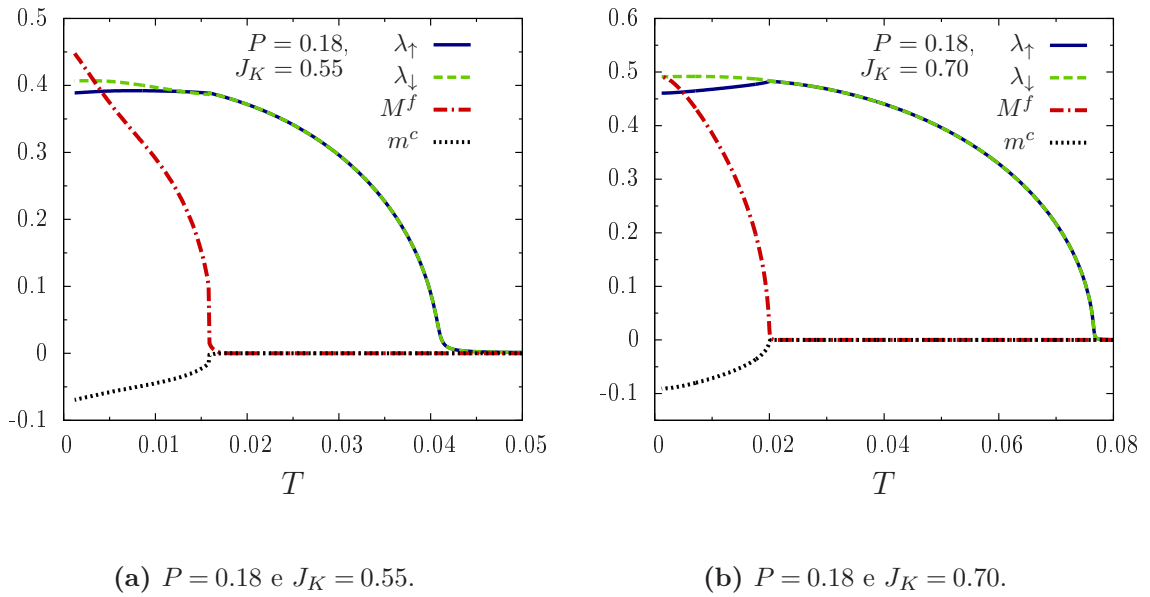


Figura 5.14: Variação dos parâmetros λ_\uparrow , λ_\downarrow , M^f e m^c em função da temperatura para valores fixos de J_K para o caso (c), com $P = 0.18$.

As figuras 5.14(a) e 5.14(b) apresentam a variação dos parâmetros λ_\uparrow , λ_\downarrow , M^f e m^c para o caso (c) $J_K = 0.55$ e $J_K = 0.70$, respectivamente. Nesses casos são observadas coexistência de efeito Kondo e ordem ferromagnética a baixas temperaturas e também obtemos $T_K > T_C$. Os valores de $J_K = 0.55$ e $J_K = 0.70$ são interessantes quando analisamos a variação do calor específico em função da temperatura, como nas figuras 5.15 e 5.16.

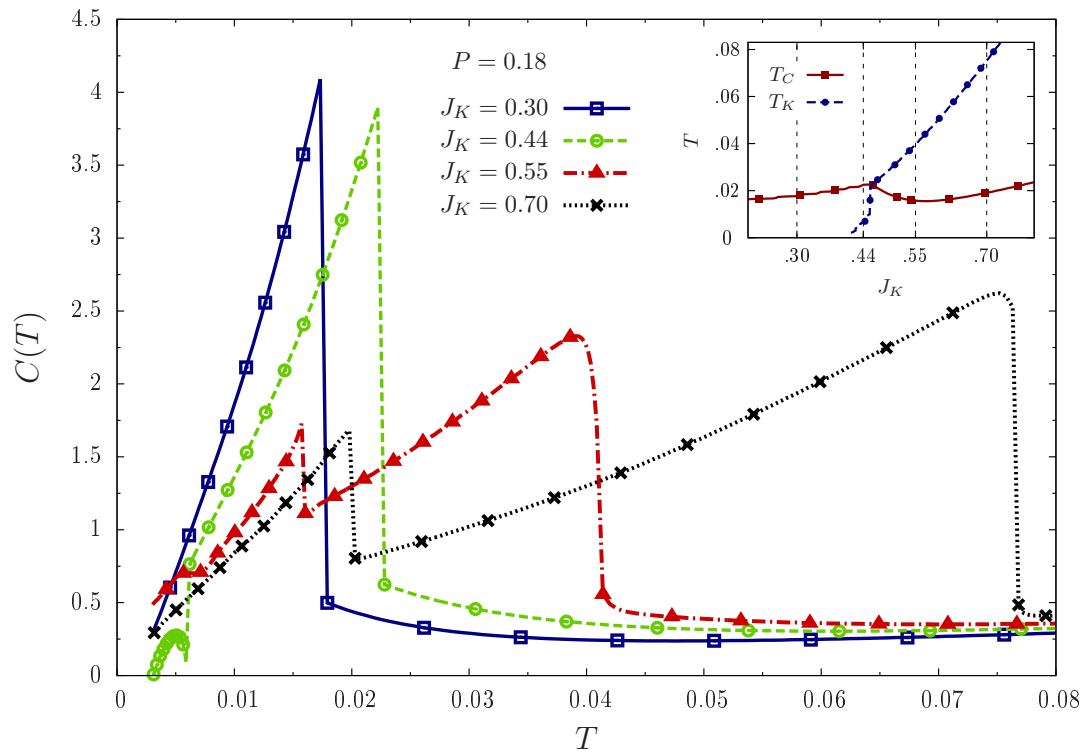


Figura 5.15: Variação do calor específico em função da temperatura para o caso (c), com $P = 0.18$. Os valores de J_K estão marcados na figura $T \times J_K$ no interior.

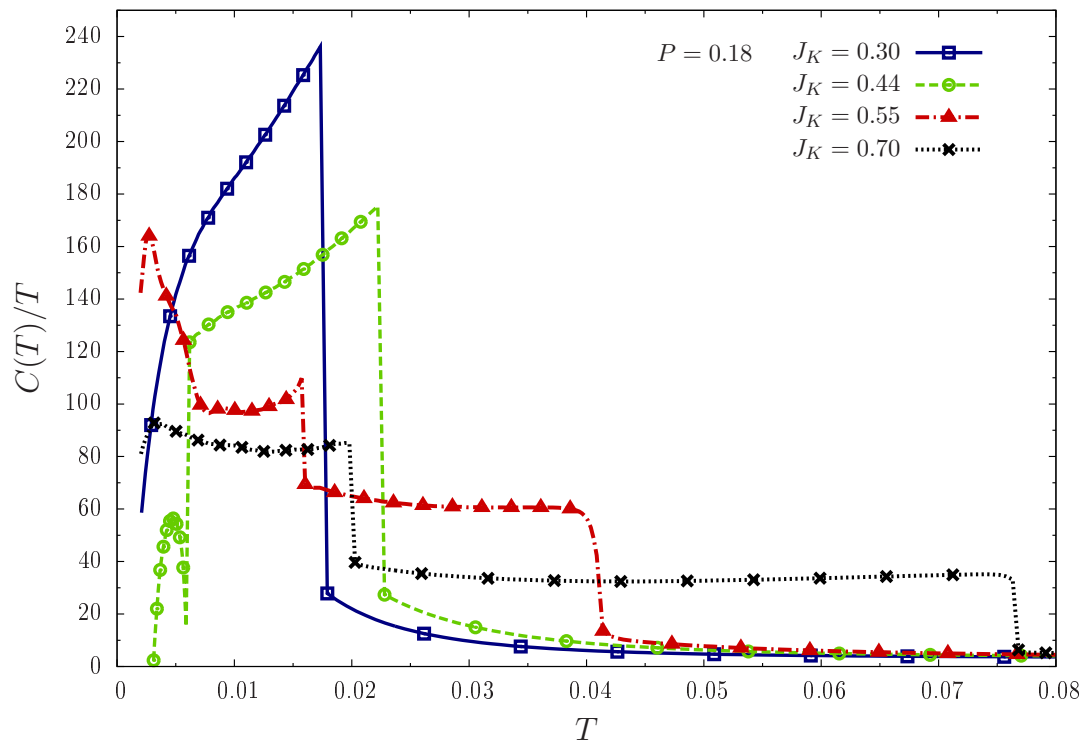
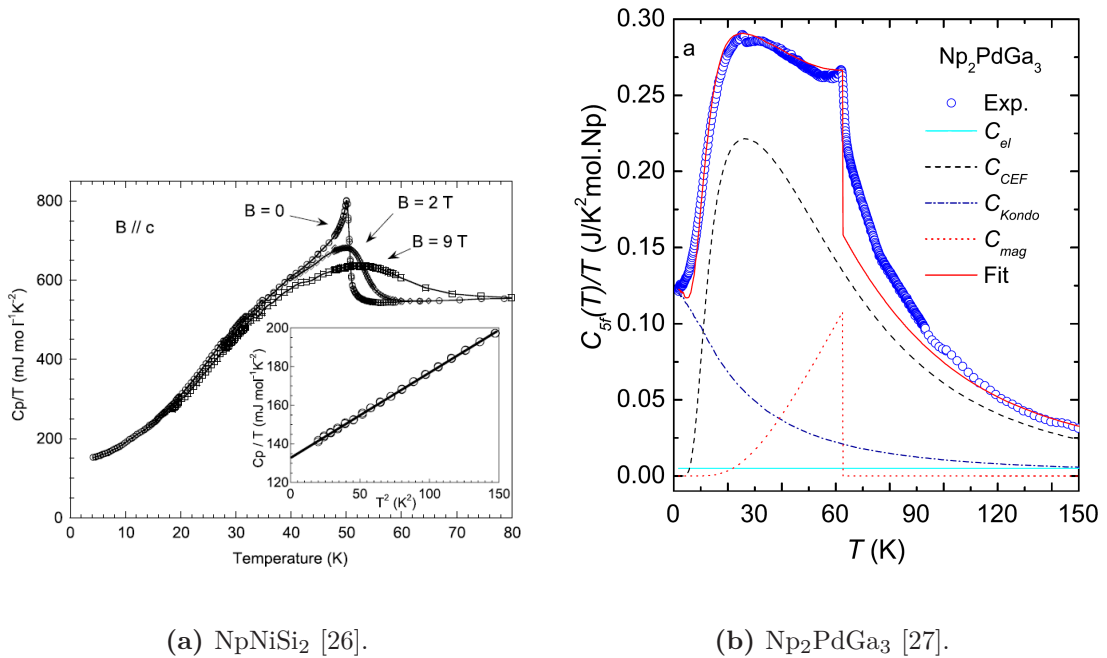


Figura 5.16: Variação de $C(T)/T$ em função da temperatura para o caso (c), com $P = 0.18$.

A região de baixas temperaturas ($T < 0.003$) não está fitada devido a dificuldade na obtenção de dados e a confiabilidade dos mesmos. Para $J_K = 0.55$, obtemos dois picos na figura para $C(T)$ que caracterizam as temperaturas T_C e T_K . Para $J_K = 0.70$, além dos dois picos observamos a presença de um pequeno “cotovelo” a baixas temperaturas, no exato valor de $M^f \equiv \lambda_\sigma$. Para $J_K = 0.44$, há uma região com $T_K < T_C$ e para $J_K = 0.30$ apenas um pico que representa T_C é obtido. Apesar de não observamos os três picos quando $J_K = 0.55$ na figura 5.15, podemos ver que para $C(T)/T$, figura 5.16, eles reaparecem. Se compararmos com os resultados experimentais obtidos por Tran *et al.* [27] para o composto Np_2PdGa_3 , encontraremos algumas semelhanças. Abaixo reproduzimos esses resultados já apresentados no Capítulo 2.

(a) NpNiSi_2 [26].(b) Np_2PdGa_3 [27].**Figura 5.17:** Calor específico.

A variação de $C(T)/T$ para Np_2PdGa_3 também apresenta dois picos a baixas temperaturas. Entretanto, os autores [27] descrevem o calor específico como uma combinação do calor específico eletrônico C_{el} , do calor específico magnético C_{mag} , do calor específico devido ao efeito Kondo C_{Kondo} e do calor específico devido a presença do campo cristalino C_{CEF} . Experimentalmente, o primeiro pico em $T \approx 20$ K está ligado a presença do campo cristalino e o segundo está ligado a transição ferromagnética $T \approx T_C$. O C_{el} tem uma contribuição constante e o C_{Kondo} possui valor diferente de zero para $T \rightarrow 0$ mas diminui com a temperatura. Para o nosso caso, com $J_K = 0.55$ e $J_K = 0.70$, o primeiro pico em $C(T)/T$ está relacionado a $M^f \equiv \lambda_\uparrow$ e o segundo à transição ferromagnética.

Como relatado por Tran *et al.* [27], o composto Np_2PdGa_3 apresenta $T_K < T_C$ e nossos resultados mostram $T_K > T_C$ para $J_K = 0.55$ e $J_K = 0.70$.

5.4 Anisotropia e campo cristalino

No intuito de aprofundarmos nosso trabalho, propomos o estudo da inclusão dos efeitos de anisotropia e do campo cristalino. Os cálculos teóricos estão descritos nos Apêndices (A) e (B). Enquanto a inclusão da anisotropia cria uma diferença entre a parte diagonal e não-diagonal do parâmetro de interação do termo Kondo J_K , que pode favorecer a ordem magnética ou o efeito Kondo dependendo da intensidade desta anisotropia, o campo cristalino possibilita obtermos larguras de bandas diferentes para os elétrons f nos orbitais 1 e 2, fazendo com que a hibridização com os elétrons de condução e a magnetização sejam dependentes dos orbitais.

Os dois efeitos são analisados separadamente e são incluídos no Hamiltoniano de Anderson para dois elétrons localizados, onde posteriormente realizados os mesmos procedimentos apresentados no decorrer do trabalho: Transformação de Schrieffer-Wolff, aproximação de campo médio e obtenção dos valores médios das magnetizações e do λ_σ via a solução de um sistema de equações autoconsistente.

5.4.1 Anisotropia

Para estudarmos o efeito da anisotropia no nosso sistema, definimos o parâmetro $\alpha = J_{\parallel}/J_{\perp}$, que está ligado ao valor da intensidade da anisotropia como definido no apêndice A e reproduzido abaixo:

$$\alpha = \frac{J_{\parallel}}{J_{\perp}} = \frac{E_f + D/4}{E_f - D/4}, \quad (5.5)$$

onde definimos $E_f = U' - J + \epsilon_f - \mu$. J_{\parallel} é o parâmetro de interação da parte diagonal do Hamiltoniano de Kondo, enquanto J_{\perp} é a interação da parte não-diagonal. Aqui, J_K possui a forma $J_K = \frac{1}{2}(J_{\parallel} + J_{\perp})$.

Para inclusão da anisotropia, apenas analisamos o caso (c) descrito anteriormente. As figuras 5.18(a) e (b) apresentam a variação das temperaturas T_C e T_K em função do parâmetro α para $J_K = 0.45$, com os valores de $P = 0.17$ e $P = 0.20$, respectivamente.

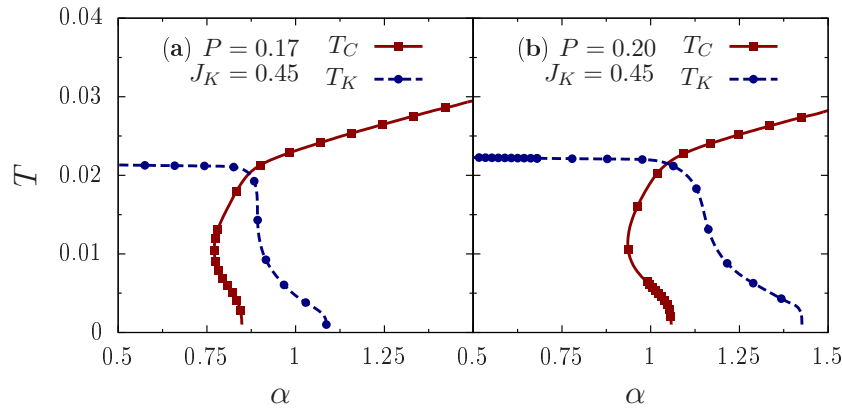


Figura 5.18: Variação de T_C e T_K em função do parâmetro α para o caso (c), com $J_K = 0.45$.

Podemos ver que para $\alpha = 1$, que reproduz nosso resultado sem anisotropia, obtemos $T_K < T_C$ para $P = 0.17$, como discutido anteriormente. Diminuindo α até o valor $\alpha \approx 0.875$, podemos aumentar T_K enquanto diminuimos T_C . Isso equivale ao aumento de J_\perp em relação a J_\parallel . Para $P = 0.20$, T_C apresenta duas regiões devido a magnetização não ser forte o suficiente, como mostrado na figura 5.19(a). Entretanto, podemos obter uma região com $T_K < T_C$ e uma região contínua de T_C a medida que aumentamos o valor de α até o valor de $\alpha \approx 1.4$, como apresentado na figura 5.19(b). Isto equivale a aumentarmos o valor de J_\parallel em relação a J_\perp .

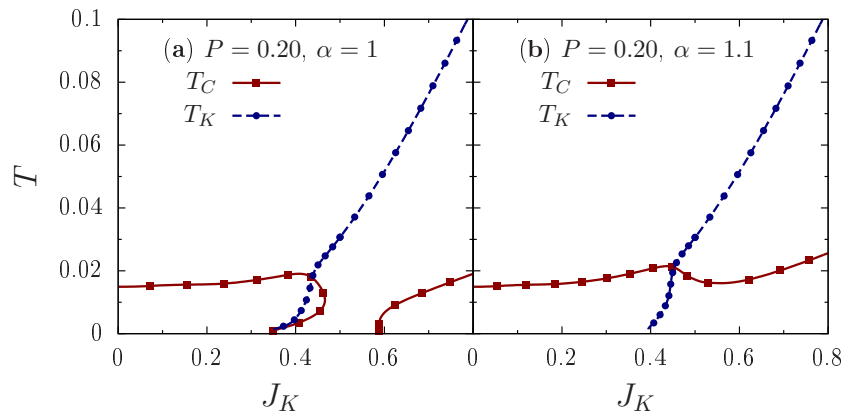


Figura 5.19: T_C e T_K em função de J_K para o caso (c), com $P = 0.20$ e dois valores de α . (a) $\alpha = 1.0$ e (b) $\alpha = 1.1$.

A ideia inicial do aumento da anisotropia no modelo de Anderson não condiz com a real variação de $\alpha = \frac{J_\parallel}{J_\perp} = \frac{E_f + D/4}{E_f - D/4}$. É certo que não podemos relacionar diretamente o valor de E_f com os resultados de ϵ_f e μ obtidos autoconsistentemente, mas podemos fazer algumas especulações. Por definição, devemos ter $E_f < 0$ para termos uma interação Kondo antiferromagnética ($J_K > 0$). Assim, restringindo o valor de $|D| < 4|E_f|$, que

garante $\alpha > 0$, deveríamos obter que o estado magnético é favorecido para valores de $D > 0$ (possui menor energia), como mostram os valores das autoenergias para os estados com $S_z^f = \pm 1$ do Hamiltoniano de Anderson (apêndice A). Da equação 5.5, vemos que aumenta um em D , diminui o valor de α , o que parece favorecer o efeito Kondo, em evidente contradição da hipótese inicial.

5.4.2 Campo cristalino

A introdução do campo cristalino destrói a degenerescência das energias dos orbitais 1 e 2 dos elétrons f . Agora precisamos considerar que os parâmetros como a magnetização M^f e o parâmetro Kondo, λ_σ , são dependentes do orbital e podem ser diferentes para cada orbital, dependendo da diferença entre as energias ϵ_{1f} e ϵ_{2f} , como apresentado no Apêndice B. Para o estudo do efeito do campo cristalino, definimos a relação

$$\beta = \frac{J_1}{J_2} = \frac{E_f}{E_f + \Delta}, \quad (5.6)$$

onde novamente $E_f = U' - J + \epsilon_f - \mu$ e $\Delta = \epsilon_{1f} - \epsilon_{2f}$. Os valores de J_1 e J_2 não são unicamente os valores das interações entre os orbitais 1 e 2 com os elétrons de condução, respectivamente. Eles também estão ligados aos processos de espalhamento. Por exemplo: J_1 está relacionado aos processos que destroem um elétron no orbital 1 e após o processo intermediário, criam um elétron novamente no orbital 1, sendo este no mesmo sítio (para o termo Kondo) ou em um sítio vizinho (para o termo da largura de banda efetiva).

Aqui vamos analisar somente o caso (c), quando a largura de banda possui a forma obtida pela transformação de Schrieffer-Wolff. Como apresentado no Apêndice B, a expressão para $A_{\alpha\sigma}$ pode ser escrita como:

$$A_{\alpha\sigma} = -PJ_\alpha \sum_{\vec{k}\alpha\sigma} \left(\langle n_{\bar{\alpha}\sigma} \rangle^2 + \frac{1}{2} \langle n_{\bar{\alpha}\sigma} \rangle \langle n_{\bar{\alpha}\bar{\sigma}} \rangle + \frac{1}{4} \langle n_{\bar{\alpha}\bar{\sigma}} \rangle^2 \right), \quad (5.7)$$

onde novamente consideramos a largura de banda igual a $W_f = 2A_{\alpha\sigma}$. Podemos ver que a largura de banda para os elétrons f do orbital α dependem do J_α , mas também dependem da ocupação por spin dos elétrons f no orbital $\bar{\alpha}$. Analisando a equação (5.6), podemos ver que o aumento de Δ aumenta J_1 , visto que E_f é negativo. As figuras 5.20(a) e 5.20(b) apresentam a variação de T_K e T_C em função de $J_K = J_1 + J_2$ para $P = 0.14$, e $\beta = 2.00$ e $\beta = 3.00$, respectivamente. Obtemos que para grandes valores de β , sempre há uma região com $T_K < T_C$ e quanto maior o valor de β , menos se percebe um máximo na região de $T_C \approx T_K$.

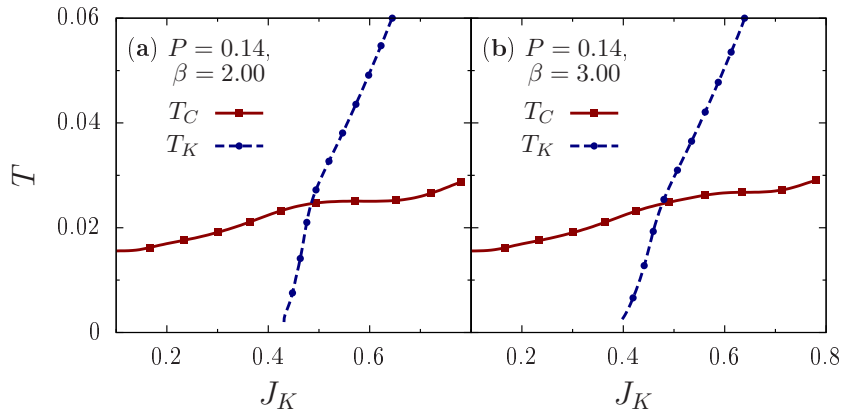


Figura 5.20: T_C e T_K em função de J_K para o caso (c), com $P = 0.14$ e dois valores de β . (a) $\beta = 2.00$ e (b) $\beta = 3.00$.

Para $P = 0.20$, $\beta = 2.25$ e $\beta = 3.00$, as figuras 5.21(a) e 5.21(b) apresentam a variação de T_K e T_C em função de $J_K = J_1 + J_2$. Novamente obtemos que para grandes valores de β , uma região de $T_K < T_C$ pode ser encontrada. Aqui, a diminuição do pico em T_C não é muito grande para β até 3.00.

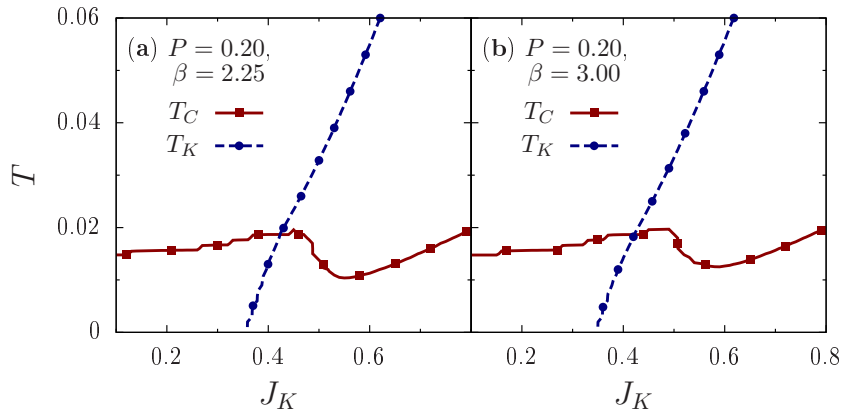


Figura 5.21: T_C e T_K em função de J_K para o caso (c), com $P = 0.20$ e dois valores de β . (a) $\beta = 2.25$ e (b) $\beta = 3.00$.

O aumento de β pode eliminar a reentrância, obtido para $P \leq 0.16$, e também eliminar a região descontínua de T_C observado para $P = 0.20$. De fato, o aumento de β representa o aumento da interação dos elétrons do orbital 1 com os elétrons de condução e conseqüentemente a diminuição da interação dos elétrons do orbital 2 com os elétrons de condução. Entretanto, é o aumento na largura de banda que permite a coexistência entre efeito Kondo e ordem ferromagnética numa região de $T_K < T_C$. Como podemos ver na figura 5.22, a variação da intensidade dos parâmetros M_1^f , M_2^f , $\lambda_{1\uparrow}$, $\lambda_{2\uparrow}$ em função de β para $J_K = 0.40$, o aumento de β tende a formar o estado Kondo. Para $\beta < 1.75$ as magnetizações M_1^f e M_2^f possuem seu valor máximo e são iguais a 0.50. O valor de M_1^f

diminui suavemente até $\beta \approx 2.75$ quando sofre uma queda abrupta e $\lambda_{1\uparrow}$ torna-se diferente de zero. Esses valores se mantêm constante até $\beta \approx 3.75$ quando há novamente uma diminuição de M_1^f e um aumento de $\lambda_{1\uparrow}$. Em em toda a região dos parâmetros analisada, os valores de M_2^f e $\lambda_{2\uparrow}$ são constantes. Como para o caso da anisotropia, torna-se difícil uma estimativa do valor de Δ em função da variação de β .

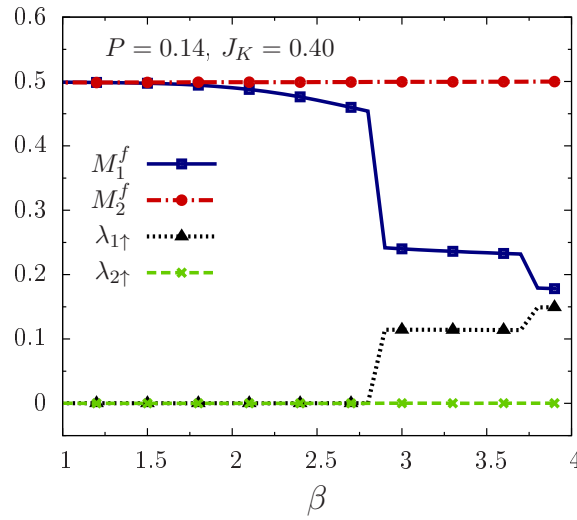


Figura 5.22: Variação dos parâmetros M_1^f , M_2^f , $\lambda_{1\uparrow}$, $\lambda_{2\uparrow}$ em função do parâmetro β para o caso (c), com $P = 0.14$ e $J_K = 0.40$.

6 *Conclusões e perspectivas*

Nosso trabalho visa descrever alguns resultados experimentais obtidos para os compostos actínídeos que apresentam coexistência de efeito Kondo e ferromagnetismo. Esse fenômeno foi observado em alguns compostos de urânio tais como UTe [22, 23], UCu_{0.9}Sb₂ [25] e UCo_{0.5}Sb₂ [24] e também em compostos de netúnio como NpNiSi₂ [26] e Np₂PdGa₃ [27]. Todos esses compostos que apresentam coexistência entre efeito Kondo e ferromagnetismo possuem temperaturas de Curie (T_C) relativamente altas, da ordem de 50 ~ 100 K. A escolha do modelo para representar tais compostos deve ser realizada com cautela, pois é difícil definir as características de elétrons localizados ou itinerantes destes sistemas. Como exemplo, tomamos os compostos monocalcogenetos de urânio: o US possui configuração eletrônica itinerante, o USe está posicionado numa região intermediária entre localizado e itinerante, enquanto o UTe possui uma configuração quase localizada [23]. A temperatura de Curie varia com a pressão aplicada [31, 32], como no composto de UTe, onde a temperatura crítica apresenta um máximo e uma posterior diminuição. Alguns trabalhos teóricos [12, 13, 14] associam esta variação a presença de duas configurações eletrônicas para os elétrons f , a de elétrons itinerantes e a de elétrons localizados. Uma fração dos elétrons localizados torna-se itinerantes a medida que a pressão do sistema aumenta. Para os compostos de netúnio foi observado que a temperatura Kondo, T_K , é menor que a temperatura de Curie, T_C . Entretanto, para estimar o valor de T_K , os autores [27] utilizam a expressão obtida por Haldane [39] que relaciona o coeficiente de Sommerfield do calor específico, γ , e a temperatura de Kondo: $T_K \approx \pi R/6\gamma$, onde R é a constante dos gases ideais.

Para o estudo desses sistemas, utilizamos uma transformação de Schrieffer-Wolff (SW) para o Hamiltoniano de Anderson periódico com dois orbitais localizados por sítio. A presença dos dois orbitais por sítio nos permite obter autoestados deste sistema com spin total $S = 1$, que podem ser usados para descrever a configuração $5f^2$ dos elétrons localizados no modelo de Anderson para os compostos de urânio e netúnio. Com a transformação de SW, obtemos um termo do tipo Kondo, que representa a interação dos spins ($S = 1$)

dos elétrons f com os spins ($s = 1/2$) dos elétrons de condução, e um segundo termo que representa uma largura de banda efetiva para os elétrons f , que pode descrever a perda de localidade destes com o aumento da pressão. Também introduzimos no nosso modelo final uma interação ferromagnética do tipo Heisenberg entre os elétrons f , que nos permite, em parte, considerar a interação RKKY. Utilizamos uma aproximação de campo médio para desacoplar as interações de muitos corpos do Hamiltoniano, que fica expresso em termos das magnetizações dos elétrons de condução e dos elétrons f , do parâmetro Kondo λ_σ e do número médio de elétrons f por orbital e por spin. Calculamos os parâmetros físicos autoconsistentemente e definimos as temperaturas de Curie (T_C) e de Kondo (T_K) quando a magnetização e o parâmetro Kondo tendem a zero, respectivamente. Em alguns dos casos analisados, definimos uma temperatura T_1 para representar aqueles valores onde o parâmetro Kondo torna-se finito para temperatura diferente de zero. Nos detemos especialmente em explorar diferentes modos da dependência da largura de banda dos elétrons f , além da obtida no modelo. Assim, supomos inicialmente uma banda estreita e constante, depois supomos que a largura da banda aumenta proporcionalmente com o parâmetro de interação de Kondo, J_K , sugerindo que represente um aumento da largura de banda com o aumento da pressão no sistema.

- O presente trabalho representa um aprimoramento do trabalho prévio para o modelo UKL [28], pois inclui explicita e justificadamente os efeitos da fraca deslocalização dos elétrons f .
- Com este modelo aprimorado, obtemos um comportamento novo para os parâmetros do sistema, M^f , m^c e λ_σ , numa região onde T_C e T_K são de mesma magnitude. Para esta nova região, caracterizada por um reentrância, definimos uma temperatura T_1 e verificamos que o efeito Kondo surge apenas quando $T_1 < T < T_K$.
- Obtemos que o efeito Kondo para $T \rightarrow 0$, em alguns dos casos analisados, não é forte o suficiente para estabilizar sua coexistência com o estado ferromagnético, e portanto é destruído pelos momentos magnéticos que são grandes a baixas temperaturas. Entretanto, não temos evidências experimentais que concordem ou sejam contrárias a este resultado.
- Nossos resultados mostram que o parâmetro de Kondo, λ_σ , é claramente dependente do spin quando a magnetização é diferente de zero. Quando $T_K < T_C$, no caso (c), analisado com $P = 0.18$ e $J_K = 0.44$ (figura 5.13(a)), verificamos que a magnetização apresenta uma queda abrupta para baixos valores de temperatura quando λ_σ

torna-se diferente de zero. Este resultado parece estar de acordo com os resultados experimentais obtidos para a variação da magnetização no composto de netúnio NpNiSb_2 [26], mas como já discutido, os autores consideram que essa diminuição na magnetização é causada pelo aparecimento de uma ordem antiferromagnética e não pelo surgimento do efeito Kondo.

- As variações de T_C e T_K em função do parâmetro de interação Kondo, J_K e da largura de banda, W_f , são os principais resultados do nosso trabalho. Quando a largura de banda é constante (caso (a)), os elétrons f estão inicialmente deslocados para valores pequenos de J_K e o estado ferromagnético não é observado ($W \geq 0.05$). Com o aumento de J_K , as interações tornam-se mais fortes e obtemos ordem ferromagnética. Quando a largura de banda efetiva aumenta proporcionalmente com J_K (caso (b)), $W_f = QJ_K$, podemos destruir completamente a região magnética. Num dos resultados ($Q = 0.12$) obtemos que T_C apresenta um máximo na região próxima de T_K e posteriormente diminui até o desaparecimento completo. Quando Q é grande, T_C desaparece para pequenos valores de J_K e as regiões Kondo e ferromagnéticas ficam separadas. Este resultado corresponde a um aumento da mobilidade dos elétrons em função do aumento da pressão aplicada. Para os casos de banda constante ou proporcional a J_K , sempre obtemos uma região reentrância para a região Kondo, onde definimos a temperatura T_1 . Já quando a largura de banda é obtida diretamente pela transformação de SW e modulada por P (caso (c)), obtemos uma região com $T_K < T_C$ para valores de $P = [0.17 : 0.19]$, enquanto para $P \leq 0.16$ obtemos novamente uma região de reentrância e com $P \geq 0.20$ há duas regiões separadas em T_C . Como nesse caso a largura de banda depende tanto do parâmetro J_K quanto da magnetização dos elétrons f , a coexistência e competição dos dois efeitos afeta diretamente a mobilidade dos elétrons f .
- A obtenção de um mínimo na energia livre na região de coexistência de efeito Kondo e ferromagnetismo (figura 5.10) confirma nossos resultados para os parâmetros físicos calculados autoconsistentemente de que a coexistência de efeito Kondo e ferromagnetismo é uma solução estável para esse sistema.
- Os resultados de calor específico apresentam as regiões de transição de fase nas temperaturas T_C e T_K . Entretanto esses resultados devem ser interpretados com cautela. A aproximação de campo médio apresentada aqui possui limitações. O calor específico é sensível a flutuações que não são consideradas. Assim, a comparação com os resultados experimentais deve ser feita com restrição. A inclusão dos efeitos

da anisotropia e do campo cristalino podem ajudar na descrição desses compostos. Entretanto, maiores estudos devem ser realizados para a identificação do real efeito nesse modelo.

- Para finalizar, podemos dizer que nossos resultados reproduzem qualitativamente os resultados experimentais para a variação de T_C em função da pressão para o composto UTe. Uma região com $T_K < T_C$ também é encontrada, e nosso resultado pode ser utilizado para descrever a diminuição na magnetização a baixas temperaturas para o composto NpNiSb₂.

Como perspectiva para a continuação do trabalho, devemos realizar um estudo detalhado da inclusão da anisotropia e do campo cristalino nesses compostos. Ambos efeitos estão presentes nos compostos actínídeos e podem enriquecer o diagrama de fases. O cálculo da susceptibilidade e resistividade, através das equações de Kubo, podem ser realizados para comparação com os resultados experimentais. Por fim, também será possível estudar supercondutividade nesse modelo: o acoplamento Kondo fornece um mecanismo para a supercondutividade (ver por exemplo, o trabalho de Tachiki *et al.* [65]), onde a presença de elétrons de condução e elétrons f com uma pequena dispersão originam um sistema de duas bandas. Podemos estudar competição/coexistência de supercondutividade e ferromagnetismo que foi observado em muitos sistemas de férmions pesados, como por exemplo nos compostos UGe₂ [66] e URhGe [67].

APÊNDICE A – Inclusão da Anisotropia

Ao incluímos o termo de anisotropia ao Hamiltoniano de Anderson (3.1), o novo Hamiltoniano pode ser escrito na forma

$$\mathcal{H} = H_s + H_f + H_{\text{hib}} + H_{\text{ani}}, \quad (\text{A.1})$$

onde

$$H_s = \sum_{\vec{k}\sigma} \epsilon_{\vec{k}} c_{\vec{k}\sigma}^\dagger c_{\vec{k}\sigma}, \quad (\text{A.2})$$

$$H_f = \sum_{i\alpha\sigma} E^f n_{i\alpha\sigma}^f + \sum_i \left[U(n_{i1\uparrow}^f n_{i1\downarrow}^f + n_{i2\uparrow}^f n_{i2\downarrow}^f) + U'(n_{i1\uparrow}^f n_{i2\downarrow}^f + n_{i1\downarrow}^f n_{i2\uparrow}^f) \right. \\ \left. + (U' - J)(n_{i1\uparrow}^f n_{i2\uparrow}^f + n_{i1\downarrow}^f n_{i2\downarrow}^f) - J(f_{i1\uparrow}^\dagger f_{i1\downarrow} f_{i2\downarrow}^\dagger f_{i2\uparrow} + h.c.) \right], \quad (\text{A.3})$$

$$H_{\text{hib}} = \sum_{i\vec{k}\alpha\sigma} (V_{\vec{k}\alpha} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_i} c_{\vec{k}\sigma}^\dagger f_{i\alpha\sigma} + V_{\vec{k}\alpha}^* e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}_i} f_{i\alpha\sigma}^\dagger c_{\vec{k}\sigma}), \quad (\text{A.4})$$

$$H_{\text{ani}} = -D \sum_{i\alpha} (S_{z\alpha}^f)^2, \quad (\text{A.5})$$

e definimos

$$H_0 = H_s + H_f + H_{\text{ani}}. \quad (\text{A.6})$$

Os processos de espalhamento serão os mesmos descritos pelas figuras 3.1 e 3.2. En-

tretanto, as autoenergias dos autoestados de H_0 , equação (A.6), serão diferentes.

$$c_{\vec{k}\sigma}^\dagger f_{i1\sigma}^\dagger f_{i2\sigma}^\dagger |0\rangle \longrightarrow E_1 = U' - J + 2\epsilon_f - D, \quad (\text{A.7})$$

$$c_{\vec{k}\sigma}^\dagger \frac{1}{\sqrt{2}} (f_{i1\uparrow}^\dagger f_{i2\downarrow}^\dagger + f_{i1\downarrow}^\dagger f_{i2\uparrow}^\dagger) |0\rangle \longrightarrow E_0 = U' - J + 2\epsilon_f, \quad (\text{A.8})$$

$$c_{\vec{k}\sigma}^\dagger c_{\vec{k}\sigma'}^\dagger f_{i\alpha\sigma''}^\dagger |0\rangle \longrightarrow E_c = \epsilon_{\vec{k}} + \epsilon_{\vec{k}'} + \epsilon_f - D/4, \quad (\text{A.9})$$

$$f_{j\beta\sigma'}^\dagger f_{i1\sigma}^\dagger f_{i2\sigma}^\dagger |0\rangle \longrightarrow E_{a_1} = U' - J + 3\epsilon_f - 5D/4, \quad (\text{A.10})$$

$$f_{j\beta\sigma}^\dagger \frac{1}{\sqrt{2}} (f_{i1\uparrow}^\dagger f_{i2\downarrow}^\dagger + f_{i1\downarrow}^\dagger f_{i2\uparrow}^\dagger) |0\rangle \longrightarrow E_{b_2} = U' - J + 3\epsilon_f - D/4, \quad (\text{A.11})$$

$$c_{\vec{k}\sigma}^\dagger f_{j\beta\sigma'}^\dagger f_{i\alpha\sigma''}^\dagger |0\rangle \longrightarrow E_{c_1} = 2\epsilon_f + \epsilon_{\vec{k}} - D/2. \quad (\text{A.12})$$

Notamos que as autoenergias dos estados com $S_z^f = \pm 1$ e $S_z^f = 0$ são diferentes devido a inclusão do termo de anisotropia como apresentado esquematicamente na figura A.1. Para valores positivos de D , os estados com $S_z^f = \pm 1$ possuem menor energia que os estados com $S_z^f = 0$.

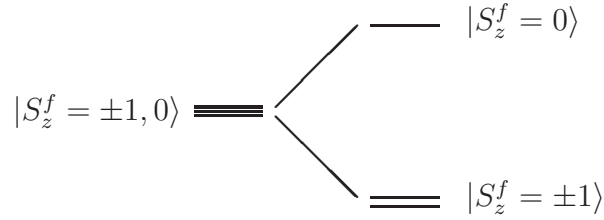


Figura A.1: Separação dos estados $S_z^f = \pm 1$ e $S_z^f = 0$ para inclusão do efeito da anisotropia.

O termo Kondo

Como comentado no início do Apêndice A, os processos de espalhamento serão os mesmos descritos no Capítulo 3. Desta forma, podemos diretamente escrever o termo resultante que descreve o Hamiltoniano de Kondo na forma:

$$H_K = \frac{1}{2} \sum_{i\vec{k}\vec{k}'} \left[J_{\vec{k},\vec{k}'\perp} (c_{\vec{k}'\uparrow}^\dagger c_{\vec{k}\downarrow} S_i^{f-} + c_{\vec{k}'\downarrow}^\dagger c_{\vec{k}\uparrow} S_i^{f+}) + J_{\vec{k},\vec{k}'\parallel} (c_{\vec{k}'\uparrow}^\dagger c_{\vec{k}\uparrow} - c_{\vec{k}'\downarrow}^\dagger c_{\vec{k}\downarrow}) S_{zi}^f \right], \quad (\text{A.13})$$

onde agora obtemos dois parâmetros diferentes de acoplamento $J_{\vec{k},\vec{k}'}$: $J_{\vec{k},\vec{k}'\perp}$ e $J_{\vec{k},\vec{k}'\parallel}$. O parâmetro $J_{\vec{k},\vec{k}'\perp}$ acopla a projeção não-diagonal dos spins dos elétrons de condução e os spins dos elétrons localizados, enquanto $J_{\vec{k},\vec{k}'\parallel}$ acopla a parte diagonal dessa projeção. As expressões para esses dois parâmetros são dadas pelas equações

- Não-diagonal

$$J_{\vec{k}, \vec{k}'_{\perp}} = -V_{\vec{k}'_{\perp} \alpha} V_{\vec{k} \alpha}^* e^{i(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{R}_i} \left(\frac{1}{U' - J + \epsilon_f - \epsilon_{\vec{k}'_{\perp}} - 3D/4} + \frac{1}{U' - J + \epsilon_f - \epsilon_{\vec{k}} + D/4} \right), \quad (\text{A.14})$$

- Diagonal

$$J_{\vec{k}, \vec{k}'_{\parallel}} = -V_{\vec{k} \alpha} V_{\vec{k}'_{\parallel} \alpha}^* e^{i(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{R}_i} \left(\frac{1}{U' - J + \epsilon_f - \epsilon_{\vec{k}'_{\parallel}} - 3D/4} + \frac{1}{U' - J + \epsilon_f - \epsilon_{\vec{k}} - 3D/4} \right). \quad (\text{A.15})$$

Largura de banda

Para os processos de espalhamento que darão origem a largura de banda efetive ao nosso sistema, explicitaremos os processos de espalhamento e os seus respectivas termos. Separamos em três processos:

$$1. f_{j\beta\sigma}^{\dagger} |S_{iz}^f = \pm 1\rangle \rightarrow f_{i\alpha\sigma}^{\dagger} |S_{jz}^f = \pm 1\rangle$$

$$f_{j\beta\sigma}^{\dagger} f_{i1\sigma}^{\dagger} f_{i2\sigma}^{\dagger} |0\rangle \longrightarrow c_{k\sigma}^{\dagger} f_{j\beta\sigma}^{\dagger} f_{i\alpha\sigma}^{\dagger} |0\rangle \longrightarrow f_{i\alpha\sigma}^{\dagger} f_{j1\sigma}^{\dagger} f_{j2\sigma}^{\dagger} |0\rangle, \quad (\text{A.16})$$

$$2. f_{j\beta\bar{\sigma}}^{\dagger} |S_{iz}^f = \pm 1\rangle \rightarrow f_{i\alpha\sigma}^{\dagger} |S_{jz}^f = 0\rangle$$

$$f_{j\beta\bar{\sigma}}^{\dagger} f_{i1\sigma}^{\dagger} f_{i2\sigma}^{\dagger} |0\rangle \longrightarrow c_{k\sigma}^{\dagger} f_{j\beta\bar{\sigma}}^{\dagger} f_{i\alpha\sigma}^{\dagger} |0\rangle \longrightarrow f_{i\alpha\sigma}^{\dagger} \frac{1}{\sqrt{2}} (f_{j1\uparrow}^{\dagger} f_{j2\downarrow}^{\dagger} + f_{j1\downarrow}^{\dagger} f_{j2\uparrow}^{\dagger}) |0\rangle, \quad (\text{A.17})$$

$$3. f_{j\beta\sigma}^{\dagger} |S_{iz}^f = 0\rangle \rightarrow f_{i\alpha\sigma}^{\dagger} |S_{jz}^f = 0\rangle$$

$$f_{j\beta\sigma}^{\dagger} \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_{\sigma'} f_{i1\sigma'}^{\dagger} f_{i2\bar{\sigma}'}^{\dagger} |0\rangle \longrightarrow c_{k\bar{\sigma}}^{\dagger} f_{j\beta\sigma}^{\dagger} f_{i\alpha\sigma}^{\dagger} |0\rangle \longrightarrow f_{i\alpha\sigma}^{\dagger} \frac{1}{\sqrt{2}} f_{j1\sigma'}^{\dagger} f_{j2\bar{\sigma}'}^{\dagger} |0\rangle. \quad (\text{A.18})$$

Para cada um dos processos de espalhamento descritos pelas equações (A.16), (A.17) and (A.18), temos diferentes autoestados do Hamiltoniano H_0 e consequentemente diferentes autoenergias.

Os três termos decorrentes dos processos de espalhamento são descritos pelas expressões a seguir:

$$H_{W1} = - \sum_{ij\vec{k}\alpha\sigma} J_{\vec{k}1} \left(f_{j\alpha\sigma}^\dagger f_{i1\sigma}^\dagger f_{i2\sigma}^\dagger f_{j2\sigma} f_{j1\sigma} f_{i\alpha\sigma} \right. \\ \left. - f_{j\alpha\sigma}^\dagger f_{i1\sigma}^\dagger f_{i2\sigma}^\dagger f_{j2\sigma} f_{j1\sigma} f_{i\bar{\alpha}\sigma} + h.c. \right), \quad (\text{A.19})$$

$$H_{W2} = -\frac{1}{2} \sum_{ij\vec{k}\alpha\sigma\sigma'} J_{\vec{k}2} \left(f_{j\alpha\bar{\sigma}}^\dagger f_{i1\sigma}^\dagger f_{i2\sigma}^\dagger f_{j2\bar{\sigma}'} f_{j1\sigma'} f_{i\alpha\sigma} \right. \\ \left. - f_{j\alpha\bar{\sigma}}^\dagger f_{i1\sigma}^\dagger f_{i2\sigma}^\dagger f_{j2\bar{\sigma}'} f_{j1\sigma'} f_{i\bar{\alpha}\sigma} + h.c. \right), \quad (\text{A.20})$$

$$H_{W3} = -\frac{1}{4} \sum_{ij\vec{k}\alpha\sigma\sigma'\sigma''} J_{\vec{k}3} \left(f_{j\alpha\sigma}^\dagger f_{i1\sigma'}^\dagger f_{i2\bar{\sigma}''}^\dagger f_{j2\bar{\sigma}''} f_{j1\sigma''} f_{i\alpha\sigma} \right. \\ \left. - f_{j\alpha\sigma}^\dagger f_{i1\sigma'}^\dagger f_{i2\bar{\sigma}''}^\dagger f_{j2\bar{\sigma}''} f_{j1\sigma''} f_{i\bar{\alpha}\sigma} + h.c. \right), \quad (\text{A.21})$$

e os parâmetros de interação são:

$$J_{\vec{k}1} = |V_{\vec{k}}|^2 e^{i\vec{k}\cdot(\vec{R}_i - \vec{R}_j)} \left(\frac{1}{U' - J + \epsilon_f - \epsilon_{\vec{k}} - 3D/4} \right), \quad (\text{A.22})$$

$$J_{\vec{k}2} = \frac{1}{2} |V_{\vec{k}}|^2 e^{i\vec{k}\cdot(\vec{R}_i - \vec{R}_j)} \left(\frac{1}{U' - J + \epsilon_f - \epsilon_{\vec{k}} - 3D/4} + \frac{1}{U' - J + \epsilon_f - \epsilon_{\vec{k}} + D/4} \right), \quad (\text{A.23})$$

$$J_{\vec{k}3} = |V_{\vec{k}}|^2 e^{i\vec{k}\cdot(\vec{R}_i - \vec{R}_j)} \left(\frac{1}{U' - J + \epsilon_f - \epsilon_{\vec{k}} + D/4} \right). \quad (\text{A.24})$$

Aproximação de campo médio

Para realizar o desacoplamento do tipo campo médio nos termos oriundos dos processos de espalhamentos descritos anteriormente, fizemos as mesmas considerações já realizadas para o caso descrito no Capítulo 3. Assim, o Hamiltoniano campo médio pode ser escrito na forma:

$$H = \sum_{i\alpha\sigma} E_\sigma^f n_{i\alpha\sigma}^f + \sum_{\vec{k}\sigma} \epsilon_{\vec{k}\sigma} n_{\vec{k}\sigma}^c + \sum_{\vec{k}\alpha\sigma} \Lambda_\sigma \left(\lambda_{\vec{k}\alpha\sigma} + \lambda_{\vec{k}\alpha\sigma}^\dagger \right) + \sum_{\vec{k}\alpha\sigma} A_{\vec{k}\sigma} f_{\vec{k}\alpha\sigma}^\dagger f_{\vec{k}\alpha\sigma} + \mathbb{C}, \quad (\text{A.25})$$

onde

$$E_\sigma^f = \epsilon_f + U' \langle n_\sigma^f \rangle + (U' - J) \langle n_\sigma^f \rangle + J_\parallel \sigma \langle m^c \rangle - \frac{J_\parallel}{8} (\langle \lambda_\uparrow \rangle^2 + \langle \lambda_\downarrow \rangle^2) - \frac{J_\perp}{4} \langle \lambda_\uparrow \rangle \langle \lambda_\downarrow \rangle + J_H z \sigma \langle M^f \rangle, \quad (\text{A.26})$$

$$\epsilon_{\vec{k}\sigma} = \epsilon_{\vec{k}} + J_\parallel \sigma \langle M^f \rangle, \quad \sigma = \frac{1}{2}, \quad (\text{A.27})$$

$$\Lambda_\sigma = -\frac{1}{4} (J_\parallel \langle \lambda_\sigma \rangle + J_\perp \langle \lambda_{\bar{\sigma}} \rangle), \quad (\text{A.28})$$

$$A_{\vec{k}\alpha\sigma} = -P \left(J_1 \langle n_\sigma \rangle^2 + \frac{J_2}{2} \langle n_\sigma \rangle \langle n_{\bar{\sigma}} \rangle + \frac{J_3}{4} \langle n_{\bar{\sigma}} \rangle^2 \right) \epsilon_{\vec{k}}, \quad (\text{A.29})$$

$$\mathbb{C} = -2U' N \langle n_\uparrow^f \rangle \langle n_\downarrow^f \rangle - (U' - J) N (\langle n_\uparrow^f \rangle^2 + \langle n_\downarrow^f \rangle^2) + \frac{J_\parallel}{2} N (\langle \lambda_\uparrow \rangle^2 + \langle \lambda_\downarrow \rangle^2) + J_\perp N \langle \lambda_\uparrow \rangle \langle \lambda_\downarrow \rangle - \frac{J_H}{2} z N \langle M^f \rangle^2 - J_\parallel N \langle m^c \rangle \langle M^f \rangle, \quad (\text{A.30})$$

onde o valor de zJ_H é renormalizado por $zJ_H \rightarrow zJ_H + D$. Os valores dos parâmetros de interação são descritos pelas equações:

$$J_\parallel = -2 \frac{|V_{k_F}|^2}{U' - J + \epsilon_f - \mu - 3D/4}, \quad (\text{A.31})$$

$$J_\perp = -|V_{k_F}|^2 \left(\frac{1}{U' - J + \epsilon_f - \mu - 3D/4} + \frac{1}{U' - J + \epsilon_f - \mu + D/4} \right), \quad (\text{A.32})$$

$$J_1 = -\frac{|V_{k_F}|^2}{U' - J + \epsilon_f - \mu - 3D/4}, \quad (\text{A.33})$$

$$J_2 = -\frac{1}{2} |V_{k_F}|^2 \left(\frac{1}{U' - J + \epsilon_f - \mu - 3D/4} + \frac{1}{U' - J + \epsilon_f - \mu + D/4} \right), \quad (\text{A.34})$$

$$J_3 = -\frac{|V_{k_F}|^2}{U' - J + \epsilon_f - \mu + D/4}. \quad (\text{A.35})$$

Os diferentes valores dos parâmetros de acoplamento podem ser agrupados deixando apenas dois valores livres:

$$J_1 = \frac{J_\parallel}{2}, \quad J_2 = \frac{J_\perp}{2} \quad \text{e} \quad J_3 = 2J_2 - J_1. \quad (\text{A.36})$$

As funções de Green terão a mesma forma apresentada na seção 4.2, onde devemos apenas ter cuidado com as redefinições realizadas nas equações A.26 e A.31. No estudo do efeito da anisotropia, estamos interessados na variação da quantidade que denominamos como α , que representa a proporção entre J_\parallel e J_\perp

$$\alpha = \frac{J_{\parallel}}{J_{\perp}} \equiv \frac{J_1}{J_2}. \quad (\text{A.37})$$

Se definirmos

$$E_f = U' - J + \epsilon_f - \mu, \quad (\text{A.38})$$

então a expressão para α pode ser escrita como:

$$\alpha = \frac{E_f + D/4}{E_f - D/4}. \quad (\text{A.39})$$

Para recuperarmos os casos estudados anteriormente que são reproduzidos quando $\alpha = 1$, devemos definir $J_K = \frac{1}{2}(J_{\parallel} + J_{\perp})$.

APÊNDICE B – Campo cristalino

Para o caso do campo cristalino, consideramos que as energias dos orbitais 1 e 2 não são mais degenerados, desta forma definimos Δ como a diferença entre as energias dos orbitais 1 e 2.

$$\epsilon_{1f} = \epsilon_f + \Delta \quad , \quad \epsilon_{2f} = \epsilon_f . \quad (\text{B.1})$$

Os autoestados de H_0 não serão degenerados quando os elétrons estiverem em diferentes orbitais. Isso pode ser visualizado na figura esquemática para o espalhamento que origina o termo não diagonal do termo Kondo, figura B.1.

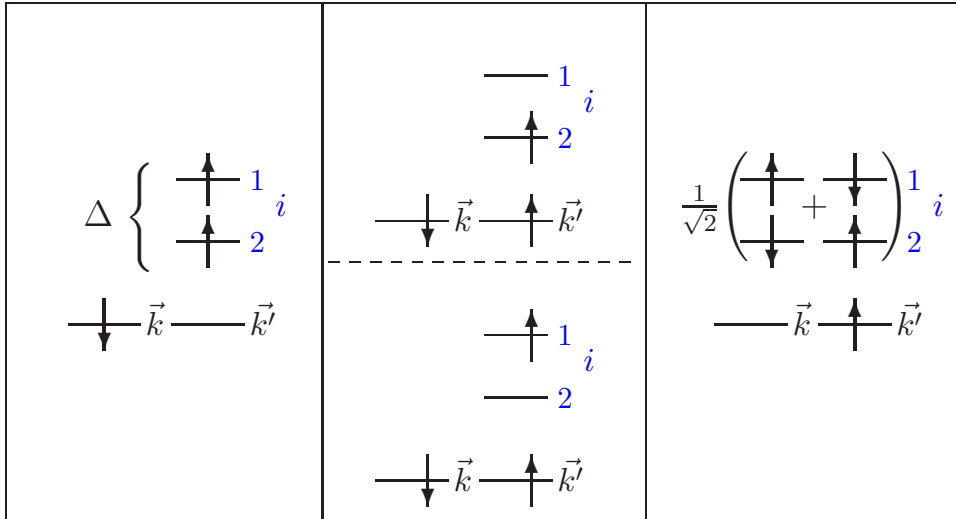


Figura B.1: Processos de espalhamento esquemáticos para a inclusão do campo cristalino

Neste espalhamento, os estados intermediários terão energias diferentes, visto que as energias dos orbitais são diferentes. Entretanto, os estados iniciais e finais ainda terão a mesma energia, evidenciando que o espalhamento terá apenas um parâmetro de interação $J_{\vec{k},\vec{k}'}$, pois o mesmo ocorre no espalhamento que origina o termo diagonal do Hamiltoniano de Kondo. Podemos escrever o Hamiltoniano $s - f$ para a inclusão do campo cristalino

na forma:

$$H_K = \frac{1}{2} \sum_{i\vec{k}\vec{k}'} \left(J_{\vec{k},\vec{k}',1} + J_{\vec{k},\vec{k}',2} \right) \left[c_{\vec{k}'\uparrow}^\dagger c_{\vec{k}\downarrow} S_i^{f-} + c_{\vec{k}'\downarrow}^\dagger c_{\vec{k}\uparrow} S_i^{f+} + (c_{\vec{k}'\uparrow}^\dagger c_{\vec{k}\uparrow} - c_{\vec{k}'\downarrow}^\dagger c_{\vec{k}\downarrow}) S_{zi}^f \right], \quad (\text{B.2})$$

$$J_{\vec{k},\vec{k}',1} = -\frac{1}{2} V_{\vec{k}1}^* V_{\vec{k}'1} \left(\frac{1}{U' - J - \epsilon_{\vec{k}} + \epsilon_f + \Delta} + \frac{1}{U' - J - \epsilon_{\vec{k}'} + \epsilon_f + \Delta} \right), \quad (\text{B.3})$$

$$J_{\vec{k},\vec{k}',2} = -\frac{1}{2} V_{\vec{k}2}^* V_{\vec{k}'2} \left(\frac{1}{U' - J - \epsilon_{\vec{k}} + \epsilon_f} + \frac{1}{U' - J - \epsilon_{\vec{k}'} + \epsilon_f} \right). \quad (\text{B.4})$$

Para os espalhamentos que originam o termo de banda efetiva para os elétrons f , o mesmo ocorrerá. Como estamos considerando os orbitais não são mais equivalentes, o valor médio de do número de elétrons f por sítio, orbital e spin, não podem ser considerados iguais para os orbitais 1 e 2. Assim, definimos $\langle n_{i\alpha\sigma}^f \rangle \equiv \langle n_{\alpha\sigma}^f \rangle$, onde a dependência do orbital está explícita. Como no caso do caso degenerado, consideramos apenas os processos que dão origem aos termos de transferência entre os mesmos orbitais em diferentes sítios. A equação (B.5) apresenta a expressão para a banda efetiva dos elétrons f no caso de campo cristalino

$$H_\alpha^f = -PJ_\alpha \sum_{\vec{k}\alpha\sigma} \left(\langle n_{\bar{\alpha}\sigma} \rangle^2 + \frac{1}{2} \langle n_{\bar{\alpha}\sigma} \rangle \langle n_{\bar{\alpha}\bar{\sigma}} \rangle + \frac{1}{4} \langle n_{\bar{\alpha}\bar{\sigma}} \rangle^2 \right) \epsilon_{\vec{k}}, \quad (\text{B.5})$$

Aproximação de campo médio

O Hamiltoniano efetivo para o caso de campo cristalino pode ser expresso na forma:

$$H = \sum_{i\alpha\sigma} E_{\alpha\sigma}^f n_{i\alpha\sigma}^f + \sum_{\vec{k}\sigma} \epsilon_{\vec{k}\sigma} n_{\vec{k}\sigma}^c + \sum_{\vec{k}\alpha\sigma} \Lambda_{\alpha\sigma} (\lambda_{\vec{k}\alpha\sigma}^\dagger + \lambda_{\vec{k}\alpha\sigma}) + \sum_{\vec{k}\alpha\sigma} A_{\vec{k}\alpha\sigma} f_{\vec{k}\alpha\sigma}^\dagger f_{\vec{k}\alpha\sigma} + \mathbb{C}. \quad (\text{B.6})$$

onde

$$E_{\alpha\sigma}^f = \epsilon_{\alpha f} + U' \langle n_{\bar{\alpha}\bar{\sigma}}^f \rangle + (U' - J) \langle n_{\bar{\alpha}\sigma}^f \rangle + \mathbb{J}_K \sigma \langle m^c \rangle - \frac{\mathbb{J}_K}{2} (\langle \lambda_{\bar{\alpha}\uparrow} \rangle + \langle \lambda_{\bar{\alpha}\downarrow} \rangle)^2 + J_H \sigma z \langle M^f \rangle, \quad (\text{B.7})$$

$$\epsilon_{\vec{k}\sigma} = \epsilon_{\vec{k}} + \mathbb{J}_K \sigma \langle M^f \rangle, \quad \sigma = \frac{1}{2}, \quad (\text{B.8})$$

$$\Lambda_{\alpha\sigma} = -\frac{1}{2} \mathbb{J}_K (\langle \lambda_{\alpha\sigma} \rangle + \langle \lambda_{\alpha\bar{\sigma}} \rangle), \quad (\text{B.9})$$

$$A_{\vec{k}\alpha\sigma} = -PJ_\alpha \sum_{\vec{k}\alpha\sigma} \left(\langle n_{\bar{\alpha}\sigma} \rangle^2 + \frac{1}{2} \langle n_{\bar{\alpha}\sigma} \rangle \langle n_{\bar{\alpha}\bar{\sigma}} \rangle + \frac{1}{4} \langle n_{\bar{\alpha}\bar{\sigma}} \rangle^2 \right) \epsilon_{\vec{k}}, \quad (\text{B.10})$$

$$\begin{aligned} \mathbb{C} = & -U'N \sum_{\sigma} \langle n_{1\sigma}^f \rangle \langle n_{2\bar{\sigma}}^f \rangle - (U' - J)N \sum_{\sigma} \langle n_{1\sigma}^f \rangle \langle n_{2\sigma}^f \rangle + \mathbb{J}_K \sum_{\alpha} (\langle \lambda_{\alpha\uparrow} \rangle + \langle \lambda_{\alpha\downarrow} \rangle)^2 \\ & - \mathbb{J}_K \langle M^f \rangle \langle m^c \rangle - \frac{J_H}{2} z \langle M^f \rangle^2. \end{aligned} \quad (\text{B.11})$$

onde $\langle M^f \rangle = \sum_{\alpha} \langle M_{\alpha}^f \rangle$, $\langle M_{\alpha}^f \rangle = \frac{1}{2} (\langle n_{\alpha\uparrow}^f \rangle - \langle n_{\alpha\downarrow}^f \rangle)$ e $\lambda_{\alpha\sigma} = \langle c_{\sigma}^{\dagger} f_{\alpha\sigma} \rangle$.

Consideramos que

$$\mathbb{J}_K = J_1 + J_2, \quad (\text{B.12})$$

$$J_1 = -\frac{|V_{k_F,1}|^2}{U' - J - \mu + \epsilon_f + \Delta}, \quad J_2 = -\frac{|V_{k_F,2}|^2}{U' - J - \mu + \epsilon_f}. \quad (\text{B.13})$$

Funções de Green

O sistema de funções de Green a ser resolvido possui a forma:

$$(\omega - \epsilon_{\vec{k}\sigma}^-) G_{c,c}^{\sigma}(\omega, \vec{k}) = 1 + \sum_{\alpha} G_{\alpha,c}^{\sigma}(\omega, \vec{k}), \quad (\text{B.14})$$

$$(\omega - \epsilon_{\vec{k}\sigma}^-) G_{c,c}^{\sigma}(\omega, \vec{k}) = \Lambda_{\alpha\sigma} F_{\alpha,\alpha}^{\sigma}(\omega, \vec{k}) + \Lambda_{\bar{\alpha}\sigma} F_{\bar{\alpha},\alpha}^{\sigma}(\omega, \vec{k}), \quad (\text{B.15})$$

$$[\omega - (E_{\alpha\sigma}^f + A_{\vec{k}\alpha\sigma}^-)] F_{\alpha,\alpha}^{\sigma}(\omega, \vec{k}) = 1 + \Lambda_{\alpha\sigma} G_{c,\alpha}^{\sigma}(\omega, \vec{k}), \quad (\text{B.16})$$

$$[\omega - (E_{\alpha\sigma}^f + A_{\vec{k}\alpha\sigma}^-)] G_{\alpha,c}^{\sigma}(\omega, \vec{k}) = \Lambda_{\alpha\sigma} G_{c,c}^{\sigma}(\omega, \vec{k}), \quad (\text{B.17})$$

$$[\omega - (E_{\alpha\sigma}^f + A_{\vec{k}\alpha\sigma}^-)] F_{\bar{\alpha},\alpha}^{\sigma}(\omega, \vec{k}) = \Lambda_{\bar{\alpha}\sigma} G_{c,\alpha}^{\sigma}(\omega, \vec{k}). \quad (\text{B.18})$$

Assim as funções de Green podem ser obtidas como:

$$G_{c,\alpha}^{\sigma}(\omega, \vec{k}) = \frac{\Lambda_{\alpha\sigma} [\omega - (E_{\bar{\alpha}\sigma}^f + A_{\vec{k}\bar{\alpha}\sigma}^-)]}{h(\omega, \vec{k}, \sigma)}, \quad (\text{B.19})$$

$$G_{c,c}^{\sigma}(\omega, \vec{k}) = \frac{[\omega - (E_{1\sigma}^f + A_{\vec{k}1\sigma}^-)] [\omega - (E_{2\sigma}^f + A_{\vec{k}2\sigma}^-)]}{h(\omega, \vec{k}, \sigma)}, \quad (\text{B.20})$$

$$F_{\alpha,\alpha}^{\sigma}(\omega, \vec{k}) = \frac{(\omega - \epsilon_{\vec{k}\sigma}^-) [\omega - (E_{\bar{\alpha}\sigma}^f + A_{\vec{k}\bar{\alpha}\sigma}^-)] - \Lambda_{\bar{\alpha}\sigma}^2}{h(\omega, \vec{k}, \sigma)}. \quad (\text{B.21})$$

onde $h(\omega, \vec{k}, \sigma)$ é uma equação de terceiro grau que pode ser resolvida a partir dos resultados apresentados no apêndice C e é expressa como:

$$h(\omega, \vec{k}, \sigma) = \omega^3 + A(\vec{k}, \sigma)\omega^2 + B(\vec{k}, \sigma)\omega + C(\vec{k}, \sigma), \quad (\text{B.22})$$

e

$$A(\vec{k}, \sigma) = -(E_{1\sigma}^f + A_{\vec{k}1\sigma} + E_{2\sigma}^f + A_{\vec{k}2\sigma} + \epsilon_{\vec{k}\sigma}), \quad (\text{B.23})$$

$$B(\vec{k}, \sigma) = \epsilon_{\vec{k}\sigma} (E_{1\sigma}^f + A_{\vec{k}1\sigma} + E_{2\sigma}^f + A_{\vec{k}2\sigma}) + (E_{1\sigma}^f + A_{\vec{k}1\sigma})(E_{2\sigma}^f + A_{\vec{k}2\sigma}) - \Lambda_{1\sigma}^2 - \Lambda_{2\sigma}^2, \quad (\text{B.24})$$

$$C(\vec{k}, \sigma) = -\epsilon_{\vec{k}\sigma} (E_{1\sigma}^f + A_{\vec{k}1\sigma})(E_{2\sigma}^f + A_{\vec{k}2\sigma}) + \Lambda_{1\sigma}^2 (E_{2\sigma}^f + A_{\vec{k}2\sigma}) + \Lambda_{2\sigma}^2 (E_{1\sigma}^f + A_{\vec{k}1\sigma}). \quad (\text{B.25})$$

As funções de Green podem ser reescritas na forma

$$G_{c,c}^\sigma(\omega, \vec{k}) = \frac{(\omega - E_{\vec{k}1\sigma}^f)(\omega - E_{\vec{k}2\sigma}^f)}{(\omega - x_{\vec{k}\sigma}^a)(\omega - x_{\vec{k}\sigma}^b)(\omega - x_{\vec{k}\sigma}^c)}, \quad (\text{B.26})$$

$$G_{c,\alpha}^\sigma(\omega, \vec{k}) = \frac{\Lambda_{\alpha\sigma}(\omega - E_{\vec{k}\bar{\alpha}\sigma}^f)}{(\omega - x_{\vec{k}\sigma}^a)(\omega - x_{\vec{k}\sigma}^b)(\omega - x_{\vec{k}\sigma}^c)}, \quad (\text{B.27})$$

$$F_{\alpha,\alpha}^\sigma(\omega, \vec{k}) = \frac{(\omega - \epsilon_{\vec{k}\sigma})(\omega - E_{\vec{k}\bar{\alpha}\sigma}^f) - \Lambda_{\bar{\alpha}\sigma}^2}{(\omega - x_{\vec{k}\sigma}^a)(\omega - x_{\vec{k}\sigma}^b)(\omega - x_{\vec{k}\sigma}^c)}. \quad (\text{B.28})$$

Separando em funções parciais

$$\begin{aligned} G_{c,c}^\sigma(\omega, \vec{k}) &= \frac{(E_{\vec{k}1\sigma}^f - x_{\vec{k}\sigma}^a)E_{\vec{k}2\sigma}^f - x_{\vec{k}\sigma}^a E_{\vec{k}1\sigma}^f + x_{\vec{k}\sigma}^a{}^2}{(x_{\vec{k}\sigma}^b - x_{\vec{k}\sigma}^a)x_{\vec{k}\sigma}^c - x_{\vec{k}\sigma}^a x_{\vec{k}\sigma}^b + x_{\vec{k}\sigma}^a{}^2} \cdot \frac{1}{\omega - x_{\vec{k}\sigma}^a} \\ &\quad - \frac{(E_{\vec{k}1\sigma}^f - x_{\vec{k}\sigma}^b)E_{\vec{k}2\sigma}^f - x_{\vec{k}\sigma}^b E_{\vec{k}1\sigma}^f + x_{\vec{k}\sigma}^b{}^2}{(x_{\vec{k}\sigma}^b - x_{\vec{k}\sigma}^a)x_{\vec{k}\sigma}^c + x_{\vec{k}\sigma}^a x_{\vec{k}\sigma}^b - x_{\vec{k}\sigma}^b{}^2} \cdot \frac{1}{\omega - x_{\vec{k}\sigma}^b} \\ &\quad + \frac{(E_{\vec{k}1\sigma}^f - x_{\vec{k}\sigma}^c)E_{\vec{k}2\sigma}^f - x_{\vec{k}\sigma}^c E_{\vec{k}1\sigma}^f + x_{\vec{k}\sigma}^c{}^2}{-(x_{\vec{k}\sigma}^b + x_{\vec{k}\sigma}^a)x_{\vec{k}\sigma}^c + x_{\vec{k}\sigma}^a x_{\vec{k}\sigma}^b + x_{\vec{k}\sigma}^c{}^2} \cdot \frac{1}{\omega - x_{\vec{k}\sigma}^c}, \end{aligned} \quad (\text{B.29})$$

$$\begin{aligned} G_{c,\alpha}^\sigma(\omega, \vec{k}) &= -\frac{\Lambda_{\alpha\sigma}(E_{\vec{k}\bar{\alpha}\sigma}^f - x_{\vec{k}\sigma}^a)}{(x_{\vec{k}\sigma}^b - x_{\vec{k}\sigma}^a)x_{\vec{k}\sigma}^c - x_{\vec{k}\sigma}^a x_{\vec{k}\sigma}^b + x_{\vec{k}\sigma}^a{}^2} \cdot \frac{1}{\omega - x_{\vec{k}\sigma}^a} \\ &\quad + \frac{\Lambda_{\alpha\sigma}(E_{\vec{k}\bar{\alpha}\sigma}^f - x_{\vec{k}\sigma}^b)}{(x_{\vec{k}\sigma}^b - x_{\vec{k}\sigma}^a)x_{\vec{k}\sigma}^c + x_{\vec{k}\sigma}^a x_{\vec{k}\sigma}^b - x_{\vec{k}\sigma}^b{}^2} \cdot \frac{1}{\omega - x_{\vec{k}\sigma}^b} \\ &\quad - \frac{\Lambda_{\alpha\sigma}(E_{\vec{k}\bar{\alpha}\sigma}^f - x_{\vec{k}\sigma}^c)}{-(x_{\vec{k}\sigma}^b + x_{\vec{k}\sigma}^a)x_{\vec{k}\sigma}^c + x_{\vec{k}\sigma}^a x_{\vec{k}\sigma}^b + x_{\vec{k}\sigma}^c{}^2} \cdot \frac{1}{\omega - x_{\vec{k}\sigma}^c}, \end{aligned} \quad (\text{B.30})$$

$$\begin{aligned}
F_{\alpha,\alpha}^{\sigma}(\omega, \vec{k}) = & -\frac{\Lambda_{\alpha\sigma}^2 - x_{\vec{k}\sigma}^a{}^2 + (E_{\vec{k}\bar{\alpha}\sigma}^f + \epsilon_{\vec{k}\sigma})x_{\vec{k}\sigma}^a - \epsilon_{\vec{k}\sigma}E_{\vec{k}\bar{\alpha}\sigma}^f}{(x_{\vec{k}\sigma}^b - x_{\vec{k}\sigma}^a)x_{\vec{k}\sigma}^c - x_{\vec{k}\sigma}^a x_{\vec{k}\sigma}^b + x_{\vec{k}\sigma}^a{}^2} \cdot \frac{1}{\omega - x_{\vec{k}\sigma}^a} \\
& + \frac{\Lambda_{\alpha\sigma}^2 - x_{\vec{k}\sigma}^b{}^2 + (E_{\vec{k}\bar{\alpha}\sigma}^f + \epsilon_{\vec{k}\sigma})x_{\vec{k}\sigma}^b - \epsilon_{\vec{k}\sigma}E_{\vec{k}\bar{\alpha}\sigma}^f}{(x_{\vec{k}\sigma}^b - x_{\vec{k}\sigma}^a)x_{\vec{k}\sigma}^c + x_{\vec{k}\sigma}^a x_{\vec{k}\sigma}^b - x_{\vec{k}\sigma}^b{}^2} \cdot \frac{1}{\omega - x_{\vec{k}\sigma}^b} \\
& - \frac{\Lambda_{\alpha\sigma}^2 - x_{\vec{k}\sigma}^c{}^2 + (E_{\vec{k}\bar{\alpha}\sigma}^f + \epsilon_{\vec{k}\sigma})x_{\vec{k}\sigma}^c - \epsilon_{\vec{k}\sigma}E_{\vec{k}\bar{\alpha}\sigma}^f}{-(x_{\vec{k}\sigma}^b + x_{\vec{k}\sigma}^a)x_{\vec{k}\sigma}^c + x_{\vec{k}\sigma}^a x_{\vec{k}\sigma}^b + x_{\vec{k}\sigma}^c{}^2} \cdot \frac{1}{\omega - x_{\vec{k}\sigma}^c}, \tag{B.31}
\end{aligned}$$

onde $x_{\vec{k}\sigma}^a$, $x_{\vec{k}\sigma}^b$ e $x_{\vec{k}\sigma}^c$ são as soluções da equação de terceiro grau (B.22) e são definidas no apêndice (C). Os valores médios de $\langle n_{\alpha\sigma}^f \rangle$, $\langle n_{\sigma}^c \rangle$ e $\langle \lambda_{\sigma} \rangle$ são obtidos usando-se as relações definidas nas equações (4.26), onde devemos cuidar a dependência explicita dos orbitais α .

APÊNDICE C – Solução da equação de terceiro grau

Começamos definindo a equação de terceiro grau na forma:

$$x^3 + Ax^2 + Bx + C = 0. \quad (\text{C.1})$$

Realizamos uma transformação tal que

$$x = y - A/3, \quad (\text{C.2})$$

assim a equação (C.1) pode ser reescrita como

$$y^3 + Py + Q = 0, \quad P = (B - A^2/3), \quad Q = [(2/27)A^3 - BA/3 + C]. \quad (\text{C.3})$$

Essa equação possui pelo menos uma raiz real na forma $y = u + v$, assim

$$(u + v)^3 + P(u + v) + Q = 0 \quad (\text{C.4})$$

$$u^3 + v^3 + (3uv + P)(u + v) + Q = 0. \quad (\text{C.5})$$

Impondo as condições simultaneamente: $P = -3uv$ e $Q = -u^3 - v^3$, obtem-se $y = u + v$ como solução e temos que:

$$-\frac{P^3}{27} = u^3v^3; \quad u^3 + v^3 = -Q, \quad (\text{C.6})$$

se definirmos

$$m * l = -\frac{P^3}{27}; \quad m + l = -Q, \quad (\text{C.7})$$

podemos reconhecer os coeficientes da equação de segunda grau em função de P e Q :

$$(z - m) * (z - l) = z^2 - z(m + l) + ml, \quad (\text{C.8})$$

onde temos que resolver a equação de segunda grau

$$z^2 + Qz - \frac{P^3}{27} = 0. \quad (\text{C.9})$$

Essa equação possui raízes na forma:

$$z_{\pm} = \frac{1}{2} \left(-Q \pm \sqrt{Q^2 + \frac{4}{27}P^3} \right). \quad (\text{C.10})$$

Assim obtemos a primeira solução para a equação (C.1)

$$x_a = y - A/3 = u + v - A/3, \quad (\text{C.11})$$

onde u e v são expressos por

$$u^3 = \left(-\frac{Q}{2} + \sqrt{\frac{Q^2}{4} + \frac{P^3}{27}} \right), \quad (\text{C.12})$$

$$v^3 = \left(-\frac{Q}{2} - \sqrt{\frac{Q^2}{4} + \frac{P^3}{27}} \right). \quad (\text{C.13})$$

As outras duas raízes podem ser reais ou complexas, dependendo do valor do discriminante $D = \frac{Q^2}{4} + \frac{P^3}{27}$. Se $D \geq 0$, temos as duas raízes reais e é esse resultado que vamos reproduzir. Para encontrar as duas raízes que faltam, dividimos a equação (C.1) por $(x - x_a)$. Assim,

$$\frac{x^3 + Ax^2 + B + C}{x - x_a}. \quad (\text{C.14})$$

O resultado não é exato, onde obtemos

$$\text{dividendo : } x^2 + x(A + x_a) + (A + x_a)x_a + B, \quad (\text{C.15})$$

$$\text{resto : } x_a[(A + x_a)x_a + B] + C. \quad (\text{C.16})$$

Se impormos que o resto deve ser zero, temos que

$$-\frac{C}{x_a} = (A + x_a)x_a + B, \quad (\text{C.17})$$

e a equação de segunda grau a ser resolvida será expressa por

$$x^2 + (A + x_a)x - \frac{C}{x_a}, \quad (\text{C.18})$$

que possui as seguintes soluções

$$x_{\pm} = \frac{1}{2} \left[-A - x_a \pm \sqrt{(A + x_a)^2 + \frac{4C}{x_a}} \right]. \quad (\text{C.19})$$

Por fim, as três raízes da equação (C.1) são:

$$x_a = u + v - A/3, \quad (\text{C.20})$$

$$x_b = \frac{1}{2} \left[-A - x_a + \sqrt{(A + x_a)^2 + \frac{4C}{x_a}} \right], \quad (\text{C.21})$$

$$x_c = \frac{1}{2} \left[-A - x_a - \sqrt{(A + x_a)^2 + \frac{4C}{x_a}} \right]. \quad (\text{C.22})$$

Essa solução foi desenvolvida por Scipione del Ferro e Tartaglia, e publicado por Gerolamo Cardano no século XVI.

APÊNDICE D – Relações de comutação

D.1 Relações para $S=1/2$

As relações de anticomutação para férmions podem ser definidas como:

$$\{f_\alpha, f_\beta^\dagger\} = f_\alpha f_\beta^\dagger + f_\beta^\dagger f_\alpha = \delta_{\alpha\beta}, \quad (\text{D.1})$$

$$\{f_\alpha, f_\beta\} = \{f_\alpha^\dagger, f_\beta^\dagger\} = 0. \quad (\text{D.2})$$

As relações de comutação são:

$$[f_\alpha, n_\beta] = f_\beta \delta_{\alpha\beta}, \quad (\text{D.3})$$

$$[f_\gamma^\dagger, n_\beta] = -f_\gamma^\dagger \delta_{\gamma\beta}, \quad (\text{D.4})$$

$$[f_\alpha, f_\beta^\dagger f_\eta] = f_\eta \delta_{\alpha\beta}, \quad (\text{D.5})$$

$$[f_\gamma^\dagger, f_\beta^\dagger f_\eta] = -f_\beta^\dagger \delta_{\gamma\eta}, \quad (\text{D.6})$$

$$[f_\gamma^\dagger f_\alpha, f_\beta^\dagger f_\eta] = f_\gamma^\dagger f_\eta \delta_{\alpha\beta} - f_\beta^\dagger f_\alpha \delta_{\gamma\eta}. \quad (\text{D.7})$$

Definindo:

$$\begin{aligned} S^+ &= f_\uparrow^\dagger f_\downarrow, \\ S^- &= f_\downarrow^\dagger f_\uparrow. \end{aligned} \quad (\text{D.8})$$

As relações relevantes são:

$$\left[S^+, n_\beta \right] = f_\uparrow^\dagger f_\beta \delta_{\downarrow\beta} - f_\beta^\dagger f_\downarrow \delta_{\uparrow\beta}, \quad (\text{D.9})$$

$$\left[S^-, n_\beta \right] = f_\downarrow^\dagger f_\beta \delta_{\uparrow\beta} - f_\beta^\dagger f_\uparrow \delta_{\downarrow\beta}, \quad (\text{D.10})$$

e,

$$\left[S^+, S^- \right] = f_\uparrow^\dagger f_\uparrow - f_\downarrow^\dagger f_\downarrow = 2S^z, \quad (\text{D.11})$$

$$\left[S^+, S^z \right] = \frac{1}{2} \left[S^+, n_\uparrow - n_\downarrow \right] = -f_\uparrow^\dagger f_\downarrow = -S^+, \quad (\text{D.12})$$

$$\left[S^-, S^z \right] = \frac{1}{2} \left[S^-, n_\uparrow - n_\downarrow \right] = f_\downarrow^\dagger f_\uparrow = S^-, \quad (\text{D.13})$$

$$\left[S^+, n \right] = \left[S^+, n_\uparrow + n_\downarrow \right] = 0, \quad (\text{D.14})$$

$$\left[S^-, n \right] = \left[S^-, n_\uparrow + n_\downarrow \right] = 0. \quad (\text{D.15})$$

D.2 Relações para $S=1$

Os auto-estados para $S = 1$ são definidos na forma:

$$|1, 1\rangle = f_{i1\uparrow}^\dagger f_{i2\uparrow}^\dagger |0\rangle, \quad (\text{D.16})$$

$$|1, 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(f_{i1\uparrow}^\dagger f_{i2\downarrow}^\dagger + f_{i1\downarrow}^\dagger f_{i2\uparrow}^\dagger \right) |0\rangle, \quad (\text{D.17})$$

$$|1, -1\rangle = f_{i1\downarrow}^\dagger f_{i2\downarrow}^\dagger |0\rangle. \quad (\text{D.18})$$

Então, podemos definir os operadores como:

$$\begin{aligned} S_f^+ &= n_{i1\uparrow}^f f_{i2\uparrow}^\dagger f_{i2\downarrow} + n_{i2\downarrow}^f f_{i1\uparrow}^\dagger f_{i1\downarrow} + n_{i2\uparrow}^f f_{i1\uparrow}^\dagger f_{i1\downarrow} + n_{i2\downarrow}^f f_{i2\uparrow}^\dagger f_{i2\downarrow} \\ &= n_{i1}^f S_{i2}^+ + n_{i2}^f S_{i1}^+, \end{aligned} \quad (\text{D.19})$$

$$\begin{aligned} S_f^- &= n_{i1\uparrow}^f f_{i2\downarrow}^\dagger f_{i2\uparrow} + n_{i2\downarrow}^f f_{i1\downarrow}^\dagger f_{i1\uparrow} + n_{i2\uparrow}^f f_{i1\downarrow}^\dagger f_{i1\uparrow} + n_{i2\downarrow}^f f_{i2\downarrow}^\dagger f_{i2\uparrow} \\ &= n_{i1}^f S_{i2}^- + n_{i2}^f S_{i1}^-, \end{aligned} \quad (\text{D.20})$$

onde $S_{i\alpha}^+$ e $S_{i\alpha}^-$ são definidos pelas equações (D.8) e $n_{i\alpha}^f = n_{i\alpha\uparrow}^f + n_{i\alpha\downarrow}^f$.

Escrevendo as relações de comutação em termos dos comutadores para $S = 1/2$ nós

temos que:

$$\begin{aligned} \left[S_f^+, S_f^- \right] &= \left[n_{i1}^f S_{i2}^+ + n_{i2}^f S_{i1}^+, n_{i1}^f S_{i2}^- + n_{i2}^f S_{i1}^- \right] \\ &= \left[n_{i1}^f S_{i2}^+, n_{i1}^f S_{i2}^- \right] + \left[n_{i1}^f S_{i2}^+, n_{i2}^f S_{i1}^- \right] + \left[n_{i2}^f S_{i1}^+, n_{i1}^f S_{i2}^- \right] + \left[n_{i2}^f S_{i1}^+, n_{i2}^f S_{i1}^- \right]. \end{aligned} \quad (\text{D.21})$$

Na equação (D.21), podemos ver que somente o primeiro e o último termo do comutador serão diferente de zero. Então, resolvendo essas relações usando as equações (D.11)-(D.15):

$$\begin{aligned} \left[n_{i1}^f S_{i2}^+, n_{i1}^f S_{i2}^- \right] &= n_{i1}^f \left[S_{i2}^+, n_{i1}^f S_{i2}^- \right] + \left[n_{i1}^f, n_{i1}^f S_{i2}^- \right] S_{i2}^+ \\ &= (n_{i1}^f)^2 \left[S_{i2}^+, S_{i2}^- \right] = n_{i1}^f (2S_{i2}^z), \end{aligned} \quad (\text{D.22})$$

e,

$$\begin{aligned} \left[n_{i2}^f S_{i1}^+, n_{i2}^f S_{i1}^- \right] &= n_{i2}^f \left[S_{i1}^+, n_{i2}^f S_{i1}^- \right] + \left[n_{i2}^f, n_{i2}^f S_{i1}^- \right] S_{i1}^+ \\ &= (n_{i2}^f)^2 \left[S_{i1}^+, S_{i1}^- \right] = n_{i2}^f (2S_{i1}^z). \end{aligned} \quad (\text{D.23})$$

Então, podemos reescrever a equação (D.21) usando as equações (D.22) e (D.23) como:

$$\left[S_f^+, S_f^- \right] = 2 \left(n_{i1}^f S_{i2}^z + n_{i2}^f S_{i1}^z \right) = 2S_f^z, \quad (\text{D.24})$$

onde identificamos o operador S_f^z para $S = 1$ na forma:

$$S_f^z = n_{i1}^f S_{i2}^z + n_{i2}^f S_{i1}^z = n_{i1\uparrow} n_{i2\uparrow} - n_{i1\downarrow} n_{i2\downarrow}. \quad (\text{D.25})$$

Esses operadores também satisfazem as relações de comutação abaixo:

$$\begin{aligned} \left[S_f^+, S_f^z \right] &= \left[n_{i1}^f S_{i2}^+ + n_{i2}^f S_{i1}^+, n_{i1}^f S_{i2}^z + n_{i2}^f S_{i1}^z \right] \\ &= \left[n_{i1}^f S_{i2}^+, n_{i1}^f S_{i2}^z \right] + \left[n_{i2}^f S_{i1}^+, n_{i2}^f S_{i1}^z \right] = -n_{i1}^f S_{i2}^+ - n_{i2}^f S_{i1}^+ = -S_f^+, \end{aligned} \quad (\text{D.26})$$

$$\begin{aligned} \left[S_f^-, S_f^z \right] &= \left[n_{i1}^f S_{i2}^- + n_{i2}^f S_{i1}^-, n_{i1}^f S_{i2}^z + n_{i2}^f S_{i1}^z \right] \\ &= \left[n_{i1}^f S_{i2}^-, n_{i1}^f S_{i2}^z \right] + \left[n_{i2}^f S_{i1}^-, n_{i2}^f S_{i1}^z \right] = n_{i1}^f S_{i2}^- + n_{i2}^f S_{i1}^- = S_f^-. \end{aligned} \quad (\text{D.27})$$

Referências Bibliográficas

- [1] Tsunetsugu, H., Sigrist, M., and Ueda, K. The ground-state phase diagram of the one-dimensional Kondo lattice model. *Reviews of Modern Physics* **69**(3), 809–863 (1997). 7
- [2] Stewart, G. R. Heavy-fermion systems. *Reviews of Modern Physics* **56**(4), 755–787 (1984). 7
- [3] Coqblin, B., Lacroix, C., Gusmao, M. A., and Iglesias, J. R. Band-filling effects on Kondo-lattice properties. *Physical Review B* **67**(6), 064417 (2003). 7, 42
- [4] Coqblin, B., Nuñez Regueiro, M. D., Theumann, A., Iglesias, J. R., and Magalhães, S. G. Theory of the Kondo lattice: competition between Kondo effect and magnetic order. *Philosophical Magazine* **86**(17-18), 2567–2580 (2006). 7
- [5] Ruderman, M. A. and Kittel, C. Indirect exchange coupling of nuclear magnetic moments by conduction electrons. *Physical Review* **96**, 99 (1954). 7, 18
- [6] Kasuya, T. A theory of metallic ferro- and antiferromagnetism on Zener’s model. *Progress of Theoretical Physics* **16**(1), 45 (1956). 7, 18
- [7] Yosida, K. Magnetic properties of Cu-Mn alloys. *Physical Review* **106**, 893 (1957). 7, 18
- [8] Coleman, P. and Andrei, N. Kondo-stabilized spin liquids and heavy fermion superconductivity. *Journal of Physics-Condensed Matter* **1**(26), 4057–4080 (1989). 7
- [9] Hewson, A. *The Kondo problem to heavy fermions*. Cambridge University Press, (1993). 8, 21
- [10] Coqblin, B. Strongly correlated electron behaviors and heavy fermions in anomalous rare-earth and actinide systems. In Tenth Training Course in the Physics of Correlated Electron Systems and High Tc Superconductors, Avella, A. and Mancini, F., editors, volume 846, 3. AIP Conference Proceedings, (2006). 8, 15, 17, 18, 20
- [11] Stewart, G. R. Non-fermi-liquid behavior in d- and f-electron metals. *Reviews of Modern Physics* **78**(3), 743–753 (2006). 8
- [12] Sheng, Q. G. and Cooper, B. R. Pressure-induced magnetic ordering effects in correlated-electron uranium monochalcogenides. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **164**(3), 335–344 (1996). 8, 9, 26, 74
- [13] Cooper, B. R. and Lin, Y. L. f-Electron delocalization/localization and the abrupt disappearance of uranium magnetic ordering with dilution alloying. *Journal of Applied Physics* **83**(11), 6432–6434 (1998). 8, 26, 74

- [14] Cooper, B. R., Lin, Y. L., and Sheng, Q. G. Magnetic ordering in strongly correlated-electron uranium systems: Consequences of two kinds of f-electron-band-electron states. *Journal of Applied Physics* **85**(8), 5338–5340, April (1999). 8, 26, 74
- [15] Zwicknagl, G., Yaresko, A. N., and Fulde, P. Microscopic description of origin of heavy quasiparticles in UPt₃. *Physical Review B* **65**(8), 081103 (2002). 8
- [16] Zwicknagl, G., Yaresko, A., and Fulde, P. Fermi surface and heavy masses for UPd₂Al₃. *Physical Review B* **68**, 052508 (2003). 8
- [17] Coqblin, B., Iglesias-Sicardi, J. R., and Jullien, R. Spin fluctuations in metals - application to actinides. *Contemporary Physics* **19**(4), 327–354 (1978). 8
- [18] Collins, E. M., Kioussis, N., Lim, S. P., and Cooper, B. R. Ab initio study of anisotropic magnetism in uranium compounds. *Journal of Applied Physics* **85**(8), 6226–6228 (1999). 8
- [19] Moore, K. T. and van der Laan, G. Nature of the 5f states in actinide metals. *Reviews of Modern Physics* **81**(1), 235–298 (2009). 8
- [20] Santini, P., Carretta, S., Amoretti, G., Caciuffo, R., Magnani, N., and Lander, G. H. Multipolar interactions in f-electron systems: The paradigm of actinide dioxides. *Reviews of Modern Physics* **81**(2), 807–863 (2009). 8
- [21] Doniach, S. In *Proceeding of the International Conference on Valence Instabilities and Related Narrow-band Phenomena*, Parks, R. D., editor, 168. Plenum Press, New York, (1976). 8, 18
- [22] Schoenes, J., Frick, B., and Vogt, O. Transport-properties of uranium monochalcogenide and monopnictide single-crystals. *Physical Review B* **30**(11), 6578–6585 (1984). 8, 22, 23, 26, 27, 74
- [23] Schoenes, J., Vogt, O., Lohle, J., Hulliger, F., and Mattenberger, K. Variation of f-electron localization in diluted us and UTe. *Physical Review B* **53**(22), 14987–14995 (1996). 8, 9, 21, 25, 26, 74
- [24] Tran, V. H., Troc, R., Bukowski, Z., Badurski, D., and Sulkowski, C. Weak localization effect in the strongly ferromagnetic Kondo compound UCo_{0.5}Sb₂. *Physical Review B* **71**(9), 094428 (2005). 8, 29, 74
- [25] Bukowski, Z., Troc, R., Stepien-Damm, J., Sulkowski, C., and Tran, V. H. Single-crystalline study of the ferromagnetic Kondo compound UCu_{0.9}Sb₂. *Journal of Alloys and Compounds* **403**(1-2), 65–70 (2005). 8, 74
- [26] Colineau, E., Wastin, F., Sanchez, J. P., and Rebizant, J. Magnetic properties of NpNiSi₂. *Journal of Physics-Condensed Matter* **20**(7), 075207 (2008). 8, 9, 27, 28, 29, 65, 66, 68, 74, 76
- [27] Tran, V. H., Griveau, J. C., Eloirdi, R., Miiller, W., and Colineau, E. Magnetic and electronic properties of the ferromagnetic Kondo-lattice system Np₂PdGa₃. *Physical Review B* **82**(9), 094407 (2010). 8, 10, 27, 28, 29, 65, 68, 69, 74

- [28] Perkins, N. B., Nuñez Regueiro, M. D., Coqblin, B., and Iglesias, J. R. Underscreened Kondo lattice model applied to heavy fermion uranium compounds. *Physical Review B* **76**, 125101 (2007). 9, 21, 27, 31, 32, 42, 43, 48, 49, 75
- [29] Coqblin, B., Iglesias, J. R., Perkins, N. B., Simões, A. S. R., and Thomas, C. Underscreened Kondo lattice model versus underscreened Anderson lattice model: Application to uranium compounds. *Physica B-Condensed Matter* **404**(19), 2961–2963 (2009). 9, 31
- [30] Schrieffer, J. R. and Wolff, P. A. Relation between Anderson and Kondo Hamiltonians. *Physical Review* **149**(2), 491 (1966). 9, 16, 34
- [31] Cornelius, A. L., Schilling, J. S., Vogt, O., Mattenberger, K., and Benedict, U. High-pressure susceptibility studies on the ferromagnetic uranium monochalcogenides US, USe and UTe. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **161**, 169–176 (1996). 9, 24, 25, 26, 74
- [32] Link, P., Benedict, U., Wittig, J., and Wuhl, H. High-pressure resistance study of UTe. *Journal of Physics-Condensed Matter* **4**(25), 5585–5589 (1992). 9, 24, 74
- [33] Kondo, J. Resistance minimum in dilute magnetic alloys. *Progress of Theoretical Physics* **32**(1), 37 (1964). 11, 12, 13, 14
- [34] Mahan, G. D. *Many-particle physics*. Physics of solids and liquids. Kluwer Academic/Plenum Publishers, (2000). 13
- [35] Franck, J. P., Martin, D. L., and Manchester, F. D. Specific heat of pure copper and of some dilute copper+iron alloys showing a minimum in electrical resistance at low temperatures. *Proceedings of the Royal Society of London Series a-Mathematical and Physical Sciences* **263**(131), 494 (1961). 13
- [36] Wilson, K. G. Renormalization group - critical phenomena and Kondo problem. *Reviews of Modern Physics* **47**(4), 773–840 (1975). 13
- [37] Anderson, P. W. Localized magnetic states in metals. *Physical Review* **124**(1), 41 (1961). 14, 15
- [38] Buschow, K. *Concise encyclopedia of magnetic & superconducting materials*. Elsevier, (2005). 15
- [39] Haldane, F. D. M. Scaling theory of asymmetric Anderson model. *Physical Review Letters* **40**(6), 416–419 (1978). 15, 74
- [40] Schrieffer, J. R. Kondo effect - link between magnetic and nonmagnetic impurities in metals. *Journal of Applied Physics* **38**(3), 1143 (1967). 17
- [41] Coqblin, B. and Schrieffer, J. R. Exchange interaction in alloys with cerium impurities. *Physical Review* **185**(2), 847 (1969). 17, 29, 30
- [42] Knebel, G., Braithwaite, D., Canfield, P. C., Lapertot, G., and Flouquet, J. Electronic properties of CeIn₃ under high pressure near the quantum critical point. *Physical Review B* **65**(2), 024425 (2002). 19, 20

- [43] Mathur, N. D., Grosche, F. M., Julian, S. R., Walker, I. R., Freye, D. M., Haselwimmer, R. K. W., and Lonzarich, G. G. Magnetically mediated superconductivity in heavy fermion compounds. *Nature* **394**(6688), 39–43 (1998). 19, 20
- [44] Iglesias, J. R., Lacroix, C., and Coqblin, B. Revisited Doniach diagram: Influence of short-range antiferromagnetic correlations in the Kondo lattice. *Physical Review B* **56**(18), 11820–11826 (1997). 21
- [45] Bernhard, B. H., Lacroix, C., Iglesias, J. R., and Coqblin, B. Phase diagram for the Anderson lattice model. *Physical Review B* **61**(1), 441–446 (2000). 21
- [46] Holden, T. M., Buyers, W. J. L., Svensson, E. C., Jackman, J. A., Murray, A. F., Vogt, O., and Duplessis, P. D. Magnetic excitations and lattice-vibrations in uranium rock-salt structure compounds. *Journal of Applied Physics* **53**(3), 1967–1972 (1982). 23, 26
- [47] Reihl, B., Martensson, N., and Vogt, O. Electronic structure and magnetism of actinide compounds: 6d versus 5f electrons. *Journal of Applied Physics* **53**(3), 2008 (1982). 26
- [48] Baer, Y. High-energy spectroscopic study of the occupied and empty electronic levels in uranium metal and compounds. *Physica B & C* **102**(1-3), 104–110 (1980). 26
- [49] Lander, G. H. and Stirling, W. G. Neutron-inelastic-scattering measurements on uranium antimonide. *Physical Review B* **21**(2), 436–447 (1980). 26
- [50] Rajan, V. T. Magnetic-susceptibility and specific-heat of the Coqblin-Schrieffer model. *Physical Review Letters* **51**(4), 308–311 (1983). 29, 66
- [51] Nozieres, P. and Blandin, A. Kondo effect in real metals. *Journal De Physique* **41**(3), 193–211 (1980). 30
- [52] LeHur, K. and Coqblin, B. Underscreened Kondo effect: A two $S=1$ impurity model. *Physical Review B* **56**(2), 668–677 (1997). 30
- [53] Parcollet, O. and Georges, A. Transition from overscreening to underscreening in the multichannel Kondo model: Exact solution at large N . *Physical Review Letters* **79**(23), 4665–4668 (1997). 30
- [54] Florens, S. Singular dynamics and pseudogap formation in the underscreened Kondo impurity and Kondo lattice models. *Physical Review B* **70**(16), 165112 (2004). 30
- [55] Coleman, P. and Paul, I. Quantum replica approach to the underscreened Kondo model. *Physical Review B* **71**(3), 035111 (2005). 30
- [56] Schlottmann, P. and Sacramento, P. D. Multichannel Kondo problem and some applications. *Advances in Physics* **42**(6), 641–682 (1993). 30
- [57] Pustilnik, M. and Glazman, L. I. Kondo effect in real quantum dots. *Physical Review Letters* **87**(21), 216601 (2001). 30
- [58] Weymann, I. and Borda, L. Underscreened kondo effect in quantum dots coupled to ferromagnetic leads. *Physical Review B* **81**(11), 7 (2010). 30

- [59] Roch, N., Florens, S., Costi, T. A., Wernsdorfer, W., and Balestro, F. Observation of the underscreened Kondo effect in a molecular transistor. *Physical Review Letters* **103**(19), 197202 (2009). 30
- [60] Thomas, C., Simões, A. S. R., Lacroix, C., Iglesias, J. R., and Coqblin, B. The Schrieffer-Wolff transformation for the underscreened Anderson lattice. *Physica B-Condensed Matter* **404**(19), 3008–3010 (2009). 36
- [61] Thomas, C., Simões, A. S. R., Iglesias, J. R., Lacroix, C., Perkins, N. B., and Coqblin, B. Application of the S=1 underscreened Anderson lattice model to Kondo uranium and neptunium compounds. *Physical Review B* **83**(1), 014415 (2011). 36, 41, 49
- [62] Thomas, C., Simões, A. S. R., Iglesias, J. R., Lacroix, C., Perkins, N. B., and Coqblin, B. The S=1 Underscreened Anderson lattice model for uranium compounds. *Journal of Physics: Conference Series* **273**(1), 012028 (2011). 41
- [63] Ruppenthal, A. R., Iglesias, J. R., and Gusmão, M. A. Effect of band filling in the Kondo lattice: A mean-field approach. *Physical Review B* **60**(10), 7321–7327 (1999). 42, 43, 52
- [64] Santos, E. G., Iglesias, J. R., Lacroix, C., and Gusmão, M. A. A two-band model for superconductivity in the checkerboard lattice. *Journal of Physics: Condensed Matter* **22**, 215701 (2010). 52
- [65] Tachiki, M. and Maekawa, S. Superconductivity in the Kondo lattice. *Physical Review B* **29**(5), 2497–2502 (1984). 77
- [66] Huxley, A., Sheikin, I., Ressouche, E., Kernavanois, N., Braithwaite, D., Calemczuk, R., and Flouquet, J. UGe₂: A ferromagnetic spin-triplet superconductor. *Physical Review B* **63**(14), 144519 (2001). 77
- [67] Aoki, D., Huxley, A., Ressouche, E., Braithwaite, D., Flouquet, J., Brison, J. P., Lhotel, E., and Paulsen, C. Coexistence of superconductivity and ferromagnetism in URhGe. *Nature* **413**(6856), 613–616 (2001). 77