

**ESTUDO TEÓRICO DA ESTRUTURA ELETRÔNICA DO
CECOIN₅**

GUSTAVO MEDEIROS CLAUDINO

**ESTUDO TEÓRICO DA ESTRUTURA ELETRÔNICA DO
CECOIN₅**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo, Centro de Ciências Exatas. como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Física, na área de concentração de Física da Matéria Condensada

ORIENTADOR: JORGE LUIS GONZALEZ .

Vitória
Dezembro de 2015

Dados Internacionais de Catalogação-na-publicação (CIP)
(Biblioteca Central da Universidade Federal do Espírito Santo, ES, Brasil)

Claudino, Gustavo Medeiros, 1986-

S729e Estudo teórico da estrutura eletrônica do CeCoIn₅ /
Gustavo Medeiros Claudino. — 2015.
130 f. : il.

Orientador: Jorge Luis Gonzalez .

Dissertação (Mestrado em Física) — Universidade
Federal do Espírito Santo, Centro de Ciências Exatas.

1. CeCoIn₅. 2. superconductivity. 3. effect pressure.
4. magnetic moment. 5. DFT+U. I. TÍTULO.

CDU: 23

[Folha de Aprovação]

Quando a secretaria do Curso fornecer esta folha, ela deve ser digitalizada e armazenada no disco em formato gráfico.

Se você estiver usando o `pdflatex`, armazene o arquivo preferencialmente em formato PNG (o formato JPEG é pior neste caso).

Se você estiver usando o `latex` (não o `pdflatex`), terá que converter o arquivo gráfico para o formato EPS.

Em seguida, acrescente a opção `approval={nome do arquivo}` ao comando `\ppgccufmg`.

Se a imagem da folha de aprovação precisar ser ajustada, use:
`approval=[ajuste] [escala] {nome do arquivo}`
onde *ajuste* é uma distância para deslocar a imagem para baixo e *escala* é um fator de escala para a imagem. Por exemplo:
`approval=[-2cm] [0.9] {nome do arquivo}`
desloca a imagem 2cm para cima e a escala em 90%.

Agradecimentos

Após uma longa jornada de dedicação e perseverança, primeiramente agradeço a Deus por mais uma conquista esta sendo realizado em minha vida. Por toda força e fé no qual sempre me ajuda a nunca desistir dos meus objetivos. Agradeço também a toda minha família e parentes, em especial aos meus pais por todo apoio e incentivo que sempre me deram para estudar e buscar aquilo que sempre acreditaram que seria o melhor para min. Todo meu trabalho realizado nesta dissertação também não seria possível sem a constante presença do meu orientador Jorge Luis e co-orientador Wanderlã Luis, por toda atenção durante este período e assim sou grato a eles também pela conclusão deste trabalho. Agradeço ao secretário da pós-graduação, José Carlos, para resolver alguns imprevistos que surgiam pelo caminho. A meus amigos Fábio Arthur, Moacir, Everson, Alan e Cássio pelos momentos de descontração na graduação e na pós-graduação. Agradeço também a CAPES pelo apoio fornecido por meio de 2 anos de bolsa de pesquisa.

Resumo

Sistemas férmions pesados (FP) são sistemas complexos com propriedades físicas não convencionais. Dentre estas propriedades físicas podemos citar a supercondutividade não convencional, transições de fases através de pontos críticos de natureza quântica, comportamento não-líquido de Fermi (NLF), dentre muitas outras. Nesta dissertação é estudada a estrutura eletrônica do CeCoIn_5 que é um sistema férmion pesado com maior temperatura crítica supercondutora entre essa classe de compostos. Em essência foi estudado o efeito das correlações eletrônicas na estrutura eletrônica do composto a $P=0$ GPa. Posteriormente é simulada aplicação de pressões hidrostáticas sobre o sistema e estudado como influência na sua estrutura eletrônica e magnética. Um ponto interessante é que os efeitos da pressão sobre as correlações eletrônicas são levados em consideração durante os cálculos. O estudo foi realizado usando-se o método DFT+U, o qual permite incluir as correlações eletrônicas em sítios específicos do composto. Os resultados permitiram reproduzir os valores experimentais dos parâmetros de rede do sistema em $P=0$ GPa, além do *modulo volumétrico* B_0 . Para isto foi necessário incluir termos repulsivos Coulombianos nos orbitais Ce-*f*, Co-*d* e In-*d*. Com relação aos efeitos de pressão, foi demonstrado que ao levar em consideração uma dependência linear das correlações eletrônicas com a pressão, as flutuações magnéticas diminuem. Finalmente, as estruturas de bandas não apresentaram mudança significativa com P (GPa), apesar de que as hibridizações entre as bandas Ce-*f* e as de condução provenientes do Co e In aumentaram com a pressão. Este resultado mostra que a dimensionalidade do sistema é alterada conforme a pressão é aumentada. Todos estes resultados obtidos nos cálculos são discutidos e confrontados com o diagrama de fases TxP obtido experimentalmente em monocristais de CeCoIn_5 .

Abstract

Heavy fermion are complex systems with unconventional physical properties. Among these physical properties are the unconventional superconductivity, phase transitions at quantum critical points, non-Fermi liquid behavior (NFL), besides many others. In this thesis, it is studied the electronic structure of CeCoIn_5 which is the heavy fermion superconductor with the highest critical temperature. As a first step it is explored how the the electronic structure of the CeCoIn_5 compound is modified by the electronic correlations at $P = 0$ GPa. Latter, is simulated the effects of hydrostatic pressure applied onto the system, in particular, is addressed how the pressure modifies the electronic and magnetic properties of the CeCoIn_5 . It should be point out that the effects of the pressure on the electronic correlations are taken into account during the calculations. This study was conducted by using the (DFT + U) method, which allows to take into account electronic correlations at specific sites inside the compound. The lattice parameters obtained from our calculations matched the experimental ones reported in the literature for this compound. Also the calculated Bulk modulus was in concordance with the experimental value found in some reports. These results were obtained by including on site repulsive Coulomb terms in the Ce-*f*, Co-*d* and In-*d* orbitals. Regarding the pressure effects, it was demonstrated that the magnetic fluctuations decrease as the pressure increases. This last effect was obtained by taking into account a linear increase of the electronic correlations with the pressure. Finally, the band structure showed no significant changes with the pressure, at least in the pressure range studied here. Nevertheless, the hybridization between the Ce-*f* band and the conduction bands increase with the applied pressure. This result shows that the dimensionality of the system changes as pressure is applied onto the system. The results obtained in this work are compared with the ones observed in experimental T×P phase diagrams measured in CeCoIn_5 single crystals.

Lista de Figuras

2.1	Calor específico do $CeIn_3$	4
2.2	Estrutura eletrônica do Ce	6
2.3	Diagrama de fase de sistemas férmions pesados	8
2.4	Calor específico do $CePd_2Si_2$	9
2.5	Inverso da suscetibilidade magnética $\chi(T)$ do $CeCu_2Si_2$	9
2.6	Resistividade de alguns sistemas físicos férmions pesados	10
2.7	Razão Kadowaki-Woods	11
2.8	Comportamento da resistividade elétrica para diferentes sistemas.	12
2.9	Efeito Kondo e rede Kondo.	13
2.10	Relação entre integral de troca J e o comportamento AF e FM.	16
2.11	Oscilações de Friedel	16
2.12	Diagrama de fase de Doniach	17
2.13	Susceptibilidade magnética do UBe_{13} e $CeAl_3$	21
2.14	Resistividade elétrica do $CeAl_3$	22
2.15	Comportamento NLF da resistividade do $Y_{0,9}U_{0,1}Pd_3$	23
2.16	Diagrama de fase do $CeCu_{6-x}Au_x$	25
2.17	Diagrama de fase T-H do $YbRh_2Si_2$	25
2.18	Estrutura cristalina e diagrama de fase do $CeIn_3$	27
2.19	Célula convencional do $CeCoIn_5$	28
2.20	Estrutura eletrônica do $CeCoIn_5$	29
2.21	Calor específico e resistividade elétrica do $CeCoIn_5$	30
2.22	Diagrama P-T para o $CeCoIn_5$	31
2.23	Diagrama T-X(composição) para o $CeMIn_5$	32
2.24	T_c em função de c/a para as liga $CeMIn_5$ ($M=Co,Rh,Ir$)	33
3.1	Esquema de autoconsistência	45
3.2	pseudofunção e pseudopotencial	51
4.1	Estrutura de bandas com $U(eV)=0$ e caminho de simetria da 1 ^o zona de Brillouin	56
4.2	P.DOS do Cério, Cobalto e íons de Índio, sem $U(eV)$	56
4.3	DOS total, P.DOS dos orbitais f e d do $CeCoIn_5$	57

4.4	DOS total e P.DOS do íon In1 e dos íons In2	58
4.5	DOS total do sistema sem U(eV) e com U(eV) no Cério	60
4.6	Estrutura de bandas com e sem termo de Hubbard U	61
4.7	DOS total e P.DOS dos orbitais- <i>f</i> , orbitais- <i>d</i> e íons In1 e In2 Com Hubbard no Cério- <i>f</i>	62
4.8	Diferença entre as DOS para as 3 configurações do sistema em termos de U(eV).	64
4.9	Estrutura de bandas e P.DOS com U(Ce) _{<i>f</i>} =6,12 eV, U(Co) _{<i>d</i>} =4,0 eV	65
4.10	Célula duplicada NM e AF	68
4.11	Diferença entre os DOS para as 4 configurações em termos de U(eV).	69
4.12	Estrutura eletrônica ao considerar U(Ce) _{<i>f</i>} , U(Co) _{<i>d</i>} e U(In) _{<i>d</i>}	70
4.13	Gráfico de E _{<i>i</i>} (V _{<i>i</i>}) e P(V _{<i>i</i>})	75
4.14	Razão <i>c/a</i> e Magnetização em função da pressão.	78
4.15	Termo de Hubbard(U) em função da pressão.	79
4.16	Energia em função da pressão.	80
4.17	Estrutura eletrônica a P=0 GPa, célula AF	81
4.18	Estrutura eletrônica a P=2,35 GPa, célula AF.	83
4.19	Estrutura eletrônica a P=3,3 GPa, célula AF.	84
4.20	Estrutura eletrônica a P=4,4 GPa, célula AF.	85
4.21	Hibridizações de orbitais <i>f</i> com orbitais(<i>d,p</i>).	88

Lista de Tabelas

4.1	Parâmetros de rede com $U(\text{eV})=0$	55
4.2	Parâmetros de rede com $(\text{Ce})_f=6,12 \text{ eV}$	59
4.3	Parâmetros de rede com $(\text{Ce})_f=6,12 \text{ eV}$, $U(\text{Co})_d=4,0 \text{ eV}$	63
4.4	Parâmetros de rede com $(\text{Ce})_f=6,12 \text{ eV}$, $U(\text{Co})_d=4,0 \text{ eV}$, $U(\text{In})_d=1,9 \text{ eV}$	67
4.5	Comparação energética entre a estrutura NM e AF.	67
4.6	Parâmetros de rede obtido do módulo volumétrico B_0	76
4.7	Distâncias interatômicas para diferentes pressões	87
4.8	Coeficiente de hibridizações entre os orbitais f com os elétrons de condução em função da pressão	87

Lista de Siglas

FP \equiv Sistemas Férmions pesados

LF \equiv Líquido de Fermi

NLF \equiv Não Líquido de Fermi

SC \equiv Supercondutor

T_K \equiv Temperatura Kondo

RKKY \equiv Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida

T_D \equiv Temperatura de Debye

T_c \equiv Temperatura crítica

PCQ \equiv Ponto Crítico Quântico

AF \equiv Antiferromagnético(a)

E_F \equiv Nível de Fermi

DFT \equiv Density Functional Theory

DFT-D \equiv Dispersion-corrected Density Functional Theory

GGA \equiv Generalized Gradient Approximation

LDA \equiv Local-Density Approximation

LSDA \equiv Local Spin Density Approximation

PBE \equiv Perdew, Burke e Ernzerhof

Sumário

Agradecimentos	vi
Resumo	vii
Abstract	viii
Lista de Figuras	ix
Lista de Tabelas	xi
Lista de Siglas	xii
1 Introdução	1
2 Estado da arte: Férmions pesados e CeCoIn₅	3
2.1 Férmions pesados	3
2.1.1 Propriedades físicas dos férmions pesados	5
2.2 Efeito Kondo	12
2.3 Interação RKKY	15
2.4 Propriedades físicas a baixas temperaturas em um líquido de Fermi e não líquido de Fermi	18
2.4.1 Líquido de Férmí	19
2.4.2 Não Líquido de Férmí	22
2.5 Criticalidade Quântica em sistemas férmions pesados	23
2.6 CeIn ₃	27
2.7 CeCoIn ₅	28
2.7.1 Propriedades estruturais do CeCoIn ₅	28
2.7.2 Propriedades físicas do CeCoIn ₅	30
3 Fundamentação Teórica	35
3.1 O problema de Muitos Corpos Interagentes	35
3.2 Aproximação Born-Oppenheimer	37
3.3 Teoria do Funcional da Densidade (DFT)	39

3.3.1	Os teoremas de Hohenberg-Kohn	39
3.3.2	As equações variacionais de Kohn-Sham	41
3.3.3	Funcionais para troca e correlação	44
3.4	Método de Ondas Planas e Pseudopotencial	48
3.5	DFT+U	52
4	Resultados e Discussões	54
4.1	Estrutura eletrônica a pressão ambiente e $U(\text{eV})=0$	54
4.1.1	$U(\text{eV})=0$	54
4.1.2	Estrutura eletrônica com DFT+U, ao considerar o termo de Hubbard U para os orbitais f do Ce.	59
4.1.3	Efeito das correlações eletrônicas das espécies Cério $U(\text{Ce})_f$ e Cobalto $U(\text{Co})_d$ na estrutura eletrônica.	63
4.1.4	Estrutura Eletrônica com o termo de Hubbard no Cério $U(\text{Ce})_f$, Cobalto $U(\text{Co})_d$ e Índio $U(\text{In})_d$	66
4.2	Efeito da pressão no CeCoIn_5	71
4.2.1	Cálculo do módulo volumétrico (B_0)	72
4.2.2	Estrutura magnética do CeCoIn_5 e dependência com a pressão. Termo de Hubbard constante.	76
4.2.3	Estrutura magnética do CeCoIn_5 e dependência com a pressão. Termos de Hubbard dependente com a pressão.	77
4.2.4	Estrutura eletrônica do CeCoIn_5 sobre efeito de pressão.	80
5	Conclusões	89
	Referências Bibliográficas	91

Capítulo 1

Introdução

O composto CeCoIn_5 é um intermetálico pertencente a uma classe de sistemas físicos conhecidos como *férmions pesados* (FP). Além do CeCoIn_5 , outros compostos à base de Cério também podem ser classificados como FP. Dentre os sistemas *férmions pesados* existem sistemas com ordenamento magnético à pressão ambiente, como o CeIn_3 e CeRhIn_5 além de alguns supercondutores anômalos como o CeCoIn_5 , CeIrIn_5 e CeCu_2Si_2 , apenas para citar alguns exemplos. Esta classe de sistemas foi descoberta em 1975 com o sistema magnético CeIn_3 [1]. Após a descoberta em 1979 do supercondutor CeCu_2Si_2 [2] o interesse por estes sistemas aumentou muito.

Nestes sistemas o diagrama de fases apresenta fases que podem ter ordens magnéticas ou não em torno de regiões onde a supercondutividade está bem definida. Por exemplo, o sistema CeCu_2Si_2 é supercondutor à pressão ambiente com ($T_c \approx 600$ mK). No entanto, pequenas dopagens permitem levar este sistema para um estado magnético ordenado (ordem antiferromagnética). Transições como a anterior acontecem em temperaturas muito baixas e são principalmente mediadas por flutuações quânticas. O ponto de transição a $T=0$ K ou a baixas temperaturas da ordem de mK é conhecido como ponto crítico quântico.

Conforme apontado, diversos outros sistemas físicos FP apresentaram um comportamento semelhante, com um diagrama de fases onde existem transições entre estados físicos, as quais não são mediadas por flutuações térmicas. Este interessante comportamento, faz os compostos FP apresentarem uma gama de fenômenos interessantes, tais como supercondutividade induzida por pressão, dopagem e/ou campo magnético externo. Além disso, surgem na vizinhança destes pontos críticos quânticos outros comportamentos que não podem ser entendidos dentro do contexto de teorias clássicas convencionais, como por exemplo, o comportamento não-líquido de Fermi (NLF) [3]. Do ponto de vista da composição química, os compostos FP possuem íons com orbitais incompletos do tipo $4f$ ou $5f$ como Ce, Pr, Yb, ou U. Estes sistemas exibem um grande valor de massa efetiva de seus elétrons de condução a baixas temperaturas. Este grande valor da massa eletrônica dos portadores deve-se essencialmente à presença de fortes correlações eletrônicas, principalmente nestes orbitais $4f$ ou $5f$. As fortes correlações eletrônicas entre os elétrons de condução e os orbitais localizados f cria

uma rede de momentos magnéticos localizados, os quais podem se ordenar magneticamente com ordem de longo alcance. Nesta rede periódica de impurezas magnéticas ou orbitais localizados o mecanismo RKKY (Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida) pode ser responsável pela ordem magnética de longo alcance presente nestes compostos [4].

Por outro lado, através de um forte acoplamento com os elétrons de condução, os portadores nos orbitais f podem ter seu momento magnético blindado pelos elétrons de condução, quebrando assim a ordem magnética de longo alcance. Como consequência, este fenômeno eleva de maneira significativa a massa eletrônica dos elétrons de condução. Este fenômeno em sistemas FP é conhecido como efeito Kondo [5]. Assim, observa-se uma competição de estados não magnéticos e magnéticos que podem surgir no diagrama de fase destes sistemas mesmo a $T=0$ K. Estas características físicas destes sistemas, fazem estes compostos exibirem diferentes propriedades físicas não usuais as quais são verificadas por meio de suas propriedades de transporte ou magnéticas [6,7]. O CeCoIn_5 é um supercondutor a pressão ambiente que exibe a maior temperatura crítica $T_c=2,3$ K dentre todos os sistemas férmions pesados [8] estudados até o presente momento. Um complexo e rico diagrama de fase (PxT) acompanha este sistema, o qual exibe diferentes estados físicos e propriedades físicas anômalas, como por exemplo, o comportamento não líquido de Fermi [19]. Existem fortes indícios experimentais da existência de possíveis flutuações quânticas em torno de $P=0$ GPa para este sistema. Isto sugere a existência de uma fase antiferromagnética, que estaria localizada na região de pressões negativas no diagrama de fase PxT . No entanto, a pressões positivas não se verifica a presença de qualquer ordenamento magnético. Toda este conjunto de fenômenos e estados eletrônicos ordenados no CeCoIn_5 está em última instancia correlacionado com a estrutura de bandas do sistema. Por sua vez, o CeCoIn_5 possui orbitais f e d com fortes repulsão Coulombiana, que se faz necessário a inclusão de um termo de Hubbard U (eV) na Hamiltoniana do sistema [9]. Logo as correlações eletrônicas tornam-se essenciais para compreender o diagrama de fases PxT do sistema. Todas estas questões mencionadas anteriormente para este sistema serviram de motivação para o estudo da estrutura eletrônica do mesmo. Em essência visamos estudar qual é a estrutura eletrônica do sistema, e como esta pode ser influenciada devido a uma pressão aplicada ao sistema. Em relação com o anterior, destaca-se que existe questões em aberto, como por exemplo, qual o comportamento do termo repulsivo presente neste sistemas em função da pressão, como acontece em alguns outros sistemas fortemente correlacionados [10–12]. Esta variação de $U(P)$, assim como a sua influência no ordenamento magnético também foi o objetivo do estudo desenvolvido nesta dissertação. Toda a discussão anterior justificou a escolha de um método de estudo, no qual leva em consideração a existência destas correlações eletrônicas no CeCoIn_5 e seu comportamento com a pressão. Todos os resultados obtidos neste trabalho foram obtidos com a utilização da teoria do funcional da densidade (DFT) em união a um termo adicional repulsivo, ou seja, a metodologia utilizada foi a DFT+U.

Capítulo 2

Estado da arte: Férmions pesados e CeCoIn_5

Nesta dissertação, foram estudadas algumas das propriedades eletrônicas do composto intermetálico CeCoIn_5 . O CeCoIn_5 é um sistema férmion pesado (FP) com propriedades elétricas e magnéticas muito interessantes do ponto de vista da física de sólidos complexos. A pressão ambiente, o CeCoIn_5 é supercondutor e possui uma temperatura de transição supercondutora de 2,3 K que é a maior dentre os supercondutores FP [8]. De maneira a compreender melhor as propriedades físicas do sistema, incluímos neste capítulo as principais propriedades físicas destes sistemas. Particular ênfase será dada no final do capítulo ao composto CeCoIn_5 escolhido para este trabalho.

2.1 Férmions pesados

Em 1975 K. Andres, J. E. Graebner, e H. R. Ott ao estudar o sistema CeAl_3 a baixas temperaturas [1], observaram o clássico comportamento linear na dependência com a temperatura do calor específico. No entanto, o valor do coeficiente linear $\gamma = 1620 \text{ mJ/molK}^2$, valor muito maior em relação a outros valores comumente reportados em sistemas metálicos de diferente natureza [13]. Para entender o significado deste resultado experimental, devemos lembrar que no modelo de um gás de elétrons livres a baixas temperaturas, é conhecida uma relação diretamente proporcional do coeficiente linear γ com a massa eletrônica ($\gamma \propto m^{\frac{3}{2}}$) dos elétrons de condução que contribuem ao calor específico como mostra a expressão 2.1. Note que γ é proporcional a densidade de estados no nível de fermi que por sua vez depende da massa dos portadores. Como consequência desta relação, um elevado valor do coeficiente γ , pode ser interpretado como valores elevados da massa dos portadores. A Fig. 2.1 mostra o gráfico do calor específico do CeAl_3 em função da temperatura e o correspondente coeficiente linear discutido neste parágrafo.

$$\frac{C}{T} = \gamma \quad \text{onde} \quad \gamma = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \varepsilon_{Ef}^{1/2} \quad (2.1)$$

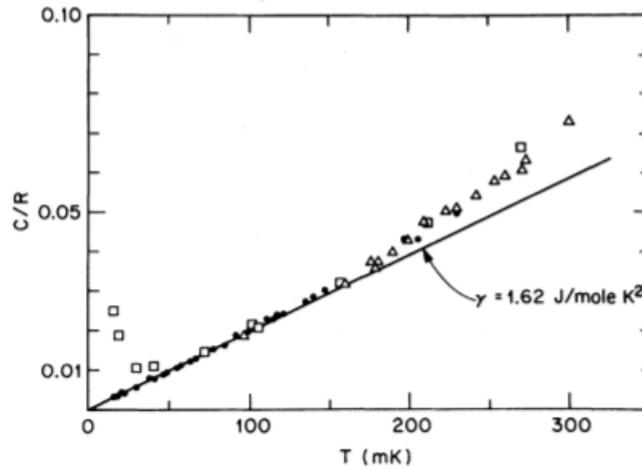


Figura 2.1. Calor específico do CeAl_3 a baixas temperaturas [1].

Após a descoberta do CeAl_3 , outros sistemas com propriedades físicas similares às apresentadas acima foram também descobertos. O surgimento desta nova classe de sistemas com propriedades físicas distintas de outros metais, tornou estes sistemas FP muito interessantes e alvos de diferentes pesquisas dentro da física da matéria condensada. Há de destacar que dentre estes sistemas existem supercondutores não convencionais, como por exemplo, UBe_3 , UPt_3 e CeCu_2Si_2 [2, 14], além de materiais que podem ter um determinado tipo de ordenamento magnético como o CeCu_6 e CeRhIn_5 [14–16].

Materiais FP são um subconjunto de compostos intermetálicos que possuem em sua composição íons terras raras ou actinídeos. Estes compostos têm em partícula os orbitais dos elétrons- f incompletos, ou não totalmente preenchidos. A baixas temperaturas, estes sistemas apresentam um valor muito alto do coeficiente γ em torno de duas ou quatro vezes maiores do que é observado no Cu , Ag e Au [13]. Estes sistemas também têm uma susceptibilidade χ_0 muito alta a baixas temperaturas, do tipo paramagnetismo de Pauli [17]. Observa-se também que os compostos férmions pesados obedecem à relação de Kadowaki e Woods, $A/\gamma = \text{constante}$, onde A é o coeficiente que descreve o comportamento da resistividade elétrica $\rho = \rho_0 + AT^2$ [7].

Em compostos FP à base de Ce , existe um intervalo de energia muito pequeno entre a camada interna f e os orbitais spd dos elétrons de condução. Estes estados quase degenerados levam a uma hibridização entre os elétrons dos orbitais f com os elétrons de condução, e como consequência o aumento da massa efetiva dos elétrons de condução, e consequentemente um maior valor de γ e χ a baixas temperaturas é observado. Para os elétrons f associados

ao íon de Ce, este acoplamento com os spins dos elétrons de condução é conhecido por ser antiferromagnético. O problema teórico que envolve a presença de spins localizados que interagem de forma antiferromagneticamente com um mar de elétrons de condução é conhecido como o efeito Kondo, que será abordado na próxima seção 2.2. Este efeito leva a uma blindagem dos momentos magnéticos localizados obtendo-se assim um estado não magnético. Esta fenomenologia Kondo surge na fase de baixas temperaturas, onde é possível também a existência de ordens magnéticas de longo alcance entre os momentos dos elétrons f . Por sua vez, a interação que permite um ordenamento magnético de longo alcance entre os spins dos elétrons localizados, é a interação RKKY (Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida), que ocorre através dos elétrons de condução, como será visto na seção 2.3. A competição entre todas estas interações eletrônicas e magnéticas leva a uma vasta variedades de diferentes estados fundamentais em compostos FP: paramagnético ou magneticamente ordenado, estados estes, que podem ser acoplados (ou não) com a supercondutividade.

Deve-se destacar que, de maneira geral, o estado fundamental de sistemas férmions pesados é muito sensível a parâmetros de controle externos, como a pressão, dopagem, ou campo magnético. O sistema pode ser levado continuamente de um estado supercondutor a um magneticamente ordenado, ou ainda ser levado a um estado FFLO (Fulde-Ferrell-Larkin-Ovchinnikov), onde se verifica a coexistência do estado supercondutor com o magnetismo ordenado [18–20]. Algumas características e propriedades físicas de compostos férmions pesados apontadas nesta seção serão abordadas nos parágrafos seguintes.

2.1.1 Propriedades físicas dos férmions pesados

Em sistemas FP a base de Ce, como CeIrIn₅, CeRhIn₅, CeCoIn₅ entre outros, as propriedades físicas do estado fundamental têm uma relação direta com a interação provocada pelo efeito Kondo. O acoplamento entre os spins dos elétrons f com os de condução blinda o momento do elétron f , assim, um estado fundamental paramagnético é formado. No entanto, as interações transmitidas via interação RKKY entre os spins dos diferentes elétrons f nos sítios do Ce, podem dar origem a um estado magneticamente ordenado de longo alcance. A competição de ambas as interações foi discutida no chamado modelo Doniach [21]. Ambas as interações dependem criticamente da hibridização dos estados f com os estados de condução. Esta hibridização pode ser facilmente modificada por meio de um parâmetro externo de controle.

A configuração eletrônica do Ce é $[\text{Xe}]4f^1(5d6s)^3$. Os elétrons da camada $4f$ são ditos localizados, enquanto os elétrons d e s formam bandas de condução. No entanto em compostos com íons de Ce, os elétrons f podem ou não se manterem localizados no átomo de Ce, o que provoca o aparecimento dos íons Ce³⁺ para os elétrons localizados e Ce⁴⁺ para elétrons deslocalizados ou elétrons que se hibridizam com os elétrons de condução. No caso dos íons Ce³⁺, o único elétron do orbital $4f$ possui um momento magnético que pode assumir um

papel de destaque nas propriedades eletrônicas e magnéticas do material [22]. O momento localizado do elétron restante da camada $4f$ interage com os elétrons de condução, que podem agir de duas formas bem diferentes. Na primeira, o spin de um elétron de condução se polariza para compensar o momento f , ao formar um estado singlete com a blindagem do momento localizado f (efeito Kondo). Na segunda, os elétrons de condução intermediam a interação entre os momentos f , interação magnética de troca indireta Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida (RKKY), dando origem a um ordenamento magnético, como será discutido na seção 2.3.

Na Fig. 2.2 é apresentada a densidade parcial de estados do Cério [23]. Observa-se uma grande quantidade de bandas degeneradas logo acima do nível de Fermi, referentes aos orbitais f .

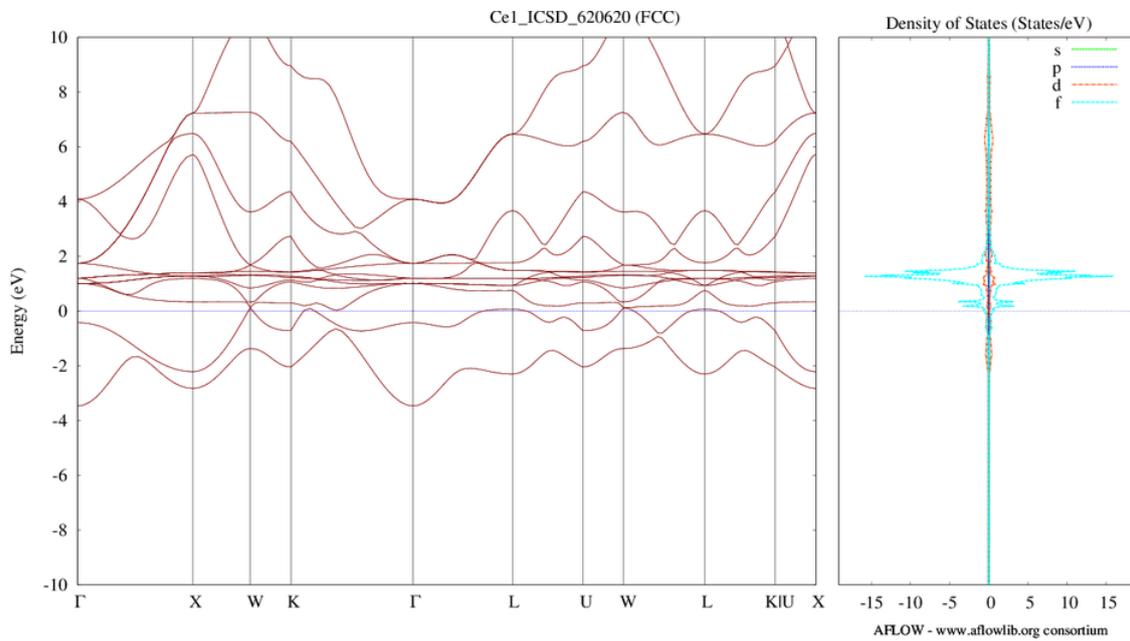


Figura 2.2. Estrutura de banda e P.DOS do Cério. Na estrutura de banda é exibida uma grande quantidade de banda acima do nível de Fermi, referentes aos estados f como pode ser visto na P.DOS na cor azul dos respectivos estados f do Cério. Detalhes deste cálculo pode ser visto na referência [23].

Os elétrons nestas bandas experimentam fortes correlações eletrônicas. Faz-se assim a necessidade de incluir um termo repulsivo de Hubbard em estudos teóricos das propriedades eletrônicas dos sistemas à base de Ce [9,24]. Esta forte repulsão Coulombiana presente nestes orbitais contribuem para a não dupla ocupação dos elétrons nos orbitais f . Assim, a formação de um estado singlete ou não magnético é possível apenas via hibridização com os elétrons de condução. A hibridização dos elétrons f com os elétrons de condução contribui para o estado férmion pesado [25].

Todos os supercondutores descobertos antes dos compostos FP eram supercondutores convencionais, com supercondutividade mediada por fônons, e pequenas quantidades de impurezas magnéticas eram suficientes para suprimir a supercondutividade em supercondutores convencional [26]. No entanto, uma nova classe de supercondutores surgiu após a descoberta dos sistemas FP, onde o espalhamento por impurezas não magnéticas é capaz de destruir os pares responsáveis pela supercondutividade. Sendo assim, é sugestivo tomar o critério da destruição completa do parâmetro de ordem SC por espalhamento de impurezas não magnéticas, como uma definição para um estado supercondutor não-convencional. Supercondutores não convencionais apresentam um parâmetro de ordem com simetria diferente do tipo de uma onda "s" como mostra a teoria Ginzburg-Landau e seus pares eletrônicos responsáveis pela supercondutividade não são mediados por fônons e conseqüentemente não obedecendo à Teoria BCS [27].

É muito comum em sistemas FP a presença de uma transição de fase a $T=0$. Este ponto de transição é conhecido como ponto crítico quântico (PCQ) [28–30]. No PCQ, as flutuações quânticas fazem o sistema transitar de um estado fundamental a outro sem a necessidade de variar a temperatura. Esta transição pode ser controlada por meio de um determinado valor crítico y_c de um parâmetro de controle externo, como pressão P_c , dopagem x_c ou campo magnético externo H_c . Tais flutuações quânticas influenciam significativamente nas características do sistema, como nas propriedades termodinâmicas e magnéticas. Essas excitações dão origem a comportamentos anômalos, como o *Não Líquido de Fermi* (NFL) [31], além de contribuir para o surgimento da supercondutividade não-convencional [32]. Candidatos naturais a esse estudo são também os supercondutores de alta temperatura crítica, entretanto, eles apresentam dificuldades para verificação do PCQ. O ponto crítico quântico presente nestes sistemas FP, é um dos principais objetivos das pesquisas realizadas nestes compostos. Na Fig. 2.3 pode se observar que por meio de um parâmetro externo como a pressão, diferentes estados fundamentais podem ser sintonizados dependendo do sistema específico em estudo [33].

Na Fig. 2.3 (a) no diagrama de fases *Temperatura-Pressão* mostra a ausência de supercondutividade no sistema, além de um PCQ em p_c . Acima de p_c observa-se um comportamento *Líquido de Fermi* (LF) [34]. Na Fig. 2.3 (b) o sistema apresenta uma fase supercondutora sem qualquer ordem magnética. A Fig. 2.3 (c) existe uma região onde há coexistência da ordem magnética antiferromagnética (AF) e supercondutividade(SC) num pequeno intervalo de pressões e temperaturas. Por sua vez, uma transição de fases de primeira ordem ocorre na Fig. 2.3 (d), onde não existe uma transição contínua entre AF e SC. O Diagrama de fases da Fig. 2.3 (e) *Campo Magnético-Pressão* a baixas temperaturas mostra a interação entre a ordem magnética e supercondutividade e seus respectivos campos críticos H_{c2} e H_M . A figura 2.3 resume a complexidade que um diagrama de fases pode ter dependendo do sistema férmion pesado a ser estudado.

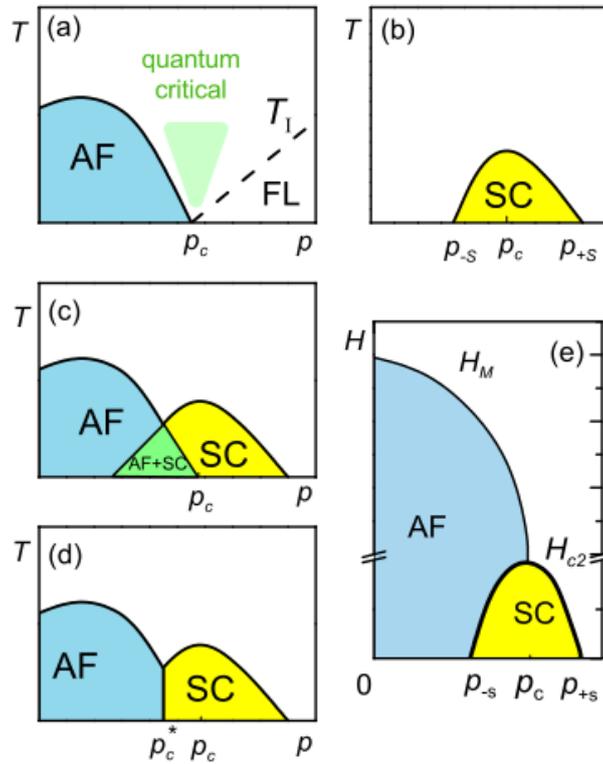


Figura 2.3. Diagrama esquemático com diferentes fases para compostos FP [33].

A descoberta do CeCu_2Si_2 em 1979 [35] trouxe novas perspectivas de estudos nesta nova classe de sistemas que estavam surgindo, assim, novas propriedades físicas poderiam ser observadas e compreendidas. À pressão ambiente o CeCu_2Si_2 é um supercondutor com temperatura crítica $T_c=0,6$ K e encontra-se próximo a uma instabilidade antiferromagnética onde pequenas diferenças na composição podem induzir o magnetismo [36]. Na Fig. 2.4 é apresentado o calor específico de um outro composto à base de Ce, o CePd_2Si_2 . O CePd_2Si_2 é um intermetálico FP com ordenamento antiferromagnético e com uma temperatura de Néel $T_N \approx 9,3$ Kelvin. O valor do seu momento magnético é de $0,6\mu_B$ a baixas temperaturas [6]. O pico acentuado na figura mostra a transição antiferromagnética na sua respectiva temperatura T_N .

O pico observado na transição magnética é devido a flutuações de spins. Observa-se uma contribuição magnética C_{mag} para o calor específico, com um valor de $\gamma=160$ mJ/molK² a 1,4 K. Este valor é muito maior do que o observado no composto não magnético LaPd_2Si_2 com $\gamma=6,0$ mJ/molK². Na Fig. 2.4 antes de começar a transição antiferromagnética a medida que a temperatura é reduzida, C_{mag}/T aumenta em $T=9,3$ K devido às flutuações de spins as quais estão correlacionadas com a possível presença do efeito Kondo. Estudos de efeitos de dopagem sobre este sistema reforçam esta conclusão [37]. Um outro comportamento diferenciado dos compostos férmions pesados é da sua susceptibilidade magnética a baixas

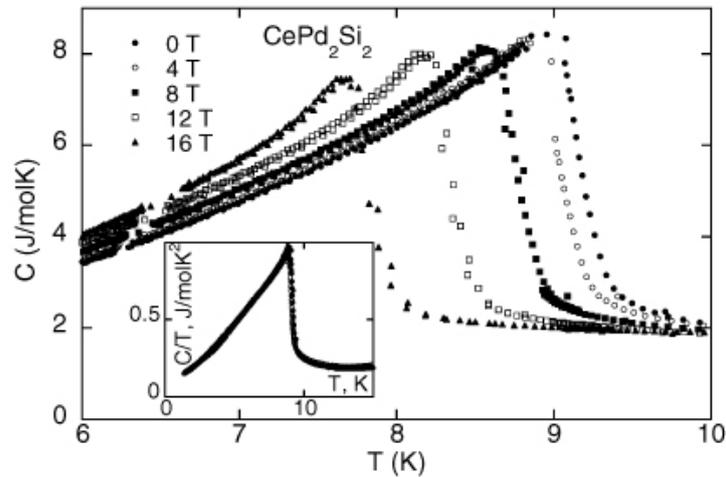


Figura 2.4. Calor específico em função da temperatura do FP CePd_2Si_2 com diferentes valores de campo magnético aplicado. Na figura inserida, o calor específico obtido a campo magnético externo nulo [6].

temperatura. Este parâmetro possui um elevado valor em relação aos metais comuns. Próximo a temperatura ambiente estes sistemas obedecem qualitativamente à lei Curie-Weiss, como é observado na Fig. 2.5 para o CeCu_2Si_2 [35].

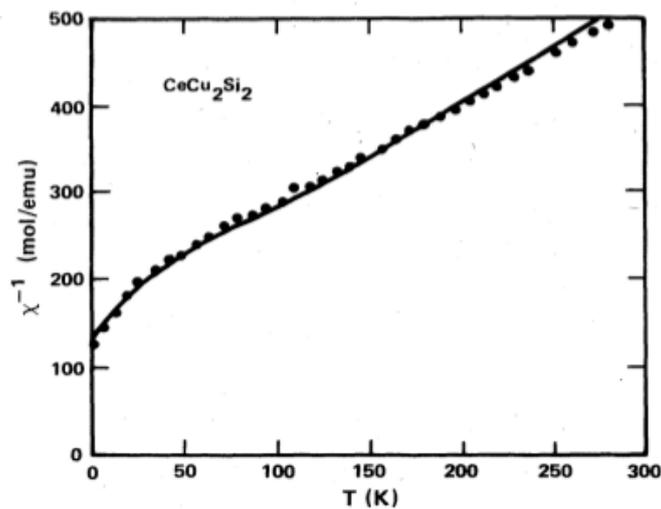


Figura 2.5. Susceptibilidade $\chi(T)$ com o inverso da temperatura do CeCu_2Si_2 [35].

Os grandes valores observados de $\chi(T=0)$ para estes sistemas são equivalentes aos elevados valores do coeficiente γ , o que os diferencia de metais comuns. Este elevado valor de χ a baixas temperaturas sugere a descrição desses sistemas dentro do contexto de um *líquido de Fermi* de quase-partículas pesadas. Essas massas são fortemente renormalizadas para manter as propriedades físicas de um líquido de fermi, como será visto na seção 2.4. A origem dos altos valores da susceptibilidade magnética se deve ao efeito Kondo, ou seja, uma

estreita relação entre os momentos localizados e os elétrons de condução que será abordado na seção seguinte 2.2.

Por outro lado a resistividade elétrica à temperatura ambiente de compostos FP apresenta valores bastante elevados, da ordem de $100 \mu\Omega\text{cm}^{-1}$, como pode ser visto na Fig. 2.6. Na figura é apresentado a resistividade em função da temperatura $T(\text{K})$ de alguns materiais, como CeCu_2Si_2 , CeAl_3 , UBe_{13} e U_2Zn_{17} [38]. Um aumento da resistividade elétrica com a diminuição da temperatura é observado nestes compostos. Este tipo de dependência da temperatura é incomum para metais simples, mas é comum em materiais metálicos com um único átomo magnético, uma característica do efeito Kondo [39, 40]. A baixas temperaturas $T < T_K$, a resistividade mostra um comportamento de um líquido de Fermi com $\rho(T) = \rho_0(T) - AT^2$ como é mostrado para o CeAl_3 . É verificado um único máximo na resistividade elétrica em temperaturas muito pequenas. Aqui o aumento observado na resistividade é acompanhado em seguida por uma rápida diminuição da resistividade com a diminuição da temperatura. A temperatura onde aparece um máximo em ρ seguido de uma queda é chamada de temperatura de coerência.

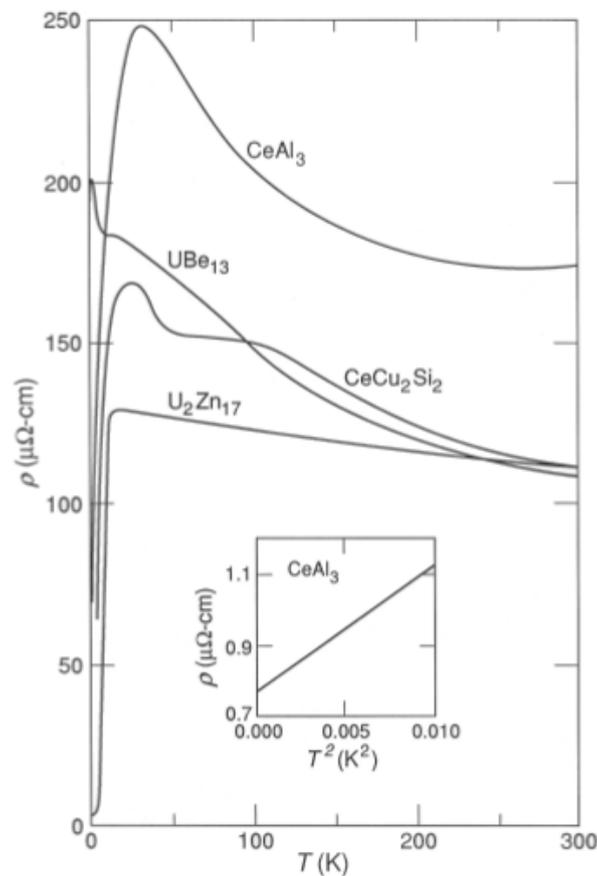


Figura 2.6. Dependência com a temperatura da resistividade elétrica de compostos FP U_2Zn_{17} , CeAl_3 , CeCu_2Si_2 e UBe_{13} . O gráfico inserido mostra o comportamento líquido de Fermi de ρ do CeAl_3 a baixas temperaturas [38].

Finalmente os materiais férmions pesados obedecem a uma relação muito específica entre o coeficiente do calor específico e o coeficiente do termo quadrático da resistividade. Esta relação foi publicada em 1986 por Kadowaki e Woods e mostra uma relação $\frac{A}{\gamma} = \text{constante}$. Tal relação é uma característica de um *líquido de Fermi*, esta relação tornou-se conhecida como a razão Kadowaki-Woods [7]. Pelo fato da razão ser constante e com base nos valores de $\frac{A}{\gamma}$ para FP apresentados na Fig. 2.7, isto implica que o coeficiente de resistividade mesmo em sistemas FP diferentes, tem um elevado valor de A em relação aos observados em outros metais. Portanto, nota-se que apesar de um aumento significativo do valor de γ na teoria líquido de Fermi para os FP, também se verifica um aumento significativo e consistente no coeficiente da resistividade para cada um dos FP, de maneira que mesmo sendo sistemas distintos $\frac{A}{\gamma} = \text{constante}$. A Fig. 2.7 mostra algumas destas razões para sistemas FP.

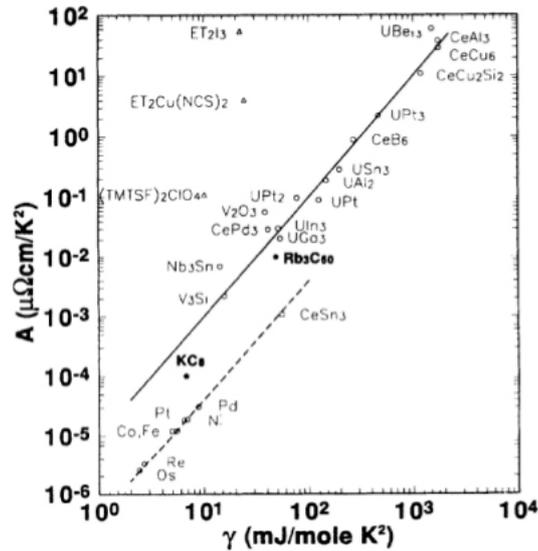


Figura 2.7. Coeficiente de resistividade A em função do coeficiente do calor específico γ . A linha contínua representa compostos férmions pesados e a linha pontilhada representa metais de transição que também obedecem a esta relação [7].

2.2 Efeito Kondo

Em 1930 foi observado em algumas ligas metálicas como o CuFe um valor mínimo na resistividade elétrica a baixas temperaturas. Este mínimo foi explicado devido à presença de impurezas magnéticas nos sistemas estudados. Este efeito que basicamente consiste em um aumento significativo na resistividade elétrica abaixo de uma temperatura específica é conhecido como efeito Kondo. A temperatura em que este efeito se manifesta é chamada de temperatura de Kondo T_k . Este efeito foi explicado em 1964 por Jun Kondo [5]. A Fig 2.8 mostra o comportamento da resistividade elétrica para diferentes sistemas físicos em baixas temperaturas. Nota-se uma clara diferença no comportamento das curvas $R(T)$ quando o efeito Kondo está presente.

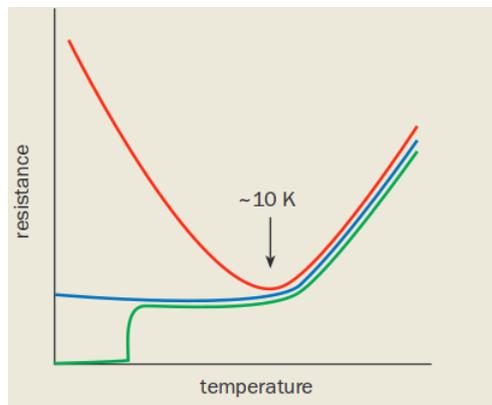


Figura 2.8. Comportamento da resistividade para um metal comum (linha azul), supercondutor (linha verde) e um metal que possui efeito Kondo (linha vermelha) [41].

A curva em azul mostra a resistividade de um metal comum, no qual a baixas temperaturas a contribuição fundamental vem do espalhamento dos portadores devido às impurezas presentes no sistema. Este valor de resistividade residual ρ_0 é devido a imperfeições da rede cristalina que define o sólido. A linha em verde apresenta a resistividade de um supercondutor onde sua resistência cai drasticamente abaixo de uma temperatura crítica T_c . A linha vermelha representa a resistividade de um sistema Kondo. Conforme explicado anteriormente, o aumento na curva de $R(T)$ conforme a temperatura diminui, sinaliza a interação do gás de elétrons com a rede de impurezas magnéticas. A equação geral da resistência em função da temperatura, pode ser escrita como é mostrado na expressão 2.2.

$$\rho = \rho_0 + AT^2 + b \ln(\mu/T) + cT^5 \quad (2.2)$$

Na expressão 2.2 ρ_0 é a resistividade residual, devido à concentração de impurezas da rede e independe da temperatura. O termo AT^2 representa a contribuição provocada pelo espalhamento eletrônico elétron-elétron. Por sua vez o termo $b \ln(\mu/T)$ é consequência da interação entre elétrons de condução e impurezas. O termo cT^5 é devido ao espalhamento

elétron-fônon. Esta contribuição é dominante a temperaturas maiores em relação ao intervalo de baixas temperaturas do termo elétron-elétron, e basicamente está relacionada com as vibrações da rede cristalina. Kondo em 1964 explicou que o aumento da resistência a baixas temperaturas é provocado pela interação entre os elétrons de condução com impurezas magnéticas presentes em alguns cristais. Os momentos magnéticos dos elétrons localizados das camadas d ou f em sistemas FP fazem o papel de impureza magnética nesta classe de compostos. O momento da impureza magnética funciona como um centro de espalhamento, o que provoca um aumento significativo na resistência elétrica. A baixas temperaturas os spins localizados interagem antiferromagneticamente com os spins dos elétrons de condução via uma interação de troca J de caráter antiferromagnético. Esta interação entre os momentos localizados com os elétrons de condução aumenta as taxas de espalhamento significativamente à medida que se reduz a temperatura a partir de uma determinada temperatura T_k . A Fig. 2.9 mostra uma ilustração da interação dos elétrons de condução com o momento localizado para um única impureza e para impurezas ao longo de uma rede periódica [42].

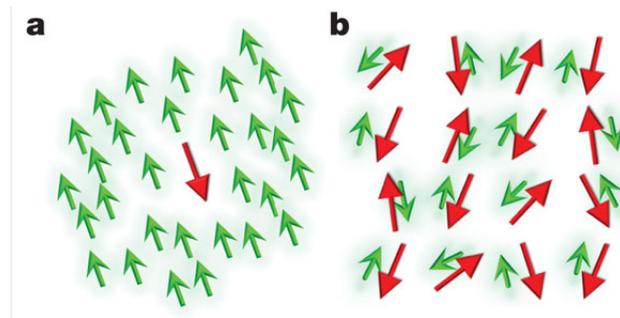


Figura 2.9. Representações esquemáticas de um efeito Kondo para uma única impureza (a). Uma rede de Kondo (b), ilustra a hibridização dos momentos locais (setas vermelhas) com os elétrons de condução itinerantes (setas verdes). [42].

Abaixo da temperatura T_k , a interação entre os spins dos elétrons de condução e o momento magnético da impureza magnética é antiferromagnética. Esta interação blinda o momento magnético da impureza, formando um singleto conhecido como singleto de Kondo Fig. 2.9 (a). Como foi explicado detalhadamente em 1975 por Kenneth G. Wilson [39], este efeito leva o sistema a um estado não magnético. Em uma rede cristalina com momentos localizados presentes em cada sítio do cristal Fig. 2.9 (b), é possível surgir um ordenamento antiferromagnético de longo alcance. Este ordenamento magnético dos momentos localizados é mediado devido à polarização presente nos elétrons de condução, que são percebidos pelos íons vizinhos com suas respectivas impurezas magnéticas localizadas. Este efeito é conhecido como interação RKKY (Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida) [43,44] que será melhor explicado na seção seguinte 2.3. Logo, observa-se que uma das consequências do efeito Kondo, além do aumento da resistividade, é a existência de uma possível competição entre fases que podem estar magneticamente ordenadas ou não. Por meio de ajuste de um parâmetro externo, tais como campo magnético ou pressão externa é possível obter essas diferentes fases presentes em sistemas FP [42]. Essa competição entre fases não magnética

e magnética é melhor explicada por meio do diagrama de Doniach [21] que será mostrado na Fig. 2.12 na seção 2.3 . O efeito Kondo em materiais férmions pesados desempenha um papel importante devido à interação dos elétrons de condução com os spins dos elétrons localizados f ou d . Esta interação eleva a massa eletrônica dos elétrons de condução de forma significativa nestes sistemas.

2.3 Interação RKKY

Em algumas ligas metálicas contendo íons de terras raras, nem sempre a ordem magnética pode ser explicada pela interação direta entre os momentos como é explicado pelo modelo de Heisenberg. Nestes íons, são os elétrons em orbitais $4f$ os responsáveis pelo surgimento da ordem magnética. Porém, o raio das funções de onda das camadas $4f$ é muito pequeno em comparação com as distâncias interatômicas, de tal maneira que o elétron do íon vizinho no orbital $4f$ não consegue interagir diretamente com seu vizinho mais próximo. Portanto, um mecanismo diferente faz-se necessário para o surgimento da ordem magnética nestes materiais. São os elétrons de condução que desempenham a função de promover ao longo da rede cristalina a ordem magnética quando ela é observada nestes sistemas [4]. Este mecanismo é conhecido como interação RKKY. A interação RKKY é um ingrediente básico em sistemas fortemente correlacionados e é responsável pelo ordenamento magnético que estão presentes em alguns destes materiais. Em uma liga metálica onde existem de forma periódica impurezas magnéticas ao longo rede cristalina e observa-se a existência do efeito Kondo a Hamiltoniana Kondo é dada por [45].

$$H = \sum_{i,j\sigma} T_{ij} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + J \sum_i \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{s}_i \quad (2.3)$$

O termo T_{ij} na equação 2.3 é a energia de salto entre sítios vizinhos i e j . Os termos $c_{i\sigma}^\dagger$ e $c_{j\sigma}$ são operadores criação e destruição respectivamente, os quais criam um elétron no sítio i com spin σ e destroem um elétron no sítio j com spin σ . Os operadores criação e destruição, aparecem na teoria da segunda quantização e podem ser melhores estudados no livro [46]. O segundo termo é devido à interação RKKY e mostra a contribuição da energia de troca J devido a interação entre o spin do elétron localizado \mathbf{S}_i com o spin do elétron de condução \mathbf{s}_i . Para $J > 0$ a interação entre os spins é paralela, e para $J < 0$ é antiparalela, como mostra a Fig. 2.10.

A baixas temperaturas o espalhamento dos elétrons por fônons ou por outros elétrons tem baixa relevância, enquanto que o acoplamento entre os momentos dos spins dos elétrons localizados com os spin dos elétrons de condução é a interação de maior relevância para o espalhamento dos portadores de carga. A altas temperaturas a interação RKKY torna-se dominante. A temperatura que caracteriza esta mudança de comportamento é chamada de temperatura de Kondo T_K . A relação entre a temperatura de Kondo e o termo de troca da interação RKKY é escrita da seguinte maneira [40].

$$T_K = W \exp\left(\frac{-1}{|J\rho_F|}\right) \quad (2.4)$$

Nesta expressão W é a largura de banda de condução, e ρ_F é a densidade de estados eletrônicos no nível de Fermi. Ao polarizar os elétrons de condução devido à presença

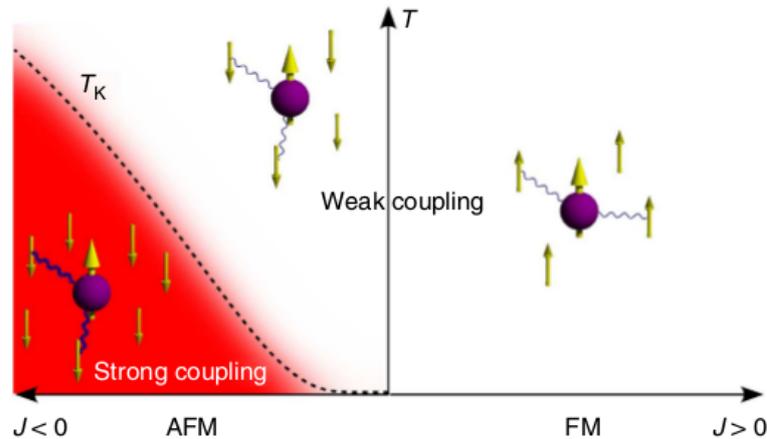


Figura 2.10. Interação Kondo para pares de elétrons itinerantes. Para a interação de troca $J < 0$, o acoplamento é antiferromagnético (AFM); para $J > 0$ o acoplamento é ferromagnético (FM) [47].

dos elétrons localizados, surgem oscilações na polarização conhecidas como *Oscilações de Friedel* [48]. A Fig. 2.11 mostra as oscilações devido à presença da impureza em função da distância a mesma.

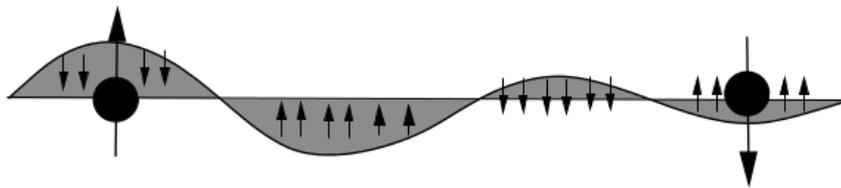


Figura 2.11. Oscilações de Friedel mediadas por meio da interação dos momentos localizados com os elétrons de condução [48].

Note que a amplitude da polarização dos elétrons varia com a distância da impureza. Portanto, na presença de uma rede periódica com impurezas magnéticas, podem se formar uma rede de Kondo sem ordem magnética, ou também podem surgir ordens magnéticas de longo alcance via interações RKKY, que são descritas pelo segundo termo na equação 2.3. Para grandes distâncias entre as impurezas magnéticas, o acoplamento RKKY pode ser desconsiderado e nenhuma ordem magnética é observada. Na Fig. 2.12 é apresentado o diagrama de fase de Doniach, onde é mostrado a competição entre o efeito Kondo e a interação RKKY.

A energia de acoplamento RKKY em unidades de temperatura é da ordem de $T_{RKKY} \approx \frac{\rho J^2}{K_B}$. Para $T_{RKKY} \gg T_K$ a interação RKKY domina e assim um ordenamento magnético de longo alcance ocorre. Para $T_K \gg T_{RKKY}$ o efeito Kondo compensa os momentos locais e nenhuma ordem magnética é esperada. Os momentos magnéticos estão blindados, e

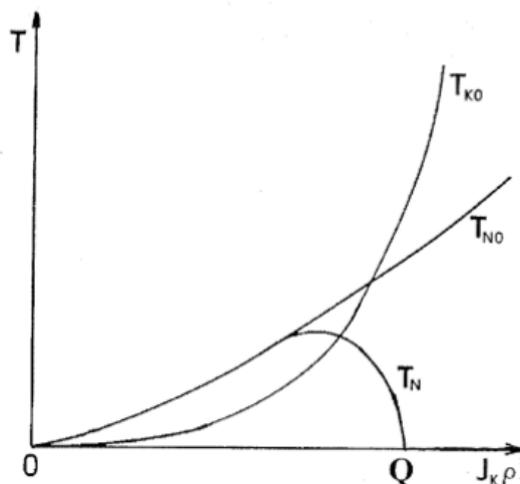


Figura 2.12. Diagrama de fase de Doniach, resultante da competição entre o efeito Kondo e a interação RKKY [49].

o sistema comporta-se como um líquido de Fermi com um relevante aumento na massa eletrônica dos seus elétrons. O efeito Kondo e a interação RKKY é um ingrediente básico para muitos fenômenos em sistemas férmions pesados a base de íons terras raras, onde estes sistemas podem ou não ter um ordenamento magnético.

2.4 Propriedades físicas a baixas temperaturas em um líquido de Fermi e não líquido de Fermi

O modelo de Drude (1900) para um gás de elétrons *livres* foi o primeiro modelo utilizado para descrever as propriedades dos metais [50]. O termo *livres* corresponde a assumir que os elétrons de condução se comportam como se fossem um gás de partículas sem interações relevantes entre as mesmas e com uma energia potencial constante provocada pela presença dos íons da rede. Embora os elétrons interajam com outros elétrons e com os íons da rede cristalina, o modelo de gás de elétrons livres permite obter algumas propriedades físicas como a condutividade elétrica, a Lei de Ohm, e a Lei de Wiedemann Franz. Neste contexto, os elétrons que formam o gás de portadores são tratados como partículas clássicas, que obedecem à teoria cinética dos gases com uma distribuição clássica de velocidades (distribuição de Maxwell). Algumas considerações do modelo de Drude são as seguintes.

- A probabilidade de um elétron sofrer uma colisão com outros elétrons ou com íons da rede, entre os instantes t e $t+\delta t$ é dada simplesmente por, $\frac{\delta t}{\tau}$, onde τ é o tempo de relaxação do sistema.
- Entre duas colisões, o elétron viaja em linha reta como uma partícula livre, sem qualquer tipo de espalhamento por outros elétrons.
- Após a colisão, o elétron "perde a memória" sobre sua velocidade anterior, e sua nova velocidade \vec{v} tem direção aleatória e módulo independente da anterior. Seu valor em equilíbrio a uma determinada temperatura $T(K)$ é definida pela distribuição de Maxwell-Boltzmann.

Com base nestas aproximações, resultados coerentes com experimentais podem ser obtidos para valores de resistividade e calor específico molar. Em particular, a previsão para o calor específico de um metal é da ordem de $\frac{3}{2}k_B$. Este resultado é compatível com o experimental apenas a temperaturas elevadas (temperaturas maiores que a temperatura de Debye T_D) ou a temperatura ambiente. Para baixas temperaturas, experimentalmente o que se verifica para a maioria dos sistemas é uma contribuição linear do calor específico molar com a temperatura.

De forma a resolver esta contradição entre a teoria e experimentos, o modelo de gás de elétrons descrito anteriormente é modificado a fim de incluir correlações quânticas. Em essência substitui-se a distribuição de Maxwell-Boltzmann pela função de distribuição de Fermi-Dirac [51]. A função de distribuição de Fermi-Dirac leva em conta o princípio de exclusão de Pauli. Esta aproximação permite uma boa representação do gás de elétrons livres em um intervalo mais amplo de temperaturas e finalmente uma boa concordância com resultados experimentais é verificada. Este modelo é conhecido como modelo de Sommerfeld, onde a $T=0$ K os elétrons estão ocupando todos os orbitais de menor energia

até o nível de Fermi. No nível de Fermi, algumas grandezas físicas são definidas, como o momento \vec{p}_F , energia ϵ_F , velocidade \vec{v}_F e a densidade de estados $\frac{dn}{d\epsilon}$, bem como o vetor de onda limitante da esfera de Fermi que possui todos os estados ocupados a T=0 Kelvin, $k_F = (3\pi N)^{\frac{1}{3}}$. Estas propriedades no nível de Fermi são mostradas nas expressões 2.5 e 2.6.

$$\vec{p}_F = \hbar \vec{k}_F = \hbar(3\pi^2 N)^{1/3}, \quad \epsilon_F = p_F^2/2m, \quad \vec{v}_F = \left(\frac{d\epsilon}{dp} \right)_{p_F} = \frac{p_F}{m} \quad (2.5)$$

$$\frac{dn}{d\epsilon} = \frac{3Nm}{p_F^2} \quad (2.6)$$

Nas expressões acima \hbar é a contante de Plank dividido por 2π . N é a densidade eletrônica e m é a massa eletrônica. Qualitativamente e dentro do contexto da teoria de Sommerfeld para uma temperatura T, apenas uma fração de elétrons podem ser excitados para participarem dos fenômenos de condução. Esta fração de elétrons é da ordem de $\frac{T}{T_F}$ onde T_F é a temperatura de Fermi do sistema. Apenas estes elétrons irão contribuir para as propriedades físicas do sistema. Estes elétrons tem uma energia da ordem de $K_B T$. Logo, a energia destes portadores é da ordem de T^2 , e consequentemente o calor específico é proporcional à temperatura. Nesta aproximação de Sommerfeld também podem se obter algumas propriedades físicas a baixas temperaturas, como por exemplo, uma susceptibilidade magnética constante, além de uma contribuição quadrática para a resistividade. Um parâmetro essencial na teoria e que determina muita das grandezas discutidas nesta seção, é a densidade eletrônica no nível de Fermi. As precisões do modelo discutido nesta seção para algumas grandezas físicas estão mostradas nas formulas seguintes.

$$C_v = \frac{\pi^3}{3} k_B^2 \left(\frac{dn}{d\epsilon} \right) T, \quad \chi = \mu^2 \frac{dn}{d\epsilon}, \quad \rho(T) = \rho_0 + AT^2 \quad (2.7)$$

2.4.1 Líquido de Férmis

No entanto a teoria Sommerfeld falha em descrever propriedades de alguns metais a baixas temperaturas além de não conseguir explicar alguns particularidades do efeito Hall. Por exemplo, a teoria representa de maneira razoável a dependência linear em T do calor específico a baixas temperaturas para os metais alcalinos, mas descreve de maneira ruim o mesmo efeito para os metais de transição. Para solucionar este problema, uma nova teoria foi proposta por Landau em 1956 [34] ao leva em conta as interações presentes entre as partículas fermiônicas a baixas temperaturas. Esta teoria chamada de *Líquido de Fermi* (LF) propõem incluir excitações elementares ao utilizar o conceito de quase-partículas.

A temperaturas elevadas, as propriedades dos sistemas FP na maioria das vezes são caracterizadas por meio de um conjunto de momentos locais acoplados ao mar de elétrons de condução, assim a superfície de Fermi contém somente os elétrons de condução. Entretanto a baixas temperatura ou mais especificamente abaixo de uma temperatura conhecida como

temperatura de coerência T_{coh} , os momentos f que eram localizados anteriormente, agora passam a ter um caráter itinerante e assim a fazer parte do volume da superfície de Fermi. Abaixo da temperatura T_{coh} , as propriedades mostram evidências de que as excitações têm grandes extensões espaciais. Propriedades de transporte indica que o espalhamento dos graus de liberdade dos spins dos elétrons f começam a se extinguir, enquanto que as excitações associadas as quase-partículas dos elétrons f se estendem por todo o cristal. Devido as correlações que se fazem presentes as quase-partículas terão uma massa efetiva m^* renormalizada. O número das quase-partículas é igual ao número de N elétrons livres que compõem o metal. As energias associadas a essas quase-partículas são aproximadamente aditivas e pode-se construir estados excitados ao adicionar cada vez mais quase-partículas.

No estado fundamental, as quase-partículas preenchem o mar de Fermi até o momento de Fermi \vec{p}_F , associado ao vetor de onda \vec{k}_F , obtidos por meio da equação 2.5. Estados excitados são formados ao excitar uma quase-partícula de um estado preenchido e colocá-lo em um estado vazio. Pode-se descrever todo o estado do sistema ao especificar para cada estado (\mathbf{p}, σ) , o número total de quase-partículas neste estado $n(\mathbf{p}, \sigma)$, assim como a energia de um único estado ocupado por uma quase-partícula. Esta energia será dada por.

$$\epsilon_p = \frac{p^2}{2m^*} \quad (2.8)$$

Consequentemente, a velocidade de Fermi e a densidade de estados na superfície do nível de Fermi são encontradas a partir das Equações 2.5 e 2.6, simplesmente substituindo m por m^* .

$$v_F = \frac{p_F}{m^*}, \quad \frac{dn}{d\epsilon} = \frac{3Nm^*}{p_F^2} \quad (2.9)$$

Ao levar em conta as correlações eletrônicas presente entre as partículas devido as interações entre elas, a energia associada a uma quase-partícula será dada em função das partículas vizinhas ou por meio da função distribuição associada a essas partículas. De tal forma que esta característica irá fazer a partícula sentir um campo auto-consistente proveniente das quase-partículas vizinhas. Essa ampla e complexa teoria pode melhor ser estudada em muitos trabalhos reportados na literatura sobre a teoria do líquido de Fermi [34, 52], no qual os conceitos matemáticos podem ser analisados e fogem do objetivo desta dissertação.

Consequentemente as quase-partículas conseguem explicar muitas das propriedades físicas a baixas temperaturas ($T \ll T_{Fermi}$) para um sistema fermiônico. Esta teoria fornece alguns resultados como, por exemplo, a dependência com a temperatura da susceptibilidade magnética χ [34], o calor específico C e a sua dependência com a temperatura [34], assim como a resistividade elétrica ρ [53] a baixas temperaturas. As respectivas expressões decorrentes da teoria são apresentadas a seguir.

$$\chi(T) = n \frac{\mu_{eff}^2}{3K_B(T - \Theta)} \text{ A altas temperaturas.} \quad (2.10)$$

$$C = \gamma_0 T, \quad \text{com} \quad \gamma_0 = \left(\frac{\pi}{3N} \right)^{2/3} \frac{m^*}{\hbar} \quad (2.11)$$

$$\rho = \rho_0 + AT^2 \quad (2.12)$$

Nota-se que em baixas temperaturas, a susceptibilidade magnética, a resistividade e o calor específico tem a mesma expressão que no gás de Fermi clássico, onde os coeficientes γ_0 2.11 e χ_0 em 2.10 estão relacionados com a massa efetiva das quase-partículas m^* . O calor específico foi apresentado na Fig. 2.1 na seção 2.1. A altas temperaturas a susceptibilidade obedece a Lei de Curie-Weiss, como apresenta a Fig. 2.13 [14].

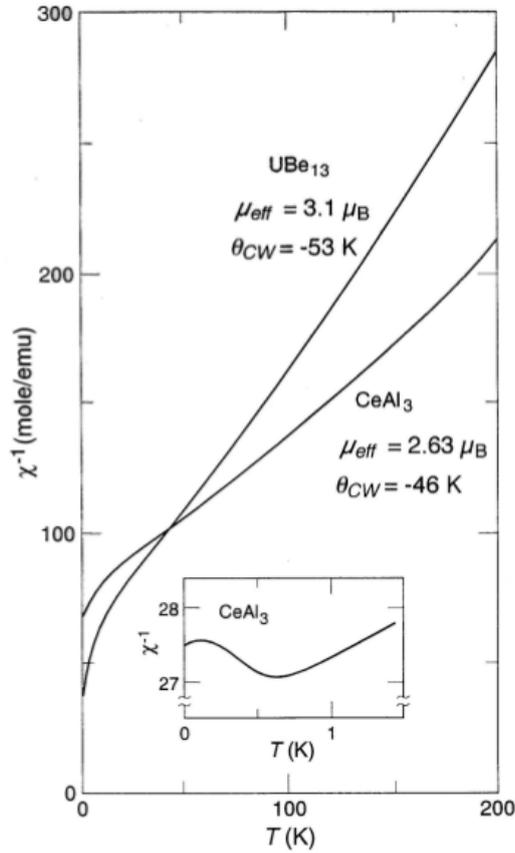


Figura 2.13. Dependência da susceptibilidade magnética $\chi(T)$ para o UBe₁₃ e CeAl₃. Suas respectivas temperaturas negativas de Curie-Weiss e seus respectivos momentos efetivos são mostrados no gráfico. A baixas temperaturas $\chi(T)$ torna-se uma susceptibilidade de Pauli, como é mostrado para o CeAl₃ na figura inserida [14].

Por outro lado, a confirmação da dependência com a temperatura da resistividade elétrica é muito complicada de ser observada experimentalmente na maioria dos metais comuns, como os alcalinos. Isto é devido ao fato de que a contribuição das impurezas da amostra ρ_0 é muito maior do que a contribuição do termo AT^2 . Porém nos últimos anos, experimentos realizados em materiais FP permitiram confirmar a dependência da resistividade conforme previsto pela teoria do líquido de Fermi, conforme mostrado na figura 2.14 [1].

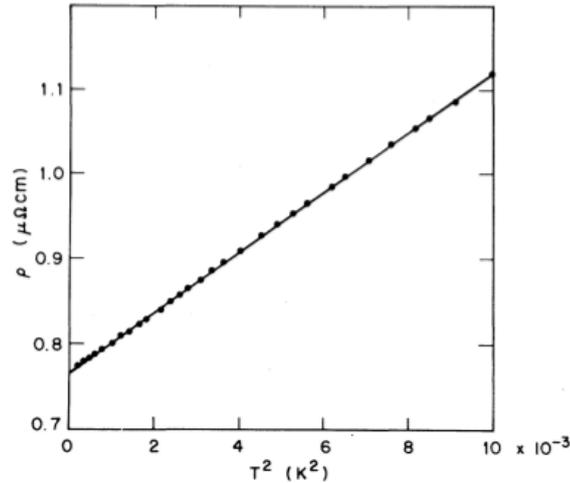


Figura 2.14. Resistividade elétrica do CeAl_3 a baixas temperaturas [1].

2.4.2 Não Líquido de Fermi

Uma nova classe de compostos foi descoberto, a suposição da teoria de Landau do *líquido de Fermi* é violada e um novo comportamento se faz presente nas propriedades físicas do sistema. Este comportamento que estes sistemas exibem é conhecido como *não líquido de Fermi* (NFL), onde surgem dependências com a temperatura incomuns em suas propriedades a baixas temperaturas em relação ao que é observado na teoria LF. Por exemplo, o calor específico dividido pela temperatura pode mostra uma dependência do tipo $\log(T)$ que podem ir de temperaturas da ordem de mK até temperaturas maiores da ordem de 10 K. Em 1991 na *American Physical Society*, Seaman, Ghamaty, Lee, Maple, Torikachvili, Kang, Liu, e Allen apresentaram medidas de calor específico, susceptibilidade magnética e resistividade elétrica do sistema $\text{Y}_{1-x}\text{U}_x\text{Pd}_3$. Os resultados dessas propriedades físicas obtidas por Seaman *et al.* divergiam fortemente do modelo *líquido de Fermi* de Landau o que levou a um grande interesse para compreender este novo comportamento NLF presente em compostos intermetálicos que possuem orbitais eletrônicos *d* ou *f* [3].

Estes sistemas possuem uma forte interação elétron-elétron, interações grande o suficiente para não permitir a entrada no estado fundamental de um LF. Há de destacar algumas

das teorias para explicar o comportamento NFL, entre elas temos o modelo Kondo Multicanal e modelos apoiados em uma transição magnética próximo a um PCQ ou a uma temperatura de ordenamento próximo a 0 K. A consequência que este comportamento leva nas propriedades físicas desses compostos são apresentadas nas expressões 2.13, 2.14 e 2.15, onde observa-se diferenças da teoria LF em relação a dependência com a temperatura. A Fig. 2.15 mostra o comportamento da resistividade do composto $Y_{0.9}U_{0.1}Pd_3$.

$$\rho(T) \propto \left[1 - a \left(\frac{T}{T_0} \right)^n \right], \text{ com } |a| \sim 1 \text{ e } n \sim 1 - 1.5 \quad (2.13)$$

$$\frac{C(T)}{T} \propto - \left(\frac{1}{T_0} \right) \ln \frac{T}{T_0} \text{ ou } T^{-1+\lambda}, \quad \lambda \sim 0.7 - 0.8 \quad (2.14)$$

$$\chi \propto \left(1 - \frac{T}{T_0} \right)^{1/2}, \quad -\ln \left(\frac{T}{T_0} \right) \text{ ou } T^{-1+\lambda}, \quad \lambda \sim 0.7 - 0.8 \quad (2.15)$$

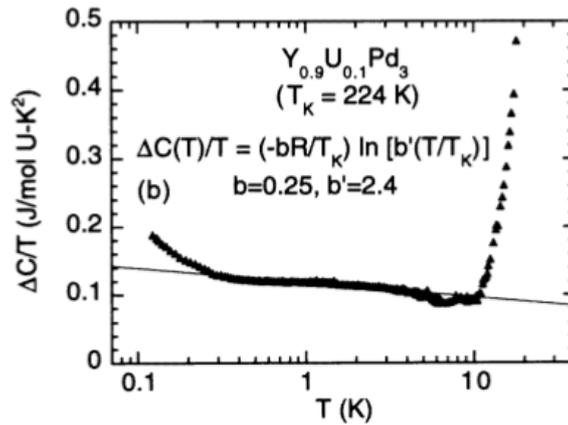


Figura 2.15. Comportamento NLF da resistividade para o sistema $Y_{0.9}U_{0.1}Pd_3$ [31].

A Fig. 2.15 mostra um exemplo destes comportamentos para a $Y_{0.9}U_{0.1}Pd_3$ [31]. O comportamento NFL é frequentemente observado perto de uma transição de fase de segunda ordem. Estas transições ocorrem após a sintonização de parâmetros de controle externos, como pressão, dopagem ou campo magnético. Por ser uma transição sem flutuações térmicas esta transição é considerada como um ponto crítico quântico.

2.5 Criticalidade Quântica em sistemas férmions pesados

A criticalidade quântica descreve o comportamento e as propriedades emergentes de sistemas físicos que ocorrem na vizinhança de uma transição de fase de segunda ordem a $T=0$ Kelvin. Este ponto crítico quântico (PCQ) pode ser acessado através de parâmetros externos, como pressão, variação de dopagem, ou aplicação de um campo magnético externo. A presença de um PCQ em metais férmions pesados, despertou grande interesse dos

pesquisadores nestes sistemas no intuito de melhor compreender a criticalidade quântica. Perto de um PCQ diferentes propriedades físicas anômalas emergem, as quais não podem ser entendidas ou explicadas através das teorias convencionais da matéria condensada. Neste sentido podemos mencionar o efeito Kondo, o comportamento *não líquido de Fermi* e inclusive a emergência da supercondutividade não convencional. Em comparação a modelos clássicos, onde as mudanças de simetria em sistemas físicos ocorrem por meio de flutuações térmicas, a T=0 K são as flutuações quânticas que determinam as transições de fases que se fazem presente em alguns sistemas que apresentam um PCQ, como em sistemas FP [33].

Na mecânica quântica a T=0 K ou a baixas temperaturas da ordem mK, as transições quânticas podem ser induzidas a ocorrer por meio de parâmetros de controle externo não térmico, assim o sistema pode sofrer uma transição de fase para um novo estado fundamental quando estas flutuações tornam-se muito forte. Como explicado anteriormente, uma transição de fase de segunda ordem se faz presente no ponto crítico quântico, entende-se por uma transição de fase de segunda ordem uma transição contínua sem a presença de calor latente entre a transição de uma fase para outra. Portanto, não existe a coexistência das duas fases distintas no sistema. Uma transição de 1º ordem, como ocorre entre o vapor e a água, tais fases podem coexistir ao mesmo tempo. Por terem valores de energias muito próximos entre uma fase e outra, os intermetálicos FP são levados a novos estados não apenas por dopagem, mais também por aplicação de pressão ou de um campo magnético. A Fig. 2.16 ilustra a observação de um PCQ no $CeCu_{6-x}Au_x$ [54].

No sistema $CeCu_{6-x}Au_x$, a dopagem com o Au Fig. 2.16 (a), leva o $CeCu_6$ de uma fase paramagnética para uma fase magneticamente ordenada antiferromagnética (AF). A fase magnética é observada para dopagens superiores a $x > 0,1$ onde em $x=0,1$ é observado um PCQ. Nas Fig. 2.16 (b) e (c), W é a força de hibridização entre os elétrons-*f* localizados com os elétrons de condução. Para um determinado valor crítico de $W=W_c$, a temperatura de Neel (T_N) se reduz a T=0 K. Dois modelos concorrentes são mostrados para a criticalidade quântica do sistema. Na Fig. 2.16 (b) os momentos locais são magneticamente extintos a uma determinada temperatura de Kondo T_k . No entanto, o modelo da Fig. 2.16 (c) os momentos locais tornam-se extintos precisamente no ponto crítico quântico, e desempenham um significativo papel nas flutuações magnéticas.

Na Fig.2.17 é mostrado o diagrama de fase temperatura-campo magnético para o $YbRh_2Si_2$. Observa-se a supressão do ordenamento antiferromagnético por meio do campo magnético aplicado ao longo do eixo *c* [55].

Diferentes transições de fases são observadas, um comportamento do tipo $\rho(T) = [\rho(T) - \rho_0] \propto T^\alpha$ é observado na resistividade. A região em azul, corresponde a $\alpha=2$ e a região em amarelo, a $\alpha = 1$. De acordo com estes comportamentos, para $\alpha=2$, a expressão corresponde

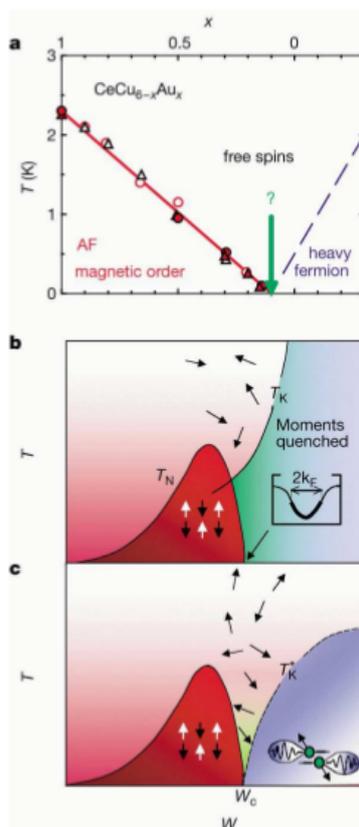


Figura 2.16. Diagrama de fases para o $\text{CeCu}_{6-x}\text{Au}_x$, onde o aumento da concentração Au leva o sistema a um PCQ em $x=0,1$ [54].

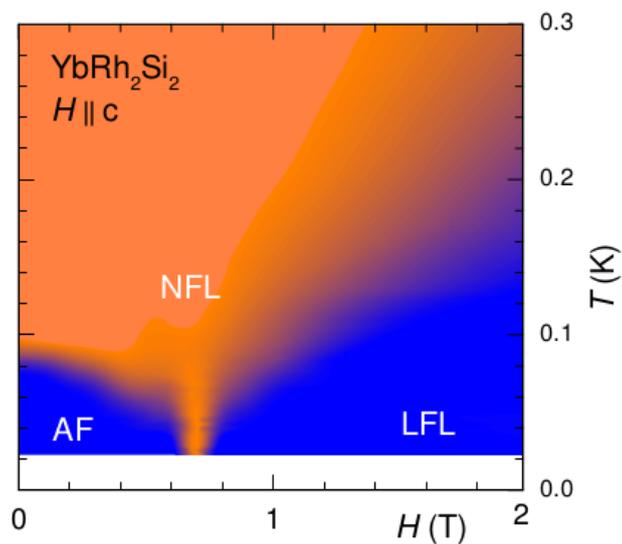


Figura 2.17. Diferentes fases observadas no YbRh_2Si_2 sob efeito de um campo magnético externo [55].

à de um líquido de Fermi, como mostra a expressão 2.12 e o comportamento não líquido de Fermi em torno do PCQ é verificado para $\alpha=1$, de acordo com a expressão 2.13.

Uma transição de fase quântica ocorre por meio de uma quebra de simetria por parte dos parâmetros de ordem, como por exemplo, a diferença entre momentos ordenados numa fase antiferromagnética e os momentos aleatórios em uma fase paramagnética. Em uma transição de fase de segunda ordem, as flutuações críticas são caracterizadas por um comprimento de correlação, ou expoente crítico ξ , que diverge no PCQ. Nos metais FP, a ocorrência da criticalidade quântica, se deve a destruição do efeito Kondo em uma transição AF a baixas temperaturas, com $T \rightarrow 0$ K. No âmbito da criticalidade quântica "local" [56] o efeito Kondo é destruído quando os momentos locais se acoplam não só com os elétrons de condução, mas também com as flutuações dos outros momentos locais dos demais sítios que formam a rede de Kondo. Com temperaturas suficientemente elevadas ($T > T_D$), uma rede de Kondo comporta-se como uma coleção de momentos locais individuais, fracamente acoplados aos elétrons de condução.

2.6 CeIn_3

Para melhor entender a física do CeCoIn_5 , é interessante ter um breve conhecimento do CeIn_3 . O CeIn_3 é um intermetálico que se cristaliza na estrutura do Cu_3Au . Na Fig. 2.18 (a) é apresentada a estrutura cristalina cúbica FCC do CeIn_3 [1]. Possui grupo espacial de simetria $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$, com um ordenamento antiferromagnético à pressão ambiente e com uma temperatura de Neel de 10 K. Seus momentos magnéticos associados ao átomo de Ce têm um alinhamento ferromagnético em planos adjacentes (1,1,1) como é ilustrado na Fig. 2.18 (b) e com valor de $\mu=0,5\mu_B$. Na Fig. 2.18 (b) é mostrado o diagrama de fase do CeIn_3 [57].

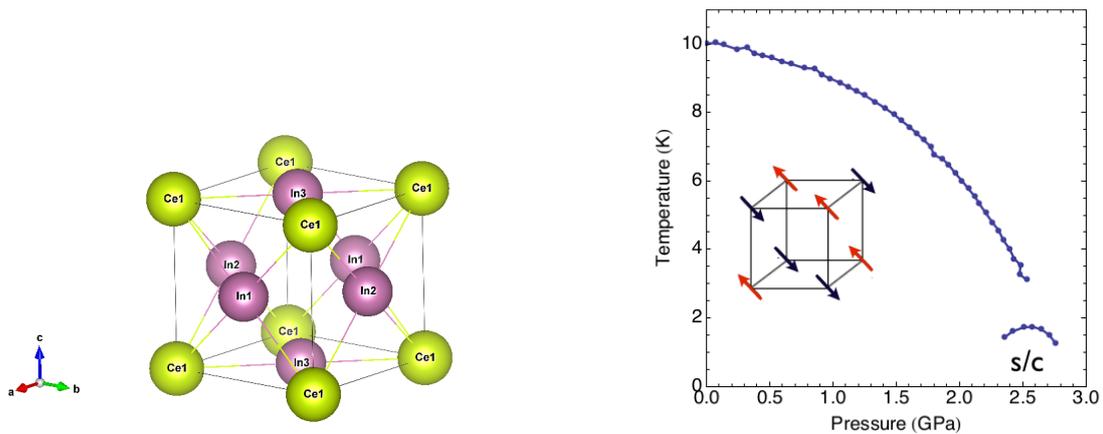


Figura 2.18. Diagrama de fase e estrutura cristalina do CeIn_3 [57].

Próximo de um ponto crítico quântico, existe o surgimento de um estado supercondutor, com uma temperatura crítica T_c máxima de 180 mK. A supercondutividade para essa região crítica quântica é um sinal claro de que a supercondutividade é mediada magneticamente e portanto **não-convencional**. Este PCQ pode ser observado por meio de um diagrama de fase do CeIn_3 , como mostra a Fig. 2.18 (b). Na figura é apresentado o comportamento do sistema em função da pressão e o surgimento de um ponto crítico quântico em torno de $P_c=2,5$ GPa. Em um pequeno intervalo de pressão $2,2 < P < 2,8$ GPa, surge um comportamento supercondutor em torno do PCQ, logo após o término do regime antiferromagnético. Deste modo, é de se acreditar também existirem flutuações magnéticas no CeCoIn_5 .

2.7 CeCoIn_5

Neste seção são apresentadas algumas propriedades físicas do CeCoIn_5 . O CeCoIn_5 é um composto férmion pesado com uma temperatura crítica $T_c = 2,3$ K [8]. Ao comparar o volume do CeCoIn_5 com do CeRhIn_5 , observa-se um volume menor para o CeCoIn_5 [19]. Este volume menor, implica em uma forte hibridização entre seus orbitais f e os elétrons de condução, o que provoca um estado não magnético a pressão ambiente [8, 19],

Sua temperatura de transição supercondutora é a mais elevada entre os supercondutores férmions pesados à base de Ce [33].

2.7.1 Propriedades estruturais do CeCoIn_5

Determinadas estruturas cristalinas têm uma característica de favorecer a supercondutividade. Um significativo número de supercondutores FP se cristaliza na estrutura tetragonal, como o ThCr_2Si_2 , La_2CuO_4 , CeCu_2Si_2 entre outros [33,38]. A família dos compostos CeCoIn_5 , CeRhIn_5 e CeIrIn_5 apresenta uma estrutura cristalina tetragonal como acontece no composto HoCoGa_5 . A Fig. 2.19 mostra esta estrutura cristalina para o CeCoIn_5 . Com constantes de rede $a=b= 4,62$ Å e $c = 7,56$ Å. [57]. Seu grupo espacial de simetria é do tipo P_4/mmm , como é observado por medidas de difração de nêutrons, raios X e elétrons para CeRhIn_5 e CeIrIn_5 [58] e difração de raios X de pó convencional para o CeCoIn_5 [59].

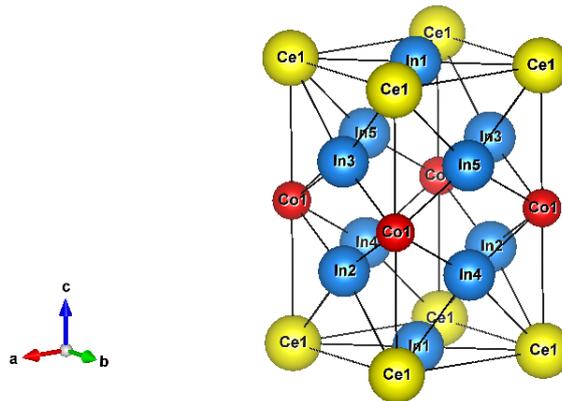


Figura 2.19. Célula convencional do CeCoIn_5 , no qual foi utilizada uma célula unitária com 7 átomos na otimização estrutural para obter os resultados deste trabalho [figura obtida do software *visualization for electronic and structural analysis* (Vesta) [60].

A célula unitária do CeCoIn_5 contém 5 átomos de In. Um desses átomos localiza-se no plano $z=0$ no mesmo plano do átomo de Ce, enquanto os demais estão no plano $z=0,3c$ mais próximos ao íon de Co situado a $z=0,5c$. A estrutura básica destes compostos são, monocamadas de cuboctaedros de CeIn_3 e monocamadas de paralelepípedos retangulares de CoIn_2 [58]. Estudos experimentais indicam que a dinâmica eletrônica ocorre fundamentalmente de uma forma bi-dimensional, de maneira que as camadas de CeIn_3 e CoIn_2 são independentes [9].

Por meio de estudos na estrutura eletrônica do CeCoIn_5 [24], observa-se a necessidade do acréscimo de um termo de Hubbard (U) na Hamiltoniana do sistema, termo este que é repulsivo. A inclusão deste termo é necessário para melhor compreender as propriedades físicas do sistema e assim melhor descrever sua estrutura eletrônica. Para compreender melhor a utilização do termo de Hubbard (U), é necessário analisar a densidade de estados (DOS) na Fig. 2.20.

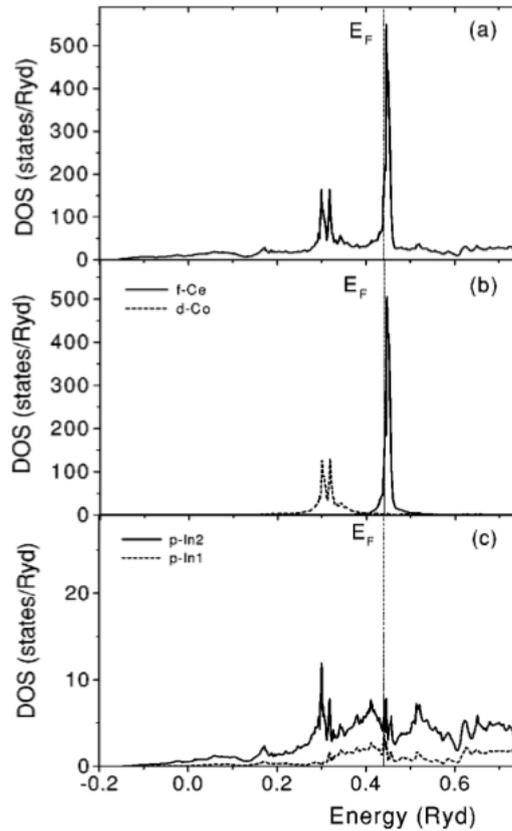


Figura 2.20. Estrutura eletrônica do CeCoIn_5 . DOS total (a), (b) P.DOS dos orbitais f do Ce e d do Co, (c) P.DOS dos orbitais p do In2 e p do In1 [24].

A Fig.2.20 mostra uma grande concentração de estados degeneradas acima do nível de Fermi, relacionadas aos 7 orbitais f do íon de Ce. Devido à forte repulsão Coulombiana presente nestas estados situados em um pequeno intervalo de energia, faz-se a necessidade da inclusão do termo de Hubbard [9]. O grande pico presente na densidade de estados sugere o caráter fortemente localizado desses estados. São estes estados que se correlacionam com os elétrons de condução, dando origem ao efeito Kondo e a possível interação RKKY. Os estados dos orbitais d do átomo de Co estão abaixo do nível de Fermi E_f , e apresentam uma correlação eletrônica intermediária com estados suficientemente localizados, porém menos localizados do que os orbitais f . Logo, possuem uma contribuição menor para o termo de Hubbard em relação aos orbitais f , a mesma linha de raciocínio faz-se presente para os orbitais p dos átomos de Índio situados abaixo do nível de Fermi. Cada uma de suas

contribuições estão melhor detalhadas nos resultados obtidos no capítulo 4. Pelo fato de não haver nenhuma hibridização relevante nos orbitais d do Co, com os estados de condução dos orbitais f do Ce, permite-se pensar no material como sendo do tipo de dupla camada com duas estruturas quase independentes, esta análise está de acordo com algumas conclusões experimentais, onde a dinâmica eletrônica tem uma característica 2D, esta característica é favorável a supercondutividade nestes sistemas [8,59].

2.7.2 Propriedades físicas do CeCoIn_5

2.7.2.1 Supercondutividade não convencional no CeCoIn_5

A hibridização em uma rede periódica entre elétrons localizados de terras raras e actinídeos com os elétrons das bandas de condução são motivos de estudos experimentais para desvendar e compreender suas propriedades físicas. Entre estas propriedades, há de destaca-se a teoria *não líquido de fermi* [31], ou a supercondutividade não convencional [32]. Na Fig.2.21 é apresentado o calor específico e a resistividade do CeCoIn_5 [33].

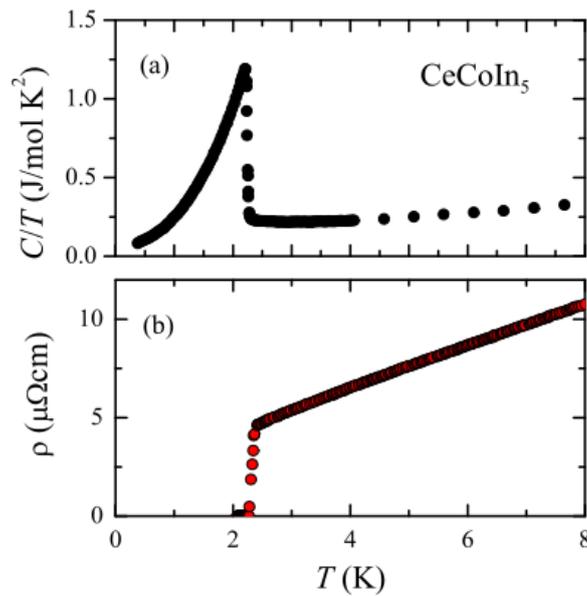


Figura 2.21. (a) Calor específico dividido pela temperatura e (b) dependência da resistividade elétrica ρ em função da temperatura do CeCoIn_5 [33].

Como é apresentado na Fig.2.21, as propriedades físicas do CeCoIn_5 indicam fortes desvios de um comportamento líquido de Fermi, o que indica uma proximidade do sistema a um PCQ a baixas temperaturas. A resistividade elétrica mostra uma dependência linear com a temperatura acima da temperatura de transição SC, comportamento este que se prolonga até cerca de $T = 10$ K [8,19]. O coeficiente γ do calor específico tem um valor de 290 mJ/molK^2 acima de T_c . No entanto, nenhum comportamento líquido de Fermi é observado abaixo de T_c . O grande pico observado no calor específico ao entrar no estado supercondutor é

um dos maiores encontrados entre todos os supercondutores. Isto confirma que os pares de Cooper consistem em quase-partículas pesadas e aponta para um forte acoplamento supercondutor realizado neste composto. O diagrama de fase $P \times T$ e a confirmação de diferentes comportamentos do sistema obtidos a partir de medidas de resistividade elétrica são apresentadas na Fig. 2.22.

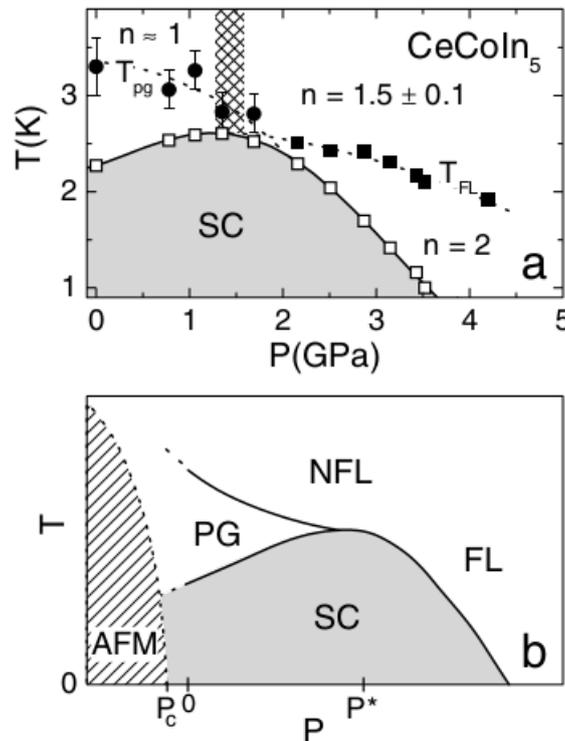


Figura 2.22. Diagrama de fase *Pressão X Temperatura* para o CeCoIn_5 . Figura superior é apresentado o diagrama detalhado com os respectivos valores dos coeficientes das propriedades físicas ($C(T)$, $\chi(T)$ e $\rho(T)$), enquanto na figura inferior observa-se as respectivas fases que se faz presente no sistema [19].

A primeira evidência a destacar é nenhuma presença de ordenamento magnético de longo alcance a pressão atmosférica ou a pressões mais elevadas. No entanto, devido a sua estreita relação com o CeRhIn_5 é razoável especular que o PCQ anti ferromagnético para o CeCoIn_5 encontra-se situado a pressões negativas como mostra a Fig. 2.22. O valor do expoente n para a resistividade e para o calor específico (Ref. [26]) são valores observados para um comportamento do tipo *não líquido de Fermi* para o sistema, este comportamento é observado até a pressão P^* onde o composto apresenta uma temperatura crítica T_c máxima. Em relação a pressão ambiente, observa-se um aumento da T_c a uma taxa inicial de $dT_c/dp \approx 0,4 \text{ K/GPa}$, com um máximo em $P^* \approx 16 \text{ kbar}$. Para valores de pressão acima de P^* a temperatura crítica T_c cai rapidamente sendo suprimida em $P > 35 \text{ kbar}$. Neste ponto os parâmetros de transporte eletrônico se caracterizam como um líquido de Fermi a temperaturas pouco acima de T_c , ao assinalar a assim a passagem de um regime crítico quântico AF 2D para um

3D a temperaturas mais elevadas.

O diagrama de fase genérico $P \times T$ na Fig. 2.22 (b) fornece uma perspectiva mais ampla das observações experimentais e sua relação com o sistema CeRhIn_5 . Observa-se que as propriedades de transporte termodinâmicas e o comportamento NLF são controlados pela presença de um PCQ anti ferromagnético. O comportamento NLF é observado em pressão ambiente com um expoente $n=1,5 \pm 0,1$ próximo a criticalidade quântica e se faz presente durante todo intervalo de pressão estudado. Entretanto, uma mudança é observada no expoente da resistividade em P^* que passa de $n=1,5 \pm 0,1$ para $n=2$ abaixo de uma temperatura T_{FL} , o qual o comportamento LF se faz presente para $P > P^*$. Uma possível assinatura pseudogap foi observada no comportamento da resistividade em T_{pg} a baixas pressões. Ao fazer uma estreita relação com o composto da mesma família CeRhIn_5 , acredita-se que a fase magnética de longo alcance esteja a pressões negativas como mostra o diagrama de fase. Essa afirmação é apoiada no fato de que a estrutura cristalina do CeRhIn_5 é cerca de 1,7 % maior do que a do CeCoIn_5 , no qual tal diferença justificaria a supercondutividade a pressões ambiente para o CeCoIn_5 enquanto que para o CeRhIn_5 a supercondutividade aparece apenas em $P \approx 16\text{kbar}$ com $T_c = 2,1\text{ K}$. Portanto, ao dopar o CeCoIn_5 com o elemento químico Rh, espera-se que sua estrutura cristalina sofra uma leve expansão e levar assim o sistema a uma fase magneticamente ordenada de longo alcance.

Em um diagrama de fase *Temperatura x Composição*, é possível verificar a SC do CeCoIn_5 ser mediada magneticamente como mostra a Fig. 2.23.

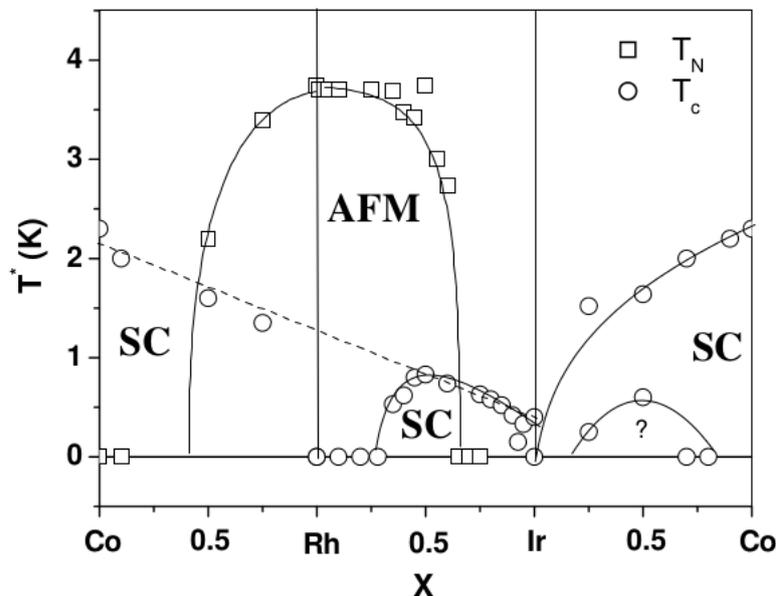


Figura 2.23. Diagrama de fase T-X para o CeMIn_5 , [M=Ce, Rh ou Ir] [61].

Por meio do diagrama de fases *Temperatura x composição* é possível fazer um interes-

sante estudo do CeCoIn_5 ao dopar o sistema $\text{Ce}(\text{Rh},\text{Ir})_{1-x}(\text{Co},\text{Ir})_x\text{In}_5$ com diferentes tipos de porcentagem de composição ($0 \leq x \leq 1$). Pode-se verificar a estreita relação do CeCoIn_5 com a família de compostos a base de Ce, CeMIn_5 ($M=\text{Co},\text{Rh},\text{Ir}$). O diagrama de fases apresentado na Fig. 2.23 foi obtido a partir de medidas de calor específico [61]. No que diz respeito à sua proximidade com o magnetismo, os compostos a base de Ce pertencem a uma classe em que o magnetismo ordenado parece competir com a SC, observa-se alguns intervalos de coexistência da fase SC e AF. Uma assimetria interessante em relação a interação do magnetismo e SC é observada, onde para Rh-Ir T_c aumenta, enquanto T_c diminui para ligas de Rh-Co. Assim, estudos mais detalhados faz-se necessário para saber se a SC no CeMIn_5 requer a proximidade com o magnetismo ou se ela é destruída por um forte estado magneticamente ordenado. O aumento da temperatura crítica também pode ser analisada por meio da razão do parâmetro de rede c/a de cada liga $\text{Ce}(\text{Rh},\text{Ir})_{1-x}(\text{Co},\text{Ir})_x\text{In}_5$. Observa-se o aumento de T_c em função de c/a na sequência CeIrIn_5 - CeRhIn_5 - CeCoIn_5 Fig. 2.24.

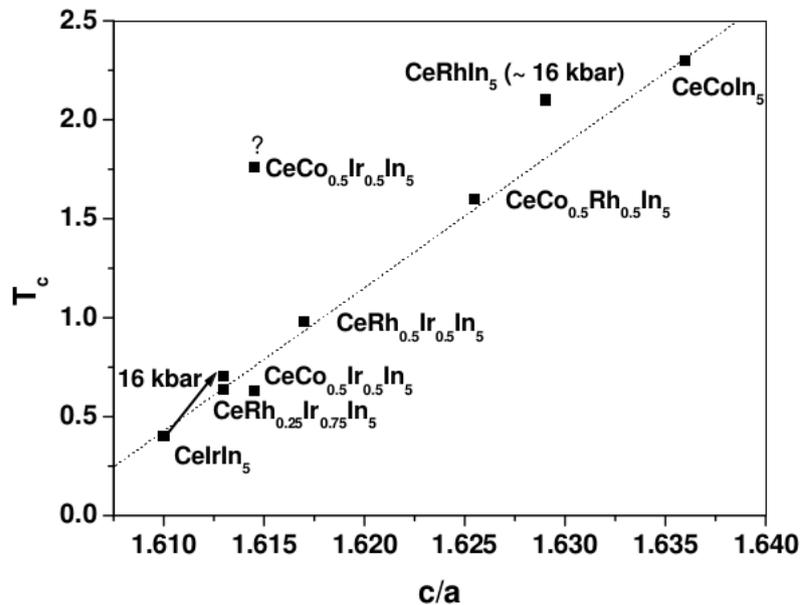


Figura 2.24. T_c em função de c/a para as liga CeMIn_5 ($M=\text{Co},\text{Rh},\text{Ir}$) [61].

A Fig. 2.24 apresenta a dependência de T_c em função de c/a para os compostos $\text{Ce}(\text{Rh},\text{Ir},\text{Co})\text{In}_5$ nos pontos onde a SC é observada. Este comportamento linear de T_c da suporte a trabalhos já realizados para supercondutores mediados magneticamente [27, 62]. Estes trabalhos mostram que estruturas cristalinas 2D com flutuações magnéticas AF, são essenciais para o surgimento de uma maior T_c . Portanto o aumento de T_c nestes compostos pode esta diretamente relacionado ao aumento relativo das flutuações magnéticas 2D presente nestas ligas.

Com base nas discussões apresentadas acima, o CeCoIn_5 é um sistema interessante

para ser estudado, onde existe a possibilidade do sistema ser alternado ente um estado magneticamente ordenado e outro não magnético por meio de dopagem ou ao aplicar pressão a baixas temperaturas. Por este motivo, muitos trabalhos experimentais [15, 19, 55, 56] têm sido realizados com o objetivo de estudar como as flutuações quânticas determinam estes estados. Uma outra questão conforme explicado antes, este sistema é supercondutor à pressão ambiente e apresenta a maior temperatura crítica supercondutora dentro todos os FP. A supercondutividade neste sistema é não convencional e o mecanismo que leva ao surgimento da mesma permanece sem ser identificado. Finalmente a relação entre todos estes estados fundamentais produz o surgimento de outros fenômenos emergentes novos, os quais estão bem demonstrados do ponto de vista experimental no diagrama de fases do CeCoIn_5 . Toda esta fenomenologia tem muitas questões que permanecem em aberto, por exemplo, como as correlações eletrônicas influenciam todas estes fenômenos. Por este motivo este sistema foi escolhido para estudar a sua estrutura eletrônica e identificar como a mesma é modificada pela pressão, inclusive levando em consideração os efeitos da pressão sobre as correlações eletrônicas. Cálculos que utilizam a teoria do funcional da densidade (DFT+U) foram realizados neste trabalho para poder compreender algumas dessas questões. No entanto, antes de verificar os resultados obtidos a metodologia utilizada nos cálculos é apresentada a seguir.

Capítulo 3

Fundamentação Teórica

Neste capítulo são discutidos os fundamentos teóricos da metodologia utilizada na realização deste trabalho de pesquisa. Em essência a abordagem utilizada fundamenta-se em métodos de estrutura eletrônica com base na Teoria do Funcional da Densidade (DFT) [63,64]. É importante salientar que na prática o processo de simulação computacional de materiais depende de um conjunto de métodos teóricos implementados de forma eficiente em um software. Para realizar na prática a investigação reportada no capítulo 4, o pacote computacional *The Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP)* [65] foi utilizado¹.

3.1 O problema de Muitos Corpos Interagentes

A dinâmica de um sistema físico que contém uma grande quantidade de núcleos atômicos e elétrons, pode ser estudada pela sua Hamiltoniana, ao considerar todas as interações possíveis entre átomos e elétrons. Da mesma forma, para estudar as interações que ocorrem devido a algumas grandezas externa física (campo elétrico ou campo magnético) que interferem no sistema em questão. Uma teoria para estudar o problema de um sistema de íons e elétrons interagentes é inerente a teoria da mecânica quântica, e baseia-se na solução de uma equação proposta pelo físico austríaco Erwin Schrödinger em 1926 [66]. Essa equação determina a função de onda quântica, e como consequência, conhecendo este auto-estado do sistema, obtêm-se sua respectiva energia total associada a esta função de onda. Porém, resolver a equação de Schrödinger para um sistema de interesse prático do mundo real é algo muito complicado que exigiria um grande custo em uma abordagem computacional, devido o grande número de interações que existem a serem consideradas, como pode ser observada por meio da Hamiltoniana a seguir.

$$\hat{H}\Psi(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_\alpha\}) = E\Psi(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_\alpha\}) \quad (3.1)$$

¹Os detalhes dos parâmetros utilizados na abordagem metodológica serão reportados no capítulo 4 no contexto da pesquisa realizada.

A equação acima 3.1, é a equação de Schrödinger independente do tempo para um sistema de N elétrons e M núcleos, na expressão em questão, \hat{H} atua no auto-estado $\psi(\vec{r})$ do sistema, obtendo assim sua respectiva energia total. No auto-estado ou função de onda $\psi(r_i)$, r_i representa as posições eletrônicas dos elétrons com $\{\mathbf{r}_i\} = (\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$, e $\{\mathbf{R}_\alpha\} = (\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_M)$ representa as posições de todos núcleos constituintes do sistema, o termo energético \hat{H} pode ser dividido da seguinte maneira.

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_{ee} + V_{NN} + \hat{V}_{Ne} \quad (3.2)$$

Na equação 3.2 \hat{H} representa a energia total do sistema, devido a todas contribuições possíveis energéticas, o significado de cada termo com sua expressão explícita, são mostrados logo abaixo,² das expressões 3.3 à 3.7. Nas expressões abaixo, M_α é a massa do núcleo α e Z_α o número atômico do núcleo. Os operadores Laplacianos ∇_i^2 e ∇_α^2 envolvem diferenciação com respeito as coordenadas do i-ésimo elétron e do α -ésimo núcleo.

- \hat{T}_e é operador que representa a dinâmica energética dos elétrons ou termo cinético:

$$\hat{T}_e = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 \quad (3.3)$$

- \hat{T}_N é o operador que representa a energia cinética dos núcleos:

$$\hat{T}_N = -\frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^M \frac{1}{M_\alpha} \nabla_\alpha^2 \quad (3.4)$$

- \hat{V}_{ee} é o operador que representa a energia potencial potencial de interação entre todos elétrons:

$$\hat{V}_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{j \neq i}^N \sum_{i=1}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (3.5)$$

- V_{NN} é o operador que representa a energia potencial repulsiva núcleo-núcleo:

$$V_{NN} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta}^M \sum_{\beta=1}^M \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|} \quad (3.6)$$

- \hat{V}_{Ne} é o operador que representa a interação Coulombiana atrativa elétron-núcleo:

²Adotando-se unidades atômicas: $\hbar = m_e = |e| = 1$. Onde \hbar , m_e , e são a constante de planck, a massa do elétron e a carga do elétron, respectivamente. Como consequência, todas as energias estão em Hartrees (1 H = 27,211 eV) e todas as distâncias são dadas em raios de Bohr ($a_0 = 0,529 \text{ \AA}$).

$$\hat{V}_{Ne} = - \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_{\alpha}}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_{\alpha}|} \quad (3.7)$$

No entanto, resolver a equação de Schrödinger com todos parâmetros citados acima para um sistema com uma grande quantidade de núcleos e elétrons, não é uma simples tarefa, apesar de se conhecerem todas as contribuições. Sua resolução analítica não é conhecida para sistemas de muitos corpos, portanto, torna-se necessário fazer aproximações de forma a torna mais simples a equação acima, e que ainda assim permitem uma descrição bastante adequada para sistemas de interesse prático.

3.2 Aproximação Born-Oppenheimer

Uma aproximação básica para aplicação da mecânica quântica à moléculas e sólidos, é a *aproximação de Born-Oppenheimer* [67]. Devido a massa nuclear dos átomos serem maior que a dos elétrons, toma-se como consideração que estes átomos sejam fixos e com os elétrons que possuem uma massa menor, fiquem orbitando ou se movendo no campo dos núcleos fixos. Dessa maneira, pode-se desacoplar as equações de movimento e tratar o problema eletrônico separadamente da parte nuclear, onde a parte nuclear é considerada a ter uma energia cinética desprezível. Desse modo, o termo repulsivo \hat{V}_{NN} entre os núcleos torna-se apenas uma constante aditivada a energia final do sistema, e o Hamiltoniano fica da seguinte maneira.

$$\hat{H} = \hat{H}_{ele} + \hat{V}_{NN} \quad (3.8)$$

Na expressão 3.8, \hat{H}_{ele} é o denominado hamiltoniano eletrônico, e \hat{V}_{NN} o termo constante da repulsão nuclear. Portanto, para uma dada configuração espacial \mathbf{R}_{α} fixa dos núcleos, os termos de forma explícita da parte eletrônica segue-se a seguir.

$$\hat{H}_{ele} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i}^N \sum_{i=1}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_{\alpha}}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_{\alpha}|} \quad (3.9)$$

Como consequência da separação da parte eletrônica da nuclear, função de onda que antes tinha uma forma do tipo $\psi(r_i, R_{\alpha})$, agora pode ser escrita decomposta como $\psi(r_i, R_{\alpha}) = \psi(r_i, R_{\alpha}) \phi(R_{\alpha})$, onde $\psi(r_i, R_{\alpha})$ é a função de onda para a parte eletrônica, no qual depende tanto das posições dos elétrons, quanto da posição dos núcleos devido o potencial de interação elétron-Núcleo, e $\phi(R_{\alpha})$ é a parte nuclear. A solução do problema eletrônico fornece informações sobre propriedades como energias de ionização, gap de energia, além de outras diversas propriedades eletrônicas, por dependerem diretamente da dinâmica dos elétrons envolvidos no processo a ser estudado. A parte nuclear fornece informações sobre parâmetro de rede ou também sobre energia de vibração. Mesmo com essa aproximação de separar a parte nuclear da eletrônica, obter a resolução da Hamiltoniana acima, ainda é

uma tarefa muito complicada, devido a interação repulsiva entre elétrons, pois envolve o movimento acoplado de todos os elétrons, ou seja, qual a interação de um elétron com as flutuações de densidade eletrônica em uma determinada região, devido a todos os outros elétrons do sistema em conjunto. Observa-se também o problema de uma quantidade de $3N$ variáveis (3 graus de liberdade dos 3 eixos, para todos N elétrons/núcleos) que envolve a função de onda, de modo que é muito complicado trata-lo computacionalmente. Alguns métodos foram proposto para solucionar esta questão e poder obter o estado fundamental do sistema, entre eles o método Hartree-Fock [68].

Uma outra abordagem para resolver o problema foi proposta em 1964 por P. Hohenberg e W. Kohn [69] com uma abordagem que tem como variável básica, não as funções de onda, mas sim a densidade eletrônica, que é a Teoria do Funcional da Densidade (DFT). Na prática, também é necessário introduzir algumas aproximações, que mesmo assim são capazes de fornecerem resultados com boa precisão para diversos sistemas. Atualmente a Teoria do Funcional da Densidade é o método teórico mais usado em cálculos de estrutura eletrônica em física da matéria condensada e fornece predições bastante acuradas para muitas propriedades físicas de vários materiais. Pelo desenvolvimento da Teoria do Funcional da Densidade W. Kohn recebeu o prêmio Nobel de química em 1998 juntamente com John A. Pople³.

³John A. Pople recebeu o prêmio Nobel devido a sua contribuição para o seu desenvolvimento de métodos computacionais em química quântica.

3.3 Teoria do Funcional da Densidade (DFT)

A teoria do funcional da densidade (DFT), não considerar a função de onda do sistema que considera todas suas variáveis nucleares e eletrônicas para resolver o problema de muitos corpos, que para um sistema com N elétrons, teríamos $3N$ variáveis na equação de Schrödinger para resolver. Tal função de onda, tornaria sua solução inviável computacionalmente, no entanto, em DFT, a função de onda é substituída pela densidade eletrônica total do sistema como variável básica. Uma enorme vantagem dessa abordagem é a redução de dimensionalidade, pois é reduzida de um problema com $3N$ variáveis, para um com 3 variáveis apenas, permitindo-se a viabilidade computacional de aplicação no estudo de sistemas de interesse prático. A idéia de expressar a energia eletrônica em termos da densidade eletrônica foi explorada pela primeira vez de forma independente em trabalhos de Thomas e Fermi em 1920, onde considerava-se os elétrons não interagentes, por tanto com uma densidade eletrônica local homogênea por tratar os elétrons não interagindo. No modelo de Thomas-Fermi, não leva-se em consideração a troca e correlação que estão presente no meio eletrônico, e a energia cinética de um sistema de elétrons é expressa como funcional da densidade [70].

3.3.1 Os teoremas de Hohenberg-Kohn

A Hamiltoniana do sistema apresentada na eq. 3.9 considerava a solução das funções de onda, e suas coordenadas espaciais para assim obter sua energia correspondente. Em DFT, teremos o funcional energia de um sistema, dado em função da densidade eletrônica, como mostra a equação abaixo.

$$\hat{H}_{ele} = T(\hat{\rho}) + V_{ee}(\hat{\rho}) + V_{Ne}(\hat{\rho}) = F(\rho) + \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (3.10)$$

Onde o primeiro termo $F(\rho) = T(\hat{\rho}) + V_{ee}(\hat{\rho})$ tem o termo cinético e as interações elétron-elétron $V_{Ne}(\hat{\rho})$ é o potencial externo devido a interação elétron-núcleo. Dois teoremas fundamentais estão presente nesta abordagem teórica, que foram provados e apresentados por P. Hohenberg e W. Kohn em 1964 [69]. O primeiro teorema estabelece que a função de onda do estado fundamental $\psi_0 = \psi(\rho_0)$ é determinada unicamente, e como pode ser observado, é um funcional da densidade eletrônica ρ_0 . Portanto, de acordo com o primeiro teorema, existe apenas uma densidade eletrônica ρ_0 , tal que, caracteriza o estado fundamental do sistema por meio da sua função de onda e com sua respectiva energia mínima E_0 . Logo P. Hohenberg e W. Kohn, mostraram que todas grandezas físicas que podem ser obtidas do sistema, são obtidas de maneira única pela densidade correspondente. Portanto, um funcional energia foi apresentado de maneira a obter a energia do sistema em função da densidade eletrônica, no qual é a grandeza física de maior interesse nesta abordagem. Para justificar a menor energia possível para o sistema, é utilizado o princípio variacional de Rayleigh-Ritz, a seguir é apresentado como o princípio variacional é aplicado aqui.

- Teorema I: Lema básico de H. K.

A densidade eletrônica do estado fundamental $\rho(\mathbf{r})$ de um sistema quântico de muitos corpos interagentes sobre a ação de um potencial externo $v(\mathbf{r})$ determina este potencial unicamente, exceto por uma constante aditiva.

Corolário: $\rho(\mathbf{r})$ determina o número de elétrons $N = \int \rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}$, determina o potencial externo $v(\mathbf{r})$, determina a função de onda e também todas as propriedades eletrônicas do estado fundamental do sistema.

A dedução do teorema 1, pode ser feita por redução ao absurdo, ou seja, suponha-se que exista dois potenciais V e V' , de tal forma que leva a mesma densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$, e assim deduz o contrário, que apenas um potencial é possível. Portanto, assume-se a existencia de uma função de onda ψ para o estado fundamental do sistema e um potencial externo V , em seguida, suponha-se, a existência de uma outra função de onda ψ' com um potencial distinto que o anterior V' , no qual associado a estas funções de onda ψ e ψ' e potenciais V e V' , tem-se uma Hamiltoniana H e H' respectivamente. Para provar o teorema 1, suponha-se uma determinada função de onda ψ' , e hipoteticamente, considera-se que estes dois potenciais possuem a mesma densidade eletrônica, ao atuar o operador H nestas funções de onda, tem-se ao utilizar o princípio variacional.

$$E < \langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle = \langle \Psi' | \hat{H} + \hat{V}' - \hat{V}' | \Psi' \rangle = \langle \Psi' | \hat{H}' + \hat{V}' - \hat{V}' | \Psi' \rangle = E' + \langle \Psi' | \hat{V}' - \hat{V}' | \Psi' \rangle \quad (3.11)$$

Mas $\langle \Psi' | \hat{V}' - \hat{V}' | \Psi' \rangle = \int \rho'(\mathbf{r})[v(\mathbf{r}) - v'(\mathbf{r})]d\mathbf{r}$ e portanto:

$$E < E' + \int \rho'(\mathbf{r})[v(\mathbf{r}) - v'(\mathbf{r})]d\mathbf{r} \quad (3.12)$$

De forma semelhante, utilizando Ψ como uma função teste para o problema definido pelo Hamiltoniano \hat{H}' , pelo Teorema Variacional:

$$E' < \langle \Psi | \hat{H}' | \Psi \rangle = \langle \Psi | \hat{H} + \hat{V}' - \hat{V}' | \Psi \rangle = \langle \Psi | \hat{H} + \hat{V}' - \hat{V} | \Psi \rangle = E - \langle \Psi | \hat{V}' - \hat{V}' | \Psi \rangle \quad (3.13)$$

Mas $\langle \Psi | \hat{V}' - \hat{V}' | \Psi \rangle = \int \rho(\mathbf{r})[v(\mathbf{r}) - v'(\mathbf{r})]d\mathbf{r}$ e portanto:

$$E' < E - \int \rho(\mathbf{r})[v(\mathbf{r}) - v'(\mathbf{r})]d\mathbf{r} \quad (3.14)$$

Adicionando (6) e (7) chega-se a uma contradição:

$$E + E' < E + E' \quad (3.15)$$

Ao analisar o resultado acima, verifica-se que é absurdo analiticamente o resultado final obtido ao considerar duas funções de onda ψ' e ψ com a mesma densidade $\rho(\mathbf{r})$, conclui-se assim, que não é válido este raciocínio. Portanto, se for considerado a mesma densidade de estado para distintos sistemas, as funções de onda devem serem idênticas, e assim uma

determinada densidade eletrônica, é obtida de maneira única por sua respectiva função de onda, e não pode ser obtida de dois potenciais distintos.

- Teorema II.

O teorema II de Hohenberg-Kohn, afirma que a energia do sistema de muitos corpos interagentes, é um funcional em função da densidade eletrônica, sendo descrito da seguinte maneira;

$$E[\rho(\mathbf{r})] \equiv F[\rho(\mathbf{r})] + \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (3.16)$$

Os teoremas apresentados na seção anterior, de forma resumida, determina que propriedades físicas do estado fundamental, ao afirma que a energia é funcional da densidade, e essa densidade minimiza o funcional energia. Em 1964 Hohenberg e Kohn [71] apresentaram uma aproximação para o funcional $F(\rho)$ de forma a realmente pode obter a energia do sistema.

$$F[\rho(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + G[\rho(\mathbf{r})] \quad (3.17)$$

De acordo com o princípio variacional, obtêm-se do funcional acima um determinado valor de energia, ou energia do estado fundamental do sistema E_0 , tal que, para um determinado potencial particular, existe uma única densidade eletrônica, que minimiza o funcional acima, e obtém o valor mínimo local e portanto sua respectiva densidade ρ_0 do estado fundamental do sistema. Os teoremas de Hohenberg-Kohn estabelecem conceitos primordiais para obter de maneira correta a energia do sistema. Porém, os teoremas não explica como realmente pode ser obtido o valor mínimo da energia associada a densidade do estado fundamental, uma maneira de contorna essa lacuna, é por meio das equações de Kohn-Sham apresentadas a seguir.

3.3.2 As equações variacionais de Kohn-Sham

Como foi discutido anteriormente, os teoremas de Hohenberg-Kohn apresentam informações relevantes a teoria do funcional da densidade, em relação a obter as propriedades do estado fundamental do sistema em estudo, como a energia do estado fundamental. No entanto, eles não explicam como obter este funcional e são as equações de Kohn-Sham que irão fornecer este resultado. Em 1965 Kohn e Sham [71] apresentaram uma aproximação para o funcional $E[\rho(\mathbf{r})]$ definindo:

$$E[\rho(\mathbf{r})] \equiv \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F[\rho(\mathbf{r})] \quad (3.18)$$

Onde $v(\mathbf{r})$ é o potencial externo que os elétrons sentem dos núcleos, onde $v(\mathbf{r})$ é determinado unicamente pela densidade do estado fundamental. $F[\rho(\mathbf{r})] = T_{ee} + V_{ee}$ tem tanto o termo cinético, quanto a interação elétron-elétron. O seguinte vínculo fixo, para a carga

total é utilizado no princípio variacional que será utilizado de forma a obter o mínimo do funcional energia;

$$\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N \quad (3.19)$$

Ao aplicar o teorema variacional a equação 3.23, a seguinte equação deve ser resolvida;

$$\delta \left\{ E[\rho(\mathbf{r})] - \mu \left(\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - N \right) \right\} = 0 \quad (3.20)$$

Onde μ é o multiplicador de Lagrange associado ao vínculo acima. Porém um dos problemas que surgem aqui, é a forma do funcional $F(\rho)$, que não é conhecida, devido as interações que existem com os outros elétrons do sistema, e assim, o termo cinético T_{ee} , deve levar em conta estas interações. Algumas aproximações para este termo foi proposto por Thomas-Fermi, como discutido anteriormente, porém a não inclusão do termo de troca e correlação, o faz ser uma aproximação pouco útil a ser usada aqui. Por meio de Kohn e Sham [71] uma nova abordagem é aplicada de forma a obter um resultado mais preciso ao termo cinético.

A proposta de Kohn e Sham para solucionar o problema é dividir o termo cinético em duas partes, T_s que é a parte cinética não interagente e $T_c = T - T_s$ que subtrai o termo cinético original do não interagente. Também é incluído o termo de Hartree V_H no qual leva em conta o potencial eletrônico que atua em um elétron devido a nuvem eletrônica dos demais elétrons. Associado a adição deste termo, uma diferença $V_{ee} - V_H$ também é adicionada ao funcional total da energia. Desse modo, o funcional da expressão 3.10 toma a seguinte forma.

$$\hat{H}_{ele} = T(\hat{\rho}) + V_{ee}(\hat{\rho}) + V_{Ne}(\hat{\rho}) = T_s[\hat{\psi}(\rho)] + T(\hat{\rho}) - T_s[\hat{\psi}(\rho)] + V_H(\hat{\rho}) + V_{ee}(\hat{\rho}) - V_H(\hat{\rho}) + V_{Ne}(\hat{\rho}) \quad (3.21)$$

$$\hat{H}_{ele} = T_s[\psi(\rho)] + V_H(\rho) + V_{Ne}(\rho) + E_{xc}(\rho) = -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \psi_i | \nabla^2 | \psi_i \rangle + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + E_{xc}(\rho) \quad (3.22)$$

Na expressão acima T_s é obtido por meio de funções orbitais, o segundo termo, associado a contribuição de Hartree, considera todas contribuições das cargas eletrônicas presentes no sistema que irão atuar sobre um elétron, $v(\mathbf{r})$ é o potencial externo ou a interação elétron-núcleo. E_{xc} é o termo de troca e correlação que inclui as seguintes contribuições $E_{xc} = T - T_s + V_{ee} - V_H$, ou seja, tem o termo da diferença entre a energia cinética original T (com correlações entre os elétrons) com energia cinética dos elétrons livres T_s (não interagentes), e também a diferença entre a interação elétron-elétron e a interação elétron-nuvem(eletrônica) devido a todos elétrons. Aqui, o grande objetivo, é determinar o termo de troca e correlação E_{xc} .

De maneira a obter a minimização da energia em relação a densidade eletrônica,

Kohn e Sham sugeriram um modelo no qual considera-se a densidade dos elétrons não interagentes como sendo idêntica a do sistema interagente. Primeiramente, minimiza a energia do funcional interagente acima, como é mostrado abaixo.

$$\delta \left\{ E[\rho(\mathbf{r})] - \mu \left(\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - N \right) \right\} = 0 = \frac{\delta T_s}{\delta \rho} + \frac{\delta V_H}{\delta \rho} + \frac{\delta V}{\delta \rho} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho} - \mu \quad (3.23)$$

$$\int \delta \rho(\mathbf{r}) \left\{ v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta T[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + v_{xc}(\mathbf{r}) - \mu \right\} d\mathbf{r} = 0 \quad (3.24)$$

O potencial de troca-correlação, $v_{xc}(\mathbf{r})$, que aparece na expressão acima pode ser obtido formalmente pela derivada funcional⁴ de $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$:

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (3.25)$$

Ao aplicar também o princípio variacional ao sistema de partículas não-interagentes na presença de um potencial efetivo $v_{ef}(\mathbf{r})$ ou potencial efetivo de Kohn-Sham $v_{ks}(\mathbf{r})$, obtêm-se.

$$0 = \frac{\delta E}{\delta \rho} = \frac{\delta T_s}{\delta \rho} + v_{ef} - \mu \quad (3.26)$$

Ao comparar as duas equações acima 3.23 com 3.26, verifica-se que ambas terão a mesma densidade $\rho(\mathbf{r})$ se $v_{ef}(\mathbf{r})$ for determinado da seguinte maneira.

$$v_{ef}(\mathbf{r}) = v_H(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r}) + v(\mathbf{r}) \quad (3.27)$$

De tal forma que a densidade é obtida por meio da resolução da equação de Schrodinger ao ser considerado o potencial efetivo acima, e assim obter as funções de ondas orbitais, e portanto, pode determinar a densidade eletrônica.

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_s^2 + v_{ef}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (3.28)$$

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (3.29)$$

A equação 3.28 é conhecida como a equação de Kohn-Sham [71], que têm a característica de uma equação de partículas independentes, e com um potencial que depende da densidade eletrônica. Onde $\psi_i(\mathbf{r})$ é a função de onda do estado eletrônico i (orbitais de partícula única, ou orbitais de Kohn-Sham), ϵ_i é o autovalor de Kohn-Sham e $v_{ef}(\mathbf{r})$ ou $v^{KS}(\mathbf{r})$ é o potencial efetivo de Kohn-Sham 3.27.

A equação de Kohn-Sham representa um mapeamento do sistema de muitos elétrons interagentes sobre um sistema de elétrons não-interagentes movendo-se em um potencial

⁴Sobre funcionais e suas propriedades formais ver, por exemplo, o apêndice A do livro *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules* escrito por R. G. Parr e W. Yang [70].

efetivo devido a todos os outros elétrons. Se o funcional energia de troca-correlação $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ é conhecido exatamente, pode-se computar a sua derivada funcional com relação à densidade que iria produzir um potencial de troca-correlação $v_{xc}(\mathbf{r})$ que incluiu os efeitos de troca-correlação exatamente. Infelizmente uma forma exata para $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ não é conhecida, mas existem várias aproximações propostas para esse termo (como será visto na próxima seção).

Deve-se observar que a partir das equações de Kohn-Sham a energia total eletrônica pode ser determinada formalmente sem aproximações em função dos autovalores ϵ_i (energias orbitais) ([70,71]):

$$E = \sum_i^N \epsilon_i - \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' - \int v_{xc}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \quad (3.30)$$

Desde que o potencial efetivo depende da densidade, que por sua vez é obtida a partir da expressão 3.29 (e portanto depende de todos os estados de partícula única) resolver a equação de Kohn-Sham exige um processo de iteração até se alcançar a autoconsistência. A equação de Kohn-Sham pode ser resolvida de forma auto-consistente do seguinte modo: Em primeiro lugar se escolhe um funcional $E_{xc}[\rho]$, considera-se então uma densidade $\rho^{in}(\mathbf{r})$ inicial, a partir dela o potencial efetivo $v^{KS}(\mathbf{r})$ é construído e a equação de Kohn-Sham (3.28) é resolvida para se obter $\psi_i(\mathbf{r})$ e se obtém nova densidade $\rho^{out-1}(\mathbf{r})$ por meio da equação 3.29. No entanto, a nova densidade encontrada $\rho^{out-1}(\mathbf{r})$ deve ser consistente com o potencial efetivo $v^{KS}(\mathbf{r})$, se não for a nova densidade $\rho^{out-1}(\mathbf{r})$ é usada para se construir um novo potencial efetivo $v_{novo}^{KS}(\mathbf{r})$ e o processo se repete até que a autoconsistência seja atingida (ver Fig. 3.1). Em termos computacionais alcançar a autoconsistência pode não ser algo simples, porém, existem métodos implementados [65] para resolver de forma eficiente o problema de encontrar uma solução autoconsistente para as equações de Kohn-Sham.

3.3.3 Funcionais para troca e correlação

De maneira a calcular o funcional energia descrito na seção anterior, algumas aproximações são utilizadas para o calcular o termo desconhecido em questão, que é o termo de troca e correlação E_{xc} . Apesar de ser uma teoria exata para um problema físico de muitos corpos interagentes, a Teoria do funcional da Densidade, na prática, faz-se o uso de aproximações para descrever a interação do elétron com outros elétrons do sistemas. Assim, para ser possível utilizar as Equações de Kohn-Sham é necessário determinar uma boa aproximação para o termo de troca e correlação. Entre as aproximações mais utilizadas e conhecidas, destaca-se a Aproximação da Densidade Local (LDA) e a Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA), que em grande maioria dos casos, apresentam bons resultados ao comparar com resultados experimentais. Além dos dois funcionais ditos acima, um outro funcional faz-se necessário para a compreensão de propriedades eletrônicas do CeCoIn₅ ou de outros sistemas físicos férmions pesados ou terras raras, funcional este que esta dentro de uma abordagem DFT+U, onde U é um termo de Hubbard de forte repulsão Coulombiana entre

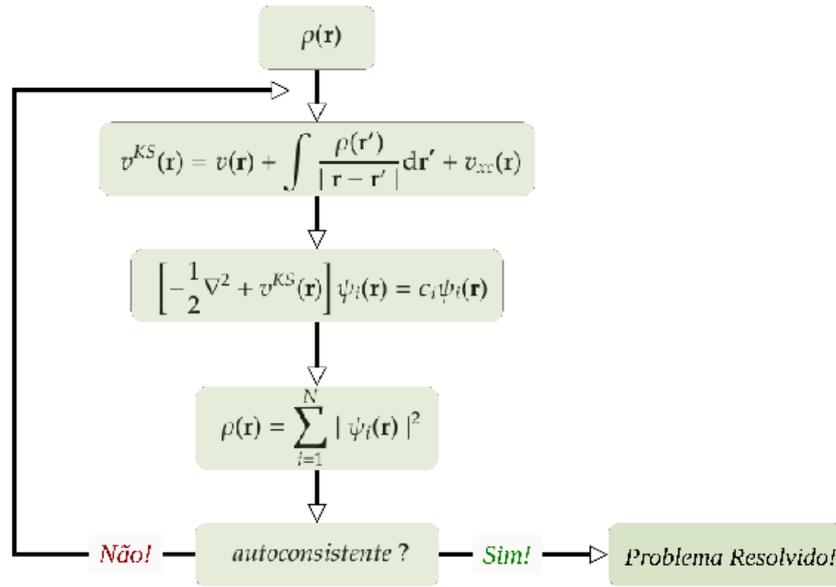


Figura 3.1. Esquema de solução autoconsistente para as equações de Kohn-Sham.

elétrons de orbitais d ou f , e será visto na seção 3.3.3.

Aproximação de Densidade Local (LDA)

Um das aproximações mais utilizadas para solucionar o problema do termo E_{xc} , é a de Ceperley e Alder, com parametrização proposta por Perdew e Zunger. Esta abordagem teórica para o termo de troca e correlação, é a Aproximação de Densidade Local (LDA). A Aproximação de Densidade Local (LDA) foi proposta inicialmente em um dos primeiros artigos sobre DFT [69]. Nesta aproximação, considera-se o sistema não-homogêneo de muitos corpos interagentes, como composto localmente por sub-sistemas homogêneos de gás de elétrons interagentes. O funcional E_{xc} é definido da seguinte maneira.

$$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}^h(\rho(\mathbf{r})) d^3\mathbf{r} \quad (3.31)$$

Onde ϵ_{xc}^{lda} é a energia de troca e correlação por partícula de um gás de elétrons homogêneo e interagente, com densidade $\rho(\mathbf{r})$. Apesar da aproximação considerar volumes infinitesimais com densidade constante, supõe-se também que $\rho(\mathbf{r})$ varia suavemente nas proximidades do ponto \mathbf{r} . Em geral, na aproximação LDA o termo $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ é dado por:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}^{LDA} d^3\mathbf{r} = \int \rho(\mathbf{r}) [\epsilon_x(\rho(\mathbf{r})) + \epsilon_c(\rho(\mathbf{r}))] d^3\mathbf{r} \quad (3.32)$$

Na prática, é mais usual separar $\epsilon_{xc}^{LDA}(\rho(\mathbf{r}))$ em termos de contribuições de troca e de correlação. O termo de troca ϵ_x é expresso exatamente da seguinte forma.

$$\epsilon_x[\rho(\mathbf{r})] = -\frac{3}{4}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \int \rho^{\frac{4}{3}}(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (3.33)$$

O termo de ϵ_c é mais complexo de ser obtido, mesmo para o caso do gás homogêneo. Apesar da sua complexidade o termo ϵ_c foi obtido com alta precisão para vários valores de densidade por meio de simulação Monte Carlo Quântico para um gás de elétrons homogêneo e interagente por Ceperley e Alder [72]. Em geral essas energias têm sido parametrizadas em função do raio de Wigner r_s como é mostrado nas expressões abaixo.

$$\epsilon(\rho) = -\frac{0.458}{r_s} \quad (3.34)$$

Para o termo de troca, e para o termo de correlação, tem-se.

$$\epsilon(\rho) = -\frac{0.44}{r_s + 7.8} \quad (3.35)$$

Onde r_s é o raio da esfera, cujo o volume é igual ao volume por elétron de condução.

$$r_s = \left[\frac{4\pi}{3}\rho\right]^{\frac{1}{3}} \quad (3.36)$$

Assim, permite-se obter ϵ_c para qualquer valor de densidade. Exemplos de parametrização⁵ são as propostas por J. P. Perdew e A. Zunger (PZ) [73] e por J. P. Perdew e Y. Wang (PW) [74].

A princípio, a LDA é válida apenas para sistemas nos quais a densidade varia lentamente. Porém, fornecem resultados surpreendentemente bons para alguns sistemas, especialmente para os metais. Uma explicação para este sucesso da LDA é um cancelamento de erro sistemático, pois normalmente em sistemas não-homogêneos, LDA subestima a parte de correlação, mas superestima a parte de troca, resultando inesperadamente em bons valores de E_{xc}^{LDA} . Em materiais semicondutores e isolantes, observa-se grandes variações da densidade eletrônica no espaço, no qual, tratar a densidade localmente como sendo uniforme, não é uma boa aproximação.

A LDA pode ser generalizada para sistemas com polarização de spin. Essa forma mais geral é conhecida como Aproximação de Densidade de Spin Local (LSDA) para a energia de troca-correlação. Na ocasião em que o sistema possui um número ímpar de elétrons, o método LSDA fornece melhores resultados. No método LDA, os elétrons com spins opostos são emparelhados e ocupam a mesma parte espacial dos orbitais de Kohn-Sham. No entanto, na metodologia LSDA, é permitido que os elétrons de spins opostos ocupem diferentes orbitais.

⁵Observa-se que todas as energias de correlação por elétron (ϵ_c) dos funcionais LDA modernos comumente utilizados em cálculos DFT [73,74] são parametrizações dos dados de Ceperley e Alder.

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho^\uparrow, \rho^\downarrow] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}^h(\rho^\uparrow(\mathbf{r}), \rho^\downarrow(\mathbf{r})) d^3\mathbf{r} = \int \rho(\mathbf{r}) \left[\epsilon_x^h(\rho^\uparrow(\mathbf{r}), \rho^\downarrow(\mathbf{r})) + \epsilon_c^h(\rho^\uparrow(\mathbf{r}), \rho^\downarrow(\mathbf{r})) \right] d^3\mathbf{r} \quad (3.37)$$

Na expressão 3.37, $\rho^\uparrow(\mathbf{r})$ e $\rho^\downarrow(\mathbf{r})$ são densidades de *spin up* e *spin down*, respectivamente; e define-se $\rho(\mathbf{r}) = \rho^\uparrow(\mathbf{r}) + \rho^\downarrow(\mathbf{r})$. Para sistemas sem polarização de spin a LDA é encontrada, definindo $\rho^\uparrow(\mathbf{r}) = \rho^\downarrow(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r})/2$.

Aproximação de Gradiente Generalizado (GGA)

Para sistemas onde a densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$ varia constantemente ou que é fortemente não uniforme, uma nova proposta teórica faz-se necessário para estudar estes sistemas. A energia de troca-correlação calculada usando a densidade de um gás de elétrons uniforme não é uma boa aproximação, a Aproximação de Gradiente Generalizado (GGA), passa a ser o método de aproximação em questão ao levar em conta a baixa homogeneidade em um determinado ponto \mathbf{r} . Na verdade, a densidade eletrônica em sistemas reais não é uniforme, portanto, ao incluir informações sobre a variação espacial na densidade eletrônica cria-se um funcional, que pode descrever com mais acurácia sistemas físicos reais.

Na Aproximação de Gradiente Generalizado o funcional $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ é expresso em termos do gradiente da densidade de carga total. Em geral essa aproximação tem a seguinte fórmula funcional:

$$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = E_{xc}^{GGA}[\rho(\mathbf{r})] = \int f(\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})) d^3\mathbf{r}, \quad (3.38)$$

Onde verifica-se, que a energia de troca e correlação, E_{xc} , além de depender da densidade ρ , também tem uma dependência com a variação infinitesimal da densidade em um ponto \mathbf{r} . Diferentemente do que acontece na aproximação LDA, na GGA, existe diversas maneiras de obter a energia E_{xc} , ou em outras palavras, tem-se muitas maneiras para obter a função $f(\rho(\mathbf{r}))$. De maneira a facilitar os cálculos práticos, f deve ser uma função analítica parametrizada, ou seja, obtida por meio de ajustes, de forma a descrever algumas propriedades físicas que são observadas experimentalmente. Existem várias propostas de parametrização, entre elas, a mais utilizada é a de Perdew, Burke e Ernzerhof (GGA-PBE) [75]. O funcional GGA PBE é construído de modo a preservar as características corretas da LDA e adicionar outras propriedades formais.

Muitos outros funcionais são proposto na comunidade científica, de maneira a descrever da melhor forma possível sistemas físicos. Há de destaca-se, como exemplo, sistemas que possuem interação de Van Der Waals ou sistemas com forte correlação eletrônicas, necessitam assim de diferentes funcionais para serem melhor estudados.

3.4 Método de Ondas Planas e Pseudopotencial

Na resolução das equações de Kohn-Sham, a utilização de base de ondas planas, é utilizada para resolver a Hamiltoniana do sistema, e assim obter as funções de onda e sua respectiva densidade. Para desenvolver o método de ondas planas, é preciso levar em consideração a formulação do teorema de Bloch. De maneira prática e eficiente, o método de ondas planas leva um desenvolvimento numéricos muito eficientes para resolver as equações de Kohn-Sham. O uso de pseudopotenciais permite expandir as funções de onda em um conjunto relativamente pequeno de ondas planas, de maneira a não utilizar grandes quantidades de funções de onda, o que tornar o cálculo com um custo computacional reduzido.

Seja um sistema cristalino, onde sua célula unitária repete-se de forma periódica no espaço, o Teorema de Bloch afirma que neste sistema, o potencial de um Hamiltoniano mono eletrônico tem a periodicidade de translação da rede ($v(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r} + \mathbf{R})$), sua função de onda eletrônica associada ao Hamiltoniano, pode ser escrita como o produto de uma onda plana e uma função $f_j(\mathbf{r})$ que possuem a periodicidade da rede.

$$\Psi_j(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} f_j(\mathbf{r}) \quad (3.39)$$

Com $f_j(\mathbf{r})$ obedecendo a periodicidade da rede por uma translação de um vetor de rede \mathbf{R} . Os vetores \mathbf{k} , pertencem ao espaço recíproco e definem os pontos na zona de Brillouin.

$$f_j(\mathbf{r}) = f_j(\mathbf{r} + \mathbf{R}) \quad (3.40)$$

Por se tratar de uma função periódica, é sugestivo fazer uma expansão da função $f_j(\mathbf{r})$ em um conjunto de base de ondas planas discretas, com seus respectivos coeficientes dependendo dos vetores da rede recíproca $c_{j\mathbf{G}}$.

$$f_j(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{j\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} \quad (3.41)$$

onde \mathbf{G} é um vetor de translação da rede recíproca definido por $\mathbf{R}\cdot\mathbf{G} = 2\pi\eta$ (com η inteiro), e \mathbf{R} é o vetor de rede do cristal (vetor de translação no espaço real).

Por tanto, cada função de onda eletrônica pode ser escrita como uma soma de ondas planas,

$$\Psi_j(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{j,\mathbf{k}+\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} \quad (3.42)$$

onde $c_{j,\mathbf{k}+\mathbf{G}}$ são coeficientes de Fourier da expansão. Ao expandir os três potenciais da equação de Kohn-Sham,

$$v_{ext}(\mathbf{r}) + v_H(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} v_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} \quad (3.43)$$

ao substituir a expressão acima e a equação 3.39 na expressão de Kohn-Sham 3.28, tem-se,

$$\left[-\frac{1}{2m}\hbar^2 \nabla^2 + \sum_{\mathbf{G}'} v_{\mathbf{G}'} e^{i\mathbf{G}'\mathbf{r}} \right] e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \sum_{\mathbf{G}} c_{i\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}\mathbf{r}} = E_i e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \sum_{\mathbf{G}} c_{i\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}\mathbf{r}} \quad (3.44)$$

Ao desenvolver a expressão acima, é obtido a expressão final para a equação de Kohn-Sham, que leva em conta as funções de onda periódicas em um potencial periódico [76].

$$\sum_{\mathbf{G}'} \left[\frac{1}{2} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 \delta_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} + V(\mathbf{G} - \mathbf{G}') \right] c_{i,\mathbf{k}+\mathbf{G}'} = \epsilon_i c_{i,\mathbf{k}+\mathbf{G}'} \quad (3.45)$$

onde $\delta_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}$ é o delta de Kronecker e reflete o fato de que a energia cinética é diagonal e $V(\mathbf{G} - \mathbf{G}')$ é dado por:

$$V(\mathbf{G} - \mathbf{G}') = V_{ion}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') + V_H(\mathbf{G} - \mathbf{G}') + V_{xc}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') \quad (3.46)$$

e a matriz do Hamiltoniano $H_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}(\mathbf{k})$ para o ponto \mathbf{k} na zona de Brillouin tem, portanto, a seguinte forma:

$$H_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}(\mathbf{k}) = \frac{1}{2} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 + V(\mathbf{G} - \mathbf{G}') \quad (3.47)$$

Onde $H_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}$ é uma matriz que deve ser diagonalizada de forma a obter os valores de E_i após cada passo das interações eletrônicas que são realizadas durante os cálculos. Ao usar um cálculo auto-consistente, é possível após cada interação, obter um novo potencial $V(\mathbf{G} - \mathbf{G}')$, o potencial final correto, será obtido após a diferença de energia entre duas interações atingirem um critério de convergência pré estabelecido.

Os vetores do espaço recíproco \mathbf{G} , associado as funções de onda periódicas $\psi_j(\mathbf{r})$ descritas acima, são infinitos, logo, existem infinitas funções de ondas em uma rede cristalina periódica. No entanto, faz-se necessário usar uma quantidade limitada de funções de onda, de maneira a torna-se viável o cálculo a ser realizado. Uma das maneiras de se fazer isso, é usar apenas funções de onda que possuem energias menores que um determinado valor escolhido, mais conhecido como energia de corte E_{cutoff} . O valor da energia de uma onda plana com um determinado vetor de onda \mathbf{G} vale,

$$E = \frac{1}{2m} \hbar^2 |\mathbf{G}|^2 \quad (3.48)$$

$$|\mathbf{G}_{max}^2| = \frac{2m}{\hbar^2} E_{cutoff} \quad (3.49)$$

portanto, a energia de corte ou E_{cutoff} defini um determinado valor para o vetor de onda \mathbf{G} , ou limita o número de funções de onda que ira fazer parte da expansão apresentada anteriormente. A escolha de uma base com um número de onda reduzido, reduz a dimensão da matriz da Hamiltoniana do sistema a ser diagonalizada, e como consequência o custo

computacional será menor. Na prática, uma maneira de obter um valor adequado de E_{cutoff} , é fazendo testes de convergência, onde a energia total final do sistema é calculada em função do número de ondas $E_{total}[E_{cutoff}(\mathbf{G})]$. Escolhe-se um intervalo com valores de \mathbf{G} , e verifica-se a convergência da energia em função de \mathbf{G} , e assim escolhe-se o respectivo valor de $E_{cutoff}(\mathbf{G})$ que já é suficiente para descrever bem o sistema.

No entanto, apesar do refinamento descrito acima, ainda assim um outro procedimento faz-se necessário para as funções de onda. Pois para regiões próximas ao núcleo, as funções de onda oscilam rapidamente, e deste modo teria que considerar um significativo número de funções de onda ou uma grande energia de corte. Mais ao utilizar a *aproximação de pseudopotencial*, permite-se assim, reduzir o número de ondas planas necessária para representar a função de onda do sistema.

Aproximação de Pseudopotencial

Em relação a propriedades eletrônicas, um átomo pode ser dividido em dois tipos: elétrons de caroço e elétrons de valência. O caroço interno é composto pelo núcleo atômico e pelos elétrons mais próximos do núcleo, no quais, por estarem mais próximos ao núcleo, sentem um forte potencial atrativo e estão fortemente ligados aos átomos. Os elétrons de valência estão mais afastados do núcleo atômico, sendo assim possuem um potencial atrativo mais fraco, de tal forma que são estes elétrons que contribuem para as ligações químicas, condutividade dos sistemas entre outras propriedades físicas. As funções de onda associadas aos elétrons próximos ao núcleo, possuem grandes oscilações nesta região mais interna, enquanto as funções relativas aos elétrons de valência, são mais planas com menos oscilações.

As funções de onda que possuem grandes oscilações próximas ao núcleo, ao serem expandidas em ondas planas, precisam de ondas com um pequeno comprimento de onda, e como consequência, um grande vetor de onda \mathbf{G} , o que acarretaria em uma grande energia de corte. Uma abordagem para separar a parte dos elétrons de caroço, da parte dos elétrons de valência e assim torna o cálculo mais viável, é o método de pseudopotencial. Sua base teórica foi estabelecida pela primeira vez no trabalho de Phillips e Kleinman [77].

Na abordagem de pseudo potencial, as funções de onda oscilantes próximas ao núcleo, são substituídas por funções mais suaves, ou pode-se pensar, que é considerado um novo potencial de tal forma que leve a funções de onda com um maior comprimento de onda como indicado na Fig.3.2. Em geral, existem dois principais objetivos no formalismo de pseudopotencial:

- Usar um pseudopotencial mais fraco para descrever os elétrons do núcleo, que devido ao seu profundo potencial, precisariam ser descritos por muitas funções de base de ondas planas.
- Eliminar as oscilações rápidas das funções de onda dos elétrons de valência na região do núcleo.

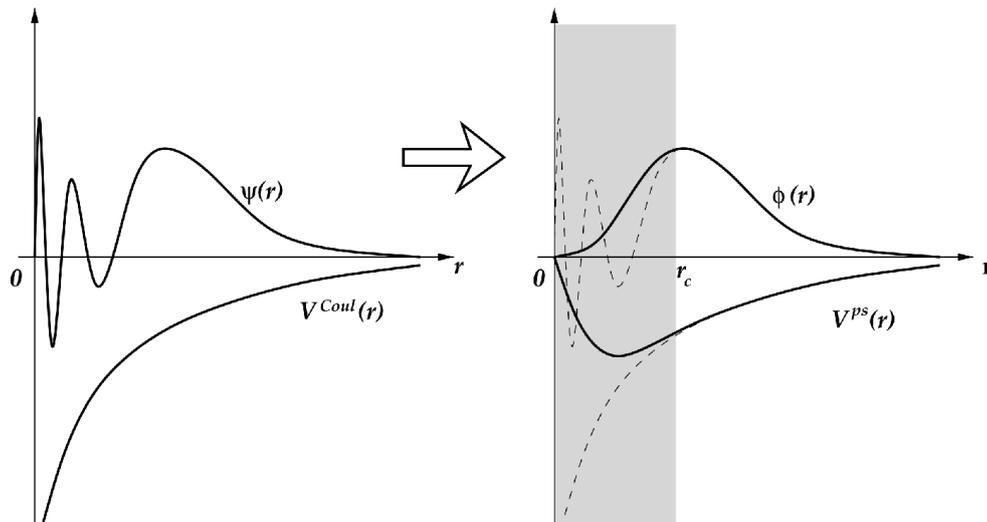


Figura 3.2. Esquema representando a construção da pseudo-função e pseudopotencial (Referência: E. Kaxiras [78]).

Na construção do pseudopotencial, obtido por meio de cálculos eletrônicos, há de destaca algumas propriedades que que devem ser obedecidas para obtê-lo.

- Como os elétrons de caroço tem pouca influência nas propriedades eletrônicas observadas no sistema, apenas os elétrons de valência são levados em consideração.
- A energia dos estados de valência que são levados em conta no cálculo prático, devem ter o mesmo valor da energia relativa ao potência original.
- Para um determinado raio de corte r_c , as funções de onda devem ser idênticas as funções de onda original.
- Para ondas situadas abaixo do raio de corte r_c , essas ondas planas são tratadas como suaves, de maneira a ter um menor G , e reduzindo assim o custo computacional.

Existem diversos métodos para gerar pseudopotenciais. Entre eles pode-se citar a abordagem de Troullier & Martins (pseudopotenciais de norma-conservada) [79], a abordagem de Vanderbilt (pseudopotenciais ultrasuaves) [79] e a abordagem de Rappe-Rabe-Kaxiras-Joannopoulos [80].

3.5 DFT+U

Na abordagem DFT apresentada anteriormente, ao estudar a estrutura eletrônica de metais de transição e terra-rara, observa-se que o modelo DFT com funcionais LDA ou GGA, descreve de forma incorreta a estrutura eletrônica destes sistemas, como é o caso do NiO , $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ [81–83]. Estes sistemas possuem elétrons fortemente correlacionados, situados em bandas estreitas ou orbitais localizados, tendo assim uma grande repulsão Coulombiana nestes orbitais. Em 1960 Hubbard apresentou um modelo para explicar óxidos de metais de transição [84], estes sistemas apresentam orbitais d localizados e com uma alta densidade eletrônica (10 estados possíveis). Energeticamente nestes sistemas, acima dos orbitais d , possui o orbital s , com baixa densidade eletrônica (2 estados possíveis), de maneira que as bandas- d , são localizadas e com forte correlação eletrônica entre os elétrons destes orbitais. Este mesmo comportamento fortemente localizado e com grande repulsão Coulombiana, é observado em materiais FP como o CeCoIn_5 [9].

Para metais de transição como NiO , MnO , FeO [85], é observado uma correção de gap com o método DFT+U, em relação ao método DFT. Dessa forma é possível descrever corretamente as suas estruturas eletrônicas. A utilização do funcional LDA ou GGA descrito anteriormente para estes sistemas, pode apresentar um resultado metálico quando é feito um estudo da sua estrutura de banda, o que contradiz com o que é observado experimentalmente nestes sistemas [81]. No entanto, alguns resultados podem ser descritos de forma correta pela abordagem LDA/GGA, como obter o parâmetro de rede teórico em relação aos valores experimentais. Porém, uma vez que a solução do método LDA/GGA é de campo médio, o modelo não considera a correlação presente nestes elétrons localizados, faz-se assim a necessidade da inclusão de um termo adicional que leva em consideração a repulsão Coulombiana entre estes elétrons, situados em orbitais d de metais de transição ou em orbitais f de terras-raras. A inclusão adicional deste termo, é fundamental para descrever mais corretamente as propriedades eletrônicas destes sistemas.

Portanto é conhecido que a aproximação do método DFT não consegue descrever adequadamente propriedades de sistemas com elétrons d ou f localizados. Dessa forma, a abordagem DFT+U aparece como uma boa forma de corrigir estas limitações na metodologia DFT, por meio da introdução de correções para os estados localizados. O funcional que corrige esta questão, pode ser escrito ao adicionar um termo de correção ao funcional LDA/GGA, logo $E = E_{LDA}(\rho) + E_{correo}(n_i)$, onde n_i é o número de ocupação ou elétrons presentes nos no sítio i . Diferentemente do que acontece com GGA/LDA, o termo aditivo é um funcional em função de n_i e não de ρ como acontece em DFT. De forma a melhorar o método DFT para estes sistemas, uma decomposição é realizada de maneira a considerar os efeitos repulsivos Coulombiano nos orbitais d ou f . Para os demais orbitais de valência s e p a descrição é realizada pelos métodos padrão. Dentro da abordagem DFT+U, alguns

funcionais são propostos para melhor descrever metais de transição e sistemas FP. Entre eles temos o funcional proposto por Liechtenstein em 1991 [86], e o funcional idealizado por Dudarev em 1998 [87].

A metodologia DFT+U apresentada acima é muito importante em metais de transição e em sistemas férmions pesados. Assim ao incluir o método DFT+U, é possível descrever mais corretamente a estrutura eletrônica destes compostos, além de melhor obter suas respectivas propriedades físicas. Ao utilizar o funcional proposto por Dudarev [87], os resultados que foram obtidos para o CeCoIn₅ serão apresentados no capítulo seguinte.

Capítulo 4

Resultados e Discussões

Neste capítulo os resultados obtidos neste trabalho de pesquisa são apresentados e discutidos. O capítulo estuda inicialmente a estrutura eletrônica do CeCoIn_5 a pressão ambiente ($P=0$ GPa) e no limite de $T=0$ K. Posteriormente as estruturas magnéticas e eletrônicas são estudadas ao simular pressão aplicada ao sistema. Sempre que possível os resultados obtidos são comparados com resultados experimentais reportados na literatura.

4.1 Estrutura eletrônica a pressão ambiente e $U(\text{eV})=0$

4.1.1 $U(\text{eV})=0$

De acordo com o que foi descrito no Cap. 2, o composto CeCoIn_5 em temperaturas muito baixas (da ordem de milikelvin) tem um comportamento não magnético e supercondutor como mostra seu diagrama de fase $T \times P$ [19]. O mecanismo que forma o estado supercondutor é objeto de muitas discussões na comunidade acadêmica. Como a estrutura cristalina é essencial para o surgimento destes estados o primeiro objetivo deste capítulo é a realização de um estudo teórico sobre a estrutura eletrônica do CeCoIn_5 .

Inicialmente, os cálculos de DFT foram feitos considerando uma célula unitária não magnética (NM) e sem incluir o termo repulsivo de Hubbard (U) na Hamiltoniana do sistema. Nas seções seguintes a metodologia utilizada será a mesma, porém com uma abordagem DFT+ U , onde o termo repulsivo de Coulomb é adicionado à Hamiltoniana do sistema, a metodologia utilizada na abordagem DFT e DFT+ U é apresentada a seguir.

- O pacote computacional utilizado para simulação foi o Vienna ab initio simulation package (VASP) [65].
- Todos os cálculos realizados neste trabalho foram realizados ao utilizar o método projetor de ondas aumentadas (PAW) para descrever os elétrons de valência, onde os

seguintes elétrons de valência foram considerados; Ce-[Xe4] $s^2d^1f^1$ para o Cério, Co- d^8s^1 para o Cobalto, e para o Índio, In- $s^2d^{10}p^1$.

- As interações de troca e correlação entre os elétrons de valência, foram descritas pela aproximação de gradiente generalizada (GGA), com o funcional do tipo PBE [75].
- A malha de pontos-K utilizada foi do tipo 10x10x6 para célula unitária e 5x10x6 para a célula duplicada.

Inicialmente o sistema foi otimizado/relaxado mediante a relaxação da célula unitária tetragonal apresentada na Fig. 2.19. A célula foi construída a partir dos parâmetros de rede obtidos experimentalmente [59] (mostrados na tabela 4.1). A tabela mostra a comparação entre os valores teóricos obtidos após a relaxação do sistema e os experimentais reportados na literatura.

Tabela 4.1. Valores dos parâmetros de rede obtidos após a otimização estrutural, comparados com os valores experimentais do CeCoIn₅ obtidos a 300 K [59]

Parâmetros de rede (Å)	Teórico	Experimental
$a=b$	4,639	4,612
c	7,546	7,551

A partir da tabela 4.1 observa-se uma pequena diferença nos parâmetros da rede cristalina obtidos nos cálculos em comparação com os resultados experimentais. A diferença observada foi de 0,56% nos parâmetros a e b do plano xy enquanto uma diferença ainda menor foi obtida para o parâmetro c .

A estrutura de bandas e o caminho de simetria da 1^a zona de Brillouin usados nos cálculos são mostrados na Fig. 4.1. Este caminho de simetria será utilizado em todos os demais cálculos no decorrer deste trabalho para a análise da estrutura de bandas. A Fig. 4.2 mostra a densidade de estados total (DOS) e as densidades de estados parciais (P.DOS) que representa a contribuição de cada íon ou espécie química à DOS.

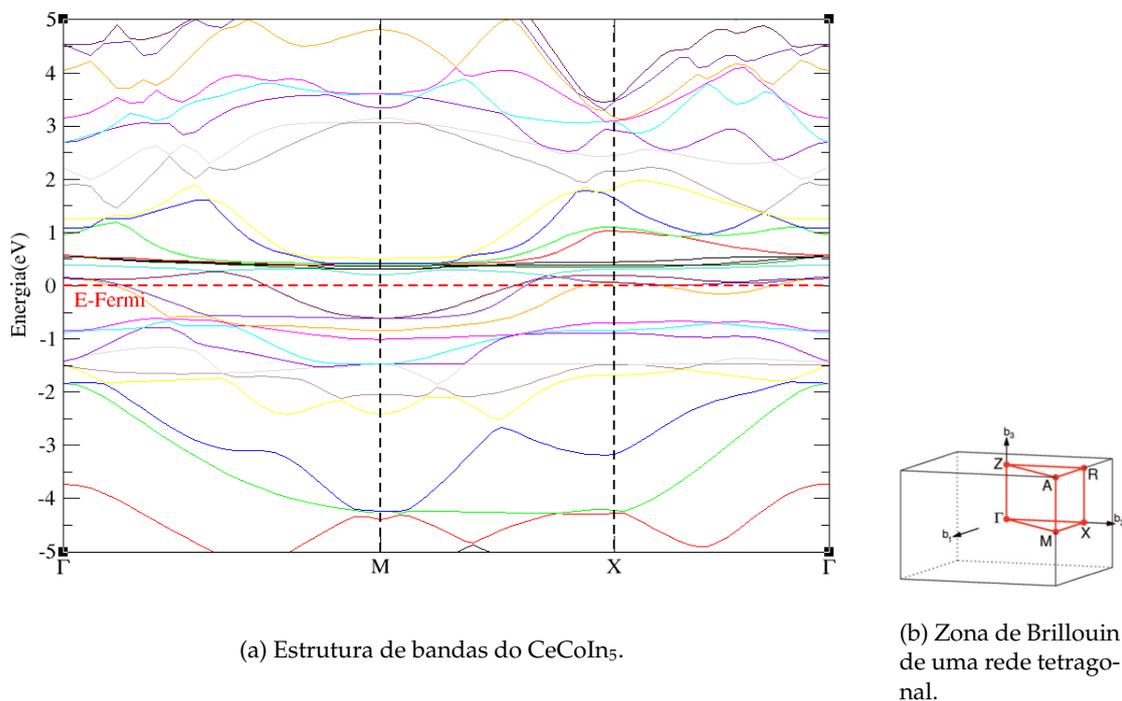


Figura 4.1. (a) Estrutura de bandas do CeCoIn₅ sem o termo repulsivo de Hubbard (U) na Hamiltoniana do sistema. (b) Caminho de simetria da 1^o zona de Brillouin de uma rede tetragonal [88], Γ MX Γ foi o caminho escolhido e utilizado na estrutura de bandas.

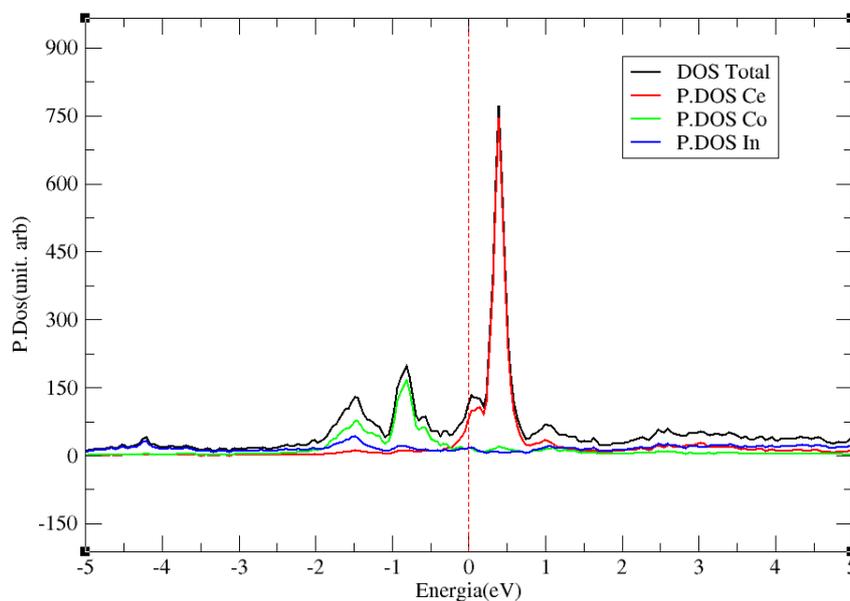


Figura 4.2. P.DOS do Cério, Cobalto e Índio com o nível de Fermi centrado em $E_F=0$ eV ($E_F=0$ eV para todas as figuras que serão apresentadas nos demais resultados).

De imediato, observa-se a característica de um sistema metálico, onde não existe um gap energético que separa as bandas de valência das bandas de condução. Observa-se

também uma considerável quantidade de bandas de condução em torno de 0,5 eV, que exibem um comportamento degenerado acima do nível de Fermi (E_F). Estas bandas são fortemente localizadas o que indica uma forte repulsão Coulombiana nestes orbitais eletrônicos. Ao analisar a P.DOS na Fig. 4.2, verifica-se que estas bandas são da contribuição dos átomos da espécie de Ce, enquanto que abaixo do E_F , a maior contribuição vem das bandas do Co, e uma menor contribuição está associada aos átomos de In. A Fig. 4.3 mostra a P.DOS para os orbitais f e d do CeCoIn₅.

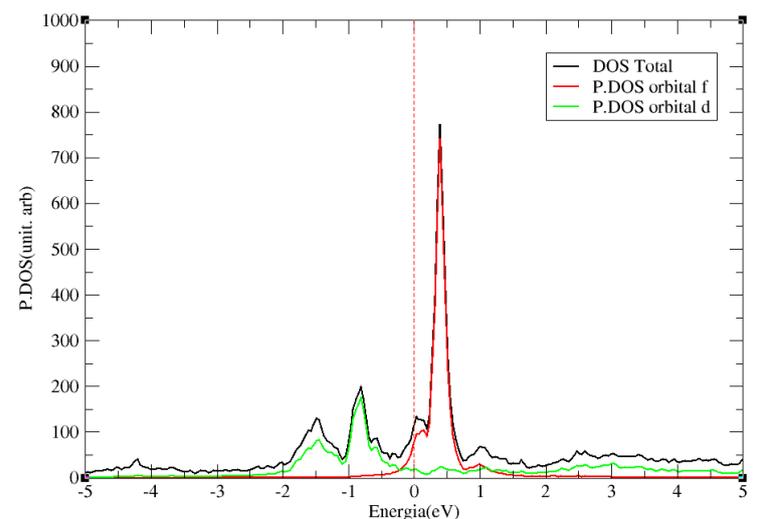


Figura 4.3. DOS total, P.DOS dos orbitais f e d do CeCoIn₅.

A Fig. 4.3 também permite identificar que as bandas abaixo do nível energético E_F no intervalo de energia de -0,5 eV a -2,0 eV são associadas principalmente pelos orbitais d relativo ao Cobalto. Acima do nível de Fermi E_F localizam-se os orbitais f dos átomos de Cério fortemente localizados. Além disso, nota-se que não existe uma forte hibridização entre estes orbitais d e f , exceto em torno do nível de Fermi, onde a hibridização parece ser pequena. Observa-se ainda que as bandas f e d do Ce e Co contribuem de forma majoritária a DOS no nível de Fermi. As bandas dos íons de In contribuem em muito pouco à densidade de estados no nível de Fermi. Claramente verifica-se uma menor repulsão eletrônica nos orbitais d , diferentemente do que ocorre com os orbitais f , devido os orbitais d situarem em um intervalo maior de energia e com menos estados disponíveis dentro do intervalo energético -5,0 eV a -2,0 eV. A Fig. 4.4 mostra que a maior contribuição relativa aos íons de In abaixo de E_F faz-se presente por meio do In2, onde temos 4 átomos de In situados no plano $z=0,30c$ e próximos ao íon de Co situado em $z=0,5c$, essas posições foram discutidas e apresentadas na seção 2.7.1.

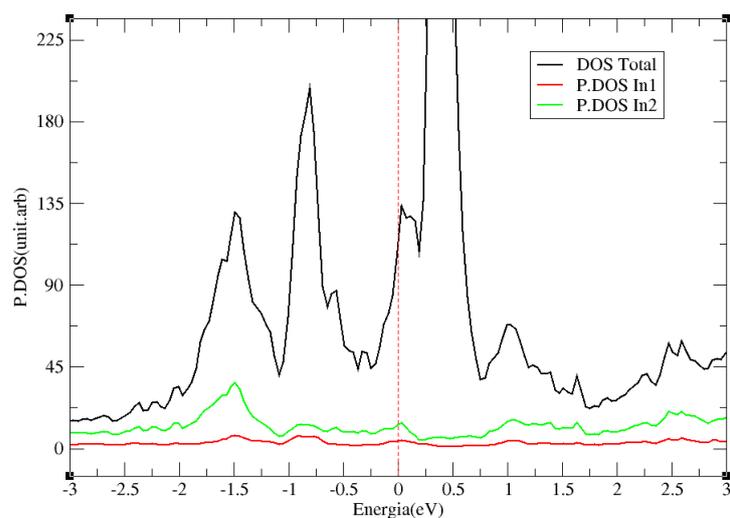


Figura 4.4. DOS total e P.DOS relativo ao íon In1 (situado em $z=0c$) e In2 (4 íons de In situados no plano $z=0,5c$).

Os resultados obtidos nesta seção estão em acordo com resultados teóricos anteriores da literatura [24], onde o método utilizado é o mesmo deste trabalho. Também com base nos resultados obtidos, verifica-se a necessidade do uso do termo repulsivo de Hubbard na Hamiltoniana do sistema, pelo menos inicialmente nos orbitais f que possuem grande repulsão Coulombiana, como foi sinalizado nos gráficos anteriores. Este estudo será feito na próxima seção. A inclusão do termo de Hubbard nos orbitais d do Co e In, será compreendido nas seções 4.1.3 e 4.1.4.

4.1.2 Estrutura eletrônica com DFT+U, ao considerar o termo de Hubbard U para os orbitais f do Ce.

Nesta seção é mostrado o estudo da estrutura eletrônica quando o termo repulsivo de Hubbard U é considerado no Ce, mais precisamente nos orbitais f , onde existe uma grande repulsão Coulombiana. Como discutido na seção anterior, a repulsão nos demais orbitais d do Cobalto e d do Índio será mostrado nas próximas seções.

Inicialmente, o valor de U utilizado nos orbitais f do Ce foi escolhido a partir de resultados teóricos na literatura os quais mostram que o mesmo está entre 6,0 e 7,0 eV [89]. O critério para a escolha do valor $U(\text{Ce})_f$ foi feito de forma a obter o valor do parâmetro de rede teórico próximo possível ao experimental [59]. Como em nossos cálculos os valores do parâmetros de rede para o CeCoIn₅ estão próximos aos valores experimentais, então foi considerado o valor de 6,12 eV para os orbitais Ce- f . A metodologia para obter resultados desta seção são idênticos à usada na seção anterior. A Tab. 4.2 mostra os valores dos parâmetros de rede obtidos.

Tabela 4.2. Valores dos parâmetros de rede obtidos após a otimização estrutural com $U(\text{Ce})_f=6,12$ eV em comparação com os valores experimentais do CeCoIn₅ obtidos a 300 K [59]

Parâmetros de rede (Å)	Teórico	Experimental
$a=b$	4,635	4,612
c	7,575	7,551

A partir da Tab. 4.2, observam pequenas diferenças entre os parâmetros de rede teóricos e experimentais. Uma diferença maior de 0,48% é verificada nos parâmetros a e b do plano xy.

A Fig. 4.5 mostra a DOS para o sistema obtido pelos métodos DFT e DFT+U.

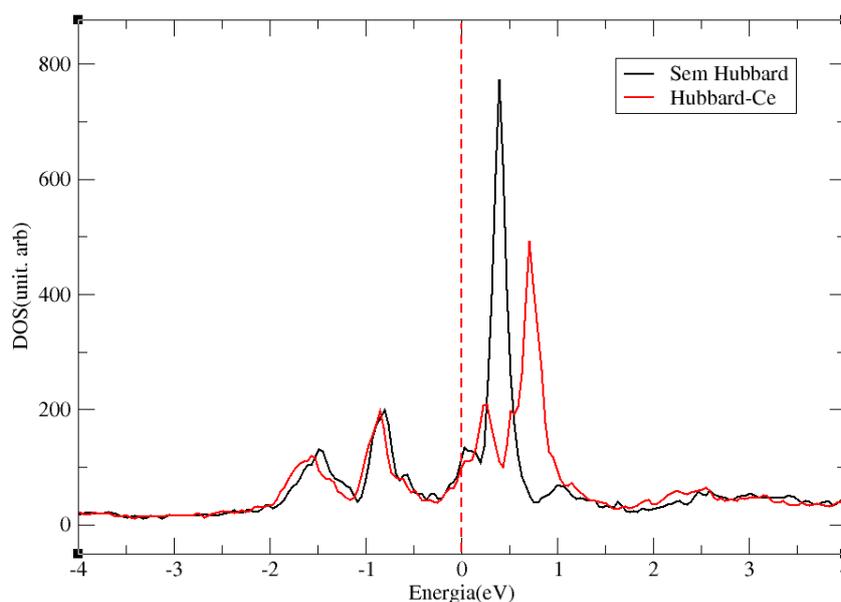


Figura 4.5. Comparação entre as DOS total do sistema sem U (eV) e com $U=6,12$ eV nos orbitais Ce- f .

A figura 4.5 mostra a DOS obtida para o sistema com duas configurações, a primeira sem incluir o termo de Hubbard U e a segunda com $U=6,12$ eV. Pode-se observar claramente que existe uma quebra da degenerescência do pico localizado em torno de $0,5$ eV acima do E_F . Como consequência, a densidade de estados no nível de Fermi sofre uma queda pequena como pode ser observado na Fig. 4.5. Em resumo, fazendo uma comparação das estruturas eletrônicas do sistema com $U=0$ eV e com $U=6,12$ eV, picos associados os orbitais f do Cério sugere inicialmente uma divisão das bandas f que ocorre quando o termo U é acrescentado.

Por outro lado, a Fig. 4.6 mostra a comparação entre a estrutura de bandas calculada anteriormente (sem termo de Hubbard) e a atual ao considerar correlações eletrônicas nos orbitais f dos átomos de Cério. Da Fig. 4.6 é possível notar claramente as diferenças entre as estruturas eletrônicas. A quebra da degenerescência dos orbitais f em torno do nível de Fermi é a principal mudança observada. Anteriormente, essas bandas eram bem concentradas em um pequeno intervalo de energia acima de E_F , porém agora, elas se localizam em um intervalo maior de energia. Isto está em concordância com os resultados obtidos ao analisar a Fig. 4.5. No intuito de melhor compreender a estrutura eletrônica deste sistema com o termo $U \neq 0$, a Fig. 4.7 mostra a densidade parcial de estados para cada espécie química (P.DOS).

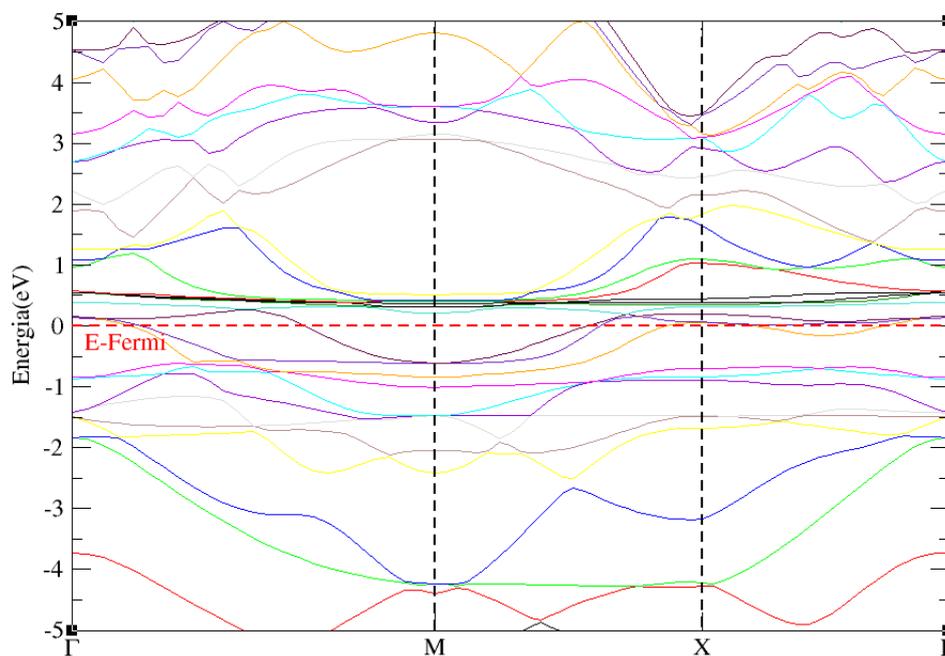
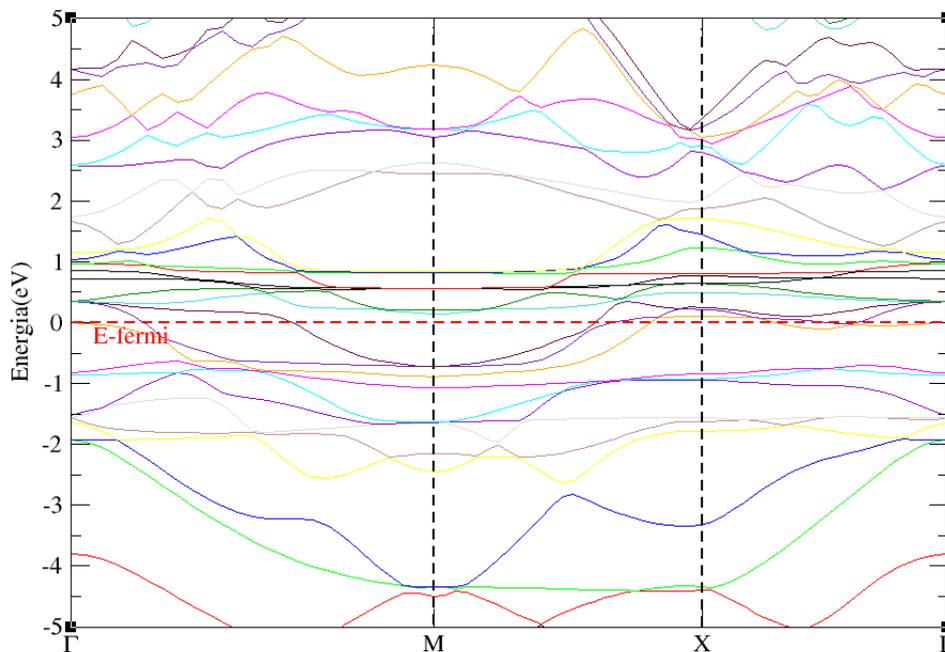
(a) Estrutura de bandas com $U=0$ eV(b) Estrutura de bandas com $U(\text{Ce}_f)=6,12$ eV

Figura 4.6. (a) Estrutura de bandas sem o termo de Hubbard, com bandas f altamente concentradas em torno do nível de Fermi. (b) Com Hubbard nos orbitais do Ce- f e bandas menos concentradas em torno do nível de Fermi.

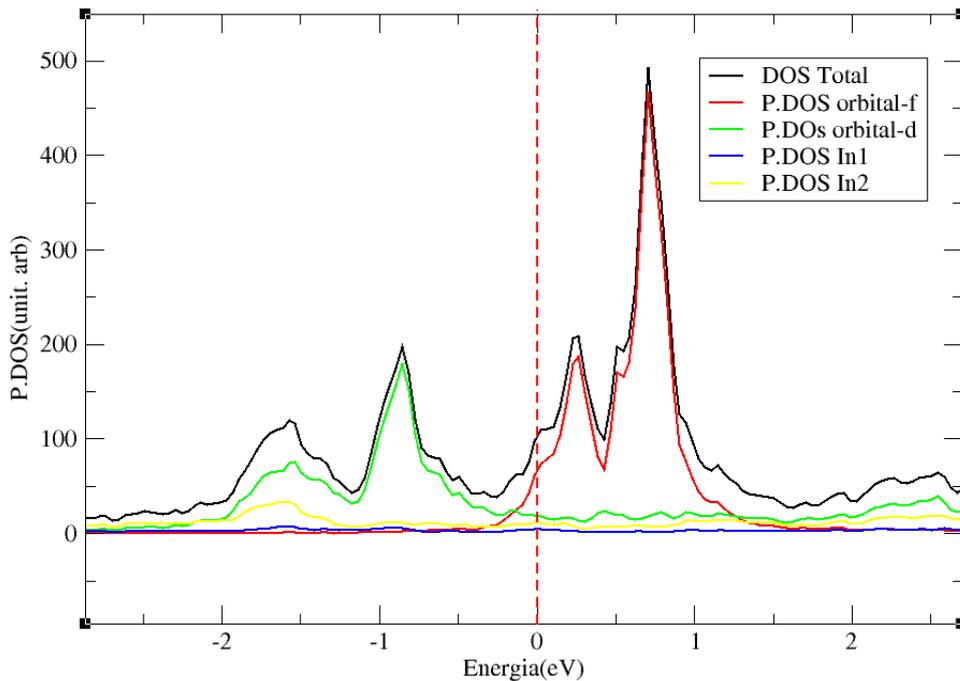


Figura 4.7. DOS total e P.DOS dos orbitais- f , d , íons In1 e In2 relativo a estrutura de bandas da figura 4.6 (b).

Assim, como já discutido anteriormente, não se observam hibridizações relevantes entre os orbitais d do Co e os estados f do Ce. O caráter metálico permanece presente mesmo com a inclusão do termo $U(\text{eV})$ na Hamiltoniana, ou seja, não se observa gap de energia no nível de Fermi. É importante ressaltar que, apesar do caráter metálico sendo preservado, uma significativa queda da degenerescência pode ser observada nos orbitais f devido à forte repulsão Coulombiana. A partir da Fig. 4.7, verifica-se também que os orbitais f têm suas bandas claramente divididas ocupando intervalos maiores de energia acima do E_F , isto mostra uma deslocalização destes orbitais por ocupar um intervalo maior de energia. Este aumento no intervalo de energia onde se localizam estas bandas- f também foi observado em trabalhos teóricos anteriores quando o termo $U(\text{eV})$ é adicionado a estes orbitais f [9]. No entanto, abaixo do E_F pouca diferença se observa nos orbitais d do Co e dos íons In2. Nota-se ainda que a maior contribuição à densidade de estados no nível de Fermi continua sendo proveniente dos estados f do Ce.

Em resumo, observa-se uma diferença na estrutura de bandas para o caso de $U=0$ eV com relação ao caso quando $U(\text{eV})$ é introduzido nos sítios f do Cério. Nota-se também uma pequena redução da DOS no nível de Fermi. Apesar do menor valor das correlações eletrônicas nos orbitais d do Cobalto em relação aos orbitais f , as mesmas serão introduzidas e os seus efeitos serão estudados na seção seguinte.

4.1.3 Efeito das correlações eletrônicas das espécies Cério $U(\text{Ce})_f$ e Cobalto $U(\text{Co})_d$ na estrutura eletrônica.

Nesta seção será discutido o efeito da inclusão dos termos $U(\text{Ce})_f$ e $U(\text{Co})_d$ na estrutura eletrônica do composto CeCoIn_5 . O valor de 4,0 eV utilizado nos orbitais d foi obtido de estudos já realizados para o Co [90]. Na Tab. 4.3 são mostrados os valores otimizados/relaxados dos parâmetros de rede da célula unitária não magnética. É importante lembrar que todos os nossos resultados anteriores também são relacionados a uma célula unitária não magnética.

Tabela 4.3. Valores dos parâmetros de rede obtidos após a otimização estrutural com $U(\text{Ce})_f=6,12$ eV e $U(\text{Co})_d=4,0$ eV em comparação com os valores experimentais do CeCoIn_5 obtidos a 300 K [59].

Parâmetros de rede (Å)	Teórico	Experimental
$a=b$	4,615	4,612
c	7,574	7,551

Neste caso, a diferença entre os valores teóricos e experimentais dos parâmetros de rede a e b diminui ainda mais ao comparar com nossos resultados anteriores. Uma diferença de 0,31 % é verificada no parâmetro c em comparação com o resultado experimental. Assim, podemos verificar que houve uma melhora na descrição dos parâmetros de rede teóricos, isto é, nossos valores de a , b e c estão em melhor acordo com dados experimentais. Este resultado indica que o valor de $U=4,0$ eV para os orbitais do Co- d é um bom valor para considerar as correlações repulsivas presentes nestes orbitais. A densidade de estados totais para as 3 configurações estudadas até aqui é mostrada na Fig. 4.8.

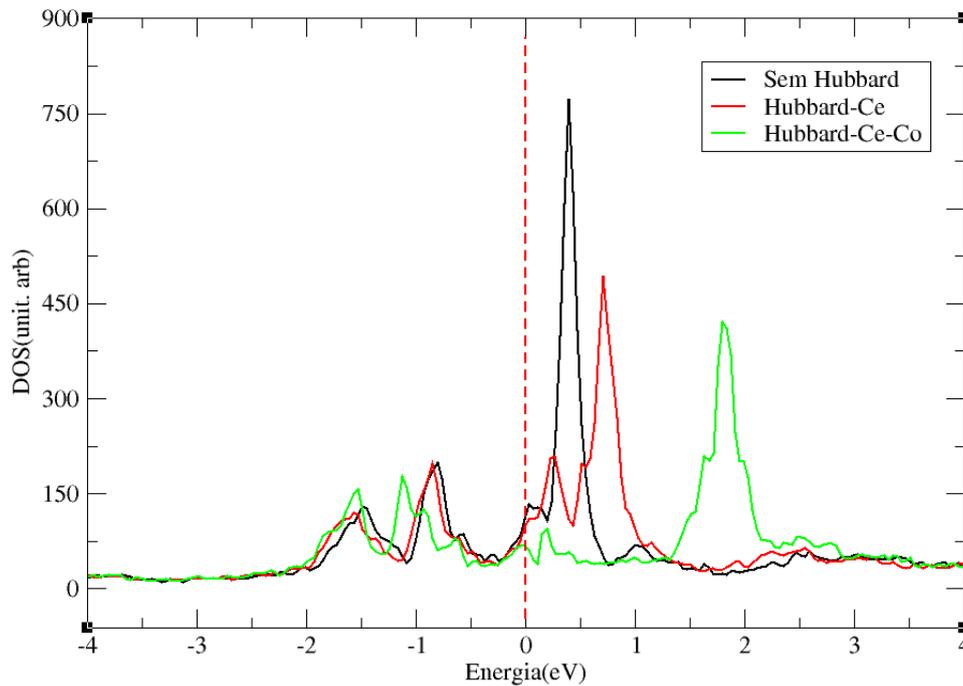
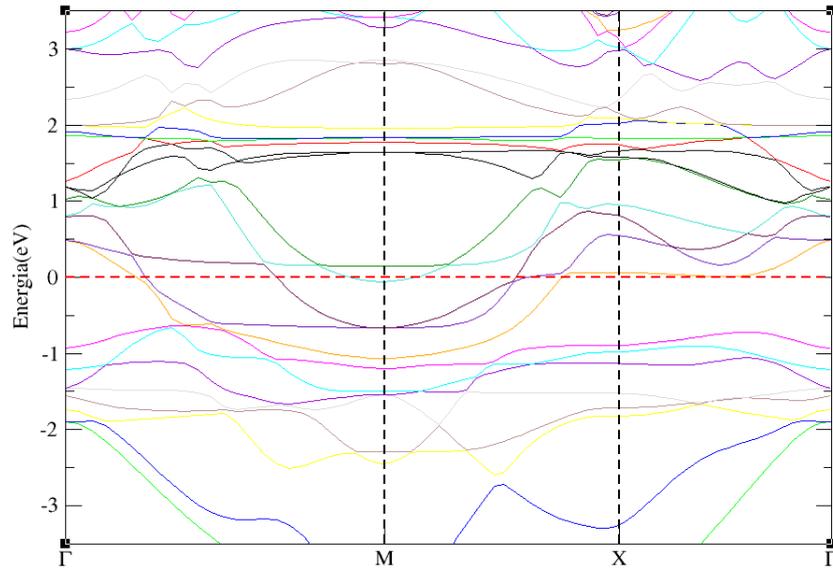


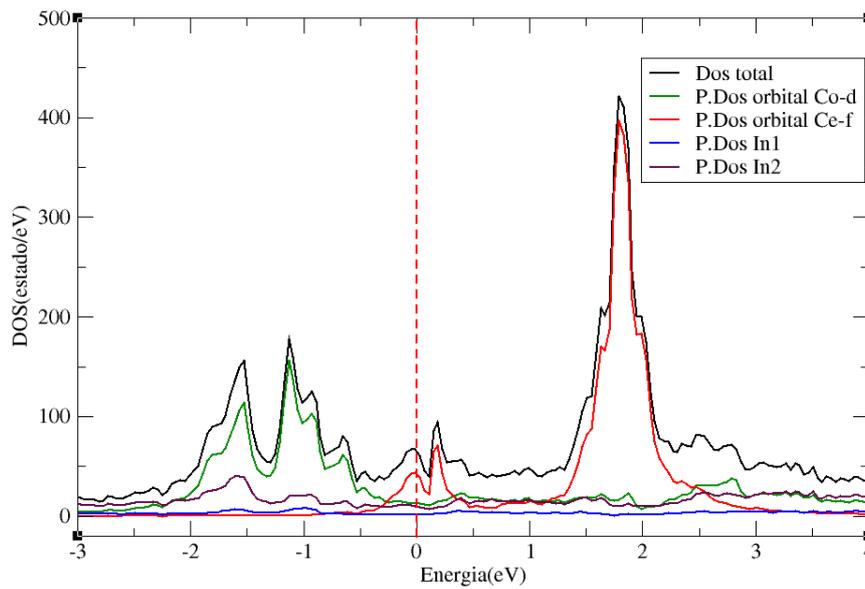
Figura 4.8. Comparativo entre as DOS do sistema ($U=0$ eV; $U(\text{Ce})_f=6,12$ eV; $U(\text{Ce})_f=6,12$ eV, $U(\text{Co})_d=4,0$ eV).

Nota-se características físicas distintas para as diferentes DOS como pode ser observado. Com o termo U introduzido simultaneamente no Ce e no Co é observado um pico significativo em $E=1,8$ eV, o qual está localizado acima do nível de Fermi. Com base nos resultados da seção anterior, este pico pode estar relacionado aos elétrons- f do íon de Cério. Em torno do nível de Fermi, verifica-se uma queda da densidade de estados em relação aos resultados anteriores. Esta queda na DOS em E_F está diretamente relacionada ao deslocamento no pico que está acima de E_F , pois em torno do nível de Fermi a maior contribuição são relativos aos orbitais f .

A estrutura de bandas assim como a densidade parcial de estados para as diferentes espécies químicas aparecem apresentados na Fig. 4.9. Deve-se lembrar que estes resultados consideram a presença do termo de Hubbard simultaneamente nos orbitais f do Cério e d do Cobalto. A estrutura de banda mostra de forma bem evidente a correlação entre o pico situado em torno de 1,8 eV acima do nível de Fermi o deslocamento das bandas relativas aos orbitais f .



(a) Estrutura de banda



(b) Dos total

Figura 4.9. Estrutura de bandas com $U(\text{Ce})_f=6,12$ eV, $U(\text{Co})_d=4,0$ eV (a). (b) DOS total e P.DOS dos orbitais- f , d , íons In1 e In2 relativo a estrutura de bandas da figura (a), com maior contribuição em torno de 1,8 eV acima do nível de Fermi.

Observa-se pela análises da P.DOS na Fig. 4.9 (b), uma forte contribuição presente dos orbitais f acima do nível de Fermi. Um pequeno pico próximo ao nível de Fermi também faz-se presente para os orbitais f . No entanto, nota-se claramente uma menor contribuição

a DOS destes orbitais quando comparado com a configuração ao usar o termo U apenas no Ce- f . Os orbitais d continuam a contribuir com grande peso abaixo do nível de Fermi. Pouca diferença faz-se presente em comparação com a configuração de U apenas no Ce- f devido à correlação eletrônica ser menor do que a observada nos orbitais f . Em relação aos íons de Índio, boa parte da contribuição abaixo de E_F é observável para os íons de In2, como foi observado anteriormente na seção 4.1.2.

Nota-se da análises dos resultados apresentados acima uma melhora nos parâmetros de rede (comparado aos experimentais), no entanto, observa-se uma diferença na densidade de estados em relação ao que foi obtido na seção 4.1.2. A redução que ocorre na degenerescência é maior do que a observada em relação quando o termo de U é colocado apenas no Ce- f . Na literatura não é reportado resultados com o termo de Hubbard no Ce- f e Co- d , no entanto na literatura os estados f se situam em torno do nível de Fermi. Onde apesar de Hubbard no Ce- f e Co- d ser uma configuração mais geral, o resultado diverge um pouco do que é verificado na literatura. Na seção seguinte é apresentada a estrutura eletrônica com a inclusão do termo U(eV) no orbital d do Índio.

4.1.4 Estrutura Eletrônica com o termo de Hubbard no Cério U(Ce) $_f$, Cobalto U(Co) $_d$ e Índio U(In) $_d$.

Nesta seção será discutido o efeito da inclusão do termo de Hubbard no U(Ce) $_f=6,12$ eV, U(Co) $_f=4,0$ eV e U(In) $_f=1,9$ eV para P=0 Gpa (pressão ambiente) nas propriedades estruturais e eletrônicas do CeCoIn₅. O baixo valor utilizado para a correlação eletrônica (termo Hubbard) nos orbitais d do In está de acordo com o reportado na literatura [91]. Desta forma, a utilização do termo de Hubbard nos três elementos químicos é uma configuração mais realista para o sistema a ser estudado é de se esperar que os parâmetros de rede obtidos sejam bem similares aos valores experimentais. De fato isto pode ser observado na Tab. 4.4 onde se observa que os valores teóricos dos parâmetros de rede são bem parecidos com o experimental. A grandeza física *módulo volumétrico* (em inglês *Bulk modulus*) obtida nesta configuração, também aproximou-se bem do valor experimental obtido na literatura para este sistema, este resultado é apresentado na seção 4.2.

A partir da Tab. 4.4, obtém-se uma diferença de apenas 0,13% para o parâmetro c e uma melhora significativa para os valores de a e b em relação aos valores obtidos e apresentados nas seções anteriores. Assim, justifica utilizar os valores de U(eV) escolhidos nesta seção para todo o restante das investigações desta dissertação.

De acordo com o diagrama de fases do CeCoIn₅ em baixas temperaturas e a pressão ambiente, o composto apresenta um comportamento supercondutor [19]. Conforme já discutido na literatura, muitos sistemas férmios pesados apresentam supercondutividade na vizinhança de um ponto crítico quântico (PCQ). Logo, a P=0 GPa ou tal vez em pressões negativas (P < 0 GPa), existe uma grande possibilidade do CeCoIn₅ apresentar um PCQ. Portanto, é de se esperar que a ordem antiferromagnética (AF) e a não magnética (NM),

Tabela 4.4. Valores dos parâmetros de rede obtidos após a otimização estrutural com $U(\text{Ce})_f$, $U(\text{Co})_d$ e $U(\text{In})_d$ em comparação com os valores experimentais do CeCoIn_5 obtidos a 300 K [59].

Parâmetros de rede (Å)	Teórico	Experimental
$a=b$	4,607	4,612
c	7,561	7,551

possuam escalas de energia ou valores energéticos muito próximos a $P=0$ GPa [29]. Isto deixa aberta uma questão sobre qual estrutura NM ou AF é a mais estável sob a ótica dos cálculos usados neste trabalho. Para verificar este ponto um cálculo comparativo entre as duas estruturas foi realizado usando a mesma metodologia dos resultados anteriores.

De forma a comparar de maneira idêntica em termos estruturais a configuração não magnética e a antiferromagnética, foram realizados cálculos com ambas as estruturas tendo os mesmos parâmetros de rede ($a=b,c$). A partir da geometria completamente relaxada da célula unitária, construiu-se uma supercélula ao duplicar a cela unitária na direção x . A partir dessa última foi possível introduzir uma configuração antiferromagnética. A ordem AF a ser analisada foi obtida ao considerar a orientação AF dos momentos magnéticos nos íons de Ce. Do ponto de vista físico, estes momentos magnéticos surgem devido à localização de seus orbitais f conforme discutido no capítulo 2 na seção 2.3. A Fig. 4.10 mostra esta configuração explicada neste parágrafo. Apesar dos parâmetros de rede serem os mesmos para as duas estruturas, um relaxamento eletrônico é realizado após a célula ser duplicada. O objetivo disto é verificar possíveis diferenças que possam surgir na energia devido à configuração antiferromagnética possuir interação entre os spins dos orbitais f do Cério. Após feito este relaxamento eletrônico, um cálculo estático foi feito e assim as duas energias dos dois estados (AF e NM) foram comparadas.

Tabela 4.5. Comparação entre as duas estruturas em termos energéticos

	Não Magnético	Antiferromagnético
Energia(eV)	-44,121	-44,221

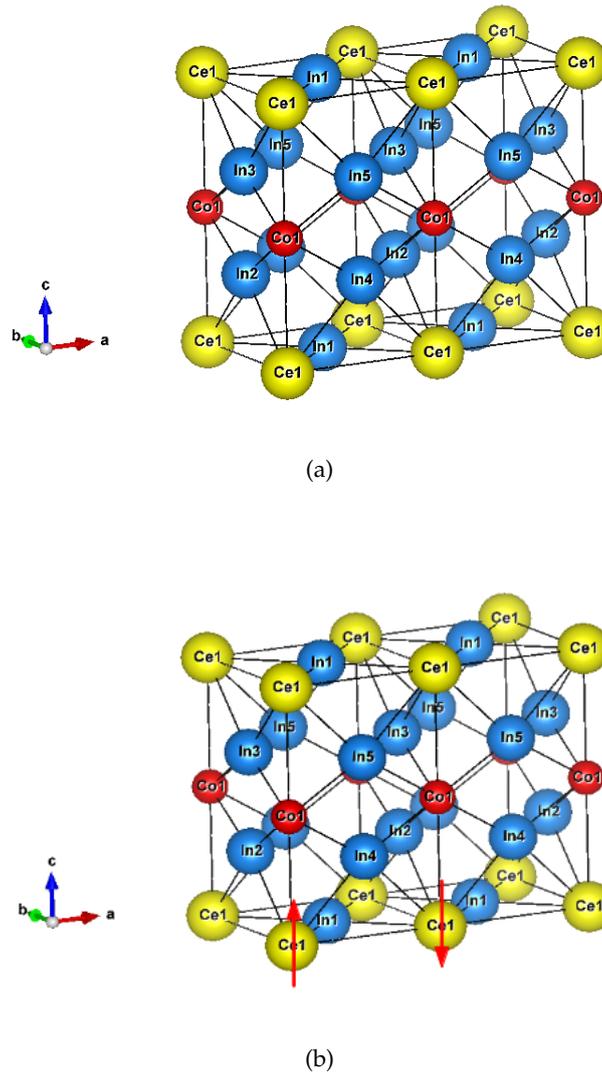


Figura 4.10. (a) Estrutura cristalina não magnética e (b) estrutura cristalina antiferromagnética do CeCoIn₅ (obtidas através do programa VESTA [60]).

Os resultados obtidos nos cálculos são mostrados na Tab. 4.5. Verifica-se escalas de energias próximas. Assim, como consequência o estado não magnético será considerado para a $P=0$ GPa. Este resultado está em concordância com outros cálculos teóricos e trabalhos experimentais já realizados sobre este sistema físico [9, 19]. Em resumo, a célula unitária na configuração NM e com os termos de Hubbard citados anteriormente será utilizada para estudar as propriedades eletrônicas do sistema, e também para obter o módulo volumétrico.

Finalmente, a densidade de estado totais é apresentada para a configuração NM e com os seus respectivos termos de Hubbard em cada espécie química, conforme discutido nesta seção. Os resultados são mostrados na Fig. 4.11.

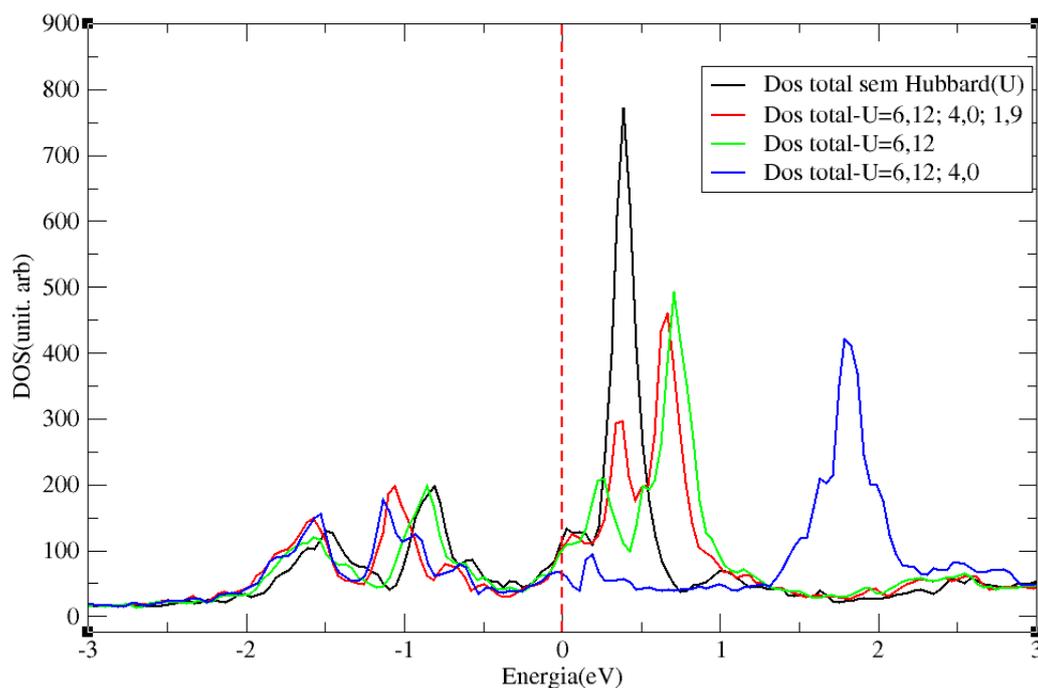
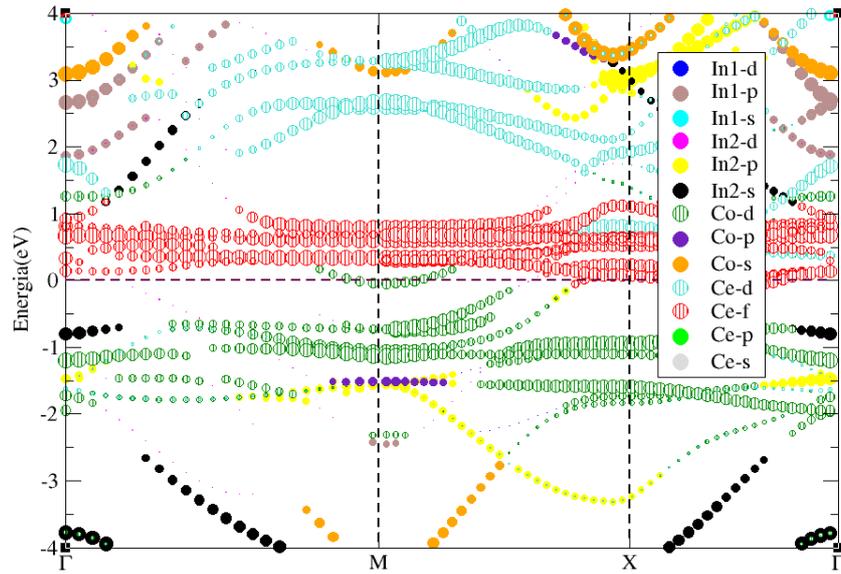
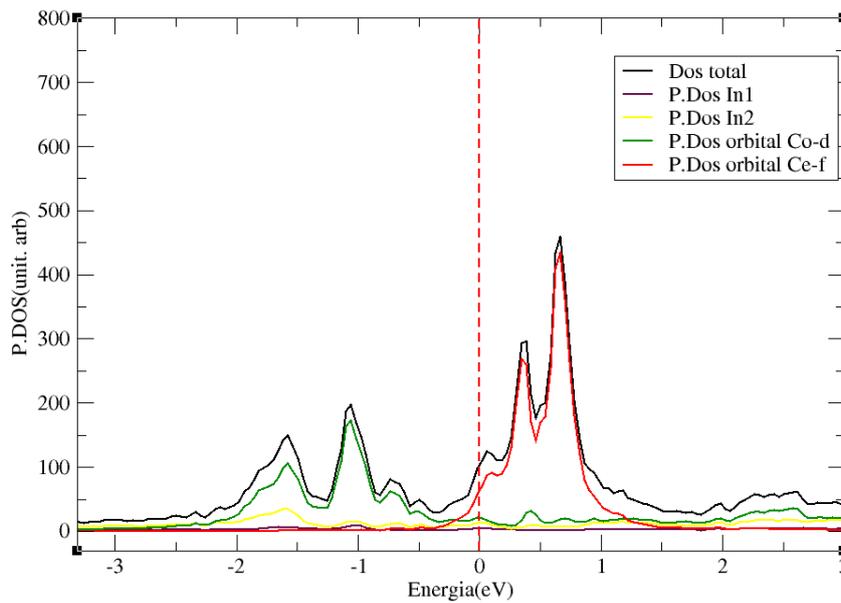


Figura 4.11. Comparativo entre as DOS do sistema ($U=0$ eV; $U(\text{Ce})_f=6,12$ eV; $U(\text{Ce})_f=6,12$ eV, $U(\text{Co})_d=4,0$ eV; $U(\text{Ce})_f=6,12$ eV, $U(\text{Co})_d=4,0$ eV, $U(\text{In})_d=1,9$ eV).

A partir da Fig. 4.11 observa-se a DOS para todas as configurações estudadas até aqui. Quando o termo de Hubbard é incorporado nas três espécies químicas, a estrutura eletrônica volta a ser parecida quando se considera o termo repulsivo apenas no Ce- f . O surgimento de um pico dos orbitais Ce- f deslocado acima do nível de Fermi (1,8 eV) mostrado na seção anterior deixa de existir. No nível de Fermi é observado um aumento em relação à DOS para a configuração com U nas espécies Ce- f e Co- d . Ao utilizar esta configuração com U em todas as espécies químicas, de imediato se verifica evidentes mudanças que ocorrem nos estados das bandas- f que são os estados que exibem uma maior repulsão Coulombiana por seu caráter localizado. Pouca diferença observa-se para as bandas- d relativas ao Co, e menos ainda para as bandas referentes aos íons de In. Na Fig. 4.12 a P.DOS volta a apresentar dois picos significativos relativo aos orbitais f do Ce, e que estão localizados em torno do nível de Fermi.



(a)



(b)

Figura 4.12. (a) Estrutura de bandas e (b) P.DOS ao considerar $U(\text{Ce})_f$, $U(\text{Co})_d$ e $U(\text{In})_d$.

Observa-se que a maior contribuição à densidade de estados no nível de Fermi vem dos orbitais f do Ce. Os orbitais do In contribuem pouco à DOS no nível de Fermi. A figura sugere uma pequena hibridização entre as bandas f do Ce e d do Co em torno do nível de Fermi. Também em intervalos de energias abaixo do nível de E_F (em torno de -2 eV), se

verificada uma hibridização entre os orbitais dos elétrons- d (orbitais d dos íons de Co) com os orbitais p correspondentes fundamentalmente aos íons de Índio.

Este ponto é bem importante e merece uma discussão à parte. A hibridização dos orbitais f do Ce com as bandas de condução leva a uma deslocalização dos estados f , o que pode blindar o momento magnético (efeito Kondo) quebrando a ordem magnética de longo alcance [40, 42]. Note que esta quebra da ordem antiferromagnética pode induzir o surgimento da supercondutividade, daí a importância de seu estudo. Na literatura existem estudos que mostram uma hibridização mais forte entre as bandas f do Ce e as bandas p do In, inclusive maior que a hibridização entre as bandas f -Ce e d -Co [9]. Isto sinaliza um caráter 2D ao sistema, sempre e quando a hibridização f -Ce e d -Co for menor que um certo valor crítico, caso contrário, o sistema adota um caráter 3D [62]. Conforme discutido em nossos resultados, a principal hibridização encontrada é devido das bandas f do Ce e d do Co. No momento esta diferença permanece uma incógnita que provavelmente se deve aos diferentes métodos de análises usados na referência [9] e aqui. Ou seja, métodos de teorias de campo médio com caráter dinâmico podem ser mais apropriados para discutir a questão sobre a hibridização entre os orbitais f e as bandas de condução. Também não pode ser esquecido que a referência [9] usa um valor para o termo de Hubbard (nos sítios f) da ordem de 4,0 eV que é bem menor se comparado aos valores reportados na literatura e usado nesta tese (6,12 eV para f -Ce).

Em resumo, ao considerar U com valores apropriados em todos íons, verifica-se que os parâmetros de rede são melhor descritos quando comparados com resultados da literatura para o CeCoIn_5 obtidos a 300 K. Apesar da fraca repulsão nos orbitais d do In, ao incluir esta fraca interação, não apenas a estrutura eletrônica muda drasticamente em relação ao caso quando U é adicionado somente nos respectivos orbitais dos íons Ce e Co, como também os parâmetros de rede tornam-se mais próximos dos valores experimentais. Também constata-se que as bandas perto do nível de Fermi são principalmente formadas por estados f do Ce pouco espalhadas, ou seja, situadas dentro de um determinado intervalo de energia. Por último, a principal hibridização perto do nível de Fermi se dá entre as bandas f do Ce e d do Co. Menor ainda é a hibridização observada entre as bandas f e as p do In. Nossos resultados daqui em diante considera uma estrutura cristalina com célula unitária não magnética e com correlações eletrônicas nas três espécies químicas. Os valores dos parâmetros de Hubbard (U) são aqueles discutidos nesta seção.

4.2 Efeito da pressão no CeCoIn_5

Como dito anteriormente no capítulo 2 e na seção 2.7.2.1, o CeCoIn_5 exibe um comportamento supercondutor à temperaturas da ordem de miliKelvin, e também para pressões hidrostáticas aplicadas sobre o sistema conforme mostrado no diagrama $T \times P$ na Fig. 2.22 [19].

Nos sistemas FP a supercondutividade usualmente surge na vizinhança de um ponto crítico quântico, assim existe a especulação sobre a possível existência de um PCQ em torno da pressão ambiente (referido como $P=0$ GPa nesta tese) [19]. Isto implica que o composto CeCoIn_5 à pressão ambiente deve estar perto de um estado fundamental magneticamente ordenado (antiferromagnético). Por sua vez, isto sugere que flutuações magnéticas devem ter um papel essencial na física do sistema, em particular para o surgimento da supercondutividade.

Outro aspecto que deve ser levado em consideração é que conforme a pressão aplicada sobre o sistema aumenta, então a temperatura crítica supercondutora aumenta inicialmente, passando por um máximo em torno de $P=1,8$ GPa e depois decai até desaparecer em torno de $P=3,3$ GPa [19]. Este cenário não só sugere a existência do PCQ do lado esquerdo do diagrama de fases P - T conforme discutido anteriormente, como também indica que, conforme a pressão aumenta, as flutuações magnéticas devem diminuir conforme nos afastamos do ponto crítico quântico adentrando cada vez mais na região não magnética. Uma questão interessante então é o estudo da evolução destas flutuações magnéticas, assim como as mudanças observadas na estrutura eletrônica com pressão aplicada sobre o CeCoIn_5 . Com base em toda esta discussão, procurou-se então em nosso trabalho estudar como a estrutura eletrônica e magnética do CeCoIn_5 muda em função da pressão hidrostática aplicada ao composto.

4.2.1 Cálculo do módulo volumétrico (B_0)

Com o objetivo de estudar o efeito da pressão sobre o sistema, foram efetuados cálculos que simulam diferentes valores de pressões sobre o composto em um intervalo $0 \leq P \leq 5,6$ GPa. A simulação de pressão sobre o CeCoIn_5 neste trabalho segue uma metodologia que está relacionada com o conhecimento do módulo volumétrico B_0 . Por este motivo, nesta seção é discutido como simular os efeitos de pressão, além de explicar como foi obtido o valor de B_0 para o CeCoIn_5 . Para este estudo, foram considerados os valores de U utilizados na seção anterior nos respectivos orbitais dos íons, 6,12 eV para o $\text{Ce-}f$, 4,0 eV para o $\text{Co-}d$ e 1,9 eV para o $\text{In-}d$. Estes valores foram escolhidos por reproduzirem bem algumas propriedades físicas do sistema, como parâmetros de rede, estrutura eletrônica, além do próprio valor de B_0 , o que será mostrado nos parágrafos seguintes.

O módulo volumétrico é uma grandeza que relaciona o quão resistente é o sistema à variação de pressão e esta relacionado diretamente com a pressão pela expressão 4.1. Na expressão seguinte, B_0 é o valor do módulo volumétrico à temperatura constante.

$$B_0 = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_{P=0} \quad (4.1)$$

A metodologia para simular os efeitos de pressão neste trabalho foi a seguinte. Inici-

almente diferentes volumes foram fixados para a célula unitária e a energia total do sistema para cada volume foi determinada após relaxação do sistema. Para isto, uma célula não magnética foi usada onde a energia total do sistema considera os termos de Hubbard para cada espécie química conforme discutido na seção anterior. Um gráfico da energia E_i em função do volume V_i foi obtido assim como o gráfico da pressão P_i em função do volume foi construído. A expressão 4.2 que relaciona a variação de pressão $P = f(\frac{V}{V_0}, B_0)$ para diferentes volumes V e com o valor do módulo volumétrico a $P=0$ GPa (B_0) é construída da equação de estado (4º ordem) de Birch-Murnaghan [92,93].

$$P(V) = \frac{9B_0}{16} \left[-C_1 \left(\frac{V}{V_0} \right)^{\frac{-5}{3}} + C_2 \left(\frac{V}{V_0} \right)^{\frac{-7}{3}} - C_3 \left(\frac{V}{V_0} \right)^{-3} + C_4 \left(\frac{V}{V_0} \right)^{\frac{-11}{3}} \right] \quad (4.2)$$

Onde C_1, C_2, C_3 e C_4 valem respectivamente.

$$C_1 = B_0 B_0'' + (B_0' - 4)(B_0' - 5) + \frac{59}{9} \quad (4.3)$$

$$C_2 = 3B_0 B_0'' + (B_0' - 4)(3B_0' - 13) + \frac{129}{9} \quad (4.4)$$

$$C_3 = 3B_0 B_0'' + (B_0' - 4)(3B_0' - 11) + \frac{105}{9} \quad (4.5)$$

$$C_4 = B_0 B_0'' + (B_0' - 4)(B_0' - 3) + \frac{35}{9} \quad (4.6)$$

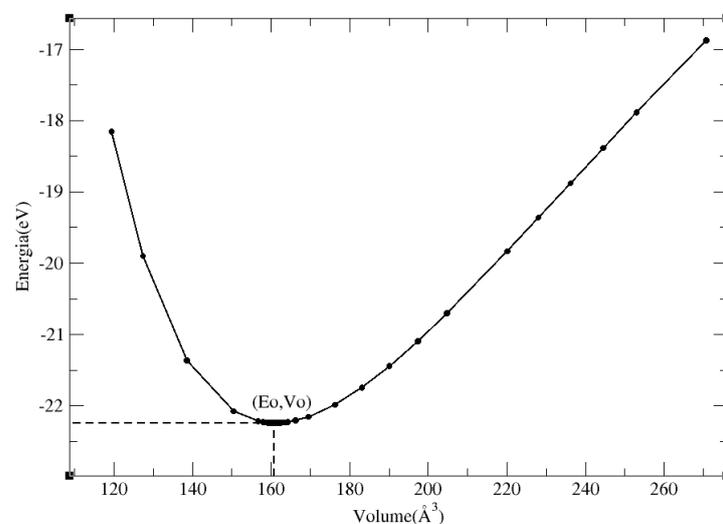
Onde B_0 é o módulo volumétrico a $P=0$ GPa, B_0' e B_0'' são as derivadas primeiras e segunda em relação a pressão do módulo volumétrico na pressão de equilíbrio. A expressão de 4º ordem para B_T e B_0' a temperatura constante são escritas da seguinte maneira.

$$B_T = \frac{9B_0}{16} \left[-C_1 \left(\frac{5}{3} \right) \left(\frac{V}{V_0} \right)^{\frac{-5}{3}} + C_2 \left(\frac{7}{3} \right) \left(\frac{V}{V_0} \right)^{\frac{-7}{3}} - C_3 (3) \left(\frac{V}{V_0} \right)^{-3} + C_4 \left(\frac{11}{3} \right) \left(\frac{V}{V_0} \right)^{\frac{-11}{3}} \right] \quad (4.7)$$

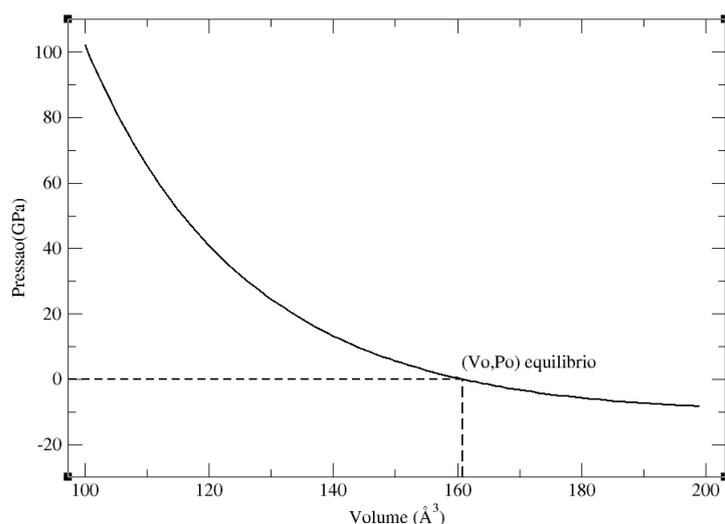
$$B'_0 = -V \left(\frac{\partial B}{\partial P} \right)_{P=0} \quad (4.8)$$

Seguindo o procedimento discutido acima, o valor de B_0 obtido foi 67,44 GPa. O valor experimental obtido da literatura de $B_0=72,80 \pm 2,9$ GPa [94] nosso resultado mostra uma diferença de 3,52%. Posteriormente este valor de B_0 foi usado para associar a cada volume da célula unitária uma pressão equivalente. Esta equivalência foi feita ao usar a equação de estado apresentada na expressão 4.2 [92, 93]. Com este procedimento ao simular a aplicação de um determinado valor de pressão sobre o sistema, pode ser efetuado ao considerar o efeito equivalente de uma variação do volume.

A dependência $E_i(V_i)$ usada neste trabalho e que serviu para o cálculo de B_0 é mostrada na Fig. 4.13 (a). Na Fig. 4.13 (b) é mostrado o ajuste dos dados pela equação de estado 4.2 para a dependência $P(V_i)$.



(a)



(b)

Figura 4.13. (a) Energia em função do volume $E_i(V_i)$. (b) Pressão $P(V_i)$ em função de diferentes volumes.

Na Fig. 4.13 observa-se um mínimo da curva $E_i(V_i)$ em um valor específico V_0 . Este valor V_0 onde a curva tem um mínimo está relacionado ao volume de equilíbrio correspondente a $P=0$ GPa, ou de forma mais simples é a energia do estado fundamental do sistema com o seu respectivo volume a pressão ambiente ($P=0$ GPa). Com este volume V_0 também é possível obter os respectivos parâmetros de rede a, b e c . Na Tab. 4.6 são comparados os valores obtidos com o método descrito acima com os valores obtidos experimentalmente para o CeCoIn_5 . Observa-se uma diferença muito pequena entre os valores obtidos aqui e os

obtidos experimentalmente. A diferença maior está no parâmetro c cuja diferença é de 0,2%.

Tabela 4.6. Parâmetros de rede obtidos após obter B_0 , comparados com o valor experimental obtidos a 300 K [59]

Parâmetros de rede (Å)	Teórico obtido de B_0	Experimental
$a=b$	4,610	4,612
c	7,566	7,551

4.2.2 Estrutura magnética do CeCoIn_5 e dependência com a pressão. Termo de Hubbard constante.

Uma vez definida uma metodologia para simular aplicação de pressão no sistema em estudo, logo o primeiro ponto abordado nesta parte do estudo esteve dirigido a avaliar a possível existência de um momento magnético no sistema CeCoIn_5 . Para estudar esta problemática, uma célula unitária duplicada no eixo x foi construída ao visar desenvolver uma configuração antiferromagnética do sistema. Os cálculos da estrutura eletrônica e magnética foram feitos ao considerar os valores dos termos de Hubbard em cada espécie química conforme discutido anteriormente. Também inicialmente não foi considerado pressão aplicada ao sistema ($P=0$ GPa). Um valor de $J=0,7$ eV foi usado nos cálculos para os sítios f [89].

Como resultado obteve-se uma estrutura cristalina com momentos magnéticos associados aos íons de Ce, e especificamente definidos nos orbitais f conforme esperado. Os valores calculados do momento magnético estiveram em torno de $\mu=0,2 \mu_B$ a $P=0$ GPa. Este resultado que mostra momentos magnéticos associados aos estados f do Ce a pressão ambiente tem sido reportado experimentalmente na literatura [95]. Os valores medidos experimentalmente do momento magnético são da mesma ordem que os encontrados aqui, mais especificamente $\mu=0,15 \mu_B$. Logo os nossos resultados estão mais uma vez em concordância com os resultados experimentais o que reforça a metodologia adotada neste trabalho.

O primeiro ponto estudado nesta seção foi verificar como é modificada a estrutura magnética do sistema em função da pressão. Exatamente tentou-se constatar se os valores dos momentos magnéticos tendem a desaparecer (ou seja, as flutuações magnéticas diminuem) conforme a pressão aumenta, como consequência de que estamos nos afastando do PCQ como mostra o diagrama $T \times P$ da Fig. 2.22. Para isto, diferentes pressões aplicadas sobre o sistema foram simuladas conforme discutido no início desta seção. Inicialmente as pressões simuladas foram construídas considerando-se as equivalências entre pressão e volume e com a razão c/a constante. Alguns trabalhos experimentais revelam diferentes comportamentos na curva da razão c/a em função da pressão, que pode ser constante ou

variar em função da pressão [62,94,96]. No entanto, para cada valor da razão c/a , um novo valor do módulo volumétrico teria que ser obtido, o que demandaria um custo computacional muito grande. Sendo assim, a razão c/a constante foi utilizada, onde também é mostrado este comportamento em estudos experimentais [94]. Nesta seção os cálculos mantiveram os termos de Hubbard constantes para todas as pressões. Isto é uma questão que será abordada depois já que é de se esperar que as correlações eletrônicas mudem com a pressão.

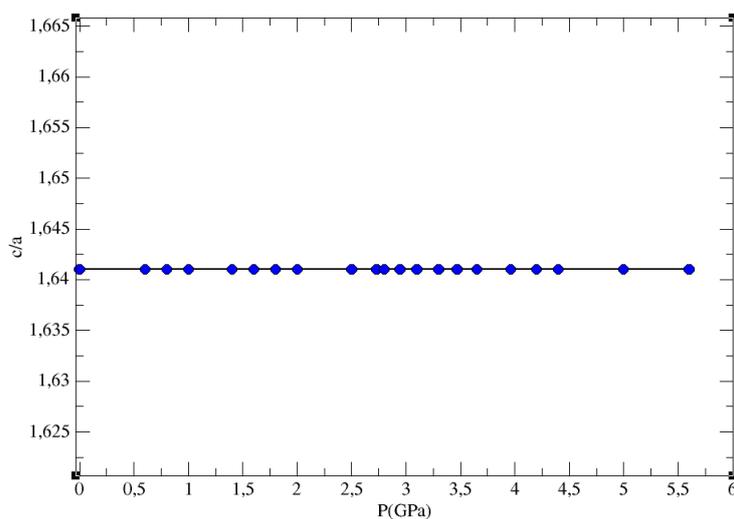
Os cálculos com as configurações descritas no parágrafo anterior reportaram uma dependência do momento magnético do Cério em função da pressão que não foi consistente com o diagrama de fase $T \times P$ Fig. 2.22. De fato, para algumas pressões o momento magnético diminuiu para valores em torno de $\mu=0,06 \mu_B$, no entanto para outros valores de pressões, o momento magnético permaneceu com um valor próximo ao que foi encontrado a pressão ambiente ($P=0$ GPa). No intuito de contornar esse problema, foram realizados os mesmos cálculos, porém ao considerar variações do termo de Hubbard em função da pressão, como mostra a seção seguinte.

4.2.3 Estrutura magnética do CeCoIn_5 e dependência com a pressão. Termos de Hubbard dependente com a pressão.

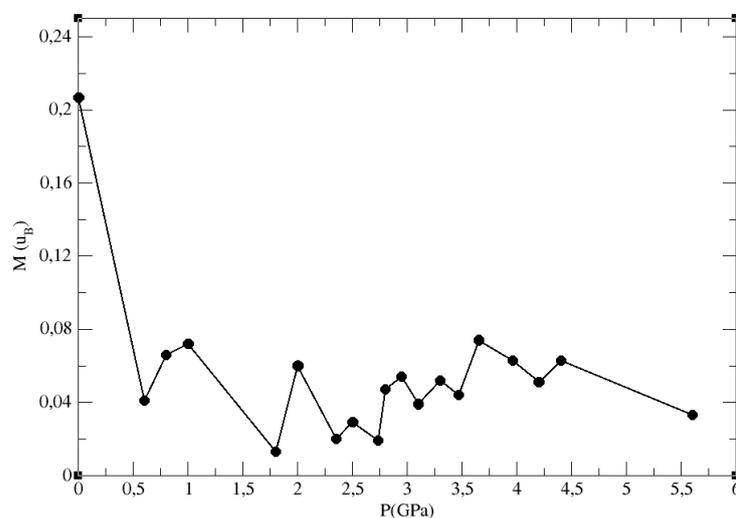
Trabalhos teóricos anteriores indicam que em sistemas fortemente correlacionados existe um comportamento linear de $U(\text{eV})$ em função de $P(\text{GPa})$ [10–12]. Os cálculos discutidos na subseção anterior foram reproduzidos porém sem levar em consideração a dependência dos termos de Hubbard com a pressão. A metodologia usada nos cálculos reportados nesta seção foi a seguinte. Primeiro foi fixado o valor da pressão, o que significa determinar um volume da célula unitária. Posteriormente os valores dos coeficientes de Hubbard foram alterados até que o momento magnético tivesse um valor abaixo de um determinado valor de referência, aproximadamente $\mu=0,06 \mu_B$. Os resultados obtidos nesta configuração são mostrados nas figuras seguintes. Deve se destacar que nestes cálculos as correlações eletrônicas foram consideradas nas três espécies químicas e com uma célula unitária duplicada no eixo x e com uma configuração magnética.

Como pode ser observado na Fig. 4.14 o momento magnético diminui conforme a pressão aumenta, o que está em concordância com o fato de que ao aplicar pressão estamos nos afastando do PQC. Um aspecto interessante é que a dependência $U(P)$ obtida foi linear, o que está de acordo com a literatura para outros sistemas citados anteriormente. Esta dependência aparece mostrada na Fig. 4.15 onde são apresentados as variações dos termos de Hubbard em função da pressão. No gráfico (a) é mostrado o valor de U relativo aos orbitais f do Ce em função da pressão, enquanto que no gráfico (b) é apresentado a evolução do termo de Hubbard relativo aos orbitais d do Co. Nos orbitais- d do íon de In uma pequena variação foi verificada nos valores de U , como consequência da menor influência deste

termo nas correlações eletrônicas do sistema. Embora tenha sido considerado U para o In, os resultados não serão apresentados aqui, uma vez que o coeficiente angular na variação de U com a pressão é muito menor em relação ao coeficiente angular do Ce e do Co. Os valores de U no sítio do Índio oscilaram entre 1,9 eV a $P=0$ GPa a 2,2 eV em $P=5,6$ GPa. Nas Fig. 4.15 (a) e (b) são também mostrados os coeficientes angulares ajustados.

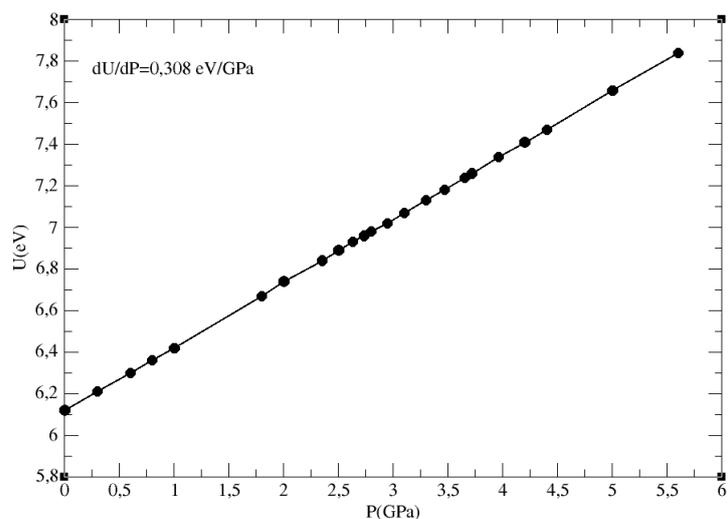


(a)

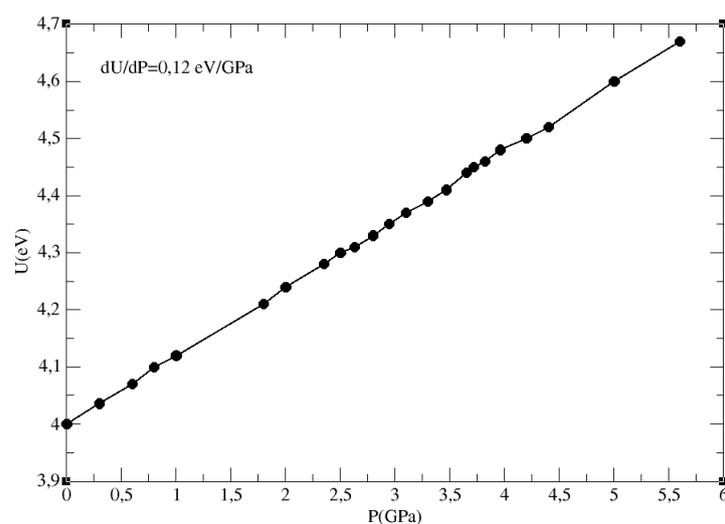


(b)

Figura 4.14. (a) Razão c/a em função da pressão. (b) Curva dos momentos magnéticos dos orbitais f do Ce em função da pressão com a estrutura cristalina tendo a razão c/a constante.



(a)



(b)

Figura 4.15. Termo de Hubbard(U) em função da pressão. (a) Para as correlações no $U(\text{Ce})_f$. (b) Para as correlações no $U(\text{Co})_d$.

Na Fig. 4.16 é apresentada a energia do sistema em função da pressão ao levar em consideração a dependência com a pressão das correlações eletrônicas, conforme mostrado na Fig. 4.15. A energia do sistema aumenta com a pressão conforme esperado, pois os termos repulsivos U aumentam com a pressão. Pode-se dizer que o aumento da energia do sistema tem uma dependência linear com P (GPa).

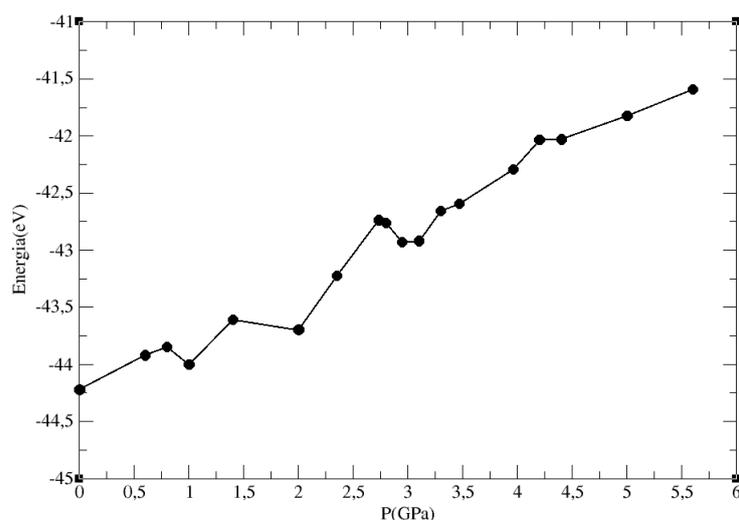


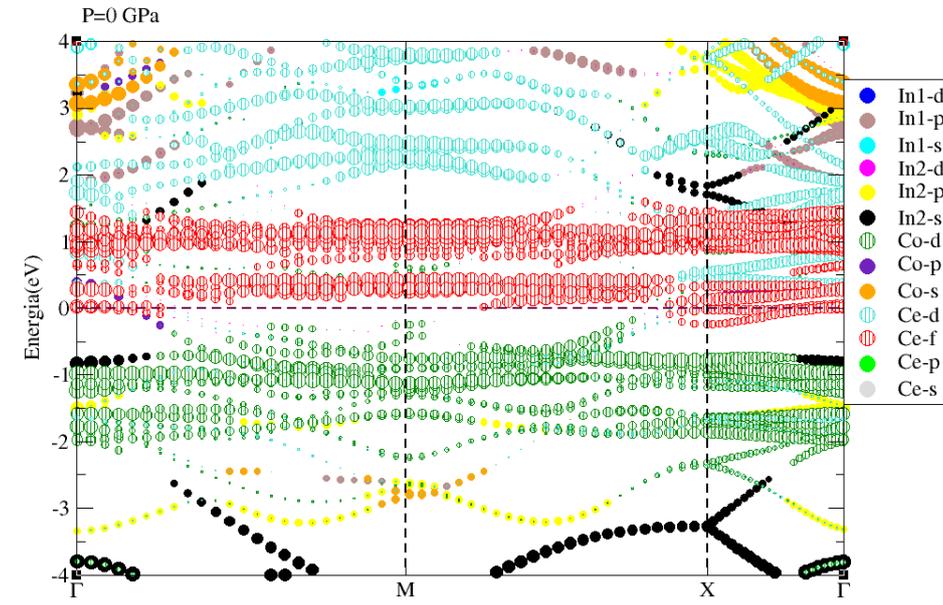
Figura 4.16. Energia em função da pressão.

Em resumo, pode-se concluir que para fins de simular uma diminuição das flutuações magnéticas conforme pressão é aplicada no CeCoIn_5 , é extremamente importante ou até essencial levar em consideração os termos de Hubbard (U) variáveis com a pressão aplicada. A $P = 0$ GPa o sistema apresenta um momento magnético de $0,2 \mu_B$. Este momento diminui com o aumento da pressão, devido fundamentalmente aos efeitos da mesma sobre as correlações eletrônicas. O resultado obtido aqui está em concordância com o diagrama de fases $T \times P$ apresentado na Fig. 2.22, o qual mostra ausência de ordem magnética de longo alcance para pressões hidrostáticas aplicadas ao sistema, ou seja, a aplicação de pressão hidrostática ($P > 0$ GPa) afasta o sistema de um PCQ fazendo com que as flutuações magnéticas sejam irrelevantes.

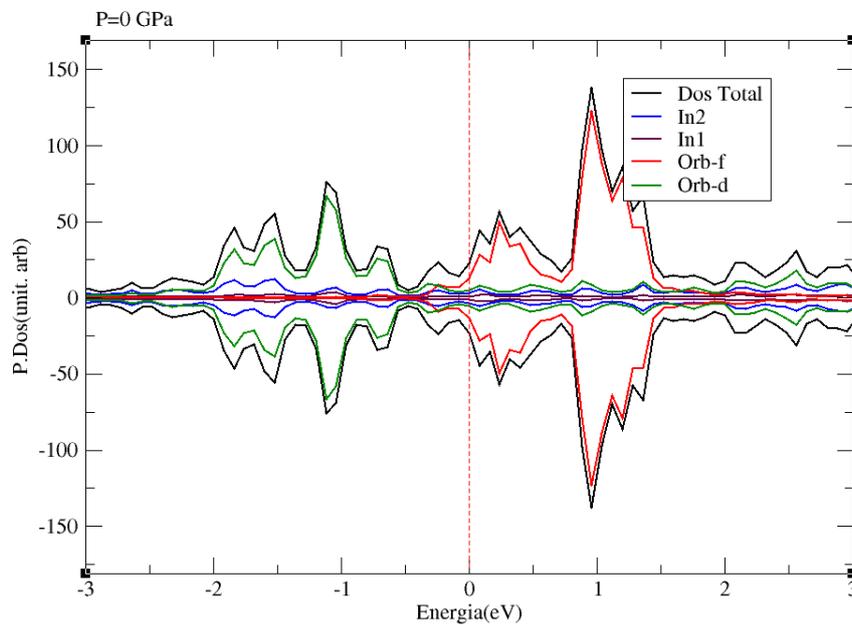
4.2.4 Estrutura eletrônica do CeCoIn_5 sobre efeito de pressão.

Conforme discutido na seção anterior, a redução do momento magnético em função de P (GPa) pode ser simulada a partir dos efeitos da pressão sobre as correlações eletrônicas do CeCoIn_5 . A princípio, pressões aplicadas sobre o sistema deveriam mudar também a estrutura de bandas do sistema. Nesta última parte se discute os efeitos da pressão sobre a estrutura de bandas. Para os cálculos será considerada uma célula magnética e sempre considerando U dependente da pressão, ao usar a mesma dependência linear dos termos $U(P)$ para cada espécie química mostrada na Fig. 4.15. Para visualizar mudanças na estrutura eletrônica, a estrutura de banda e a DOS foram calculadas a $P=0$ GPa. Em seguida, os cálculos foram repetidos para diferentes pressões e comparados em relação a $P=0$ GPa. As figuras seguintes mostram as estruturas de banda e a P.DOS calculadas ao considerar as dependências $U(P)$ encontradas na seção anterior. Na Fig. 4.17 (a) e 4.17 (b) são apresentadas a estrutura de bandas e a P.DOS da célula antiferromagnética apresentada

na Fig. 4.10 e obtidas a $P=0$ GPa.



(a) Estrutura de bandas

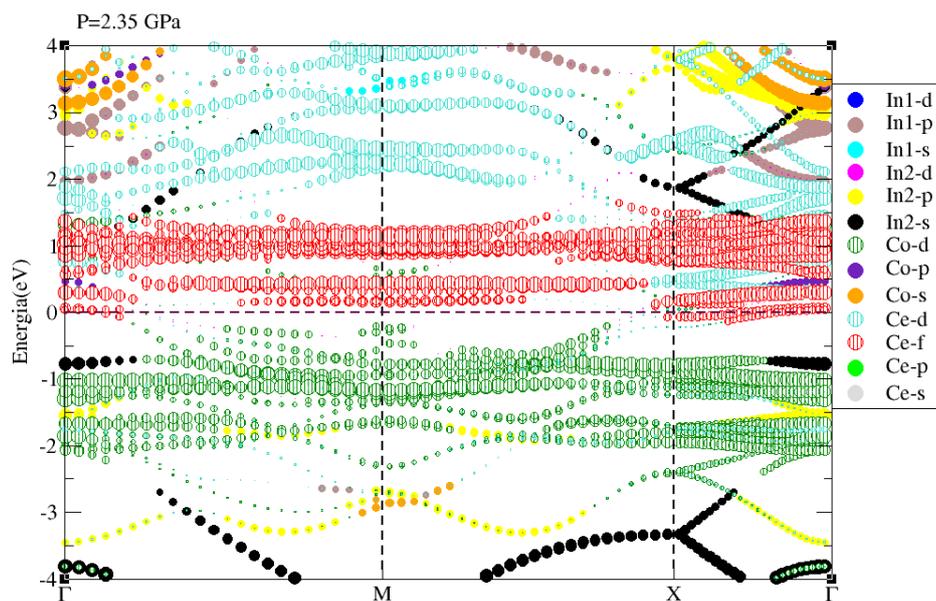


(b) P.DOS

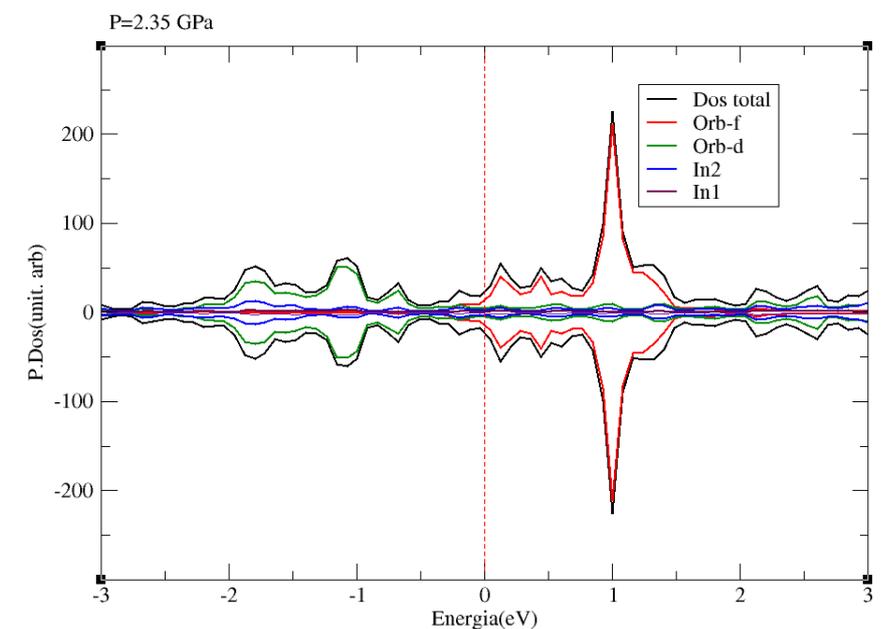
Figura 4.17. (a) Estrutura de bandas e (b) P.DOS do CeCoIn_5 a $P=0$ GPa da estrutura AF.

Na estrutura de bandas observa-se a existência de bandas- f que atravessam o nível de Fermi. Já as bandas d do Co e p do In contribuem em menor quantidade com estados no

nível de Fermi. Por sua vez, acima do nível de Fermi, além da hibridização entre bandas-*f* do Ce e as bandas-*p* do Co são também observadas sobreposições entre bandas do Co-*d*, Ce-*d* e In2-*s*. Na Fig. 4.17 (b) é apresentada a P.DOS com as contribuições específicas dos orbitais *f* do Ce, *d* do Co, e outras contribuições relativas aos íons In2 e In1. Mais uma vez, são observados 2 picos acima do nível de Fermi relativos aos estados *f* do Ce. Já abaixo do nível de Fermi a maior contribuição vem dos estados *d* do Co e em menor escala as contribuições provenientes dos íons de In. Nas figuras 4.18, 4.19 e 4.20 são apresentadas as estruturas de bandas e P.DOS sobre efeito de pressão a $P=2,35$ GPa, $P=3,3$ GPa e $P=4,4$ GPa respectivamente.

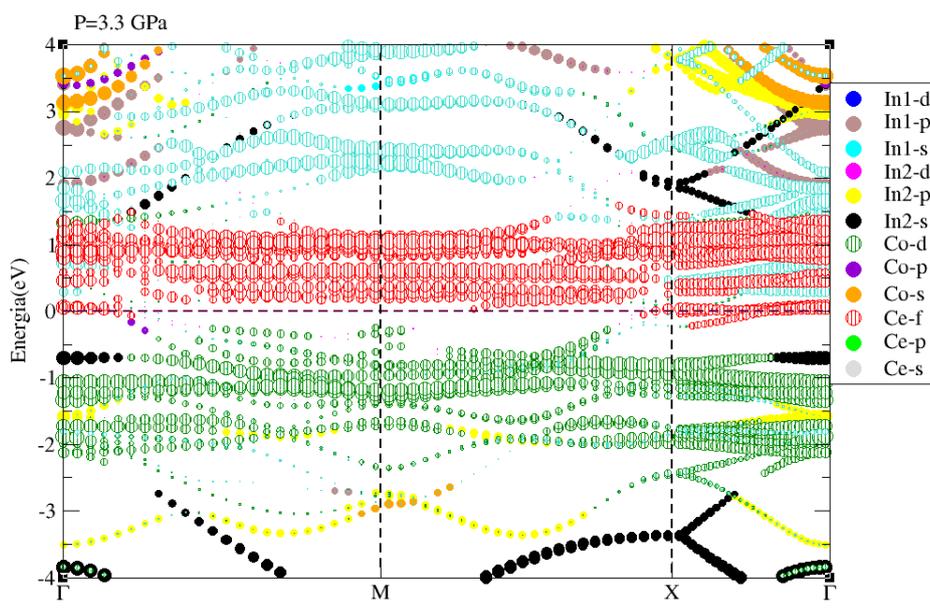


(a) Estrutura de bandas

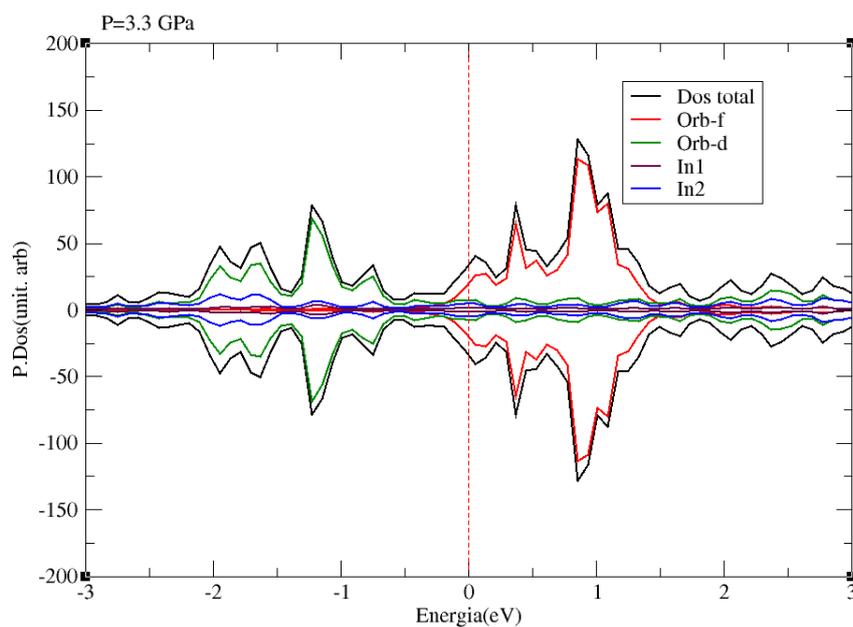


(b) P.DOS

Figura 4.18. (a) Estrutura de bandas e (b) P.DOS a $P=2,35$ GPa da estrutura AF.

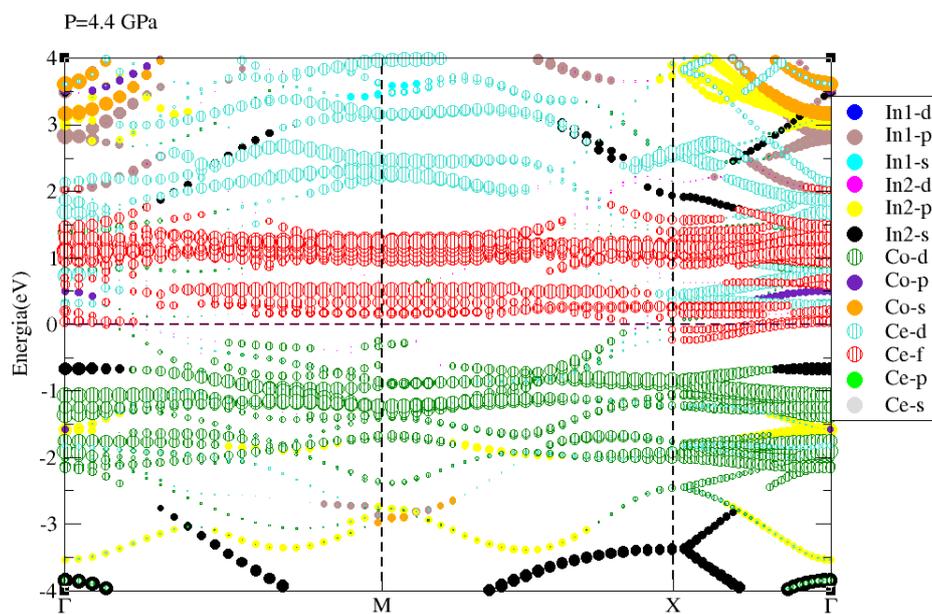


(a) Estrutura de bandas

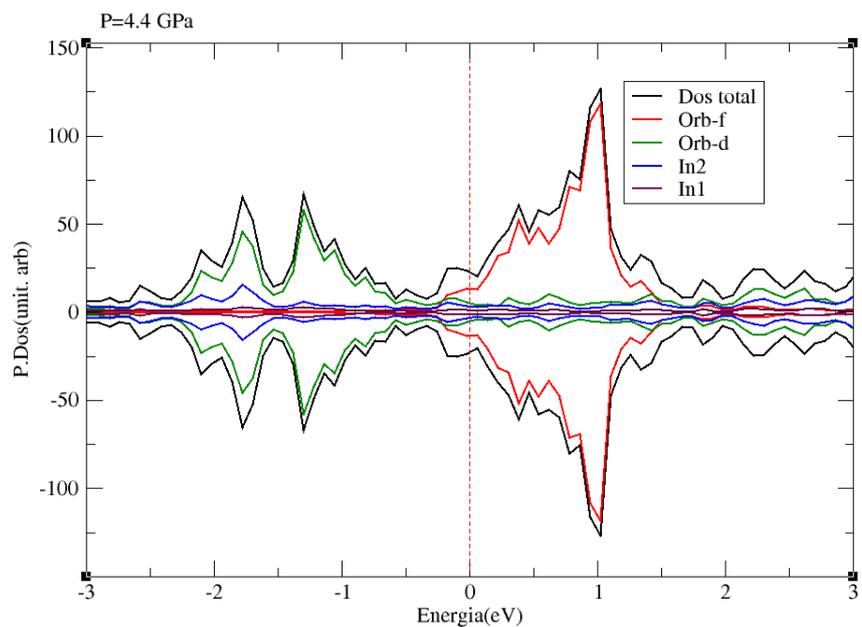


(b) P.DOS

Figura 4.19. (a) Estrutura de bandas e (b) P.DOS a $P=3,3$ GPa da estrutura AF.



(a) Estrutura de bandas



(b) P.DOS

Figura 4.20. (a) Estrutura de bandas e (b) P.DOS a P=4,4 GPa da estrutura AF.

A $P=2,35$ GPa na Fig. 4.18, pouca diferença é observada em relação a $P=0$ GPa, exceto que as bandas relativas ao Co- p não atravessam o nível de Fermi como acontecia anteriormente, o que mostra assim uma menor contribuição do Co ao nível de Fermi. Para pressões de $P=3,3$ GPa e $P=4,4$ GPa nas respectivas figuras 4.19 e 4.20, pouca diferença se faz presente na estrutura eletrônica em relação aos resultados anteriores. Logo, das figuras apresentadas anteriormente, pode-se concluir que não foi observada uma mudança significativa na estrutura de bandas do sistema, pelo menos até a máxima pressão incluída neste estudo, $P=4,4$ GPa. Possivelmente para pressões maiores poderia se verificar uma mudança em sua estrutura. Este estudo pode ser abordado em futuros trabalhos.

Apesar de que as estruturas eletrônicas não apresentaram mudanças significativas em função da pressão aplicada ao sistema, a hibridização dos orbitais f do Ce com bandas de condução é um ponto que não pode ser quantificado diretamente das figuras e que é extremamente relevante ao sistema em estudo. Isto motivou uma análise mais profunda sobre esta problemática. Conforme discutido na referência [62] uma forma simples de quantificar a hibridização entre as bandas em destaque pode ser obtida ao calcular um parâmetro de hibridização $V(d)$ através das seguintes expressões,

$$V_{df} = c_1 \frac{\hbar^2 (r_d^3 r_f^5)^{\frac{1}{2}}}{m_e d^6} \quad (4.9)$$

$$V_{pf} = c_2 \frac{\hbar^2 (r_p r_f^5)^{\frac{1}{2}}}{m_e d^5} \quad (4.10)$$

Na equação anterior os índices (f,d,p) referem-se às bandas f do Ce, d do Co e p do In. c_1 e c_2 são constantes numéricas (para ligações do tipo σ , $c_1=10 \sqrt{21}/\pi$ e $c_2=450 \sqrt{35}/\pi$) enquanto r_p , r_d e r_f se referem ao raio das respectivas funções de onda eletrônica dos elétrons, valor este tabulado na literatura. Na expressão, m_e representa a massa do elétron e \hbar a constante de Planck dividida por 2π . Finalmente d é a distância entre os íons em questão. Este último parâmetro varia com o aumento da pressão, o que modifica a hibridização entre as respectivas bandas.

A partir dos cálculos mostrados nesta seção, foi construída a Tab. 4.7, na qual mostra como variam as distâncias entre os íons de Co e In com relação ao íon de Ce. A partir destas distâncias e ao usar as expressões anteriores foi calculado o parâmetro de hibridização normalizado sempre pelo seu valor a $P=0$ GPa, para diferentes pressões. Os valores dos parâmetros de hibridização para as diferentes pressões são mostrados na Tab. 4.8. A Fig. 4.21 mostra a dependência do parâmetro de hibridização com a pressão, em relação ao valor do parâmetro a $P=0$ GPa. Esta figura ajuda a entender qualitativamente como muda a hibridização entre as bandas f do Ce referentes às bandas d do Co e p do In conforme a pressão aumenta.

Tabela 4.7. Distâncias interatômicas entre os íons para diferentes pressões.

P(GPa)	Ce-Co (Å)	Ce-In1 (Å)	Ce-In2 (Å)
0,0	3,780	3,258	2,342
1,0	3,764	3,244	2,324
1,4	3,758	3,239	2,321
1,8	3,751	3,233	2,317
2,35	3,742	3,225	2,310
2,8	3,735	3,219	2,307
3,3	3,728	3,213	2,301
4,4	3,714	3,198	2,291
5,6	3,696	3,185	2,280

Tabela 4.8. Coeficiente de hibridizações dos orbitais f com orbitais de condução(d,p) em função da pressão.

P(GPa)	f -Co- d	f -In1- p	f -In2- p
0,0	1,00	1,00	1,00
1,0	1,02	1,02	1,04
1,4	1,03	1,03	1,04
1,8	1,04	1,04	1,05
2,35	1,06	1,05	1,07
2,8	1,07	1,06	1,08
3,3	1,08	1,07	1,09
4,4	1,11	1,09	1,11
5,6	1,14	1,11	1,14

A Fig. 4.21 mostra claramente que o aumento da pressão leva a um aumento da hibridização das bandas f do Ce com todas as outras bandas de condução. Em particular a hibridização com as bandas d proveniente dos íons de Co são aquelas que mais aumentam rapidamente com a pressão, sinalizando que este acoplamento entre as bandas Ce_f - Co_d é favorecido pela pressão. Os íons de Ce e Co estão localizados em planos diferentes dentro da célula unitária do $CeCoIn_5$. Como os estados f do Ce e d do Co representam as contribuições mais significativas à densidade de estados no nível de Fermi, então um aumento relevante da hibridização entre as bandas Ce_f e Co_d sinaliza uma transformação 2D para 3D na dimensionalidade do sistema físico em estudo.

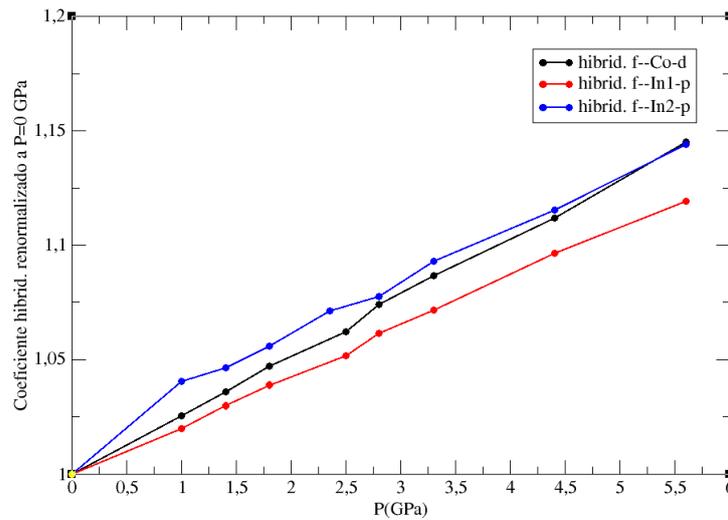


Figura 4.21. Comportamento das hibridizações dos orbitais f com orbitais de condução (d, p).

A conclusão anterior, possivelmente, pode ser bem relevante para explicar a curva de $T_c(P)$ encontrada no diagrama de fases $T \times P$ da Fig. 2.22. Como discutido ao longo deste trabalho, existem fortes evidências de que a supercondutividade no sistema CeCoIn_5 é mediada por um mecanismo de natureza magnética. Dentro deste cenário, a formação de pares de Cooper pode ser descrita por um potencial de atração V que é proporcional à suscetibilidade magnética local, ou seja, $V \approx \chi_i$. Perto de um PCQ, χ_i é amplificada devido às flutuações magnéticas no sistema. No entanto, para spins localizados a uma distância d , χ_i é proporcional a $\frac{1}{d}$ para sistemas 2D e proporcional a $\frac{1}{d^2}$ para sistemas 3D [62]. Logo uma mudança na dimensionalidade do sistema 2D para 3D seria prejudicial para o potencial de atração mediada magneticamente entre elétrons. Em nosso sistema, conforme P aumenta, não só as flutuações magnéticas diminuem, como também a dimensionalidade do sistema aumenta. Ambos os fatores se combinam para destruir a supercondutividade emergente neste sistema.

Em resumo, concluímos que o aumento da pressão não modifica a estrutura de bandas significativamente. No entanto, as hibridizações entre as banda $\text{Ce-}f$ e as bandas de condução aumentam significativamente. Este efeito deslocaliza os estados f do Ce e destrói as flutuações magnéticas no sistema, além de mudar a dimensionalidade do sistema. Todos estes fatores são decisivos para destruir a supercondutividade no CeCoIn_5 para valores elevados de pressão.

Capítulo 5

Conclusões

Com base nos resultados apresentados neste trabalho foi possível obter algumas conclusões sobre a estrutura de bandas do CeCoIn_5 , assim como os efeitos da pressão na mesma. De maneira geral pode-se afirmar que as correlações eletrônicas nos orbitais relevantes do sistema são necessárias para reproduzir os parâmetros de rede da célula unitária do CeCoIn_5 . Os efeitos da pressão reduzem as flutuações magnéticas no composto, não alteram significativamente a estrutura de bandas, apesar de que a dimensionalidade do sistema parece ser afetada com a pressão aplicada.

Pode-se se concluir em particular o seguinte:

1. A estrutura eletrônica a $P = 0$ GPa sem incluir correlações eletrônicas nos orbitais f do Cério ou nos outros íons fornece a característica usual metálica do sistema, com seus parâmetros de rede próximos aos valores experimentais.
2. Ao se incluir correlações eletrônicas nos orbitais f do Cério as bandas correspondentes são mais dispersas em energia. O pico na densidade de estados associado com estas bandas acima do nível de Fermi tem a sua degenerescência quebrada.
3. Dentre as 3 configurações apresentadas levando em consideração termos de Hubbard, a configuração com 6,12 eV nos orbitais Ce- f , 4,0 eV em Co- d e 1,9 eV em In- d permitiu reproduzir os parâmetros de rede da cela unitária reportados experimentalmente.
4. Foi calculado um valor do Bulk Modulus $B_0=67,44$ GPa o qual foi da ordem do valor encontrado experimentalmente que é igual a $B_{exp}=72,80 \pm 2,9$ GPa.
5. Os efeitos da pressão sobre as flutuações magnéticas foram estudados considerando uma dependência linear entre os termos de Hubbard e a pressão. As flutuações magnéticas diminuem conforme a pressão aumenta.

6. As estruturas de bandas e as suas principais características não mudam conforme a pressão aplicada ao sistema é aumentada. No entanto a hibridização do orbital f do Cério com as bandas de condução aumenta, o que sinaliza uma mudança 2D-3D na dimensionalidade do sistema.

Referências Bibliográficas

- [1] Andres, K., Graebner, J. E. & Ott, H. R. $4f$ -Virtual-Bound-State Formation in CeAl_3 at Low Temperatures. *Phys. Rev. Lett.* **35**, 1779–1782 (1975). URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.35.1779>.
- [2] Bruls, G. *et al.* Unusual B - T phase diagram of the heavy-fermion superconductor CeCu_2Si_2 . *Phys. Rev. Lett.* **72**, 1754–1757 (1994). URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.72.1754>.
- [3] Stewart, G. R. Non-Fermi-liquid behavior in d - and f -electron metals. *Rev. Mod. Phys.* **73**, 797–855 (2001). URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.73.797>.
- [4] OLIVEIRA, I. & DE JESUS, V. *Introdução a Física do Estado Sólido* (LIVRARIA DA FISICA, 2005). URL <https://books.google.com.br/books?id=LsI3naqT7ZYC>.
- [5] Kondo, J. Resistance Minimum in Dilute Magnetic Alloys. *Progress of Theoretical Physics* **32**, 37–49 (1964). URL <http://ptp.oxfordjournals.org/content/32/1/37.abstract>.
<http://ptp.oxfordjournals.org/content/32/1/37.full.pdf+html>.
- [6] Sheikin, I., Wang, Y., Bouquet, F., Lejay, P. & Junod, A. Specific heat of heavy-fermion CePd_2Si_2 in high magnetic fields. *Journal of Physics: Condensed Matter* **14**, L543 (2002). URL <http://stacks.iop.org/0953-8984/14/i=28/a=104>.
- [7] Kadowaki, K. & Woods, S. Universal relationship of the resistivity and specific heat in heavy-fermion compounds. *Solid State Communications* **58**, 507 – 509 (1986). URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0038109886907854>.
- [8] Petrovic, C. *et al.* Heavy-fermion superconductivity in CeCoIn_5 at 2.3 K. *Journal of Physics: Condensed Matter* **13**, L337 (2001). URL <http://stacks.iop.org/0953-8984/13/i=17/a=103>.
- [9] Costa-Quintana, J. & López-Aguilar, F. Self-consistent electronic structure of CeCoIn_5 considering Coulomb correlation effects. *Journal of Physics: Condensed Matter* **16**, 6941 (2004). URL <http://stacks.iop.org/0953-8984/16/i=39/a=026>.

- [10] Kulik, H. J. & Marzari, N. Accurate potential energy surfaces with a DFT+U(R) approach. *The Journal of Chemical Physics* **135** (2011). URL <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jcp/135/19/10.1063/1.3660353>.
- [11] Hsu, H., Umemoto, K., Cococcioni, M. & Wentzcovitch, R. First-principles study for low-spin LaCoO₃ with a structurally consistent Hubbard U. *Phys. Rev. B* **79**, 125124 (2009). URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.79.125124>.
- [12] Tsuchiya, T., Wentzcovitch, R. M., da Silva, C. R. S. & de Gironcoli, S. Spin Transition in Magnesiowüstite in Earth's Lower Mantle. *Phys. Rev. Lett.* **96**, 198501 (2006). URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.96.198501>.
- [13] Martin, D. L. Specific Heat of Copper, Silver, and Gold below 30K. *Phys. Rev. B* **8**, 5357–5360 (1973). URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.8.5357>.
- [14] Riseborough, P., Schmiedeshoff, G. & Smith, J. Heavy-Fermion Superconductivity. In Bennemann, K. & Ketterson, J. (eds.) *Superconductivity*, 1031–1154 (Springer Berlin Heidelberg, 2008). URL http://dx.doi.org/10.1007/978-3-540-73253-2_19.
- [15] Park, T. *et al.* Hidden magnetism and quantum criticality in the heavy fermion superconductor CeRhIn₅. *Nature* **440**, 65–68 (2006). URL <http://www.nature.com/nature/journal/v440/n7080/full/nature04571.html>.
- [16] Park, T. & Thompson, J. D. Magnetism and superconductivity in strongly correlated CeRhIn₅. *New Journal of Physics* **11**, 055062 (2009). URL <http://stacks.iop.org/1367-2630/11/i=5/a=055062>.
- [17] Fisk, Z., Sarrao, J., Smith, J. & Thompson, J. The physics and chemistry of heavy fermions. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **92**, 6663–6667 (1995). URL <http://www.pnas.org/content/92/15/6663>.
- [18] Kumagai, K., Kondoh, N., Shishido, H. & Matsuda, Y. NMR study of magnetically-ordered state in a novel superconducting phase in CeCoIn₅. *Physica C: Superconductivity* **470**, **Supplement 1**, S533 – S535 (2010). URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921453410002005>. Proceedings of the 9th International Conference on Materials and Mechanisms of Superconductivity.
- [19] Sidorov, V. A. *et al.* Superconductivity and Quantum Criticality in CeCoIn₅. *Phys. Rev. Lett.* **89**, 157004 (2002). URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.89.157004>.
- [20] Nicklas, M. *et al.* Magnetic structure of Cd-doped CeCoIn₅. *Phys. Rev. B* **76**, 052401 (2007). URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.76.052401>.

- [21] Doniach, S. The kondo lattice and weak antiferromagnetism. *Physica B+C* **91**, 231–234 (1977). URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0378436377901905>.
- [22] Holmes, A. T. *Exotic superconducting mechanisms in Fe and CeCu₂Si₂ under pressure*. Ph.D. thesis, University of Geneva (2004). URL <http://archive-ouverte.unige.ch/unige:284>.
- [23] Estrutura eletrônica do CeCoIn₅ URL <http://aflowlib.org/material.php?id=aflow:f7a85435ef3f05ee>.
- [24] Costa-Quintana, J. & López-Aguilar, F. Electronic structure of CeCoIn₅. *Phys. Rev. B* **67**, 132507 (2003). URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.67.132507>.
- [25] Poole Jr, C. P., Farach, H. A., Creswick, R. J. & Beauchamp, K. Superconductivity. *American Journal of Physics* **65**, 95–95 (1997).
- [26] Yazdani, A., Jones, B., Lutz, C., Crommie, M. & Eigler, D. Probing the local effects of magnetic impurities on superconductivity. *Science* **275**, 1767–1770 (1997). URL <http://science.sciencemag.org/content/275/5307/1767.full>.
- [27] Monthoux, P. & Lonzarich, G. p-wave and d-wave superconductivity in quasi-two-dimensional metals. *Physical Review B* **59**, 14598 (1999). URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.59.14598>.
- [28] Hertz, J. A. Quantum critical phenomena. *Phys. Rev. B* **14**, 1165–1184 (1976). URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.14.1165>.
- [29] Gegenwart, P., Si, Q. & Steglich, F. Quantum criticality in heavy-fermion metals. *nature physics* **4**, 186–197 (2008). URL <http://www.nature.com/nphys/journal/v4/n3/full/nphys892.html>.
- [30] Löhneysen, H. v., Rosch, A., Vojta, M. & Wölfle, P. Fermi-liquid instabilities at magnetic quantum phase transitions. *Rev. Mod. Phys.* **79**, 1015–1075 (2007). URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.79.1015>.
- [31] Maple, M. B. *et al.* Single-ion scaling of the low-temperature properties of f-electron materials with non-Fermi-liquid groundstates. *Journal of Physics: Condensed Matter* **8**, 9773 (1996). URL <http://stacks.iop.org/0953-8984/8/i=48/a=008>.
- [32] Bennemann, K.-H. & Ketterson, J. B. *Superconductivity: Volume 1: Conventional and Unconventional Superconductors Volume 2: Novel Superconductors* (Springer Science & Business Media, 2008).

- [33] Knebel, G., Aoki, D. & Flouquet, J. Antiferromagnetism and superconductivity in cerium based heavy-fermion compounds. *Comptes Rendus Physique* **12**, 542–566 (2011). URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1631070511001204>.
- [34] Abrikosov, A. A. & Khalatnikov, I. M. The theory of a fermi liquid (the properties of liquid ^3He at low temperatures). *Reports on Progress in Physics* **22**, 329 (1959). URL <http://stacks.iop.org/0034-4885/22/i=1/a=310>.
- [35] Steglich, F. *et al.* Superconductivity in the Presence of Strong Pauli Paramagnetism: CeCu_2Si_2 . *Phys. Rev. Lett.* **43**, 1892–1896 (1979). URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.43.1892>.
- [36] Jaccard, D., Behnia, K. & Sierro, J. Pressure induced heavy fermion superconductivity of CeCu_2Ge_2 . *Physics Letters A* **163**, 475–480 (1992). URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0375960192908600>.
- [37] Magnetism and Kondo effect in $\text{CePd}_2\text{Si}_{2-x}\text{Ge}_x$, author = Das, I. and Sampathkumaran, E. V. *Phys. Rev. B* **44**, 9711–9714 (1991). URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.44.9711>.
- [38] Stewart, G. R. Heavy-fermion systems. *Rev. Mod. Phys.* **56**, 755–787 (1984). URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.56.755>.
- [39] Wilson, K. G. The renormalization group: Critical phenomena and the Kondo problem. *Rev. Mod. Phys.* **47**, 773–840 (1975). URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.47.773>.
- [40] Hewson, A. C. *The Kondo problem to heavy fermions*, vol. 2 (Cambridge university press, 1997). URL <http://www.cambridge.org/us/academic/subjects/physics/condensed-matter-physics-nanoscience-and-mesoscopic-physics/kondo-problem-heavy-fermions>.
- [41] Kouwenhoven, L. & Glazman, L. Revival of the Kondo effect. *Physics World* **14**, 33 (2001). URL <http://stacks.iop.org/2058-7058/14/i=1/a=28>.
- [42] Aynajian, P. *et al.* Visualizing heavy fermions emerging in a quantum critical Kondo lattice. *Nature* **486**, 201–206 (2012). URL <http://www.nature.com/nature/journal/v486/n7402/full/nature11204.html>.
- [43] Kasuya, T. A Theory of Metallic Ferro- and Antiferromagnetism on Zener's Model. *Progress of Theoretical Physics* **16**, 45–57 (1956). URL <http://ptp.oxfordjournals.org/content/16/1/45.abstract>. <http://ptp.oxfordjournals.org/content/16/1/45.full.pdf+html>.
- [44] Yosida, K. Magnetic Properties of Cu-Mn Alloys. *Phys. Rev.* **106**, 893–898 (1957). URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.106.893>.

- [45] Santos, C. & Nolting, W. Ferromagnetism in the Kondo-lattice model. *Phys. Rev. B* **65**, 144419 (2002). URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.65.144419>.
- [46] Essler, F. H., Frahm, H., Göhmann, F., Klümper, A. & Korepin, V. E. *The one-dimensional Hubbard model* (Cambridge University Press, 2005).
- [47] Zhang, Y.-h. *et al.* Temperature and magnetic field dependence of a Kondo system in the weak coupling regime. *Nature communications* **4** (2013). URL <http://www.nature.com/ncomms/2013/130701/ncomms3110/full/ncomms3110.html>.
- [48] Alloul, H. From Friedel oscillations and Kondo effect to the pseudogap in cuprates. *Journal of superconductivity and novel magnetism* **25**, 585–608 (2012). URL https://www.researchgate.net/publication/224053793_From_Friedel_Oscillations_and_Kondo_Effect_to_the_Pseudogap_in_Cuprates.
- [49] Gorshkov, A. *et al.* Two-orbital SU(N) magnetism with ultracold alkaline-earth atoms. *Nature Physics* **6**, 289–295 (2010). URL <http://www.nature.com/nphys/journal/v6/n4/abs/nphys1535.html>.
- [50] Ashcroft, N. W. & Mermin, N. D. *Solid state physics* (holt, rinehart and winston, new york, 1976). *There is no corresponding record for this reference* 490–495 (2005).
- [51] Fermi, E. Sulla quantizzazione del gas perfetto monoatomico. *Rend. Lincei* **3**, 145–149 (1926). URL <http://arxiv.org/abs/cond-mat/9912229>.
- [52] Schulz, H. Fermi liquids and non-Fermi liquids. *arXiv preprint cond-mat/9503150* **31** (1995). URL <https://arxiv.org/abs/cond-mat/9503150#>.
- [53] Kaveh, M. & Wisner, N. Electron-electron scattering in conducting materials. *Advances in Physics* **33**, 257–372 (1984). URL <http://dx.doi.org/10.1080/00018738400101671>.
<http://dx.doi.org/10.1080/00018738400101671>.
- [54] Schröder, A. *et al.* Onset of antiferromagnetism in heavy-fermion metals. *Nature* **407**, 351–355 (2000). URL <http://www.nature.com/nature/journal/v407/n6802/abs/407351a0.html>.
- [55] Custers, J. *et al.* The break-up of heavy electrons at a quantum critical point. *Nature* **424**, 524–527 (2003). URL <http://www.nature.com/nature/journal/v424/n6948/full/nature01774.html>.
- [56] Si, Q., Rabello, S., Ingersent, K. & Smith, J. L. Locally critical quantum phase transitions in strongly correlated metals. *Nature* **413**, 804–808 (2001). URL <http://www.nature.com/nature/journal/v413/n6858/abs/413804a0.html>.

- [57] Grosche, F. M. *et al.* Superconductivity on the threshold of magnetism in CePd₂Si₂ and CeIn₃. *Journal of Physics: Condensed Matter* **13**, 2845 (2001). URL <http://stacks.iop.org/0953-8984/13/i=12/a=309>.
- [58] Moshopoulou, E., Fisk, Z., Sarrao, J. & Thompson, J. Crystal Growth and Intergrowth Structure of the New Heavy Fermion Materials CeIrIn₅ and CeRhIn₅. *Journal of Solid State Chemistry* **158**, 25–33 (2001). URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022459600990522>.
- [59] Settai, R. *et al.* Quasi-two-dimensional Fermi surfaces and the de Haas-van Alphen oscillation in both the normal and superconducting mixed states of CeCoIn₅. *Journal of Physics: Condensed Matter* **13**, L627 (2001). URL <http://stacks.iop.org/0953-8984/13/i=27/a=103>.
- [60] Momma, K. & Izumi, F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *J. Appl. Cryst.* **44**, 1272 (2011). <http://dx.doi.org/10.1107/S0021889811038970>.
- [61] Pagliuso, P. *et al.* Multiple phase transitions in Ce(Rh,Ir,Co)In₅. *Physica B: Condensed Matter* **312**, 129–131 (2002). URL <http://arxiv.org/abs/cond-mat/0107266>.
- [62] Kumar, R. S., Cornelius, A. L. & Sarrao, J. L. Compressibility of CeMIn₅ and Ce₂MIn₈ (M = Rh, Ir, and Co) compounds. *Phys. Rev. B* **70**, 214526 (2004). URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.70.214526>.
- [63] Jones, R. O. & Gunnarsson, O. The density functional formalism, its applications and prospects. *Rev. Mod. Phys.* **61**, 689 (1989). <http://dx.doi.org/10.1103/RevModPhys.61.689>.
- [64] Burke, K. Perspective on density functional theory. *J. Chem. Phys.* **136**, 150901 (2012). <http://dx.doi.org/10.1063/1.4704546>.
- [65] Vienna Ab initio Simulation Package (VASP) URL <http://www.vasp.at/>.
- [66] Schrödinger, E. An Undulatory Theory of the Mechanics of Atoms and Molecules. *Phys. Rev.* **28**, 1049 (1926). <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.28.1049>.
- [67] Born, M. & Oppenheimer, R. Zur Quantentheorie der Molekeln. *Annalen der Physik* **389**, 457 (1927). <http://dx.doi.org/10.1002/andp.19273892002>.
- [68] Fischer, C. F. General Hartree-Fock program. *Computer Physics Communications* **43**, 355 – 365 (1987). URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010465587900531>.
- [69] Hohenberg, P. & Kohn, W. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev.* **136**, B864–B871 (1964). <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864>.

- [70] Parr, R. G. & Yang, W. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules* (Oxford University Press, New York, 1989). ISBN: 978-0-19-509276-9.
- [71] Kohn, W. & Sham, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev.* **140**, A1133–A1138 (1965). <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133>.
- [72] Ceperley, D. M. & Alder, B. J. Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method. *Phys. Rev. Lett.* **45**, 566 (1980). <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.45.566>.
- [73] Perdew, J. P. & Zunger, A. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Phys. Rev. B* **23**, 5048 (1981). <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.23.5048>.
- [74] Perdew, J. P. & Wang, Y. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Phys. Rev. B* **45**, 13244 (1992). <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.45.13244>.
- [75] Perdew, J. P., Burke, K. & Ernzerhof, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996). <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>.
- [76] Payne, M. C., Teter, M. P., Allan, D. C., Arias, T. A. & Joannopoulos, J. D. Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients. *Rev. Mod. Phys.* **64**, 1045 (1992). <http://dx.doi.org/10.1103/RevModPhys.64.1045>.
- [77] Phillips, J. C. & Kleinman, L. New Method for Calculating Wave Functions in Crystals and Molecules. *Phys. Rev.* **116**, 287 (1959). <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.116.287>.
- [78] Kaxiras, E. *Atomic and Electronic Structure of Solids* (Cambridge University Press, New York, 2003). ISBN: 978-0-521-52339-4.
- [79] Troullier, N. & Martins, J. L. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. *Phys. Rev. B* **43**, 1993 (1991). <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.43.1993>.
- [80] Rappe, A. M., Rabe, K. M., Kaxiras, E. & Joannopoulos, J. D. Optimized Pseudopotentials. *Phys. Rev. B* **41**, 1227 (1990). <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.41.1227>.
- [81] Bengone, O., Alouani, M., Blöchl, P. & Hugel, J. Implementation of the projector augmented-wave LDA+U method: Application to the electronic structure of NiO. *Physical Review B* **62**, 16392 (2000). URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.62.16392>.

- [82] Anisimov, V. I., Aryasetiawan, F. & Lichtenstein, A. I. First-principles calculations of the electronic structure and spectra of strongly correlated systems: the LDA+U method. *Journal of Physics: Condensed Matter* **9**, 767 (1997). URL <http://stacks.iop.org/0953-8984/9/i=4/a=002>.
- [83] Şaşlıoğlu, E., Friedrich, C. & Blügel, S. Effective Coulomb interaction in transition metals from constrained random-phase approximation. *Phys. Rev. B* **83**, 121101 (2011). URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.83.121101>.
- [84] Hubbard, J. Electron Correlations in Narrow Energy Bands. II. The Degenerate Band Case. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences* **277**, 237–259 (1964). URL <http://www.jstor.org/stable/2414862>.
- [85] Forti, M., Alonso, P., Gargano, P. & Rubiolo, G. Transition Metals Monoxides. An LDA+U Study. *Procedia Materials Science* **1**, 230 – 234 (2012). URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2211812812000326>. 11th International Congress on Metallurgy and Materials SAM/CONAMET 2011.
- [86] Liechtenstein, A. I., Anisimov, V. I. & Zaanen, J. Density-functional theory and strong interactions: Orbital ordering in Mott-Hubbard insulators. *Phys. Rev. B* **52**, R5467–R5470 (1995). URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.52.R5467>.
- [87] Dudarev, S. L., Botton, G. A., Savrasov, S. Y., Humphreys, C. J. & Sutton, A. P. Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: An LSDA+U study. *Phys. Rev. B* **57**, 1505–1509 (1998). URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.57.1505>.
- [88] Setyawan, W. & Curtarolo, S. High-throughput electronic band structure calculations: Challenges and tools. *Computational Materials Science* **49**, 299 (2010). <http://dx.doi.org/10.1016/j.commatsci.2010.05.010>.
- [89] Jiang, Y., Adams, J. B. & van Schilfgaarde, M. Density-functional calculation of CeO₂ surfaces and prediction of effects of oxygen partial pressure and temperature on stabilities. *The Journal of Chemical Physics* **123** (2005). URL <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jcp/123/6/10.1063/1.1949189>.
- [90] Rudenko, A. N., Keil, F. J., Katsnelson, M. I. & Lichtenstein, A. I. Adsorption of cobalt on graphene: Electron correlation effects from a quantum chemical perspective. *Phys. Rev. B* **86**, 075422 (2012). URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.86.075422>.
- [91] Erhart, P., Albe, K. & Klein, A. First-principles study of intrinsic point defects in ZnO: Role of band structure, volume relaxation, and finite-size effects. *Phys. Rev. B* **73**, 205203 (2006). URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.73.205203>.

- [92] Murnaghan, F. D. The Compressibility of Media under Extreme Pressures. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **30**, 244–247 (1944). URL <http://www.pnas.org/content/30/9/244.short>. <http://www.pnas.org/content/30/9/244.full.pdf>.
- [93] Ahmad, J. F. & Alkammash, I. Y. Theoretical study of some thermodynamical properties for solid under high pressure using finite-strain {EOS}. *Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences* **12**, 17 – 22 (2012). URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1815385212000223>.
- [94] Brady, N. *et al.* Equation of state and electrical resistivity of the heavy fermion superconductor CeCoIn₅ to 51 GPa. *The European Physical Journal B* **86**, 1–4 (2013). URL <http://dx.doi.org/10.1140/epjb/e2013-40563-7>.
- [95] Kenzelmann, M. *et al.* Coupled superconducting and magnetic order in CeCoIn₅. *Science* **321**, 1652–1654 (2008). URL http://adsabs.harvard.edu/cgi-bin/nph-abs_connect?fforward=http://dx.doi.org/10.1126/science.1161818.
- [96] Normile, P. S. *et al.* High-pressure structural parameters of the superconductors CeMIn₅ and PuMGa₅ ($M = \text{Co, Rh}$). *Phys. Rev. B* **72**, 184508 (2005). URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.72.184508>.