

RESPOSTAS MAGNÉTICAS EM LIGAS METÁLICAS COM DESORDEM SUBSTITUCIONAL
PELA APROXIMAÇÃO DE POTENCIAL COERENTE (CPA)

Tese de Mestrado

a ser defendida

por

Aglaê Cristina Navarro de Magalhães

no

CENTRO BRASILEIRO DE PESQUISAS FÍSICAS

Rio de Janeiro

- 1976 -

AGRADECIMENTOS

Ao Mestre e Amigo Affonso Gomes, cujos ensinamentos e dedicação me foram muito valiosos.

Ao Professor Jacques Danon e aos amigos e colegas de trabalho, pela colaboração e incentivo.

A Helena de Souza Ciccarino e Marlene Bonacossa Mello, extremamente atenciosas e eficientes no trabalho datilográfico.

A Péricles Fernandes de Jesus, pela execução dos desenhos.

Sou grata em particular aos meus pais, pelo estímulo e amizade.

Ao Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, pelas facilidades a mim oferecidas durante a realização deste trabalho.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, pelo auxílio financeiro.

R E S U M O

Neste trabalho obtemos as respostas em primeira ordem a pequenos campos magnéticos estáticos e uniformes em ligas binárias metálicas com desordem substitucional dentro da aproximação de Potencial Coerente (CPA). No caso de sistemas desordenados híbridos (i.e. ligas de metais tipo transição e de actinídeos), onde é considerada somente a desordem diagonal, calculamos as respostas magnéticas ("susceptibilidades parciais") no limite de bandas largas (aproximação Hartree-Fock) e no limite de fortes correlações Coulombianas (aproximações Hubbard e Roth). Neste último caso (método variacional de Roth) restringimo-nos, por simplicidade, a ligas de metais tipo transição. Os polos das susceptibilidades parciais estáticas fornecem, então, o critério de instabilidade ferromagnética. A influência da desordem fora da diagonal sobre este critério é examinada em sistemas a uma banda dentro da aproximação Hartree-Fock. Discutimos também de que maneira é possível corrigir os resultados obtidos em modelos com desordem diagonal para incluir os efeitos dos primeiros vizinhos.

Além dos resultados formais obtidos, apresentamos um projeto de cálculo auto-consistente visando a informações numéricas a partir das respostas magnéticas, bem como discutimos possíveis aplicações (tais como "knight-shifts" em ligas de metais de actinídeos) e perspectivas fornecidas por este trabalho.

"Saber ? Que sei eu ?
Pensar é descrever.
- Leve e azul é o céu -
Tudo é tão difícil
De compreender !..."

A ciência, uma fada
Num conto de louco ...
- A luz é lavada -
Como o que nós vemos
É nítido e pouco !

Que sei eu que abrande
Meu anseio fundo ?
O céu real e grande,
Não saber o modo
De pensar o mundo !"

Fernando Pessoa

Í N D I C E

	<u>Pág.</u>
INTRODUÇÃO GERAL	1
PLANO DE TESE	6
<u>CAPÍTULO I - A TEORIA CPA</u>	9
1) - Determinação da Hamiltoniana Efetiva pelo Método do Resolvente	10
2) - Teoria do Espalhamento Múltiplo	13
3) - Aproximação Single-Site	16
4) - Aplicação a um Modelo "Tight-Binding"	18
5) - Características Vantajosas da Teoria CPA	24
6) - Uma Generalização do CPA: Matriz-T Coerente	25
7) - Extensões e Aperfeiçoamentos da Teoria CPA	27
<u>CAPÍTULO II - HAMILTONIANAS MODELO E FORMALISMO USADO</u> ...	29
1) - Hamiltonianas Modelo	30
2) - Formalismo Usado	36
<u>CAPÍTULO III - RESPOSTA MAGNÉTICA ESTÁTICA E UNIFORME EM SISTEMAS METÁLICOS DESORDENADOS HIBRIDIZA- DOS</u>	43
Equações Gerais de Movimento Exatas à Confi- guração Fixa	44
III-A) - APROXIMAÇÃO HARTREE-FOCK	46
A-1) - Propagadores Médios	46

A-2) - Resultados em 1 ^a Ordem nos Campos Magnéticos	51
A-3) - Aplicação a Casos Específicos	59
III-B) - APROXIMAÇÃO HUBBARD (no Limite de Fortes Correlações)	65
B-1) - Propagadores Médios	65
B-2) - Resultados em 1 ^a Ordem nos Campos Magnéticos	73
B-3) - Aplicação a Casos Específicos	79
III-C) - MÉTODO VARIACIONAL DE ROTH (No Limite de Fortes Correlações)	82
C-1) - Apresentação do Método Variacional de Roth	83
C-2) - Propagadores Médios	84
C-3) - Resultados em 1 ^a Ordem nos Campos Magnéticos	99
C-4) - Aplicação a Casos Específicos	121
C-5) - Forma Explícita das Contribuições do Método Roth	124
- Comentários, Aplicações e Propostas Numéricas	125
1) Comentários	125
2) Aplicação a "Knight-Shifts"	131
3) Propostas Numéricas	132
<u>CAPÍTULO IV</u> - RESPOSTA MAGNÉTICA ESTÁTICA E UNIFORME EM SISTEMAS METÁLICOS A UMA BANDA COM DESORDEN NÃO-DIAGONAL: APROXIMAÇÃO HARTREE-FOCK	134
1) - Equações CPA	135
2) - Resposta ao Campo Magnético Externo	137
3) - Redução ao Modelo de Desordem Diagonal	144
4) - Forma Explícita da Contribuição da Desordem Não-Diagonal	144

<u>CAPÍTULO V</u> - EFEITOS DE VIZINHANÇA EM SISTEMAS METÁLICOS COM DESORDEM DIAGONAL	147
1) - Descrição do Modelo	149
2) - Cálculo Aproximado do Propagador $G_{\sigma\sigma}^{o(n)}(\alpha)(\omega)$	150
3) - Equação de Auto-Consistência para $\Sigma^{\sigma}(\omega)$	161
- Discussões, Conclusões e Perspectivas	163
<u>APÊNDICE A</u> - DEMONSTRAÇÃO DE QUE $\tilde{\Omega}_{i-\sigma}^{(\lambda)} = 0$ ($\lambda=\alpha, \beta$)	167
<u>APÊNDICE B</u> - CORREÇÃO DE "RESONANCE BROADENING" À MASSA EFETIVA $A_{-\sigma}$	172
<u>APÊNDICE C</u> - EXTENSÃO DE CPA A MODELOS COM DESORDEM NÃO- DIAGONAL	185
1) - Obtenção das Equações CPA para $\Sigma^{\sigma}(\omega)$ e $\tilde{\Sigma}^{\sigma}(\omega)$	185
2) - Expressões para as Densidades de Estado Parciais Médias $\rho_{i\sigma}(\epsilon)$	191
<u>APÊNDICE D</u> - PROJETO VISANDO A APLICAÇÕES NUMÉRICAS	195
1) - Solução Auto-Consistente em Fase Paramagnética ...	196
2) - Susceptibilidades Parciais Estáticas	214
- Fluxogramas	223
<u>APÊNDICE E</u> - DEFINIÇÃO DAS FUNÇÕES	244
1) - Funções que Aparecem em Mais de Uma Aproximação ..	244
2) - Funções que Aparecem Somente na Aproximação Hubbard	246
3) - Funções que Aparecem Somente no Método de Roth ...	247
4) - Função Associada à Desordem Não-Diagonal (Cap.IV).	251
- Tabela dos Coeficientes Dependentes da Apro- ximação	253
REFERÊNCIAS	254

INTRODUÇÃO GERAL

O estudo de propriedades de sistemas desordenados tem sido intensamente desenvolvido ultimamente. Nestes sistemas, não periódicos, o teorema de Bloch deixa de ser válido e a equação de Schroedinger deve ser resolvida não mais numa célula unitária, mas sim em todos os pontos do sistema. Consequentemente torna-se impossível obter uma solução exata desta equação para sistemas de desordenados espacialmente, exceto em alguns casos específicos.

De uma maneira geral, tem-se estudado duas classes de sistemas desordenados espacialmente:

- i) sistemas com *desordem substitucional* (conhecida também como composicional ou celular) onde os potenciais ou centros atômicos que variam localmente de sítio para sítio estão distribuídos numa rede periódica. Ex.: ligas substitucionalmente desordenadas e cristais mistos;
- ii) sistemas com *desordem estrutural* (chamada também de posicional ou topológica) onde não há periodicidade espacial regular na disposição dos potenciais ou centros atômicos. Exemplos: sólidos amorfos, semicondutores dopados e metais líquidos.

Ao longo deste trabalho estudaremos apenas *ligas binárias* $A_{c_A} B_{c_B}$ (onde $c_B = 1 - c_A$) *substitucionalmente desordenadas* cuja distribuição de átomos assumimos ser *estatisticamente independente e homogênea no espaço* de tal maneira que a probabilidade de encontrarmos um átomo do tipo i (A ou B) em qualquer sítio da rede é $c_i = N_i^{(0)}/N$, $N_i^{(0)}$ sendo o número de átomos do constituinte i

da liga e $N = N_A^{(0)} + N_B^{(0)}$ o número total de pontos da rede. Esta distribuição *randômica* de átomos A ou B ao longo da *rede periódica* implica na ausência de correlações de longo ou curto alcance, e conseqüentemente supomos não haver formação de "clusters" na liga.

Desde a publicação dos artigos de Soven⁽¹⁾, Velicky, Kirkpatrick e Ehrenreich⁽²⁾, a aproximação de Potencial Coerente (CPA), bem como suas extensões visando a incluir os efeitos dos primeiros vizinhos^(3,4,5), tem sido utilizada na descrição de várias propriedades destas ligas. Como exemplo, citaremos, entre outros, as propriedades relacionadas às características da densidade de estados (i.e., calor específico eletrônico⁽⁶⁾), propriedades de transporte^(7,8), descrição de deslocamento isomérico⁽⁹⁾ e propriedades magnéticas^(10,11,12,13). Paralelamente a estas descrições qualitativas (baseadas em modelos para a densidade de estado) vários trabalhos⁽¹⁴⁾ procuraram incluir dentro do enfoque CPA os detalhes da estrutura de bandas (calculadas por métodos tipo APW, seguidos de um esquema de interpolação⁽¹⁵⁾ envolvendo uma análise numérica bastante complexa) tendo em vista uma descrição mais detalhada dos estados a um elétron (incluindo-se degenerescência da banda d, hibridização com a banda s, etc.). Neste ponto, convém relembrar o modelo usual utilizado, entre outros, por Soven⁽¹⁾, Velicky et al.⁽²⁾ para descrever estados eletrônicos em ligas desordenadas. Neste modelo, as ligas binárias com desordem substitucional são descritas na aproximação de "ligações fortes" (válidas para bandas estreitas) e a única desordem presente reside nos dois possíveis valores $\epsilon_{A,B}$ assumidos pela energia dos níveis atômicos entre os quais os elétrons tunelam através de uma energia de "hopping" T_{ij} assumida independente dos sítios i e j envolvidos (modelo de desordem diagonal).

A maioria das propriedades mencionadas acima foi discutida apenas em termos do parâmetro $\delta = \frac{\epsilon_A - \epsilon_B}{\Delta}$ (onde Δ é a semi-largura de banda associada à rede cristalina) e eventualmente da hibridização da banda d com a banda s (aplicada a metais de transição⁽⁷⁾), sendo esta hibridização considerada, por simplicidade, como um outro parâmetro da teoria. Diversas tentativas foram feitas para incluir nestas teorias a desordem não-diagonal levando-se em conta as diferentes larguras de banda dos metais puros formados com os constituintes da liga, ou equivalentemente, considerando-se os diversos valores que o tunelamento T_{ij} pode assumir (T_{ij}^{AA} , T_{ij}^{BB} , T_{ij}^{AB} , T_{ij}^{BA}). Dentro destas tentativas citaremos em particular as propostas de Brouers e Van der Rest⁽¹⁶⁾ (que será adotada no capítulo IV), Shiba⁽¹⁷⁾, a de Blackman et al.⁽¹⁸⁾, e a de Kerker⁽¹⁹⁾. A hipótese adotada em (16) é a mais simples possível na medida em que o tunelamento pode assumir apenas dois valores γ_{iA} ($i = A, B$) dependendo do tipo de átomo localizado no sítio i . As outras propostas, em particular, a de Blackman et al.⁽¹⁸⁾ e a de Kerker⁽¹⁹⁾, envolvendo um formalismo matricial introduzem complicações de caráter computacional no cálculo das instabilidades magnéticas.

Além destas extensões da teoria CPA visando a incluir a diferença de largura de banda entre os constituintes da liga, surgiram também várias tentativas no sentido de levar em conta efeitos de "clusters" no caso de modelos com desordem diagonal. Isto tem sido feito basicamente de duas maneiras distintas. Na primeira considera-se pares, triplets, etc. imersos num meio efetivo que não espalha em média pares, triplets, etc⁽³⁾. Tais teorias apresentam vários problemas (ambigüidades referentes a auto-consistência, descrição incorreta de vizinhança local em ligas com "clusters" onde o número de átomos do tipo A é quase igual ao nũ-

mero de átomos B, etc.) e na prática são de difíceis aplicações numéricas. Por esta razão, propõe-se uma outra maneira que consiste em considerar um "cluster" compacto constituído por um átomo central e uma camada de primeiros vizinhos imersa num meio efetivo^(4,5). O potencial efetivo correspondente é determinado auto-consistentemente igualando-se a densidade de estado do meio efetivo com a média das densidades de estados (a média sendo feita sobre todas as possíveis configurações do "cluster" com um dado número de primeiros vizinhos). Queremos destacar, em particular, a proposta de Brouers et al.⁽⁵⁾ baseada na formulação de propagador que parece fornecer uma descrição melhor do espalhamento produzido por um dado "cluster" num meio efetivo (este método será utilizado no último capítulo desta tese).

Das propriedades enumeradas anteriormente consideraremos neste trabalho somente as propriedades magnéticas e mais especificamente a resposta a campos externos fracos (com aplicações aos critérios de instabilidades ferromagnéticas e aos cálculos de "knight-shifts"). No tratamento inicial feito por Roth⁽¹⁰⁾, onde os efeitos da desordem sobre o ferromagnetismo foram discutidos, e nos diversos trabalhos de Hasegawa e Kanamori^(11,12) e Levin et al.⁽²⁰⁾ aplicados a ligas desordenadas representadas por uma única banda, a repulsão Coulombiana foi tratada na aproximação Hartree-Fock (válida para fracas correlações e bandas largas). Quando a razão entre a interação Coulombiana e a largura de banda é grande ($\frac{U}{\Delta} \gg 1$) o tratamento detalhado das correlações desempenha um papel crucial na ocorrência de magnetismo. Fukuyama e Ehrenreich⁽²¹⁾ investigaram o problema de fortes correlações em ligas desordenadas usando CPA segundo a aproximação "alloy-analogy" de Hubbard⁽²²⁾. A aproximação Hubbard I⁽²³⁾ foi utilizada dentro do enfoque CPA no trabalho de Esterling e Tahir-Kheli⁽²⁴⁾, onde a

desordem não-diagonal do termo de "hopping" (T_{AA} , T_{BB} e $T_{AB} = T_{BA}$) foi considerada também. Recentemente, Abito e Schweitzer⁽²⁵⁾ discutiram a influência da desordem diagonal sobre o ferromagnetismo (onde, ao contrário de (11), o critério de instabilidade não é deduzido) dentro do limite de fortes correlações utilizando o método variacional de Roth⁽²⁶⁾.

Neste trabalho, vamos estender os resultados anteriores visando a uma sistemática formal para incluir os efeitos da hibridização s-d⁽²⁷⁾ ou o modelo recentemente proposto por Jullien e Coqblin⁽²⁸⁾ para descrevermos ligas de metais de actinídeos. Estes metais são representados na aproximação mais simples por duas bandas d e f hibridizadas, exibindo correlações intra-banda $U^{(d)}$ e $U^{(f)}$. Estendemos, pois, a hamiltoniana usada por Brouers e Vedyayev⁽⁷⁾ a fim de incluirmos estas características das ligas de metais de actinídeos. A obtenção das respostas lineares a campos magnéticos fracos será discutida dentro das aproximações Hartree-Fock e Hubbard⁽²³⁾ (no caso de ligas de metais tipo transição e de actinídeos), bem como no método de linearização de Roth⁽²⁶⁾ (aplicadas a ligas de metais tipo transição apenas). Neste último tópico generalizamos o trabalho de Abito e Schweitzer⁽²⁵⁾ no sentido de incluir a renormalização da energia pelas correlações Coulombianas e hibridização s-d, além de obtermos explicitamente um critério de instabilidade ferromagnética. Por outro lado, estendemos o trabalho de Hasegawa e Kanamori⁽¹¹⁾ (feito segundo a aproximação Hartree-Fock) para levarmos em conta o efeito da desordem fora da diagonal em sistemas a uma banda, seguindo o método proposto por Brouers e Van der Rest⁽¹⁶⁾. Todos estes cálculos foram feitos dentro da aproximação "single-site" sem levar em con -

ta os efeitos da vizinhança. Na parte final deste trabalho, discutimos de que maneira é possível corrigir os resultados obtidos em modelos de desordem diagonal quando incluímos os efeitos dos primeiros vizinhos.

PLANO DE TESE

Neste trabalho obtemos as respostas lineares ("susceptibilidades parciais") a pequenos campos magnéticos estáticos e uniformes em ligas metálicas com desordem substitucional dentro da aproximação de Potencial Coerente (CPA).

No primeiro capítulo apresentamos um resumo da teoria original de CPA vista através do enfoque de espalhamento múltiplo utilizando um formalismo de propagador (resolvente)⁽²⁾.

No segundo capítulo discutimos as hamiltonianas modelo adotadas neste trabalho e o formalismo utilizado no capítulo III onde levamos em conta somente a desordem diagonal (o método usado em modelos com desordem não-diagonal encontra-se no apêndice C).

No capítulo III calculamos as "susceptibilidades parciais estáticas" em ligas metálicas representadas por duas bandas hibridizadas (o modelo adotado incluindo desordem diagonal em apenas uma banda). As correlações Coulombianas são tratadas nas aproximações Hartree-Fock (válida para bandas largas), Hubbard e Roth (nestas duas últimas restringimo-nos ao limite de fortes correlações). A partir das respostas lineares obtivemos o critério de instabilidade ferromagnética (dado pelos polos das susceptibilidades) em ligas de metais tipo transição e de actinídeos (neste

último caso os cálculos foram feitos somente nas aproximações Hartree-Fock e Hubbard). Apresentamos também uma discussão sobre as possíveis aplicações dos resultados obtidos (em particular, o cálculo de "knight-shifts" em ligas de metais de actinídeos) bem como sugestões de estudo de instabilidades ferromagnéticas e de "knight-shifts" em função dos parâmetros envolvidos.

O capítulo IV apresenta uma extensão do cálculo do critério de instabilidade ferromagnética (na aproximação Hartree - Fock) efetuada por Hasegawa e Kanamori⁽¹¹⁾ de modo a incluir a desordem não-diagonal (segundo o modelo proposto por Brouers e Van der Rest⁽¹⁶⁾) em sistemas a uma banda.

No último capítulo, discutimos de que maneira é possível corrigir os resultados obtidos no capítulo III para incluir os efeitos dos primeiros vizinhos, seguindo o método de Brouers et al.⁽⁵⁾.

Finalmente, apresentamos cinco apêndices dentre os quais queremos destacar dois deles:

- i) no apêndice B calculamos as correções de "resonance broadening"⁽²²⁾ à massa efetiva proveniente da parte dependente de k dos deslocamentos de banda característicos do método de Roth.
- ii) no apêndice D apresentamos um projeto visando a aplicações numéricas dos cálculos efetuados nos capítulos III e IV. Fazemos uma análise da auto-consistência requerida na obtenção das grandezas em fase paramagnética e esquematizamos fluxogramas com vistas à computação numérica das susceptibilidades parciais em todos os casos discutidos anteriormente. Além disso, este apêndice mostra claramente as funções

comuns às diversas aproximações consideradas, bem como as grandezas introduzidas por fortes correlações, deslocamentos de banda, hibridização e desordem não-diagonal.

CAPÍTULO I

A TEORIA CPA

Um método bastante utilizado no estudo de sistemas desordenados é o método das funções de Green que permite calcular convenientemente várias grandezas físicas. Durante muito tempo, procurou-se uma aproximação útil e razoavelmente simples para a média sobre as configurações da função de Green de sistemas desordenados. A partir de 1960 várias investigações usando métodos distintos foram desenvolvidas independentemente e todas as conclusões convergiram para a aproximação de potencial coerente (CPA) (1,2,29,30,31,32). O conceito em si não é novo na medida em que CPA é uma espécie de *aproximação de campo médio* análoga à teoria de campo molecular para fenômenos cooperativos. Esta idéia foi empregada por Taylor⁽²⁹⁾ e Soven⁽¹⁾ para estudar as propriedades de uma partícula de excitações elementares em ligas binárias desordenadas. Onodera e Toyozawa⁽³⁰⁾ obtiveram os mesmos resultados por considerações físicas. Yonezawa⁽³¹⁾ e Leath⁽³²⁾ calcularam independentemente a melhor aproximação em primeira ordem através de técnicas de diagramas e as formulações obtidas foram idênticas às de CPA. Estes fatos sugerem que esta teoria constitui uma boa aproximação sob vários pontos de vista. Realmente, várias aplicações de CPA a sistemas modelo e a casos realísticos de interesse físico comprovam isto.

Isto posto, seguiremos neste capítulo o seguinte roteiro: inicialmente deduzimos uma equação para a hamiltoniana efeti-

va de um sistema desordenado através do formalismo de propagador (resolvente). Esta equação pode ser usada de duas maneiras distintas: não auto-consistentemente (aproximação da matriz-T média) ou auto-consistentemente (CPA).

Em seguida, admitindo-se que o potencial de espalhamento possa ser decomposto numa soma de potenciais associados a cada sítio, aplicamos o método de espalhamento múltiplo. Desprezando-se as correlações estatísticas entre sítios distintos (aproximação "single-site" SSA), obtemos então uma forma simples para a hamiltoniana efetiva, cuja determinação envolve uma hamiltoniana de referência arbitrária independente da configuração da liga. Dentre estas hamiltonianas efetivas SSA, a escolha auto-consistente (correspondente à hamiltoniana de potencial coerente) é a melhor de todas.

Posteriormente, aplicamos a teoria desenvolvida a uma hamiltoniana modelo à uma partícula que descreve uma banda em "ligações fortes". Finalmente mencionamos algumas vantagens, limitações e extensões da teoria (em particular a generalização introduzida por Shiba⁽¹⁷⁾ baseada na matriz-T coerente do potencial "muffin-tin").

1) - Determinação da Hamiltoniana Efetiva pelo Método do Resolvente.

O resolvente $G(\omega)$ para uma configuração particular de uma liga representada por uma Hamiltoniana \mathcal{H} é definido por:

$$G(\omega) = (\omega - \mathcal{H})^{-1} \quad (I-1a)$$

Introduzindo-se um resolvente $G_1(\omega)$ independente da configuração associado a uma Hamiltoniana \mathcal{H}_1 escolhida arbitra

riamente,

$$G_1(\omega) = (\omega - \mathcal{H}_1)^{-1} \quad (I-1b)$$

e definindo-se o operador V através de

$$V = \mathcal{H} - \mathcal{H}_1 \quad (I-1c)$$

podemos reescrever o resolvente dependente da configuração como :

$$G(\omega) = (\omega - \mathcal{H}_1 - V)^{-1} = G_1 G_1^{-1} (\omega - \mathcal{H}_1 - V)^{-1}$$

Usando a definição (I-1b), a equação acima fica

$$\begin{aligned} G(\omega) &= G_1 (\omega - \mathcal{H}_1) (\omega - \mathcal{H}_1 - V)^{-1} = G_1 \left[(\omega - \mathcal{H}_1 - V) + V \right] (\omega - \mathcal{H}_1 - V)^{-1} = \\ &= G_1 \left[1 + V (\omega - \mathcal{H}_1 - V)^{-1} \right] = G_1 \left[1 + V G \right] \end{aligned} \quad (I-1d)$$

Portanto o resolvente $G(\omega)$ satisfaz a seguinte equação de Dyson

$$G = G_1 + G_1 V G \quad (I-2)$$

Expandindo (I-2) em série de Born tem-se:

$$G = G_1 + G_1 V G_1 + G_1 V G_1 V G_1 + \dots = G_1 + G_1 (V + V G_1 V + \dots) G_1$$

que pode ser escrita de uma maneira exata em termos da matriz T definida através de

$$T = V + V G_1 T = V + V G_1 V + V G_1 V G_1 V + \dots \quad (I-3)$$

como

$$G(\omega) = G_1(\omega) + G_1(\omega) T(\omega) G_1(\omega) \quad (I-4)$$

Convém ressaltar que estamos considerando a liga como uma rede periódica constituída de N sítios equivalentes ocupados randomicamente por dois tipos de átomos A e B com concentração c_A e c_B respectivamente. Uma vez que não conhecemos a configuração

resultante do processo de formação da liga vamos considerar apenas as características físicas da "liga média", a média sendo feita sobre o conjunto de todas as configurações possíveis. Denotaremos as quantidades médias por um "bracket". Assim sendo, $\langle G(\omega) \rangle$ representa a média sobre as configurações do operador resolvente.

$\langle G(\omega) \rangle$ contém a informação máxima que pode ser obtida de um cálculo que usa somente informações estatísticas sobre o sistema - a partir de $\langle G(\omega) \rangle$ podemos determinar todas as quantidades macroscópicas físicas de interesse, em particular a densidade de estado média de uma liga. Obviamente $\langle G(\omega) \rangle$ contém, ao contrário de $G(\omega)$, toda a simetria da rede vazia. Podemos então definir uma hamiltoniana efetiva que caracteriza o cristal médio através de:

$$\langle G(\omega) \rangle = (\omega - \mathcal{H}_{ef})^{-1} \quad (I-5)$$

onde $\mathcal{H}_{ef}(\omega)$ tem a simetria da rede vazia, depende da energia e não é hermitiana (pois $\mathcal{H}_{ef}^+(\omega) = \mathcal{H}_{ef}(\omega^*)$).

Reescrevendo (I-5) como:

$$\langle G \rangle = \left[\omega - \mathcal{H}_1 - (\mathcal{H}_{ef} - \mathcal{H}_1) \right]^{-1}$$

e seguindo um procedimento análogo ao usado em (I-1d) verifica-se que $\langle G \rangle$ satisfaz a equação de Dyson:

$$\langle G \rangle = G_1 + G_1 (\mathcal{H}_{ef} - \mathcal{H}_1) \langle G \rangle \quad (I-6)$$

a partir da qual obtêm-se:

$$\langle G \rangle = \left[1 - G_1 (\mathcal{H}_{ef} - \mathcal{H}_1) \right]^{-1} G_1 \quad (I-7)$$

Por outro lado, tomando-se a média da eq. (I-4) e lembrando-se que $G_1(\omega)$ não depende, por hipótese, da configuração,

temos:

$$\langle G \rangle = G_1 + G_1 \langle T \rangle G_1 \quad (I-8)$$

Das eqs. (I-7) e (I-8) chega-se finalmente a:

$$\mathcal{H}_{ef} = \mathcal{H}_1 + (1 + \langle T \rangle G_1)^{-1} \langle T \rangle \quad (I-9a)$$

Esta equação pode ser usada de duas maneiras distintas, a saber:

i) não auto-consistentemente: escolhe-se apropriadamente uma hamiltoniana \mathcal{H}_1 independente da configuração, a partir da qual determina-se $G_1(\omega)$ (eq.(I-1b)) e $\langle T \rangle$ (eqs. (I-3) e (I-1c)) que substituídos em (I-9a) fornece \mathcal{H}_{ef} (e conseqüentemente $\langle G(\omega) \rangle$ através de eq. (I-5)). Esta maneira de obter \mathcal{H}_{ef} , conhecida como aproximação da matriz-T média (ATA)⁽³³⁾, é válida somente nos casos onde há algum parâmetro disponível pequeno como, por exemplo, a concentração em ligas diluídas ($c_A \ll 1$).

ii) Auto-Consistentemente impondo-se

$$\langle T(\mathcal{H}_1) \rangle = 0 \quad (I-9b)$$

que implica em $\mathcal{H}_{ef} = \mathcal{H}_1$ (cf. eq.(I-9a)) e conseqüentemente $\langle G \rangle = G_1$.

2) - Teoria do Espalhamento Múltiplo

Para aplicarmos o método de espalhamento múltiplo⁽³⁴⁾ vamos supor, por hipótese, que o potencial perturbador randômico V possa ser decomposto numa soma de potenciais associados a cada sítio n , (não necessariamente relacionado diretamente ao poten -

cial atômico) ou seja:

$$V = \mathcal{H}_0 - \mathcal{H}_1 = \sum_n V_n \quad (I-10)$$

Esta condição é suficientemente geral para ser aplicada a vários casos de interesse, tais como a aproximação de "muffin - tin" e o modelo de "ligação fortes" que será adotado neste trabalho.

Substituindo (I-10) em (I-3) tem-se:

$$T = V(1 + G_1 T) = \sum_n V_n (1 + G_1 T) \equiv \sum_n T_n \quad (I-11)$$

que expressa a matriz T como uma soma de contribuições provenientes dos centros individuais de espalhamento.

Da eq. (I-11) segue-se que:

$$T_n = V_n(1 + G_1 T) = V_n(1 + G_1 T_n + G_1 \sum_{m \neq n} T_m) \quad (I-12)$$

ou

$$T_n = (1 - V_n G_1)^{-1} V_n \left[1 + G_1 \sum_{m \neq n} T_m \right]$$

Nota-se então que a matriz de espalhamento t_n associada ao sítio isolado n imerso no meio de referência descrito por \mathcal{H}_1 é:

$$t_n = (1 - V_n G_1)^{-1} V_n \quad (I-13)$$

e, portanto,

$$T_n = t_n \left[1 + G_1 \sum_{m \neq n} T_m \right] \equiv t_n f \quad (I-14)$$

Vê-se pois que, ao contrário de t_n , T_n envolve todos os outros sítios m. De fato o termo f descreve a modificação da onda incidente, devido à influência dos outros sítios, sobre um único centro de espalhamento situado em n embebido num meio descrito pe

la hamiltoniana \mathcal{H}_1 . Para vermos isto fisicamente vamos introduzir as funções de onda ϕ e ψ correspondendo respectivamente às ondas não-perturbada e perturbada para uma dada configuração daliga. Sabe-se então da teoria de espalhamento que:

$$\psi = \phi + G_1 V \psi = (1 + G_1 T) \phi$$

Substituindo (I-11) acima e separando o termo T_n tem-se:

$$\psi = (1 + G_1 \sum_{m \neq n} T_m) \phi + G_1 T_n \phi = f \phi + G_1 t_n f \phi$$

onde na última igualdade usamos a eq. (I-14).

Definindo-se

$$\phi' = (1 + G_1 \sum_{m \neq n} T_m) \phi = f \phi \quad (\text{I-15a})$$

segue-se que

$$\psi = \phi' + G_1 t_n \phi' \quad (\text{I-15b})$$

Nota-se então que o segundo termo de (I-15b) representa o espalhamento em n da onda efetiva ϕ' , propagando-se num meio descrito pela hamiltoniana \mathcal{H}_1 , que difere de ϕ devido à presença dos outros sítios. O fator que descreve a transformação da onda ϕ não-perturbada incidente no sítio n nesta onda efetiva ϕ' é justamente $f = 1 + G_1 \sum_{m \neq n} T_m$.

T_n pode ser escrita então em termos da expansão usual do espalhamento múltiplo:

$$T_n = t_n (1 + G_1 \sum_{m \neq n} T_m) = t_n + t_n G_1 \sum_{m \neq n} t_m + t_n G_1 \sum_{m \neq n} t_m G_1 \sum_{p \neq m} t_p + \dots \quad (\text{I-16})$$

As equações anteriores são exatas e fornecem as seguintes equações médias exatas:

$$\langle T \rangle = \sum_n \langle T_n \rangle \quad (I-17a)$$

onde

$$\langle T_n \rangle = \langle t_n (1 + G_1 \sum_{m \neq n} T_m) \rangle \quad (I-17b)$$

A eq. (I-17b) pode ser reescrita como:

$$\langle T_n \rangle = \langle t_n \rangle (1 + G_1 \sum_{m \neq n} \langle T_m \rangle) + \langle t_n G_1 \sum_{m \neq n} (T_m - \langle T_m \rangle) \rangle \quad (I-18)$$

O primeiro termo da eq. (I-18) descreve o efeito da onda efetiva média vista pelo n-ésimo átomo enquanto que o outro termo corresponde às flutuações da onda efetiva.

3) - Aproximação Single-Site

O próximo passo é de fundamental importância: vamos resolver o problema na aproximação "single-site" (SSA) que consiste em desprezar o termo das flutuações, ou seja

$$\langle t_n G_1 \sum_{m \neq n} (T_m - \langle T_m \rangle) \rangle = 0 \quad (I-19)$$

Esta aproximação é tanto mais válida quanto menor forem as correlações estatísticas entre um sítio n e os outros sítios $m \neq n$. Estas correlações, no caso geral, resultam ou de forças de curto alcance ou de espalhamento múltiplo. Como supusemos, por hipótese, que a distribuição de átomos A ou B é completamente aleatória (excluindo, portanto, a formação de "clusters" na liga) então as correlações de curto alcance estão eliminadas neste caso. As outras correlações estão sempre presentes e o fato de desprezã-las constitui a hipótese fundamental de uma teoria do tipo "campo molecular" envolvendo um único sítio imerso num meio médio (análoga à teoria de Weiss para o magnetismo, ou à aproximação de

fase randômica (RPA) para todas as interações Coulombianas num gás de elétrons por exemplo).

Dentro da hipótese (I-19) obtemos a seguinte expressão aproximada para $\langle T_n \rangle$:

$$\langle T_n \rangle = \langle t_n \rangle (1 + G_1 \sum_{m \neq n} \langle T_m \rangle) \quad (I-20)$$

ou usando (I-17a) tem-se:

$$\langle T_n \rangle = \langle t_n \rangle \left[1 + G_1 (\langle T \rangle - \langle T_n \rangle) \right]$$

e conseqüentemente

$$(1 + \langle t_n \rangle G_1) \langle T_n \rangle = \langle t_n \rangle (1 + G_1 \langle T \rangle) \quad (I-21)$$

Por outro lado, segue-se da eq. (I-8) que

$$\langle G \rangle G_1^{-1} = 1 + G_1 \langle T \rangle \quad (I-22)$$

Substituindo (I-22) em (I-21) obtêm-se para $\langle T_n \rangle$

$$\langle T_n \rangle = (1 + \langle t_n \rangle G_1)^{-1} \langle t_n \rangle \langle G \rangle G_1^{-1} \quad (I-23)$$

Combinando as igualdades (I-17a), (I-23) e (I-8) obtêm-se a seguinte expressão para o resolvente médio da liga:

$$\langle G \rangle = G_1 + G_1 \left\{ \sum_n (1 + \langle t_n \rangle G_1)^{-1} \langle t_n \rangle \right\} \langle G \rangle \quad (I-24)$$

Comparando (I-24) com (I-6) chega-se finalmente à seguinte equação para \mathcal{H}_{ef} :

$$\mathcal{H}_{ef} = \mathcal{H}_1 + \sum_n \left[1 + \langle t_n \rangle G_1 \right]^{-1} \langle t_n \rangle \quad (I-25)$$

O termo $\left[1 + \langle t_n \rangle G_1 \right]^{-1} \langle t_n \rangle$ é simplesmente o potencial efetivo correspondente ao espalhamento médio proveniente do n-ésimo centro de espalhamento. A equação (I-25) substitui a eq.

(I-9a) na aproximação "single-site". Analogamente às discussões anteriores, conhecendo-se algum \mathcal{H}_1 razoável, podemos obter G_1 (eq. (I-1b)), $\langle t_n \rangle$ (eq. (I-13)) e conseqüentemente \mathcal{H}_{ef} (método não auto-consistente). Por outro lado, a condição de auto-consistência (I-9b) torna-se simplesmente:

$$\langle t_n(\mathcal{H}_1) \rangle = \langle [1 - V_n G_1]^{-1} V_n \rangle = 0 \quad (I-26)$$

onde

$$V_n = (\mathcal{H} - \mathcal{H}_1)_n$$

para todo sítio n . Uma vez que as quantidades médias são periódicas como a rede cristalina, basta considerarmos um único sítio, por exemplo, o sítio zero. Este último enfoque é conhecido como aproximação de potencial coerente (CPA). Neste caso, \mathcal{H}_{ef} é uma hamiltoniana efetiva de auto-valores complexos (correspondendo ao amortecimento de estados eletrônicos) determinada auto-consistentemente para um meio periódico na aproximação "single-site". Para entender o significado físico da equação (I-26) considere o espalhamento por um dado sítio n . Este sítio pode ser visto como desacoplado do resto do meio por causa da aproximação "single-site". O fato de \mathcal{H}_{ef} ser a hamiltoniana determinada auto-consistentemente para o meio efetivo implica então que em média não pode haver espalhamento pelo átomo localizado no sítio n .

4) - Aplicação a um modelo "Tight-Binding"

Observe-se que nas deduções anteriores não especificamos a forma da hamiltoniana: a única restrição feita residiu na decomposição do potencial total de espalhamento em potenciais associados a cada sítio visando à aplicação da teoria CPA na aproximação "single-site". Vamos, a seguir, considerar uma liga des-

crita na aproximação "tight-binding" pela seguinte hamiltoniana :

$$\mathcal{H} = \sum_{\substack{n \neq m \\ m}} |n\rangle t_{nm} \langle m| + \sum_n |n\rangle \epsilon_n \langle n| \quad (\text{I-27})$$

sendo $\langle r|n\rangle$ a função de Wannier centrada no sítio n e $\epsilon_n = \epsilon_A$ ou ϵ_B conforme o sítio n esteja ocupado por um átomo do tipo A ou B respectivamente.

Assumindo que o tunelamento t_{nm} seja independente da configuração da liga de tal modo que possua a mesma simetria da rede (modelo de desordem diagonal), podemos escrever a hamiltoniana total como a soma de contribuições associadas a cada sítio na seguinte forma:

$$\mathcal{H} = \sum_n \mathcal{H}_n \quad (\text{I-28a})$$

com

$$\mathcal{H}_n = \sum_m (\epsilon_n \delta_{nm} + t_{nm}) |n\rangle \langle m| \quad \text{onde tomamos } t_{nn} = 0 \quad (\text{I-28b})$$

A hamiltoniana total \mathcal{H} pode então ser separada numa parte não-diagonal invariante por translação W e numa parte diagonal randômica D :

$$\mathcal{H} = W + D = W + \sum_n \epsilon_n |n\rangle \langle n| \quad (\text{I-29a})$$

onde o operador

$$W = \sum_{\substack{n \neq m \\ m}} t_{nm} |n\rangle \langle m| \quad (\text{I-29b})$$

é diagonal na representação de Bloch:

$$\langle k|W|k'\rangle = \delta_{kk'} \sum_n t_{on} e^{iKR_n} \equiv \delta_{kk'} \epsilon_k = \delta_{kk'} \Delta s(k) \quad (\text{I-29c})$$

sendo Δ a semi-largura de banda do cristal perfeito caracterizado pela hamiltoniana W e

$$|k\rangle = \frac{1}{N} \sum_n e^{ikR_n} |n\rangle$$

Escolhendo-se a seguinte forma funcional para a hamiltoniana \mathcal{H}_1

$$\mathcal{H}_1 = W + \sum_n \mu(\omega) |n\rangle \langle n| \quad (\text{I-30})$$

o potencial randômico V_n que descreve o espalhamento relativo à hamiltoniana de referência \mathcal{H}_1 (cuja escolha deve ser ditada pela física do problema) torna-se

$$V_n = (\epsilon_n - \mu(\omega)) |n\rangle \langle n| = v_n |n\rangle \langle n| \quad (\text{I-31})$$

Substituindo (I-31) em (I-13) tem-se

$$t_n(\omega) = |n\rangle \left[1 - v_n F_1(\omega) \right]^{-1} v_n \langle n| \quad (\text{I-32a})$$

com

$$F_1(\omega) = \langle n| G_1(\omega) |n\rangle \quad (\text{I-31b})$$

A expressão (I-32a) é idêntica à matriz t correspondente a uma impureza do tipo Slater-Koster localizada no sítio n embebida num meio descrito pela hamiltoniana \mathcal{H}_1 .

A média sobre as configurações de (I-32a) escreve-se como:

$$\langle t_n \rangle = |n\rangle \left[c_A \frac{\epsilon_A - \mu}{1 - (\epsilon_A - \mu) F_1} + c_B \frac{\epsilon_B - \mu}{1 - (\epsilon_B - \mu) F_1} \right] \langle n| \equiv |n\rangle \tau(\omega) \langle n| \quad (\text{I-33})$$

A hamiltoniana efetiva aproximada (I-25) torna-se então:

$$\mathcal{H}_{ef} = W + \sum_n |n\rangle \left(\mu(\omega) + \left[1 + \tau(\omega) F_1(\omega) \right]^{-1} \tau(\omega) \right) \langle n| \quad (\text{I-34})$$

Introduzindo-se uma auto-energia $\Sigma(\omega)$ com respeito ao

crystal perfeito (cuja hamiltoniana é \bar{W}) através de:

$$\mathcal{H}_{ef} = W + \sum_n |n\rangle \Sigma(\omega) \langle n| \quad (I-35)$$

conclui-se de (I-34) que

$$\Sigma(\omega) = \mu(\omega) + \left[1 + \tau(\omega) F_1(\omega) \right]^{-1} \tau(\omega) \quad (I-36)$$

Podemos considerar a auto-energia $\Sigma(\omega)$ como um nível atômico complexo efetivo associado a cada sítio no meio periódico efetivo caracterizado por \mathcal{H}_{ef} . Cada átomo efetivo tem um caráter "misto" A e B. A condição $\langle t_n \rangle = 0$ implica em dizer que uma onda ao se propagar através deste meio efetivo não pode mais ser espalhada pelo átomo situado em n se \mathcal{H}_{ef} for determinada auto-consistentemente. Por outro lado, na aproximação não-auto-consistente cada átomo tem um potencial efetivo de espalhamento dado por $\left[1 + \tau(\omega) F_1(\omega) \right]^{-1} \tau(\omega)$.

Para nossa hamiltoniana modelo $\langle t_n \rangle$ é dado pela equação (I-33) e, portanto, a condição de auto-consistência que determina $\mu(\omega) = \Sigma(\omega)$, a única parte desconhecida de $\mathcal{H}_1 = \mathcal{H}_{ef}$, é, de acordo com (I-36),

$$\tau(\omega) = 0$$

ou, equivalentemente,

$$c_A \frac{\epsilon_A - \Sigma(\omega)}{1 - (\epsilon_A - \Sigma)H(\omega)} + c_B \frac{\epsilon_B - \Sigma(\omega)}{1 - (\epsilon_B - \Sigma)H(\omega)} = 0 \quad (I-37a)$$

$$\text{onde } H(\omega) = \langle n | \langle G \rangle | n \rangle = \langle 0 | \langle G \rangle | 0 \rangle \quad (I-37b)$$

De (I-37a) chega-se à seguinte equação de auto-consistência (que coincide com a expressão obtida por Soven⁽¹⁾):

$$\Sigma(\omega) = \bar{\epsilon} - \left(\epsilon_A - \Sigma(\omega) \right) H(\omega) \left(\epsilon_B - \Sigma(\omega) \right) \quad (I-38a)$$

com

$$\bar{\epsilon} = c_A \epsilon_A + c_B \epsilon_B \quad (\text{I-38b})$$

Relembramos que $\mathcal{H}_{ef}(\omega)$ tem a mesma simetria da rede sendo portanto diagonal na representação de Bloch

$$\langle k | \mathcal{H}_{ef} | k' \rangle = [\epsilon_k + \Sigma(\omega)] \delta_{kk'} \quad (\text{I-39})$$

e conseqüentemente

$$H(\omega) = \langle 0 | \langle G | | 0 \rangle = \langle 0 | (\omega - \mathcal{H}_{ef})^{-1} | 0 \rangle = \frac{1}{N} \sum_k [\omega - \epsilon_k - \Sigma(\omega)]^{-1} = F^{(0)}(\omega - \Sigma(\omega)) \quad (\text{I-40a})$$

onde

$$\begin{aligned} F^{(0)}(\omega) &= \frac{1}{N} \sum_k [\omega - \epsilon_k]^{-1} = \frac{1}{N} \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int_{\text{BZ}} d^3 k \delta(\epsilon - \epsilon_k) (\omega - \epsilon)^{-1} = \\ &= \frac{1}{N} \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{S(\epsilon)} \frac{ds_k}{|\nabla_k \epsilon|} \delta(\epsilon - \epsilon_k) (\omega - \epsilon)^{-1} d\epsilon = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\rho^{(0)}(\epsilon)}{\omega - \epsilon} d\epsilon \quad (\text{I-40b}) \end{aligned}$$

BZ sendo a Zona de Brillouin, Ω o volume da célula unitária, $S(\epsilon)$ uma superfície de energia constante no espaço recíproco dos K e $\rho^{(0)}(\epsilon)$ a densidade de estados por átomo associada ao cristal perfeito caracterizado por W .

Observe que conhecendo-se $\rho^{(0)}(\epsilon)$ podemos determinar $H(\omega)$.

Definindo-se o zero de energia tal que

$$\epsilon_A = \frac{1}{2} \Delta \delta \quad \text{e} \quad \epsilon_B = -\frac{1}{2} \Delta \delta \quad (\text{I-41a})$$

onde o parâmetro (adimensional) de intensidade de espalhamento δ é dado por:

$$\delta = \frac{\epsilon_A - \epsilon_B}{\Delta} \quad (\text{I-41b})$$

a equação (I-38a) pode ser escrita, tomando-se como unidade de energia Δ , como:

$$\Sigma(\omega) = \bar{\epsilon} + c_A(1-c_A)\delta^2 \frac{H(\omega)}{1+(\bar{\epsilon}+\Sigma(\omega))H(\omega)} \quad (I-42)$$

que é idêntica à expressão obtida por Onodera e Toyozawa⁽³⁰⁾. Vamos, portanto, que basta especificarmos c_A , δ e $\rho^{(0)}(\epsilon)$ para determinarmos auto-consistentemente a auto-energia $\Sigma(\omega)$.

Uma grandeza física de particular interesse é a média sobre as configurações da densidade de estados por átomo:

$$\rho(\epsilon) \equiv N^{-1} \text{Tr} \langle \delta(\epsilon - \mathcal{H}) \rangle \quad (I-43)$$

que pode ser expressa em termos do resolvente médio como:

$$\rho(\epsilon) = -\frac{1}{\pi N} \text{Im} \text{Tr} \langle G(\epsilon + i0) \rangle = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \langle 0 | \langle G(\epsilon + i0) \rangle | 0 \rangle = -\frac{1}{\pi} \text{Im} H(\epsilon + i0) \quad (I-44)$$

onde usamos a eq. (I-40a) na última igualdade acima (a qual foi obtida na aproximação "single-site").

Analogamente vamos definir as densidades médias parciais como:

$$\rho_i(\epsilon) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \langle 0 | \langle (\epsilon + i0 - \mathcal{H}^{(i)})^{-1} \rangle | 0 \rangle \quad (i=A,B) \quad (I-45)$$

onde $\mathcal{H}^{(i)}$ é a hamiltoniana correspondente a uma dada configuração da liga na qual o átomo $i(=A,B)$ está localizado na origem $n = 0$.

Uma vez que o conjunto inteiro de hamiltonianas correspondente às diversas configurações possíveis é constituído de dois sub-conjuntos compostos de \mathcal{H}^A e \mathcal{H}^B com pesos c_A e c_B respectivamente, segue-se de (I-44) e (I-45) que:

$$\rho(\epsilon) = c_A \rho_A(\epsilon) + c_B \rho_B(\epsilon) \quad (I-46)$$

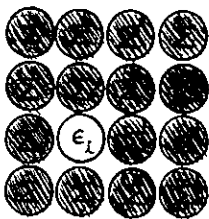
Integrando-se a eq. (I-46) sobre uma parte qualquer ocu-

pada da banda verifica-se, então, que a densidade total de carga por átomo é igual à soma das densidades provenientes dos constituintes A e B devidamente ponderados.

Vejamos como a aproximação SSA permite o cálculo explícito de ρ_i . Para isto vamos supor que um átomo do tipo $i (=A,B)$ está localizado na origem. A hamiltoniana efetiva, neste caso, é

$$\mathcal{H}_{ef}^{(i)} = \mathcal{H}_{ef} + |0\rangle \left[\epsilon_i - \Sigma(\omega) \right] \langle 0| \quad (i=A,B) \quad (I-47)$$

onde $\mathcal{H}_{ef}^{(i)}$ descreve a situação na qual o átomo $i = A,B$ localizado na origem está imerso num meio efetivo cuja hamiltoniana é \mathcal{H}_{ef} (vide figura 1).



- representa o átomo efetivo caracterizado pela auto-energia Σ
- ⊙ ϵ_i representa o átomo do tipo $i=A,B$ caracterizado pela energia ϵ_i .

fig. (1)

Nestas condições

$$\rho_i(\epsilon) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \langle 0 | (\epsilon + i0 - \mathcal{H}_{ef}^{(i)})^{-1} | 0 \rangle \quad (I-48a)$$

e portanto

$$\rho_i(\epsilon) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \left\{ \frac{H(\omega)}{1 - [\epsilon_i - \Sigma(\omega)] H(\omega)} \bigg|_{\omega = \epsilon + i0} \right\} \quad (i=A,B) \quad (I-48b)$$

5) - Características Vantajosas da Teoria CPA

Conforme vimos, a teoria CPA tem sido estudada, desde a sua obtenção por diversos métodos, sob vários pontos de vista e aplicada a vários sistemas-modelo e problemas físicos. Aplicações da te

oria comprovam que, apesar da simplicidade das hipóteses, a aproximação CPA funciona razoavelmente bem em vários aspectos. Vejamos então algumas vantagens do CPA.

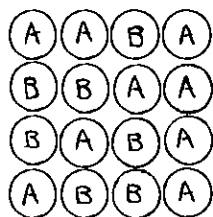
Observe que as equações (I-48b) e (I-46) são compatíveis com a condição de auto-consistência para $\Sigma(\omega)$ (eq.(I-38a)). De fato, demonstra-se⁽²⁾ que a hamiltoniana de potencial coerente é a única dentre as hamiltonianas SSA que obedece à condição de conservação de carga (eq. (I-46)). Além disso, verifica-se⁽²⁾, após um exame dos limites apropriados de perturbação correspondentes à liga diluída ($c_A \ll 1$), ao cristal virtual ($\delta \ll 1$) e os limites atômicos ($W = 0$), que a aproximação CPA é a melhor de todas as descrições "single-site". A teoria CPA não só interpola corretamente entre estes casos limites como também fornece resultados razoáveis para ligas com qualquer concentração e para vários valores do parâmetro δ (a diferença de energias ($\epsilon_A - \epsilon_B$) deve ser pequena, ou seja, os átomos A e B não devem diferir muito para que a aproximação SSA seja razoável; caso contrário as flutuações devido aos vizinhos mais próximos não poderiam mais ser desprezadas). Demonstra-se também⁽²⁾ que a aproximação CPA fornece resultados melhores do que os resultados obtidos pela teoria de perturbação nestes casos limites. Outra vantagem da aproximação CPA consiste no fato desta teoria satisfazer à simetria dual, isto é, sua formulação não se altera pela troca simultânea de $\delta \rightarrow -\delta$ e $c_A \rightarrow (1 - c_A)$.

B) - Uma Generalização do CPA: Matriz-T Coerente

A formulação da teoria CPA que apresentamos acima não é aplicável a qualquer sistema. De fato, um cálculo de estrutura eletrônica baseado nesta formulação estaria restrito ao modelo de ligações fortes particularizado para o caso em que as integrais de

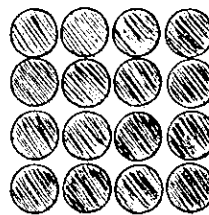
"hopping" t_{ij} são independentes dos átomos situados em i e j , bem como da composição c_A , e onde somente os níveis de energia ϵ_i dependem do tipo de átomo localizado no sítio i . Isto equivale a assumirmos que as densidades de estados dos metais puros de cada constituinte são idênticas, exceto pelo deslocamento da escala de energia (esta hipótese não se aplica, por exemplo, a várias ligas de metais de transição). Visando, então, a obter um método para calcular, a partir de primeiros princípios, a estrutura eletrônica de vários tipos de ligas (inclusive aquelas para as quais o modelo "tight-binding" não é adequado) Shiba⁽¹⁷⁾ reformulou o CPA em termos da matriz-T do potencial "muffin-tin" ao invés do potencial coerente. Vejamos, então, como Shiba determinou autoconsistentemente esta matriz-T coerente (ou o locador coerente no caso de ligações fortes).

A figura (2a) mostra um exemplo de configurações de uma liga substitucionalmente desordenada com dois tipos de átomos A e B. Uma vez que estamos interessados em quantidades físicas médias independentes da configuração tentamos substituir este conjunto de sistemas randômicos com várias configurações por um sistema simbolizado pelo desenho (2b), isto é, um sistema periódico com a mesma matriz-T coerente "muffin-tin" que descreve o átomo médio em cada sítio. Para calcularmos esta matriz vamos supor que cada sítio, exceto a origem, é ocupado por um átomo médio e a origem por um átomo A ou B. Podemos então calcular facilmente a média (sobre a concentração de átomos) da taxa de onda total espalhada pelo átomo da origem. A igualdade na fig. (3) significa que esta taxa deve ser igual à quantidade correspondente para o caso onde a origem é ocupada pelo mesmo átomo médio. Esta condição fornece uma equação a partir da qual obtêm-se a matriz-T coerente (ou o locador coerente) do átomo médio.



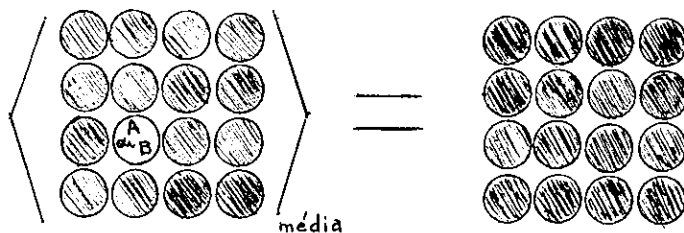
Liga a uma dada configuração

Fig. (2a)



Sistema periódico constituído de átomos "médios" a serem determinados auto-consistentemente.

Fig. (2b)



Representação simbólica da condição que determina a matriz-T (ou o localizador) coerente.

Fig. (3)

Obs.: um círculo hachuriado representa um átomo com a matriz T (ou localizador) coerente que caracteriza o meio efetivo.

7) - Extensões e Aperfeiçoamentos da Teoria CPA

Apesar das vantagens mencionadas anteriormente há ainda vários pontos importantes a serem remediados bem como restrições a serem removidas para que a teoria CPA possa ser aplicada de uma maneira mais razoável a sistemas realísticos. Estes relacionam-se com as hipóteses assumidas para a forma da hamiltoniana, os tipos de desordem permitida para o sistema em consideração, as hipóte -

ses para a definição do "ensemble", as aproximações para a escolha de somas parciais nas séries de perturbação de função de Green, etc. Mais recentemente várias extensões da teoria CPA vem sendo desenvolvidas: a inclusão de efeitos devidos a correlações de curto alcance responsáveis pela formação de "clusters"^(3,4,5) e a extensão a ligas cujos constituintes tenham larguras de bandas diferentes^(16,17,18,19) (modelo de desordem fora da diagonal) são alguns exemplos. Em particular neste trabalho estendemos a teoria original CPA para estudar sistemas representados por duas bandas hibridizadas com correlações Coulombianas intra-banda (e.g. ligas de metais tipo transição e ligas de actinídeos).

CAPÍTULO II

HAMILTONIANAS MODELO E FORMALISMO USADO

Neste capítulo, vamos discutir as hamiltonianas modelo que serão adotadas ao longo deste trabalho, bem como o formalismo que será utilizado no terceiro capítulo onde levaremos em consideração apenas a desordem diagonal (o método usado no capítulo IV encontra-se no apêndice C).

Inicialmente, apresentamos o modelo mais simples possível para descrever uma liga binária com desordem substitucional - uma banda não-degenerada a uma partícula descrita na aproximação "tight-binding" com desordem diagonal. Em seguida, acrescentamos as correlações Coulombianas que desempenham um papel fundamental no estudo das propriedades magnéticas. Esta hamiltoniana, dentro da hipótese das integrais de "hopping" dependerem dos tipos de átomos envolvidos, será utilizada no estudo da influência da desordem não-diagonal sobre o critério de instabilidade ferromagnética. Para representarmos ligas de metais tipo transição introduzimos o modelo a duas bandas s e d hibridizadas, a correlação na banda s sendo desprezada. No caso de ligas de actinídeos (onde as correlações nas bandas d e f são importantes) não levamos em conta as correlações Coulombianas inter-bandas e desprezamos a dependência nos sítios da correlação na banda d. Estas aproximações foram feitas visando a evitar um formalismo matricial que complicaria bastante o cálculo das respostas lineares. Nestas condições, a hamiltoniana mais geral que será adotada no capítulo III consisti

te em duas bandas α e β hibridizadas incluindo correlações Coulombianas em ambas as bandas e desordem diagonal apenas na banda α . Esta hamiltoniana engloba o caso de ligas de metais tipo transição (onde $\alpha = d$, $\beta = s$ e $U^{(\beta)} = 0$) e de actinídeos (onde $\alpha = f$ e $\beta = d$).

Na última seção ilustramos o método que será usado no próximo capítulo para o caso de ligas representadas por uma única banda com desordem diagonal, as correlações sendo tratadas na aproximação Hartree-Fock. As expressões gerais obtidas constituem os resultados básicos comuns às três seções do capítulo seguinte, as quais diferem entre si pelas formas particulares dos locadores e dos tunelamentos efetivos dependendo da aproximação utilizada no tratamento das correlações Coulombianas.

1) - Hamiltonianas Modelo

Conforme dissemos, vamos considerar somente modelos referentes a ligas binárias $A_{c_A} B_{c_B}$ (onde $c_A + c_B = 1$) com desordem substitucional, cuja distribuição de átomos dos tipos A e B sobre a rede cristalina seja totalmente aleatória.

(a) Modelo a uma Banda Não-Correlacionada com Desordem Diagonal

O modelo mais simples (que, por sinal, foi usado no capítulo anterior) consiste na descrição em "ligações fortes" dos estados a um elétron. Nestas condições, usando-se o formalismo de segunda quantização, podemos escrever a hamiltoniana na representação de Wannier como:

$$\mathcal{H}_{T.B.} = \sum_{i\sigma} \epsilon_i^{(d)} d_{i\sigma}^+ d_{i\sigma} + \sum_{ij\sigma} T_{ij}^{(d)} d_{i\sigma}^+ d_{j\sigma} \quad (\text{II-1})$$

onde $d_{i\sigma}^+$ e $d_{i\sigma}$ são os operadores de criação e aniquilação dos es

tados d de spin σ no sítio i , respectivamente.

Em (II-1) $\epsilon_i^{(d)}$, a energia dos níveis atômicos entre os quais os elétrons tunelam, pode assumir os valores $\epsilon_A^{(d)}$ e $\epsilon_B^{(d)}$ conforme o sítio esteja ocupado por um átomo A ou B respectivamente. A diferença de energia em unidades de Δ (semi-largura de banda do cristal perfeito) $[\epsilon_A^{(d)} - \epsilon_B^{(d)}] / \Delta = \delta$ constitui um dos parâmetros da teoria que evidentemente descreve a intensidade da perturbação introduzida pelas impurezas. Assumimos neste modelo que o tunelamento $T_{ij}^{(d)}$ é independente das concentrações c_i e dos sítios i e j , e, portanto, sua transformada de Fourier nos dá a relação de dispersão usual (associada ao cristal puro para o qual $\epsilon_A = \epsilon_B = 0$) no espaço recíproco $\epsilon_k^{(d)} = \sum_{ij} T_{ij}^{(d)} e^{ik(R_i - R_j)}$. Eventualmente, para se incluir da maneira mais rudimentar possível os efeitos da desordem fora da diagonal (larguras de banda diferentes) pode-se calcular $T_{ij}^{(d)}$ em "ligações fortes" usando-se a aproximação do cristal virtual⁽²⁾ (neste caso $\epsilon_k^{(d)}$ seria referido a $\Gamma^{(d)} = c_A \Gamma_A^{(d)} + c_B \Gamma_B^{(d)}$, $\Gamma_i^{(d)}$ sendo o baixo da banda d correspondente ao metal puro i).

Este modelo simples com desordem diagonal foi utilizado por vários autores^(1,2) e em particular no estudo da modificação da densidade de estados introduzida pela desordem (aparecimento de estados em extremo de banda, separação em duas sub-bandas quando δ aumenta, etc.).

(b) Hamiltoniana a uma Partícula na Aproximação Hartree-Fock

No tratamento de propriedades magnéticas^(10,11,12,13) torna-se necessária a introdução dos efeitos da correlação Coulombiana, o que inicialmente foi feito procurando-se recair no problema a um corpo definido por (II-1). Para isto, linearizou-se o termo Coulombiano

$$\mathcal{H}_{cc} = \sum_i U_i^{(d)} n_{i\uparrow}^{(d)} n_{i\downarrow}^{(d)} \quad (\text{II-2})$$

onde o parâmetro da interação Coulombiana intra-sítio⁽²³⁾ pode assumir os valores $U_A^{(d)}$ e $U_B^{(d)}$ dependendo do tipo de átomo localizado no sítio i , e $n_{i\sigma}^{(d)} = d_{i\sigma}^+ d_{i\sigma}$ é o número de ocupação para os elétrons d com spin σ situado em i . Dentro da aproximação Hartree-Fock (linearização de (II-2)) podemos escrever:

$$\mathcal{H}_{cc}^{(H.F.)} = \sum_i U_i^{(d)} \langle n_{i\uparrow}^{(d)} \rangle n_{i\downarrow}^{(d)} + \sum_i U_i^{(d)} \langle n_{i\downarrow}^{(d)} \rangle n_{i\uparrow}^{(d)} \quad (\text{II-3})$$

onde $\langle n_{i\sigma}^{(d)} \rangle$, o número médio de elétrons d com spin σ no sítio i , é determinado auto-consistentemente de tal maneira que a dependência em i seja devido somente ao tipo de átomo ocupando este sítio. Nestas condições, a hamiltoniana resultante se coloca na forma utilizada por Hasegawa e Kanamori⁽¹¹⁾:

$$\mathcal{H}_{TB}^{(H.F.)} = \sum_{i\sigma} E_{i\sigma}^{(d)} d_{i\sigma}^+ d_{i\sigma} + \sum_{ij\sigma} T_{ij}^{(d)} d_{i\sigma}^+ d_{j\sigma} \quad (\text{II-4a})$$

onde os níveis de energia vem renormalizados pelo campo médio $U_i^{(d)} \langle n_{i-\sigma}^{(d)} \rangle$:

$$E_{i\sigma}^{(d)} = \epsilon_i^{(d)} + U_i^{(d)} \langle n_{i-\sigma}^{(d)} \rangle \quad (\text{II-4b})$$

a dependência explícita de $E_{i\sigma}^{(d)}$ no spin permitindo a procura de soluções magnéticas. Usaremos esta hamiltoniana (II-4a) no capítulo IV onde então $T_{ij}^{(d)}$ poderá assumir os valores $\Lambda\gamma_A$ e $\Lambda\gamma_B$ conforme o tipo de átomo localizado em i seja A ou B respectivamente.

(c) Modelo a Uma Banda Correlacionada com Desordem Diagonal

No estudo de correlações fortes em bandas estreitas a aproximação (II-3) e suas implicações (II-4) deixam de ser válidas e outro tipo de tratamento torna-se necessário (conforme abai

xo). Assim sendo, representaremos uma banda d com correlações Coulombianas e desordem diagonal pela seguinte hamiltoniana:

$$H_{TB}^{(cc)} = \sum_{i\sigma} \epsilon_i^{(d)} d_{i\sigma}^+ d_{i\sigma} + \sum_{ij\sigma} T_{ij}^{(d)} d_{i\sigma}^+ d_{j\sigma} + \sum_i U_i^{(d)} n_{i\uparrow}^{(d)} n_{i\downarrow}^{(d)} \quad (II-5)$$

A expressão acima constitui o ponto de partida da referência (25) para o estudo de propriedades magnéticas de ligas desordenadas no limite de fortes correlações.

(d) Hamiltoniana Modelo para Ligas de Metais Tipo Transição

O cálculo das propriedades de transporte^(7,8) (seja em sistemas ferromagnéticos ou não) envolve necessariamente a introdução da banda s , a qual é responsável pela maior parte da condução eletrônica. Nestas condições, temos de incluir na hamiltoniana (II-5) a banda s e a sua hibridização com a banda d ⁽²⁷⁾. A hamiltoniana modelo para descrever esta situação foi introduzida por Brouers e Vedyayev⁽⁷⁾ que não inclui as correlações $U_i^{(d)}$, sendo baseada nas seguintes hipóteses:

- i) a banda d é descrita por (II-5) com eventuais extensões para incluir a degenerescência da banda d ;
- ii) assumimos que a banda s é bem mais larga que a banda d e que não contém explicitamente a desordem. Isto supõe fisicamente que a diferença de energia $(\epsilon_A^{(s)} - \epsilon_B^{(s)})$ entre os centros das bandas s dos metais puros A e B é muito menor que a largura da banda s , podendo-se, portanto, aproximadamente desprezar o seu efeito na descrição da liga no que diz respeito às propriedades macroscópicas (tipo magnetização e resistividade). Poderíamos eventual

mente incluir, da maneira mais rudimentar possível, a desordem neste termo assumindo que as bandas não híbridadas exibem o comportamento do cristal virtual, i.e.: $E_s(k) = \epsilon_s(k) + (c_A \Gamma_A^{(s)} + c_B \Gamma_B^{(s)})$ seria a nova relação de dispersão da banda s da liga;

iii) os elementos de matriz da hibridização $V_{sd}(R_i - R_j)$ e $V_{ds}(R_i - R_j)$ são considerados como parâmetros da teoria e supostos também independentes dos tipos de átomos localizados nos sítios i e j e das concentrações c_i . Admitimos que esses elementos de matriz são dependentes do vetor de onda K, i.e.

$$V_{sd}(R_i - R_j) = \sum_k V_{sd}(k) e^{ik \cdot (R_i - R_j)}$$

Nestas condições, acrescenta-se a hamiltoniana (II-5) dois termos descrevendo respectivamente a banda s e a hibridização:

$$\mathcal{H}_s + \mathcal{H}_{sd} = \sum_{ij\sigma} T_{ij}^{(s)} c_{i\sigma}^+ c_{j\sigma} + \sum_{ij\sigma} \left\{ V_{sd}(R_i - R_j) c_{i\sigma}^+ d_{j\sigma} + V_{ds}(R_i - R_j) d_{i\sigma}^+ c_{j\sigma} \right\}$$

(II-6)

Portanto, a hamiltoniana que será adotada na descrição de ligas de metais tipo transição escreve-se como:

$$\mathcal{H}(\text{trans}) = \mathcal{H}_s + \mathcal{H}_{sd} + \mathcal{H}_{TB}^{(cc)} \quad (II-7)$$

a qual será usada neste trabalho para estudar os efeitos da mistura s-d nas respostas magnéticas lineares.

(e) Hamiltoniana Modelo para Ligas de Metais de Actinídeos

Os metais de actinídeos^(28,36) são representados por du-

as bandas d e f em presença de uma forte hibridização d-f cuja origem está relacionada com a diagonalização dentro da aproximação de "ligações fortes" (os elementos de matriz não diagonais na representação "tight-binding" constituem os elementos de matriz $V_{df}(k)$). A diferença essencial com relação à hamiltoniana (II-7) reside no fato de termos de incluir a correlação Coulombiana na banda $\beta = d$ nos metais de actinídeos (ao contrário do que ocorre nos metais de transição onde admitimos que $U^{(\beta)} \approx 0$), introduzindo assim um termo da forma $\sum_i U_i^{(\beta)} n_{i\uparrow}^{(\beta)} n_{i\downarrow}^{(\beta)}$. Para tratarmos as correlações na banda β faremos duas aproximações. A primeira consiste em desprezar a dependência em i de $U_i^{(\beta)}$, o que esperamos não constitua uma aproximação muito drástica no problema. A segunda consiste em não considerar (com vistas à simplicidade do cálculo) as interações Coulombianas inter-bandas $\sum_i U_i^{(df)} (n_{i\uparrow}^{(d)} n_{i\downarrow}^{(f)} + n_{i\downarrow}^{(d)} n_{i\uparrow}^{(f)})$ as quais podem ser levadas em conta explicitamente no caso de metais puros⁽³⁶⁾ (onde $U_i^{(df)} = U^{(df)}$). É possível incluir rigorosamente estes termos seguindo-se o método matricial usado por Gellat e Ehrenreich⁽⁹⁾, o que complicaria bastante os cálculos. Este cálculo, entretanto, não faz parte deste trabalho. Nestas condições, representaremos ligas de metais de actinídeos pela seguinte hamiltoniana:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}^{(actin)} = & \sum_{i\sigma} \epsilon_i^{(f)} f_{i\sigma}^+ f_{i\sigma} + \sum_{ij\sigma} T_{ij}^{(f)} f_{i\sigma}^+ f_{j\sigma} + \sum_i U_i^{(f)} n_{i\uparrow}^{(f)} n_{i\downarrow}^{(f)} + \sum_{ij\sigma} T_{ij\sigma}^{(d)} d_{i\sigma}^+ d_{j\sigma} \\ & + U^{(d)} \sum_i n_{i\uparrow}^{(d)} n_{i\downarrow}^{(d)} + \sum_{ij\sigma} \left\{ V_{df}(R_i - R_j) d_{i\sigma}^+ f_{j\sigma} + V_{fd}(R_i - R_j) f_{i\sigma}^+ d_{j\sigma} \right\} \quad (II-8) \end{aligned}$$

(f) Hamiltoniana Modelo para Ligas Representadas por Duas Bandas α e β Hibridizadas e Correlacionadas Submetidas a Campos Magnéticos Estáticos

No cálculo das respostas lineares ("susceptibilidades parciais") aplica-se um pequeno campo magnético estático e uniforme

$h_0^{(\alpha)}$ paralelo ao eixo z. A contribuição desse campo externo para a energia de sistemas representados por uma banda α é:

$$\mathcal{H}_{\text{mag}}^{(\alpha)} = - h_0^{(\alpha)} \sum_{i\sigma} \sigma n_{i\sigma}^{(\alpha)} \quad (\text{II-9})$$

onde, simplificamos a energia Zeeman medindo o campo magnético em unidades apropriadas.

Assim sendo, a hamiltoniana que adotaremos para descrever ligas binárias representadas por duas bandas α e β hibridizadas (com desordem diagonal apenas na banda α) submetidas a campos magnéticos $h_0^{(\alpha)}$ e $h_0^{(\beta)}$ é:

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & \sum_{i\sigma} \epsilon_i^{(\alpha)} \alpha_{i\sigma}^+ \alpha_{i\sigma} + \sum_{ij\sigma} T_{ij}^{(\alpha)} \alpha_{i\sigma}^+ \alpha_{j\sigma} + \sum_i U_i^{(\alpha)} n_{i\uparrow}^{(\alpha)} n_{i\downarrow}^{(\alpha)} + \\ & + \sum_{ij\sigma} T_{ij}^{(\beta)} \beta_{i\sigma}^+ \beta_{j\sigma} + U^{(\beta)} \sum_i n_{i\uparrow}^{(\beta)} n_{i\downarrow}^{(\beta)} + \sum_{ij\sigma} \left\{ V_{\alpha\beta}(R_i - R_j) \alpha_{i\sigma}^+ \beta_{j\sigma} + V_{\beta\alpha}(R_i - R_j) \beta_{i\sigma}^+ \alpha_{j\sigma} \right\} \\ & - h_0^{(\alpha)} \sum_{i\sigma} \sigma n_{i\sigma}^{(\alpha)} - h_0^{(\beta)} \sum_{i\sigma} \sigma n_{i\sigma}^{(\beta)} \end{aligned} \quad (\text{II-10})$$

Esta hamiltoniana (II-10) engloba o caso de ligas de actinídeos (onde $\alpha = f$ e $\beta = d$) bem como ligas de metais tipo transição (onde $\alpha = d$, $\beta = s$ e $U^{(\beta)} = 0$).

2) - Formalismo Usado

No terceiro capítulo, onde levaremos em consideração somente a desordem diagonal, calcularemos as magnetizações parciais (δn_A e δn_B) seguindo o mesmo procedimento de Sakadata⁽³⁷⁾ e de Abito e Schweitzer⁽²⁵⁾ baseado no método das funções de tempo duplo de Green-Zubarev^(3B). No cálculo das "susceptibilidades parciais" aplicadas a modelos incluindo também a desordem fora da

diagonal, usaremos o método adotado por Brouers e Van der Rest⁽¹⁶⁾. Este último método, que resulta da aplicação do formalismo desenvolvido nas três primeiras seções do capítulo anterior a uma outra forma funcional de hamiltoniana, será apresentado detalhadamente no Apêndice C. Vamos, então, nesta seção discutir sucintamente o método descrito em (37,25) a fim de estabelecermos a notação e mostrarmos os principais resultados.

(a) Equação de Movimento à Configuração Fixa

A título de ilustração vamos considerar uma liga binária $A_{c_A} B_{c_B}$ ($c_B = 1 - c_A$) representada pela hamiltoniana (II-5). Para obtermos a equação de movimento para uma dada configuração da liga vamos usar o método das funções de Green proposto por Zubarev⁽³⁸⁾. Conforme (38), a função de Green $\langle\langle A, B \rangle\rangle_\omega$ satisfaz a seguinte equação:

$$\langle\langle A; B \rangle\rangle_\omega = \langle [A, B]_+ \rangle + \langle\langle [A, \mathcal{H}]_-; B \rangle\rangle_\omega \quad (\text{II-11a})$$

Assim sendo, usando-se a hamiltoniana \mathcal{H} dada por (II-5), a equação de movimento para o propagador $G_{ij\sigma}^{dd}(\omega) = \langle\langle d_{i\sigma}; d_{j\sigma}^+ \rangle\rangle_\omega$ à configuração fixa escreve-se como:

$$\omega G_{ij\sigma}^{dd}(\omega) = \delta_{ij} + \epsilon_i^{(d)} G_{ij\sigma}^{dd}(\omega) + \sum_{\ell} T_{i\ell}^{(d)} G_{\ell j\sigma}^{dd}(\omega) + U_i^{(d)} \langle\langle n_{i-\sigma}^{(d)} d_{i\sigma}; d_{j\sigma}^+ \rangle\rangle_\omega \quad (\text{II-11b})$$

Dentro da aproximação Hartree-Fock podemos desacoplar o propagador gerado pela correlação Coulombiana como:

$$\langle\langle n_{i-\sigma}^{(d)} d_{i\sigma}; d_{j\sigma}^+ \rangle\rangle_\omega \approx \langle n_{i-\sigma}^{(d)} \rangle G_{ij\sigma}^{dd}(\omega) \quad (\text{II-12})$$

que substituído em (II-11b) fornece:

$$\left(\omega - \epsilon_i^{(d)} - U_i^{(d)} \langle n_{i-\sigma}^{(d)} \rangle \right) G_{ij\sigma}^{dd}(\omega) = \delta_{ij} + \sum_{\ell} T_{i\ell}^{(d)} G_{\ell j\sigma}^{dd}(\omega) \quad (\text{II-13})$$

Introduzindo-se o *locador* $[F_i^\sigma(\omega)]^{-1}$ definido através de:

$$F_i^\sigma(\omega) = \omega - \varepsilon_{i\sigma}^{(d)} \quad (\text{II-14a})$$

onde, neste caso,

$$\varepsilon_{i\sigma}^{(d)} = \varepsilon_i^{(d)} + U_i^{(d)} \langle n_{i-\sigma}^{(d)} \rangle \quad (\text{II-14b})$$

chega-se à forma geral apresentada na ref. (37), i.e.

$$G_{ij\sigma}^{dd}(\omega) = \frac{1}{F_i^\sigma(\omega)} \left\{ \delta_{ij} + \sum_{\ell} T_{i\ell}^{(d)} G_{\ell j\sigma}^{dd}(\omega) \right\} \quad (\text{II-15})$$

(b) Obtenção do Propagador Médio

A seguir vamos deduzir a equação de movimento para a média sobre todas as possíveis configurações da função de Green $\langle G_{ij\sigma}^{dd}(\omega) \rangle$. Desprezando-se as correlações estatísticas entre sítios distintos (aproximação "single-site"), vamos supor que, qualquer que seja o sítio i , o número médio $\langle n_{i-\sigma}^{(d)} \rangle$ dependa somente do tipo de átomo localizado (A ou B) em i . Podemos, então, deduzir de (II-15) a equação para $\langle G_{ij\sigma}^{dd}(\omega) \rangle$ aplicando a aproximação de potencial coerente na forma generalizada por Shiba⁽¹⁷⁾, onde a quantidade a ser determinada auto-consistentemente não é um potencial, mas sim um *locador* coerente no caso de "ligações fortes". Nestas condições, assumiremos que $\langle G_{ij\sigma}^{dd}(\omega) \rangle$ é idêntica à função de Green do sistema "coerente" que tem o mesmo *locador* médio $[F^\sigma(\omega)]^{-1}$ em cada sítio e o termo de "hopping" $T_{ij}^{(d)}$. Assim sendo, segue-se de (II-15) que:

$$\langle G_{ij\sigma}^{dd}(\omega) \rangle = \frac{1}{F^\sigma(\omega)} \left\{ \delta_{ij} + \sum_{\ell} T_{i\ell}^{(d)} \langle G_{\ell j\sigma}^{dd}(\omega) \rangle \right\} \quad (\text{II-16})$$

cuja transformada de Fourier fornece:

$$\langle G_{ij\sigma}^{dd}(\omega) \rangle = \sum_{K \in BZ} \frac{e^{-iK(R_i - R_j)}}{F^\sigma(\omega) - \epsilon_K^{(d)}} \quad (\text{II-17})$$

(c) Equação de Auto-Consistência CPA

Conforme vimos no capítulo anterior, o locador médio $[F^\sigma(\omega)]^{-1}$ deve ser determinado auto-consistentemente através da condição:

$$c_A \langle G_{lj\sigma}^{dd}(\omega) \rangle_{i=A} + c_B \langle G_{lj\sigma}^{dd}(\omega) \rangle_{i=B} = \langle G_{lj\sigma}^{dd}(\omega) \rangle \quad (\text{II-18})$$

sendo $\langle G_{lj\sigma}^{dd}(\omega) \rangle_{i=A,B}$ o propagador médio num meio onde todos os átomos são descritos pelo locador $[F^\sigma(\omega)]^{-1}$ exceto o átomo localizado no sítio i que tem como locador $[F_i^\sigma(\omega)]^{-1}$.

Esses propagadores satisfazem, conforme (37), a seguinte equação de espalhamento:

$$\langle G_{lj\sigma}^{dd}(\omega) \rangle_i = \langle G_{lj\sigma}^{dd}(\omega) \rangle + \langle G_{li\sigma}^{dd}(\omega) \rangle \frac{F^\sigma(\omega) - F_i^\sigma(\omega)}{1 - [F^\sigma(\omega) - F_i^\sigma(\omega)] \langle G_{ii\sigma}^{dd}(\omega) \rangle} \langle G_{ij\sigma}^{dd}(\omega) \rangle \quad (\text{II-19})$$

que, em particular, para $l = j = i$ torna-se:

$$\langle G_{ii\sigma}^{dd}(\omega) \rangle_i = \frac{\langle G_{ii\sigma}^{dd}(\omega) \rangle}{1 - [F^\sigma(\omega) - F_i^\sigma(\omega)] \langle G_{ii\sigma}^{dd}(\omega) \rangle} \quad (\text{II-20})$$

Combinando-se as igualdades (II-18) e (II-19) obtêm-se:

$$c_A \frac{F^\sigma(\omega) - F_A^\sigma(\omega)}{1 - [F^\sigma(\omega) - F_A^\sigma(\omega)] \langle G_{ii\sigma}^{dd}(\omega) \rangle} + c_B \frac{F^\sigma(\omega) - F_B^\sigma(\omega)}{1 - [F^\sigma(\omega) - F_B^\sigma(\omega)] \langle G_{ii\sigma}^{dd}(\omega) \rangle} = 0 \quad (\text{II-21})$$

Introduzindo-se a auto-energia $\Sigma^\sigma(\omega)$ através de

$$F^\sigma(\omega) = \omega - \Sigma^\sigma(\omega) \quad (\text{II-22})$$

e usando a definição (II-14a) podemos reescrever a equação de auto-consistência (II-21) numa forma análoga à eq. (I-38a):

$$\Sigma^\sigma(\omega) = c_A \epsilon_{A\sigma}^{(d)} + c_B \epsilon_{B\sigma}^{(d)} - \left[\epsilon_{A\sigma}^{(d)} - \Sigma^\sigma(\omega) \right] H^\sigma(\omega, \Sigma^\sigma) \left[\epsilon_{B\sigma}^{(d)} - \Sigma^\sigma(\omega) \right] \quad (\text{II-23})$$

onde a função $H^\sigma(\omega)$ independente do sítio \bar{e} é dado por

$$H^\sigma(\omega, \Sigma^\sigma) = \langle G_{i i \sigma}^{dd}(\omega) \rangle = \sum_{K \in \text{BZ}} \frac{1}{\omega - \Sigma^\sigma(\omega) - \epsilon_K^{(d)}} = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\rho^{(0)}(\epsilon) d\epsilon}{\omega - \Sigma^\sigma(\omega) - \epsilon} = F^{(0)}(\omega - \Sigma^\sigma(\omega)) \quad (\text{II-24})$$

(vide definição de $F^{(0)}(\omega)$ em (I-40b)).

(d) Números de Ocupação Médios $\langle n_{i\sigma}^{(d)} \rangle$

Observamos de (II-14b) que a energia $\epsilon_{i\sigma}$ envolve o cálculo auto-consistente do número de ocupação médio $\langle n_{i\sigma}^{(d)} \rangle$ dado pela seguinte expressão:

$$\langle n_{i\sigma}^{(d)} \rangle = \mathcal{F}_\omega \left\{ \langle G_{i i \sigma}^{dd}(\omega) \rangle_i \right\} = \mathcal{F}_\omega \left\{ \frac{H^\sigma(\omega)}{1 - [\epsilon_{i\sigma}^{(d)} - \Sigma^\sigma(\omega)] H^\sigma(\omega)} \right\} \quad (\text{II-25})$$

onde a última igualdade decorre de (II-20) junto com as definições (II-14a) e (II-22). Em (II-25) usamos o símbolo \mathcal{F}_ω que denota:

$$\mathcal{F}_\omega \left\{ G_{ij\sigma}^{dd}(\omega) \right\} = \frac{i}{2\pi} \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{\infty} \left[G_{ij\sigma}^{dd}(\omega + i\epsilon) - G_{ij\sigma}^{dd}(\omega - i\epsilon) \right] f(\omega, \epsilon_F) d\omega \quad (\text{II-26a})$$

$f(\omega, \epsilon_F)$ sendo a função de distribuição de Fermi:

$$f(\omega, \epsilon_F) = \frac{1}{\frac{(\omega - \epsilon_F)}{KT} + 1} \quad (\text{II-26b})$$

(e) Determinação Auto-Consistente do Nível de Fermi

O nível de Fermi ϵ_F da liga deve ser determinado auto-consistentemente através da conservação do número total de elétrons, isto é:

$$c_A \left[\langle n_{A\sigma}^{(d)} \rangle + \langle n_{A-\sigma}^{(d)} \rangle \right] + c_B \left[\langle n_{B\sigma}^{(d)} \rangle + \langle n_{B-\sigma}^{(d)} \rangle \right] = c_A N_A + c_B N_B \quad (\text{II-27})$$

onde N_i é o número de elétrons de valência por átomo (incluindo ambos os spins isto é, $N_i = N_{i\uparrow} + N_{i\downarrow}$) no metal puro do tipo i .

(f) Procedimento Usado no Cálculo das Instabilidades Ferromagnéticas

No cálculo das instabilidades ferromagnéticas a aplicação de um pequeno campo magnético externo uniforme e estático h_0 provoca variações nas grandezas físicas assumidas paramagnéticas ($\Sigma^\sigma(\omega), n_{i\sigma}$, etc.). Expandindo-se todas as grandezas até primeira ordem em h_0 podemos calcular através da expressão (II-25) as variações dos números de ocupação δn_i ($i=A,B$) em função do campo magnético. Desta forma obtemos as "susceptibilidades parciais estáticas" χ_i definidas por

$$\chi_i = \frac{\delta n_i}{h_0} \quad (i=A,B) \quad (\text{II-28})$$

cujo polo fornece a condição de instabilidade ferromagnética.

Conforme veremos, no caso de sistemas representados por duas bandas α e β hibridizadas com desordem diagonal na banda α o tunelamento e as energias aparecem renormalizadas pela hibridização $|V_{\alpha\beta}|^2$ e pelas correlações Coulombianas. Assim sendo, basta substituímos $T_{i\ell}^{(d)}$ por um tunelamento efetivo $\tilde{T}_{i\ell\sigma}^{(\alpha)}(\omega)$ que não contenha explicitamente a desordem, $\epsilon_k^{(\alpha)}$ por $\tilde{\epsilon}_k^{(\alpha)}(\omega)$ e $\epsilon_{i\sigma}^{(d)}$ por $\tilde{\epsilon}_{i\sigma}^{(\alpha)}(\omega)$ para que as fórmulas (II-15), (II-17), (II-20), (II-23)

e (II-25) continuem válidas neste caso geral. Estas expressões junto com as definições de locador (II-14a) e auto-energia (II-22) constituem os resultados básicos deste método que aparecerão nas três seções do capítulo seguinte (as formas particulares de $\tilde{\epsilon}_{i\sigma}^{(\alpha)}(\omega)$, $\tilde{T}_{i\ell\sigma}^{(\alpha)}(\omega)$ e sua transformada de Fourier $\tilde{\epsilon}_{k\sigma}^{(\alpha)}(\omega)$ dependem da aproximação usada no tratamento das Correlações Coulombianas).

CAPÍTULO III

RESPOSTA MAGNÉTICA ESTÁTICA E UNIFORME EM SISTEMAS
METÁLICOS DESORDENADOS HIBRIDIZADOS

Neste capítulo vamos calcular as respostas lineares a campos magnéticos estáticos e uniformes (considerados como pequenas perturbações) de ligas binárias paramagnéticas representadas por duas bandas hibridizadas α e β .

O modelo que adotaremos neste capítulo inclui apenas a desordem diagonal na banda α , a banda β "sentindo" a desordem associada aos elétrons α somente através da hibridização. Ao longo deste capítulo, utilizaremos uma aproximação que simplifica bastante os cálculos, evitando um formalismo matricial. Esta aproximação consiste em desprezar a dependência nos sítios dos números de ocupação médio na banda β , introduzindo então um número de ocupação β efetivo dependente do spin a ser determinado auto-consistentemente a partir da média sobre as configurações do propagador β - β .

As correlações Coulombianas serão tratadas nas aproximações Hartree-Fock, Hubbard e pelo método de Roth; estas duas últimas restringindo-se ao limite de fortes correlações. As respostas magnéticas obtidas aplicam-se ao caso de ligas de metais tipo transição e de actinídeos, exceto no caso do método variacional de Roth onde nos restringimos a ligas de metais tipo transição (a extensão a actinídeos, embora factível, torna-se extremamente trabalhosa).

Inicialmente, obtemos as equações de movimento exatas (válidas qualquer que seja a aproximação utilizada no tratamento das correlações) para uma dada configuração da liga. Subdividimos, então, o capítulo em três seções: na primeira seguimos a aproximação Hartree-Fock, na segunda a aproximação Hubbard e na última o método variacional de Roth. Em cada seção obtemos, dentro do enfoque CPA "single-site", os propagadores médios dependentes do spin. Em seguida, calculamos auto-consistentemente em primeira ordem as variações de todas as grandezas físicas relevantes produzidas pelos campos magnéticos perturbativos. A partir das variações dos números de ocupação médios obtemos as contribuições $\chi_i^{\alpha\gamma}$ ($\alpha = d$ ou f , $\gamma = s, d$ ou f) dos átomos dos tipos A e B para as "susceptibilidades parciais estáticas" $\chi^{\alpha\gamma}$ (resposta linear dos elétrons α a um campo externo agindo somente nos elétrons γ) associadas à banda α , bem como as susceptibilidades $\chi^{\beta\gamma}$ ($\beta = s$ ou d) correspondentes à banda β sem desordem. Os polos destas susceptibilidades, assumindo que a banda β não sustenta magnetismo independente da banda α , fornecem o critério de instabilidade ferromagnética da liga assumida paramagnética. No final de cada seção, apresentamos algumas aplicações a casos específicos (tais como ligas de metais tipo transição e de actinídeos). E para encerrar o capítulo, fazemos alguns comentários sobre os resultados obtidos nas três aproximações, aplicação a "knight-shifts" e propostas numéricas.

Equações Gerais de Movimento Exatas à Configuração Fixa

A fim de obtermos as "susceptibilidades parciais estáticas" necessitamos dos números médios de ocupação $\langle n_{i\sigma}^{(\alpha)} \rangle$ ($i=A, B$)

e $\langle n_{\sigma}^{(\beta)} \rangle_{\text{Iiga}}$, os quais envolvem o cálculo dos propagadores de Green:

$$G_{ij\sigma}^{\alpha\alpha}(\omega) = \langle\langle \alpha_{i\sigma}; \alpha_{j\sigma}^+ \rangle\rangle_{\omega} \quad \text{e} \quad G_{ij\sigma}^{\beta\beta}(\omega) = \langle\langle \beta_{i\sigma}; \beta_{j\sigma}^+ \rangle\rangle_{\omega}$$

Usando-se então a eq. (II-11a) e a hamiltoniana (II-10) obtêm-se o seguinte sistema de equações acopladas exatas para os propagadores $G_{ij\sigma}^{\alpha\alpha}(\omega)$ e $G_{ij\sigma}^{\beta\alpha}(\omega)$ (introduzido pelos termos de hibridização) ã configuração fixa

$$\begin{aligned} \omega G_{ij\sigma}^{\alpha\alpha}(\omega) = & \delta_{ij} + \epsilon_i^{(\alpha)} G_{ij\sigma}^{\alpha\alpha}(\omega) + \sum_{\ell} T_{i\ell}^{(\alpha)} G_{\ell j\sigma}^{\alpha\alpha}(\omega) + U_i^{(\alpha)} \Gamma_{ij\sigma}^{\alpha\alpha}(\omega) + \\ & + \sum_{\ell} V_{\alpha\beta}(R_i - R_{\ell}) G_{\ell j\sigma}^{\beta\alpha}(\omega) - \sigma h_0^{(\alpha)} G_{ij\sigma}^{\alpha\alpha}(\omega) \end{aligned} \quad \text{(III-1a)}$$

e

$$\begin{aligned} \omega G_{ij\sigma}^{\beta\alpha}(\omega) = & \sum_{\ell} T_{i\ell}^{(\beta)} G_{\ell j\sigma}^{\beta\alpha}(\omega) + U_i^{(\beta)} \Gamma_{ij\sigma}^{\beta\alpha}(\omega) + \sum_{\ell} V_{\beta\alpha}(R_i - R_{\ell}) G_{\ell j\sigma}^{\alpha\alpha}(\omega) - \\ & - \sigma h_0^{(\beta)} G_{ij\sigma}^{\beta\alpha}(\omega) \end{aligned} \quad \text{(III-1b)}$$

e para os propagadores $G_{ij\sigma}^{\beta\beta}(\omega)$ e $G_{ij\sigma}^{\alpha\beta}(\omega)$ obtêm-se

$$\begin{aligned} \omega G_{ij\sigma}^{\beta\beta}(\omega) = & \delta_{ij} + \sum_{\ell} T_{i\ell}^{(\beta)} G_{\ell j\sigma}^{\beta\beta}(\omega) + U_i^{(\beta)} \Gamma_{ij\sigma}^{\beta\beta}(\omega) + \sum_{\ell} V_{\beta\alpha}(R_i - R_{\ell}) G_{\ell j\sigma}^{\alpha\beta}(\omega) - \sigma h_0^{(\beta)} G_{ij\sigma}^{\beta\beta}(\omega) \end{aligned} \quad \text{(III-2a)}$$

e

$$\begin{aligned} \omega G_{ij\sigma}^{\alpha\beta}(\omega) = & \epsilon_i^{(\alpha)} G_{ij\sigma}^{\alpha\beta}(\omega) + \sum_{\ell} T_{i\ell}^{(\alpha)} G_{\ell j\sigma}^{\alpha\beta}(\omega) + U_i^{(\alpha)} \Gamma_{ij\sigma}^{\alpha\beta}(\omega) + \sum_{\ell} V_{\alpha\beta}(R_i - R_{\ell}) G_{\ell j\sigma}^{\beta\beta}(\omega) - \\ & - \sigma h_0^{(\alpha)} G_{ij\sigma}^{\alpha\beta}(\omega) \end{aligned} \quad \text{(III-2b)}$$

Vemos, então, que os termos de repulsão Coulombiana $U_i^{(\alpha)}$ e $U_i^{(\beta)}$ geram novos propagadores $\Gamma_{ij\sigma}^{\lambda\lambda}(\omega) = \langle\langle n_{i-\sigma}^{(\lambda)} \lambda_{i\sigma}; \lambda_{j\sigma}^+ \rangle\rangle_{\omega}$ e $\Gamma_{ij\sigma}^{\gamma\lambda}(\omega) = \langle\langle n_{i-\sigma}^{(\gamma)} \gamma_{i\sigma}; \lambda_{j\sigma}^+ \rangle\rangle_{\omega}$ ($\gamma \neq \lambda$; $\gamma, \lambda = \alpha$ ou β) que envolvem

elétrons de spins opostos no mesmo sítio. Estes propagadores por sua vez satisfazem a novas equações de movimento, gerando assim novos propagadores; este processo se reproduz indefinidamente. Torna-se necessário então introduzir algum tipo de aproximação para cortar essa cadeia de equações.

III-A) APROXIMAÇÃO HARTREE-FOCK

A-1) - Propagadores Médios

(a) Obtenção do Propagador Médio $\langle G_{ij\sigma}^{\alpha\alpha}(\omega) \rangle$

Vamos, inicialmente, adotar o esquema de desacoplamento *Hartree-Fock*, onde as interações de um elétron com os demais são substituídas por um campo médio. Esta aproximação é razoável para tratar sistemas onde a largura de banda é grande comparada com a repulsão Coulombiana entre os elétrons dessa banda, de tal maneira que o tempo médio que um elétron permanece em determinado sítio é suficientemente curto para que ele não obtenha uma informação detalhada das ocupações dos outros estados de spin. Nestas condições, podemos desacoplar os propagadores como

$$\langle \langle n_{i-\sigma}^{(\lambda)} \lambda_{i\sigma}; \lambda_{j\sigma}^+ \rangle \rangle_{\omega} \approx \langle n_{i-\sigma}^{(\lambda)} \rangle G_{ij\sigma}^{\lambda\lambda}(\omega) \quad (\text{III-3a})$$

$$\langle \langle n_{i-\sigma}^{(\lambda)} \lambda_{i\sigma}; \gamma_{j\sigma}^+ \rangle \rangle_{\omega} \approx \langle n_{i-\sigma}^{(\lambda)} \rangle G_{ij\sigma}^{\lambda\gamma}(\omega) \quad (\text{III-3b})$$

$$(\gamma \neq \lambda; \gamma, \lambda = \alpha \text{ ou } \beta)$$

Além destas aproximações específicas do método Hartree-Fock, vamos introduzir (para evitar um formalismo matricial que complicaria bastante o cálculo das respostas magnéticas) a seguinte

te aproximação ao longo de todo este capítulo:

$$\langle n_{i-\sigma}^{(\beta)} \rangle \approx \langle n_{-\sigma}^{(\beta)} \rangle_{\text{liga}} \quad (\text{III-4})$$

onde $\langle n_{-\sigma}^{(\beta)} \rangle_{\text{liga}}$ será determinado auto-consistentemente a partir da média sobre as configurações do propagador $G_{ij\sigma}^{\beta\beta}(\omega)$. Isto corresponde fisicamente a considerar um elétron β de spin σ interagindo com o "número de ocupação efetivo de spin- σ ", e tal procedimento despreza a dependência em i dos números de ocupação envolvidos nos propagadores gerados pelo termo Coulombiano $U^{(\beta)}$. Como não há desordem na banda β e esta "sente" a desordem associada aos elétrons α somente através da hibridização, esperamos que esta aproximação não seja muito drástica.

Introduzindo-se as energias renormalizadas Hartree-Fock:

$$\bar{\epsilon}_{i\sigma}^{(\alpha)} = \epsilon_i^{(\alpha)} + U_i^{(\alpha)} \langle n_{i-\sigma}^{(\alpha)} \rangle - \sigma h_0^{(\alpha)} \quad (\text{III-5a})$$

e o "tunelamento β efetivo" dependente do spin:

$$\bar{T}_{ij\sigma}^{(\beta)} = T_{ij}^{(\beta)} + \left[U^{(\beta)} \langle n_{-\sigma}^{(\beta)} \rangle_{\text{liga}} - \sigma h_0^{(\beta)} \right] \delta_{ij} \quad (\text{III-5b})$$

as equações de movimento que determinam o propagador α - α , tendo-se em conta as aproximações (III-3) e (III-4), tomam a seguinte forma:

$$(\omega - \bar{\epsilon}_{i\sigma}^{(\alpha)}) G_{ij\sigma}^{\alpha\alpha}(\omega) = \delta_{ij} + \sum_{\ell} \bar{T}_{i\ell}^{(\alpha)} G_{\ell j\sigma}^{\alpha\alpha}(\omega) + \sum_{\ell} V_{\alpha\beta}(R_i - R_{\ell}) G_{\ell j\sigma}^{\beta\alpha}(\omega) \quad (\text{III-6a})$$

e

$$\omega G_{ij\sigma}^{\beta\alpha}(\omega) = \sum_{\ell} \bar{T}_{i\ell}^{(\beta)} G_{\ell j\sigma}^{\beta\alpha}(\omega) + \sum_{\ell} V_{\beta\alpha}(R_i - R_{\ell}) G_{\ell j\sigma}^{\alpha\alpha}(\omega) \quad (\text{III-6b})$$

Transformando Fourier a eq. (III-6b) tem-se:

$$(\omega - \bar{\epsilon}_{k\sigma}^{(\beta)}) G_{kk'\sigma}^{\beta\alpha}(\omega) = V_{\beta\alpha}(k) G_{kk'\sigma}^{\alpha\alpha}(\omega) \quad (\text{III-7a})$$

onde a transformada de Fourier de $\bar{T}_{ij\sigma}^{(\beta)}$ é dada por:

$$\bar{\epsilon}_{k\sigma}^{(\beta)} = \sum_{i,\ell} \bar{T}_{i\ell\sigma}^{(\beta)} e^{ik(R_i - R_\ell)} = \epsilon_k^{(\beta)} + U^{(\beta)} \langle n_{-\sigma}^{(\beta)} \rangle_{\text{liga}} - \sigma h_0^{(\beta)} \quad (\text{III-7b})$$

Note-se que em (III-7b) a aproximação (III-4) restaura a invariância por translação, o efeito da desordem na banda β se refletindo apenas implicitamente em $\langle n_{-\sigma}^{(\beta)} \rangle_{\text{liga}}$.

Reescrevendo a eq. (III-7a) na representação dos sítios:

$$G_{ij\sigma}^{\beta\alpha}(\omega) = \sum_{\ell} \left\{ \frac{\sum_k e^{-ik(R_i - R_\ell)} V_{\beta\alpha}(k)}{\omega - \bar{\epsilon}_{k\sigma}^{(\beta)}} \right\} G_{\ell j\sigma}^{\alpha\alpha}(\omega) \equiv \sum_{\ell} T_{i\ell\sigma}^{\text{mix}}(\omega) G_{\ell j\sigma}^{\alpha\alpha}(\omega) \quad (\text{III-8})$$

onde ressaltamos $T_{i\ell\sigma}^{\text{mix}}(\omega)$ não apresenta desordem.

Substituindo-se o resultado acima na eq. (III-6a) obtemos:

$$(\omega - \bar{\epsilon}_{i\sigma}^{(\alpha)}) G_{ij\sigma}^{\alpha\alpha}(\omega) = \delta_{ij} + \sum_{\ell} \bar{T}_{i\ell\sigma}^{(\alpha)}(\omega) G_{\ell j\sigma}^{\alpha\alpha}(\omega) \quad (\text{III-9a})$$

sendo

$$\bar{T}_{i\ell\sigma}^{(\alpha)}(\omega) = T_{i\ell}^{(\alpha)} + \sum_m V_{\alpha\beta}(R_i - R_m) T_{m\ell\sigma}^{\text{mix}}(\omega) \quad (\text{III-9b})$$

Introduzindo-se o operador $[F_i^\sigma(\omega)]^{-1}$ através de:

$$F_i^\sigma(\omega) = \omega - \bar{\epsilon}_{i\sigma}^{(\alpha)} \equiv \omega - \tilde{\epsilon}_{i\sigma}^{(\alpha)} \quad (\text{III-9c})$$

chega-se à forma geral apresentada na Ref. (37):

$$G_{ij\sigma}^{\alpha\alpha}(\omega) = \frac{1}{F_i^\sigma(\omega)} \left\{ \delta_{ij} + \sum_{\ell} \bar{T}_{i\ell\sigma}^{(\alpha)}(\omega) G_{\ell j\sigma}^{\alpha\alpha}(\omega) \right\} \quad (\text{III-10})$$

onde notamos que não há desordem no "tunelamento α efetivo" $\bar{T}_{i\ell\sigma}^{(\alpha)}(\omega)$.

Tomando a média sobre as configurações de (III-10) tem-se:

$$\langle G_{ij\sigma}^{\alpha\alpha}(\omega) \rangle = \frac{1}{F^\sigma(\omega)} \left\{ \delta_{ij} + \sum_{\ell} \tilde{T}_{i\ell\sigma}^{(\alpha)}(\omega) \langle G_{\ell j\sigma}^{\alpha\alpha}(\omega) \rangle \right\} \quad (\text{III-11})$$

$[F^\sigma(\omega)]^{-1}$ sendo o "locador médio" (vide eq.(II-22)) e $\langle n_{i-\sigma}^{(\alpha)} \rangle$ dependendo por hipótese somente do tipo de átomo localizado no sítio i .

Transformando Fourier (III-11) obtêm-se:

$$\langle G_{ij\sigma}^{\alpha\alpha}(\omega) \rangle_k = \frac{1}{F^\sigma(\omega) - \tilde{\epsilon}_{k\sigma}^{(\alpha)}(\omega)} \quad (\text{III-12a})$$

onde $\tilde{\epsilon}_{k\sigma}^{(\alpha)}(\omega)$ (a transformada de Fourier de $\tilde{T}_{i\ell\sigma}^{(\alpha)}(\omega)$) é a energia α re normalizada pela mistura β - α :

$$\tilde{\epsilon}_{k\sigma}^{(\alpha)}(\omega) = \epsilon_k^{(\alpha)} + \frac{|V_{\alpha\beta}(k)|^2}{\omega - \epsilon_k^{(\beta)} - U^{(\beta)} \langle n_{-\sigma}^{(\beta)} \rangle_{\text{liga}} + \sigma h_0^{(\beta)}} \quad (\text{III-12b})$$

Na representação de Wannier segue-se que:

$$\langle G_{ij\sigma}^{\alpha\alpha}(\omega) \rangle = \sum_k \frac{e^{-ik(R_i - R_j)}}{F^\sigma(\omega) - \tilde{\epsilon}_{k\sigma}^{(\alpha)}(\omega)} \quad (\text{III-13})$$

onde em particular:

$$\langle G_{ii\sigma}^{\alpha\alpha}(\omega) \rangle = \sum_k \frac{1}{F^\sigma(\omega) - \tilde{\epsilon}_{k\sigma}^{(\alpha)}(\omega)} \equiv H^\sigma(\omega) \quad (\text{III-14})$$

(b) Obtenção do Propagador Médio $\langle G_{ij\sigma}^{\beta\beta}(\omega) \rangle_k$

Vamos resolver o sistema que determina o propagador β - β . Usando as aproximações (III-3) e (III-4) segue-se das equações (III-2) que:

$$\left(\omega - U^{(\beta)} - \langle n_{i-\sigma}^{(\beta)} \rangle + i g a + \sigma h_0^{(\beta)} \right) G_{ij\sigma}^{\beta\beta}(\omega) = \delta_{ij} + \sum_{\ell} T_{i\ell}^{(\beta)} G_{\ell j\sigma}^{\beta\beta}(\omega) + \sum_{\ell} V_{\beta\alpha}(R_i - R_{\ell}) G_{\ell j\sigma}^{\alpha\beta}(\omega) \quad (\text{III-15a})$$

e

$$\left(\omega - \varepsilon_i^{(\alpha)} - U_i^{(\alpha)} - \langle n_{i-\sigma}^{(\alpha)} \rangle + \sigma h_0^{(\alpha)} \right) G_{ij\sigma}^{\alpha\beta}(\omega) = \sum_{\ell} T_{i\ell}^{(\alpha)} G_{\ell j\sigma}^{\alpha\beta}(\omega) + \sum_{\ell} V_{\alpha\beta}(R_i - R_{\ell}) G_{\ell j\sigma}^{\beta\beta}(\omega)$$

Relembrando as definições (III-5a) e (III-9c) podemos reescrever a última equação acima como:

$$G_{ij\sigma}^{\alpha\beta}(\omega) = \frac{1}{F_i^{\sigma}(\omega)} \left\{ \sum_{\ell} T_{i\ell}^{(\alpha)} G_{\ell j\sigma}^{\alpha\beta}(\omega) + \sum_{\ell} V_{\alpha\beta}(R_i - R_{\ell}) G_{\ell j\sigma}^{\beta\beta}(\omega) \right\} \quad (\text{III-15b})$$

Tomando a média das eqs. (III-15), usando as defs. (III-7b) e (II-22), e transformando Fourier tem-se:

$$\left(\omega - \bar{\varepsilon}_{k\sigma}^{(\beta)} \right) \langle G_{ij\sigma}^{\beta\beta}(\omega) \rangle_k = 1 + V_{\beta\alpha}(k) \langle G_{ij\sigma}^{\alpha\beta}(\omega) \rangle_k \quad (\text{III-16a})$$

e

$$\left(\omega - \Sigma^{\sigma}(\omega) - \varepsilon_k^{(\alpha)} \right) \langle G_{ij\sigma}^{\alpha\beta}(\omega) \rangle_k = V_{\alpha\beta}(k) \langle G_{ij\sigma}^{\beta\beta}(\omega) \rangle_k \quad (\text{III-16b})$$

Combinando eqs. (III-16a) e (III-16b) chega-se finalmente a:

$$\langle G_{ij\sigma}^{\beta\beta}(\omega) \rangle_k = \frac{\omega - \Sigma^{\sigma}(\omega) - \varepsilon_k^{(\alpha)}}{\left(\omega - \bar{\varepsilon}_{k\sigma}^{(\beta)} \right) \left(\omega - \Sigma^{\sigma}(\omega) - \varepsilon_k^{(\alpha)} \right) - |V_{\alpha\beta}(k)|^2} \quad (\text{III-17})$$

onde a condição de auto-consistência para $\Sigma^{\sigma}(\omega)$ é análoga à equação (II-23), qual seja:

$$\Sigma^{\sigma}(\omega) = c_A \bar{\varepsilon}_{A\sigma}^{(\alpha)} + c_B \bar{\varepsilon}_{B\sigma}^{(\alpha)} - \left[\bar{\varepsilon}_{A\sigma}^{(\alpha)} - \Sigma^{\sigma}(\omega) \right] H^{\sigma}(\omega, \Sigma^{\sigma}) \left[\bar{\varepsilon}_{B\sigma}^{(\alpha)} - \Sigma^{\sigma}(\omega) \right] \quad (\text{III-18})$$

Estes resultados completam a determinação dos propagadores $\langle G_{ij\sigma}^{\alpha\alpha}(\omega) \rangle$ e $\langle G_{ij\sigma}^{\beta\beta}(\omega) \rangle$.

A-2) - Resultados em 1ª Ordem nos Campos Magnéticos

Conforme foi dito no capítulo anterior, a aplicação dos campos magnéticos perturbativos $h_0^{(\alpha)}$ e $h_0^{(\beta)}$ provocará variações em todas as grandezas físicas (por exemplo: $\langle n_{i-\sigma}^{(\alpha)} \rangle$, $\langle n_{-\sigma}^{(\beta)} \rangle$ liga e $\Sigma^\sigma(\omega)$), que assumimos serem paramagnéticas por hipótese. Para calcularmos as respostas lineares de ligas desordenadas *paramagnéticas*, vamos seguir um procedimento semelhante a ref. (11), conservando somente os termos até 1ª ordem nos campos magnéticos. Para isto, introduziremos as seguintes definições que serão utilizadas no decorrer deste capítulo:

$$\Sigma^\sigma(\omega) = \Sigma_p(\omega) - \sigma \delta \Sigma(\omega) \quad (\text{III-19a})$$

$$\langle n_{i-\sigma}^{(\alpha)} \rangle = \langle n_i^{(\alpha)} \rangle_p - \sigma \delta n_i^{(\alpha)} \quad (\text{III-19b})$$

$$\langle n_{-\sigma}^{(\beta)} \rangle_{\text{liga}} = \langle n^{(\beta)} \rangle_p - \sigma \delta n^{(\beta)} \quad (\text{III-19c})$$

Estas definições combinadas com (III-9c), (III-5a) e (III-7b) fornecem

$$\begin{aligned} \tilde{\epsilon}_{i\sigma}^{(\alpha)} &= (\epsilon_i^{(\alpha)} + U_i^{(\alpha)} \langle n_i^{(\alpha)} \rangle_p) - \sigma U_i^{(\alpha)} \delta n_i^{(\alpha)} - \sigma h_0^{(\alpha)} \equiv \\ &= \epsilon_{ip}^{(\alpha)} - \sigma U_i^{(\alpha)} \delta n_i^{(\alpha)} - \sigma h_0^{(\alpha)} \end{aligned} \quad (\text{III-20a})$$

e

$$\begin{aligned} \tilde{\epsilon}_{k\sigma}^{(\beta)} &= (\epsilon_k^{(\beta)} + U^{(\beta)} \langle n^{(\beta)} \rangle_p) - \sigma U^{(\beta)} \delta n^{(\beta)} - \sigma h_0^{(\beta)} = \\ &= \epsilon_{kp}^{(\beta)} - \sigma U^{(\beta)} \delta n^{(\beta)} - \sigma h_0^{(\beta)} \end{aligned} \quad (\text{III-20b})$$

onde o subscripto p colocado em qualquer grandeza refere-se à parte paramagnética desta.

(a) Expansão em 1ª Ordem da Função $H^\sigma(\omega)$

A equação (III-14) junto com as definições (III-12b) e (II-22) permite escrever:

$$H^\sigma(\omega) = \sum_{K \in BZ} \frac{\omega - \epsilon_k^{(\beta)} - U^{(\beta)} \langle n_{-\sigma}^{(\beta)} \rangle + \sigma h_0^{(\beta)}}{(\omega - \Sigma^\sigma(\omega) - \epsilon_k^{(\alpha)}) (\omega - \epsilon_k^{(\beta)} - U^{(\beta)} \langle n_{-\sigma}^{(\beta)} \rangle + \sigma h_0^{(\beta)}) - |V_{\alpha\beta}(k)|^2} \quad (III-21)$$

Usando definições (III-19) e (III-20) e expandindo (III-21) até 1ª ordem nos campos magnéticos obtêm-se:

$$H^\sigma(\omega) = H_p(\omega) - \sigma(h_0^{(\beta)} + U^{(\beta)} \delta n^{(\beta)}) H_1^{(1)}(\omega) - \sigma \delta \Sigma H_1^{(2)}(\omega) \quad (III-22)$$

onde definimos:

$$H_p(\omega) = \sum_{K \in BZ} \frac{\omega - \epsilon_{kp}^{(\beta)}}{D_k(\omega)} \quad (III-23a)$$

$$H_1^{(1)}(\omega) = \sum_{K \in BZ} \frac{|V_{\alpha\beta}(k)|^2}{[D_k(\omega)]^2} \quad (III-23b)$$

$$H_1^{(2)}(\omega) = \sum_{K \in BZ} \frac{(\omega - \epsilon_{kp}^{(\beta)})^2}{[D_k(\omega)]^2} \quad (III-23c)$$

$$D_K(\omega) = (\omega - \Sigma_p(\omega) - \epsilon_k^{(\alpha)}) (\omega - \epsilon_{kp}^{(\beta)}) - |V_{\alpha\beta}(k)|^2 \quad (III-23d)$$

Devemos notar (vide abaixo) que toda a dependência em K da hibridização está incluída somente nas funções definidas em (III-23). Aproximando-se, então, a hibridização por uma constante ($|V_{\alpha\beta}(K)|^2 \approx |V_{\alpha\beta}|^2$) e introduzindo-se o modelo de bandas homotéticas proposto por Kishore e Joshi⁽²⁷⁾, a saber:

$$\epsilon_K^{(\beta)} = \epsilon_K + \Delta_1 \quad (III-24a)$$

$$\epsilon_K^{(\alpha)} = A \epsilon_K \quad (III-24b)$$

podemos reescrever as eqs. (III-23) respectivamente como:

$$H_p(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon \rho^{(0)}(\varepsilon) \frac{\omega - \varepsilon - \Delta_1 - U^{(\beta)} \langle n^{(\beta)} \rangle_p}{D(\omega, \varepsilon)} \quad \text{(III-25a)}$$

$$H_1^{(1)}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon \rho^{(0)}(\varepsilon) \frac{|V_{\alpha\beta}|^2}{[D(\omega, \varepsilon)]^2} \quad \text{(III-25b)}$$

$$H_1^{(2)}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon \rho^{(0)}(\varepsilon) \frac{(\omega - \varepsilon - \Delta_1 - U^{(\beta)} \langle n^{(\beta)} \rangle_p)^2}{[D(\omega, \varepsilon)]^2} \quad \text{(III-25c)}$$

$$D(\omega, \varepsilon) = [\omega - \Sigma_p(\omega) - A\varepsilon] [\omega - \varepsilon - \Delta_1 - U^{(\beta)} \langle n^{(\beta)} \rangle_p] - |V_{\alpha\beta}|^2 \quad \text{(III-25d)}$$

sendo $\rho^{(0)}(\varepsilon)$ a densidade de estados associada à relação de dispersão ε_k .

(b) Expansão em 1ª Ordem da Auto-Energia $\Sigma^\sigma(\omega)$

Usando o resultado (III-22) e definições (III-19) e (III-20) as contribuições em 1ª ordem à equação de auto-consistência (III-18) escrevem-se como:

$$\begin{aligned} \delta\Sigma(\omega) = & -K(\omega) (h_0^{(\beta)} + U^{(\beta)} \delta n^{(\beta)}) + [T_A(\omega) + T_B(\omega)] h_0^{(\alpha)} + \\ & + U_A^{(\alpha)} T_A(\omega) \delta n_A^{(\alpha)} + U_B^{(\alpha)} T_B(\omega) \delta n_B^{(\alpha)} \end{aligned} \quad \text{(III-26)}$$

onde definimos:

$$T_i(\omega) = \frac{c_i - H_p(\omega) (\varepsilon_{jp}^{(\alpha)} - \Sigma_p(\omega))}{1 + (\varepsilon_{Ap}^{(\alpha)} - \Sigma_p(\omega)) H_1^{(2)}(\omega) (\varepsilon_{Bp}^{(\alpha)} - \Sigma_p(\omega)) - H_p(\omega) (\varepsilon_{Ap}^{(\alpha)} + \varepsilon_{Bp}^{(\alpha)} - 2\Sigma_p(\omega))} \quad \text{(III-27a)}$$

$$K(\omega) = \frac{(\varepsilon_{Ap}^{(\alpha)} - \Sigma_p(\omega)) H_1^{(1)}(\omega) (\varepsilon_{Bp}^{(\alpha)} - \Sigma_p(\omega))}{1 + (\varepsilon_{Ap}^{(\alpha)} - \Sigma_p(\omega)) H_1^{(2)}(\omega) (\varepsilon_{Bp}^{(\alpha)} - \Sigma_p(\omega)) - H_p(\omega) (\varepsilon_{Ap}^{(\alpha)} + \varepsilon_{Bp}^{(\alpha)} - 2\Sigma_p(\omega))} \quad \text{(III-27b)}$$

a auto-energia na fase paramagnética $\Sigma_p(\omega)$ satisfazendo a:

$$\Sigma_p(\omega) = c_A \epsilon_{Ap}^{(\alpha)} + c_B \epsilon_{Bp}^{(\alpha)} - (\epsilon_{Ap}^{(\alpha)} - \Sigma_p(\omega)) H_p(\omega, \Sigma_p) (\epsilon_{Bp}^{(\alpha)} - \Sigma_p(\omega)) \quad (\text{III-28})$$

(c) Cálculo de $\delta n^{(\beta)}$ em Função de $\delta n_i^{(\alpha)}$ e dos Campos Magnéticos
Vamos agora obter a variação $\delta n^{(\beta)}$ que será utilizada posteriormente no cálculo de $\delta n_i^{(\alpha)}$.

Separando-se a contribuição em 1ª ordem de $\langle G_{ij\sigma}^{\beta\beta}(\omega) \rangle_k$, que denotamos por $\langle \delta G_{ij\sigma}^{\beta\beta}(\omega) \rangle_k$, da seguinte forma:

$$\langle G_{ij\sigma}^{\beta\beta}(\omega) \rangle = \langle G_{ij\sigma}^{\beta\beta}(\omega) \rangle_k^p + \sigma \langle \delta G_{ij\sigma}^{\beta\beta}(\omega) \rangle_k \quad (\text{III-29})$$

segue-se então das igualdades (III-17), (III-19) e (III-20) que:

$$\langle G_{ij\sigma}^{\beta\beta}(\omega) \rangle_k^p = \frac{\omega - \Sigma_p(\omega) - \epsilon_K^{(\alpha)}}{D_K(\omega)} \quad (\text{III-30a})$$

e

$$\langle \delta G_{ij\sigma}^{\beta\beta}(\omega) \rangle_k = - \frac{(\omega - \Sigma_p(\omega) - \epsilon_K^{(\alpha)})^2}{[D_K(\omega)]^2} (h_0^{(\beta)} + U^{(\beta)} \delta n^{(\beta)}) - \frac{|V_{\alpha\beta}(k)|^2}{[D_K(\omega)]^2} \delta \Sigma \quad (\text{III-30b})$$

Vamos calcular auto-consistentemente o número de ocupação médio efetivo da banda β através da expressão:

$$\langle n_{\sigma}^{(\beta)} \rangle_{\text{liga}} = \mathcal{F}_{\omega} \left\{ \sum_{K \in \text{BZ}} \langle G_{ij\sigma}^{\beta\beta}(\omega) \rangle_k \right\} = \langle n^{(\beta)} \rangle_p + \sigma \delta n^{(\beta)} \quad (\text{III-31})$$

Substituindo-se (III-26) em (III-30b) e usando a igualdade de acima chega-se a

$$\langle n^{(\beta)} \rangle_p = \Lambda_0 \quad (\text{III-32a})$$

e

$$\delta n^{(\beta)} = \frac{\Lambda_1}{1 - U^{(\beta)} \Lambda_1} h_0^{(\beta)} + \frac{\Lambda_2^A + \Lambda_2^B}{1 - U^{(\beta)} \Lambda_1} h_0^{(\alpha)} +$$

$$+ U_A^{(\alpha)} \frac{\Lambda_2^A}{1-U^{(\beta)} \Lambda_1} \delta n_A^{(\alpha)} + U_B^{(\alpha)} \frac{\Lambda_2^B}{1-U^{(\beta)} \Lambda_1} \delta n_B^{(\alpha)} \quad (\text{III-32b})$$

onde as funções Λ_1 e Λ_2^i estão definidas no Apêndice E

(d) Cálculo de $\delta n_i^{(\alpha)}$

Uma vez obtido o resultado (III-32b) podemos calcular as variações $\delta n_i^{(\alpha)}$ provocadas pelos campos magnéticos $h_0^{(\alpha)}$ e $h_0^{(\beta)}$. Relembramos que os números médios $\langle n_{i\sigma}^{(\alpha)} \rangle$ devem ser calculados a partir de (cf. eq. (II-25)):

$$\langle n_{i\sigma}^{(\alpha)} \rangle = \mathcal{F}_\omega \left\{ \langle G_{ii\sigma}^{\alpha\alpha}(\omega) \rangle_i \right\} = \mathcal{F}_\omega \left\{ \frac{H^\sigma(\omega)}{1 - (\bar{\epsilon}_{i\sigma}^{(\alpha)} - \Sigma^\sigma(\omega)) H^\sigma(\omega)} \right\} \quad (i=A,B) \quad (\text{III-33})$$

Separando-se a contribuição em 1ª ordem de $\langle G_{ii\sigma}^{\alpha\alpha}(\omega) \rangle_i$, que denotamos por $\langle \delta G_{ii\sigma}^{\alpha\alpha}(\omega) \rangle$, da seguinte forma:

$$\langle G_{ii\sigma}^{\alpha\alpha}(\omega) \rangle_i = \langle G_{ii}^{\alpha\alpha}(\omega) \rangle_i^p + \sigma \langle \delta G_{ii}^{\alpha\alpha}(\omega) \rangle_i \quad (i=A,B) \quad (\text{III-34})$$

e usando-se a definição (III-19b) segue-se que:

$$\langle n_i^{(\alpha)} \rangle_p = \mathcal{F}_\omega \left\{ \langle G_{ii}^{\alpha\alpha}(\omega) \rangle_i^p \right\} \quad (\text{III-35a})$$

e

$$\delta n_i^{(\alpha)} = \mathcal{F}_\omega \left\{ \langle \delta G_{ii}^{\alpha\alpha}(\omega) \rangle_i \right\} \quad (\text{III-35b})$$

Os resultados do cálculo explícito de (III-35) usando (III-33) são:

$$\langle n_i^{(\alpha)} \rangle_p = \mathcal{F}_\omega \left\{ \frac{H_p(\omega)}{1 - [\epsilon_{ip}^{(\alpha)} - \Sigma_p(\omega)] H_p(\omega)} \right\} \quad (\text{III-36a})$$

e

$$\begin{aligned} \delta n_i^{(\alpha)} = & n_i (h_o^{(\beta)} + U^{(\beta)} \delta n^{(\beta)}) + (\xi_i + \zeta_i^A + \zeta_i^B) h_o^{(\alpha)} + U_i^{(\alpha)} \xi_i \delta n_i^{(\alpha)} + \\ & + U_A^{(\alpha)} \zeta_i^A \delta n_A^{(\alpha)} + U_B^{(\alpha)} \zeta_i^B \delta n_B^{(\alpha)} \end{aligned} \quad (\text{III-36b})$$

as funções n_i , ζ_i^j e ξ_i sendo definidas no Apêndice E. A equação (III-36b) é semelhante a obtida por Hasegawa e Kanamori⁽¹¹⁾ com a diferença que agora, devido aos efeitos da hibridização, a contribuição da variação no número de ocupação β aparece explicitamente.

Finalmente substituindo o resultado (III-32b) em (III-36b) tem-se:

$$\begin{aligned} \delta n_i^{(\alpha)} = & \frac{n_i}{1 - U^{(\beta)} \Lambda_1} h_o^{(\beta)} + \left[\xi_i + \zeta_i^A + \zeta_i^B + U^{(\beta)} \frac{n_i (\Lambda_2^A + \Lambda_2^B)}{1 - U^{(\beta)} \Lambda_1} \right] h_o^{(\alpha)} + \\ & + U_i^{(\alpha)} \xi_i \delta n_i^{(\alpha)} + U_A^{(\alpha)} \left[\zeta_i^A + U^{(\beta)} \frac{n_i \Lambda_2^A}{1 - U^{(\beta)} \Lambda_1} \right] \delta n_A^{(\alpha)} + \\ & + U_B^{(\alpha)} \left[\zeta_i^B + U^{(\beta)} \frac{n_i \Lambda_2^B}{1 - U^{(\beta)} \Lambda_1} \right] \delta n_B^{(\alpha)} \end{aligned} \quad (\text{III-37})$$

Vê-se de (III-31), (III-33) e (II-26) que para determinar os números de ocupação médios $\langle n_{\sigma}^{(\beta)} \rangle_{\text{liga}}$ e $\langle n_{i\sigma}^{(\alpha)} \rangle$ precisamos obter o nível de Fermi ϵ_F .

(e) Determinação Auto-Consistente do Nível de Fermi

O nível de Fermi ϵ_F da liga deve ser determinado *auto-consistentemente*, qualquer que seja a aproximação utilizada no tratamento das correlações, a partir da seguinte equação:

$$c_A \left[\langle n_{A\sigma}^{(\alpha)}(\epsilon_F) \rangle + \langle n_{A-\sigma}^{(\alpha)}(\epsilon_F) \rangle \right] + c_B \left[\langle n_{B\sigma}^{(\alpha)}(\epsilon_F) \rangle + \langle n_{B-\sigma}^{(\beta)}(\epsilon_F) \rangle \right] +$$

$$+ \left[\langle n_{\sigma}^{(\beta)} \rangle_{\text{liga}} + \langle n_{-\sigma}^{(\beta)} \rangle_{\text{liga}} \right] = c_A N_A + c_B N_B \quad (\text{III-38a})$$

onde expressamos o número de elétrons de valência por átomo (incluindo ambos os spins, isto é, $N_i = N_{i\uparrow} + N_{i\downarrow}$) no metal puro do tipo i (A ou B) como a soma das contribuições das bandas α e β :

$$N_i = N_i^{(\alpha)} + N_i^{(\beta)} \quad (i=A,B) \quad (\text{III-3Bb})$$

Usando as definições (III-19b) e (III-19c) podemos reescrever a condição de conservação do número total de elétrons (III-38a) em termos de grandezas paramagnéticas como:

$$2 \left[c_A \langle n_A^{(\alpha)}(\epsilon_F) \rangle_p + c_B \langle n_B^{(\alpha)}(\epsilon_F) \rangle_p + \langle n^{(\beta)}(\epsilon_F) \rangle_p \right] = c_A N_A + c_B N_B \quad (\text{III-3Bc})$$

Convém ressaltar que, dentro do enfoque CPA, esta equação (III-38c) é *aproximada*, pois contém o número médio $\langle n^{(\beta)} \rangle_p$ ao invés do termo $(c_A \langle n_A^{(\beta)} \rangle_p + c_B \langle n_B^{(\beta)} \rangle_p)$ que deveria ser usado caso incluíssemos a desordem na banda β .

(f) Cálculo das Susceptibilidades Parciais Estáticas

Fazendo $i = A$ e B em (III-37) e agrupando os termos proporcionais a $\delta n_A^{(\alpha)}$, $\delta n_B^{(\alpha)}$ e aos campos magnéticos obtêm-se as seguintes equações acopladas:

$$(1 - U_A^{(\alpha)} M_A^{HF}) \delta n_A^{(\alpha)} - U_B^{(\alpha)} N_A^{HF} \delta n_B^{(\alpha)} = \tau_A^{HF} h_0^{(\beta)} + (N_A^{HF} + M_A^{HF}) h_0^{(\alpha)} \quad (\text{III-39a})$$

$$-U_A^{(\alpha)} N_B^{HF} \delta n_A^{(\alpha)} + (1 + U_B^{(\alpha)} M_B^{HF}) \delta n_B^{(\alpha)} = \tau_B^{HF} h_0^{(\beta)} + (N_B^{HF} + M_B^{HF}) h_0^{(\alpha)} \quad (\text{III-39b})$$

onde definimos as seguintes funções (dependentes da temperatura)

$$M_i^{HF} = \xi_i + \zeta_i^i + U^{(\beta)} \frac{\eta_i \Lambda_2^i}{1-U^{(\beta)} \Lambda_1} \quad (\text{III-40a})$$

$$N_i^{HF} = \zeta_i^j + U^{(\beta)} \frac{\eta_i \Lambda_2^j}{1-U^{(\beta)} \Lambda_1} \quad (\text{III-40b})$$

$$\tau_i^{HF} = \frac{\eta_i}{1-U^{(\beta)} \Lambda_1} \quad (\text{III-40c})$$

Resolvendo-se o sistema linear (III-39) e lembrando as definições de "susceptibilidades parciais estáticas":

$$\chi_i^{\alpha\beta} = \frac{\delta n_i^{(\alpha)}}{h_o^{(\beta)}} \quad ; \quad \chi_i^{\alpha\alpha} = \frac{\delta n_i^{(\alpha)}}{h_o^{(\alpha)}} \quad (i=A,B) \quad (\text{III-41})$$

segue-se que:

$$\chi_i^{\alpha\beta} = \frac{\tau_i^{HF} (1-U_j^{(\alpha)} M_j^{HF}) + U_j^{(\alpha)} \tau_j^{HF} N_i^{HF}}{D^{HF}(T)} \quad (\text{III-42a})$$

e

$$\chi_i^{\alpha\alpha} = \frac{M_i^{HF} + N_i^{HF} + U_j^{(\alpha)} (N_A^{HF} N_B^{HF} - M_A^{HF} M_B^{HF})}{D^{HF}(T)} \quad (\text{III-42b})$$

onde o denominador (dependente da temperatura T) é dado por

$$D^{HF}(T) = 1 - \left[U_A^{(\alpha)} M_A^{HF} + U_B^{(\alpha)} M_B^{HF} + U_A^{(\alpha)} U_B^{(\alpha)} (N_A^{HF} N_B^{HF} - M_A^{HF} M_B^{HF}) \right] \quad (\text{III-42c})$$

Substituindo-se a expressão

$$\delta n_i^{(\alpha)} = \chi_i^{\alpha\alpha} h_o^{(\alpha)} + \chi_i^{\alpha\beta} h_o^{(\beta)}$$

na eq. (III-32b) obtêm-se para as "susceptibilidades parciais estáticas" necessárias ao cálculo de "knight-shifts"⁽³⁹⁾ (cf. (III-186))

$$\chi^{\beta\alpha} \equiv \frac{\delta n^{(\beta)}}{h_o^{(\alpha)}} = \frac{\Lambda_2^A (1+U_A^{(\alpha)} \chi_A^{\alpha\alpha}) + \Lambda_2^B (1+U_B^{(\alpha)} \chi_B^{\alpha\alpha})}{1-U^{(\beta)} \Lambda_1} \quad (\text{III-43a})$$

e

$$\chi^{\beta\beta} \equiv \frac{\delta n(\beta)}{h_0^{(\beta)}} = \frac{\Lambda_1 + U_A^{(\alpha)} \Lambda_2^A \chi_A^{\alpha\beta} + U_B^{(\alpha)} \Lambda_2^B \chi_B^{\alpha\beta}}{1 - U^{(\beta)} \Lambda_1} \quad (\text{III-43b})$$

Observe que em ausência de hibridização as funções Λ_2^i (def. E-12) se anulam e os elétrons β não "sentem" a desordem. Neste caso, a resposta $\chi^{\beta\beta}$ dos elétrons β ao campo magnético $h_0^{(\beta)}$ reduz-se à susceptibilidade de um metal puro descrito por uma banda β correlacionada, qual seja

$$\chi_{\text{pura}}^{\beta\beta} = \frac{\Lambda_1}{1 - U^{(\beta)} \Lambda_1}$$

onde, neste caso (cf. Apêndice E-11)

$$\Lambda_1 = - \sum_k \mathcal{F}_\omega \left\{ \frac{1}{(\omega - \epsilon_{kp}^{(\beta)})^2} \right\} = - \sum_k f'(\epsilon_{kp}^{(\beta)}) \quad ; \quad f' = \frac{df}{d\epsilon_k^{(\beta)}}$$

Assumindo que a banda β não apresenta instabilidade ferromagnética segundo o critério de Stoner (isto é, $1 \neq U^{(\beta)} \Lambda_1$), para obtermos a condição de instabilidade ferromagnética basta anularmos o denominador $D^{\text{HF}}(T)$, a saber:

$$U_A^{(\alpha)} M_A^{\text{HF}} + U_B^{(\alpha)} M_B^{\text{HF}} + U_A^{(\alpha)} U_B^{(\alpha)} \left[N_A^{\text{HF}} N_B^{\text{HF}} - M_A^{\text{HF}} M_B^{\text{HF}} \right] = 1 \quad (\text{III-44})$$

A-3) - Aplicação a Casos Específicos

(a) Redução ao Modelo de Uma Banda

Vamos reobter o resultado expresso por Hasegawa e Kanamori⁽¹¹⁾, ou seja, a condição de instabilidade ferromagnética numa liga binária desordenada descrita por uma única banda. Para isto anulemos a hibridização $|V_{\alpha\beta}|^2$ e o campo magnético externo $h_0^{(\beta)}$

(que age somente nos estados β). Resta então uma sã banda α com desordem diagonal submetida ao campo magnético estático $h_0^{(\alpha)}$.

Neste caso a equação (III-26) reduz-se a:

$$\delta\Sigma(\omega) = U_A^{(\alpha)} T_A(\omega) \delta n_A^{(\alpha)} + U_B^{(\alpha)} T_B(\omega) \delta n_B^{(\alpha)} + [T_A(\omega) + T_B(\omega)] h_0^{(\alpha)} \quad (\text{III-45})$$

e as funções que aparecem nas definições de $T_i(\omega)$ tomam as seguintes formas: (conforme equações (III-25a) e (III-25c) para $A=1$)

$$H_p(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\rho^{(0)}(\epsilon)}{\omega - \Sigma_p(\omega) - \epsilon} d\epsilon \quad (\text{III-46a})$$

e

$$H_1^{(2)}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\rho^{(0)}(\epsilon)}{[\omega - \Sigma_p(\omega) - \epsilon]^2} d\epsilon \quad (\text{III-46b})$$

Note-se que a função $H_1^{(1)}(\omega)$ (eq. (III-25b)) é proporcional à hibridização, anulando-se, portanto, nesta situação.

De (III-45) e (III-46) conclui-se que nossa expressão para $\delta\Sigma(\omega)$ concorda com a obtida na Ref. (11) onde as funções $H_p(\omega)$, $H_1^{(2)}(\omega)$ e $T_i(\omega)$ são denotadas por $F_p(z)$, $H_p(z)$ e $K_i(z)$ respectivamente.

Antes de prosseguirmos, vamos reescrever a função ζ_i^j (vide Apêndice E-6b) numa forma semelhante à obtida em (11). Relembrando a igualdade $c_j = 1 - c_i$ ($i \neq j$) tem-se que:

$$\zeta_i^j = - \mathcal{F}_\omega \left\{ \frac{T_j(\omega) [H_1^{(2)}(\omega) - (H_p(\omega))^2]}{[1 - (\epsilon_{ip}^{(\alpha)} - \Sigma_p) H_p(\omega)]^2} \right\} = \mathcal{F}_\omega \left\{ \frac{1}{[1 - (\epsilon_{ip}^{(\alpha)} - \Sigma_p) H_p(\omega)]^2} \times \right. \\ \left. \times \frac{[1 - (\epsilon_{ip}^{(\alpha)} - \Sigma_p) H_p(\omega) - c_i] [(H_p(\omega))^2 - H_1^{(2)}(\omega)]}{[1 - (\epsilon_{Ap}^{(\alpha)} + \epsilon_{Bp}^{(\alpha)} - 2\Sigma_p) H_p(\omega) + (\epsilon_{Ap}^{(\alpha)} - \Sigma_p)(\epsilon_{Bp}^{(\alpha)} - \Sigma_p) H_1^{(2)}(\omega)]} \right\} \quad (\text{III-47})$$

Por outro lado, obtêm-se de (III-28) que

$$1 - (\epsilon_{ip}^{(\alpha)} - \Sigma_p) H_p(\omega) = \left\{ \frac{\epsilon_{jp}^{(\alpha)} - \epsilon_{ip}^{(\alpha)}}{\epsilon_{jp}^{(\alpha)} - \Sigma_p} \right\} c_i \quad (j \neq i; i, j = A, B)$$

a qual fornece para o fator que aparece na função ζ_i^j :

$$\frac{[1 - (\epsilon_{ip}^{(\alpha)} - \Sigma_p) H_p(\omega)] - c_i}{[1 - (\epsilon_{ip}^{(\alpha)} - \Sigma_p) H_p(\omega)]^2} = \frac{c_i \left[\frac{\epsilon_{jp}^{(\alpha)} - \epsilon_{ip}^{(\alpha)}}{\epsilon_{jp}^{(\alpha)} - \Sigma_p} - 1 \right]}{(c_i)^2 \frac{(\epsilon_{jp}^{(\alpha)} - \epsilon_{ip}^{(\alpha)})^2}{(\epsilon_{jp}^{(\alpha)} - \Sigma_p)^2}} = - \frac{1}{c_i} \frac{(\epsilon_{Ap}^{(\alpha)} - \Sigma_p)(\epsilon_{Bp}^{(\alpha)} - \Sigma_p)}{(\epsilon_{Ap}^{(\alpha)} - \epsilon_{Bp}^{(\alpha)})^2} \quad (III-48)$$

Substituindo (III-48) em (III-47) chega-se, finalmente, à seguinte expressão para ζ_i^j :

$$\zeta_i^j = N_i^{HF} = - \frac{1}{c_i (\epsilon_{Ap}^{(\alpha)} - \epsilon_{Bp}^{(\alpha)})^2} \times$$

$$\times \mathcal{F}_\omega \left\{ \frac{(\epsilon_{Ap}^{(\alpha)} - \Sigma_p)(\epsilon_{Bp}^{(\alpha)} - \Sigma_p) [(H_p(\omega))^2 - H_1^{(2)}(\omega)]}{1 - (\epsilon_{Ap}^{(\alpha)} + \epsilon_{Bp}^{(\alpha)} - 2\Sigma_p) H_p(\omega) + (\epsilon_{Ap}^{(\alpha)} - \Sigma_p)(\epsilon_{Bp}^{(\alpha)} - \Sigma_p) H_1^{(2)}(\omega)} \right\} \quad (III-49a)$$

Assim sendo, neste caso especial, o outro termo envolvido na condição de instabilidade ferromagnética (cf. eq. (III-40a) e Apêndice E-5b) torna-se:

$$M_i^{HF} = \epsilon_{ij} + \zeta_i^j = \mathcal{F}_\omega \left\{ \frac{T_j(\omega) [(H_p(\omega))^2 - H_1^{(2)}(\omega)] - (H_p(\omega))^2}{[1 - (\epsilon_{ip}^{(\alpha)} - \Sigma_p) H_p(\omega)]^2} \right\} =$$

$$\begin{aligned}
 &= \int_{\omega} \left\{ \frac{[T_A(\omega) + T_B(\omega) - T_j(\omega)] [(H_p(\omega))^2 - H_1^{(2)}(\omega)] - (H_p(\omega))^2}{[1 - (\epsilon_{ip}^{(\alpha)} - \Sigma_p) H_p(\omega)]^2} \right\} = \\
 &= \int_{\omega} \left\{ \frac{[T_A(\omega) + T_B(\omega)] [(H_p(\omega))^2 - H_1^{(2)}(\omega)] - (H_p(\omega))^2}{[1 - (\epsilon_{ip}^{(\alpha)} - \Sigma_p) H_p(\omega)]^2} + \frac{1}{c_i (\epsilon_{Ap}^{(\alpha)} - \epsilon_{Bp}^{(\alpha)})^2} \times \right. \\
 &\times \left. \frac{(\epsilon_{Ap}^{(\alpha)} - \Sigma_p)(\epsilon_{Bp}^{(\alpha)} - \Sigma_p) [(H_p(\omega))^2 - H_1^{(2)}(\omega)]}{[1 - (\epsilon_{Ap}^{(\alpha)} + \epsilon_{Bp}^{(\alpha)} - 2\Sigma_p) H_p(\omega) + (\epsilon_{Ap}^{(\alpha)} - \Sigma_p)(\epsilon_{Bp}^{(\alpha)} - \Sigma_p) H_1^{(2)}(\omega)]} \right\} \quad (\text{III-49b}) \\
 &\qquad\qquad\qquad (i=A, B)
 \end{aligned}$$

Portanto a condição (III-44) para instabilidade ferromagnética no caso de uma única banda reduz-se ao resultado previamente obtido em Ref. (11).

(b) Ligas de Metais de Transição

Agora as bandas α e β são as bandas d e s respectivamente. Nesta situação, exceto pelo tratamento aproximado Hartree-Fock das correlações Coulombianas d-d, nosso procedimento é exato dentro do enfoque CPA. Isto provém do fato que $U_i^{(\alpha)} = U_i^{(d)}$ e $U^{(\beta)} = 0$ uma vez que as interações Coulombianas foram completamente desprezadas dentro da banda \underline{s} . Conseqüentemente, os propagadores $\Gamma_{ij\sigma}^{\beta\alpha}(\omega)$ e $\Gamma_{ij\sigma}^{\beta\beta}(\omega)$ não aparecem mais nas equações de movimento (III-1b) e (III-2a), o que tornaria a aproximação (III-4) desnecessária no cálculo do critério de instabilidade ferromagnética se não tivéssemos de determinar auto-consistentemente o nível de Fermi (vide equação (III-38c)). Cumpre notar que, nesta situação, todas as expressões obtidas anteriormente continuam válidas se anularmos os termos em

$U^{(\beta)}$, o que acarreta a ausência de $\delta n_i^{(\beta)}$ nas expressões para $\delta n_i^{(\alpha)}$ (cf. eq. (III-36b)). Outrossim, observa-se que não há um "enhancement" associado à banda \underline{s} (cf. eq. (III-43) para $U^{(\beta)} = 0$). Então, neste caso, nosso modelo coincide com o adotado por Browers et al.⁽⁸⁾ para descrever ligas de metais de transição, apesar do nosso objetivo ser diferente daquele, a saber: obter as respostas lineares a campos magnéticos. A *hibridização s-d* renormaliza as funções $H_p(\omega)$, $H_1^{(2)}(\omega)$, $T_i(\omega)$, ξ_i e ζ_i^j que aparecem explicitamente no resultado da Ref. (11), introduzindo uma modificação nas funções, mas conservando uma equivalência formal ao problema de uma banda. Outro fato que ocorre, intrínseco ao problema de duas bandas, é o aparecimento de "susceptibilidades parciais" estáticas cruzadas como $\chi_i^{\alpha\beta}$ e $\chi^{\beta\alpha}$ que envolvem o cálculo de novas funções completamente ausentes no resultado obtido em Ref. (11) (cf. Apêndice D).

(c) Ligas de Metais de Actinídeos

Nesta situação as bandas β e α tornam-se respectivamente \underline{d} e \underline{f} . Conforme discutimos anteriormente, assumimos que somente a banda \underline{f} exhibe desordem, a banda \underline{d} agindo apenas como fonte de *hibridização*. No entanto, através da aproximação $\langle n_{i-\sigma}^{(d)} \rangle = \langle n_{-\sigma}^{(d)} \rangle$ liga e o fato de $U^{(d)} \neq 0$ nos metais de actinídeos, a banda \underline{d} influenciará explicitamente no critério de instabilidade ferromagnética. De fato, relembando as definições das funções M_i^{HF} e N_i^{HF} envolvidas neste critério, obtêm-se:

$$M_i^{HF} = (\xi_i + \zeta_i^i) + U^{(d)} \frac{\eta_i \Lambda_2^i}{1 - U^{(d)} \Lambda_1} \equiv M_i^{(k)} + U^{(d)} \delta M_i \quad \text{(III-50a)}$$

$$N_i^{HF} = \zeta_i^j + U^{(d)} \frac{\eta_i \Lambda_2^j}{1 - U^{(d)} \Lambda_1} \equiv N_i^{(k)} + U^{(d)} \delta N_i \quad (\text{III-50b})$$

onde ressaltamos que δM_i e δN_i são proporcionais a $|V_{\alpha\beta}(k)|^4$ uma vez que as funções Λ_2^i e η_i (vide Apêndice E) são todas proporcionais a $|V_{\alpha\beta}(k)|^2$.

As quantidades $M_i^{(k)}$ e $N_i^{(k)}$ enfatizam o fato das funções envolvidas nas definições destas apresentarem simplesmente *renormalizações* (devido aos efeitos da *hibridização* $V_{\alpha\beta}(k)$ e da *correlação* $U^{(\beta)}$) em relação às funções (III-49) obtidas por Hasegawa e Kanamori⁽¹¹⁾.

Outra observação importante refere-se ao fator de "enhancement" proveniente dos denominadores de δM_i e δN_i . Assumimos, ao longo deste capítulo, que a banda d não sustenta magnetismo independente da banda f . Então os zeros de $[1 - U^{(d)} \Lambda_1]$ não existem, apesar desta quantidade poder atingir pequenos valores originando um fator de "enhancement" considerável. Assim sendo, as correções associadas às quantidades δM_i e δN_i podem ter um papel importante no critério de instabilidades ferromagnéticas. Substituindo definições (III-50) na condição geral de instabilidade (III-44), obtêm-se:

$$\left\{ U_A^{(f)} M_A^{(k)} + U_B^{(f)} M_B^{(k)} + U_A^{(f)} U_B^{(f)} \left[N_A^{(k)} N_B^{(k)} - M_A^{(k)} M_B^{(k)} \right] \right\} + U^{(d)} \left\{ U_A^{(f)} \delta M_A + \right. \\ \left. + U_B^{(f)} \delta M_B + U_A^{(f)} U_B^{(f)} \left[\delta N_A N_B^{(k)} + \delta N_B N_A^{(k)} - (\delta M_A^{(k)} M_B^{(k)} + \delta M_B M_A^{(k)}) \right] \right\} + \\ + \mathcal{O}(|V_{df}|^8) = 1 \quad (\text{III-51})$$

De (III-51) vemos que a primeira expressão entre chaves, exhibe a mesma estrutura formal que no caso de ligas de metais de transição na presença de hibridização, embora nesta situação as

funções que aparecem nas definições de $M_i^{(k)}$ e $N_i^{(k)}$ são renormalizadas pelo termo $U^{(\beta)}$. A característica essencial de ligas de metais de actinídeos, a qual reside na existência de bandas d correlacionadas que se hibridizam com a banda f, é então claramente incorporada na segunda expressão e pode ter um papel relevante na ocorrência do magnetismo, analogamente aos metais de actinídeos puros^(28,36).

III-B) APROXIMAÇÃO HUBBARD (no Limite de Fortes Correlações)

Na seção anterior tratamos as correlações Coulombianas na aproximação Hartree-Fock, que se espera seja válida para o caso em que as larguras de banda são bem maiores que as repulsões Coulombianas. Nesta seção e na próxima, vamos considerar o limite oposto de *bandas estreitas*, no qual os elétrons estão fortemente correlacionados.

Na aproximação Hubbard, ao contrário da aproximação Hartree-Fock, não desacoplamos os propagadores gerados pelas correlações, mas sim escrevemos novas equações de movimento para esses propagadores.

B-1) - Propagadores Médios

(a) Equações de Movimento Aproximadas para $\Gamma_{ij\sigma}^{\lambda\alpha}(\omega)$ ($\lambda=\alpha$ e β)

Seguindo a prescrição (II-11a) aplicada à hamiltoniana (II-10) obtemos as seguintes equações *exatas* para os propagadores

$$\Gamma_{ij\sigma}^{\lambda\alpha}(\omega) = \langle\langle n_{i-\sigma}^{(\lambda)} \lambda_{i\sigma}; \alpha_{j\sigma}^+ \rangle\rangle_{\omega} :$$

$$\begin{aligned}
 \omega \Gamma_{ij\sigma}^{\alpha\alpha}(\omega) = & \langle n_{i-\sigma}^{(\alpha)} \rangle \delta_{ij} + \epsilon_i^{(\alpha)} \Gamma_{ij\sigma}^{\alpha\alpha}(\omega) + \sum_{\ell} T_{i\ell}^{(\alpha)} \langle \langle n_{i-\sigma}^{(\alpha)} \alpha_{\ell\sigma}; \alpha_{j\sigma}^+ \rangle \rangle_{\omega} + U_i^{(\alpha)} \Gamma_{ij\sigma}^{\alpha\alpha}(\omega) + \\
 & + \sum_{\ell} V_{\alpha\beta}(R_i - R_{\ell}) \langle \langle n_{i-\sigma}^{(\alpha)} \beta_{\ell\sigma}; \alpha_{j\sigma}^+ \rangle \rangle_{\omega} - \sigma h_0^{(\alpha)} \Gamma_{ij\sigma}^{\alpha\alpha}(\omega) + \\
 & + \sum_{\ell} T_{i\ell}^{(\alpha)} \langle \langle (\alpha_{i-\sigma}^+ \alpha_{\ell-\sigma} - \alpha_{\ell-\sigma}^+ \alpha_{i-\sigma}) \alpha_{i\sigma}; \alpha_{j\sigma}^+ \rangle \rangle_{\omega} \\
 & + \sum_{\ell} \left\{ V_{\alpha\beta}(R_i - R_{\ell}) \langle \langle (\alpha_{i-\sigma}^+ \beta_{\ell-\sigma}) \alpha_{i\sigma}; \alpha_{j\sigma}^+ \rangle \rangle_{\omega} - V_{\beta\alpha}(R_i - R_{\ell}) \langle \langle (\beta_{\ell-\sigma}^+ \alpha_{i-\sigma}) \alpha_{i\sigma}; \alpha_{j\sigma}^+ \rangle \rangle_{\omega} \right\}
 \end{aligned}
 \tag{III-52a}$$

e

$$\begin{aligned}
 \omega \Gamma_{ij\sigma}^{\beta\alpha}(\omega) = & \sum_{\ell} T_{i\ell}^{(\beta)} \langle \langle n_{i-\sigma}^{(\beta)} \beta_{\ell\sigma}; \alpha_{j\sigma}^+ \rangle \rangle_{\omega} + U^{(\beta)} \Gamma_{ij\sigma}^{\beta\alpha}(\omega) + \sum_{\ell} V_{\beta\alpha}(R_i - R_{\ell}) \langle \langle n_{i-\sigma}^{(\beta)} \alpha_{\ell\sigma}; \alpha_{j\sigma}^+ \rangle \rangle_{\omega} \\
 & - \sigma h_0^{(\beta)} \Gamma_{ij\sigma}^{\beta\alpha}(\omega) + \sum_{\ell} T_{i\ell}^{(\beta)} \langle \langle (\beta_{i-\sigma}^+ \beta_{\ell-\sigma} - \beta_{\ell-\sigma}^+ \beta_{i-\sigma}) \beta_{i\sigma}; \alpha_{j\sigma}^+ \rangle \rangle_{\omega} + \\
 & + \sum_{\ell} \left\{ V_{\beta\alpha}(R_i - R_{\ell}) \langle \langle \beta_{i-\sigma}^+ \alpha_{\ell-\sigma} \rangle \beta_{i\sigma}; \alpha_{j\sigma}^+ \rangle \rangle_{\omega} - V_{\alpha\beta}(R_i - R_{\ell}) \langle \langle (\alpha_{\ell-\sigma}^+ \beta_{i-\sigma}) \beta_{i\sigma}; \alpha_{j\sigma}^+ \rangle \rangle_{\omega} \right\}
 \end{aligned}
 \tag{III-52b}$$

A aproximação *Hubbard I* ⁽²³⁾ consiste em desacoplar o movimento entre elétrons de spins opostos sempre que sítios diferentes estejam envolvidos no processo. Nesta aproximação, não consideramos os efeitos de flutuação no número de ocupação de elétrons de spins opostos situados em sítios diferentes durante o processo de propagação (correspondente à correção de "scattering" ⁽²²⁾) nem o movimento de elétrons de spin- σ (correção de "resonance broadening" ⁽²²⁾).

Desprezando-se, portanto, as correções de "resonance broadening", ou seja:

$$\sum_{\ell} T_{i\ell}^{(\lambda)} \langle \langle (\lambda_{i-\sigma}^+ \lambda_{\ell-\sigma} - \lambda_{\ell-\sigma}^+ \lambda_{i-\sigma}) \lambda_{\ell\sigma}; \lambda_{j\sigma}^+ \rangle \rangle_{\omega} \approx$$

$$\approx \sum_{\ell} T_{i\ell}^{(\lambda)} \left[\langle \lambda_{i-\sigma}^+ \lambda_{\ell-\sigma} \rangle - \langle \lambda_{\ell-\sigma}^+ \lambda_{i-\sigma} \rangle \right] G_{\ell j \sigma}^{\lambda \lambda}(\omega) \quad (\text{III-53a})$$

e

$$\sum_{\ell} \left\{ V_{\lambda \gamma} (R_i - R_{\ell}) \langle \langle (\lambda_{i-\sigma}^+ \gamma_{\ell-\sigma}) \lambda_{\ell \sigma}; \alpha_{j \sigma}^+ \rangle \rangle_{\omega} - V_{\gamma \lambda} (R_i - R_{\ell}) \langle \langle (\gamma_{\ell-\sigma}^+ \lambda_{i-\sigma}) \lambda_{\ell \sigma}; \alpha_{j \sigma}^+ \rangle \rangle_{\omega} \right\} \approx$$

$$\approx \sum_{\ell} \left\{ V_{\lambda \gamma} (R_i - R_{\ell}) \langle \lambda_{i-\sigma}^+ \gamma_{\ell-\sigma} \rangle - V_{\gamma \lambda} (R_i - R_{\ell}) \langle \gamma_{\ell-\sigma}^+ \lambda_{i-\sigma} \rangle \right\} G_{\ell j \sigma}^{\lambda \alpha}(\omega) \quad (\text{III-53b})$$

($\gamma \neq \lambda; \gamma, \lambda = \alpha \text{ ou } \beta$)

e desacoplando-se os termos cinéticos como:

$$\langle \langle n_{i-\sigma}^{(\lambda) \alpha} \lambda_{\ell \sigma}; \alpha_{j \sigma}^+ \rangle \rangle_{\omega} \approx \langle n_{i-\sigma}^{(\lambda)} \rangle G_{\ell j \sigma}^{\alpha \alpha}(\omega) \quad (\text{III-54a})$$

$$\langle \langle n_{i-\sigma}^{(\lambda) \beta} \lambda_{\ell \sigma}; \alpha_{j \sigma}^+ \rangle \rangle_{\omega} \approx \langle n_{i-\sigma}^{(\lambda)} \rangle G_{\ell j \sigma}^{\beta \alpha}(\omega) \quad (\text{III-54b})$$

$$(\lambda = \alpha, \beta)$$

as equações (III-52) podem ser reescritas, respectivamente como :

$$\left(\omega - \epsilon_i^{(\alpha)} - U_i^{(\alpha)} + \sigma h_0^{(\alpha)} \right) \Gamma_{ij \sigma}^{\alpha \alpha}(\omega) \approx \langle n_{i-\sigma}^{(\alpha)} \rangle \left\{ \delta_{ij} + \sum_{\ell} T_{i\ell}^{(\alpha)} G_{\ell j \sigma}^{\alpha \alpha}(\omega) + \right.$$

$$\left. + \sum_{\ell} V_{\alpha \beta} (R_i - R_{\ell}) G_{\ell j \sigma}^{\beta \alpha}(\omega) \right\} + \tilde{\Omega}_{i-\sigma}^{(\alpha)} G_{ij \sigma}^{\alpha \alpha}(\omega) \quad (\text{III-55a})$$

e

$$\left(\omega - U^{(\beta)} + \sigma h_0^{(\beta)} \right) \Gamma_{ij \sigma}^{\beta \alpha}(\omega) \approx \langle n_{i-\sigma}^{(\beta)} \rangle \left\{ \sum_{\ell} T_{i\ell}^{(\beta)} G_{\ell j \sigma}^{\beta \alpha}(\omega) + \sum_{\ell} V_{\beta \alpha} (R_i - R_{\ell}) G_{\ell j \sigma}^{\alpha \alpha}(\omega) \right\}$$

$$+ \tilde{\Omega}_{i-\sigma}^{(\beta)} G_{ij \sigma}^{\beta \alpha}(\omega) \quad (\text{III-55b})$$

onde

$$\tilde{\Omega}_{i-\sigma}^{(\lambda)} = \sum_{\ell} T_{i\ell}^{(\lambda)} \left\{ \langle \lambda_{i-\sigma}^+ \lambda_{\ell-\sigma} \rangle - \langle \lambda_{\ell-\sigma}^+ \lambda_{i-\sigma} \rangle \right\} +$$

($\gamma \neq \lambda; \gamma, \lambda = \alpha, \beta$)

$$+ \sum_{\ell} \left\{ V_{\lambda\gamma}(R_i - R_{\ell}) \langle \lambda_{i-\sigma}^+ \gamma_{\ell-\sigma} \rangle - V_{\gamma\lambda}(R_i - R_{\ell}) \langle \gamma_{\ell-\sigma}^+ \lambda_{i-\sigma} \rangle \right\} \quad (\text{III-55c})$$

Conforme mostraremos no Apêndice A as funções $\tilde{\Omega}_{i-\sigma}^{(\lambda)}$ ($\lambda = \alpha, \beta$) onde o sítio i está ocupado por um átomo A ou B são nulas dentro do enfoque CPA. Vamos, portanto, desprezã-las daqui em diante.

(b) Equações de Movimento Aproximadas para $G_{ij\sigma}^{\lambda\alpha}(\omega)$ no Limite de Fortes Correlações

No limite de fortes correlações ($U^{(\beta)} \rightarrow \infty$ e $U_i^{(\alpha)} \rightarrow \infty$) as equações (III-55) fornecem:

$$\lim_{U_i^{(\alpha)} \rightarrow \infty} U_i^{(\alpha)} \Gamma_{ij\sigma}^{\alpha\alpha}(\omega) \approx -\langle n_{i-\sigma}^{(\alpha)} \rangle \left\{ \delta_{ij} + \sum_{\ell} T_{i\ell}^{(\alpha)} G_{\ell j\sigma}^{\alpha\alpha}(\omega) + \sum_{\ell} V_{\alpha\beta}(R_i - R_{\ell}) G_{\ell j\sigma}^{\beta\alpha}(\omega) \right\} \quad (\text{III-56a})$$

$$\lim_{U^{(\beta)} \rightarrow \infty} U^{(\beta)} \Gamma_{ij\sigma}^{\beta\alpha}(\omega) \approx -\langle n_{i-\sigma}^{(\beta)} \rangle \left\{ \sum_{\ell} T_{i\ell}^{(\beta)} G_{\ell j\sigma}^{\beta\alpha}(\omega) + \sum_{\ell} V_{\beta\alpha}(R_i - R_{\ell}) G_{\ell j\sigma}^{\alpha\alpha}(\omega) \right\} \quad (\text{III-56b})$$

Usando a aproximação (III-4) e substituindo as equações (III-56) nas equações exatas (III-1), chega-se ao seguinte sistema para o propagador α - α :

$$(\omega - \bar{\varepsilon}_{i\sigma}^{(\alpha)}) G_{ij\sigma}^{\alpha\alpha}(\omega) = \bar{n}_{i-\sigma}^{(\alpha)} \left\{ \delta_{ij} + \sum_{\ell} T_{i\ell}^{(\alpha)} G_{\ell j\sigma}^{\alpha\alpha}(\omega) + \sum_{\ell} V_{\alpha\beta}(R_i - R_{\ell}) G_{\ell j\sigma}^{\beta\alpha}(\omega) \right\} \quad (\text{III-57a})$$

$$(\omega + \sigma h_0^{(\beta)}) G_{ij\sigma}^{\beta\alpha}(\omega) = \bar{n}_{i-\sigma}^{(\beta)} \left\{ \sum_{\ell} T_{i\ell}^{(\beta)} G_{\ell j\sigma}^{\beta\alpha}(\omega) + \sum_{\ell} V_{\beta\alpha}(R_i - R_{\ell}) G_{\ell j\sigma}^{\alpha\alpha}(\omega) \right\} \quad (\text{III-57b})$$

onde definimos

$$\bar{\varepsilon}_{i\sigma}^{(\alpha)} = \varepsilon_{i\sigma}^{(\alpha)} - \sigma h_0^{(\alpha)} \quad (\text{III-58a})$$

$$\bar{n}_{i-\sigma}^{(\alpha)} = 1 - \langle n_{i-\sigma}^{(\alpha)} \rangle \quad (\text{III-58b})$$

$$\bar{n}_{-\sigma}^{(\beta)} = 1 - \langle n_{i-\sigma}^{(\beta)} \rangle \approx 1 - \langle n_{-\sigma}^{(\beta)} \rangle \text{ liga} \quad (\text{III-58c})$$

(c) Obtenção do Propagador Médio $\langle G_{ij\sigma}^{\alpha\alpha}(\omega) \rangle$

Transformando Fourier (III-57b) tem-se:

$$G_{kk'\sigma}^{\beta\alpha}(\omega) = \bar{n}_{-\sigma}^{(\beta)} \frac{V_{\beta\alpha}(k)}{\omega - \bar{\epsilon}_{k\sigma}^{(\beta)}} G_{kk'\sigma}^{\alpha\alpha}(\omega) \quad (\text{III-59a})$$

$\bar{\epsilon}_{k\sigma}^{(\beta)}$ sendo :

$$\bar{\epsilon}_{k\sigma}^{(\beta)} = \bar{n}_{-\sigma}^{(\beta)} \epsilon_k^{(\beta)} - \sigma h_0^{(\beta)} \quad (\text{III-59b})$$

ou retornando a representação dos sítios:

$$G_{ij\sigma}^{\beta\alpha}(\omega) = \bar{n}_{-\sigma}^{(\beta)} \left\{ \sum_{\ell} \left[\sum_k \frac{V_{\beta\alpha}(k)}{\omega - \bar{\epsilon}_{k\sigma}^{(\beta)}} e^{-ik(R_i - R_\ell)} \right] \right\} G_{\ell j\sigma}^{\alpha\alpha}(\omega) \equiv \bar{n}_{-\sigma}^{(\beta)} \sum_{\ell} T_{i\ell\sigma}^{\text{mix}}(\omega) G_{\ell j\sigma}^{\alpha\alpha}(\omega) \quad (\text{III-60})$$

onde notamos que devido a aproximação (III-4) $T_{i\ell\sigma}^{\text{mix}}(\omega)$ não contém de sordem.

Definindo:

$$\tilde{T}_{i\ell\sigma}^{(\alpha)}(\omega) = T_{i\ell}^{(\alpha)} + \bar{n}_{-\sigma}^{(\beta)} \sum_m V_{\alpha\beta}(R_i - R_m) T_{m\ell\sigma}^{\text{mix}}(\omega) \quad (\text{III-61})$$

e o operador $\left[F_i^{\sigma}(\omega) \right]^{-1}$ através de:

$$F_i^{\sigma}(\omega) = \frac{\omega - \bar{\epsilon}_{i\sigma}^{(\alpha)}}{1 - \langle n_{i-\sigma}^{(\alpha)} \rangle} = \omega - \frac{\bar{\epsilon}_{i\sigma}^{(\alpha)} - \omega \langle n_{i-\sigma}^{(\alpha)} \rangle}{\bar{n}_{i-\sigma}^{(\alpha)}} \equiv \omega - \tilde{\epsilon}_{i\sigma}^{(\alpha)}(\omega) \quad (\text{III-62})$$

obtem-se para o propagador α - α :

$$G_{ij\sigma}^{\alpha\alpha}(\omega) = \frac{1}{F_i^{\sigma}(\omega)} \left[\delta_{ij} + \sum_{\ell} \tilde{T}_{i\ell\sigma}^{(\alpha)}(\omega) G_{\ell j\sigma}^{\alpha\alpha}(\omega) \right] \quad (\text{III-63})$$

No caso de uma única banda e na ausência de campo magnético, a eq. (III-63) coincide com a obtida por Elk⁽⁴⁰⁾ no limite de fortes correlações.

Ressaltemos que a partir das equações (III-56) desenvolvemos todos os cálculos no limite de $U_i^{(\alpha)} \rightarrow \infty$ e $U^{(\beta)} \rightarrow \infty$ apenas por simplicidade. Se tivéssemos considerado quaisquer valores para as correlações Coulombianas as equações (III-57a) e (III-57b) não se alterariam exceto pelos fatores $\bar{n}_{i-\sigma}^{(\alpha)}$ e $\bar{n}_{-\sigma}^{(\beta)}$ que seriam substituídos respectivamente por $A_{i\sigma}^{(\alpha)}(\omega)$ e $A_{\sigma}^{(\beta)}(\omega)$ definidos por:

$$A_{i\sigma}^{(\alpha)}(\omega) = 1 + \frac{U_i^{(\alpha)} \langle n_{i-\sigma}^{(\alpha)} \rangle}{\omega - \bar{\epsilon}_{i\sigma}^{(\alpha)} - U_i^{(\alpha)}} \quad \text{e} \quad A_{\sigma}^{(\beta)}(\omega) = 1 + \frac{U^{(\beta)} \langle n_{-\sigma}^{(\beta)} \rangle}{\omega - U^{(\beta)} + \sigma h_0^{(\beta)}}$$

e cujos limites para fortes correlações reduzem-se a $\bar{n}_{i-\sigma}^{(\alpha)}$ e $\bar{n}_{-\sigma}^{(\beta)}$. Conseqüentemente o fator $\tilde{T}_{i\ell\sigma}^{(\alpha)}(\omega)$ seria definido como:

$$\tilde{T}_{i\ell\sigma}^{(\alpha)}(\omega) = T_{i\ell}^{(\alpha)} + \sum_m V_{\alpha\beta}(R_i - R_m) \left\{ \sum_k \frac{V_{\beta\alpha}(k) e^{-ik(R_m - R_\ell)}}{\omega - [A_{\sigma}^{(\beta)}(\omega) \epsilon_k^{(\beta)} - \sigma h_0^{(\beta)}]} \right\}$$

e o operador seria idêntico ao obtido em Ref. (40) quando $h_0^{(\alpha)} = 0$:

$$F_i^{\sigma}(\omega) = \frac{\omega - \bar{\epsilon}_{i\sigma}^{(\alpha)}}{A_{i\sigma}^{(\alpha)}(\omega)} = \omega - \frac{\bar{\epsilon}_{i\sigma}^{(\alpha)} - \omega [1 - A_{i\sigma}^{(\alpha)}(\omega)]}{A_{i\sigma}^{(\alpha)}(\omega)} = \omega - \tilde{\epsilon}_{i\sigma}^{(\alpha)}(\omega) \quad \text{(III-64)}$$

cujo limite (para $U_i^{(\alpha)} \rightarrow \infty$) coincide com (III-62).

Da eq. (III-64) vê-se que para escrevermos $F_i^{\sigma}(\omega)$ na forma $(\omega - \tilde{\epsilon}_{i\sigma}^{(\alpha)})$ é preciso que este nível de energia efetivo dependa de ω . Na ausência de interação Coulombiana $\tilde{\epsilon}_{i\sigma}^{(\alpha)}$ se reduz a $(\epsilon_i^{(\alpha)} - \sigma h_0^{(\alpha)})$, e na aproximação Hartree-Fock (vide seção anterior) o nível de energia efetivo é simplesmente $(\epsilon_i^{(\alpha)} + U_i \langle n_{i-\sigma}^{(\alpha)} \rangle - \sigma h_0^{(\alpha)})$. Portanto, esta dependência em ω de $\tilde{\epsilon}_{i\sigma}^{(\alpha)}$ é uma característica da situação de bandas estreitas (as correlações sendo tratadas na aproximação Hubbard

ou pelo método de Roth conforme veremos na seção seguinte).

Tomando a média sobre as configurações e transformando Fourier a equação (III-63), tem-se na representação de Bloch:

$$\langle G_{ij\sigma}^{\alpha\alpha}(\omega) \rangle_k = \frac{1}{F^\sigma(\omega) - \tilde{\epsilon}_{k\sigma}^{(\alpha)}(\omega)} \quad (\text{III-65a})$$

onde a transformada de Fourier de $\tilde{T}_{i\ell\sigma}^{(\alpha)}(\omega)$ é dada por:

$$\tilde{\epsilon}_{k\sigma}^{(\alpha)}(\omega) = \epsilon_k^{(\alpha)} + \frac{\bar{n}_{-\sigma}^{(\beta)} |V_{\alpha\beta}(k)|^2}{\omega - \bar{n}_{-\sigma}^{(\beta)} \epsilon_k^{(\beta)} + \sigma h_0^{(\beta)}} \quad (\text{III-65b})$$

Ou, retornando à representação de Wannier:

$$\langle G_{ij\sigma}^{\alpha\alpha}(\omega) \rangle = \sum_k \frac{e^{-ik(R_i - R_j)}}{F^\sigma(\omega) - \tilde{\epsilon}_{k\sigma}^{(\alpha)}(\omega)} = \langle G_{ji\sigma}^{\alpha\alpha}(\omega) \rangle \quad (\text{III-66})$$

Fazendo $i = j$ obtemos:

$$\langle G_{ii\sigma}^{\alpha\alpha}(\omega) \rangle = \sum_k \frac{1}{F^\sigma(\omega) - \tilde{\epsilon}_{k\sigma}^{(\alpha)}(\omega)} \equiv H^\sigma(\omega) \quad (\text{III-67})$$

(d) Equações de Movimento Aproximadas para $G_{ij\sigma}^{\lambda\beta}(\omega)$ no Limite de Fortes Correlações

Analogamente ao item (a) os propagadores $\Gamma_{ij\sigma}^{\lambda\beta}(\omega)$ ($\lambda = \beta, \alpha$) gerados pelas correlações Coulombianas satisfazem às seguintes equações aproximadas:

$$(\omega - U^{(\beta)} + \sigma h_0^{(\beta)}) \Gamma_{ij\sigma}^{\beta\beta}(\omega) = \langle n_{i-\sigma}^{(\beta)} \rangle \left\{ \delta_{ij} + \sum_\ell T_{i\ell}^{(\beta)} G_{\ell j\sigma}^{\beta\beta}(\omega) + \sum_\ell V_{\beta\alpha}(R_i - R_\ell) G_{\ell j\sigma}^{\alpha\beta}(\omega) \right\} \quad (\text{III-68a})$$

e

$$(\omega - \epsilon_i^{(\alpha)} - U_i^{(\alpha)} + \sigma h_0^{(\alpha)}) \Gamma_{ij\sigma}^{\alpha\beta}(\omega) = \langle n_{i-\sigma}^{(\alpha)} \rangle \left\{ \sum_\ell T_{i\ell}^{(\alpha)} G_{\ell j\sigma}^{\alpha\beta}(\omega) + \sum_\ell V_{\alpha\beta}(R_i - R_\ell) G_{\ell j\sigma}^{\beta\beta}(\omega) \right\} \quad (\text{III-68b})$$

onde usamos aproximações semelhantes a (III-53) e (III-54) (basta trocar α por β) e o fato já mencionado de $\tilde{\Omega}_{i-\sigma}^{(\lambda)} = 0$.

As equações (III-68) permitem escrever, no limite de fortes correlações:

$$\lim_{U_i^{(\beta)} \rightarrow \infty} U_i^{(\beta)} \Gamma_{ij\sigma}^{\beta\beta}(\omega) \approx -\langle n_{i-\sigma}^{(\beta)} \rangle \left\{ \delta_{ij} + \sum_{\ell} T_{i\ell}^{(\beta)} G_{\ell j\sigma}^{\beta\beta}(\omega) + \sum_{\ell} V_{\beta\alpha}(R_i - R_{\ell}) G_{\ell j\sigma}^{\alpha\beta}(\omega) \right\} \quad (\text{III-69a})$$

e

$$\lim_{U_i^{(\alpha)} \rightarrow \infty} U_i^{(\alpha)} \Gamma_{ij\sigma}^{\alpha\beta}(\omega) \approx -\langle n_{i-\sigma}^{(\alpha)} \rangle \left\{ \sum_{\ell} T_{i\ell}^{(\alpha)} G_{\ell j\sigma}^{\alpha\beta}(\omega) + \sum_{\ell} V_{\alpha\beta}(R_i - R_{\ell}) G_{\ell j\sigma}^{\beta\beta}(\omega) \right\} \quad (\text{III-69b})$$

Usando a aproximação (III-4) e substituindo as equações (III-69) em (III-2) chega-se a :

$$(\omega + \sigma h_o^{(\beta)}) G_{ij\sigma}^{\beta\beta}(\omega) = \bar{n}_{i-\sigma}^{(\beta)} \left\{ \delta_{ij} + \sum_{\ell} T_{i\ell}^{(\beta)} G_{\ell j\sigma}^{\beta\beta}(\omega) + \sum_{\ell} V_{\beta\alpha}(R_i - R_{\ell}) G_{\ell j\sigma}^{\alpha\beta}(\omega) \right\} \quad (\text{III-70a})$$

e

$$(\omega - \bar{\varepsilon}_{i\sigma}^{(\alpha)}) G_{ij\sigma}^{\alpha\beta}(\omega) = \bar{n}_{i-\sigma}^{(\alpha)} \left\{ \sum_{\ell} T_{i\ell}^{(\alpha)} G_{\ell j\sigma}^{\alpha\beta}(\omega) + \sum_{\ell} V_{\alpha\beta}(R_i - R_{\ell}) G_{\ell j\sigma}^{\beta\beta}(\omega) \right\} \quad (\text{III-70b})$$

(e) Obtenção do Propagador Médio $\langle G_{ij\sigma}^{\beta\beta}(\omega) \rangle_k$

Fazendo a média e aplicando a transformada de Fourier às equações (III-70) obtêm-se:

$$(\omega - \bar{n}_{i-\sigma}^{(\beta)} \varepsilon_k^{(\beta)} + \sigma h_o^{(\beta)}) \langle G_{ij\sigma}^{\beta\beta}(\omega) \rangle_k = \bar{n}_{i-\sigma}^{(\beta)} \left[1 + V_{\beta\alpha}(k) \langle G_{ij\sigma}^{\alpha\beta}(\omega) \rangle_k \right] \quad (\text{III-71a})$$

e

$$V_{\beta\alpha}(k) \langle G_{ij\sigma}^{\alpha\beta}(\omega) \rangle_k = \frac{|V_{\alpha\beta}(k)|^2}{\omega - \Sigma^{\sigma}(\omega) - \varepsilon_k^{(\alpha)}} \langle G_{ij\sigma}^{\beta\beta}(\omega) \rangle_k \quad (\text{III-71b})$$

Substituindo a última equação em (III-71a) chega-se finalmente a:

$$\langle G_{ij\sigma}^{\beta\beta}(\omega) \rangle_k = \frac{\bar{n}_{-\sigma}^{(\beta)}(\omega - \Sigma^\sigma(\omega) - \epsilon_k^{(\alpha)})}{(\omega - \bar{n}_{-\sigma}^{(\beta)}\epsilon_k^{(\beta)} + \sigma h_0^{(\beta)})(\omega - \Sigma^\sigma(\omega) - \epsilon_k^{(\alpha)}) - \bar{n}_{-\sigma}^{(\beta)}|V_{\alpha\beta}(k)|^2} \quad (\text{III-72})$$

a auto-energia $\Sigma^\sigma(\omega)$ satisfazendo, analogamente a seção anterior, a eq. (III-18) com $\tilde{\epsilon}_{i\sigma}^{(\alpha)}(\omega)$ definido em (III-62).

De posse dos propagadores $\langle G_{ij\sigma}^{\alpha\alpha}(\omega) \rangle$ e $\langle G_{ij\sigma}^{\beta\beta}(\omega) \rangle_k$ podemos calcular as correções em 1ª ordem, devido aos campos magnéticos, nos números de ocupação $n_{i\sigma}^{(\alpha)}$ e $n_{i\sigma}^{(\beta)}$.

B-2) - Resultados em 1ª Ordem nos Campos Magnéticos

(a) Expansão em 1ª Ordem das Energias $\tilde{\epsilon}_{i\sigma}^{(\alpha)}(\omega)$

Combinando as definições (III-19), (III-62) e (III-58) obtêm-se para $\tilde{\epsilon}_{i\sigma}^{(\alpha)}(\omega)$:

$$\tilde{\epsilon}_{i\sigma}^{(\alpha)}(\omega) = \frac{\epsilon_i^{(\alpha)} - \omega \langle n_i^{(\alpha)} \rangle_p - \sigma h_0^{(\alpha)} + \omega \sigma \delta n_i^{(\alpha)}}{\langle \bar{n}_i^{(\alpha)} \rangle_p + \sigma \delta n_i^{(\alpha)}} \quad (i=A,B)$$

e conservando-se somente os termos até 1ª ordem temos:

$$\tilde{\epsilon}_{i\sigma}^{(\alpha)}(\omega) \approx \epsilon_{ip}^{(\alpha)}(\omega) - \frac{1}{\langle \bar{n}_i^{(\alpha)} \rangle_p} \sigma h_0^{(\alpha)} + \frac{(\omega - \epsilon_i^{(\alpha)})}{(\langle \bar{n}_i^{(\alpha)} \rangle_p)^2} \sigma \delta n_i^{(\alpha)} \quad (\text{III-73a})$$

$\epsilon_{ip}^{(\alpha)}(\omega)$ sendo definido como:

$$\epsilon_{ip}^{(\alpha)}(\omega) = \frac{\epsilon_i^{(\alpha)} - \omega \langle n_i^{(\alpha)} \rangle_p}{\langle \bar{n}_i^{(\alpha)} \rangle_p} \quad (\text{III-73b})$$

onde

$$\langle \bar{n}_i^{(\alpha)} \rangle_p = 1 - \langle n_i^{(\alpha)} \rangle_p \quad (\text{III-73c})$$

(b) Expansão em 1ª Ordem da Função $H^\sigma(\omega)$

A substituição da definição (III-65b) na equação(III-67) fornece:

$$H^\sigma(\omega) = \sum_{k \in BZ} \frac{\omega - \bar{n}_{-\sigma}^{(\beta)} \epsilon_k^{(\beta)} + \sigma h_0^{(\beta)}}{(\omega - \Sigma^\sigma(\omega) - \epsilon_k^{(\alpha)}) (\omega - \bar{n}_{-\sigma}^{(\beta)} \epsilon_k^{(\beta)} + \sigma h_0^{(\beta)}) - \bar{n}_{-\sigma}^{(\beta)} |V_{\alpha\beta}(k)|^2} \quad (\text{III-74})$$

Usando-se as definições (III-19) podemos expandir $H^\sigma(\omega)$ até 1ª ordem nos campos magnéticos como:

$$H^\sigma(\omega) = H_p(\omega) - \sigma \left[\langle \bar{n}^{(\beta)} \rangle_p h_0^{(\beta)} - \omega \delta n^{(\beta)} \right] H_1^{(1)}(\omega) - \sigma \delta \Sigma H_1^{(2)}(\omega) \quad (\text{III-75})$$

onde definimos:

$$H_p(\omega) = \sum_{k \in BZ} \frac{\omega - \langle \bar{n}^{(\beta)} \rangle_p \epsilon_k^{(\beta)}}{D_k(\omega)} \quad (\text{III-76a})$$

$$H_1^{(1)}(\omega) = \sum_{k \in BZ} \frac{|V_{\alpha\beta}(k)|^2}{[D_k(\omega)]^2} \quad (\text{III-76b})$$

$$H_1^{(2)}(\omega) = \sum_{k \in BZ} \frac{(\omega - \langle \bar{n}^{(\beta)} \rangle_p \epsilon_k^{(\beta)})^2}{[D_k(\omega)]^2} \quad (\text{III-76c})$$

sendo

$$D_k(\omega) = (\omega - \Sigma_p(\omega) - \epsilon_k^{(\alpha)}) (\omega - \langle \bar{n}^{(\beta)} \rangle_p \epsilon_k^{(\beta)}) - \langle \bar{n}^{(\beta)} \rangle_p |V_{\alpha\beta}(k)|^2 \quad (\text{III-76d})$$

e

$$\langle \bar{n}^{(\beta)} \rangle_p = 1 - \langle n^{(\beta)} \rangle_p \quad (\text{III-76e})$$

As funções acima podem ser escritas em termos da densidade de estados analogamente à seção anterior se fizermos $|V_{\alpha\beta}(k)|^2 \approx |V_{\alpha\beta}|^2$ e usarmos as hipóteses (III-24).

(c) Expansão em 1ª Ordem da Auto-Energia $\Sigma^\sigma(\omega)$

Substituindo as expansões (III-73) e (III-75) na condição de auto-consistência (III-18) encontra-se:

$$\delta\Sigma(\omega) = -K(\omega) \left[\langle \bar{n}^{(\beta)} \rangle_p h_0^{(\beta)} - \omega \delta n^{(\beta)} \right] + \left[T_A(\omega) + T_B(\omega) \right] h_0^{(\alpha)}$$

$$- \frac{(\omega - \epsilon_A^{(\alpha)}) T_A(\omega)}{\langle \bar{n}_A^{(\alpha)} \rangle_p} \delta n_A^{(\alpha)} - \frac{(\omega - \epsilon_B^{(\alpha)}) T_B(\omega)}{\langle \bar{n}_B^{(\alpha)} \rangle_p} \delta n_B^{(\alpha)} \quad (III-77)$$

onde usamos as seguintes definições:

$$T_i(\omega) = \frac{c_{i-H_p(\omega)} (\epsilon_{jp}^{(\alpha)} - \Sigma_p(\omega))}{\langle \bar{n}_i^{(\alpha)} \rangle_p \{ 1 + (\epsilon_{Ap}^{(\alpha)} - \Sigma_p(\omega)) H_1^{(2)}(\omega) (\epsilon_{Bp}^{(\alpha)} - \Sigma_p(\omega)) - H_p(\omega) (\epsilon_{Ap}^{(\alpha)} + \epsilon_{Bp}^{(\alpha)} - 2\Sigma_p(\omega)) \}}$$

(j ≠ i; i, j = A, B)

(III-78a)

e

$$K(\omega) = \frac{(\epsilon_{Ap}^{(\alpha)} - \Sigma_p(\omega)) H_1^{(1)}(\omega) (\epsilon_{Bp}^{(\alpha)} - \Sigma_p(\omega))}{1 + (\epsilon_{Ap}^{(\alpha)} - \Sigma_p(\omega)) H_1^{(2)}(\omega) (\epsilon_{Bp}^{(\alpha)} - \Sigma_p(\omega)) - H_p(\omega) (\epsilon_{Ap}^{(\alpha)} + \epsilon_{Bp}^{(\alpha)} - 2\Sigma_p(\omega))}$$

(III-78b)

$\Sigma_p(\omega)$ satisfazendo, analogamente a seção anterior, à eq. (III-28) com $H_p(\omega)$ definido em (III-76a) e $\epsilon_{ip}^{(\alpha)}$ em (III-73b).

(d) Cálculo de $\delta n^{(\beta)}$ em Função de $\delta n_i^{(\alpha)}$ e dos Campos Magnéticos

Usando-se a equação (III-72) e as definições (III-19) ob

temos, mediante a fórmula (III-29), as seguintes expressões:

$$\langle G_{ij\sigma}^{\beta\beta}(\omega) \rangle_k^p = \frac{\langle \bar{n}^{(\beta)} \rangle_p (\omega - \Sigma_p(\omega) - \epsilon_k^{(\alpha)})}{D_k(\omega)} \quad (\text{III-79a})$$

e

$$\begin{aligned} \langle \delta G_{ij\sigma}^{\beta\beta}(\omega) \rangle_k = & - \frac{(\omega - \Sigma_p(\omega) - \epsilon_k^{(\alpha)})^2}{[D_k(\omega)]^2} \left[\langle \bar{n}^{(\beta)} \rangle_p h_o^{(\beta)} - \omega \delta n^{(\beta)} \right] - \\ & - \frac{(\langle \bar{n}^{(\beta)} \rangle_p)^2 |v_{\alpha\beta}(k)|^2}{[D_k(\omega)]^2} \delta \Sigma \end{aligned} \quad (\text{III-79b})$$

Substituindo-se (III-77) em (III-79b) Obtêm-se (cf. (III-31))

$$\langle n^{(\beta)} \rangle_p = \frac{\Lambda_0}{1 + \Lambda_0} \quad (\text{III-80a})$$

e

$$\delta n^{(\beta)} = \frac{\Lambda_1}{1 + \Lambda_3} h_o^{(\beta)} + \frac{(\Lambda_2^A + \Lambda_2^B)}{1 + \Lambda_3} h_o^{(\alpha)} - \frac{\Lambda_4^A}{1 + \Lambda_3} \delta n_A^{(\alpha)} - \frac{\Lambda_4^B}{1 + \Lambda_3} \delta n_B^{(\alpha)} \quad (\text{III-80b})$$

as funções Λ_ℓ^i ($\ell = 0$ a 4) sendo definidas no Apêndice E.

(e) Cálculo de $\delta n_i^{(\alpha)}$

Substituindo-se as expansões (III-73), (III-75) e (III-77) na eq. (III-33) obtêm-se, mediante as fórmulas (III-34) e (III-35), o seguinte resultado:

$$\delta n_i^{(\alpha)} = \eta_i h_o^{(\beta)} + \Gamma_i \delta n^{(\beta)} + (\xi_i + \zeta_i^A + \zeta_i^B) h_o^{(\alpha)} - \alpha_i \delta n_i^{(\alpha)} - \lambda_i^A \delta n_A^{(\alpha)} - \lambda_i^B \delta n_B^{(\alpha)} \quad (\text{III-81})$$

onde as quantidades η_i , Γ_i , ξ_i , ζ_i^j , α_i e λ_i^j estão definidas no Apêndice E e $\langle n_i^{(\alpha)} \rangle_p$ é dado também pela expressão (III-36a) com $\epsilon_{ip}^{(\alpha)}(\omega)$ definido em (III-73b) e $H_p(\omega)$ em (III-76a).

Substituindo a equação (III-80b) em (III-81) chega-se, finalmente, a:

$$\delta n_i^{(\alpha)} = \left[\eta_i + \frac{\Gamma_i \Lambda_1}{1 + \Lambda_3} \right] h_o^{(\beta)} + \left[\xi_i + \zeta_i^A + \zeta_i^B + \frac{\Gamma_i (\Lambda_2^A + \Lambda_2^B)}{1 + \Lambda_3} \right] h_o^{(\alpha)} - \alpha_i \delta n_i^{(\alpha)} - \left[\lambda_i^A + \frac{\Gamma_i \Lambda_4^A}{1 + \Lambda_3} \right] \delta n_A^{(\alpha)} - \left[\lambda_i^B + \frac{\Gamma_i \Lambda_4^B}{1 + \Lambda_3} \right] \delta n_B^{(\alpha)} \quad (\text{III-82})$$

(f) Cálculo das Susceptibilidades Parciais Estáticas

A partir da eq. (III-82) obtemos o seguinte sistema de equações lineares em $\delta n_A^{(\alpha)}$ e $\delta n_B^{(\alpha)}$

$$(1 + M_A^H) \delta n_A^{(\alpha)} + N_B^H \delta n_B^{(\alpha)} = \tau_A^H h_o^{(\beta)} + Q_A^H h_o^{(\beta)} \quad (\text{III-83a})$$

$$N_A^H \delta n_A^{(\alpha)} + (1 + M_B^H) \delta n_B^{(\alpha)} = \tau_B^H h_o^{(\beta)} + Q_B^H h_o^{(\alpha)} \quad (\text{III-83b})$$

onde

$$M_i^H = \alpha_i + \lambda_i^i + \frac{\Gamma_i \Lambda_4^i}{1 + \Lambda_3} \quad (\text{III-B4a})$$

$$N_i^H = \lambda_j^i + \frac{\Gamma_j \Lambda_4^i}{1 + \Lambda_3} \quad (\text{III-B4b})$$

$$\tau_i^H = \eta_i + \frac{\Gamma_i \Lambda_1}{1 + \Lambda_3} \quad (\text{III-84c})$$

$$Q_i^H = \xi_i + \zeta_i^A + \zeta_i^B + \frac{\Gamma_i (\Lambda_2^A + \Lambda_2^B)}{1 + \Lambda_3} \quad (i=A, B) \quad (\text{III-B4d})$$

A resolução do sistema (III-83) fornece as seguintes "susceptibilidades parciais" $\chi_i^{\alpha\lambda}$:

$$\chi_i^{\alpha\beta} = \frac{\tau_i^H (1 + M_j^H) - \tau_j^H N_j^H}{D^H(\tau)} \quad (\text{III-85a})$$

e

$$\chi_i^{\alpha\alpha} = \frac{Q_i^H(1+M_j^H) - Q_j^H N_j^H}{D^H(T)} \quad (III-85b)$$

($i \neq j; i, j = A, B$)

sendo:

$$D^H(T) = 1 + (M_A^H + M_B^H) - (N_A^H N_B^H - M_A^H M_B^H) \quad (III-85c)$$

As susceptibilidades parciais $\chi^{\beta\lambda}$ podem ser obtidas da eq. (III-80b):

$$\chi^{\beta\alpha} \equiv \frac{\delta n(\beta)}{h_0(\alpha)} = \frac{\Lambda_2^A + \Lambda_2^B - (\Lambda_4^A \chi_A^{\alpha\alpha} + \Lambda_4^B \chi_B^{\alpha\alpha})}{1 + \Lambda_3} \quad (III-86a)$$

e

$$\chi^{\beta\beta} \equiv \frac{\delta n(\beta)}{h_0(\beta)} = \frac{\Lambda_1 - (\Lambda_4^A \chi_A^{\alpha\beta} + \Lambda_4^B \chi_B^{\alpha\beta})}{1 + \Lambda_3} \quad (III-86b)$$

Cumprе ressaltar que em ausência de hibridização as funções Λ_2^i e Λ_4^i se anulam (vide Apêndice E) e a resposta linear $\chi^{\beta\beta}$ da banda β pura (sem desordem) reduz-se à susceptibilidade estática para $q = 0$ obtida em ref. (41), a saber:

$$\chi_{pura}^{\beta\beta} = \frac{\Lambda_1}{1 + \Lambda_3} \quad (III-87a)$$

onde, neste caso,

$$\Lambda_1 = -\langle \bar{n}(\beta) \rangle_p \sum_k \mathcal{F}_\omega \left\{ \frac{1}{[\omega - \langle \bar{n}(\beta) \rangle_p \epsilon_k^{(\beta)}]^2} \right\} = -\sum_k f'(\langle \bar{n}(\beta) \rangle_p \epsilon_k^{(\beta)}) \quad (III-87b)$$

e

$$\Lambda_3 = -\sum_k \mathcal{F}_\omega \left\{ \frac{\omega}{[\omega - \langle \bar{n}(\beta) \rangle_p \epsilon_k^{(\beta)}]^2} \right\} = -\sum_k f(\langle \bar{n}(\beta) \rangle_p \epsilon_k^{(\beta)}) - \sum_k \epsilon_k^{(\beta)} f'(\langle \bar{n}(\beta) \rangle_p \epsilon_k^{(\beta)}) =$$

$$= - \frac{\langle n^{(\beta)} \rangle_p}{\langle \bar{n}^{(\beta)} \rangle_p} - \sum_k \epsilon_k^{(\beta)} f'(\langle \bar{n}^{(\beta)} \rangle_p \epsilon_k^{(\beta)}) \quad (\text{III-87c})$$

Vamos assumir, analogamente a seção anterior, que a banda β não apresenta instabilidade ferromagnética independentemente da banda α , e.g. $(1+\Lambda_3) \neq 0$. Assim sendo, o critério de instabilidade ferromagnética no limite de fortes correlações escreve-se como:

$$- (M_A^H + M_B^H) + (N_A^H N_B^H - M_A^H M_B^H) = 1 \quad (\text{III-88})$$

B-3) - Aplicação a Casos Específicos

(a) Redução ao Modelo de Uma Banda

No caso de ligas binárias representadas por uma única banda α basta anularmos a hibridização $V_{\alpha\beta}$, o campo magnético $h_0^{(\beta)}$ e os termos em $\delta n^{(\beta)}$ para que as expressões obtidas nesta seção continuem válidas. Nesta situação, as funções $H_p(\omega)$ e $H_1^2(\omega)$ tornam-se formalmente idênticas às obtidas na aproximação Hartree-Fock (eqs. (III-46)) e as funções $H_1^{(1)}(\omega)$, $K(\omega)$, η_i , Γ_i , Λ_2^i e Λ_4^i se anulam. Assim sendo as funções que aparecem nas susceptibilidades parciais $\chi_i^{\alpha\alpha}$ reduzem-se a:

$$M_i^H = \alpha_i + \lambda_i^i \quad (\text{III-89a})$$

$$N_i^H = \lambda_j^i \quad (\text{III-89b})$$

$$Q_i^H = \xi_i + \zeta_i^A + \zeta_i^B \quad (\text{III-89c})$$

Vê-se portanto, que no limite de fortes correlações surgem novas funções α_i e λ_j^i totalmente ausentes do cálculo das respostas lineares feito na aproximação Hartree-Fock.

(b) Ligas de Metais Tipo Transição

Conforme vimos, no caso de ligas de metais tipo transição ($U^{(\beta)} = 0$) os propagadores $\Gamma_{ij}^{\beta\alpha}(\omega)$ e $\Gamma_{ij}^{\beta\beta}(\omega)$ não aparecem mais nas equações de movimento para $G_{ij\sigma}^{\beta\alpha}(\omega)$ (III-1b) e $G_{ij\sigma}^{\beta\beta}(\omega)$ (eq.(III-2a), respectivamente. Comparando-se então estas equações com as eqs. (III-57b) e (III-70a) vê-se que nesta situação devemos igualar $\bar{n}_{-\sigma}^{(\beta)}$ a unidade. Esta ausência de "estreitamento de banda Hubbard" na energia $\epsilon_k^{(\beta)}$ faz com que o termo em $\delta n^{(\beta)}$ desapareça das expansões de $H^\sigma(\omega)$ e $\delta\Sigma(\omega)$. Conseqüentemente, neste caso, devemos fazer $\langle \bar{n}^{(\beta)} \rangle_p = 1$ e anular o termo em $\delta n^{(\beta)}$ nas eqs. (III-75) e (III-77), bem como nas expressões para $\langle \delta G_{ij\sigma}^{\beta\beta}(\omega) \rangle_k$ (III-79b) e para $\delta n_i^{(\alpha)}$ (III-81). Nestas condições as eqs. (III-80) reduzem-se a:

$$\langle n^{(\beta)} \rangle_p = \Lambda_0 \quad (\text{III-90a})$$

e

$$\delta n^{(\beta)} = \Lambda_1 h_0^{(\beta)} + (\Lambda_2^A + \Lambda_2^B) h_0^{(\alpha)} - \Lambda_4^A \delta n_A^{(\alpha)} - \Lambda_4^B \delta n_B^{(\alpha)} \quad (\text{III-90b})$$

o que acarreta a ausência do fator de "enhancement" $(1 + \Lambda_3)^{-1}$ nas susceptibilidades $\chi^{\beta\lambda}$ (III-86).

Por outro lado, uma vez que o termo em $\delta n^{(\beta)}$ da equação (III-81) vem multiplicado por Γ_i , devemos então anular as funções proporcionais a Γ_i que aparecem nas definições de M_i^H , N_i^H , τ_i^H e Q_i^H para obtermos as susceptibilidades parciais adequadas a esta situação particular.

Analogamente à seção anterior, conclui-se que a hibridização s-d além de renormalizar as funções que aparecem no problema a uma banda, dá origem a novas funções (vide Apêndice D).

(c) Ligas de Metais de Actinídeos

Nas ligas de metais de actinídeos ($\alpha=f$ e $\beta=d$) a presença

da correlação Coulombiana na banda d ($U^{(d)} \neq 0$) influencia explicitamente o critério para instabilidades ferromagnéticas. Relembrando as definições das funções que aparecem neste critério, podemos reescrever M_i^H e N_i^H como:

$$M_i^H = (\alpha_i + \lambda_i^i) + \frac{\Gamma_i \Lambda_4^i}{1 + \Lambda_3} \equiv (\alpha_i + \lambda_i^i) + \delta M_i \equiv M_i^{(t)} + \delta M_i \quad (\text{III-91a})$$

e

$$N_i^H = \lambda_j^i + \frac{\Gamma_j \Lambda_4^i}{1 + \Lambda_3} \equiv \lambda_j^i + \delta N_i \equiv N_i^{(t)} + \delta N_i \quad (\text{III-91b})$$

Deve-se notar que as funções δM_i e δN_i são proporcionais a $|V_{df}|^4$ já que Γ_i e Λ_4^i (cf Apêndice E) contêm explicitamente o termo $|V_{df}|^2$. Queremos também enfatizar que as quantidades δM_i e δN_i envolvem as funções Γ_i que estão completamente ausentes nas ligas de metais tipo transição, constituindo, portanto, uma característica de fortes correlações na banda β . Pelo contrário, as funções $M_i^{(t)}$ e $N_i^{(t)}$ também aparecem nos casos de ligas descritas por uma única banda d ou por uma banda s hibridizada com uma banda d estreita.

Conforme foi dito, assumimos que a banda d não sustenta magnetismo independentemente da banda f, o que significa que $(1 + \Lambda_3) \neq 0$. Mas se os elétrons d estiverem próximos à condição de instabilidade ferromagnética, o denominador de δM_i e δN_i assume pequenos valores, fazendo então com que as correções proporcionais à hibridização possam tornar-se relevantes.

Substituindo-se as definições (III-91) na condição de instabilidade ferromagnética (III-88) obtêm-se:

$$\left\{ - (M_A^{(t)} + M_B^{(t)}) + (N_A^{(t)} N_B^{(t)} - M_A^{(t)} M_B^{(t)}) \right\} + \left\{ - (\delta M_A + \delta M_B) + \left[(\delta N_A N_B^{(t)} + \delta N_B N_A^{(t)}) - (\delta M_A M_B^{(t)} + \delta M_B M_A^{(t)}) \right] \right\} + \mathcal{O}(|V_{df}|^8) = 1 \quad (\text{III-92})$$

Da equação acima, vê-se que a primeira expressão entre chaves, exibe a mesma estrutura de uma liga de metais tipo transição em presença de mistura, e para valores similares da hibridização obteríamos resultados idênticos se não fosse pelo termo $\langle \bar{n}^{(\beta)} \rangle_p$ que influi na auto-consistência do problema (vide Apêndice D). A última expressão contém a característica intrínseca de ligas de actínídeos, a saber: a existência de bandas d correlacionadas que se hibridizam com a banda f . Um resultado similar foi obtido na aproximação Hartree-Fock.

III-C) MÉTODO VARIACIONAL DE ROTH (No Limite de Fortes Correlações)

Na seção anterior obtivemos o critério de instabilidade ferromagnética tratando as correlações na aproximação Hubbard I. No caso de metais puros sabe-se que esta aproximação (bem como a aproximação Hubbard III⁽²²⁾) não favorece a ocorrência de ferromagnetismo⁽⁴²⁾, o mesmo ocorrendo quando inclui-se a desordem descrita na aproximação CPA⁽²⁵⁾. Nesta seção, trataremos as correlações pelo método variacional de Roth^(26,43), o qual fornece um deslocamento de banda dependente do spin (que pode ser diferente para as bandas \uparrow e \downarrow) que torna mais provável a existência de soluções magnéticas em sistemas com fortes correlações (vide ref.(25) onde as ligas são representadas por uma única banda).

Conforme mencionado anteriormente, vamos restringir-nos nesta seção ao caso específico de *ligas de metais tipo transição*

uma vez que a generalização deste problema a actinídeos, embora factível, torna-se extremamente trabalhosa.

C-1) - Apresentação do Método Variacional de Roth

O método de Roth⁽²⁶⁾ consiste em impor que a dinâmica das partículas seja descrita através de um conjunto de operadores $\{A_i\}$ de tal maneira que a evolução de cada operador permaneça no "sub-espaço gerado por estes operadores", isto é:

$$[A_i, \mathcal{H}]_- = \sum_j K_{ij} A_j$$

Demonstra-se então que, para um dado conjunto $\{A_i\}$, a equação de movimento (II-11a) para os propagadores correspondentes, em notação matricial, é:

$$\omega \bar{G}(\omega) = \bar{N} + \bar{E} \bar{N}^{-1} \bar{G}(\omega) \quad (\text{III-93})$$

com as seguintes definições:

$$\text{matriz } \bar{G}(\omega): \quad G_{nm}(\omega) = \langle\langle A_n; A_m^+ \rangle\rangle \quad (\text{III-94a})$$

$$\text{matriz Normalização } \bar{N}: \quad N_{nm} = \langle [A_n, A_m^+]_+ \rangle \quad (\text{III-94b})$$

$$\text{matriz Energia } \bar{E} \quad : \quad E_{nm} = \langle [[A_n, \mathcal{H}]_-, A_m^+]_+ \rangle \quad (\text{III-94c})$$

e a matriz \bar{R} , supondo que \bar{N} seja inversível, é dada por:

$$\bar{R} = \bar{E} \bar{N}^{-1} \quad (\text{III-94d})$$

Cumprе ressaltar que no caso mais geral aparecem funções de correlação nos elementos da matriz \bar{E} que não podem ser obtidas apenas com o auxílio dos operadores $\{A_i\}$. Neste caso, torna-se necessário recorrer a operadores que não pertençam ao conjunto (isto

ficará exemplificado no Apêndice B).

Este método constitui uma aproximação à evolução dos operadores: as equações (III-93) e (III-94) substituem o procedimento habitual de desacoplamento das equações de movimento pela solução de um sistema acoplado de equações. Evidentemente as dificuldades na escolha da forma de desacoplamento ficam agora substituídas pelas correspondentes na escolha dos operadores do conjunto.

C-2) - Propagadores Médios

(a) Matrizes Envolvidas nas Equações de Movimento dos Propagadores

No caso que vamos tratar, a seguir, adotaremos o mesmo conjunto de operadores de ref. (43), qual seja:

$$\{A_i\} = \left\{ c_{i\sigma} ; d_{i\sigma} ; n_{i-\sigma}^{(d)} d_{i\sigma} \right\} \quad (\text{III-95a})$$

Denotando-se:

$$c_{i\sigma} \equiv 1 \quad ; \quad d_{i\sigma} \equiv 2 \quad e \quad n_{i-\sigma}^{(d)} d_{i\sigma} \equiv 3 \quad (\text{III-95b})$$

a matriz função de Green associada a este conjunto pode ser escrita como:

$$\tilde{G}(\omega) = \begin{pmatrix} G_{ij\sigma}^{11}(\omega) & G_{ij\sigma}^{12}(\omega) & G_{ij\sigma}^{13}(\omega) \\ G_{ij\sigma}^{21}(\omega) & G_{ij\sigma}^{22}(\omega) & G_{ij\sigma}^{23}(\omega) \\ G_{ij\sigma}^{31}(\omega) & G_{ij\sigma}^{32}(\omega) & G_{ij\sigma}^{33}(\omega) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} G_{ij\sigma}^{ss}(\omega) & G_{ij\sigma}^{sd}(\omega) & G_{ij\sigma}^{13}(\omega) \\ G_{ij\sigma}^{ds}(\omega) & G_{ij\sigma}^{dd}(\omega) & G_{ij\sigma}^{23}(\omega) \\ \Gamma_{ij\sigma}^{ds}(\omega) & \Gamma_{ij\sigma}^{dd}(\omega) & G_{ij\sigma}^{33}(\omega) \end{pmatrix} \quad (\text{III-96})$$

Usando-se as definições (III-94) e o conjunto de operadores (III-95) obtêm-se as seguintes matrizes:

Usando-se as definições (III-94) e o conjunto de operadores (III-95) obtêm-se as seguintes matrizes:

$$\hat{N} = \begin{pmatrix} \delta_{ij} & 0 & 0 \\ 0 & \delta_{ij} & \langle n_{i-\sigma}^{(d)} \rangle \delta_{ij} \\ 0 & \langle n_{i-\sigma}^{(d)} \rangle \delta_{ij} & \langle n_{i-\sigma}^{(d)} \rangle \delta_{ij} \end{pmatrix} \quad (\text{III-97a})$$

cuja inversa é:

$$\hat{N}^{-1} = \begin{pmatrix} \delta_{ij} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\delta_{ij}}{\bar{n}_{i-\sigma}^{(d)}} & \frac{-\delta_{ij}}{\bar{n}_{i-\sigma}^{(d)}} \\ 0 & -\frac{\delta_{ij}}{\bar{n}_{i-\sigma}^{(d)}} & \frac{\delta_{ij}}{\langle n_{i-\sigma}^{(d)} \rangle \bar{n}_{i-\sigma}^{(d)}} \end{pmatrix} \quad (\text{III-97b})$$

E a matriz energia

$$\mathbb{E} = \begin{pmatrix} \tau_{ij}^{(s)} - \sigma h_0^{(s)} \delta_{ij} & v_{sd}(R_i - R_j) & \langle n_{i-\sigma}^{(d)} \rangle v_{sd}(R_i - R_j) \\ v_{ds}(R_i - R_j) & \tau_{ij}^{(d)} + (c_i^{(d)} + u_i^{(d)} \langle n_{i-\sigma}^{(d)} \rangle - \sigma h_0^{(d)}) \delta_{ij} & [\tau_{ij}^{(d)} + (c_i^{(d)} + u_i^{(d)} - \sigma h_0^{(d)}) \delta_{ij}] \langle n_{i-\sigma}^{(d)} \rangle \\ \langle n_{i-\sigma}^{(d)} \rangle v_{ds}(R_i - R_j) & [\tau_{ij}^{(d)} + (c_i^{(d)} + u_i^{(d)} - \sigma h_0^{(d)}) \delta_{ij}] \langle n_{i-\sigma}^{(d)} \rangle + \bar{n}_{i-\sigma}^{(d)} \delta_{ij} & (c_i^{(d)} + u_i^{(d)} - \sigma h_0^{(d)}) \delta_{ij} \langle n_{i-\sigma}^{(d)} \rangle + \bar{n}_{ij}^{(d)} \end{pmatrix}$$

(III-98)

onde lembramos que $\bar{\omega}_{i-\sigma}^{(d)} = 0$ conforme Apêndice A.

Na matriz (III-98) o deslocamento de banda incluindo correções devidas à hibridização s-d é definido por:

$$\tilde{\Lambda}_{ij-\sigma}^{(d)} = \Lambda_{ij-\sigma}^{(d)} - \delta_{ij} \left\{ \sum_m V_{sd}(R_i - R_m) \left[\langle c_{m-\sigma}^+ d_{i-\sigma} \rangle - \langle c_{m-\sigma}^+ n_{i\sigma}^{(d)} d_{i-\sigma} \rangle \right] - \sum_m V_{ds}(R_i - R_m) \langle n_{i\sigma}^{(d)} d_{i-\sigma}^+ c_{m-\sigma} \rangle \right\} \quad (\text{III-99a})$$

onde o deslocamento da banda d pura (formalmente idêntico ao que aparece em ref. (26)) é:

$$\Lambda_{ij-\sigma}^{(d)} = T_{ij}^{(d)} \left\{ \langle n_{i-\sigma}^{(d)} n_{j-\sigma}^{(d)} \rangle + \langle d_{i-\sigma}^+ d_{j\sigma}^+ d_{j-\sigma} d_{i\sigma} \rangle - \langle d_{j\sigma}^+ d_{j-\sigma}^+ d_{i-\sigma} d_{i\sigma} \rangle \right\} - \delta_{ij} \sum_m T_{im}^{(d)} \left\{ \langle d_{m-\sigma}^+ d_{i-\sigma} \rangle - \langle d_{m-\sigma}^+ n_{i\sigma}^{(d)} d_{i-\sigma} \rangle - \langle n_{i\sigma}^{(d)} d_{i-\sigma}^+ d_{m-\sigma} \rangle \right\}$$

Ou reescrevendo o 1º termo de tal forma que apareça explicitamente flutuações no número de ocupação dos elétrons de spin- σ ($\Delta n_{i-\sigma}^{(d)} = n_{i-\sigma}^{(d)} - \langle n_{i-\sigma}^{(d)} \rangle$):

$$\Lambda_{ij-\sigma}^{(d)} = T_{ij}^{(d)} \left\{ \langle n_{i-\sigma}^{(d)} \rangle \langle n_{j-\sigma}^{(d)} \rangle + \langle \Delta n_{i-\sigma}^{(d)} \Delta n_{j-\sigma}^{(d)} \rangle - \langle d_{i-\sigma}^+ d_{j-\sigma} d_{j\sigma}^+ d_{i\sigma} \rangle + \langle d_{j-\sigma}^+ d_{j\sigma}^+ d_{i-\sigma} d_{i\sigma} \rangle \right\} - \delta_{ij} \sum_m T_{im}^{(d)} \left\{ \langle d_{m-\sigma}^+ d_{i-\sigma} \rangle - \langle d_{m-\sigma}^+ n_{i\sigma}^{(d)} d_{i-\sigma} \rangle - \langle n_{i\sigma}^{(d)} d_{i-\sigma}^+ d_{m-\sigma} \rangle \right\} \quad (\text{III-99b})$$

Para obtermos as equações de movimento para os elementos da matriz $\hat{G}(\omega)$ necessitamos do produto matricial $\hat{E}\hat{N}^{-1}$, que se escreve explicitamente como:

$$\tilde{E}\tilde{N}^{-1} = \begin{pmatrix} T_{ij}^{(s)} - \sigma h_0^{(s)} \delta_{ij} & V_{sd}(R_i - R_j) & 0 \\ V_{ds}(R_i - R_j) & T_{ij}^{(d)} + (\epsilon_i^{(d)} - \sigma h_0^{(d)}) \delta_{ij} & U_i^{(d)} \delta_{ij} \\ \langle n_{i-\sigma}^{(d)} \rangle V_{ds}(R_i - R_j) & \frac{\langle n_{i-\sigma}^{(d)} \rangle T_{ij}^{(d)} - \bar{\lambda}_{ij}^{(d)}}{1 - \langle n_{j-\sigma}^{(d)} \rangle} & (\epsilon_i^{(d)} + U_i^{(d)} - \sigma h_0^{(d)}) \delta_{ij} + \frac{\bar{\lambda}_{ij}^{(d)} - T_{ij}^{(d)} \langle n_{i-\sigma}^{(d)} \rangle \langle n_{j-\sigma}^{(d)} \rangle}{\langle n_{i-\sigma}^{(d)} \rangle (1 - \langle n_{j-\sigma}^{(d)} \rangle)} \end{pmatrix}$$

(III-100)

Observemos que em ausência de campos magnéticos a matriz (III-100) difere da obtida em ref. (43) apenas pelos termos que envolvem desordem, quais sejam: $\epsilon_i^{(d)}$, $U_i^{(d)}$ e $\langle n_{i-\sigma}^{(d)} \rangle$. Ou seja, se fizermos $h_0^{(s)} = h_0^{(d)} = 0$, $\epsilon_i^{(d)} = 0$, $U_i^{(d)} = U^{(d)}$, $\langle n_{i-\sigma}^{(d)} \rangle = \langle n_{j-\sigma}^{(d)} \rangle = \langle n_{-\sigma}^{(d)} \rangle$ recaímos nas equações que aparecem no capítulo II referente ao caso de metais de transição de ref. (43).

(b) Equações de Movimento à Configuração Fixa Necessárias à Obtenção de $G_{ij\sigma}^{dd}(\omega)$

Inserindo-se as matrizes (III-96), (III-97a) e (III-100) na equação de movimento (III-93) e usando-se a hamiltoniana (II-7) obtêm-se o seguinte conjunto de equações acopladas necessárias para a determinação do propagador $G_{ij\sigma}^{dd}(\omega)$:

$$\omega G_{ij\sigma}^{dd}(\omega) = \delta_{ij} + \epsilon_i^{(d)} G_{ij\sigma}^{dd}(\omega) + \sum_{\ell} T_{i\ell}^{(d)} G_{\ell j\sigma}^{dd}(\omega) + U_i^{(d)} \Gamma_{ij\sigma}^{dd}(\omega) + \sum_{\ell} V_{ds}(R_i - R_{\ell}) G_{\ell j\sigma}^{sd}(\omega) - \sigma h_0^{(d)} G_{ij\sigma}^{dd}(\omega) \quad (III-101a)$$

$$\omega G_{ij\sigma}^{sd}(\omega) = \sum_{\ell} T_{i\ell}^{(s)} G_{\ell j\sigma}^{sd}(\omega) + \sum_{\ell} V_{sd}(R_i - R_{\ell}) G_{\ell j\sigma}^{dd}(\omega) - \sigma h_0^{(s)} G_{ij\sigma}^{sd}(\omega) \quad (\text{III-101b})$$

$$\begin{aligned} \omega \Gamma_{ij\sigma}^{dd}(\omega) = & \langle n_{i-\sigma}^{(d)} \rangle \delta_{ij} + (\epsilon_i^{(d)} + U_i^{(d)} - \sigma h_0^{(d)}) \Gamma_{ij\sigma}^{dd}(\omega) + \\ & + \sum_{\ell} \frac{\tilde{\Lambda}_{i\ell-\sigma}^{(d)} - T_{i\ell}^{(d)} \langle n_{i-\sigma}^{(d)} \rangle \langle n_{\ell-\sigma}^{(d)} \rangle}{\langle n_{\ell-\sigma}^{(d)} \rangle (1 - \langle n_{\ell-\sigma}^{(d)} \rangle)} \Gamma_{\ell j\sigma}^{dd}(\omega) + \\ & + \sum_{\ell} \frac{T_{i\ell}^{(d)} \langle n_{i-\sigma}^{(d)} \rangle - \tilde{\Lambda}_{i\ell-\sigma}^{(d)}}{1 - \langle n_{\ell-\sigma}^{(d)} \rangle} G_{\ell j\sigma}^{dd}(\omega) + \langle n_{i-\sigma}^{(d)} \rangle \sum_{\ell} V_{ds}(R_i - R_{\ell}) G_{\ell j\sigma}^{sd}(\omega) \end{aligned} \quad (\text{III-101c})$$

As equações *exatas* (III-101a) e (III-101b) são idênticas às eqs. (III-1a) e (III-1b), no caso de ligas de metais tipo transição ($\alpha = d$, $\beta = s$ e $U^{(\beta)} = 0$), as aproximações introduzidas pela escolha do conjunto de operadores (III-95) aparecendo somente na equação (III-101c).

Introduzindo-se a definição

$$\tilde{W}_{ij-\sigma}^{(d)} = \frac{\tilde{\Lambda}_{ij-\sigma}^{(d)} - T_{ij}^{(d)} \langle n_{i-\sigma}^{(d)} \rangle \langle n_{j-\sigma}^{(d)} \rangle}{\langle n_{j-\sigma}^{(d)} \rangle (1 - \langle n_{j-\sigma}^{(d)} \rangle)} \quad (\text{III-102})$$

e utilizando-se a identidade:

$$\begin{aligned} \frac{T_{i\ell}^{(d)} \langle n_{i-\sigma}^{(d)} \rangle - \tilde{\Lambda}_{i\ell-\sigma}^{(d)}}{1 - \langle n_{\ell-\sigma}^{(d)} \rangle} &= \\ = \frac{T_{i\ell}^{(d)} \langle n_{i-\sigma}^{(d)} \rangle - T_{i\ell}^{(d)} \langle n_{i-\sigma}^{(d)} \rangle \langle n_{\ell-\sigma}^{(d)} \rangle - (\tilde{\Lambda}_{i\ell-\sigma}^{(d)} - T_{i\ell}^{(d)} \langle n_{i-\sigma}^{(d)} \rangle \langle n_{\ell-\sigma}^{(d)} \rangle)}{1 - \langle n_{\ell-\sigma}^{(d)} \rangle} &= \\ = T_{i\ell}^{(d)} \langle n_{i-\sigma}^{(d)} \rangle - \langle n_{\ell-\sigma}^{(d)} \rangle \tilde{W}_{i\ell-\sigma}^{(d)} \end{aligned}$$

podemos reescrever a equação (III-101c) como:

$$\begin{aligned}
 (\omega - \epsilon_i^{(d)} - U_i^{(d)} + \sigma h_0^{(d)}) \Gamma_{ij\sigma}^{dd}(\omega) &= \langle n_{i-\sigma}^{(d)} \rangle \delta_{ij} + \sum_{\ell} \tilde{W}_{i\ell-\sigma}^{(d)} \Gamma_{\ell j\sigma}^{dd}(\omega) + \\
 + \langle n_{i-\sigma}^{(d)} \rangle \sum_{\ell} T_{i\ell}^{(d)} G_{\ell j\sigma}^{dd}(\omega) - \sum_{\ell} \langle n_{\ell-\sigma}^{(d)} \rangle \tilde{W}_{i\ell-\sigma}^{(d)} G_{\ell j\sigma}^{dd}(\omega) &+ \langle n_{i-\sigma}^{(d)} \rangle \sum_{\ell} V_{ds}(R_i - R_{\ell}) G_{\ell j\sigma}^{sd}(\omega)
 \end{aligned}
 \tag{III-103}$$

Antes de prosseguirmos vamos escrever de uma maneira mais adequada o deslocamento de banda. Combinando as definições (III-99) e (III-102) encontra-se :

$$\tilde{W}_{ij-\sigma}^{(d)} = \bar{T}_{ij-\sigma}^{(d)} - \delta_{ij} \tilde{W}_{i-\sigma}^{(d)}
 \tag{III-104a}$$

onde

$$\bar{T}_{ij-\sigma}^{(d)} = \frac{T_{ij}^{(d)}}{\langle n_{j-\sigma}^{(d)} \rangle (1 - \langle n_{j-\sigma}^{(d)} \rangle)} \left\{ \begin{aligned} &\langle \Delta n_{i-\sigma}^{(d)} \Delta n_{j-\sigma}^{(d)} \rangle - \langle d_{i-\sigma}^+ d_{j-\sigma} d_{j\sigma}^+ d_{i\sigma} \rangle + \\ &\langle d_{j-\sigma}^+ d_{j\sigma}^+ d_{i-\sigma} d_{i\sigma} \rangle \end{aligned} \right\}
 \tag{III-104b}$$

e

$$\begin{aligned}
 \tilde{W}_{i-\sigma}^{(d)} &= \frac{1}{\langle n_{i-\sigma}^{(d)} \rangle (1 - \langle n_{i-\sigma}^{(d)} \rangle)} \sum_m \left\{ T_{im}^{(d)} \left[\langle d_{m-\sigma}^+ d_{i-\sigma} \rangle - \langle d_{m-\sigma}^+ n_{i\sigma}^{(d)} d_{i-\sigma} \rangle - \right. \right. \\
 &\left. \left. - \langle n_{i\sigma}^{(d)} d_{i-\sigma}^+ d_{m-\sigma} \rangle \right] + V_{sd}(R_i - R_m) \left[\langle C_{m-\sigma}^+ d_{i-\sigma} \rangle - \langle C_{m-\sigma}^+ n_{i\sigma}^{(d)} d_{i-\sigma} \rangle \right] - \right. \\
 &\left. - V_{ds}(R_i - R_m) \langle n_{i\sigma}^{(d)} d_{i-\sigma}^+ C_{m-\sigma} \rangle \right\}
 \end{aligned}
 \tag{III-104c}$$

Usando as equações (III-103) e (III-104) chega-se a:

$$\Gamma_{ij\sigma}^{dd}(\omega) = \frac{1}{\omega - \varepsilon_i^{(d)} - U_i^{(d)} + \sigma h_0^{(d)}} \left\{ \begin{aligned} & \langle n_{i-\sigma}^{(d)} \rangle \delta_{ij} + \sum_{\ell} \bar{W}_{i\ell-\sigma}^{(d)} \Gamma_{\ell j\sigma}^{da}(\omega) + \\ & + \langle n_{i-\sigma}^{(d)} \rangle \sum_{\ell} T_{i\ell}^{(d)} G_{\ell j\sigma}^{dd}(\omega) - \sum_{\ell} \langle n_{\ell-\sigma}^{(d)} \rangle \bar{T}_{i\ell-\sigma}^{(d)} G_{\ell j\sigma}^{dd}(\omega) + \\ & + \langle n_{i-\sigma}^{(d)} \rangle \bar{W}_{i-\sigma}^{(d)} G_{ij\sigma}^{dd}(\omega) + \langle n_{i-\sigma}^{(d)} \rangle \sum_{\ell} V_{ds} (R_i - R_{\ell}) G_{\ell j\sigma}^{sd}(\omega) \end{aligned} \right\} \quad (\text{III-105})$$

(c) Equação de Movimento "Exata" para $G_{ij\sigma}^{dd}(\omega)$ no Limite de Fortes Correlações

Observa-se da expressão acima que no limite de fortes correlações o propagador $\Gamma_{\ell j\sigma}^{dd}(\omega)$ se anula, portanto o termo que aparece em (III-101a) satisfaz a seguinte equação:

$$\lim_{U_i^{(d)} \rightarrow \infty} U_i^{(d)} \Gamma_{ij\sigma}^{dd}(\omega) = - \langle n_{i-\sigma}^{(d)} \rangle \left[\delta_{ij} + \sum_{\ell} T_{i\ell}^{(d)} G_{\ell j\sigma}^{dd}(\omega) + \bar{W}_{i-\sigma}^{(d)} G_{ij\sigma}^{dd}(\omega) + \sum_{\ell} V_{ds} (R_i - R_{\ell}) G_{\ell j\sigma}^{sd}(\omega) \right] + \sum_{\ell} \langle n_{\ell-\sigma}^{(d)} \rangle \bar{T}_{i\ell-\sigma}^{(d)} G_{\ell j\sigma}^{dd}(\omega) \quad (\text{III-106})$$

Vamos agora resolver, no limite de repulsão Coulombiana in finita, o sistema formado pelas equações (III-101a), (III-101b) e (III-106). Substituindo (III-106) em (III-101a) chega-se ao seguinte sistema para o propagador d-d:

$$\begin{aligned} (\omega - \bar{\varepsilon}_{i\sigma}^{(d)}) G_{ij\sigma}^{dd}(\omega) = \bar{n}_{i-\sigma}^{(d)} \left\{ \delta_{ij} + \sum_{\ell} T_{i\ell}^{(d)} G_{\ell j\sigma}^{dd}(\omega) + \sum_{\ell} V_{ds} (R_i - R_{\ell}) G_{\ell j\sigma}^{sd}(\omega) + \right. \\ \left. + \sum_{\ell} \frac{\langle n_{\ell-\sigma}^{(d)} \rangle}{\bar{n}_{i-\sigma}^{(d)}} \bar{T}_{i\ell-\sigma}^{(d)} G_{\ell j\sigma}^{dd}(\omega) \right\} \end{aligned} \quad (\text{III-107a})$$

e

$$(\omega + \sigma h_0^{(s)}) G_{ij\sigma}^{sd}(\omega) = \sum_{\ell} T_{i\ell}^{(s)} G_{\ell j\sigma}^{sd}(\omega) + \sum_{\ell} V_{sd}(R_i - R_{\ell}) G_{\ell j\sigma}^{dd}(\omega) \quad (\text{III-107b})$$

onde

$$\bar{n}_{i-\sigma}^{(d)} = 1 - \langle n_{i-\sigma}^{(d)} \rangle \quad (\text{III-108a})$$

e

$$\bar{\varepsilon}_{i\sigma}^{(d)} = \varepsilon_i^{(d)} - \sigma h_0^{(d)} - \langle n_{i-\sigma}^{(d)} \rangle \bar{w}_{i-\sigma}^{(d)} \quad (\text{III-108b})$$

De (III-107b) segue-se que:

$$G_{ij\sigma}^{sd}(\omega) = \sum_{\ell} \left\{ \sum_{k \in \text{BZ}} \frac{V_{sd}(k)}{\omega - \varepsilon_k^{(s)} + \sigma h_0^{(s)}} e^{-ik(R_i - R_{\ell})} \right\} G_{\ell j\sigma}^{dd}(\omega) \equiv \sum_{\ell} T_{i\ell\sigma}^{\text{mix}}(\omega) G_{\ell j\sigma}^{dd}(\omega) \quad (\text{III-109})$$

Observe-se que neste caso, devido à ausência de $\bar{n}_{i-\sigma}^{(s)}$ nas expressões anteriores, não é necessário utilizarmos a aproximação (III-4) para que $T_{i\ell\sigma}^{\text{mix}}(\omega)$ tenha a mesma simetria da rede.

Levando a equação (III-109) em (III-107a) obtêm-se:

$$(\omega - \bar{\varepsilon}_{i\sigma}^{(d)}) G_{ij\sigma}^{dd}(\omega) = \bar{n}_{i-\sigma}^{(d)} \left\{ \delta_{ij} + \sum_{\ell} \left[T_{i\ell}^{(d)} + \sum_m V_{ds}(R_i - R_m) T_{m\ell\sigma}^{\text{mix}}(\omega) + \frac{\langle n_{\ell-\sigma}^{(d)} \rangle \bar{T}_{i\ell-\sigma}^{(d)}}{1 - \langle n_{i-\sigma}^{(d)} \rangle} \right] G_{\ell j\sigma}^{dd}(\omega) \right\} \quad (\text{III-110})$$

Definindo-se:

$$\tilde{T}_{i\ell\sigma}^{(d)}(\omega) = T_{i\ell\sigma}^{(d)}(\text{inv})(\omega) + \frac{\langle n_{\ell-\sigma}^{(d)} \rangle}{1 - \langle n_{i-\sigma}^{(d)} \rangle} \bar{T}_{i\ell-\sigma}^{(d)} \quad (\text{III-111a})$$

onde o termo "tipo cinético" $T_{i\ell\sigma}^{(d)}(\text{inv})(\omega)$ invariante por translação é dado por:

$$T_{i\ell\sigma}^{(d)(inv)}(\omega) = T_{i\ell}^{(d)} + \sum_m V_{ds} (R_i - R_m) T_{m\ell\sigma}^{mix}(\omega) \quad (III-111b)$$

e introduzindo-se o "locador" $[F_i^\sigma(\omega)]^{-1}$ através de:

$$F_i^\sigma(\omega) = \frac{\omega - \bar{\epsilon}_{i\sigma}^{(d)}}{1 - \langle n_{i-\sigma}^{(d)} \rangle} = \omega - \frac{\bar{\epsilon}_{i\sigma}^{(d)} - \omega \langle n_{i-\sigma}^{(d)} \rangle}{\bar{n}_{i-\sigma}^{(d)}} \equiv \omega - \tilde{\epsilon}_{i\sigma}^{(d)}(\omega) \quad (III-112)$$

encontra-se a seguinte equação geral e *exata* (dentro da aproximação Roth) para o propagador d-d numa dada configuração:

$$G_{ij\sigma}^{dd}(\omega) = \frac{1}{F_i^\sigma(\omega)} \left\{ \delta_{ij} + \sum_\ell \bar{T}_{i\ell\sigma}^{(d)}(\omega) G_{\ell j\sigma}^{dd}(\omega) \right\} \quad (III-113)$$

Esta equação coincide com a obtida por Abito e Schweitzer⁽²⁵⁾ no caso particular em que $V_{sd} = 0$, $h_0^{(d)} = 0$ e $\bar{T}_{i\ell-\sigma}^{(d)} = 0$.

Note-se de (III-111a) que *termos de desordem fora da diagonal*, mesmo na aproximação a ser discutida adiante (cf. (III-114)) onde o termo $\bar{T}_{i\ell-\sigma}^{(d)}$ torna-se invariante por translação, *são introduzidos pela dependência em ℓ e i contida no fator que aparece multiplicando $\bar{T}_{i\ell-\sigma}^{(d)}$* . Se desprezarmos este termo de "massa efetiva" e o deslocamento de nível de energia $\tilde{w}_{i-\sigma}^{(d)}$ na definição do locador (pois conforme foi visto $\epsilon_{i\sigma}^{(d)} = \epsilon_i^{(d)} - \sigma h_0^{(d)}$), o problema definido por (III-113) pode ser resolvido de maneira análoga ao caso Hubbard.

Observamos que, associado à existência de fortes correlações Coulombianas, surgiu o fator $\bar{n}_{i-\sigma}^{(d)}$ multiplicando o lado direito da equação (III-110). Analogamente à aproximação Hubbard, este fator tem uma consequência importante na definição do locador (e subsequentemente na forma da auto-energia), qual seja: a dependência em ω do nível de energia efetivo $\tilde{\epsilon}_{i\sigma}^{(d)}$.

(d) Tratamento Aproximado do Deslocamento de Banda no Limite de Fortes Correlações

Conforme mencionado anteriormente faremos todos os cálculos no limite de fortes correlações ($U_i^{(d)} \rightarrow \infty$). Segue-se então que:

- 1-i) $\langle d_{j-\sigma}^+ d_{j\sigma}^+ d_{i-\sigma} d_{i\sigma} \rangle = 0$ pois não é possível haver ocupação simultânea de elétrons de spins opostos em um mesmo sítio no limite de repulsão Coulombiana infinita.
- 1-ii) $\langle d_{m-\sigma}^+ n_{i\sigma}^{(d)} d_{i-\sigma} \rangle = \langle n_{i\sigma}^{(d)} d_{i-\sigma}^+ d_{m-\sigma} \rangle = \langle C_{m-\sigma}^+ n_{i\sigma}^{(d)} d_{i-\sigma} \rangle = \langle n_{i\sigma}^{(d)} d_{i-\sigma}^+ C_{m-\sigma} \rangle = 0$ porque as funções $\Gamma_{im-\sigma}^{dd}(\omega)$, $G_{mi-\sigma}^{23}(\omega)$, $\Gamma_{im-\sigma}^{ds}(\omega)$ e $G_{mi-\sigma}^{13}(\omega)$ satisfazem equações de movimento contendo um fator multiplicativo dominante do tipo $[\omega - U_i^{(d)}]^{-1}$ e, conseqüentemente, se anulam no $\lim U_i^{(d)} \rightarrow \infty$.

Portanto, neste limite os termos (III-104b) e (III-104c) reduzem-se a:

$$\lim_{U_i^{(d)} \rightarrow \infty} \bar{T}_{ij-\sigma}^{(d)} = \frac{T_{ij}^{(d)}}{\langle n_{j-\sigma}^{(d)} \rangle \bar{n}_{j-\sigma}^{(d)}} \left\{ \langle \Delta n_{i-\sigma}^{(d)} \Delta n_{j-\sigma}^{(d)} \rangle - \langle d_{i-\sigma}^+ d_{j-\sigma} d_{j\sigma}^+ d_{i\sigma} \rangle \right\} \quad \text{(III-114a)}$$

e

$$\lim_{U_i^{(d)} \rightarrow \infty} \tilde{W}_{i-\sigma}^{(d)} = \frac{1}{\langle n_{i-\sigma}^{(d)} \rangle \bar{n}_{i-\sigma}^{(d)}} \left\{ \sum_m T_{im}^{(d)} \langle d_{m-\sigma}^+ d_{i-\sigma} \rangle + \sum_m V_{sd}(R_i - R_m) \langle C_{m-\sigma}^+ d_{i-\sigma} \rangle \right\} \quad \text{(III-114b)}$$

Para calcularmos (III-114a) seguiremos o procedimento proposto em ref. (43) (1ª alternativa de auto-consistência), que consiste em fazer as seguintes aproximações:

2-i) Despreza-se a flutuação $\langle \Delta n_{i-\sigma}^{(d)} \Delta n_{j-\sigma}^{(d)} \rangle$ (que corresponde a uma correção de ordem superior a aproximação Hubbard III⁽²²⁾).

2-ii) Despreza-se as flutuações no movimento correlacionado dos elétrons de spin- σ envolvidos em $\langle d_{i-\sigma}^+ d_{j-\sigma} d_{j\sigma}^+ d_{i\sigma} \rangle$, escrevendo-se:

$$\begin{aligned} \langle d_{i-\sigma}^+ d_{j-\sigma} d_{j\sigma}^+ d_{i\sigma} \rangle &= \langle d_{i-\sigma}^+ d_{j-\sigma} \rangle \langle d_{j\sigma}^+ d_{i\sigma} \rangle + \\ &+ \langle (d_{i-\sigma}^+ d_{j-\sigma} - \langle d_{i-\sigma}^+ d_{j-\sigma} \rangle) d_{j\sigma}^+ d_{i\sigma} \rangle \approx \langle d_{i-\sigma}^+ d_{j-\sigma} \rangle \langle d_{j\sigma}^+ d_{i\sigma} \rangle \end{aligned}$$

(O cálculo deste termo levando-se em conta as correções de "resonance broadening"⁽²²⁾ será feito no Apêndice B).

2-iii) Assume-se que a banda d seja suficientemente estreita de tal forma que o tunelamento $T_{ij}^{(d)}$ se faz apenas entre os primeiros vizinhos δ do sítio i , ou seja, $T_{ij}^{(d)} = T_{i, i+\delta}^{(d)} \delta_{j, i+\delta}$. Automaticamente as funções de correlação passam a depender somente da diferença $(R_i - R_{i+\delta})$.

No caso em que estamos tratando (onde há desordem na banda d) é necessário acrescentar a seguinte aproximação visando a tornar $\bar{T}_{ij-\sigma}^{(d)}$ invariante por translação (vale dizer desprezar a desordem não diagonal introduzida pelo deslocamento de banda):

$$\langle d_{j\sigma}^+ d_{i\sigma} \rangle = \mathcal{F}_\omega \left\{ G_{ij\sigma}^{dd}(\omega) \right\} \approx \mathcal{F}_\omega \left\{ \langle G_{ij\sigma}^{dd}(\omega) \rangle \right\} \quad (\text{III-114c})$$

e, em particular,

$$\langle n_{j-\sigma}^{(d)} \rangle \approx \langle n_{-\sigma}^{(d)} \rangle = \mathcal{F}_\omega \left\{ \langle G_{ii-\sigma}^{dd}(\omega) \rangle \right\} \quad (\text{III-114d})$$

Nestas condições o termo (III-114a) reescreve-se como:

$$\lim_{U_i^{(d)} \rightarrow \infty} \bar{T}_{ij-\sigma}^{(d)} \approx - \frac{T_{ij}^{(d)}}{\langle n_{-\sigma}^{(d)} \rangle (1 - \langle n_{-\sigma}^{(d)} \rangle)} \mathcal{F}_\omega \left\{ \langle G_{ji-\sigma}^{dd}(\omega) \rangle \right\} \mathcal{F}_\omega \left\{ \langle G_{ij\sigma}^{dd}(\omega) \rangle \right\} \quad (\text{III-115})$$

Observemos que mesmo com estas aproximações ainda resta uma dependência em l e i no último que aparece em (III-111a). Uma vez que desde o início deste capítulo desprezamos a desordem na integral de "hopping" $T_{ij}^{(d)}$ vamos eliminar também a desordem daquele termo (que não deixa de ser uma espécie de "tunelamento"). Para isto fazemos novamente a aproximação (III-114d), isto é:

$$\frac{\langle n_{l-\sigma}^{(d)} \rangle \bar{T}_{il-\sigma}^{(d)}}{1 - \langle n_{i-\sigma}^{(d)} \rangle} \approx \frac{\langle n_{-\sigma}^{(d)} \rangle}{1 - \langle n_{-\sigma}^{(d)} \rangle} \bar{T}_{il-\sigma}^{(d)} \quad (\text{III-116})$$

Com este procedimento o "tunelamento efetivo" $\tilde{T}_{il\sigma}^{(d)}(\omega)$ que aparece na equação de movimento à configuração fixa (III-113) passa a ser invariante por translação, a saber:

$$\tilde{T}_{il\sigma}^{(d)}(\omega) \approx T_{il}^{(d)} + \sum_m V_{ds} (R_i - R_m) T_{ml\sigma}^{mix}(\omega) + \frac{\langle n_{-\sigma}^{(d)} \rangle}{1 - \langle n_{-\sigma}^{(d)} \rangle} \bar{T}_{il-\sigma}^{(d)} \quad (\text{III-117})$$

(e) Obtenção do Propagador Médio $\langle G_{ij\sigma}^{dd}(\omega) \rangle$

Visto que o fator $\tilde{T}_{il\sigma}^{(d)}(\omega)$ definido em (III-117) não contém desordem, segue-se da eq. (III-113) que:

$$\langle G_{ij\sigma}^{dd}(\omega) \rangle_k = \frac{1}{F^\sigma(\omega) - \tilde{\epsilon}_{k\sigma}^{(d)}(\omega)} \quad (\text{III-118})$$

Para obtermos explicitamente $\tilde{\epsilon}_{k\sigma}^{(d)}(\omega)$ (transformada de Fourier de $\bar{T}_{ij-\sigma}^{(d)}(\omega)$) precisamos calcular antes a transformada de Fourier do último termo que aparece em (III-117). De acordo com a hipótese (2-iii), válida para bandas d estreitas, pode-se então escolher um sítio como origem ($i = 0$), obtendo-se para a transformada de Fourier de (III-115) a seguinte expressão:

$$\sum_{ij} \bar{T}_{ij-\sigma}^{(d)} e^{ik(R_i - R_j)} = \frac{1}{\langle n_{-\sigma}^{(d)} \rangle (1 - \langle n_{-\sigma}^{(d)} \rangle)} \sum_{\delta} T_{0\delta}^{(d)} e^{-ikR_{\delta}} \left\{ \mathcal{F}_{\omega} [\langle G_{10-\sigma}^{dd}(\omega) \rangle] \mathcal{F}_{\omega} [\langle G_{01\sigma}^{dd}(\omega) \rangle] \right\}$$

onde por razões de simetria o termo que aparece entre chaves tem o mesmo valor para todos os primeiros vizinhos, que são substituídos por um deles apenas - o sítio 1.

Nestas condições tem-se:

$$\sum_{ij} \frac{\langle n_{-\sigma}^{(d)} \rangle}{1 - \langle n_{-\sigma}^{(d)} \rangle} \bar{T}_{ij-\sigma}^{(d)} e^{ik(R_i - R_j)} = - \frac{\mathcal{F}_{\omega} [\langle G_{10-\sigma}^{dd}(\omega) \rangle] \mathcal{F}_{\omega} [\langle G_{01\sigma}^{dd}(\omega) \rangle]}{(1 - \langle n_{-\sigma}^{(d)} \rangle)^2} \epsilon_k^{(d)} \equiv A_{-\sigma} \epsilon_k^{(d)} \quad \text{(III-119)}$$

Usando-se as equações (III-109), (III-117) e (III-119), a definição de $\tilde{\epsilon}_{k\sigma}^{(d)}(\omega)$ que aparece em $\langle G_{ij\sigma}^{dd}(\omega) \rangle_k$ fica:

$$\tilde{\epsilon}_{k\sigma}^{(d)}(\omega) = (1 + A_{-\sigma}) \epsilon_k^{(d)} + \frac{|V_{sd}(k)|^2}{\omega - \epsilon_k^{(s)} + \sigma h_0^{(s)}} \quad \text{(III-120)}$$

Observemos que a parte não diagonal $\bar{T}_{ij-\sigma}^{(d)}$ do deslocamento de banda $\bar{W}_{ij-\sigma}^{(d)}$ introduziu, nestas condições, apenas uma renormaliza

ção da relação de dispersão. Note-se que a "massa efetiva" $A_{-\sigma}$ inclui implicitamente o efeito da desordem presente na banda d através dos propagadores médios presentes em (III-119). Conseqüentemente, embora adotemos um procedimento similar, os valores de $A_{-\sigma}$ diferem dos obtidos anteriormente⁽⁴³⁾ (referentes a metais puros) e contém uma dependência explícita nas concentrações c_A e c_B .

Reescrevendo (III-118) na representação de Wannier:

$$\langle G_{ij\sigma}^{dd}(\omega) \rangle = \sum_{k \in BZ} \frac{e^{-ik(R_i - R_j)}}{F^\sigma(\omega) - \tilde{\epsilon}_{k\sigma}^{(d)}(\omega)} = \langle G_{ji\sigma}^{dd}(\omega) \rangle \quad (\text{III-121})$$

ou em particular:

$$\langle G_{ii\sigma}^{dd}(\omega) \rangle = \sum_{k \in BZ} \frac{1}{F^\sigma(\omega) - \tilde{\epsilon}_{k\sigma}^{(d)}(\omega)} \equiv H^\sigma(\omega) \quad (\text{III-122})$$

(f) Equações de Movimento à Configuração Fixa Necessárias à Obtenção de $\langle G_{ij\sigma}^{ss}(\omega) \rangle$

Para determinarmos o propagador $\langle G_{ij\sigma}^{ss}(\omega) \rangle_k$ é necessário resolver o seguinte sistema de equações (cf. (III-93) e matrizes (III-96), (III-97) e (III-100))

$$\omega G_{ij\sigma}^{ss}(\omega) = \delta_{ij} + \sum_{\ell} T_{i\ell}^{(s)} G_{\ell j\sigma}^{ss}(\omega) + \sum_{\ell} V_{sd}(R_i - R_\ell) G_{\ell j\sigma}^{ds}(\omega) - \sigma h_0^{(s)} G_{ij\sigma}^{ss}(\omega) \quad (\text{III-123a})$$

$$\begin{aligned} \omega G_{ij\sigma}^{ds}(\omega) = & \epsilon_i^{(d)} G_{ij\sigma}^{ds}(\omega) + \sum_{\ell} T_{i\ell}^{(d)} G_{\ell j\sigma}^{ds}(\omega) + U_i^{(d)} \Gamma_{ij\sigma}^{ds}(\omega) + \\ & + \sum_{\ell} V_{ds}(R_i - R_\ell) G_{\ell j\sigma}^{ss}(\omega) - \sigma h_0^{(d)} G_{ij\sigma}^{ds}(\omega) \end{aligned} \quad (\text{III-123b})$$

e

$$\omega \Gamma_{ij\sigma}^{ds}(\omega) = \left(\epsilon_i^{(d)} + U_i^{(d)} - \sigma h_0^{(d)} \right) \Gamma_{ij\sigma}^{ds}(\omega) + \sum_{\ell} \frac{\tilde{\Lambda}_{i\ell-\sigma}^{(d)} - T_{i\ell}^{(d)} \langle n_{i-\sigma}^{(d)} \rangle \langle n_{\ell-\sigma}^{(d)} \rangle}{\langle n_{\ell-\sigma}^{(d)} \rangle (1 - \langle n_{\ell-\sigma}^{(d)} \rangle)} \Gamma_{\ell j\sigma}^{ds}(\omega) +$$

$$+ \sum_{\ell} \frac{\langle n_{i-\sigma}^{(d)} \rangle T_{i\ell}^{(d)} - \tilde{\Lambda}_{i\ell-\sigma}^{(d)}}{1 - \langle n_{\ell-\sigma}^{(d)} \rangle} G_{\ell j\sigma}^{ds}(\omega) + \langle n_{i-\sigma}^{(d)} \rangle \sum_{\ell} V_{ds}(R_i - R_{\ell}) G_{\ell j\sigma}^{ss}(\omega) \quad (\text{III-123c})$$

Analogamente ao caso anterior, vê-se que as equações exatas (III-123a) e (III-123b) coincidem respectivamente com (III-2a) e (III-2b) aplicadas a ligas de metais tipo transição, enquanto que a eq. (III-123c) contém a aproximação típica do método Roth.

(g) Equações de Movimento para $G_{ij\sigma}^{\lambda s}(\omega)$ ($\lambda = d, s$) no Limite de Fortes Correlações

Substituindo-se as definições (III-102) e (III-104a) em (III-123c) tem-se:

$$\Gamma_{ij\sigma}^{ds}(\omega) = \frac{1}{\omega - \epsilon_i^{(d)} - U_i^{(d)} + \sigma h_0} \left\{ \sum_{\ell} \tilde{W}_{i\ell-\sigma}^{(d)} \Gamma_{\ell j\sigma}^{ds}(\omega) + \langle n_{i-\sigma}^{(d)} \rangle \sum_{\ell} T_{i\ell}^{(d)} G_{\ell j\sigma}^{ds}(\omega) - \right. \\ \left. - \sum_{\ell} \langle n_{\ell-\sigma}^{(d)} \rangle \bar{T}_{i\ell-\sigma}^{(d)} G_{\ell j\sigma}^{ds}(\omega) + \langle n_{i-\sigma}^{(d)} \rangle \tilde{W}_{i-\sigma}^{(d)} G_{ij\sigma}^{ds}(\omega) + \langle n_{i-\sigma}^{(d)} \rangle \sum_{\ell} V_{ds}(R_i - R_{\ell}) G_{\ell j\sigma}^{ss}(\omega) \right\} \quad (\text{III-124})$$

que fornece:

$$\lim_{U_i^{(d)} \rightarrow \infty} U_i^{(d)} \Gamma_{ij\sigma}^{ds}(\omega) = - \langle n_{i-\sigma}^{(d)} \rangle \left\{ \sum_{\ell} T_{i\ell}^{(d)} G_{\ell j\sigma}^{ds}(\omega) + \tilde{W}_{i-\sigma}^{(d)} G_{ij\sigma}^{ds}(\omega) + \right. \\ \left. + \sum_{\ell} V_{ds}(R_i - R_{\ell}) G_{\ell j\sigma}^{ss}(\omega) \right\} + \sum_{\ell} \langle n_{\ell-\sigma}^{(d)} \rangle \bar{T}_{i\ell-\sigma}^{(d)} G_{\ell j\sigma}^{ds}(\omega) \quad (\text{III-125})$$

Combinando (III-125) com (III-123) chega-se ao seguinte sistema:

$$(\omega + \sigma h_0) G_{ij\sigma}^{ss}(\omega) = \delta_{ij} + \sum_{\ell} T_{i\ell}^{(s)} G_{\ell j\sigma}^{ss}(\omega) + \sum_{\ell} V_{sd}(R_i - R_{\ell}) G_{\ell j\sigma}^{ds}(\omega) \quad (\text{III-126a})$$

e

$$\begin{aligned}
 (\omega - \bar{\epsilon}_{i\sigma}^{(d)}) G_{ij\sigma}^{ds}(\omega) = \bar{n}_{i-\sigma}^{(d)} \left\{ \sum_{\ell} T_{i\ell}^{(d)} G_{\ell j\sigma}^{ds}(\omega) + \sum_{\ell} V_{ds}(R_i - R_{\ell}) G_{\ell j\sigma}^{SS}(\omega) + \right. \\
 \left. + \sum_{\ell} \frac{\langle n_{\ell-\sigma}^{(d)} \rangle}{\bar{n}_{i-\sigma}^{(d)}} \bar{T}_{i\ell-\sigma}^{(d)} G_{\ell j\sigma}^{ds}(\omega) \right\} \quad (III-126b)
 \end{aligned}$$

(h) Obtenção do Propagador Médio $\langle G_{ij\sigma}^{SS}(\omega) \rangle_k$

Usando-se a aproximação (III-116), tomando a média e transformando Fourier as equações (III-126) obtêm-se:

$$(\omega - \epsilon_k^{(s)} + \sigma h_0^{(s)}) \langle G_{ij\sigma}^{SS}(\omega) \rangle_k = 1 + V_{sd}(k) \langle G_{ij\sigma}^{ds}(\omega) \rangle_k \quad (III-127a)$$

e

$$V_{sd}(k) \langle G_{ij\sigma}^{ds}(\omega) \rangle_k = \frac{|V_{ds}(k)|^2}{\omega - (1 + A_{-\sigma}) \epsilon_k^{(d)} - \Sigma^{\sigma}(\omega)} \langle G_{ij\sigma}^{SS}(\omega) \rangle_k \quad (III-127b)$$

Finalmente, substituindo-se (III-127b) em (III-127a) tem-se:

$$\langle G_{ij\sigma}^{SS}(\omega) \rangle_k = \frac{\omega - \Sigma^{\sigma}(\omega) - (1 + A_{-\sigma}) \epsilon_k^{(d)}}{(\omega - \epsilon_k^{(s)} + \sigma h_0^{(s)}) [\omega - \Sigma^{\sigma}(\omega) - (1 + A_{-\sigma}) \epsilon_k^{(d)}] - |V_{ds}(k)|^2} \quad (III-128)$$

C-3) - Resultados em 1ª Ordem nos Campos Magnéticos

Evidentemente, a aplicação dos campos magnéticos vai alterar, além das grandezas consideradas nas seções anteriores (vide(III-19)), os deslocamentos de banda bem como o número médio $\langle n_{-\sigma}^{(d)} \rangle$ que aparece na aproximação (III-114d). Assim sendo, vamos utilizar tam -

bem as seguintes definições neste caso:

$$\tilde{W}_{i-\sigma}^{(d)} = \tilde{W}_{ip} - \sigma \delta \tilde{W}_i \quad (\text{III-129a})$$

$$A_{-\sigma} = A_p - \sigma \delta A \quad (\text{III-129b})$$

$$\langle n_{-\sigma}^{(d)} \rangle = \langle n^{(d)} \rangle_p - \sigma \delta n^{(d)} \quad ; \quad \langle \bar{n}^{(d)} \rangle_p = 1 - \langle n^{(d)} \rangle_p \quad (\text{III-129c})$$

(a) Expansão em 1ª Ordem das Energias $\tilde{\epsilon}_{i\sigma}^{(d)}(\omega)$

Usando (III-19b) e (III-129a) conjuntamente com (III-108) e (III-112) obtêm-se para $\tilde{\epsilon}_{i\sigma}^{(d)}(\omega)$:

$$\tilde{\epsilon}_{i\sigma}^{(d)}(\omega) = \frac{\epsilon_i^{(d)} - \langle n_i^{(d)} \rangle_p (\omega + \tilde{W}_{ip}) + \sigma \left[(\omega + \tilde{W}_{ip}) \delta n_i^{(d)} + \langle n_i^{(d)} \rangle_p \delta \tilde{W}_i - h_o^{(d)} \right]}{\langle \bar{n}_i^{(d)} \rangle_p + \sigma \delta n_i^{(d)}}$$

Conservando apenas os termos até 1ª ordem encontra-se finalmente:

$$\tilde{\epsilon}_{i\sigma}^{(d)}(\omega) = \epsilon_{ip}^{(d)}(\omega) - \sigma \frac{(h_o^{(d)} - \langle n_i^{(d)} \rangle_p \delta \tilde{W}_i)}{\langle \bar{n}_i^{(d)} \rangle_p} + \frac{(\omega - \epsilon_i^{(d)} + \tilde{W}_{ip})}{(\langle \bar{n}_i^{(d)} \rangle_p)^2} \sigma \delta n_i^{(d)} \quad (\text{III-130a})$$

onde

$$\epsilon_{ip}^{(d)}(\omega) = \frac{\epsilon_i^{(d)} - \langle n_i^{(d)} \rangle_p (\omega + \tilde{W}_{ip})}{\langle \bar{n}_i^{(d)} \rangle_p} \quad (\text{III-130b})$$

(b) Expansão em 1ª Ordem da Função $H^\sigma(\omega)$

Substituindo-se (III-120) na definição de $H^\sigma(\omega)$ (III-122) tem-se:

$$H^\sigma(\omega) = \sum_{k \in \text{BZ}} \frac{\omega - \epsilon_k^{(s)} + \sigma h_o^{(s)}}{\left[\omega - \Sigma^\sigma(\omega) - (1 + A_{-\sigma}) \epsilon_k^{(d)} \right] \left[\omega - \epsilon_k^{(s)} + \sigma h_o^{(s)} \right] - |V_{sd}(k)|^2} \quad (\text{III-131})$$

Empregando as definições (III-19) e (III-129) podemos expandir $H^\sigma(\omega)$ como:

$$H^\sigma(\omega) = H_p(\omega) - \sigma h_0^{(s)} H_1^{(1)}(\omega) - \sigma \delta \Sigma H_1^{(2)}(\omega) - \sigma \delta A H_1^{(3)}(\omega) \quad (\text{III-132})$$

onde introduzimos as funções:

$$H_p(\omega) = \sum_k \frac{\omega - \epsilon_k^{(s)}}{D_k(\omega)} \quad (\text{III-133a})$$

$$H_1^{(1)}(\omega) = \sum_k \frac{|V_{sd}(k)|^2}{[D_k(\omega)]^2} \quad (\text{III-133b})$$

$$H_1^{(2)}(\omega) = \sum_k \frac{(\omega - \epsilon_k^{(s)})^2}{[D_k(\omega)]^2} \quad (\text{III-133c})$$

$$H_1^{(3)}(\omega) = \sum_k \frac{\epsilon_k^{(d)} (\omega - \epsilon_k^{(s)})^2}{[D_k(\omega)]^2} \quad (\text{III-133d})$$

sendo

$$D_k(\omega) = \left[\omega - \Sigma_p(\omega) - (1 + A_p) \epsilon_k^{(d)} \right] (\omega - \epsilon_k^{(s)}) - |V_{sd}(k)|^2 \quad (\text{III-133e})$$

Tal como nas aproximações Hartree-Fock e Hubbard, se aproximarmos a hibridização por uma constante, podemos usar o modelo de bandas homotéticas⁽²⁷⁾ e reescrever as funções acima (III-133) em termos da densidade de estados $\rho^{(0)}(\epsilon)$

(c) Expansão em 1^a Ordem da Auto-Energia $\Sigma^\sigma(\omega)$

Substituindo-se (III-130) e (III-132) na condição da auto-consistência (III-18) encontra-se a seguinte expressão para a variação $\delta \Sigma$ da auto-energia em função das variações $\delta n_i^{(d)}$, $\delta \tilde{W}_i$, δA ($i = A$

ou B) e dos campos magnéticos:

$$\delta\Sigma(\omega) = -K(\omega)h_0^{(s)} + [T_A(\omega) + T_B(\omega)]h_0^{(d)} - \frac{(\omega - \epsilon_A^{(d)} + \tilde{W}_{Ap})T_A(\omega)}{\langle \bar{n}_A^{(d)} \rangle_p} \delta n_A^{(d)} - \frac{(\omega - \epsilon_B^{(d)} + \tilde{W}_{Bp})T_B(\omega)}{\langle \bar{n}_B^{(d)} \rangle_p} \delta n_B^{(d)} - \langle n_A^{(d)} \rangle_p T_A(\omega) \delta \tilde{W}_A - \langle n_B^{(d)} \rangle_p T_B(\omega) \delta \tilde{W}_B - I(\omega) \delta A \quad (\text{III-134})$$

onde definimos:

$$I(\omega) = \frac{[\epsilon_{Ap}^{(d)} - \Sigma_p(\omega)] H_1^{(3)}(\omega) [\epsilon_{Bp}^{(d)} - \Sigma_p(\omega)]}{1 + (\epsilon_{Ap}^{(d)} - \Sigma_p(\omega)) H_1^{(2)}(\omega) (\epsilon_{Bp}^{(d)} - \Sigma_p(\omega)) - H_p(\omega) [\epsilon_{Ap}^{(d)} + \epsilon_{Bp}^{(d)} - 2\Sigma_p(\omega)]} \quad (\text{III-135})$$

e as funções $T_i(\omega)$ e $K(\omega)$ são dadas respectivamente pelas expressões (III-78a) e (III-78b) com $\epsilon_{ip}^{(\alpha)}(\omega)$ definido em (III-130b) e $\Sigma_p(\omega)$ satisfazendo também a eq. (III-28).

(d) Cálculo de δA em Função de $\delta n_i^{(d)}$, $\delta \tilde{W}_i$ e dos Campos Magnéticos

A seguir expandiremos o termo $A_{-\sigma}$ definido por:

$$A_{-\sigma} = - \frac{\mathcal{F}_\omega [\langle G_{01-\sigma}^{dd}(\omega) \rangle] \mathcal{F}_\omega [\langle G_{01\sigma}^{dd}(\omega) \rangle]}{(1 - \langle n_{-\sigma}^{(d)} \rangle)^2} \quad (\text{III-136})$$

onde aplicamos a igualdade (III-121) na expressão original (III-119).

Usando a expressão:

$$\langle G_{ij\pm\sigma}^{\lambda d}(\omega) \rangle = \langle G_{ij}^{\lambda d}(\omega) \rangle_p \pm \sigma \langle \delta G_{ij}^{\lambda d}(\omega) \rangle \quad (\lambda = s \text{ ou } d) \quad (\text{III-137})$$

e as definições (III-129) obtêm-se:

$$A_{-\sigma} = - \frac{\mathcal{F}_\omega [\langle G_{01}^{dd}(\omega) \rangle_p - \sigma \langle \delta G_{01}^{dd}(\omega) \rangle] \mathcal{F}_\omega [\langle G_{01}^{dd}(\omega) \rangle_p + \sigma \langle \delta G_{01}^{dd}(\omega) \rangle]}{(\langle \bar{n}^{(d)} \rangle_p + \sigma \delta n^{(d)})^2} =$$

$$\begin{aligned}
 &= - \frac{1}{(\langle \bar{n}^{(d)} \rangle_p)^2 (1 + \sigma \frac{\delta_n^{(d)}}{\langle \bar{n}^{(d)} \rangle_p})^2} \left\{ \mathcal{F}_\omega [\langle G_{01}^{dd}(\omega) \rangle_p] \right\}^2 - \\
 &- \sigma \mathcal{F}_\omega [\langle \delta G_{01}^{dd}(\omega) \rangle] \mathcal{F}_\omega [\langle G_{01}^{dd}(\omega) \rangle_p] + \sigma \mathcal{F}_\omega [\langle \delta G_{01}^{dd}(\omega) \rangle] \mathcal{F}_\omega [\langle G_{01}^{dd}(\omega) \rangle_p] \left. \right\} \approx \\
 &\approx - \frac{\{ \mathcal{F}_\omega [\langle G_{01}^{dd}(\omega) \rangle_p] \}^2}{(\langle \bar{n}^{(d)} \rangle_p)^2} \left[1 - 2\sigma \frac{\delta_n^{(d)}}{\langle \bar{n}^{(d)} \rangle_p} \right]
 \end{aligned}$$

Da expressão acima segue-se que:

$$A_p = - \frac{\{ \mathcal{F}_\omega [\langle G_{01}^{dd}(\omega) \rangle_p] \}^2}{(\langle \bar{n}^{(d)} \rangle_p)^2} \quad \text{(III-138a)}$$

onde a expressão para $\langle G_{01}^{dd}(\omega) \rangle_p$, facilmente obtida da expansão de (III-121) para o caso específico de $i = 0$ e $j = 1$, é dada por:

$$\langle G_{01}^{dd}(\omega) \rangle_p = \sum_{k \in BZ} \frac{(\omega - \epsilon_k^{(s)}) e^{ikR_1}}{D_k(\omega)} \quad \text{(III-138b)}$$

Nestas condições a variação de $A_{-\sigma}$ devido à aplicação dos campos magnéticos escreve-se como:

$$\delta A = - C \delta n^{(d)} \quad \text{(III-139a)}$$

sendo o fator de proporcionalidade C definido por:

$$C = 2 \frac{\{ \mathcal{F}_\omega [\langle G_{01}^{dd}(\omega) \rangle_p] \}^2}{(\langle \bar{n}^{(d)} \rangle_p)^3} \quad \text{(III-139b)}$$

Como a variação δA é proporcional à variação do número de ocupação médio $\delta n^{(d)}$ (cf. eq. (III-139a)) vamos então obter uma

expressão para este último em função de $\delta n_i^{(d)}$, $\delta \tilde{W}_i$, δA e dos campos magnéticos.

Combinando a expressão

$$\langle n_{-\sigma}^{(d)} \rangle = \mathcal{F}_{\omega} \left\{ \langle G_{ii-\sigma}^{dd}(\omega) \rangle \right\} = \mathcal{F}_{\omega} \left\{ H^{-\sigma}(\omega) \right\} \quad (\text{III-140})$$

com as equações (III-122), (III-129c) e (III-132) obtêm-se:

$$\begin{aligned} \langle n^{(d)} \rangle_p &= \mathcal{F}_{\omega} \left\{ H_p(\omega) \right\} \\ \delta n^{(d)} &= - \mathcal{F}_{\omega} \left\{ H_1^{(1)}(\omega) h_0^{(s)} + H_1^{(2)}(\omega) \delta \Sigma + H_1^{(3)}(\omega) \delta A \right\} \end{aligned} \quad (\text{III-141a})$$

Substituindo a expressão para $\delta \Sigma$ (III-134) na equação acima encontra-se:

$$\begin{aligned} \delta n^{(d)} &= \gamma_1 h_0^{(s)} - (\gamma_2^A + \gamma_2^B) h_0^{(d)} + \gamma_3^A \delta n_A^{(d)} + \gamma_3^B \delta n_B^{(d)} + \langle n_A^{(d)} \rangle_p \gamma_2^A \delta \tilde{W}_A + \\ &+ \langle n_B^{(d)} \rangle_p \gamma_2^B \delta \tilde{W}_B - \gamma_4 \delta A \end{aligned} \quad (\text{III-141b})$$

onde as quantidades γ_{λ} ($\lambda = 1$ a 4) encontram-se no apêndice E.

Das equações (III-139a) e (III-141b) chega-se finalmente para δA :

$$\begin{aligned} \delta A &= - \frac{C}{T-C\gamma_4} \left\{ -\gamma_1 h_0^{(s)} - (\gamma_2^A + \gamma_2^B) h_0^{(d)} + \gamma_3^A \delta n_A^{(d)} + \gamma_3^B \delta n_B^{(d)} + \right. \\ &\quad \left. + \langle n_A^{(d)} \rangle_p \gamma_2^A \delta \tilde{W}_A + \langle n_B^{(d)} \rangle_p \gamma_2^B \delta \tilde{W}_B \right\} \end{aligned} \quad (\text{III-142})$$

O próximo passo a ser dado consiste em deduzir uma expressão para $\langle \delta G_{im}^{\lambda}(\omega) \rangle_i$ (onde $\lambda = s, d$ e $i = A, B$) em função de $\delta \tilde{W}_i$, $\delta n_i^{(d)}$, δA , $h_0^{(s)}$ e $h_0^{(d)}$ a partir da qual, como veremos adiante, obteremos as variações $\delta \tilde{W}_i$ e $\delta n_i^{(d)}$ (fazendo $\lambda = d$ e $i = m$).

(e) Cálculo de $\langle \delta G_{im}^{\lambda d}(\omega) \rangle_i$ em Função de δA , $\delta \tilde{W}_i$, $\delta n_i^{(d)}$ e dos Campos Magnéticos

i) Cálculo de $\langle G_{im\sigma}^{\lambda d}(\omega) \rangle_i$ em Função de $\langle G_{im\sigma}^{\lambda d}(\omega) \rangle$

Sabemos pelas equações (A-4a) e (A-10a) do Apêndice A que:

$$\langle G_{im\sigma}^{\lambda d}(\omega) \rangle_i = \frac{\langle G_{im\sigma}^{\lambda d}(\omega) \rangle}{1 - [F^\sigma(\omega) - F_i^\sigma(\omega)] \langle G_{i\sigma}^{dd}(\omega) \rangle} = \frac{\langle G_{im\sigma}^{\lambda d}(\omega) \rangle}{1 - [\tilde{\epsilon}_{i\sigma}^{(d)}(\omega) - \Sigma^\sigma(\omega)] H^\sigma(\omega)} \quad (\text{III-143})$$

($\lambda = s, d; i = A, B$)

onde na última igualdade empregamos as relações (II-22), (III-112) e (III-122).

Substituindo-se as equações (III-130), (III-132) e (III-137) em (III-143) e expandindo-se até 1ª ordem nos campos magnéticos tem-se:

$$\langle G_{im}^{\lambda d}(\omega) \rangle_i^p = \frac{\langle G_{im}^{\lambda d}(\omega) \rangle_p}{D_{pi}(\omega)} \quad (\text{III-144a})$$

e

$$\begin{aligned} \langle \delta G_{im}^{\lambda d}(\omega) \rangle_i = & \frac{\langle \delta G_{im}^{\lambda d}(\omega) \rangle}{D_{pi}(\omega)} - \frac{\langle G_{im}^{\lambda d}(\omega) \rangle_p}{[D_{pi}(\omega)]^2} \left\{ H_1^{(1)}(\omega) (\epsilon_{ip}^{(d)} - \Sigma_p) h_o^{(s)} + \frac{H_p(\omega)}{\langle \bar{n}_i^{(d)} \rangle_p} h_o^{(d)} \right. \\ & - \frac{(\omega - \epsilon_i^{(d)} + \tilde{W}_{ip}) H_p(\omega)}{(\langle \bar{n}_i^{(d)} \rangle_p)^2} \delta n_i^{(d)} - \frac{\langle n_i^{(d)} \rangle_p H_p(\omega)}{\langle \bar{n}_i^{(d)} \rangle_p} \delta \tilde{W}_i + H_1^{(3)}(\omega) (\epsilon_{ip}^{(d)} - \Sigma_p) \delta A + \\ & \left. + [H_1^{(2)}(\omega) (\epsilon_{ip}^{(d)} - \Sigma_p) - H_p(\omega)] \delta \Sigma \right\} \quad (\text{III-144b}) \end{aligned}$$

($\lambda = s, d; i = A, B$)

onde definimos

$$D_{pi}(\omega) = 1 - [\epsilon_{ip}^{(d)}(\omega) - \Sigma_p(\omega)] H_p(\omega) \quad (\text{III-144c})$$

($i = A, B$)

e usamos a seguinte expressão semelhante à (III-137):

$$\langle G_{im\pm\sigma}^{\lambda d}(\omega) \rangle_i = \langle G_{im}^{\lambda d}(\omega) \rangle_i^p \pm \sigma \langle \delta G_{im}^{\lambda d}(\omega) \rangle_i \quad (\lambda=s,d; i=A,B) \quad (\text{III-145})$$

As equações (III-144) envolvem ainda a determinação de $\langle G_{im\sigma}^{\lambda d}(\omega) \rangle$ que será feita a seguir.

ii) Cálculo de $\langle G_{im\sigma}^{dd}(\omega) \rangle$

Expandindo (III-121) de uma maneira análoga a da função $H^\sigma(\omega)$ obtêm-se:

$$\langle G_{im}^{dd}(\omega) \rangle_p = g_{im}^{dd(p)}(\omega) \quad (\text{III-146a})$$

e

$$\langle \delta G_{im}^{dd}(\omega) \rangle = - \left[g_{im}^{dd(1)}(\omega) h_0^{(s)} + g_{im}^{dd(2)}(\omega) \delta \Sigma + g_{im}^{dd(3)}(\omega) \delta A \right] \quad (\text{III-146b})$$

onde introduzimos as seguintes definições:

$$g_{im}^{dd(p)}(\omega) = \sum_{k \in \text{BZ}} \frac{(\omega - \epsilon_k^{(s)}) e^{-ik(R_i - R_m)}}{D_k(\omega)} \quad (\text{III-147a})$$

$$g_{im}^{dd(1)}(\omega) = \sum_{k \in \text{BZ}} \frac{|V_{sd}(k)|^2 e^{-ik(R_i - R_m)}}{[D_k(\omega)]^2} \quad (\text{III-147b})$$

$$g_{im}^{dd(2)}(\omega) = \sum_{k \in \text{BZ}} \frac{(\omega - \epsilon_k^{(s)})^2 e^{-ik(R_i - R_m)}}{[D_k(\omega)]^2} \quad (\text{III-147c})$$

$$g_{im}^{dd(3)}(\omega) = \sum_{k \in \text{BZ}} \frac{\epsilon_k^{(d)} (\omega - \epsilon_k^{(s)})^2 e^{-ik(R_i - R_m)}}{[D_k(\omega)]^2} \quad (\text{III-147d})$$

Observemos que para $i = m$ temos que $\langle G_{im\sigma}^{dd}(\omega) \rangle|_{i=m} = H^\sigma(\omega)$ e neste caso as funções (III-147) reduzem-se respectivamente às definições (III-133), ou seja,

$$g_{ii}^{dd(p)}(\omega) = H_p(\omega) \quad \text{e} \quad g_{ii}^{dd(\ell)}(\omega) = H_I^{(\ell)}(\omega) \quad (\ell=1,2,3) \quad (\text{III-147e})$$

iii) Cálculo de $\langle G_{im\sigma}^{sd}(\omega) \rangle$

Tomando a média sobre as configurações da equação (III - 109) encontra-se:

$$\langle G_{im\sigma}^{sd}(\omega) \rangle = \sum_{\ell} T_{i\ell\sigma}^{\text{mix}}(\omega) \langle G_{\ell m\sigma}^{dd}(\omega) \rangle \quad (\text{III-148a})$$

Expandindo-se $T_{i\ell\sigma}^{\text{mix}}(\omega)$ em 1ª ordem:

$$\begin{aligned} T_{i\ell\sigma}^{\text{mix}}(\omega) &= \sum_{k \in \text{BZ}} \frac{V_{sd}(k) e^{-ik(R_i - R_\ell)}}{\omega - \epsilon_k^{(s)}} - \sigma h_0^{(s)} \sum_{k \in \text{BZ}} \frac{V_{sd}(k) e^{-ik(R_i - R_\ell)}}{(\omega - \epsilon_k^{(s)})^2} \equiv \\ &\equiv T_{i\ell}^{(0)}(\omega) - \sigma h_0^{(s)} T_{i\ell}^{(1)}(\omega) \end{aligned} \quad (\text{III-148b})$$

e combinando a expressão (III-137) com as equações (III-148) obtêm-se:

$$\langle G_{im}^{sd}(\omega) \rangle_p = \sum_{\ell} T_{i\ell}^{(0)}(\omega) \langle G_{\ell m}^{dd}(\omega) \rangle_p \quad (\text{III-149a})$$

e

$$\langle \delta G_{im}^{sd}(\omega) \rangle = \sum_{\ell} T_{i\ell}^{(0)}(\omega) \langle \delta G_{\ell m}^{dd}(\omega) \rangle - \delta h_0^{(s)} \sum_{\ell} T_{i\ell}^{(1)}(\omega) \langle G_{\ell m}^{dd}(\omega) \rangle_p \quad (\text{III-149b})$$

Das equações (III-146a), (III-147a) e (III-149a) chega-se

a:

$$\begin{aligned} \langle G_{im}^{sd}(\omega) \rangle_p &= \sum_{\ell} \sum_{k, k'} \frac{e^{-ik(R_i - R_\ell)} V_{sd}(k) (\omega - \epsilon_{k'}^{(s)}) e^{-ik'(R_\ell - R_m)}}{(\omega - \epsilon_k^{(s)}) D_{k'}(\omega)} = \\ &= \sum_{k, k'} \frac{e^{-ikR_i} e^{ik'R_m} V_{sd}(k) (\omega - \epsilon_{k'}^{(s)})}{(\omega - \epsilon_k^{(s)}) D_{k'}(\omega)} \sum_{\ell} e^{i(k-k')R_\ell} \end{aligned}$$

Como o somatório em l é igual a $\delta_{k,k'}$, o resultado acima reduz-se a:

$$\langle G_{im}^{sd}(\omega) \rangle_p = \sum_k \frac{V_{sd}(k) e^{-ik(R_i - R_m)}}{D_k(\omega)} \equiv g_{im}^{sd(p)}(\omega) \quad (\text{III-150a})$$

Enquanto que as equações (III-146) e (III-149b) junto com as definições (III-147) e (III-148b) fornecem:

$$\langle \delta G_{im}^{sd}(\omega) \rangle = - \left[g_{im}^{sd(1)}(\omega) h_0^{(s)} + g_{im}^{sd(2)}(\omega) \delta \Sigma + g_{im}^{sd(3)}(\omega) \delta A \right] \quad (\text{III-150b})$$

onde definimos:

$$g_{im}^{sd(1)}(\omega) = \sum_k \frac{V_{sd}(k) \left[\omega - \Sigma_p(\omega) - (1 + A_p) \epsilon_k^{(d)} \right] e^{-ik(R_i - R_m)}}{\left[D_k(\omega) \right]^2} \quad (\text{III-151a})$$

$$g_{im}^{sd(2)}(\omega) = \sum_k \frac{V_{sd}(k) (\omega - \epsilon_k^{(s)}) e^{-ik(R_i - R_m)}}{\left[D_k(\omega) \right]^2} \quad (\text{III-151b})$$

$$g_{im}^{sd(3)}(\omega) = \sum_k \frac{\epsilon_k^{(d)} (\omega - \epsilon_k^{(s)}) V_{sd}(k) e^{-ik(R_i - R_m)}}{\left[D_k(\omega) \right]^2} \quad (\text{III-151c})$$

iv) Cálculo de $\langle G_{im\sigma}^{\lambda d}(\omega) \rangle_i$ ($\lambda = s, d$)

Podemos então escrever de uma maneira compacta as equações (III-146) e (III-150) como:

$$\langle G_{im}^{\lambda d}(\omega) \rangle_p = g_{im}^{\lambda d(p)}(\omega) \quad (\lambda = s, d) \quad (\text{III-152a})$$

e

$$\langle \delta G_{im}^{\lambda d}(\omega) \rangle = - \left[g_{im}^{\lambda d(1)}(\omega) h_0^{(s)} + g_{im}^{\lambda d(2)}(\omega) \delta \Sigma + g_{im}^{\lambda d(3)}(\omega) \delta A \right] \quad (\text{III-152b})$$

Das equações (III-144) e (III-152) chega-se a:

$$\langle G_{im}^{\lambda d}(\omega) \rangle_i^p = \frac{g_{im}^{\lambda d(p)}(\omega)}{D_{pi}(\omega)} \quad (\lambda=s, d; i=A, B) \quad (III-153a)$$

e

$$\begin{aligned} \langle \delta G_{im}^{\lambda d}(\omega) \rangle_i = & - \frac{1}{D_{pi}(\omega)} \left\{ \left[g_{im}^{\lambda d(1)}(\omega) + \frac{H_1^{(1)}(\omega) (\epsilon_{ip}^{(d)} - \Sigma_p)}{[D_{pi}(\omega)]^2} g_{im}^{\lambda d(p)}(\omega) \right] h_0^{(s)} + \right. \\ & + \frac{H_p(\omega) g_{im}^{\lambda d(p)}(\omega)}{\langle \bar{n}_i^{(d)} \rangle_p D_{pi}(\omega)} h_0^{(d)} - \frac{(\omega - \epsilon_i^{(d)} + \bar{w}_{ip}) H_p(\omega) g_{im}^{\lambda d(p)}(\omega)}{(\langle \bar{n}_i^{(d)} \rangle_p)^2 D_{pi}(\omega)} \delta n_i^{(d)} - \\ & - \frac{\langle n_i^{(d)} \rangle_p H_p(\omega) g_{im}^{\lambda d(p)}(\omega)}{\langle \bar{n}_i^{(d)} \rangle_p D_{pi}(\omega)} \delta \bar{w}_i + \\ & + \left. \left[g_{im}^{\lambda d(3)}(\omega) + \frac{H_1^{(3)}(\omega) (\epsilon_{ip}^{(d)} - \Sigma_p) g_{im}^{\lambda d(p)}(\omega)}{D_{pi}(\omega)} \right] \delta A + \right. \\ & + \left. \left[g_{im}^{\lambda d(2)}(\omega) + \frac{[H_1^{(2)}(\omega) (\epsilon_{ip}^{(d)} - \Sigma_p) - H_p(\omega)] g_{im}^{\lambda d(p)}(\omega)}{D_{pi}(\omega)} \right] \delta \Sigma \right\} \end{aligned}$$

que combinada com a expressão de $\delta \Sigma$ (III-134) conduz finalmente a expressão que procurávamos:

$$\begin{aligned} \langle \delta G_{im}^{\lambda d}(\omega) \rangle_i = & - \frac{1}{D_{pi}(\omega)} \left\{ \left[g_{im}^{\lambda d(1)}(\omega) + \frac{H_1^{(1)}(\omega) (\epsilon_{ip}^{(d)} - \Sigma_p) g_{im}^{\lambda d(p)}(\omega)}{D_{pi}(\omega)} \right. \right. \\ & \left. \left. - K(\omega) \left[g_{im}^{\lambda d(2)}(\omega) + \frac{[H_1^{(2)}(\omega) (\epsilon_{ip}^{(d)} - \Sigma_p) - H_p(\omega)] g_{im}^{\lambda d(p)}(\omega)}{D_{pi}(\omega)} \right] \right] h_0^{(s)} + \right. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & + \left[\frac{H_p(\omega) g_{im}^{\lambda d(p)}(\omega)}{\langle \bar{n}_i^{(d)} \rangle_p D_{pi}(\omega)} + [T_A(\omega) + T_B(\omega)] \right] \times \\
 & \times \left[g_{im}^{\lambda d(2)}(\omega) + \frac{[H_1^{(2)}(\omega)(\epsilon_{ip}^{(d)} - \Sigma_p) - H_p(\omega)] g_{im}^{\lambda d(p)}(\omega)}{D_{pi}(\omega)} \right] h_0^{(d)} - \\
 & - \frac{H_p(\omega)(\omega - \epsilon_i^{(d)} + \tilde{W}_{ip}) g_{im}^{\lambda d(p)}(\omega)}{(\langle n_i^{(d)} \rangle_p)^2 D_{pi}(\omega)} \delta n_i^{(d)} - \frac{\langle n_i^{(d)} \rangle_p H_p(\omega) g_{im}^{\lambda d(p)}(\omega)}{\langle \bar{n}_i^{(d)} \rangle_p D_{pi}(\omega)} \delta \tilde{W}_i + \\
 & + \left[g_{im}^{\lambda d(3)}(\omega) + \frac{H_1^{(3)}(\omega)(\epsilon_{ip}^{(d)} - \Sigma_p) g_{im}^{\lambda d(p)}(\omega)}{D_{pi}(\omega)} \right] - \\
 & - I(\omega) \left[g_{im}^{\lambda d(2)}(\omega) + \frac{[H_1^{(2)}(\omega)(\epsilon_{ip}^{(d)} - \Sigma_p) - H_p(\omega)] g_{im}^{\lambda d(p)}(\omega)}{D_{pi}(\omega)} \right] \delta A - \\
 & - \left[g_{im}^{\lambda d(2)}(\omega) + \frac{[H_1^{(2)}(\omega)(\epsilon_{ip}^{(d)} - \Sigma_p) - H_p(\omega)] g_{im}^{\lambda d(p)}(\omega)}{D_{pi}(\omega)} \right] \times \\
 & \times \left[\frac{(\omega - \epsilon_A^{(d)} + \tilde{W}_{AP}) T_A(\omega)}{\langle \bar{n}_A^{(d)} \rangle_p} \delta n_A^{(d)} + \frac{(\omega - \epsilon_B^{(d)} + \tilde{W}_{BP}) T_B(\omega)}{\langle \bar{n}_B^{(d)} \rangle_p} \delta n_B^{(d)} + \right. \\
 & \left. + \langle n_A^{(d)} \rangle_p T_A(\omega) \delta \tilde{W}_A + \langle n_B^{(d)} \rangle_p T_B(\omega) \delta \tilde{W}_B \right] \quad (III-153b)
 \end{aligned}$$

(f) Cálculo dos Deslocamentos de Níveis de Energia $\delta \tilde{W}_i$ em Função de $\delta n_i^{(d)}$ e dos Campos Magnéticos

Podemos reescrever $\tilde{W}_{i-\sigma}^{(d)}$ no limite de fortes correlações (cf. (III-114b)) em termos de propagadores como:

$$\tilde{W}_{i-\sigma}^{(d)} = \frac{1}{\langle n_{i-\sigma}^{(d)} \rangle \langle \bar{n}_{i-\sigma}^{(d)} \rangle} \left\{ \sum_m T_{im}^{(d)} \mathcal{F}_\omega \left[\langle G_{im-\sigma}^{dd}(\omega) \rangle_i \right] + \sum_m V_{sd}(R_i - R_m) \mathcal{F}_\omega \left[\langle G_{im-\sigma}^{ds}(\omega) \rangle_i \right] \right\}$$

Como será demonstrado no Apêndice A é válida a seguinte relação:

$$\sum_m V_{sd}(R_i - R_m) \mathcal{F}_\omega \left[\langle G_{im-\sigma}^{ds}(\omega) \rangle_i \right] = \sum_m V_{ds}(R_m - R_i) \mathcal{F}_\omega \left[\langle G_{mi-\sigma}^{sd}(\omega) \rangle_i \right]$$

que permite reescrever $\tilde{W}_{i-\sigma}$ em função apenas dos propagadores calculados no item (d) como:

$$\tilde{W}_{i-\sigma}^{(d)} = \frac{1}{\langle n_{i-\sigma}^{(d)} \rangle \langle \bar{n}_{i-\sigma}^{(d)} \rangle} \left\{ \sum_m T_{im}^{(d)} \mathcal{F}_\omega \left[\langle G_{im-\sigma}^{dd}(\omega) \rangle_i \right] + \sum_m V_{ds}(R_m - R_i) \mathcal{F}_\omega \left[\langle G_{mi-\sigma}^{sd}(\omega) \rangle_i \right] \right\} \quad (\text{III-154})$$

As defs. (III-19), (III-129) e (III-145) combinadas com (III-154) fornecem:

$$\tilde{W}_{ip} = \frac{1}{\langle n_i^{(d)} \rangle_p \langle \bar{n}_i^{(d)} \rangle_p} \mathcal{F}_\omega \left\{ \sum_m \left[T_{im}^{(d)} \langle G_{im}^{dd}(\omega) \rangle_i^p + V_{ds}(R_m - R_i) \langle G_{mi}^{sd}(\omega) \rangle_i^p \right] \right\} \quad (\text{III-155a})$$

e

$$\delta \tilde{W}_i = \frac{1}{\langle n_i^{(d)} \rangle_p \langle \bar{n}_i^{(d)} \rangle_p} \mathcal{F}_\omega \left\{ \sum_m \left[T_{im}^{(d)} \langle \delta G_{im}^{dd}(\omega) \rangle_i + V_{ds}(R_m - R_i) \langle \delta G_{mi}^{sd}(\omega) \rangle_i \right] \right\} - \frac{1}{(\langle n_i^{(d)} \rangle_p \langle \bar{n}_i^{(d)} \rangle_p)^2} \delta n_i^{(d)} \mathcal{F}_\omega \left\{ \sum_m \left[T_{im}^{(d)} \langle G_{im}^{dd}(\omega) \rangle_i^p + V_{ds}(R_m - R_i) \langle G_{mi}^{sd}(\omega) \rangle_i^p \right] \right\} \quad (\text{III-155b})$$

Uma simples observação das equações (III-153) e (III-155) mostra-nos que na determinação de $\bar{W}_i^{(d)}$ aparecerão termos do seguinte tipo:

$$\tilde{g}^{(\ell)}(\omega) = \sum_m \left[T_{im}^{(d)} g_{im}^{dd(\ell)}(\omega) + v_{ds} (R_m - R_i) g_{mi}^{sd(\ell)}(\omega) \right] \quad (\ell = p, 1, 2, 3)$$

i) Cálculo de $\tilde{g}^{(\ell)}(\omega)$

Vamos então efetuar cada uma destas somas. Lembrando que os termos $T_{im}^{(d)}$ e $v_{ds}(R_m - R_i)$ são, por hipótese, invariantes por translação e usando as definições (III-147), (III-150a) e (III-151) obtêm-se:

i-1) Função $\tilde{g}^{(p)}(\omega)$

$$\begin{aligned} \tilde{g}^{(p)}(\omega) &= \sum_m \left[T_{im}^{(d)} g_{im}^{dd(p)}(\omega) + v_{ds} (R_m - R_i) g_{mi}^{sd(p)}(\omega) \right] = \\ &= \sum_{k \in BZ} \frac{(\omega - \epsilon_k^{(s)}) \epsilon_k^{(d)} + |v_{sd}(k)|^2}{D_k(\omega)} = \\ &= \sum_{k \in BZ} \left\{ \frac{(\omega - \Sigma_p(\omega) - A_p \epsilon_k^{(d)}) (\omega - \epsilon_k^{(s)})}{D_k(\omega)} - 1 \right\} = \\ &= \left[\omega - \Sigma_p(\omega) \right] H_p(\omega) - 1 - A_p H_1^{(4)}(\omega) \end{aligned} \quad (III-156a)$$

i-2) Função $\tilde{g}^{(1)}(\omega)$

$$\tilde{g}^{(1)}(\omega) = \sum_m \left[T_{im}^{(d)} g_{im}^{dd(1)}(\omega) + v_{ds} (R_m - R_i) g_{mi}^{sd(1)}(\omega) \right] =$$

$$\begin{aligned}
 &= \sum_{k \in BZ} \frac{|V_{sd}(k)|^2 \left[\epsilon_k^{(d)} + \omega - \Sigma_p(\omega) - (1+A_p)\epsilon_k^{(d)} \right]}{\left[D_k(\omega) \right]^2} = \\
 &= \left[\omega - \Sigma_p(\omega) \right] H_1^{(1)}(\omega) - A_p H_1^{(5)}(\omega) \quad \text{(III-156b)}
 \end{aligned}$$

i-3) Função $\tilde{g}^{(2)}(\omega)$

$$\begin{aligned}
 \tilde{g}^{(2)}(\omega) &= \sum_m \left[T_{im}^{(d)} g_{im}^{dd(2)}(\omega) + V_{ds}(R_m - R_i) g_{mi}^{sd(2)}(\omega) \right] = \\
 &= \sum_{k \in BZ} \frac{(\omega - \epsilon_k^{(s)}) \left[(\omega - \epsilon_k^{(s)}) \epsilon_k^{(d)} + |V_{sd}(k)|^2 \right]}{\left[D_k(\omega) \right]^2} = \\
 &= \sum_{k \in BZ} \frac{(\omega - \epsilon_k^{(s)})}{D_k(\omega)} \left[(\omega - \Sigma_p(\omega)) \frac{(\omega - \epsilon_k^{(s)})}{D_k(\omega)} - 1 - A_p \frac{(\omega - \epsilon_k^{(s)}) \epsilon_k^{(d)}}{D_k(\omega)} \right] = \\
 &= \left[\omega - \Sigma_p(\omega) \right] H_1^{(2)}(\omega) - H_p(\omega) - A_p H_1^{(3)}(\omega) \quad \text{(III-156c)}
 \end{aligned}$$

i-4) Função $\tilde{g}^{(3)}(\omega)$

$$\begin{aligned}
 \tilde{g}^{(3)}(\omega) &= \sum_m \left[T_{im}^{(d)} g_{im}^{dd(3)}(\omega) + V_{ds}(R_m - R_i) g_{mi}^{sd(3)}(\omega) \right] = \\
 &= \sum_{k \in BZ} \frac{\epsilon_k^{(d)} (\omega - \epsilon_k^{(s)}) \left[(\omega - \epsilon_k^{(s)}) \epsilon_k^{(d)} + |V_{sd}(k)|^2 \right]}{\left[D_k(\omega) \right]^2} = \\
 &= \sum_{k \in BZ} \frac{\epsilon_k^{(d)} (\omega - \epsilon_k^{(s)})}{D_k(\omega)} \left[\left[\omega - \Sigma_p(\omega) \right] \frac{(\omega - \epsilon_k^{(s)})}{D_k(\omega)} - 1 - A_p \frac{(\omega - \epsilon_k^{(s)}) \epsilon_k^{(d)}}{D_k(\omega)} \right] = \\
 &= \left[\omega - \Sigma_p(\omega) \right] H_1^{(3)}(\omega) - H_1^{(4)}(\omega) - A_p H_1^{(6)}(\omega) \quad \text{(III-156d)}
 \end{aligned}$$

onde definimos:

$$H_1^{(4)}(\omega) = \sum_{k \in \text{BZ}} \frac{\epsilon_k^{(d)}(\omega - \epsilon_k^{(s)})}{D_k(\omega)} \quad (\text{III-157a})$$

$$H_1^{(5)}(\omega) = \sum_{k \in \text{BZ}} \frac{\epsilon_k^{(d)} |v_{sd}(k)|^2}{[D_k(\omega)]^2} \quad (\text{III-157b})$$

e

$$H_1^{(6)}(\omega) = \sum_{k \in \text{BZ}} \left[\frac{\epsilon_k^{(d)}(\omega - \epsilon_k^{(s)})}{D_k(\omega)} \right]^2 \quad (\text{III-157c})$$

ii) Cálculo de $\delta \tilde{W}_i$ em Função de $\delta n_i^{(d)}$, $\delta \tilde{W}_j$, δA e dos Campos Magnéticos

Das equações (III-153), (III-155) e (III-156) chega-se às seguintes expressões:

$$\tilde{W}_{ip} = \phi_1^i \quad (\text{III-158a})$$

e

$$\begin{aligned} \delta \tilde{W}_i = & (\phi_3^i + A_p \phi_1^i) h_0^{(s)} - \left[\phi_2^i + \phi_{5A}^i + \phi_{5B}^i + A_p (\phi_{2A}^i + \phi_{2B}^i) \right] h_0^{(d)} + \\ & + \left(\phi_4^i - \frac{\phi_1^i}{\langle n_i^{(d)} \rangle_p \langle \bar{n}_i^{(d)} \rangle_p} \right) \delta n_i^{(d)} + (\phi_{6A}^i + A_p \phi_{5A}^i) \delta n_A^{(d)} + (\phi_{6B}^i + A_p \phi_{5B}^i) \delta n_B^{(d)} + \\ & + \langle n_i^{(d)} \rangle_p \phi_2^i \delta \tilde{W}_i + \langle n_A^{(d)} \rangle_p (\phi_{5A}^i + A_p \phi_{2A}^i) \delta \tilde{W}_A + \langle n_B^{(d)} \rangle_p (\phi_{5B}^i + A_p \phi_{2B}^i) \delta \tilde{W}_B + \\ & + (\phi_3^i + A_p \phi_4^i) \delta A \end{aligned} \quad (\text{III-158b})$$

onde as quantidades ϕ_ℓ^i ($\ell=1$ a 6) e ϕ_ℓ^i ($\ell=1$ a 5) estão definidas no Apêndice E.

iii) Cálculo de $\delta \tilde{W}_i$ em Função de $\delta n_i^{(d)}$ e dos Campos Magnéticos

Substituindo-se δA (eq.(III-142)) na igualdade(III-158b) encontra-se:

$$\begin{aligned} \delta \tilde{W}_i = & \left[\phi_{3+A_p}^i \phi_1^i + \frac{C\gamma_1(\phi_3^i + A_p \phi_4^i)}{1 - C\gamma_4} \right] h_o^{(s)} - \left[\phi_2^i + \phi_{5A}^i + \phi_{5B}^i + A_p(\phi_{2A}^i + \phi_{2B}^i) - \right. \\ & \left. - \frac{C(\gamma_2^A + \gamma_2^B)(\phi_3^i + A_p \phi_4^i)}{1 - C\gamma_4} \right] h_o^{(d)} + \left(\phi_4^i - \frac{\phi_1^i}{\langle n_i^{(d)} \rangle_p \langle \bar{n}_i^{(d)} \rangle_p} \right) \delta n_i^{(d)} + \\ & + \left[\phi_{6A}^i + A_p \phi_{5A}^i - \frac{C\gamma_3^A(\phi_3^i + A_p \phi_4^i)}{1 - C\gamma_4} \right] \delta n_A^{(d)} + \\ & + \left[\phi_{6B}^i + A_p \phi_{5B}^i - \frac{C\gamma_3^B(\phi_3^i + A_p \phi_4^i)}{1 - C\gamma_4} \right] \delta n_B^{(d)} + \langle n_i^{(d)} \rangle_p \phi_2^i \delta \tilde{W}_i + \\ & + \langle n_A^{(d)} \rangle_p \left[\phi_{5A}^i + A_p \phi_{2A}^i - \frac{C\gamma_2^A(\phi_3^i + A_p \phi_4^i)}{1 - C\gamma_4} \right] \delta \tilde{W}_A + \\ & + \langle n_B^{(d)} \rangle_p \left[\phi_{5B}^i + A_p \phi_{2B}^i - \frac{C\gamma_2^B(\phi_3^i + A_p \phi_4^i)}{1 - C\gamma_4} \right] \delta \tilde{W}_B \end{aligned} \quad (III-159)$$

Fazendo-se $i = A$ e B respectivamente em (III-159) obtêm-se o seguinte sistema:

$$\left[1 - \langle n_A^{(d)} \rangle_p (\phi_2^A + L_{1A}^A) \right] \delta \tilde{W}_A - \langle n_B^{(d)} \rangle_p L_{1B}^A \delta \tilde{W}_B = L_2^A h_o^{(s)} + L_3^A h_o^{(d)} + (L_4^A + L_{5A}^A) \delta n_A^{(d)} + L_{5B}^A \delta n_B^{(d)} \quad (III-160a)$$

$$\begin{aligned} -\langle n_A^{(d)} \rangle_p L_{1A}^B \delta \tilde{W}_A + \left[1 - \langle n_B^{(d)} \rangle_p (\phi_2^B + L_{1B}^B) \right] \delta \tilde{W}_B = L_2^B h_o^{(s)} + L_3^B h_o^{(d)} + L_{5A}^B \delta n_A^{(d)} + \\ + (L_4^B + L_{5B}^B) \delta n_B^{(d)} \end{aligned} \quad (III-160b)$$

A resolução das equações lineares (III-160) fornece finalmente as seguintes expressões para $\delta\tilde{W}_A$ e $\delta\tilde{W}_B$:

$$\delta\tilde{W}_A = \beta_1^A h_0^{(s)} + \beta_2^A h_0^{(d)} + \beta_3^A \delta n_A^{(d)} + \beta_4^B \delta n_B^{(d)} \quad (\text{III-161a})$$

$$\delta\tilde{W}_B = \beta_1^B h_0^{(s)} + \beta_2^B h_0^{(d)} + \beta_4^A \delta n_A^{(d)} + \beta_3^B \delta n_B^{(d)} \quad (\text{III-161b})$$

onde as funções L_ℓ^i ($\ell=1$ a 5) e β_ℓ^i ($\ell=1$ a 4) encontram-se no Apêndice E.

(g) Cálculo de $\delta n^{(s)}$ em Função de $\delta n_i^{(d)}$ e dos Campos Magnéticos

Conforme veremos adiante (vide eq. (III-167)), a expressão para $\delta n_i^{(d)}$ neste caso (onde $U^{(s)} = 0$) não envolve a variação $\delta n^{(s)}$. Apesar do cálculo de $\delta n^{(s)}$ ser desnecessário para a obtenção do critério de instabilidade ferromagnética, o mesmo não acontece na determinação do "knight-shift" (vide eq. (III-186a)) que depende também das susceptibilidades parciais χ^{ss} e χ^{sd} .

Empregando-se as definições (III-19), (III-129) e a fórmula (III-29) obtêm-se a partir da eq. (III-128) os seguintes resultados:

$$\langle G_{ij\sigma}^{ss}(\omega) \rangle_k^p = \frac{\omega - \Sigma_p(\omega) - (1 + A_p)\epsilon_k^{(d)}}{D_k(\omega)} \quad (\text{III-162a})$$

e

$$\begin{aligned} \langle \delta G_{ij\sigma}^{ss}(\omega) \rangle_k = & \frac{[\omega - \Sigma_p(\omega) - (1 + A_p)\epsilon_k^{(d)}]^2}{[D_k(\omega)]^2} h_0^{(s)} - \frac{|V_{sd}(k)|^2}{[D_k(\omega)]^2} \delta\Sigma - \\ & - \frac{|V_{sd}(\omega)|^2 \epsilon_k^{(d)}}{[D_k(\omega)]^2} \delta A \end{aligned} \quad (\text{III-162b})$$

Substituindo-se as expressões para $\delta\Sigma$ (eq. (III-134)) e para δA (eq. (III-142)) na eq. (III-162b) obtêm-se (cf. (III-31))

$$\langle n^{(s)} \rangle_p = \Lambda_0 \quad (\text{III-163a})$$

$$\begin{aligned}
 \delta n(s) = & \left[\Lambda_1 - \frac{C\gamma_5\gamma_1}{1-C\gamma_4} \right] h_o(s) + \left[\Lambda_2^A + \Lambda_2^B - \frac{C\gamma_5(\gamma_2^A + \gamma_2^B)}{1-C\gamma_4} \right] h_o(d) - \left[\Lambda_4^A - \frac{C\gamma_5\gamma_3^A}{1-C\gamma_4} \right] \delta n_A^{(d)} - \\
 & - \left[\Lambda_4^B - \frac{C\gamma_5\gamma_3^B}{1-C\gamma_4} \right] \delta n_B^{(d)} - \langle n_A^{(d)} \rangle_p \left[\Lambda_2^A - \frac{C\gamma_5\gamma_2^A}{1-C\gamma_4} \right] \delta \tilde{W}_A - \langle n_B^{(d)} \rangle_p \left[\Lambda_2^B - \frac{C\gamma_5\gamma_2^B}{1-C\gamma_4} \right] \delta \tilde{W}_B
 \end{aligned}
 \tag{III-163b}$$

A substituição de $\delta \tilde{W}_i$ (eqs. (III-161)) acima conduz à seguinte expressão para $\delta n(s)$ em função de $\delta n_i^{(d)}$ e dos campos magnéticos:

$$\delta n(s) = \tau(s) h_o(s) + Q(s) h_o(d) - P_A(s) \delta n_A^{(d)} - P_B(s) \delta n_B^{(d)}
 \tag{III-164}$$

(h) Cálculo de $\delta n_i^{(d)}$

Fazendo-se $m = i$ e $\lambda = d$ nas equações (III-153), e lembrando as igualdades (III-147e) obtêm-se:

$$\langle G_{ii}^{dd}(\omega) \rangle_i^p = \frac{H_p(\omega)}{D_{pi}(\omega)}
 \tag{III-165a}$$

e

$$\begin{aligned}
 \langle \delta G_{ii\sigma}^{dd}(\omega) \rangle_i = & - \frac{1}{D_{pi}(\omega)} \left\{ \left[H_1^{(1)}(\omega) \left[1 + \frac{(\epsilon_{ip}^{(d)} - \Sigma_p) H_p(\omega)}{D_{pi}(\omega)} \right] - \right. \right. \\
 & - k(\omega) \left[H_1^{(2)}(\omega) + \frac{[H_1^{(2)}(\omega) (\epsilon_{ip}^{(d)} - \Sigma_p) - H_p(\omega)] H_p(\omega)}{D_{pi}(\omega)} \right] \left. \right\} h_o(s) + \\
 & + \left[\frac{(H_p(\omega))^2}{\langle \bar{n}_i^{(d)} \rangle_p D_{pi}(\omega)} + [T_A(\omega) + T_B(\omega)] \left[H_1^{(2)}(\omega) + \right. \right. \\
 & + \left. \left. \frac{[H_1^{(2)}(\omega) (\epsilon_{ip}^{(d)} - \Sigma_p) - H_p(\omega)] H_p(\omega)}{D_{pi}(\omega)} \right] \right] h_o(d) - \\
 & - \frac{(\omega - \epsilon_i^{(d)} + \tilde{W}_{ip}) (H_p(\omega))^2}{(\langle \bar{n}_i^{(d)} \rangle_p)^2 D_{pi}(\omega)} \delta n_i^{(d)} - \frac{\langle n_i^{(d)} \rangle_p (H_p(\omega))^2}{\langle \bar{n}_i^{(d)} \rangle_p D_{pi}(\omega)} \delta \tilde{W}_i +
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & + \left[H_1^{(3)}(\omega) \left[1 + \frac{(\epsilon_{ip}^{(d)} - \Sigma_p) H_p(\omega)}{D_{pi}(\omega)} \right] - I(\omega) \left[H_1^{(2)}(\omega) + \right. \right. \\
 & + \left. \left. \frac{[H_1^{(2)}(\omega) (\epsilon_{ip}^{(d)} - \Sigma_p) - H_p(\omega)] H_p(\omega)}{D_{pi}(\omega)} \right] \right] \delta A - \left[H_1^{(2)}(\omega) + \right. \\
 & + \left. \frac{[H_1^{(2)}(\omega) (\epsilon_{ip}^{(d)} - \Sigma_p) - H_p(\omega)] H_p(\omega)}{D_{pi}(\omega)} \right] \left[\sum_{j=A,B} \left(\frac{(\omega - \epsilon_j^{(d)} + \tilde{w}_{jp})}{\langle \tilde{n}_j^{(d)} \rangle_p} \delta n_j^{(d)} + \right. \right. \\
 & \left. \left. + \langle n_j^{(d)} \rangle_p \tau_j(\omega) \delta \tilde{w}_j \right) \right] \quad \left. \right\} \quad \text{(III-165b)}
 \end{aligned}$$

A partir das expressões (III-35) e após efetuar os termos que aparecem em (III-165b) chega-se a:

$$\langle n_i^{(d)} \rangle_p = \oint_{\omega} \left[\frac{H_p(\omega)}{D_{pi}(\omega)} \right] \quad \text{(III-166a)}$$

e

$$\begin{aligned}
 \delta n_i^{(d)} = & n_i h_0^{(s)} + (\xi_i + \zeta_i^A + \zeta_i^B) h_0^{(d)} - \alpha_i \delta n_i^{(d)} - \lambda_i^A \delta n_A^{(d)} - \lambda_i^B \delta n_B^{(d)} - \\
 & - \langle n_i^{(d)} \rangle_p \xi_i \delta \tilde{w}_i - \langle n_A^{(d)} \rangle_p \zeta_i^A \delta \tilde{w}_A - \langle n_B^{(d)} \rangle_p \zeta_i^B \delta \tilde{w}_B + \Lambda_i \delta A \quad \text{(III-166b)}
 \end{aligned}$$

onde as funções acima estão definidas no Apêndice E.

Substituindo-se as expressões para δA (III-142) e para $\delta \tilde{w}_i$ (III-161) na eq. (III-166b) encontra-se finalmente:

$$\begin{aligned}
 \delta n_i^{(d)} = & \left[n_i - \langle n_i^{(d)} \rangle_p \xi_i \beta_1^i - \langle n_A^{(d)} \rangle_p \zeta_i^A \beta_1^A - \langle n_B^{(d)} \rangle_p \zeta_i^B \beta_1^B + C \Lambda_i \tilde{\gamma}_1 \right] h_0^{(s)} + \\
 & + \left[\xi_i + \zeta_i^A + \zeta_i^B - \langle n_i^{(d)} \rangle_p \xi_i \beta_2^i - \langle n_A^{(d)} \rangle_p \zeta_i^A \beta_2^A - \langle n_B^{(d)} \rangle_p \zeta_i^B \beta_2^B + C \Lambda_i \tilde{\gamma}_2 \right] h_0^{(d)} - \\
 & - \left[\alpha_i + \langle n_i^{(d)} \rangle_p \xi_i \beta_3^i \right] \delta n_i^{(d)} - \langle n_i^{(d)} \rangle_p \xi_i \beta_4^j \delta n_j^{(d)} -
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & - \left[\lambda_i^A + \langle n_A^{(d)} \rangle_p \zeta_i^A \beta_3^A + \langle n_B^{(d)} \rangle_p \zeta_i^B \beta_4^A + C \Lambda_i \tilde{\gamma}_3^A \right] \delta n_A^{(d)} - \\
 & - \left[\lambda_i^B + \langle n_B^{(d)} \rangle_p \zeta_i^B \beta_3^B + \langle n_A^{(d)} \rangle_p \zeta_i^A \beta_4^B + C \Lambda_i \tilde{\gamma}_3^B \right] \delta n_B^{(d)} \quad (\text{III-167}) \\
 & \quad (j \neq i; j, i = A, B)
 \end{aligned}$$

(i) Cálculo das Susceptibilidades Parciais

Tomando $i=A$ e B em (III-167) obtêm-se o seguinte sistema:

$$(1+M_A^R) \delta n_A^{(d)} + N_B^R \delta n_B^{(d)} = \tau_A^R h_o^{(s)} + Q_A^R h_o^{(d)} \quad (\text{III-168a})$$

$$N_A^R \delta n_A^{(d)} + (1+M_B^R) \delta n_B^{(d)} = \tau_B^R h_o^{(s)} + Q_B^R h_o^{(d)} \quad (\text{III-168b})$$

onde introduzimos as seguintes funções:

$$M_i^R = \alpha_i + \lambda_i^i + \langle n_i^{(d)} \rangle_p (\xi_i + \zeta_i^i) \beta_3^i + \langle n_j^{(d)} \rangle_p \zeta_i^j \beta_4^i + C \Lambda_i \tilde{\gamma}_3^i \quad (\text{III-169a})$$

$$N_i^R = \lambda_j^i + \langle n_i^{(d)} \rangle_p \zeta_j^i \beta_3^i + \langle n_j^{(d)} \rangle_p (\xi_j + \zeta_j^i) \beta_4^i + C \Lambda_j \tilde{\gamma}_3^i \quad (\text{III-169b})$$

$$\tau_i^R = \eta_i - \langle n_i^{(d)} \rangle_p (\xi_i + \zeta_i^i) \beta_1^i - \langle n_j^{(d)} \rangle_p \zeta_i^j \beta_1^i + C \Lambda_i \tilde{\gamma}_1 \quad (\text{III-169c})$$

$$Q_i^R = \xi_i + \zeta_i^A + \zeta_i^B - \langle n_i^{(d)} \rangle_p (\xi_i + \zeta_i^i) \beta_2^i - \langle n_j^{(d)} \rangle_p \zeta_i^j \beta_2^j + C \Lambda_i \tilde{\gamma}_2 \quad (\text{III-169d})$$

$$(i \neq j; i, j = A, B)$$

Resolvendo-se o sistema linear (III-168) segue-se que:

$$X_j^{ds} = \frac{\tau_i^R (1+M_j^R) - \tau_j^R N_j^R}{D^R(T)} \quad (\text{III-170a})$$

$$\chi_i^{dd} = \frac{Q_i^R(1+M_j^R) - Q_j^R N_j^R}{D^R(T)} \quad (\text{III-170b})$$

$$(i \neq j; i, j=A, B)$$

onde

$$D^R(T) = 1 + (M_A^R + M_B^R) - (N_A^R N_B^R - M_A^R M_B^R) \quad (\text{III-170c})$$

A partir da expressão (III-164) obtêm-se para as susceptibilidades parciais $\chi^{s\lambda} (\lambda=s, d)$:

$$\chi^{sd} = Q(s) - (P_A^{(s)} \chi_A^{dd} + P_B^{(s)} \chi_B^{dd}) \quad (\text{III-171a})$$

e

$$\chi^{ss} = \tau(s) - (P_A^{(s)} \chi_A^{ds} + P_B^{(s)} \chi_B^{ds}) \quad (\text{III-171b})$$

Observa-se que em ausência de hibridização as quantidades Λ_2^i , Λ_4^i , γ_5 e conseqüentemente $P_i^{(s)}$ e $Q^{(s)}$ se anulam (vide Apêndice E). Neste caso, vê-se que $\tau^{(s)} = \Lambda_1$ e a resposta linear χ^{ss} reduz-se corretamente à susceptibilidade $-\sum_k f'(\epsilon_k^{(s)})$ da banda s não-correlacionada de um metal puro.

Cumprе notar que, devido a ausência de correlação Coulombiana na banda s , não aparece nenhum fator de "enhancement" nas susceptibilidades $\chi^{\delta\lambda} (\lambda = s, d)$. Uma vez que a banda s realmente não apresenta instabilidade ferromagnética independentemente da banda d , segue-se que a condição de instabilidade ferromagnética no limite de fortes correlações Coulombianas é:

$$-(M_A^R + M_B^R) + (N_A^R N_B^R - M_A^R M_B^R) = 1 \quad (\text{III-172})$$

C-4) - Aplicação a Casos Específicos

(a) Caso em que $\bar{T}_{ij-\sigma}^{(d)} = 0$

Quando desprezamos o termo $\bar{T}_{ij-\sigma}^{(d)}$ o deslocamento de banda $\bar{W}_{ij-\sigma}^{(d)}$ passa a ser diagonal (vide eq. (III-104a)), ou seja: $\bar{W}_{ij-\sigma}^{(d)} = -\delta_{ij} \bar{W}_{i-\sigma}^{(d)}$. Conforme mencionado anteriormente, isto corresponde a desprezar a renormalização da relação de dispersão $\epsilon_k^{(d)}$ (veja eq. (III-119)) e conseqüentemente todas as expressões obtidas permanecem válidas neste caso se anularmos os termos $A_{-\sigma}$, A_p , δA e C (cf. eq. (III-139a)).

Cumpramos observar que o termo $A_{-\sigma}$ não são renormaliza as funções que aparecem nas aproximações Hartree-Fock e Hubbard como também dá origem a novas funções (vide Apêndice D).

(b) Caso em que $\bar{W}_{ij-\sigma}^{(d)} = 0$ (Aproximação Hubbard)

Anulando-se os deslocamentos de banda $\bar{W}_{i\ell-\sigma}^{(d)}$ (isto é, $\bar{T}_{i\ell-\sigma} = \bar{W}_{i-\sigma}^{(d)} = 0$) as equações de movimento para $\Gamma_{ij\sigma}^{dd}(\omega)$ (III-103) e para $\Gamma_{ij\sigma}^{ds}(\omega)$ (III-124) coincidem respectivamente com as eqs. (III-55a) e (III-68b). Conseqüentemente os sistemas de equações que determinam os propagadores $G_{ij\sigma}^{dd}(\omega)$ (III-107) e $G_{ij\sigma}^{ss}(\omega)$ (III-126) reduzem-se respectivamente aos sistemas (III-57) e (III-70) obtidos na aproximação Hubbard no caso de ligas de metais tipo transição ($\bar{n}_{-\sigma}^{(\beta)}=1$). Nesta situação devemos então anular os termos \bar{W}_{ip} , $\delta\bar{W}_i$, A_p , δA e C em todas as expressões calculadas nesta seção. Uma vez que as funções β_{ℓ}^i ($\ell=1,2,3,4$; $i=A,B$) surgem nas fórmulas para $\delta\bar{W}_i$ (vide eq. (III-161)) devemos, além do fator C , removê-las das definições das funções que aparecem nas susceptibilidades (veja Apêndice E e (III-169)).

Nestas condições temos que:

$$\chi^{sd} = (\Lambda_2^A + \Lambda_2^B) - (\Lambda_4^A \chi_A^{dd} + \Lambda_4^B \chi_B^{dd}) \quad (\text{III-173a})$$

$$\chi^{ss} = \Lambda_1 - (\Lambda_4^A \chi_A^{ds} + \Lambda_4^B \chi_B^{ds}) \quad (\text{III-173b})$$

$$M_i^R = \alpha_i + \lambda_i^i \equiv M_i^{(H)} \quad (\text{III-173c})$$

$$N_i^R = \lambda_j^i \equiv N_i^{(H)} \quad (\text{III-173d})$$

$$\tau_i^R = \eta_i \quad (\text{III-173e})$$

$$Q_i^R = \xi_i + \zeta_i^A + \zeta_i^B \quad (\text{III-173f})$$

Vemos, portanto, que as expressões (III-173a) e (III-173b) coincidem respectivamente com as susceptibilidades (III-86a) e (III-86b) obtidas na aproximação Hubbard quando $U^{(\beta)}=0$ (onde não aparece o denominador $1+\Lambda_3$) e que as funções M_i , N_i , τ_i e Q_i reduzem-se às funções (III-84) definidas na seção anterior no caso de ligas de metais tipo transição (onde $\Gamma_i = 0$).

Analogamente ao ítem (a), vemos que os deslocamentos de níveis de energia $\tilde{w}_{i-\sigma}^{(d)}$ renormalizam as funções existentes nas aproximações Hartree-Fock e Hubbard bem como introduzem novas funções (cf. Apêndice D).

(c) Redução ao Modelo de uma Única Banda

Anulando-se a hibridização $|V_{sd}(k)|^2$ e o campo magnético $h_0^{(s)}$ conclui-se que o propagador d-d (veja eq. (III-113)) permanece o mesmo exceto pelo termo $\tilde{T}_{i\ell\sigma}^{(d)}(\omega)$ cuja parte $T_{i\ell\sigma}^{mix}(\omega)$ se anula, o operador $[F_i^\sigma(\omega)]^{-1}$ ficando inalterado. Em ausência do campo magnético $h_0^{(d)}$, este ponto estende o resultado obtido por Abito e Schweit-

zer⁽²⁵⁾ que desprezaram a parte não-diagonal $T_{il-\sigma}^{(d)}$ do deslocamento de banda.

Nestas condições, a equação de auto-consistência não se modifica exceto pela função $H^\sigma(\omega)$ que reduz-se a:

$$H^\sigma(\omega) = \sum_{k \in \text{BZ}} \frac{1}{\omega - \Sigma^\sigma(\omega) - (1 + A_{-\sigma}) \epsilon_k^{(d)}} \approx H_p(\omega) - \sigma \delta \Sigma H_1^{(2)}(\omega) - \sigma \delta A H_1^{(3)}(\omega) \quad (\text{III-174})$$

As funções $H_p(\omega)$ e $H_1^{(2)}(\omega)$ tornam-se formalmente idênticas às obtidas nas seções anteriores, exceto pelo termo A_p , a saber:

$$H_p(\omega) = \sum_{k \in \text{BZ}} \frac{1}{\omega - \Sigma_p(\omega) - (1 + A_p) \epsilon_k^{(d)}} \quad (\text{III-175a})$$

$$H_1^{(2)}(\omega) = \sum_{k \in \text{BZ}} \frac{1}{\left[\omega - \Sigma_p(\omega) - (1 + A_p) \epsilon_k^{(d)} \right]^2} \quad (\text{III-175b})$$

enquanto que a função $H_1^{(3)}(\omega)$ gerada por A_p reduz-se a:

$$H_1^{(3)}(\omega) = \sum_{k \in \text{BZ}} \frac{\epsilon_k^{(d)}}{\left[\omega - \Sigma_p(\omega) - (1 + A_p) \epsilon_k^{(d)} \right]^2} \quad (\text{III-175c})$$

Nesta situação, as expressões obtidas nesta seção permanecem válidas se fizermos $h_0^{(s)} = 0$ e lembrarmos que as funções $T_i(\omega)$ e $I(\omega)$, embora formalmente inalteradas (eqs. (III-78a) e (III-135)), modificaram-se devido as redefinições (III-175).

Conseqüentemente, a condição de instabilidade ferromagnética é ainda dada pela equação (III-172) onde agora as funções $H_p(\omega)$, $H_1^{(2)}(\omega)$ e $H_1^{(3)}(\omega)$ são definidas em (III-175).

C-5) - Forma Explícita das Contribuições do Método Roth

Conforme vimos nos Itens (4a) e (4b) as funções β_ℓ^i ($\ell = 1$ a 4; $i=A,B$) estão associadas a $\delta\bar{W}_i$ e o fator C ã variação δA . Por tanto, podemos separar as contribuições provenientes dos deslocamentos de níveis de energia ($M_i^{(W)}$ e $N_i^{(W)}$) e da renormalização de energia ($M_i^{(A)}$ e $N_i^{(A)}$) que aparecem nas definições das funções M_i^R e N_i^R envolvidas no critério de instabilidade ferromagnética. Assim sendo, podemos reescrever estas funções (III-169a,b) como:

$$M_i^R = M_i^{(H)} + M_i^{(W)} + C\Lambda_i \tilde{\gamma}_3^i = M_i^{(H)} + M_i^{(W)} + M_i^{(A)} \quad (\text{III-176a})$$

e

$$N_i^R = N_i^{(H)} + N_i^{(W)} + C\Lambda_j \tilde{\gamma}_3^i = N_i^{(H)} + N_i^{(W)} + N_i^{(A)} \quad (\text{III-176b})$$

onde as funções que surgem também na aproximação Hubbard estão definidas em (III-173c) e (III-173d) e as funções advindas dos deslocamentos de níveis de energia são:

$$M_i^{(W)} = \langle n_i^{(d)} \rangle_p (\xi_i + \zeta_i^i) \beta_3^i + \langle n_j^{(d)} \rangle_p \zeta_i^j \beta_4^i \quad (\text{III-177a})$$

$$N_i^{(W)} = \langle n_i^{(d)} \rangle_p \zeta_j^i \beta_3^i + \langle n_j^{(d)} \rangle_p (\xi_j + \zeta_j^i) \beta_4^i \quad (\text{III-177b})$$

A substituição de (III-176) no critério de instabilidade ferromagnética (III-172) conduz ao seguinte resultado:

$$D^{(H)} + \left\{ (D^{(W)} + D^{(W,H)}) + (D^{(A)} + D^{(A,H)}) + D^{(A,W)} \right\} = 1 \quad (\text{III-178a})$$

onde definimos:

$$D^{(L)} = - (M_A^{(L)} + M_B^{(L)}) + (N_A^{(L)} N_B^{(L)} - M_A^{(L)} M_B^{(L)}) \quad (\text{III-178b})$$

$$e \quad D^{(L_1, L_2)} = \left(N_A^{(L_1)} N_B^{(L_2)} + N_B^{(L_1)} N_A^{(L_2)} \right) - \left(M_A^{(L_1)} M_B^{(L_2)} + M_B^{(L_1)} M_A^{(L_2)} \right) \\ (L_1 \neq L_2; \quad L, L_1, L_2 = H, W, A) \quad \text{(III-178c)}$$

Vê-se de (III-178) que $D^{(H)}$ exhibe a mesma estrutura obtida no caso de ligas de metais tipo transição tratados na aproximação Hubbard (lembramos que neste caso as funções envolvidas nas definições de $M_i^{(H)}$ e $N_i^{(H)}$ incluem renormalizações devido também aos termos \tilde{W}_{ip} e A_p). A característica essencial do método Roth, qual seja a introdução de deslocamentos de banda, aparece, então, explicitamente na expressão entre chaves. Esta expressão inclui efeitos separados provenientes do deslocamento de níveis de energia (vide 19 termo entre parêntesis de (III-178a)) e da renormalização de energia (29 termo), bem como o efeito combinado destes $D^{(A,W)}$.

- *Comentários, Aplicações e Propostas Numéricas*

1) *Comentários*

Neste capítulo obtivemos as respostas lineares magnéticas ("susceptibilidades parciais estáticas") em ligas metálicas binárias representadas por duas bandas hibridizadas α e β . Estes cálculos foram feitos admitindo-se várias aproximações e simplificações no modelo: não levamos em conta possíveis degenerescências das bandas; supusemos que a banda β não contém explicitamente a desordem; não incluímos correlações Coulombianas nem interações de "exchange" entre as bandas α e β ; supusemos que os parâmetros de hibridização $V_{\alpha\beta}(R_i - R_j)$ e $V_{\beta\alpha}(R_i - R_j)$ fossem independentes dos tipos de átomos

localizados nos sítios i e j e das concentrações c_i ; não levamos em conta as diferenças de larguras de banda (em ambas as bandas) dos metais puros A e B (isto será feito no próximo capítulo para sistemas a uma banda na aproximação Hartree-Fock); utilizamos a aproximação "single-site" que não considera os efeitos de vizinhança sobre cada átomo (a modificação da equação de auto-consistência devido à influência dos primeiros vizinhos será discutida no último capítulo) e desprezamos a dependência nos sítios do número médio de elétrons na banda β substituindo-o por um número de ocupação β efetivo auto-consistente.

Todas estas hipóteses foram utilizadas nas três seções deste capítulo que se distinguem pelo tratamento das correlações Coulombianas. A aproximação Hartree-Fock é válida somente quando as correlações são muito menores que as larguras de banda (ou seja, $U_i/\Delta \ll 1$). No caso oposto de bandas estreitas deve-se utilizar o desacoplamento Hubbard ou o método de linearização Roth (cujos cálculos foram feitos para $U_i^{(\alpha)} \rightarrow \infty$ e $U^{(\beta)} \rightarrow \infty$). Este último método difere do anterior pelo aparecimento de deslocamentos de banda dependentes do spin que torna mais provável a existência de soluções magnéticas em sistemas com fortes correlações⁽²⁵⁾.

Cumpramos observar que em todas estas aproximações obtivemos a seguinte equação de movimento para o propagador α - α à configuração fixa:

$$G_{ij\sigma}^{\alpha\alpha}(\omega) = \frac{1}{F_i^{\sigma}(\omega)} \left\{ \delta_{ij} + \sum_{\ell} \tilde{T}_{i\ell\sigma}^{(\alpha)}(\omega) G_{\ell j\sigma}^{\alpha\alpha}(\omega) \right\} \quad (\text{III-179})$$

onde o operador $[F_i^{\sigma}(\omega)]^{-1}$ e o tunelamento α efetivo $\tilde{T}_{i\ell\sigma}^{(\alpha)}(\omega)$ dependentes da aproximação utilizada no tratamento das correlações Coulombianas podem ser escritos genericamente como:

$$\left[F_i^\sigma(\omega) \right]^{-1} = \left[\omega - \tilde{\epsilon}_{i\sigma}^{(\alpha)}(\omega) \right]^{-1} \quad (\text{III-180a})$$

com

$$\tilde{\epsilon}_{i\sigma}^{(\alpha)} = a_{i-\sigma} \epsilon_i^{(\alpha)} + U_i \langle n_{i-\sigma}^{(\alpha)} \rangle \delta_{HF} - a_{i-\sigma} \sigma h_0^{(\alpha)} - d_{i-\sigma} \omega - \frac{\langle n_{i-\sigma}^{(\alpha)} \rangle}{1 - \langle n_{i-\sigma}^{(\alpha)} \rangle} \tilde{W}_{i-\sigma}^{(\alpha)} \delta_{\text{Roth}} \quad (\text{III-180b})$$

e

$$\tilde{T}_{i\ell\sigma}^{(\alpha)}(\omega) = T_{i\ell}^{(\alpha)} + a_{-\sigma} \sum_m V_{\alpha\beta}(R_i - R_m) T_{m\ell\sigma}^{\text{mix}}(\omega) + \frac{\langle n_{-\sigma}^{(\alpha)} \rangle}{1 - \langle n_{-\sigma}^{(\alpha)} \rangle} \tilde{T}_{i\ell-\sigma}^{(\alpha)} \delta_{\text{Roth}} \quad (\text{III-181a})$$

onde

$$T_{m\ell\sigma}^{\text{mix}}(\omega) = \sum_{k \in \text{BZ}} \frac{e^{-ik(R_m - R_\ell)} V_{\beta\alpha}(k)}{\omega - a_{-\sigma} \epsilon_k^{(\beta)} - U^{(\beta)} \langle n_{-\sigma}^{(\beta)} \rangle \text{liga} \delta_{HF} + \sigma h_0^{(\beta)}} \quad (\text{III-181b})$$

os coeficientes sendo definidos na tabela do Apêndice E.

A dependência em ω introduzida pela hibridização bem como em σ do tunelamento $\tilde{T}_{i\ell\sigma}^{(\alpha)}(\omega)$ constitui a única diferença formal entre a equação (III-179) e a obtida por Sadakata⁽³⁷⁾ em sistemas a uma banda na aproximação Hubbard III⁽²²⁾. É bom ressaltar que somente no caso de ligas de metais de actinídeos foi necessário utilizar a aproximação (III-4) para tornar o termo $\tilde{T}_{i\ell\sigma}^{(\alpha)}(\omega)$ invariante por translação. Isto se deve ao fato da equação de movimento do propagador gerado pela mistura $G_{ij\sigma}^{\beta\alpha}(\omega)$ conter o termo $U^{(\beta)} \langle \langle n_{i-\sigma}^{(\beta)} \beta_{i\sigma}; \alpha_{j\sigma}^+ \rangle \rangle_\omega$ (inexistente em ligas de metais tipo transição onde $U^{(\beta)} = 0$) cuja determinação envolve o número médio $\langle n_{i-\sigma}^{(\beta)} \rangle$. Assim sendo, uma das origens da desordem no tunelamento α efetivo $\tilde{T}_{i\ell\sigma}^{(\alpha)}(\omega)$ provém da existência simultânea da hibridização e das correlações Coulombianas em ambas as bandas (característica das ligas de metais de actinídeos).

A outra causa se deve à parte não-diagonal $\bar{T}_{ij-\sigma}^{(d)}$ do deslocamento de banda, fator este que aparece somente no método de Roth. Neste caso, é necessário usar as aproximações (III-114c) e (III-114d) para restaurar a invariância de translação de $\bar{T}_{i\ell\sigma}^{(\alpha)}(\omega)$. Uma vez eliminada a desordem no tunelamento efetivo segue-se que o propagador médio da liga é dado por:

$$\langle G_{ij\sigma}^{\alpha\alpha}(\omega) \rangle = \sum_{k \in \text{BZ}} \frac{e^{-ik(R_i - R_j)}}{\omega - \Sigma^\sigma(\omega) - \bar{\epsilon}_{k\sigma}^{(\alpha)}(\omega)} \quad (\text{III-182a})$$

onde

$$\bar{\epsilon}_{k\sigma}^{(\alpha)}(\omega) = c_{-\sigma}' \epsilon_k^{(\alpha)} + \frac{a_{-\sigma} |V_{\alpha\beta}(k)|^2}{\omega - a_{-\sigma} \epsilon_k^{(\beta)} - U^{(\beta)} \langle n_{-\sigma}^{(\beta)} \rangle_{\text{liga}} \delta_{\text{HF} + \sigma h_0}^{(\beta)}} \quad (\text{III-182b})$$

a auto-energia $\Sigma^\sigma(\omega)$ satisfazendo à equação

$$\Sigma^\sigma(\omega) = c_A \bar{\epsilon}_A^{(\alpha)}(\omega) + c_B \bar{\epsilon}_{B\sigma}^{(\alpha)}(\omega) - \left[\bar{\epsilon}_{A\sigma}^{(\alpha)}(\omega) - \Sigma^\sigma(\omega) \right] H^\sigma(\omega, \Sigma^\sigma) \left[\bar{\epsilon}_{B\sigma}^{(\alpha)}(\omega) - \Sigma^\sigma(\omega) \right] \quad (\text{III-183a})$$

com

$$H^\sigma(\omega, \Sigma^\sigma) = \langle G_{ii\sigma}^{\alpha\alpha}(\omega) \rangle = \sum_{k \in \text{BZ}} \frac{1}{\omega - \Sigma^\sigma(\omega) - \bar{\epsilon}_{k\sigma}^{(\alpha)}(\omega)} \quad (\text{III-183b})$$

A condição de auto-consistência (III-183a) é formalmente similar à eq. (I-38) obtida originalmente por Soven⁽¹⁾ diferindo na dependência em σ dos níveis de energia $\bar{\epsilon}_{i\sigma}^{(\alpha)}(\omega)$ introduzida pelas correlações e pelos campos magnéticos e na dependência em ω associada às fortes correlações (aproximações Hubbard e Roth). Além disso, a função $H^\sigma(\omega, \Sigma^\sigma(\omega))$ (cf. eq. (III-183b)) inclui os efeitos de

hibridização e das interações Coulombianas, a forma particular de $\tilde{\epsilon}_{k\sigma}^{(\alpha)}(\omega)$ dependendo da aproximação utilizada (cf. definição (III-182b) e Apêndice E).

Por outro lado, vê-se das fórmulas (III-17), (III-72) e (III-128) que o propagador médio β - β pode ser escrito na seguinte forma geral

$$\begin{aligned} \langle G_{ij\sigma}^{\beta\beta}(\omega) \rangle_k &= \\ &= \frac{a_{-\sigma} [\omega - \Sigma^{\sigma}(\omega) - c'_{-\sigma} \epsilon_k^{(\alpha)}]}{[\omega - a_{-\sigma} \epsilon_k^{(\beta)} - U^{(\beta)} \langle n_{-\sigma}^{(\beta)} \rangle \text{ liga } \delta_{HF+\sigma} h_0^{(\beta)}] [\omega - \Sigma^{\sigma}(\omega) - c'_{-\sigma} \epsilon_k^{(\alpha)}] - a_{-\sigma} |V_{\alpha\beta}(k)|^2} \end{aligned} \quad \text{(III-184)}$$

Antes de prosseguirmos, lembramos que os coeficientes aqui introduzidos (definido na tabela do Apêndice E) correspondem ao caso de ligas de metais de actinídeos nas aproximações Hartree-Fock e Hubbard enquanto que no método de Roth referem-se a ligas de metais tipo transição. Portanto para compararmos as expressões obtidas acima nas três aproximações devemos fazer $\bar{n}_{-\sigma}^{(\beta)} = 1$ e $U^{(\beta)} = 0$ (correspondente a ligas de metais tipo transição) nestes coeficientes.

Devido à semelhança formal apontada acima entre os propagadores médios e os locadores nas diversas aproximações, decorre que várias grandezas envolvidas na solução auto-consistente paramagnética (tais como $\langle n_i^{(\alpha)} \rangle_p$, $\langle n_i^{(\beta)} \rangle_p$ e $H_p(\omega)$), bem como diversas funções necessárias ao cálculo das respostas lineares podem ser escritas numa forma comum usando-se coeficientes dependentes da aproximação. Verifica-se que algumas funções não existem na aproximação Hartree-Fock (funções características, portanto, de fortes correlações), enquanto outras são aparecem no método de Roth (associadas aos deslocamentos de níveis de energia $\tilde{W}_{i-\sigma}$ e à renormalização de energia $A_{-\sigma}$).

Além disso, surgem funções inexistentes em sistemas a uma banda (características de ligas de metais tipo transição e de actinídeos). A classificação de todas estas grandezas bem como a análise da auto-consistência implícita nas expressões teóricas obtidas ao longo deste capítulo encontram-se no Apêndice D.

Um outro comentário importante refere-se ao papel da banda d no critério de instabilidade ferromagnética em ligas de metais de actinídeos. Conforme vimos, as funções M_i e N_i envolvidas neste critério podem ser separadas em duas partes: uma difere da obtida em ligas de metais tipo transição apenas por renormalização devido à correlação $U^{(\beta)}$, enquanto que os outros termos (δM_i e δN_i) são proporcionais a $|V_{df}|^4$ e se anulam quando $U^{(\beta)} = 0$. Consequentemente, no caso de ligas de metais de actinídeos aparece (em ambas as aproximações estudadas Hartree-Fock e Hubbard), além da contribuição comum a ligas de metais tipo transição (devidamente renormalizada pela correlação $U^{(\beta)}$), uma contribuição associada à existência de bandas d correlacionadas que se hibridizam com a banda f. Esta última pode ter eventualmente um papel relevante na ocorrência de ferromagnetismo uma vez que os denominadores que aparecem nas definições de δM_i e δN_i , embora não se anulem na hipótese da banda d não sustentar magnetismo independentemente da banda f, possam atingir, em princípio, pequenos valores originando fatores de "enhancement" consideráveis.

Em se tratando de ligas de metais tipo transição não aparece uma contribuição explícita da hibridização na condição de instabilidade ferromagnética, seu efeito restringindo-se simplesmente a renormalizar as funções M_i e N_i existentes em sistemas a uma banda. O mesmo não acontece com os deslocamentos da banda que, além de renormalizar as funções M_i^H e N_i^H que aparecem na aproximação Hubbard, fornecem contribuições separadas provenientes dos deslocamen-

tos de níveis de energia $\tilde{W}_{i-\sigma}$ e da renormalização de energia $A_{-\sigma}$.

2) Aplicação a "Knight-Shifts"

O cálculo das "susceptibilidades parciais estáticas" permite obter, admitindo-se conhecidos os parâmetros de acoplamento hiperfino, o "knight-shift"⁽³⁹⁾ de ligas paramagnéticas a partir dos campos hiperfinos produzidos pelos campos magnéticos externos $h_0^{(\alpha)}$ e $h_0^{(\beta)}$. Estes campos hiperfinos num átomo do tipo i (A ou B) podem ser escritos como:

$$H_{hf,i}^{(\alpha)} = A^{(\alpha)} m_i^{(\alpha)} = A^{(\alpha)} \left[\chi_i^{\alpha\alpha} h_0^{(\alpha)} + \chi_i^{\alpha\beta} h_0^{(\beta)} \right] \quad (\text{III-185a})$$

$(\alpha = d, f; i = A, B)$

$$H_{hf}^{(\beta)} = A^{(\beta)} \langle m^{(\beta)} \rangle = A^{(\beta)} \left[\chi^{\beta\beta} h_0^{(\beta)} + \chi^{\beta\alpha} h_0^{(\alpha)} \right] \quad (\text{III-185b})$$

$(\beta = s, d)$

onde $A_{cp}^{(d)} = -A^{(d)}$ ($A^{(d)} < 0$) e $A_{cp}^{(f)} = -A^{(f)}$ ($A^{(f)} < 0$) são as constantes de "core-polarization" associadas aos estados d e f respectivamente e $A^{(s)} = A^{(s)}(z_i) > 0$ (z_i sendo o número atômico do átomo i) é a constante de interação de contacto.

Portanto se aplicássemos um campo magnético externo uniforme e estático e medíssemos a ressonância magnética nuclear num sítio ocupado por um átomo do tipo i (A ou B) obteríamos para o campo hiperfino ($h_0^{(\alpha)} = h_0^{(\beta)} \equiv h_0$):

$$H_{hf,i} = \left[A_i^{(\alpha)} (\chi_i^{\alpha\alpha} + \chi_i^{\alpha\beta}) + A^{(\beta)} (\chi^{\beta\beta} + \chi^{\beta\alpha}) \right] h_0 \quad (i = A, B)$$

Consequentemente o "knight-shift" $K_S^{(i)}$ de $i = A, B$ em ligas paramag

néticas de metais tipo transição seria dado por:

$$K_S^{(i)} = - A_{cp}^{(d)} (X_i^{dd} + X_i^{ds}) + A^{(s)} (z_i) (X^{ss} + X^{sd}) \quad (\text{III-186a})$$

e em ligas paramagnéticas de metais de actinídeos por:

$$K_S^{(i)} = - \left[A_{cp}^{(f)} (X_i^{ff} + X_i^{fd}) + A_{cp}^{(d)} (X^{dd} + X^{df}) \right] \quad (\text{III-186b})$$

3) Propostas Numéricas

Os cálculos desenvolvidos ao longo deste trabalho tem como principais aplicações a obtenção do critério de instabilidade ferromagnética e do "knight-shift" em ligas paramagnéticas binárias. Assim sendo, no caso de ligas paramagnéticas de actinídeos e de metais tipo transição seria interessante estudar em ambas as aproximações Hartree-Fock e Hubbard:

- i) para que valores de concentração c_A a liga torna-se ferromagnética a uma dada temperatura;
- ii) a variação do "knight-shift" $K_S^{(i)}$ em função da concentração c_A para várias temperaturas;
- iii) a variação da temperatura crítica de Curie em função da concentração c_A ;
- iv) o efeito da hibridização sobre as instabilidades ferromagnéticas e sobre o "knight-shift" em sistemas a duas bandas.

Em ligas paramagnéticas de metais tipo transição onde as correlações Coulombianas são tratadas pelo método variacional de Roth propomos estudar além dos itens anteriores o efeito dos deslo

camentos de níveis de energia \tilde{W}_{ip} e da renormalização da massa efetiva A_p nas instabilidades ferromagnéticas e no "knight-shift". Este tipo de estudo numérico poderia inclusive ajudar a esclarecer a validade e as limitações da aproximação utilizada no tratamento da parte dependente de k dos deslocamentos de banda.

Os cálculos numéricos sugeridos acima, além de permitirem uma comparação entre os resultados teóricos obtidos e possíveis medidas experimentais, poderiam dar uma medida da validade e das limitações da aproximação (III-4) introduzida no número de ocupação médio da banda β .

CAPÍTULO IV

RESPOSTA MAGNÉTICA ESTÁTICA E UNIFORME EM SISTEMAS METÁLICOS
A UMA BANDA COM DESORDEM NÃO-DIAGONAL: APROXIMAÇÃO HARTREE-FOCK

Abordamos no Capítulo anterior o problema de instabilidades ferromagnéticas em ligas binárias com desordem diagonal apenas. Vamos agora considerar também a desordem fora da diagonal supondo que o tunelamento T_{ij} possa assumir os valores $\gamma_{A\Lambda}$ ou $\gamma_{B\Lambda}$ conforme o tipo de átomo situado no sítio i ⁽¹⁶⁾. Com esta hipótese simplificadora (pois na realidade $T_{ij} = T_{ij}^{AA}, T_{ij}^{BB}, T_{ij}^{AB}$ ou T_{ij}^{BA} dependendo dos átomos que ocupam os sítios i e j) mantemos o caráter "single-site" do problema e introduzimos a diferença entre as larguras de banda dos constituintes da liga (os resultados de cálculos usuais de banda ⁽¹⁴⁾ comprovam a importância deste fator em certas ligas).

Por simplicidade, vamos calcular as respostas lineares a um pequeno campo magnético em ligas binárias paramagnéticas representadas por apenas uma banda, as correlações sendo tratadas na aproximação Hartree-Fock.

Na primeira parte deste Capítulo, apresentamos o modelo e as equações CPA obtidas por Browsers e Van der Rest ⁽¹⁶⁾ no caso de sistemas a uma banda incluindo desordem não-diagonal. Na segunda parte, calculamos em primeira ordem as variações das grandezas relevantes produzidas pela aplicação de um pequeno campo magnético

estático e uniforme. Em particular, obtemos as contribuições separadas dos átomos dos tipos A e B para as susceptibilidades, cujos polos fornecem a condição de instabilidade ferromagnética. Na terceira parte, mostramos que na ausência de desordem não-diagonal os resultados encontrados reduzem-se corretamente aos obtidos por Hasegawa e Kanamori⁽¹¹⁾. Finalmente, na última parte, examinamos explicitamente o efeito da desordem fora da diagonal no critério de instabilidade ferromagnética.

1) - Equações CPA

Para descrevermos ligas binárias com desordem diagonal e não diagonal representadas por uma única banda, vamos adotar a hamiltoniana modelo (II-4a), onde o tunelamento T_{ij} é suposto ocorrer entre próximos vizinhos (isto é: $T_{ij} = T_{i,i+\delta} \delta_{j,i+\delta}$) e, conforme a hipótese anterior, $T_{ij} = \gamma_i \Lambda$ ($i=A,B$). Λ é uma unidade arbitrária de energia e os números adimensionais γ_i ($i=A,B$) podem ser determinados a partir das relações de dispersão dos metais puros constituídos de átomos do tipo i dadas por:

$$\epsilon_k^{(i)} = (v\Lambda) \gamma_i s(k) = \Delta \gamma_i s(k) \quad (IV-1)$$

($i=A,B$)

onde v é o número de vizinhos mais próximos e $s(k)$ é o fator de forma adimensional $\sum_{\delta} e^{ikR_{\delta}}$ associado à simetria da rede cristalina (que independe dos tipos de átomos que ocupam os sítios da rede).

Seguindo estritamente a ref. (16) vamos introduzir a seguinte hamiltoniana efetiva:

$$\mathcal{H}_{ef} = \sum_{i,\sigma} \epsilon_{i\sigma}^{\sigma} d_{i\sigma}^{\dagger} d_{i\sigma} + \sum_{i,j,\sigma} \epsilon_{ij\sigma}^{\sigma} d_{i\sigma}^{\dagger} d_{j\sigma} \quad (IV-2)$$

a partir da qual podemos obter a média sobre as configurações da função de Green:

$$\langle G(\omega) \rangle = \frac{1}{\omega - \mathcal{H}_{ef}} \quad (\text{IV-3})$$

A auto-energia $\Sigma^\sigma(\omega)$ é um nível de energia efetivo (complexo e dependente da energia) associado somente com a desordem diagonal, e $\Sigma_2^\sigma(\omega)$ tem o significado de uma largura de banda efetiva complexa. Estas auto-energias satisfazem às seguintes equações acopladas⁽¹⁶⁾ (para a dedução detalhada destas equações vide Apêndice C):

$$\Sigma^\sigma(\omega) = c_A E_{A\sigma} + c_B E_{B\sigma} - (E_{A\sigma} - \Sigma^\sigma) H^\sigma(\omega) (E_{B\sigma} - \Sigma^\sigma) -$$

$$- \left[c_A \frac{(E_{A\sigma} - \Sigma^\sigma)(\gamma_B - \bar{\Sigma}^\sigma)}{\bar{\Sigma}^\sigma} + c_B \frac{(E_{B\sigma} - \Sigma^\sigma)(\gamma_A - \bar{\Sigma}^\sigma)}{\bar{\Sigma}^\sigma} \right] \left[(\omega - \Sigma^\sigma) H^\sigma(\omega) - 1 \right] \quad (\text{IV-4a})$$

e

$$\bar{\Sigma}^\sigma(\omega) = \frac{\Sigma_2^\sigma(\omega)}{\Lambda} = \Sigma^\sigma(\omega) \frac{\gamma_A - \gamma_B}{E_{A\sigma} - E_{B\sigma}} + \frac{E_{A\sigma} \gamma_B - E_{B\sigma} \gamma_A}{E_{A\sigma} - E_{B\sigma}} \quad (\text{IV-4b})$$

a função $H^\sigma(\omega)$ sendo definida como:

$$H^\sigma(\omega) = \sum_{k \in BZ} \frac{1}{\omega - \Sigma^\sigma(\omega) - \Lambda v_s(k) \bar{\Sigma}^\sigma(\omega)} = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\rho^{(0)}(\epsilon)}{\omega - \Sigma^\sigma(\omega) - \bar{\Sigma}^\sigma(\omega) \epsilon} d\epsilon \quad (\text{IV-5a})$$

onde a densidade de estados associada a $\Delta s(k)$ é:

$$\rho^{(0)}(\epsilon) = \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int d^3k \delta[\epsilon - \Delta s(k)] \quad (\text{IV-5b})$$

Devemos notar que para $\gamma_A = \gamma_B = \gamma$ obtemos $\bar{\Sigma}^\sigma = \gamma$ (vide eq. (IV-4b)) e a expressão (IV-4a) reduz-se ao resultado usual (eq. (III-18)) para a auto-energia na aproximação CPA no caso de desordem diagonal⁽¹¹⁾.

O número médio $\langle n_{i\sigma} \rangle$ de elétrons com spin σ no sítio i é:

$$\langle n_{i\sigma} \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \rho_{i\sigma}(\epsilon) f(\epsilon) d\epsilon \quad (IV-6a)$$

onde as densidades médias parciais (cf. Apêndice C) são:

$$\begin{aligned} \rho_{i\sigma}(\epsilon) &= -\frac{1}{\pi} \operatorname{Im} \left. \langle 0 | \langle G_{i\sigma}(\omega) \rangle | 0 \rangle \right|_{\omega=\epsilon+i0} = \\ &= -\frac{1}{\pi} \operatorname{Im} \left\{ \frac{H^\sigma(\omega)}{(\omega - E_{i\sigma})H^\sigma(\omega) - \gamma_i \frac{(\omega - \bar{\Sigma}^\sigma)}{\bar{\Sigma}^\sigma} H^\sigma(\omega) + \frac{\gamma_i}{\bar{\Sigma}^\sigma}} \right\}_{\omega=\epsilon+i0} \quad (i=A,B) \end{aligned} \quad (IV-6b)$$

2) - Resposta ao Campo Magnético Externo

A fim de obter a condição para instabilidade ferromagnética vamos introduzir um pequeno campo magnético uniforme e estático h_0 , acrescentando, portanto, o termo \mathcal{H}_{mag} (II-9) à expressão (II-4a). Este termo não altera formalmente a hamiltoniana (II-4a) exceto pela renormalização das energias Hartree-Fock que se tornam:

$$\epsilon_{i\sigma} = E_{i\sigma} - \sigma h_0 = \epsilon_i + U_i \langle n_{i-\sigma} \rangle - \sigma h_0 \quad (i=A,B) \quad (IV-7)$$

Analogamente ao capítulo anterior, vamos estabelecer as

seguintes definições:

$$\Sigma^\sigma(\omega) = \Sigma_p(\omega) - \sigma\delta\Sigma(\omega) \quad (\text{IV-8a})$$

$$\tilde{\Sigma}^\sigma(\omega) = \tilde{\Sigma}_p(\omega) - \sigma\delta\tilde{\Sigma}(\omega) \quad (\text{IV-8b})$$

$$\langle n_{i-\sigma} \rangle = \langle n_i \rangle_p - \sigma\delta n_i \quad (\text{IV-8c})$$

A partir das expressões (IV-7) e (IV-8) temos que:

$$\epsilon_{i\sigma} = (\epsilon_i + U_i \langle n_i \rangle_p) - \sigma U_i \delta n_i - \sigma h_0 = \epsilon_{ip} - \sigma U_i \delta n_i - \sigma h_0 \quad (\text{IV-8d})$$

(a) Expansão em 1ª Ordem da Função $H^\sigma(\omega)$

Combinando (IV-8) com (IV-5a) e expandindo até 1ª ordem chega-se ao seguinte resultado:

$$H^\sigma(\omega) = H_p(\omega) - \sigma\delta\Sigma H_1^{(2)}(\omega) - \sigma\delta\tilde{\Sigma} H_1^{(0)}(\omega) \quad (\text{IV-9})$$

onde definimos:

$$H_p(\omega) = \sum_{k \in \text{BZ}} \frac{1}{\omega - \Sigma_p(\omega) - \tilde{\Sigma}_p(\omega)\epsilon_k} = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\rho^{(0)}(\epsilon)}{\omega - \Sigma_p(\omega) - \tilde{\Sigma}_p(\omega)\epsilon} d\epsilon \quad (\text{IV-10a})$$

$$H_1^{(2)}(\omega) = \sum_{k \in \text{BZ}} \frac{1}{[\omega - \Sigma_p(\omega) - \tilde{\Sigma}_p(\omega)\epsilon_k]^2} = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\rho^{(0)}(\epsilon)}{[\omega - \Sigma_p(\omega) - \tilde{\Sigma}_p(\omega)\epsilon]^2} d\epsilon \quad (\text{IV-10b})$$

e a função introduzida pela desordem não-diagonal:

$$H_1^{(0)}(\omega) = \sum_{k \in \text{BZ}} \frac{\epsilon_k}{[\omega - \Sigma_p(\omega) - \tilde{\Sigma}_p(\omega)\epsilon_k]^2} = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\rho^{(0)}(\epsilon)\epsilon}{[\omega - \Sigma_p(\omega) - \tilde{\Sigma}_p(\omega)\epsilon]^2} d\epsilon \quad (\text{IV-10c})$$

Como podemos ver da equação (IV-6b), para obtermos as variações dos números de ocupação δn_A e δn_B temos de obter primeiramente expressões para as variações $\delta \Sigma$ e $\delta \tilde{\Sigma}$ em termos de δn_j e h_0 .

(b) Expansão em 1ª Ordem de $\tilde{\Sigma}^\sigma(\omega)$

Substituindo-se as definições (IV-8) na equação (IV-4b), e conservando-se somente os termos até 1ª ordem no campo magnético, obtêm-se:

$$\delta \tilde{\Sigma}(\omega) = \frac{1}{\epsilon_{Ap} - \epsilon_{Bp}} \left\{ -(\gamma_A - \gamma_B) h_0 + (\gamma_A - \gamma_B) \delta \Sigma - U_A (\tilde{\Sigma}_p - \gamma_B) \delta n_A + U_B (\tilde{\Sigma}_p - \gamma_A) \delta n_B \right\} \quad (IV-11a)$$

onde $\tilde{\Sigma}_p(\omega)$, satisfaz:

$$\tilde{\Sigma}_p(\omega) = \Sigma_p(\omega) \frac{\gamma_A - \gamma_B}{\epsilon_{Ap} - \epsilon_{Bp}} + \frac{\epsilon_{Ap} \gamma_B - \epsilon_{Bp} \gamma_A}{\epsilon_{Ap} - \epsilon_{Bp}} \quad (IV-11b)$$

(c) Expansão em 1ª Ordem de $\Sigma^\sigma(\omega)$

Combinando-se as definições (IV-8), a expansão (IV-9) e a equação (IV-4a) obtêm-se em 1ª ordem:

$$\Sigma_p(\omega) = c_A \epsilon_{Ap} + c_B \epsilon_{Bp} - (\epsilon_{Ap} - \Sigma_p) H_p(\omega) (\epsilon_{Bp} - \Sigma_p) - \left[c_A \frac{(\epsilon_{Ap} - \Sigma_p)(\gamma_B - \tilde{\Sigma}_p)}{\tilde{\Sigma}_p} + c_B \frac{(\epsilon_{Bp} - \Sigma_p)(\gamma_A - \tilde{\Sigma}_p)}{\tilde{\Sigma}_p} \right] \left[(\omega - \Sigma_p) H_p(\omega) - 1 \right] \quad (IV-12a)$$

e

$$\begin{aligned}
 \delta\Sigma(\omega) = & \left\{ 1 - H_p(\omega)(\epsilon_{Ap} + \epsilon_{Bp} - 2\Sigma_p) - \right. \\
 & \left. - \frac{[c_A(\gamma_B - \tilde{\Sigma}_p) + c_B(\gamma_A - \tilde{\Sigma}_p)] [(\omega - \Sigma_p)H_p(\omega) - 1]}{\tilde{\Sigma}_p} \right\} h_0 + \\
 & + U_A \left\{ c_A - H_p(\omega)(\epsilon_{Bp} - \Sigma_p) - \frac{c_A(\gamma_B - \tilde{\Sigma}_p) [(\omega - \Sigma_p)H_p(\omega) - 1]}{\tilde{\Sigma}_p} \right\} \delta n_A + \\
 & + U_B \left\{ c_B - H_p(\omega)(\epsilon_{Ap} - \Sigma_p) - \frac{c_B(\gamma_A - \tilde{\Sigma}_p) [(\omega - \Sigma_p)H_p(\omega) - 1]}{\tilde{\Sigma}_p} \right\} \delta n_B + \\
 & + \left\{ H_p(\omega)(\epsilon_{Ap} + \epsilon_{Bp} - 2\Sigma_p) + \left[c_A \frac{(\gamma_B - \tilde{\Sigma}_p)}{\tilde{\Sigma}_p} + c_B \frac{(\gamma_A - \tilde{\Sigma}_p)}{\tilde{\Sigma}_p} \right] [(\omega - \Sigma_p)H_p(\omega) - 1] - \right. \\
 & \quad \left. - \left[c_A(\epsilon_{Ap} - \Sigma_p) \frac{(\gamma_B - \tilde{\Sigma}_p)}{\tilde{\Sigma}_p} + c_B(\epsilon_{Bp} - \Sigma_p) \frac{(\gamma_A - \tilde{\Sigma}_p)}{\tilde{\Sigma}_p} \right] [(\omega - \Sigma_p)H_1^{(2)}(\omega) - H_p(\omega)] - H_1^{(2)}(\omega)(\epsilon_{Ap} - \Sigma_p)(\epsilon_{Bp} - \Sigma_p) \right\} \delta\Sigma - \\
 & - \left\{ H_1^{(0)}(\omega)(\epsilon_{Ap} - \Sigma_p)(\epsilon_{Bp} - \Sigma_p) - \frac{[c_A(\epsilon_{Ap} - \Sigma_p)\gamma_B + c_B(\epsilon_{Bp} - \Sigma_p)\gamma_A] [(\omega - \Sigma_p)H_p(\omega) - 1]}{\tilde{\Sigma}_p} + \right. \\
 & \left. + (\omega - \Sigma_p)H_1^{(0)}(\omega) \left[c_A(\epsilon_{Ap} - \Sigma_p) \frac{(\gamma_B - \tilde{\Sigma}_p)}{\tilde{\Sigma}_p} + c_B(\epsilon_{Bp} - \Sigma_p) \frac{(\gamma_A - \tilde{\Sigma}_p)}{\tilde{\Sigma}_p} \right] \right\} \delta\tilde{\Sigma} \quad (IV-12b)
 \end{aligned}$$

Substituindo-se $\delta\tilde{\Sigma}$ (IV-11a) na eq. (IV-12b) chega-se a seguinte expressão para $\delta\Sigma$:

$$\delta\Sigma = [\tilde{T}_A(\omega) + \tilde{T}_B(\omega)] h_0 + U_A \tilde{T}_A(\omega) \delta n_A + U_B \tilde{T}_B(\omega) \delta n_B \quad (IV-13)$$

onde as funções $\tilde{T}_i(\omega)$ estão definidas no Apêndice E.

De posse das expressões para $H^\sigma(\omega)$ (IV-9), $\delta\tilde{\Sigma}$ (IV-11a) e $\delta\Sigma$ (IV-13) podemos, então, obter as equações acopladas para δn_A e δn_B em função do campo magnético.

(d) Cálculo de δn_i

Da equação (IV-6b) segue-se que:

$$\langle 0 | \langle G_{i\sigma}(\omega) \rangle | 0 \rangle = \frac{H^\sigma(\omega)}{\frac{\gamma_i}{\tilde{\Sigma}^\sigma} - \left[\epsilon_{i\sigma} - \frac{\gamma_i}{\tilde{\Sigma}^\sigma} \Sigma^\sigma - \omega \left(1 - \frac{\gamma_i}{\tilde{\Sigma}^\sigma} \right) \right] H^\sigma(\omega)} \quad (i=A,B)$$

Substituindo-se as definições (IV-8) e a expansão (IV-9) na expressão acima obtemos:

$$\langle 0 | \langle G_i(\omega) \rangle | 0 \rangle_p = \frac{H_p(\omega)}{\tilde{D}_{pi}(\omega)} \quad (IV-14a)$$

e

$$\langle 0 | \langle \delta G_{i\sigma}(\omega) \rangle | 0 \rangle = \frac{\frac{\gamma_i}{\tilde{\Sigma}^p} \left\{ \left[(H_p(\omega))^2 - H_1^{(2)}(\omega) \right] \delta\Sigma + A(\omega) \delta\tilde{\Sigma} \right\} - (H_p(\omega))^2 [U_i \delta n_i + h_0]}{\left[\tilde{D}_{pi}(\omega) \right]^2} \quad (i=A,B) \quad (IV-14b)$$

onde usamos a expressão:

$$\langle 0 | \langle G_{i\sigma}(\omega) \rangle | 0 \rangle = \langle 0 | \langle G_i(\omega) \rangle | 0 \rangle_p + \sigma \langle 0 | \langle \delta G_{i\sigma}(\omega) \rangle | 0 \rangle \quad (IV-15)$$

e as definições de $A(\omega)$ e $\tilde{D}_{pi}(\omega)$ encontram-se no Apêndice E (vide fórmulas (E-53a) e (E-54)).

Combinando os resultados (IV-11a) e (IV-13) com (IV-14b) chega-se a:

$$\begin{aligned}
 \langle 0 | \langle \delta G_{i\sigma}(\omega) \rangle | 0 \rangle = & \left\{ \frac{\gamma_i}{\bar{\Sigma}_p [\bar{D}_{pi}(\omega)]^2} \left[-[\bar{T}_A(\omega) + \bar{T}_B(\omega)] [H_1^{(2)}(\omega) - (H_p(\omega))^2] \right. \right. \\
 & + \left. \frac{(\gamma_A - \gamma_B)}{\epsilon_{Ap} - \epsilon_{Bp}} [\bar{T}_A(\omega) + \bar{T}_B(\omega) - 1] A(\omega) \right. \\
 & \left. \left. - \frac{(H_p(\omega))^2}{[\bar{D}_{pi}(\omega)]^2} \right\} h_0 + \\
 & + \sum_{j=A,B} \left\{ \frac{\gamma_i}{\bar{\Sigma}_p [\bar{D}_{pi}(\omega)]^2} \left[-\bar{T}_j(\omega) [H_1^{(2)}(\omega) - (H_p(\omega))^2] \right. \right. \\
 & + \left. \left. \frac{A(\omega) [(\gamma_j - \gamma_\ell) \bar{T}_j(\omega) - (\bar{\Sigma}_p - \gamma_\ell)]}{\epsilon_{jp} - \epsilon_{\ell p}} \right] U_j \delta n_j \right\} - \frac{[H_p(\omega)]^2}{[\bar{D}_{pi}(\omega)]^2} U_i \delta n_i \quad (IV-16) \\
 & (\ell \neq j; \ell, j, i = A, B)
 \end{aligned}$$

Das expressões (IV-6), (IV-8c) e (IV-15) segue-se que:

$$\langle n_i \rangle_p = -\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} f(\epsilon, \epsilon_F) d\epsilon \operatorname{Im} \left\{ \langle 0 | \langle G_i(\omega) \rangle | 0 \rangle_p \right\}_{\omega = \epsilon + i0} = \mathcal{F}_\omega \left\{ \langle 0 | \langle G_i(\omega) \rangle | 0 \rangle_p \right\} \quad (IV-17a)$$

e

$$\begin{aligned}
 \delta n_i = & -\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} f(\epsilon, \epsilon_F) d\epsilon \operatorname{Im} \left\{ \langle 0 | \langle \delta G_{i\sigma}(\omega) \rangle | 0 \rangle \right\}_{\omega = \epsilon + i0} = \\
 = & \mathcal{F}_\omega \left\{ \langle 0 | \langle \delta G_{i\sigma}(\omega) \rangle | 0 \rangle \right\} \quad (IV-17b)
 \end{aligned}$$

onde o nível de Fermi da liga deve ser determinado auto-consistentemente mediante a igualdade (II-27).

Substituindo-se (IV-14a) e (IV-16) nas defs. (IV-17) em -
contra-se:

$$\langle n_i \rangle_p = \oint_{\omega} \left\{ \frac{H_p(\omega)}{\bar{D}_{pi}(\omega)} \right\} \quad (IV-18a)$$

e

$$\delta n_i = (\tilde{\xi}_i + \tilde{\zeta}_i^A + \tilde{\zeta}_i^B + \theta_i^A + \theta_i^B) h_0 + U_i \tilde{\xi}_i \delta n_i + U_A (\tilde{\zeta}_i^A + \theta_i^A) \delta n_A + U_B (\tilde{\zeta}_i^B + \theta_i^B) \delta n_B \quad (IV-18b)$$

onde as quantidades $\tilde{\xi}_i$, $\tilde{\zeta}_i^j$ e θ_i^j estão definidas no Apêndice E.

(e) Cálculo das Susceptibilidades Parciais Estáticas

Fazendo-se $i=A$ e B em (IV-18b) obtêm-se as seguintes equa-
ções acopladas:

$$(1 - U_A \tilde{M}_A) \delta n_A - U_B \tilde{N}_A \delta n_B = (\tilde{M}_A + \tilde{N}_A) h_0 \quad (IV-19a)$$

$$-U_A \tilde{N}_B \delta n_B + (1 - U_B \tilde{M}_B) \delta n_B = (\tilde{M}_B + \tilde{N}_B) h_0 \quad (IV-19b)$$

onde as funções \tilde{M}_i e \tilde{N}_i são:

$$\tilde{M}_i = \tilde{\xi}_i + \tilde{\zeta}_i^i + \theta_i^i \quad (IV-20a)$$

$$\tilde{N}_i = \tilde{\zeta}_i^j + \theta_i^j \quad (IV-20b)$$

($j \neq i$; $i, j = A, B$)

A resolução do sistema (IV-19) fornece para as susceptibi-
lidades parciais estáticas:

$$\chi_i = \frac{\tilde{M}_i + \tilde{N}_i + U_j (\tilde{N}_A \tilde{N}_B - \tilde{M}_A \tilde{M}_B)}{1 - [U_A \tilde{M}_A + U_B \tilde{M}_B + U_A U_B (\tilde{N}_A \tilde{N}_B - \tilde{M}_A \tilde{M}_B)]} \quad (IV-21)$$

($j \neq i$; $i, j = A, B$)

Então, a condição de instabilidade ferromagnética escreve-se como :

$$U_A \tilde{M}_A + U_B \tilde{M}_B + U_A U_B (\tilde{N}_A \tilde{N}_B - \tilde{M}_A \tilde{M}_B) = 1 \quad (\text{IV-22})$$

3) - Redução ao Modelo de Desordem Diagonal

Levando-se em conta apenas a desordem diagonal (ou seja, $\gamma_A = \gamma_B = \gamma$) obtemos que $\tilde{\Sigma}_p = \gamma$ e $\delta\tilde{\Sigma} = 0$ (cf. eqs. (IV-11)), e consequentemente as funções $H_p(\omega)$ (IV-10a), $H_1^{(2)}(\omega)$ (IV-10b) e $\tilde{T}_i(\omega)$ (Apêndice E-3a) tornam-se idênticas, respectivamente, às funções (III-46a), (III-46b), (III-27a) obtidas no Capítulo anterior para sistemas a uma banda tratados na aproximação Hartree-Fock. Portanto, nesta situação particular, a expressão (IV-13) para $\delta\Sigma$ reduz-se corretamente à eq. (III-45), a função θ_i^j (Apêndice E-49) se anula e as quantidades $\tilde{\xi}_i$ (E-5a) e $\tilde{\zeta}_i^j$ (E-6a) coincidem respectivamente com ξ_i (E-5b) e ζ_i^j (E-6b). Assim sendo, basta anularmos $h_o^{(\beta)}$ e $\delta n^{(\beta)}$ na expressão (III-36b) para $\delta n_i^{(\alpha)}$ para obtermos o resultado (IV-1Bb) em ausência de desordem fora da diagonal. Consequentemente \tilde{M}_i e \tilde{N}_i (vide defs. (IV-20)) tornam-se, neste caso, idênticas às funções M_i^{HF} e N_i^{HF} definidas em (III-49). Concluímos, portanto, que a condição de instabilidade ferromagnética (IV-22) no caso de desordem diagonal reduz-se ao resultado previamente obtido por Hasegawa e Kanamori⁽¹¹⁾ conforme esperávamos.

4) - Forma Explícita da Contribuição da Desordem Não-Diagonal

Uma vez que $\theta_i^j = 0$ no caso em que $\gamma_A = \gamma_B = \gamma$, podemos então separar as contribuições provenientes da desordem diagonal e

não diagonal que aparecem nas definições das funções envolvidas no critério de instabilidade ferromagnética. De fato, relembrando as definições de \tilde{M}_i e \tilde{N}_i , temos que:

$$\tilde{M}_i = (\tilde{\xi}_i + \tilde{\zeta}_i^i) + \theta_i^i = M_i^{(D)} + \theta_i^i = M_i^{(D)} + \delta M_i \quad (\text{IV-23a})$$

e

$$\tilde{N}_i = \tilde{\zeta}_i^j + \theta_i^j = N_i^{(D)} + \theta_i^j = N_i^{(D)} + \delta N_i \quad (\text{IV-23b})$$

$$(i \neq j; i, j = A, B)$$

onde ressaltamos que as funções $M_i^{(D)}$ e $N_i^{(D)}$, embora formalmente idênticas às obtidas por Hasegawa e Kanamori⁽¹¹⁾, diferem destas por correções devido a desordem não-diagonal.

Substituindo-se as fórmulas (IV-23) na condição geral de instabilidade (IV-22) obtêm-se:

$$\left\{ U_A M_A^{(D)} + U_B M_B^{(D)} + U_A U_B (N_A^{(D)} N_B^{(D)} - M_A^{(D)} M_B^{(D)}) \right\} + \left\{ U_A \delta M_A + U_B \delta M_B + \right. \\ \left. + U_A U_B [\delta N_A N_B^{(D)} + \delta N_B N_A^{(D)} - (\delta M_A M_B^{(D)} + \delta M_B M_A^{(D)})] + U_A U_B (\delta N_A \delta N_B - \delta M_A \delta M_B) \right\} = 1 \quad (\text{IV-24})$$

De (IV-24) vê-se que há duas contribuições distintas para a instabilidade ferromagnética. A primeira assemelha-se à obtida na ref. (11) no caso de desordem diagonal, exceto pelas modificações das funções $M_i^{(D)}$ e $N_i^{(D)}$ introduzidas pela auto-energia paramagnética $\tilde{\Sigma}_p$ proveniente da desordem não-diagonal. Enquanto que a última contribuição é devida explicitamente à existência da desordem fora da diagonal.

Finalmente, lembramos que a análise da auto-consistência requerida no cálculo numérico das susceptibilidades parciais obtidas neste capítulo encontram-se no Apêndice D. Cumpre ressaltar também que seria interessante investigar a influência da diferença entre as larguras de banda dos constituintes da liga sobre as instabilidades ferromagnéticas e sobre o "knight-shift" $\chi_S^{(i)} = -A_{cp} \chi_i$.

CAPÍTULO V

EFEITOS DE VIZINHANÇA EM SISTEMAS METÁLICOS
COM DESORDEM DIAGONAL

Várias experiências feitas em ligas concentradas mostram a importância dos efeitos de vizinhança nas propriedades magnéticas e eletrônicas destes sistemas desordenados. A teoria CPA "single-site", que conforme vimos corresponde à determinação de um meio efetivo de tal forma que o espalhamento médio de um único átomo embebido neste meio seja nulo, não considera os efeitos dos átomos vizinhos. Algumas extensões da teoria CPA tem sido propostas para incluir os efeitos de "clusters". Uma primeira classe de extensões consideram pares, triplets, etc. imersos num meio efetivo que não espalha em média pares, triplets, etc.⁽³⁾. Tais teorias apresentam várias dificuldades e na prática não parecem ser muito úteis devido às árduas computações numéricas envolvidas. Por esta razão propôs-se uma segunda classe de extensões onde considera-se um "cluster" formado por um átomo central rodeado por seus v primeiros vizinhos, este cluster estando imerso num meio efetivo^(4,5). O potencial local efetivo correspondente ao meio médio é determinado auto-consistentemente impondo-se que a densidade de estados do meio médio seja igual à média das densidades de estado (onde a média é feita sobre todas as possíveis configurações de "clusters" que tenham o mesmo número v de vizinhos). Tal condição de auto-consistência para sistemas tridimensionais envolveria uma computação numérica bastante trabalhosa, em particular para redes

com um grande número v de vizinhos mais próximos. Assim sendo, analogamente a (4) e (5), assumiremos que todos os "clusters" que tenham os mesmos números n_A e n_B de átomos A e B respectivamente sejam equivalentes, concordando com alguns resultados experimentais.

O propósito deste Capítulo é discutir de que maneira é possível corrigir os resultados obtidos no Capítulo III (onde as correlações elétron-elétron são incluídas) para levar em conta o efeito dos próximos vizinhos na descrição, através do potencial coerente, de uma liga metálica. Seguiremos o mais próximo possível o trabalho de Brouers et al.⁽⁵⁾ (o qual fornece uma estrutura fina da densidade de estados locais associadas a um dado "cluster" bem satisfatória), tendo o cuidado de incluir explicitamente os efeitos de hibridização e das correlações Coulombianas nas diversas aproximações consideradas anteriormente. O caso de ligas de metais de actinídeos merece particular atenção devido às aproximações introduzidas para descrever o efeito da banda d (cf. seção III-1 e III-2).

O roteiro deste Capítulo é o seguinte:

Na primeira parte descrevemos o modelo a ser utilizado. Em seguida escrevemos a equação de movimento para o propagador $\alpha\alpha$ (notação: $G^{0(n)}(\alpha)$) no centro do "cluster" ($0 = A$ ou B) imerso no meio efetivo em termos do propagador $\Lambda^{n(\alpha)}$ do meio médio perturbado pela coroa. Este último propagador satisfaz, por sua vez, a uma equação de matriz T que envolve o espalhamento múltiplo entre os átomos da coroa. A solução exata desta equação apresenta algumas dificuldades que são, então, contornadas introduzindo-se uma matriz média associada à coroa. Na última seção, obtemos uma expressão para $G^{0(n)}(\alpha)$ em termos de um propagador médio efetivo que le-

va em conta de uma maneira aproximada o espalhamento múltiplo produzido pelos átomos da coroa. Apresentamos também a equação de auto-consistência que determina a auto-energia $\Sigma^\sigma(\omega)$ correspondente a este meio efetivo incluindo correções pelos efeitos de vizinhança.

1) - Descrição do Modelo

O modelo que adotaremos a seguir envolve as seguintes hipóteses:

- i) a liga metálica é inicialmente descrita por um "cluster" constituído por um átomo central (situado na origem) e uma "coroa" de vizinhos mais próximos, estando embebido num meio efetivo descrito por uma auto-energia a ser determinada auto-consistentemente ;
- ii) caracterizaremos um "cluster" pelo tipo de átomo localizado no sítio central ($0 = A, B$) e pelo número de vizinhos mais próximos da origem dos tipos $A(n_A)$ e $B(n_B)$. Denotaremos esta coroa constituída de $v = (n_A + n_B)$ átomos vizinhos da origem por $0(n) = 0(n_A, n_B)$;
- iii) vamos assumir (o que ocorre para os casos estudados no Capítulo III) que a equação de movimento para o propagador a 1 partícula a uma configuração dada é :

$$G_{ij\sigma}^{\alpha\alpha}(\omega) = \frac{1}{F_i^\sigma(\omega)} \left\{ \delta_{ij} + \sum_l \tilde{T}_{il\sigma}^{(\alpha)}(\omega) G_{lj\sigma}^{\alpha\alpha}(\omega) \right\} \quad (V-1)$$

onde

$$F_i^\sigma(\omega) = \omega - \tilde{\epsilon}_{i\sigma}^{(\alpha)}(\omega)$$

a forma explícita de $\tilde{\epsilon}_{i\sigma}^{(\alpha)}(\omega)$ sendo uma característica da aproximação utilizada. O tunelamento α efetivo $\tilde{T}_{i\ell\sigma}^{(\alpha)}(\omega)$ inclui hibridização com a banda β ($\beta \neq \alpha$) e eventuais renormalizações da massa efetiva da banda α quando as correlações são descritas através do método Roth (cf. seção III-3).

2) - Cálculo Aproximado do Propagador $G_{oo\sigma}^{o(n)(\alpha)}(\omega)$

(a) Expressão para $G_{oo\sigma}^{o(n)(\alpha)}(\omega)$ em Termos de $\Lambda_{oo\sigma}^{n(\alpha)}(\omega)$

Vamos introduzir o propagador $G_{ij\sigma}^{o(n)(\alpha)}(\omega)$ (onde $0=A$ ou B), o qual descreve a propagação de um elétron de spin σ na banda α em presença apenas do potencial situado na origem. O índice n indica que a correção devida à coroa já foi introduzida nos propagadores que definem $G_{ij\sigma}^{o(n)(\alpha)}(\omega)$. Este propagador satisfaz a seguinte equação de Dyson:

$$G_{ij\sigma}^{o(n)(\alpha)}(\omega) = \Lambda_{ij\sigma}^{n(\alpha)}(\omega) + \Lambda_{io\sigma}^{n(\alpha)}(\omega) \left[\tilde{\epsilon}_{o\sigma}^{(\alpha)}(\omega) - \Sigma^{\sigma}(\omega) \right] G_{oj\sigma}^{o(n)(\alpha)}(\omega) \quad (V-2)$$

($0=A, B$)

onde $\Lambda_{ij\sigma}^{n(\alpha)}(\omega)$ descreve a propagação de um elétron apenas em presença do espalhamento pelos átomos da coroa, a qual está embebida num meio efetivo de auto-energia $\Sigma^{\sigma}(\omega)$.

Da equação (V-1) e definindo-se o operador médio através de

$$F^{\sigma}(\omega) = \omega - \Sigma^{\sigma}(\omega)$$

tem-se que o propagador médio da liga é dado por

$$\langle G_{ij\sigma}^{\alpha\alpha}(\omega) \rangle = \sum_{k \in BZ} \frac{e^{-ik(R_i - R_j)}}{\omega - \Sigma^{\sigma}(\omega) - \tilde{\epsilon}_{k\sigma}^{(\alpha)}(\omega)} \quad (V-3)$$

Portanto, o problema consiste em determinar a auto-energia $\Sigma^\sigma(\omega)$ levando-se em conta a existência de um "cluster". Note-se de passagem (cf. eq. (V-3)) que

$$\langle G_{ii\sigma}^{\alpha\alpha}(\omega) \rangle = \langle G_{00\sigma}^{\alpha\alpha}(\omega) \rangle = \sum_k \frac{1}{\omega - \Sigma^\sigma(\omega) - \tilde{\epsilon}_{k\sigma}^{(\alpha)}(\omega)} \equiv H^\sigma(\omega) \quad (V-4)$$

Se supusermos conhecido, pelo momento, o propagador $\Lambda_{ij\sigma}^{n(\alpha)}(\omega)$, então podemos calcular da eq. (V-2):

$$G_{00\sigma}^{o(n)(\alpha)}(\omega) = \frac{\Lambda_{00\sigma}^{n(\alpha)}(\omega)}{1 - \left[\tilde{\epsilon}_{0\sigma}^{(\alpha)}(\omega) - \Sigma^\sigma(\omega) \right] \Lambda_{00\sigma}^{n(\alpha)}(\omega)} \quad (V-5)$$

(O=A,B)

Deve-se notar que a igualdade (V-5) apresenta grande similaridade formal com as expressões obtidas anteriormente (vide por exemplo, eq. (II-20)) a partir das quais se calculava o número de átomos do tipo A ou B na origem. A diferença reside apenas no fato de que ao invés de $\langle G_{00\sigma}^{\alpha\alpha}(\omega) \rangle$ temos agora $\Lambda_{00\sigma}^{n(\alpha)}(\omega)$, o qual inclui o espalhamento pelos átomos da coroa (vide abaixo).

(b) Expressão para $\Lambda_{00\sigma}^{n(\alpha)}(\omega)$ em Termos de $\tau_{l\sigma}^{n(\alpha)}(\omega)$

A expressão (V-5) forneceria, analogamente à eq. (II-21), uma equação de auto-consistência para a auto-energia $\Sigma^\sigma(\omega)$ caso a forma explícita de $\Lambda_{00\sigma}^{n(\alpha)}(\omega)$ fosse conhecida. Portanto, o próximo passo consiste em determinar uma equação para este propagador. Lembrando-se que a função $\Lambda_{ij\sigma}^{n(\alpha)}(\omega)$ descreve o movimento de um elétron em presença do espalhamento por uma coroa de átomos de próximos vizinhos da origem embebidos num meio efetivo, este propagador deve satisfazer a seguinte equação de matriz-T:

$$\Lambda_{ij\sigma}^{n(\alpha)}(\omega) = \langle G_{ij\sigma}^{\alpha\alpha}(\omega) \rangle + \sum'_{\ell, m} \langle G_{i\ell\sigma}^{\alpha\alpha}(\omega) \rangle \tau_{\ell m\sigma}^{n(\alpha)}(\omega) \langle G_{mj\sigma}^{\alpha\alpha}(\omega) \rangle \quad (V-6)$$

onde \sum' significa que estamos somando apenas sobre os sítios ocupados pelos vizinhos mais próximos da origem.

Esta matriz T de espalhamento deve descrever espalhamentos individuais pelos átomos da coroa e espalhamentos múltiplos entre estes átomos. A sua equação é pois (similarmente à eq. (I-14)):

$$\tau_{\ell m\sigma}^{n(\alpha)}(\omega) = t_{\ell\sigma}^{(\alpha)}(\omega) \left[\delta_{\ell m} + \sum'_{p \neq \ell} \langle G_{\ell p\sigma}^{\alpha\alpha}(\omega) \rangle \tau_{pm\sigma}^{n(\alpha)}(\omega) \right] \quad (V-7)$$

O caráter de espalhamento múltiplo contido nesta equação fica mais explícito se escrevermos os primeiros termos da série de Born:

$$\begin{aligned} \tau_{\ell m\sigma}^{n(\alpha)}(\omega) &= t_{\ell\sigma}^{(\alpha)}(\omega) \delta_{\ell m} + t_{\ell\sigma}^{(\alpha)}(\omega) \sum'_{p \neq \ell} \langle G_{\ell p\sigma}^{\alpha\alpha}(\omega) \rangle \tau_{pm\sigma}^{n(\alpha)}(\omega) = \\ &= t_{\ell\sigma}^{(\alpha)}(\omega) \delta_{\ell m} + t_{\ell\sigma}^{(\alpha)}(\omega) \sum'_{p \neq \ell} \langle G_{\ell p\sigma}^{\alpha\alpha}(\omega) \rangle t_{p\sigma}^{(\alpha)}(\omega) + \\ &+ t_{\ell\sigma}^{(\alpha)}(\omega) \sum'_{p \neq \ell} \langle G_{\ell p\sigma}^{\alpha\alpha}(\omega) \rangle t_{p\sigma}^{(\alpha)}(\omega) \sum'_{q \neq p} \langle G_{pq\sigma}^{\alpha\alpha}(\omega) \rangle t_{q\sigma}^{(\alpha)}(\omega) + \dots \end{aligned} \quad (V-8)$$

onde lembramos que analogamente à eq. (I-13), a matriz de espalhamento a 1 sítio $t_{\ell\sigma}^{(\alpha)}(\omega)$ é:

$$t_{\ell\sigma}^{(\alpha)}(\omega) = \frac{\tilde{\epsilon}_{\ell\sigma}^{(\alpha)}(\omega) - \Sigma^{\sigma}(\omega)}{1 - \left[\tilde{\epsilon}_{\ell\sigma}^{(\alpha)}(\omega) - \Sigma^{\sigma}(\omega) \right] \langle G_{00\sigma}^{\alpha\alpha}(\omega) \rangle} \quad (V-9)$$

Tendo em vista a eq. (V-5) resta-nos calcular $\Lambda_{00\sigma}^{n(\alpha)}(\omega)$. Fazendo $i = j = 0$ em (V-6) obtêm-se:

$$\Lambda_{00\sigma}^{n(\alpha)}(\omega) = \langle G_{00\sigma}^{\alpha\alpha}(\omega) \rangle + \sum'_{\ell, m} \langle G_{0\ell\sigma}^{\alpha\alpha}(\omega) \rangle \tau_{\ell m\sigma}^{n(\alpha)}(\omega) \langle G_{m0\sigma}^{\alpha\alpha}(\omega) \rangle \quad (V-10)$$

Da definição (V-3) temos que

$$\langle G_{01\sigma}^{\alpha\alpha}(\omega) \rangle = \langle G_{10\sigma}^{\alpha\alpha}(\omega) \rangle = \sum_{k \in BZ} \frac{e^{ikR_1}}{\omega - \Sigma_{\sigma}^{\alpha}(\omega) - \tilde{\epsilon}_{k\sigma}^{(\alpha)}(\omega)} \equiv \langle G_{\sigma}^{\alpha\alpha}(R_1, \omega) \rangle \quad (V-11)$$

onde l é um primeiro vizinho qualquer da origem. Este resultado se deve à simetria do problema e ao fato de que $\tilde{\epsilon}_{k\sigma}^{(\alpha)}(\omega) = \tilde{\epsilon}_{-k\sigma}^{(\alpha)}(\omega)$. No caso de bandas híbridas adotaremos no cálculo de $\langle G_{\sigma}^{\alpha\alpha}(R_1, \omega) \rangle$ o modelo de Kishore e Joshi (27).

Nestas condições, lembrando que a soma que aparece em (V-10) é feita sobre os primeiros vizinhos da origem, podemos reescrever esta equação como:

$$\begin{aligned} \Lambda_{00\sigma}^{n(\alpha)}(\omega) &= \langle G_{00\sigma}^{\alpha\alpha}(\omega) \rangle + \left[\langle G_{\sigma}^{\alpha\alpha}(R_1, \omega) \rangle \right]^2 \sum_{\ell, m} \tau_{\ell m \sigma}^{n(\alpha)}(\omega) = \\ &= \langle G_{00\sigma}^{\alpha\alpha}(\omega) \rangle + \left[\langle G_{\sigma}^{\alpha\alpha}(R_1, \omega) \rangle \right]^2 \sum_{\ell} \tau_{\ell \sigma}^{n(\alpha)}(\omega) \end{aligned} \quad (V-12a)$$

sendo

$$\tau_{\ell \sigma}^{n(\alpha)}(\omega) = \sum_m \tau_{\ell m \sigma}^{n(\alpha)}(\omega) \quad (V-12b)$$

(c) Cálculo Exato de $\tau_{\ell \sigma}^{n(\alpha)}(\omega)$

Da equação (V-7) e somando sobre os m primeiros vizinhos da origem temos:

$$\tau_{\ell \sigma}^{n(\alpha)}(\omega) = t_{\ell \sigma}^{(\alpha)}(\omega) \left[1 + \sum_{p \neq \ell} \langle G_{\ell p \sigma}^{\alpha\alpha}(\omega) \rangle \tau_{p \sigma}^{n(\alpha)}(\omega) \right] = \quad (V-13a)$$

$$= t_{\ell \sigma}^{(\alpha)}(\omega) \left[1 - \langle G_{\ell \ell \sigma}^{\alpha\alpha}(\omega) \rangle \tau_{\ell \sigma}^{n(\alpha)}(\omega) + \sum_p \langle G_{\ell p \sigma}^{\alpha\alpha}(\omega) \rangle \tau_{p \sigma}^{n(\alpha)}(\omega) \right] \quad (V-13b)$$

Introduzindo-se a seguinte "matriz $T_{\ell\sigma}^{(\alpha)}(\omega)$ "

$$T_{\ell\sigma}^{(\alpha)}(\omega) = \frac{t_{\ell\sigma}^{(\alpha)}(\omega)}{1 + \langle G_{\ell\ell\sigma}^{\alpha\alpha}(\omega) \rangle t_{\ell\sigma}^{(\alpha)}(\omega)} \quad (V-14)$$

tem-se, então:

$$\tau_{\ell\sigma}^{n(\alpha)}(\omega) = T_{\ell\sigma}^{(\alpha)}(\omega) \left[1 + \sum_p' \langle G_{\ell p\sigma}^{\alpha\alpha}(\omega) \rangle \tau_{p\sigma}^{n(\alpha)}(\omega) \right]$$

que fornece para $T_{\ell\sigma}^{(\alpha)}(\omega)$:

$$T_{\ell\sigma}^{(\alpha)}(\omega) = \sum_p' \left[\delta_{\ell p} - T_{\ell\sigma}^{(\alpha)}(\omega) \langle G_{\ell p\sigma}^{\alpha\alpha}(\omega) \rangle \right] \tau_{p\sigma}^{n(\alpha)}(\omega) \equiv \sum_p' M_{\ell p\sigma}(\omega) \tau_{p\sigma}^{n(\alpha)}(\omega) \quad (V-15)$$

Invertendo-se a matriz $M_{\sigma}(\omega)$ obtêm-se para $\tau_{\ell\sigma}^{n(\alpha)}(\omega)$

$$\tau_{\ell\sigma}^{n(\alpha)}(\omega) = \sum_j' M_{\ell j\sigma}^{-1}(\omega) T_{j\sigma}^{(\alpha)}(\omega) \quad (V-16)$$

Note-se que em (V-16) todos os termos, em princípio, são conhecidos, dependendo apenas de $t_{\ell\sigma}^{(\alpha)}(\omega)$ e $\langle G_{\ell j\sigma}^{\alpha\alpha}(\omega) \rangle$, os quais envolvem $\Sigma^{\sigma}(\omega)$.

Substituindo (V-16) em (V-12a) tem-se

$$\Lambda_{00\sigma}^{n(\alpha)}(\omega) = \langle G_{00\sigma}^{\alpha\alpha}(\omega) \rangle + \left[\langle G_{\sigma}^{\alpha\alpha}(R_1, \omega) \rangle \right]^2 \sum_{\ell, j} M_{\ell j\sigma}^{-1}(\omega) T_{j\sigma}^{(\alpha)}(\omega) \quad (V-17)$$

A eq. (V-17), onde não foram introduzidas aproximações alêm do espírito CPA, apresenta duas dificuldades, a saber:

- i) a inversão da matriz $M_{\sigma}(\omega)$ que depende dos átomos situados nos sítios p da coroa (portanto é uma matriz $v \times v$), alêm de incluir implicitamente a auto-energia $\Sigma^{\sigma}(\omega)$;

ii) a segunda dificuldade pode ser vista substituindo-se (V-17) em (V-5); a condição de auto-consistência $\langle G_{00\sigma}^{\alpha\alpha}(\omega) \rangle = \langle G_{00\sigma}^{o(n)}(\alpha) \rangle_{\text{cluster}}$ determinando $\Sigma^{\sigma}(\omega)$ torna-se muito complicada devido à existência da dependência simultânea explícita nos sítios ℓ e j da coroa no último termo de (V-17).

(d) Expressão Aproximada para $\tau_{\ell\sigma}^{n(\alpha)}(\omega)$ em Termos de $\bar{\tau}_{\sigma}^{n(\alpha)}(\omega)$

Uma aproximação mais simples para efetuar o cálculo do propagador $\Lambda_{00\sigma}^{n(\alpha)}(\omega)$ é a proposta de Brouers et al.⁽⁵⁾. Esta consiste em substituir a matriz $\tau_{p\sigma}^{n(\alpha)}(\omega)$ que aparece na equação (V-13a) (portanto envolvendo efetuar uma soma em p) por uma matriz média (a qual vai depender do sítio ℓ já que $p \neq \ell$). Para isto, vamos introduzir a matriz média associada à coroa (n_A, n_B) , dada por:

$$\bar{\tau}_{\sigma}^{n(\alpha)}(\omega) = \frac{1}{v} \left\{ n_A \tau_A^{n(\alpha)}(\omega) + n_B \tau_B^{n(\alpha)}(\omega) \right\} \quad (V-18)$$

Suponhamos, agora, que o sítio $\ell \neq p$ da coroa esteja ocupado por um átomo A

$$\langle \tau_{p\sigma}^{n(\alpha)}(\omega) \rangle_{\ell=A} = \frac{(n_A - 1) \tau_{A\sigma}^{n(\alpha)}(\omega) + n_B \tau_{B\sigma}^{n(\alpha)}(\omega)}{v - 1} = \frac{v \bar{\tau}_{\sigma}^{n(\alpha)}(\omega) - \tau_{A\sigma}^{n(\alpha)}(\omega)}{v - 1} \quad (V-19a)$$

e analogamente para um átomo do tipo B:

$$\langle \tau_{p\sigma}^{n(\alpha)}(\omega) \rangle_{\ell=B} = \frac{n_A \tau_{A\sigma}^{n(\alpha)}(\omega) + (n_B - 1) \tau_{B\sigma}^{n(\alpha)}(\omega)}{v - 1} = \frac{v \bar{\tau}_{\sigma}^{n(\alpha)}(\omega) - \tau_{B\sigma}^{n(\alpha)}(\omega)}{v - 1} \quad (V-19b)$$

Portanto, se em (V-13a) substituirmos $\tau_{p\sigma}^{n(\alpha)}(\omega)$ pela matriz média sobre os $(v-1)$ sítios distintos de ℓ definida acima, a qual pode ser

escrita compactamente como:

$$\langle \tau_{p\sigma}^{n(\alpha)}(\omega) \rangle_{\ell} = \frac{v \tau_{\sigma}^{-n(\alpha)}(\omega) - \tau_{\ell\sigma}^{n(\alpha)}(\omega)}{v - 1} \quad (\ell = A, B) \quad (V-19c)$$

podemos reescrever a eq. (V-13a) como:

$$\begin{aligned} \tau_{\ell\sigma}^{n(\alpha)}(\omega) &\approx t_{\ell\sigma}^{(\alpha)}(\omega) \left\{ 1 + \frac{v \tau_{\sigma}^{-n(\alpha)}(\omega) - \tau_{\ell\sigma}^{n(\alpha)}(\omega)}{v - 1} \sum_{p \neq \ell}' \langle G_{\ell p\sigma}^{\alpha\alpha}(\omega) \rangle \right\} = \\ &= t_{\ell\sigma}^{(\alpha)}(\omega) + t_{\ell\sigma}^{(\alpha)}(\omega) \left\{ \frac{1}{v-1} \sum_{p \neq \ell}' \langle G_{\ell p\sigma}^{\alpha\alpha}(\omega) \rangle \right\} \left[v \tau_{\sigma}^{-n(\alpha)}(\omega) - \tau_{\ell\sigma}^{n(\alpha)}(\omega) \right] = \\ &= t_{\ell\sigma}^{(\alpha)}(\omega) + t_{\ell\sigma}^{(\alpha)}(\omega) \Gamma_{\ell\sigma}(\omega) \left[v \tau_{\sigma}^{-n(\alpha)}(\omega) - \tau_{\ell\sigma}^{n(\alpha)}(\omega) \right] \end{aligned} \quad (V-20a)$$

onde

$$\begin{aligned} \Gamma_{\ell\sigma}(\omega) &= \frac{1}{v-1} \sum_{m \neq \ell}' \langle G_{\ell m\sigma}^{\alpha\alpha}(\omega) \rangle = \\ &= \frac{1}{v-1} \left\{ \sum_m' \langle G_{\ell m\sigma}^{\alpha\alpha}(\omega) \rangle - \langle G_{00\sigma}^{\alpha\alpha}(\omega) \rangle \right\} \end{aligned} \quad (V-20b)$$

Usando (V-3) o somatório que aparece na expressão acima fica:

$$\begin{aligned} \sum_m' \langle G_{\ell m\sigma}^{\alpha\alpha}(\omega) \rangle &= \sum_m' \sum_{k \in BZ} \frac{e^{-ik(R_{\ell} - R_m)}}{\omega - \Sigma_{\sigma}(\omega) - \tilde{\epsilon}_{k\sigma}^{(\alpha)}(\omega)} = \\ &= \sum_{k \in BZ} \frac{s(k) e^{-ikR_{\ell}}}{\omega - \Sigma_{\sigma}(\omega) - \tilde{\epsilon}_{k\sigma}^{(\alpha)}(\omega)} \end{aligned} \quad (V-21a)$$

Observemos que, por razões de simetria, a última expressão de (V -

21a), similarmente \tilde{a} (V-11), assume o mesmo valor para qualquer vizinho mais próximo da origem. Segue-se então que:

$$\begin{aligned} \sum_m' \langle G_{\ell m \sigma}^{\alpha \alpha}(\omega) \rangle &= \frac{1}{V} \sum_{\ell}' \sum_{k \in \text{BZ}} \frac{s(k) e^{-ikR_{\ell}}}{\omega - \Sigma_{\sigma}(\omega) - \tilde{\epsilon}_{k\sigma}^{(\alpha)}(\omega)} = \\ &= \frac{1}{V} \sum_{k \in \text{BZ}} \frac{[s(k)]^2}{\omega - \Sigma_{\sigma}(\omega) - \tilde{\epsilon}_{k\sigma}^{(\alpha)}(\omega)} \end{aligned} \quad (\text{V-21b})$$

Aproximando-se $|V_{\alpha\beta}(k)|^2 \approx |V_{\alpha\beta}|^2$ e usando o modelo de Kishore e Joshi⁽²⁷⁾ podemos reescrever a expressão acima como:

$$\sum_m' \langle G_{\ell m \sigma}^{\alpha \alpha}(\omega) \rangle = \frac{1}{V} \int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon \frac{\tilde{\rho}(\epsilon)}{\omega - \Sigma_{\sigma}(\omega) - \tilde{E}_{\sigma}^{(\alpha)}(\omega)} \quad (\text{V-22a})$$

onde a função $\tilde{\rho}(\epsilon)$ é definida como:

$$\tilde{\rho}(\epsilon) = \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int_{S(\epsilon)} \frac{[s(k)]^2}{|\nabla_k \epsilon|} \delta(\epsilon - \epsilon_k) dS_k \quad (\text{V-22b})$$

e a energia renormalizada $\tilde{E}_{\sigma}^{(\alpha)}(\omega)$ dependente da aproximação utilizada é:

$$\tilde{E}_{\sigma}^{(\alpha)}(\omega) = c_{-\sigma} \epsilon + \frac{a_{-\sigma} |V_{\alpha\beta}|^2}{\omega - a_{-\sigma} \epsilon - b_{-\sigma} + \sigma h_0^{(\beta)}} \quad (\text{V-22c})$$

os coeficientes $a_{-\sigma}$, $b_{-\sigma}$ e $c_{-\sigma}$ sendo definidos na tabela do Apêndice E.

Conclui-se das eqs. (V-20b) e (V-22a) que

$$\Gamma_{\ell\sigma}(\omega) = \Gamma_{\sigma}(\omega) \quad (\text{V-23})$$

Portanto, de (V-20a) temos:

$$\tau_{\ell\sigma}^{n(\alpha)}(\omega) = \frac{t_{\ell\sigma}^{(\alpha)}(\omega)}{1 + \Gamma_{\sigma}(\omega) t_{\ell\sigma}^{(\alpha)}(\omega)} \left[1 + \Gamma_{\sigma}(\omega) v \bar{\tau}_{\sigma}^{n(\alpha)}(\omega) \right] \quad (V-24)$$

(e) Expressão Aproximada para $\Lambda_{\sigma\sigma}^{n(\alpha)}(\omega)$ em Termos de $\bar{X}_{\sigma}(\omega)$

Da expressão (V-12a) vemos que é necessário calcular $\sum_{\ell} \tau_{\ell\sigma}^{n(\alpha)}(\omega)$, portanto,

$$\begin{aligned} \sum_{\ell} \tau_{\ell\sigma}^{n(\alpha)}(\omega) &= \left[1 + \Gamma_{\sigma}(\omega) v \bar{\tau}_{\sigma}^{n(\alpha)}(\omega) \right] \sum_{\ell} \frac{t_{\ell\sigma}^{(\alpha)}(\omega)}{1 + \Gamma_{\sigma}(\omega) t_{\ell\sigma}^{(\alpha)}(\omega)} = \\ &= \left[1 + \Gamma_{\sigma}(\omega) v \bar{\tau}_{\sigma}^{n(\alpha)}(\omega) \right] v \left\langle \frac{t_{\ell\sigma}^{(\alpha)}(\omega)}{1 + \Gamma_{\sigma}(\omega) t_{\ell\sigma}^{(\alpha)}(\omega)} \right\rangle_{\text{cluster}}^{(n_A, n_B)} = \\ &= \left[1 + \Gamma_{\sigma}(\omega) v \bar{\tau}_{\sigma}^{n(\alpha)}(\omega) \right] v \bar{X}_{\sigma}(\omega) \end{aligned} \quad (V-25a)$$

onde $\bar{X}_{\sigma}(\omega)$ é definido por:

$$\bar{X}_{\sigma}(\omega) = \frac{1}{v} \left\{ n_A \frac{t_{A\sigma}^{(\alpha)}(\omega)}{1 + \Gamma_{\sigma}(\omega) t_{A\sigma}^{(\alpha)}(\omega)} + n_B \frac{t_{B\sigma}^{(\alpha)}(\omega)}{1 + \Gamma_{\sigma}(\omega) t_{B\sigma}^{(\alpha)}(\omega)} \right\} \quad (V-25b)$$

Observe-se que tomar a média sobre todas as possíveis configurações de um "cluster" com n_A e n_B ($n_B = v - n_A$) fixos (cf. (V-25)) antes de substituirmos em (V-12a) e depois em (V-5) é equivalente a considerar apenas o efeito médio da coroa, evitando assim a dificuldade (ii) citada anteriormente.

Por outro lado, tomando-se a média e usando (V-25b), temos de (V-24):

$$\bar{\tau}_\sigma^{n(\alpha)}(\omega) = \bar{X}_\sigma(\omega) \left[1 + \Gamma_\sigma(\omega) v \bar{\tau}_\sigma^{n(\alpha)}(\omega) \right]$$

ou alternativamente

$$\bar{\tau}_\sigma^{n(\alpha)}(\omega) = \frac{\bar{X}_\sigma(\omega)}{1 - v \Gamma_\sigma(\omega) \bar{X}_\sigma(\omega)} \quad (V-26)$$

A expressão final para a soma sobre ℓ de (V-25a) é então:

$$\sum_{\ell} \tau_{\ell\sigma}^{n(\alpha)}(\omega) = v \frac{\bar{X}_\sigma(\omega)}{1 - v \Gamma_\sigma(\omega)} \quad (V-27)$$

que substituída em (V-12a) conduz ao seguinte resultado:

$$\Lambda_{00\sigma}^{n(\alpha)}(\omega) = \langle G_{00\sigma}^{\alpha\alpha}(\omega) \rangle + \left[\langle G_{\sigma}^{\alpha\alpha}(R_1, \omega) \rangle \right]^2 \frac{v \bar{X}_\sigma(\omega)}{1 - v \Gamma_\sigma(\omega) \bar{X}_\sigma(\omega)} \quad (V-28)$$

A eq. (V-28) fornece o propagador em presença do espalhamento introduzido pela coroa embebida no meio efetivo. Note-se que nas funções $\Gamma_\sigma(\omega)$, $\bar{X}_\sigma(\omega)$, $\langle G_{\sigma}^{\alpha\alpha}(R_1, \omega) \rangle$ e $\langle G_{00\sigma}^{\alpha\alpha}(\omega) \rangle$ intervêm apenas a auto-energia $\Sigma^\sigma(\omega)$, com uma única exceção (conferir eq.(V-25b)) de serem dadas as proporções n_A e n_B . Portanto, não há necessidade de se efetuar mais nenhuma média sobre as configurações em (V-28).

(f) Obtenção do Propagador $G_{00\sigma}^{o(n)}(\alpha)(\omega)$ em Termos do Propagador Efetivo $\langle \bar{G}_{00\sigma}^{\alpha\alpha}(\omega) \rangle$

Substituindo-se (V-28) em (V-5) obtemos finalmente o propagador em presença do "cluster", o átomo central sendo do tipo A ou B. O resultado é

$$G_{00\sigma}^{0(n)(\alpha)}(\omega) = \frac{\langle G_{00\sigma}^{\alpha\alpha}(\omega) \rangle + \left[\langle G_{\sigma}^{\alpha\alpha}(R_1, \omega) \rangle \right]^2 \frac{v\bar{X}_{\sigma}(\omega)}{1 - v\Gamma_{\sigma}(\omega)\bar{X}_{\sigma}(\omega)}}{1 - \left[\bar{\epsilon}_{0\sigma}^{(\alpha)}(\omega) - \Sigma^{\sigma}(\omega) \right] \left\{ \langle G_{00\sigma}^{\alpha\alpha}(\omega) \rangle + \left[\langle G_{\sigma}^{\alpha\alpha}(R_1, \omega) \rangle \right]^2 \frac{v\bar{X}_{\sigma}(\omega)}{1 - v\Gamma_{\sigma}(\omega)\bar{X}_{\sigma}(\omega)} \right\}} \quad (V-29)$$

Obviamente se desprezarmos a propagação entre a origem e um próximo vizinho qualquer ($\langle G_{\sigma}^{\alpha\alpha}(R_1, \omega) \rangle = 0$) recaímos na expressão usual CPA (eq. (II-20)). Por outro lado, para colocarmos a expressão (V-29) numa forma comparável com o resultado CPA vamos introduzir a seguinte definição (que corresponde ao propagador $\Lambda_{00\sigma}^{n(\alpha)}(\omega)$ calculado nas aproximações citadas anteriormente)

$$\langle \bar{G}_{00\sigma}^{\alpha\alpha}(\omega) \rangle = \langle G_{00\sigma}^{\alpha\alpha}(\omega) \rangle + \langle G_{\sigma}^{\alpha\alpha}(R_1, \omega) \rangle \frac{v\bar{X}_{\sigma}(\omega)}{1 - v\bar{X}_{\sigma}(\omega)\Gamma_{\sigma}(\omega)} \langle G_{\sigma}^{\alpha\alpha}(R_1, \omega) \rangle \quad (V-30a)$$

Vemos da expressão acima que o propagador efetivo na origem $\langle \bar{G}_{00\sigma}^{\alpha\alpha}(\omega) \rangle$ é constituído de dois termos: o primeiro sendo o propagador médio usual e o segundo descreve um processo em que o elétron se propaga da origem até um próximo vizinho, é espalhado por uma matriz T efetiva que incorpora de uma maneira aproximada o espalhamento múltiplo produzido pela coroa, e em seguida retorna ao sítio central.

Nestas condições, (V-29) se reescreve como:

$$G_{00\sigma}^{0(n)(\alpha)}(\omega) = \frac{\langle \bar{G}_{00\sigma}^{\alpha\alpha}(\omega) \rangle}{1 - \left[\bar{\epsilon}_{0\sigma}^{(\alpha)}(\omega) - \Sigma^{\sigma}(\omega) \right] \langle \bar{G}_{00\sigma}^{\alpha\alpha}(\omega) \rangle} \quad (V-30b)$$

que é formalmente idêntico à expressão usual CPA (II-20).

3) - Equação de Auto-Consistência para $\Sigma^\sigma(\omega)$

Cumpra observar que o propagador $G_{00\sigma}^{0(n)(\alpha)}(\omega)$ obtido na eq. (V-30b) refere-se a uma coroa que tenha n_A átomos A e $n_B = (v - n_A)$ átomos B. No entanto, não precisamos determinar n_i ($i=A,B$) para uma dada liga visto que a condição de auto-consistência para $\Sigma^\sigma(\omega)$ envolve uma soma sobre todas as possíveis configurações de "clusters" com um certo número v (n_A variando, portanto, de zero até v ; $n_B = v - n_A$), a saber:

$$\langle G_{00\sigma}^{\alpha\alpha}(\omega) \rangle = \sum_{0,n} P_0^{(n)} G_{00\sigma}^{0(n)(\alpha)}(\omega) \quad (V-31)$$

$P_0^{(n)}$ sendo a probabilidade de ocorrência do "cluster" $O(n) = O(n_A, n_B)$.

Assumindo que "clusters" com n_A e n_B comuns sejam equivalentes e que a distribuição de átomos na liga seja totalmente aleatória podemos reescrever a condição (V-31) como:

$$\langle G_{00\sigma}^{\alpha\alpha}(\omega) \rangle = c_A \langle G_{00\sigma}^{\alpha\alpha}(\omega) \rangle_A + c_B \langle G_{00\sigma}^{\alpha\alpha}(\omega) \rangle_B \quad (V-32a)$$

onde

$$\langle G_{00\sigma}^{\alpha\alpha}(\omega) \rangle_0 = \sum_{\substack{n_A=0 \\ (n_B=v-n_A)}}^v P^{(n_A, n_B)} G_{00\sigma}^{0(n)(\alpha)}(\omega) \quad (V-32b)$$

$$P^{(n_A, n_B)} = \frac{P_0^{(n)}}{c_0} = (c_0)^{n_A} (1-c_0)^{n_B} c_v^{n_A} \quad (V-32c)$$

$$(0=A,B)$$

o número de "clusters" com n_A átomos A sendo dado pelo coeficiente combinatório

$$C_v^{n_A} = \frac{v!}{n_A!(v-n_A)!} \quad (V-32d)$$

As equações (V-32) e (V-30b) determinam portanto auto -
-consistentemente a auto-energia $\Sigma^\sigma(\omega)$, que permite calcular os \bar{n}
meros de ocupação médios para um átomo A ou B, através da fórmula:

$$\langle n_{0\sigma}^{(\alpha)} \rangle = \mathcal{F}_\omega \left\{ \langle G_{00\sigma}^{\alpha\alpha}(\omega) \rangle_0 \right\} \quad (0=A,B) \quad (V-33)$$

Finalmente, cumpre ressaltar que, uma vez que não inclu \bar{u}
mos desordem na banda β e na mistura $V_{\alpha\beta}$, o espalhamento devido \bar{a}
coroa \bar{e} suposto ocorrer *apenas* na banda α (embora a hibridização
modifique o propagador médio $\langle G_{00\sigma}^{\alpha\alpha}(\omega) \rangle$).

DISCUSSÕES, CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Ligas metálicas binárias com desordem substitucional foram discutidas ao longo deste trabalho focalizando separadamente quatro aspectos:

- i) o efeito de se tratar correlações elétron- elétron em diversas aproximações no caso mais simples correspondente a metais tipo transição;
- ii) sistemas mais complexos tais como ligas de metais de actinídeos onde a existência simultânea de correlações nas duas bandas envolvidas introduz um grau de complexidade a mais, nos quais, por simplicidade, nos restringimos às aproximações Hartree-Fock e Hubbard;
- iii) o problema da desordem fora da diagonal, cuja relevância se torna cada vez mais clara, foi abordada apenas na sua formulação mais simples devido a Brouers e Van der Rest⁽¹⁶⁾;
- iv) a introdução de efeitos de vizinhança discutidos no âmbito de um problema a uma banda (a extensão para incluir hibridização não devendo introduzir maiores complicações) pressupõe apenas a equação geral para o propagador à configuração dada (existência de um locador). A maneira de se tratar os efeitos dinâmicos, nestas condições, é arbitrária, podendo

abranger desde a aproximação Hartree-Fock até a aproximação Roth.

No método variacional de Roth a introdução de um tunelamento efetivo permite incluir efeitos de renormalização da massa efetiva, em cujo cálculo desprezou-se a correção de "resonance broadening"⁽²²⁾(*). Mesmo neste tratamento simplificado e calculando-se a propagação simultânea e independente de elétrons de spins opostos entre sítios vizinhos (aproximação de bandas estreitas) na sua forma mais simples, ou seja, através de um propagador médio, a dependência nos sítios i e l no tunelamento efetivo (desordem não-diagonal) faz intervir os números de ocupação respectivos destes sítios. A situação mais geral a ser idealmente resolvida seria, similarmente a Kerker⁽¹⁹⁾, permitir que a renormalização da massa efetiva fosse tratada exatamente, incluindo, pois, esta desordem (existente mesmo na hipótese de que o termo de "hopping" T_{ij} seja invariante por translação).

Um comentário de ordem geral relativo a todo este trabalho são as duas etapas do tratamento dos efeitos da desordem em presença de correlação: estuda-se o propagador a um elétron a uma configuração fixa, obtêm-se a sua equação de movimento (através do seu locador) e em seguida recai-se num problema CPA clássico ou com correção de próximos vizinhos. Nestas condições, o propagador dependente da configuração contém as informações dinâmicas (médias quânticas e estatísticas), ao passo que o propagador médio contém o ingrediente suplementar da média sobre as possíveis

(*) No Apêndice B esta correção será levada em conta no cálculo formal de $A_{-\sigma}$, mas sua influência na obtenção auto-consistente das susceptibilidades parciais não será examinada.

configurações. Dois métodos distintos foram utilizados na literatura para o tratamento destes sistemas. O primeiro procura soluções auto-consistentes para os números de ocupação dependentes do spin, e conseqüentemente, a região de soluções ferromagnéticas em função dos parâmetros da teoria e da concentração de átomos. O outro método, tipicamente um método de resposta linear, considera a resposta em primeira ordem a um pequeno campo magnético uniforme aplicado ao sistema desordenado. Através deste método obtêm-se susceptibilidades (em geral susceptibilidades parciais) as quais podem fornecer através dos zeros de seus denominadores o critério de instabilidade ferromagnética. Para regiões no espaço dos parâmetros onde a liga é paramagnética, este método tem a vantagem sobre o primeiro de permitir o cálculo de interações hiperfinas (medidas, por exemplo, pela técnica de NMR através do "knight-shift"). Além dos problemas numéricos introduzidos pela solução auto-consistente a campo externo nulo, a outra dificuldade na comparação com dados experimentais reside em obter boas estimativas para os parâmetros de acoplamento hiperfino (em particular, as constantes de "co-polarization" para os estados d e f). Obviamente cálculos mais pretensiosos visando à obtenção da relaxação de Korringa⁽⁴⁸⁾ exigem a extensão destes resultados para incluir a frequência nos campos externos (assumido estático ao longo desta tese). Embora não efetuado explicitamente neste trabalho, o cálculo destas quantidades físicas utilizando-se a aproximação de primeiros vizinhos e, conseqüentemente, introduzindo o detalhe fino das curvas de densidade de estados, constituiria uma melhoria importante que deverá ser objeto de trabalho futuro.

Outra possível abertura fornecida por esta tese consiste em discutir a situação encontrada em ligas ternárias cuja concen -

tração de um dos átomos é muito pequena a ponto de poder ser considerada como uma perturbação localizada na origem. Nestas condições, a presença desta perturbação localizada, tendo como consequência a quebra da invariância por translação do meio efetivo associado à liga binária não-perturbada, coloca alguns problemas quando interações elétron-elétron estão presentes. Experiência prévia neste campo mostra que a propagação de um elétron correlacionado de spin σ , em presença de oscilações do número de ocupação dos elétrons de spin $-\sigma$ produzidas pela perturbação localizada, introduz efeitos suplementares à mera perturbação sobre o sistema descrito pela propagação de elétrons em um meio efetivo. Este é um assunto que merece particular interesse de investigações futuras, já existindo na literatura várias situações experimentais controvertidas.

APÊNDICE A

DEMONSTRAÇÃO DE QUE $\tilde{\Omega}_{i-\sigma}^{(\lambda)} = 0$ ($\lambda = \alpha, \beta$)

Consideremos inicialmente a função $\tilde{\Omega}_{i-\sigma}^{(\alpha)}$, cuja definição relembremos (vide (III-55c)).

$$\begin{aligned} \tilde{\Omega}_{i-\sigma}^{(\alpha)} = \sum_{\ell} T_{i\ell}^{(\alpha)} \left\{ \langle \alpha_{i-\sigma}^+ \alpha_{\ell-\sigma} \rangle - \langle \alpha_{\ell-\sigma}^+ \alpha_{i-\sigma} \rangle \right\} + \sum_{\ell} \left\{ V_{\alpha\beta}(R_i - R_{\ell}) \langle \alpha_{i-\sigma}^+ \beta_{\ell-\sigma} \rangle - \right. \\ \left. - V_{\beta\alpha}(R_i - R_{\ell}) \langle \beta_{\ell-\sigma}^+ \alpha_{i-\sigma} \rangle \right\} \end{aligned} \quad (A-1)$$

Nesta expressão o sítio i está ocupado por um átomo do tipo A ou B, de forma que as funções de correlação devem ser deduzidas dos propagadores $\langle G(\omega) \rangle_i$. Assim sendo, podemos reescrever (A-1) como:

$$\begin{aligned} \tilde{\Omega}_{i-\sigma}^{(\alpha)} = \sum_{\ell} T_{i\ell}^{(\alpha)} \left\{ \mathcal{F}_{\omega} \left[\langle G_{\ell i-\sigma}^{\alpha\alpha}(\omega) \rangle_i \right] - \mathcal{F}_{\omega} \left[\langle G_{i\ell-\sigma}^{\alpha\alpha}(\omega) \rangle_i \right] \right\} + \\ + \sum_{\ell} \left\{ V_{\alpha\beta}(R_i - R_{\ell}) \mathcal{F}_{\omega} \left[\langle G_{\ell i-\sigma}^{\beta\alpha}(\omega) \rangle_i \right] - V_{\beta\alpha}(R_i - R_{\ell}) \mathcal{F}_{\omega} \left[\langle G_{i\ell-\sigma}^{\alpha\beta}(\omega) \rangle_i \right] \right\} \end{aligned} \quad (A-2)$$

Começaremos pelo caso mais simples, qual seja, pelo primeiro termo de (A-2). Relembrando a equação (II-19), temos que o propagador α - α satisfaz a:

$$\langle G_{\ell j\sigma}^{\alpha\alpha}(\omega) \rangle_i = \langle G_{\ell j\sigma}^{\alpha\alpha}(\omega) \rangle + \langle G_{\ell i\sigma}^{\alpha\alpha}(\omega) \rangle \frac{F^{\sigma}(\omega) - F_i^{\sigma}(\omega)}{1 - [F^{\sigma}(\omega) - F_i^{\sigma}(\omega)] \langle G_{i i\sigma}^{\alpha\alpha}(\omega) \rangle} \langle G_{i j\sigma}^{\alpha\alpha}(\omega) \rangle \quad (A-3)$$

Especificando os sítios j e ℓ respectivamente, tem-se que:

$$\begin{aligned} \langle G_{\ell i \sigma}^{\alpha \alpha}(\omega) \rangle_i &= \langle G_{\ell i \sigma}^{\alpha \alpha}(\omega) \rangle \left\{ 1 + \frac{[F^\sigma(\omega) - F_i^\sigma(\omega)] \langle G_{i i \sigma}^{\alpha \alpha}(\omega) \rangle}{1 - [F^\sigma(\omega) - F_i^\sigma(\omega)] \langle G_{i i \sigma}^{\alpha \alpha}(\omega) \rangle} \right\} = \\ &= \frac{\langle G_{\ell i \sigma}^{\alpha \alpha}(\omega) \rangle}{1 - [F^\sigma(\omega) - F_i^\sigma(\omega)] \langle G_{i i \sigma}^{\alpha \alpha}(\omega) \rangle} \end{aligned} \quad (A-4a)$$

e

$$\begin{aligned} \langle G_{i \ell \sigma}^{\alpha \alpha}(\omega) \rangle_i &= \langle G_{i \ell \sigma}^{\alpha \alpha}(\omega) \rangle \left\{ 1 + \frac{[F^\sigma(\omega) - F_i^\sigma(\omega)] \langle G_{i i \sigma}^{\alpha \alpha}(\omega) \rangle}{1 - [F^\sigma(\omega) - F_i^\sigma(\omega)] \langle G_{i i \sigma}^{\alpha \alpha}(\omega) \rangle} \right\} = \\ &= \frac{\langle G_{i \ell \sigma}^{\alpha \alpha}(\omega) \rangle}{1 - [F^\sigma(\omega) - F_i^\sigma(\omega)] \langle G_{i i \sigma}^{\alpha \alpha}(\omega) \rangle} \end{aligned} \quad (A-4b)$$

Usando a igualdade (III-66) conclui-se então que:

$$\langle G_{\ell i - \sigma}^{\alpha \alpha}(\omega) \rangle_i = \langle G_{i \ell - \sigma}^{\alpha \alpha}(\omega) \rangle_i \quad (A-5)$$

de onde segue-se que o primeiro somatório em (A-2) é nulo.

Vamos agora calcular explicitamente o último termo de (A-2). Para isto precisamos de obter os propagadores $\langle G_{\ell i - \sigma}^{\beta \alpha}(\omega) \rangle_i$ e $\langle G_{i \ell - \sigma}^{\alpha \beta}(\omega) \rangle_i$. Para calcularmos estes propagadores médios em presença de um átomo do tipo A ou B no sítio i , comecemos pela seguinte expressão (do tipo da equação de Dyson):

$$G = \langle G \rangle + \langle G \rangle V G \quad (A-6)$$

onde $\langle G \rangle$ é a média sobre as configurações do propagador G , e V é o operador localizado no sítio i dado por $|i, \alpha\rangle V_i \langle i, \alpha|$

Os elementos de matriz $\beta-\alpha$ e $\alpha-\beta$ de (A-6) são:

$$\langle G_{\ell j \sigma}^{\beta \alpha}(\omega) \rangle_i = \langle G_{\ell j \sigma}^{\beta \alpha}(\omega) \rangle + \langle G_{\ell i \sigma}^{\beta \alpha}(\omega) \rangle V_i \langle G_{i j \sigma}^{\alpha \alpha}(\omega) \rangle_i \quad (A-7a)$$

e

$$\langle G_{\ell j \sigma}^{\alpha \beta}(\omega) \rangle_i = \langle G_{\ell j \sigma}^{\alpha \beta}(\omega) \rangle + \langle G_{\ell i \sigma}^{\alpha \alpha}(\omega) \rangle V_i \langle G_{i j \sigma}^{\alpha \beta}(\omega) \rangle_i \quad (A-7b)$$

com

$$V_i = F^\sigma(\omega) - F_i^\sigma(\omega) \quad (A-7c)$$

Fazendo $\ell = i$ na expressão (A-3) obtêm-se para $\langle G_{ij\sigma}^{\alpha\alpha}(\omega) \rangle_i$:

$$\langle G_{ij\sigma}^{\alpha\alpha}(\omega) \rangle_i = \frac{\langle G_{ij\sigma}^{\alpha\alpha}(\omega) \rangle}{1 - [F^\sigma(\omega) - F_i^\sigma(\omega)] \langle G_{ii\sigma}^{\alpha\alpha}(\omega) \rangle}$$

que substituído em (A-7a) fornece:

$$\langle G_{\ell j\sigma}^{\beta\alpha}(\omega) \rangle_i = \langle G_{\ell j\sigma}^{\beta\alpha}(\omega) \rangle + \langle G_{\ell i\sigma}^{\beta\alpha}(\omega) \rangle \frac{F^\sigma(\omega) - F_i^\sigma(\omega)}{1 - [F^\sigma(\omega) - F_i^\sigma(\omega)] \langle G_{ii\sigma}^{\alpha\alpha}(\omega) \rangle} \langle G_{ij\sigma}^{\alpha\alpha}(\omega) \rangle \quad (A-8)$$

Tomando $\ell = i$ em (A-7b) obtêm-se:

$$\langle G_{ij\sigma}^{\alpha\beta}(\omega) \rangle_i = \frac{\langle G_{ij\sigma}^{\alpha\beta}(\omega) \rangle}{1 - [F^\sigma(\omega) - F_i^\sigma(\omega)] \langle G_{ii\sigma}^{\alpha\alpha}(\omega) \rangle}$$

e levando a expressão acima em (A-7b) tem-se:

$$\langle G_{\ell j\sigma}^{\alpha\beta}(\omega) \rangle_i = \langle G_{\ell j\sigma}^{\alpha\beta}(\omega) \rangle + \langle G_{\ell i\sigma}^{\alpha\alpha}(\omega) \rangle \frac{F^\sigma(\omega) - F_i^\sigma(\omega)}{1 - [F^\sigma(\omega) - F_i^\sigma(\omega)] \langle G_{ii\sigma}^{\alpha\alpha}(\omega) \rangle} \langle G_{ij\sigma}^{\alpha\beta}(\omega) \rangle \quad (A-9)$$

Vamos usar agora as soluções (A-8) e (A-9) para calcular - mos o segundo termo de (A-2). Tomando $j = i$ em (A-8) tem-se:

$$\langle G_{\ell i\sigma}^{\beta\alpha}(\omega) \rangle_i = \frac{\langle G_{\ell i\sigma}^{\beta\alpha}(\omega) \rangle}{1 - [F^\sigma(\omega) - F_i^\sigma(\omega)] \langle G_{ii\sigma}^{\alpha\alpha}(\omega) \rangle} \quad (A-10a)$$

Similarmente, fazendo $\ell=i$ e $j=\ell$ em (A-9) chega-se a:

$$\langle G_{i\ell\sigma}^{\alpha\beta}(\omega) \rangle_i = \frac{\langle G_{i\ell\sigma}^{\alpha\beta}(\omega) \rangle}{1 - [F^\sigma(\omega) - F_i^\sigma(\omega)] \langle G_{ii\sigma}^{\alpha\alpha}(\omega) \rangle} \quad (A-10b)$$

Resta-nos obter os propagadores médios $\langle G_{\ell i\sigma}^{\beta\alpha}(\omega) \rangle$ e

$\langle G_{i\ell\sigma}^{\alpha\beta}(\omega) \rangle$. Das equações (III-60) e (III-65a), tem-se:

$$\langle G_{ij\sigma}^{\beta\alpha}(\omega) \rangle_k = \frac{\bar{n}_{-\sigma}^{(\beta)} V_{\beta\alpha}(k)}{(\omega - \bar{\epsilon}_{k\sigma}^{(\beta)}) [F^\sigma(\omega) - \bar{\epsilon}_{k\sigma}^{(\alpha)}(\omega)]}$$

que combinado com a definição (III-65b) fornece:

$$\langle G_{ij\sigma}^{\beta\alpha}(\omega) \rangle_k = \frac{\bar{n}_{-\sigma}^{(\beta)} V_{\beta\alpha}(k)}{(\omega - \bar{\epsilon}_{k\sigma}^{(\beta)}) (F^\sigma(\omega) - \epsilon_k^{(\alpha)}) - \bar{n}_{-\sigma}^{(\beta)} |V_{\alpha\beta}(k)|^2} = V_{\alpha\beta}(k) L_k(\omega) \quad (A-11)$$

Vamos agora calcular explicitamente o propagador $\langle G_{ij\sigma}^{\alpha\beta}(\omega) \rangle_k$. Combinando-se as equações (III-71b) e (III-72) obtêm-se que:

$$\langle G_{ij\sigma}^{\alpha\beta}(\omega) \rangle_k = \frac{\bar{n}_{-\sigma}^{(\beta)} V_{\alpha\beta}(k)}{(\omega - \bar{\epsilon}_{k\sigma}^{(\beta)}) (F^\sigma(\omega) - \epsilon_k^{(\alpha)}) - \bar{n}_{-\sigma}^{(\beta)} |V_{\alpha\beta}(k)|^2} = V_{\alpha\beta}(k) L_k(\omega) \quad (A-12)$$

As expressões (A-10a) e (A-11) permitem calcular a soma:

$$\sum_{\ell} V_{\alpha\beta}(R_i - R_{\ell}) \mathcal{F}_{\omega} \left[\langle G_{\ell i \sigma}^{\beta\alpha}(\omega) \rangle_i \right] = \mathcal{F}_{\omega} \left\{ \sum_k \frac{|V_{\alpha\beta}(k)|^2 L_k(\omega)}{1 - [F^\sigma(\omega) - F_i^\sigma(\omega)] \langle G_{ii\sigma}^{\alpha\alpha}(\omega) \rangle} \right\} \quad (A-13a)$$

Similarmente, usando-se (A-10b) e (A-12), o segundo termo da última expressão de (A-2) pode ser escrito como:

$$\sum_{\ell} V_{\beta\alpha}(R_i - R_{\ell}) \mathcal{F}_{\omega} \left[\langle G_{i\ell\sigma}^{\alpha\beta}(\omega) \rangle_i \right] = \mathcal{F}_{\omega} \left\{ \sum_k \frac{|V_{\alpha\beta}(k)|^2 L_k(\omega)}{1 - [F^\sigma(\omega) - F_i^\sigma(\omega)] \langle G_{ii\sigma}^{\alpha\alpha}(\omega) \rangle} \right\} \quad (A-13b)$$

Conclui-se das igualdades (A-13) que a segunda parcela de (A-2) também é nula. Conseqüentemente:

$$\bar{\omega}_{i-\sigma}^{(\alpha)} = 0 \quad (A-14)$$

Vamos considerar agora a função $\bar{\omega}_{i-\sigma}^{(\beta)}$ definida por (cf. eq.

(III-55c) :

$$\begin{aligned}
 \tilde{\Omega}_{i-\sigma}^{(\beta)} &= \sum_{\ell} T_{i\sigma}^{(\beta)} \left\{ \langle \beta_{i-\sigma}^+ \beta_{\ell-\sigma} \rangle - \langle \beta_{\ell-\sigma}^+ \beta_{i-\sigma} \rangle \right\} + \sum_{\ell} \left\{ V_{\beta\alpha}(R_i - R_{\ell}) \langle \beta_{i-\sigma}^+ \alpha_{\ell-\sigma} \rangle - \right. \\
 &\quad \left. - V_{\alpha\beta}(R_i - R_{\ell}) \langle \alpha_{\ell-\sigma}^+ \beta_{i-\sigma} \rangle \right\} = \\
 &= \sum_{\ell} T_{i\ell}^{(\beta)} \left\{ \mathcal{F}_{\omega} \left[\langle G_{\ell i-\sigma}^{\beta\beta}(\omega) \rangle \right] - \mathcal{F}_{\omega} \left[\langle G_{i\ell-\sigma}^{\beta\beta}(\omega) \rangle \right] \right\} + \\
 &\quad + \sum_{\ell} \left\{ V_{\beta\alpha}(R_i - R_{\ell}) \mathcal{F}_{\omega} \left[\langle G_{\ell i-\sigma}^{\alpha\beta}(\omega) \rangle_i \right] - V_{\alpha\beta}(R_i - R_{\ell}) \mathcal{F}_{\omega} \left[\langle G_{i\ell-\sigma}^{\beta\alpha}(\omega) \rangle_i \right] \right\}
 \end{aligned}
 \tag{A-15}$$

Pela equação (III-17) do texto temos que:

$$\langle G_{\ell i-\sigma}^{\beta\beta}(\omega) \rangle = \langle G_{i\ell-\sigma}^{\beta\beta}(\omega) \rangle$$

e conseqüentemente o primeiro termo de (A-15) é nulo.

Quanto ao segundo termo demonstra-se, analogamente ao caso anterior (basta substituir ℓ por i), que é nulo também. E, portanto:

$$\tilde{\Omega}_{i-\sigma}^{(\beta)} = 0
 \tag{A-16}$$

Note-se que nas demonstrações acima usamos as expressões dos propagadores médios obtidas na aproximação Hubbard. No caso da aproximação Roth a demonstração aplicada à função $\tilde{\Omega}_{i-\sigma}^{(d)}$ ($\alpha = d$ e $\beta = s$) é análoga à primeira.

APÊNDICE B

CORREÇÃO DE "RESONANCE BROADENING" À MASSA EFETIVA $A_{-\sigma}$

Relembramos do texto que, dentro das aproximações (2-i) e (III-114d), o termo $\bar{\tau}_{ij-\sigma}^{(d)}$ no limite de fortes correlações Coulombianas \bar{e} é definido por (cf. eq. (III-114a)):

$$\bar{\tau}_{ij-\sigma}^{(d)} = - \frac{\tau_{ij}^{(d)}}{\langle n_{-\sigma}^{(d)} \rangle (1 - \langle n_{-\sigma}^{(d)} \rangle)} \langle d_{i-\sigma}^+ d_{j-\sigma} d_{j\sigma}^+ d_{i\sigma} \rangle \quad (i \neq j) \quad (B-1)$$

A função de correlação acima corresponde ao movimento dos elétrons de spin σ do sítio i para o sítio j simultaneamente com o movimento correspondente dos elétrons de spin $-\sigma$ do sítio j para i . Note-se que este é exatamente o tipo de mecanismo discutido por Hubbard em sua correção de "resonance broadening"⁽²²⁾, cujo procedimento seguiremos neste Apêndice. Observemos inicialmente que ao reescrevermos a função de correlação como:

$$\langle d_{i-\sigma}^+ d_{j-\sigma} d_{j\sigma}^+ d_{i\sigma} \rangle = - \langle d_{j\sigma}^+ d_{j-\sigma} d_{i-\sigma}^+ d_{i\sigma} \rangle = - \mathcal{F}_{\omega} \left\{ \langle \langle d_{j-\sigma} d_{i-\sigma}^+ d_{i\sigma}; d_{j\sigma}^+ \rangle \rangle_{\omega} \right\} \quad (i \neq j) \quad (B-2)$$

aparece explicitamente o caso particular $\ell = j \neq i$ do propagador $\langle \langle d_{\ell-\sigma} d_{i-\sigma}^+ d_{i\sigma}; d_{j\sigma}^+ \rangle \rangle_{\omega}$ estudado em detalhe por Hubbard⁽²²⁾ mediante a técnica de operadores de projeção:

$$\langle \langle d_{\ell-\sigma} d_{i-\sigma}^+ d_{i\sigma}; d_{j\sigma}^+ \rangle \rangle_{\omega} = \sum_{\alpha=\pm} \langle \langle n_{\ell\sigma}^{\alpha} d_{\ell-\sigma} d_{i-\sigma}^+ d_{i\sigma}; d_{j\sigma}^+ \rangle \rangle_{\omega} \quad (\ell \neq i) \quad (B-3a)$$

onde

$$\begin{aligned} n_{l\sigma}^+ &= n_{l\sigma} \\ n_{l\sigma}^- &= 1 - n_{l\sigma} \end{aligned} \quad (B-3b)$$

A relação (B-2) envolvendo o propagador Hubbard ("resonance broadening") nos parece fisicamente interessante na medida em que relaciona a correção de massa efetiva (definida por (B-1)) com os processos de propagação de elétrons de spins opostos. O problema das ambigüidades na determinação da função de correlação $\langle d_{i-\sigma}^+ d_{j-\sigma} d_{j\sigma}^+ d_{i\sigma} \rangle$ usando-se o método Roth foi discutido anteriormente^(44,43,45). Nestes trabalhos surge a proposta (B-2) que adotaremos neste apêndice.

O nosso objetivo é, então, escrever uma equação de movimento para as componentes da função de Green (B-3a) que permita obter, dentro de certas aproximações (discutidas abaixo), uma relação entre o propagador $\langle\langle d_{l-\sigma} d_{i-\sigma}^+ d_{i\sigma}; d_{j\sigma}^+ \rangle\rangle_{\omega}$ e os propagadores contidos no sub-espço gerado pelos operadores de base (III-95a). Com isto fazemos com que um processo eletrônico descrito por um operador não pertencente a este conjunto de base, como o envolvido na correção de "resonance broadening" ($d_{l-\sigma} d_{i-\sigma}^+ d_{i\sigma}$), esteja sujeito indiretamente ao método de minimização da energia livre^(26,44,45).

Vamos inicialmente considerar o problema a uma banda descrito pela hamiltoniana $\mathcal{H}_{TB}^{(cc)}$ (II-5); o efeito de hibridização $|V_{sd}|^2$ será examinado posteriormente.

Nesta situação, as componentes da função de Green (B-3a) satisfazem à seguinte equação de movimento:

$$\begin{aligned} \omega \langle\langle n_{l\sigma}^{\alpha} d_{l-\sigma} d_{i-\sigma}^+ d_{i\sigma}; d_{j\sigma}^+ \rangle\rangle_{\omega} &= \frac{1}{2\pi} \delta_{ij} \langle n_{l\sigma}^{\alpha} d_{l-\sigma} d_{i-\sigma}^+ \rangle - \frac{1}{2\pi} \delta_{jl} \xi_{\alpha} \langle d_{l\sigma} d_{l-\sigma} d_{i-\sigma}^+ d_{i\sigma} \rangle + \\ &+ \epsilon_{l\sigma\alpha} \langle\langle n_{l\sigma}^{\alpha} d_{l-\sigma} d_{i-\sigma}^+ d_{i\sigma}; d_{j\sigma}^+ \rangle\rangle_{\omega} + \sum_m T_{lm}^{(d)} \langle\langle n_{l\sigma}^{\alpha} d_{m-\sigma} d_{i-\sigma}^+ d_{i\sigma}; d_{j\sigma}^+ \rangle\rangle_{\omega} - \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & - \sum_m T_{im}^{(d)} \langle \langle n_{l\sigma}^\alpha d_{l-\sigma} d_{m-\sigma}^+ d_{i\sigma}; d_{j\sigma}^+ \rangle \rangle_\omega + \xi_\alpha \sum_m T_{lm}^{(d)} \langle \langle d_{l\sigma}^+ d_{m\sigma} d_{l-\sigma} d_{i-\sigma}^+ d_{i\sigma}; d_{j\sigma}^+ \rangle \rangle_\omega - \\
 & - \xi_\alpha \sum_m T_{lm}^{(d)} \langle \langle d_{m\sigma}^+ d_{l\sigma} d_{l-\sigma} d_{i-\sigma}^+ d_{i\sigma}; d_{j\sigma}^+ \rangle \rangle_\omega + \\
 & + \sum_m T_{im}^{(d)} \langle \langle n_{l\sigma}^\alpha d_{l-\sigma} d_{i-\sigma}^+ d_{m\sigma}; d_{j\sigma}^+ \rangle \rangle_\omega \equiv D_{li;j}^\sigma(\omega) \quad (l \neq i) \quad (B-4)
 \end{aligned}$$

onde definimos:

$$\epsilon_{l\sigma+} = U_l^{(d)} + \epsilon_l^{(d)} - \sigma h_0^{(d)} \quad (B-5a)$$

$$\epsilon_{l\sigma-} = \epsilon_l^{(d)} - \sigma h_0^{(d)}$$

e

$$\begin{aligned}
 \xi_+ &= 1 \\
 \xi_- &= -1
 \end{aligned} \quad (B-5b)$$

Como estamos interessados na solução de (B-4) no limite de fortes correlações não levaremos em conta a função de correlação $\langle d_{l\sigma} d_{l-\sigma} d_{i-\sigma}^+ d_{i\sigma} \rangle$ pois esta se anula neste limite devido à impossibilidade de ocupação simultânea de elétrons com spins opostos no mesmo sítio quanto $U_i^{(d)} \rightarrow \infty$.

Vamos desprezar os três últimos termos em (B-4) caso tenhamos ou não $i \neq l \neq m$ pois:

- i) no caso em que $i \neq l \neq m$ envolvem propagadores a três centros;
- ii) nos termos proporcionais a ξ_α (onde $l \neq m$ e $l \neq i$) se m for igual a i os propagadores em questão se anulam no limite de fortes correlações. Note-se que isto acontece com o último destes termos mesmo para $m \neq i$ devido à presença simultânea dos operadores $d_{l\sigma}$ e $d_{l-\sigma}$;

iii) no último termo (onde $i \neq m$ e $l \neq i$) se m for igual a l o propagador $\langle\langle n_{l\sigma}^\alpha d_{l-\sigma} d_{i-\sigma}^+ d_{i\sigma}; d_{j\sigma}^+ \rangle\rangle_\omega$ também se anula no limite $U_i^{(d)} \rightarrow \infty$.

Nestas condições, a equação acima reescreve-se como:

$$\begin{aligned} \omega \langle\langle n_{l\sigma}^\alpha d_{l-\sigma} d_{i-\sigma}^+ d_{i\sigma}; d_{j\sigma}^+ \rangle\rangle_\omega &= \frac{1}{2\pi} \delta_{ij} \langle n_{l\sigma}^\alpha d_{l-\sigma} d_{i-\sigma}^+ \rangle + \\ &+ \epsilon_{l\sigma\alpha} \langle\langle n_{l\sigma}^\alpha d_{l-\sigma} d_{i-\sigma}^+ d_{i\sigma}; d_{j\sigma}^+ \rangle\rangle_\omega \\ &+ \sum_m T_{lm}^{(d)} \langle\langle n_{l\sigma}^\alpha d_{m-\sigma} d_{i-\sigma}^+ d_{i\sigma}; d_{j\sigma}^+ \rangle\rangle_\omega - \sum_m T_{im}^{(d)} \langle\langle n_{l\sigma}^\alpha d_{l-\sigma} d_{m-\sigma}^+ d_{i\sigma}; d_{j\sigma}^+ \rangle\rangle_\omega \quad (B-6) \\ &\quad (l \neq i) \end{aligned}$$

Desprezando-se as correções de "espalhamento"⁽²²⁾ associadas a n em $n_{l\sigma}^\alpha$ nos dois últimos propagadores temos:

$$\langle\langle n_{l\sigma}^\alpha d_{m-\sigma} d_{i-\sigma}^+ d_{i\sigma}; d_{j\sigma}^+ \rangle\rangle_\omega \approx \langle n_{l\sigma}^\alpha \rangle \langle\langle d_{m-\sigma} d_{i-\sigma}^+ d_{i\sigma}; d_{j\sigma}^+ \rangle\rangle_\omega \quad (B-7a)$$

$$\langle\langle n_{l\sigma}^\alpha d_{l-\sigma} d_{m-\sigma}^+ d_{i\sigma}; d_{j\sigma}^+ \rangle\rangle_\omega \approx \langle n_{l\sigma}^\alpha \rangle \langle\langle d_{l-\sigma} d_{m-\sigma}^+ d_{i\sigma}; d_{j\sigma}^+ \rangle\rangle_\omega \quad (B-7b)$$

Observemos que para $l \neq m$ o termo (B-7b) envolve um problema de espalhamento a três centros distintos (pois $l \neq i$ por hipótese e o termo em $i = m$ não contribui para a equação (B-6) visto que $T_{ii} = 0$). Para mantermos uma aproximação onde a propagação dos elétrons de spin σ envolva apenas propagação a dois centros vamos conservar apenas o termo em que $l = m$, ou seja

$$\langle\langle d_{l-\sigma} d_{m-\sigma}^+ d_{i\sigma}; d_{j\sigma}^+ \rangle\rangle_\omega \approx \delta_{lm} \langle\langle n_{l-\sigma}^- d_{i\sigma}; d_{j\sigma}^+ \rangle\rangle_\omega \approx \delta_{lm} \langle n_{l-\sigma}^- \rangle \langle\langle d_{i\sigma}; d_{j\sigma}^+ \rangle\rangle_\omega \quad (i \neq m) \quad (B-7c)$$

onde desprezamos novamente correções do tipo "scattering".

Combinando (B-7c) com (B-7b) tem-se:

$$\langle\langle n_{\ell\sigma}^{\alpha} d_{\ell-\sigma} d_{m-\sigma}^{\dagger} d_{i\sigma}; d_{j\sigma}^{\dagger} \rangle\rangle_{\omega} \approx \delta_{\ell m} \langle n_{\ell\sigma}^{\alpha} \rangle \langle n_{\ell-\sigma}^{-} \rangle \langle\langle d_{i\sigma}; d_{j\sigma}^{\dagger} \rangle\rangle_{\omega} \quad (\text{B-7d})$$

Dentro das hipóteses acima, a equação (B-6) torna-se:

$$\begin{aligned} (\omega - \epsilon_{\ell\sigma\alpha}) \langle\langle n_{\ell\sigma}^{\alpha} d_{\ell-\sigma} d_{i-\sigma}^{\dagger} d_{i\sigma}; d_{j\sigma}^{\dagger} \rangle\rangle_{\omega} &\approx \frac{1}{2\pi} \delta_{ij} \langle n_{\ell\sigma}^{\alpha} d_{\ell-\sigma} d_{i-\sigma}^{\dagger} \rangle + \\ + \langle n_{\ell\sigma}^{\alpha} \rangle \sum_m T_{\ell m}^{(d)} \langle\langle d_{m-\sigma} d_{i-\sigma}^{\dagger} d_{i\sigma}; d_{j\sigma}^{\dagger} \rangle\rangle_{\omega} &- T_{i\ell}^{(d)} \langle n_{\ell\sigma}^{\alpha} \rangle \langle n_{\ell-\sigma}^{-} \rangle \langle\langle d_{i\sigma}; d_{j\sigma}^{\dagger} \rangle\rangle_{\omega} \\ &(\ell \neq i) \end{aligned}$$

ou separando o termo $m = i$ que aparece no somatório acima

$$\begin{aligned} (\omega - \epsilon_{\ell\sigma\alpha}) \langle\langle n_{\ell\sigma}^{\alpha} d_{\ell-\sigma} d_{i-\sigma}^{\dagger} d_{i\sigma}; d_{j\sigma}^{\dagger} \rangle\rangle_{\omega} &\approx \frac{1}{2\pi} \delta_{ij} \langle n_{\ell\sigma}^{\alpha} d_{\ell-\sigma} d_{i-\sigma}^{\dagger} \rangle + \\ + \langle n_{\ell\sigma}^{\alpha} \rangle T_{\ell i}^{(d)} \langle\langle (n_{i-\sigma}^{-} - \langle n_{\ell-\sigma}^{-} \rangle) d_{i\sigma}; d_{j\sigma}^{\dagger} \rangle\rangle_{\omega} &+ \langle n_{\ell\sigma}^{\alpha} \rangle \sum_{m \neq i} T_{\ell m}^{(d)} \langle\langle d_{m-\sigma} d_{i-\sigma}^{\dagger} d_{i\sigma}; d_{j\sigma}^{\dagger} \rangle\rangle_{\omega} \\ &(\ell \neq i) \quad (\text{B-8}) \end{aligned}$$

Note-se que somente as funções de Green que aparecem no termo em $T_{\ell i}^{(d)}$ fazem parte da matriz $\tilde{G}(\omega)$ (vide eq. (III-96)) associada ao conjunto adotado de operadores (III-95a). Os termos restantes constituem um problema de equações lineares acopladas.

Em (B-8) somando em α e usando a igualdade (B-3a) temos

$$\begin{aligned} \langle\langle d_{\ell-\sigma} d_{i-\sigma}^{\dagger} d_{i\sigma}; d_{j\sigma}^{\dagger} \rangle\rangle_{\omega} &\approx \frac{1}{2\pi} \delta_{ij} \sum_{\alpha=\pm} \frac{\langle n_{\ell\sigma}^{\alpha} d_{\ell-\sigma} d_{i-\sigma}^{\dagger} \rangle}{\omega - \epsilon_{\ell\sigma\alpha}} + \\ + \frac{1}{F_{\ell}^{-\sigma}(\omega)} \left\{ T_{\ell i}^{(d)} \langle\langle (n_{i-\sigma}^{-} - \langle n_{\ell-\sigma}^{-} \rangle) d_{i\sigma}; d_{j\sigma}^{\dagger} \rangle\rangle_{\omega} &+ \sum_{m \neq i} T_{\ell m}^{(d)} \langle\langle d_{m-\sigma} d_{i-\sigma}^{\dagger} d_{i\sigma}; d_{j\sigma}^{\dagger} \rangle\rangle_{\omega} \right\} \\ &(\ell \neq i) \quad (\text{B-9}) \end{aligned}$$

onde

$$\left[F_{\ell}^{-\sigma}(\omega) \right]^{-1} = \sum_{\alpha} \frac{\langle n_{\ell\sigma}^{\alpha} \rangle}{\omega - \epsilon_{\ell\sigma\alpha}}$$

é o locador (III-64) obtido na aproximação Hubbard I usada no Capítulo III.

Observe-se que a dependência em ℓ do locador é característica de sistemas desordenados, pois no caso de metais puros, onde $\langle n_{\ell\sigma} \rangle = \langle n_{\sigma} \rangle$ (devido à invariância de translação) e as energias $\epsilon_{\ell\sigma\alpha} = \epsilon_{\sigma\alpha}$ são independentes do sítio ($U_{\ell}^{(d)} = U^{(d)}$, $\epsilon_{\ell}^{(d)} = \tau_{ij} = 0$), o locador torna-se simplesmente

$$\left[F^{-\sigma}(\omega) \right]_{\text{metal puro}}^{-1} = \sum_{\alpha=\pm} \frac{\langle n_{\sigma}^{\alpha} \rangle}{\omega - \epsilon_{\sigma\alpha}} = \frac{\langle n_{\sigma} \rangle}{\omega - (U^{(d)} - \sigma h_0^{(d)})} + \frac{1 - \langle n_{\sigma} \rangle}{\omega + \sigma h_0^{(d)}}$$

ou no limite $U^{(d)} \rightarrow \infty$

$$\left[F^{-\sigma}(\omega) \right]_{\text{metal puro}}^{-1} = \frac{1 - \langle n_{\sigma} \rangle}{\omega + \sigma h_0^{(d)}}$$

No caso de ligas desordenadas vamos usar as seguintes aproximações visando a soluções que sejam invariantes por translação:

- i) substituir o locador pelo locador médio correspondente, i.e.

$$\left[F_{\ell}^{-\sigma}(\omega) \right]^{-1} \approx \left[F^{-\sigma}(\omega) \right]^{-1} = \left[\omega - \Sigma^{\sigma}(\omega) \right]^{-1} \quad (\text{B-10a})$$

- ii) desprezar a dependência em ℓ do número de ocupação médio

$$\langle n_{\ell-\sigma} \rangle \approx \langle n_{-\sigma} \rangle \quad (\text{B-10b})$$

Nesta situação, a eq. (B-9) pode ser escrita na seguinte forma:

$$X_{\ell i-\sigma}(\omega) = \frac{1}{F^{-\sigma}(\omega)} \left\{ A_{\ell i-\sigma}(\omega) + H_{\ell i} Y_{i-\sigma}(\omega) \right\} + \frac{1}{F^{-\sigma}(\omega)} \sum_{m \neq i} L_{\ell m} X_{m i-\sigma}(\omega) \quad (\text{B-11})$$

($\ell \neq i$)

onde definimos:

$$A_{\ell i-\sigma}(\omega) = \frac{1}{2\pi} F^{-\sigma}(\omega) \left[\sum_{\alpha=\pm} \frac{\langle n_{\ell\sigma}^{\alpha} d_{\ell-\sigma} d_{i-\sigma}^{\dagger} \rangle}{\omega - \epsilon_{\ell\sigma\alpha}} \right] \delta_{ij} \quad (\text{B-12a})$$

$$X_{\ell i-\sigma}(\omega) = \langle\langle d_{\ell-\sigma} d_{i-\sigma}^{\dagger} d_{i\sigma}; d_{j\sigma}^{\dagger} \rangle\rangle_{\omega} \quad (\text{B-12b})$$

$$Y_{i-\sigma}(\omega) = \langle\langle (n_{i-\sigma}^{-} - \langle n_{\sigma}^{-} \rangle) d_{i\sigma}; d_{j\sigma}^{\dagger} \rangle\rangle_{\omega} \quad (\text{B-12c})$$

$$H_{\ell i} = T_{\ell i}^{(d)} \quad (\text{B-12d})$$

$$L_{\ell m} = L(R_{\ell} - R_m) = T_{\ell m}^{(d)} \quad (\text{B-12e})$$

A equação (B-11) foi resolvida por Hubbard⁽²²⁾ no caso em que $A_{\ell i-\sigma} = 0$ e $H_{\ell i} = L_{\ell i} = T_{\ell i}^{(d)}$. A solução $X_{\ell i-\sigma}^{(0)}(\omega)$ apresentada detalhadamente em (46) (no Apêndice 2A), válida para $A_{\ell i-\sigma} = 0$, é da por:

$$X_{\ell i-\sigma}^{(0)}(\omega) = \left\{ \sum_m W_{\ell m, i}^{-\sigma}(\omega) H_{mi} \right\} Y_{i-\sigma}(\omega) \quad (\text{B-13})$$

onde

$$W_{\ell m, i}^{-\sigma}(\omega) = g_{\ell m-\sigma}(\omega) - \frac{g_{\ell i-\sigma}(\omega) g_{im-\sigma}(\omega)}{g_{ii-\sigma}(\omega)} \quad (\text{B-14a})$$

e

$$g_{ij-\sigma}(\omega) = \sum_{k \in \text{BZ}} \frac{e^{ik(R_i - R_j)}}{F^{-\sigma}(\omega) - L(k)} \quad (\text{B-14b})$$

Note-se que a auto-energia $\Sigma^{\sigma}(\omega)$ se encontra na função $F^{-\sigma}(\omega)$. $L(k)$ é a transformada de Fourier de $L_{i\ell}$ (que por hipótese só depende da diferença $R_i - R_{\ell}$), ou seja:

$$L(k) = \sum_{\ell} L_{i\ell} e^{-ik(R_i - R_{\ell})} \quad (\text{B-14c})$$

Supondo que a solução geral da eq. (B-11) seja

$$X_{\ell i-\sigma}(\omega) = X_{\ell i-\sigma}^{(0)}(\omega) + P_{\ell i-\sigma}(\omega) \quad (B-15)$$

então decorre, por substituição em (B-11), que:

$$P_{\ell i-\sigma}(\omega) = \frac{1}{F^{-\sigma}(\omega)} A_{\ell i-\sigma}(\omega) + \frac{1}{F^{-\sigma}(\omega)} \sum_{m \neq i} L_{\ell m} P_{mi-\sigma}(\omega) \quad (B-16)$$

equação esta similar à obtida por Bisch⁽⁴⁶⁾ quando $Y_{i-\sigma}(\omega) = 1$ e $H_{\ell i} = A_{\ell i-\sigma}(\omega)$ (observe-se que a dependência em ω da função $H_{\ell i}$ não altera em nada a demonstração apresentada em ref. (46)). Segue-se então que:

$$P_{\ell i-\sigma}(\omega) = \sum_m W_{\ell m, i}^{-\sigma}(\omega) A_{mi-\sigma}(\omega) \quad (B-17)$$

Combinando (B-17) com (B-15) e (B-13) obtêm-se:

$$X_{\ell i-\sigma}(\omega) = \sum_m W_{\ell m, i}^{-\sigma}(\omega) \left[A_{mi-\sigma}(\omega) + H_{mi} Y_{i-\sigma}(\omega) \right] \quad (B-18)$$

que junto com as definições (B-12) fornece finalmente a solução da eq. (B-11)

$$\begin{aligned} \langle\langle d_{\ell-\sigma} d_{i-\sigma}^+ d_{i\sigma} ; d_{j\sigma}^+ \rangle\rangle_{\omega} &= \sum_m W_{\ell m, i}^{-\sigma}(\omega) \left[A_{mi-\sigma}(\omega) + \right. \\ &\quad \left. + T_{mi}^{(d)} \langle\langle (n_{i-\sigma}^- - \langle n_{-\sigma}^- \rangle) d_{i\sigma} ; d_{j\sigma}^+ \rangle\rangle_{\omega} \right] \quad (B-19a) \\ &\quad (\ell \neq i) \end{aligned}$$

Particularizando a eq. acima para $\ell = j$ temos:

$$\begin{aligned} \langle\langle d_{j-\sigma} d_{i-\sigma}^+ d_{i\sigma} ; d_{j\sigma}^+ \rangle\rangle_{\omega} &= \sum_m W_{jm, i}^{-\sigma}(\omega) T_{mi}^{(d)} \left\{ \langle\langle n_{i-\sigma}^- d_{i\sigma} ; d_{j\sigma}^+ \rangle\rangle_{\omega} - \right. \\ &\quad \left. - \langle n_{-\sigma}^- \rangle \langle\langle d_{i\sigma} ; d_{j\sigma}^+ \rangle\rangle_{\omega} \right\} \quad (j \neq i) \quad (B-19b) \end{aligned}$$

onde usamos as definições (B-3b) e a hipótese $j \neq i$ que anula o termo $A_{mi-\sigma}(\omega)$ (cf. def. (B-12)).

Cumpramos ressaltar que em (B-14a) os propagadores $g_{ij-\sigma}(\omega)$ são tomados na aproximação Hubbard usual⁽²³⁾ convenientemente adaptada para incluir os efeitos da desordem através de $\Sigma^\sigma(\omega)$, a qual é de terminada pela equação de auto-consistência (III-18) incluindo as energias Hubbard $\bar{\epsilon}_{\ell\sigma}(\omega)$ definidas em (III-64).

Entretanto, Hubbard⁽²²⁾ sugere, embora sem prova formal, *substituir o propagador definido em (B-14b), (para $L(k) = \epsilon_k^{(d)}$) pelo propagador obtido auto-consistentemente* ao incluir-se as correções de "resonance broadening". Analogamente, definiremos o problema de auto-consistência em termos do propagador médio $\langle G_{ij-\sigma}^{dd}(\omega) \rangle$ corrigido (a correção consistindo na determinação auto-consistente dos deslocamentos de banda através do método Roth), adotando, portanto, a seguinte definição para a função $W_{jm,i}^{-\sigma}(\omega)$

$$W_{jm,i}^{-\sigma}(\omega) = \langle G_{jm-\sigma}^{dd}(\omega) \rangle - \frac{\langle G_{ji-\sigma}^{dd}(\omega) \rangle \langle G_{im-\sigma}^{dd}(\omega) \rangle}{\langle G_{ii-\sigma}^{dd}(\omega) \rangle} \quad (B-19c)$$

Vamos, a seguir, considerar a hibridização com a banda s . Usando, então, a hamiltoniana (III-7) que descreve ligas de metais tipo transição, a equação de movimento (B-4) torna-se:

$$\begin{aligned} \omega \langle \langle n_{\ell\sigma}^\alpha d_{\ell-\sigma} d_{i-\sigma}^+ d_{i\sigma}; d_{j\sigma}^+ \rangle \rangle_\omega &= D_{\ell i; j}^\sigma(\omega) + \sum_m V_{ds} (R_\ell - R_m) \langle \langle n_{\ell\sigma}^\alpha C_{m-\sigma} d_{i-\sigma}^+ d_{i\sigma}; d_{j\sigma}^+ \rangle \rangle_\omega - \\ &- \sum_m V_{sd} (R_i - R_m) \langle \langle n_{\ell\sigma}^\alpha d_{\ell-\sigma} C_{m-\sigma}^+ d_{i\sigma}; d_{j\sigma}^+ \rangle \rangle_\omega + \\ &+ \xi_\alpha \sum_m V_{ds} (R_\ell - R_m) \langle \langle d_{\ell\sigma}^+ C_{m\sigma} d_{\ell-\sigma} d_{i-\sigma}^+ d_{i\sigma}; d_{j\sigma}^+ \rangle \rangle_\omega - \\ &- \xi_\alpha \sum_m V_{sd} (R_\ell - R_m) \langle \langle C_{m\sigma}^+ d_{\ell\sigma} d_{\ell-\sigma} d_{i-\sigma}^+ d_{i\sigma}; d_{j\sigma}^+ \rangle \rangle_\omega + \end{aligned}$$

$$+ \sum_m V_{ds}(R_i - R_m) \langle \langle n_{\ell\sigma}^\alpha d_{\ell-\sigma} d_{i-\sigma}^+ C_{m\sigma}; d_{j\sigma}^+ \rangle \rangle_\omega \quad (B-20)$$

Para resolvermos a equação acima faremos as seguintes aproximações:

- i) desprezaremos o último termo de (B-20) pois na propagação simultânea de elétrons de spins opostos o elétron de spin σ está na banda s , e não na banda correlacionada d como na correção de "broadening";
- ii) desacoplaremos os termos que vem multiplicados por ξ_α da seguinte maneira:

$$\begin{aligned} & \sum_m \left\{ V_{ds}(R_\ell - R_m) \langle \langle d_{\ell\sigma}^+ C_{m\sigma} d_{\ell-\sigma} d_{i-\sigma}^+ d_{i\sigma}; d_{j\sigma}^+ \rangle \rangle_\omega - \right. \\ & \left. - V_{sd}(R_\ell - R_m) \langle \langle C_{m\sigma}^+ d_{\ell\sigma} d_{\ell-\sigma} d_{i-\sigma}^+ d_{i\sigma}; d_{j\sigma}^+ \rangle \rangle_\omega \right\} \approx \\ & \approx \sum_m \left\{ V_{ds}(R_\ell - R_m) \langle d_{\ell\sigma}^+ C_{m\sigma} \rangle - V_{sd}(R_\ell - R_m) \langle C_{m\sigma}^+ d_{\ell\sigma} \rangle \right\} \times \end{aligned}$$

$$\times \langle \langle d_{\ell-\sigma} d_{i-\sigma}^+ d_{i\sigma}; d_{j\sigma}^+ \rangle \rangle_\omega = 0 \quad (B-21)$$

onde usamos na última igualdade os resultados do Apêndice A.

Nos termos restantes vamos desprezar as correções de "espalhamento" associadas a $n_{\ell\sigma}$ (analogamente às aproximações (B-7a) e (B-7b)) e desacoplar o movimento dos elétrons de spin opostos, desacoplamento este sugerido por não haver correlações inter-bandas $s-d$. Assim sendo, temos:

$$\langle \langle n_{\ell\sigma}^\alpha C_{m-\sigma} d_{i-\sigma}^+ d_{i\sigma}; d_{j\sigma}^+ \rangle \rangle_\omega \approx \langle n_{\ell\sigma}^\alpha \rangle \langle C_{m-\sigma} d_{i-\sigma}^+ \rangle \langle \langle d_{i\sigma}; d_{j\sigma}^+ \rangle \rangle_\omega \quad (B-22a)$$

$$\langle\langle n_{\ell\sigma}^{\alpha} d_{\ell-\sigma} C_{m-\sigma}^{+} d_{i\sigma}; d_{j\sigma}^{+} \rangle\rangle_{\omega} \approx \langle n_{\ell\sigma}^{\alpha} \rangle \langle d_{\ell-\sigma} C_{m-\sigma}^{+} \rangle \langle\langle d_{i\sigma}; d_{j\sigma}^{+} \rangle\rangle_{\omega} \quad (\text{B-22b})$$

Com estas aproximações, a eq. (B-20) torna-se:

$$\omega \langle\langle n_{\ell\sigma}^{\alpha} d_{\ell-\sigma} d_{i-\sigma}^{+} d_{i\sigma}; d_{j\sigma}^{+} \rangle\rangle_{\omega} = D_{\ell i; j}^{\sigma}(\omega) + \langle n_{\ell\sigma}^{\alpha} \rangle G_{ij\sigma}^{dd}(\omega) B_{i\ell-\sigma}(\omega) \quad (\text{B-23})$$

onde a função $B_{i\ell-\sigma}(\omega)$ é definida por:

$$\begin{aligned} B_{i\ell-\sigma}(\omega) &= \sum_m V_{ds}(R_{\ell}-R_m) \langle C_{m-\sigma} d_{i-\sigma}^{+} \rangle - \sum_m V_{sd}(R_i-R_m) \langle d_{\ell-\sigma} C_{m-\sigma}^{+} \rangle = \\ &= \sum_m \left\{ V_{sd}(R_i-R_m) \langle C_{m-\sigma}^{+} d_{\ell-\sigma} \rangle - V_{ds}(R_{\ell}-R_m) \langle d_{i-\sigma}^{+} C_{m-\sigma} \rangle \right\} \end{aligned} \quad (\text{B-24})$$

Uma vez que procuramos soluções que não incluam desordem no termo $A_{-\sigma}$, vamos usar as aproximações (III-114d) para tornarmos a expressão acima invariante por translação. Temos então:

$$\begin{aligned} B_{i\ell-\sigma}(\omega) &\approx \sum_m \left[V_{sd}(R_m-R_i) \mathcal{F}_{\omega} \langle G_{\ell m-\sigma}^{ds}(\omega) \rangle - V_{ds}(R_{\ell}-R_m) \mathcal{F}_{\omega} \langle G_{mi-\sigma}^{sd}(\omega) \rangle \right] = \\ &= \sum_{k, k'} \mathcal{F}_{\omega} \left\{ \sum_m e^{-ik(R_m-R_i)} V_{sd}(k) e^{-ik'(R_{\ell}-R_m)} \langle G_{k'-\sigma}^{ds}(\omega) \rangle - \right. \\ &\quad \left. - \sum_m e^{-ik(R_{\ell}-R_m)} V_{ds}(k) e^{-ik'(R_m-R_i)} \langle G_{k'-\sigma}^{sd}(\omega) \rangle \right\} = \\ &= \sum_{k, k'} \mathcal{F}_{\omega} \left\{ \sum_m e^{-i(k-k')R_m} e^{ikR_i} e^{-ik'R_{\ell}} V_{sd}(k) \langle G_{k'-\sigma}^{ds}(\omega) \rangle - \right. \\ &\quad \left. - \sum_m e^{i(k-k')R_m} e^{ik'R_i} e^{-ikR_{\ell}} V_{ds}(k) \langle G_{k'-\sigma}^{sd}(\omega) \rangle \right\} = \\ &= \sum_k e^{ik(R_i-R_{\ell})} \mathcal{F}_{\omega} \left\{ V_{sd}(k) \langle G_{k-\sigma}^{ds}(\omega) \rangle - V_{ds}(k) \langle G_{k-\sigma}^{sd}(\omega) \rangle \right\} = 0 \end{aligned} \quad (\text{B-25})$$

onde usamos na última igualdade os resultados (A-11) e (A-12).

Conseqüentemente, a inclusão da hibridização, dentro das aproximações discutidas, não altera a equação de movimento (B-4), e, portanto, o único efeito da mistura é o de renormalizar a relação de dispersão da banda d $\epsilon_k^{(d)}$ que aparece no propagador $\langle G_{ij\sigma}^{dd}(\omega) \rangle$. Assim sendo, a eq. (B-19b), válida também para sistemas desordenados hibridizados, constitui o ponto central da nossa proposta para conectar o método variacional de Roth-Sawada^(26,44) com o cálculo da massa efetiva. Podemos considerar esta equação como uma ponte aproximada entre excitações pertencentes ao sub-espaço $\{A_i\}$ e excitações fora deste sub-espaço.

Uma vez estabelecido como ponto de partida a equação (B-19b), vamos então calcular auto-consistentemente a massa efetiva corrigida $\tilde{A}_{-\sigma}$. Para isto, reescrevamos a referida equação no limite de fortes correlações. Relembrando que neste limite o propagador $\langle\langle n_{i-\sigma}^{(d)} d_{i\sigma}; d_{j\sigma}^+ \rangle\rangle_{\omega}$ se anula, temos:

$$\langle\langle d_{j-\sigma} d_{i-\sigma}^+ d_{i\sigma}; d_{j\sigma}^+ \rangle\rangle_{\omega} = \langle n_{-\sigma} \rangle G_{ij\sigma}^{dd}(\omega) \sum_m W_{jm,i}^{-\sigma}(\omega) T_{mi}^{(d)} \quad (B-26)$$

Substituindo (B-26) em (B-2) e usando novamente a aproximação (III-114d) para eliminarmos a desordem no termo $\bar{T}_{ij-\sigma}^{(d)}$ obtêm-se :

$$\langle d_{i-\sigma}^+ d_{j-\sigma} d_{j\sigma}^+ d_{i\sigma} \rangle = -\langle n_{-\sigma} \rangle \mathcal{F}_{\omega} \left\{ \langle G_{ij\sigma}^{dd}(\omega) \rangle \sum_m W_{jm,i}^{-\sigma}(\omega) T_{mi}^{(d)} \right\} \quad (B-27)$$

Combinando (B-27) com (B-1) e (B-19c) e levando-se em conta somente o tunelamento entre vizinhos mais próximos (cf. a aproximação 2-iii do texto), a transformada de Fourier de $\bar{T}_{ij-\sigma}^{(d)}$ escreve-se como:

$$\sum_{ij} \bar{T}_{ij-\sigma}^{(d)} e^{ik(R_i - R_j)} = \frac{1}{1 - \langle n_{-\sigma}^{(d)} \rangle} \left\{ \sum_{\delta} T_{0\delta}^{(d)} e^{-ikR_{\delta}} \times \right.$$

$$\times \mathcal{F}_{\omega} \left[\langle G_{01\sigma}^{dd}(\omega) \rangle \sum_m T_{m0}^{(d)} \left(\langle G_{1m-\sigma}^{dd}(\omega) \rangle - \frac{\langle G_{10-\sigma}^{dd}(\omega) \rangle \langle G_{0m-\sigma}^{dd}(\omega) \rangle}{\langle G_{00-\sigma}^{dd}(\omega) \rangle} \right) \right] \Bigg\} =$$

$$= \frac{\epsilon_k^{(d)}}{1 - \langle n_{-\sigma}^{(d)} \rangle} \mathcal{F}_{\omega} \left\{ \langle G_{01\sigma}^{dd}(\omega) \rangle \left[\sum_{k'} \langle G_{k'-\sigma}^{dd}(\omega) \rangle \sum_m T_{m0}^{(d)} e^{ik'(R_1 - R_m)} \right. \right.$$

$$\left. \left. - \frac{\langle G_{10-\sigma}^{dd}(\omega) \rangle}{H_{-\sigma}^{-1}(\omega)} \sum_{k'} \langle G_{k'-\sigma}^{dd}(\omega) \rangle \sum_m T_{m0}^{(d)} e^{-ik'R_m} \right] \right\}$$

Nestas condições, a massa efetiva $\tilde{A}_{-\sigma}$ (cf. eq. (III-119)) incluindo correções de "resonance broadening" fica definida por:

$$\tilde{A}_{-\sigma} = \frac{\langle n_{-\sigma}^{(d)} \rangle}{(1 - \langle n_{-\sigma}^{(d)} \rangle)^2} \mathcal{F}_{\omega} \left\{ \langle G_{01\sigma}^{dd}(\omega) \rangle \left[\sum_k e^{ikR_{\delta}} \epsilon_k^{(d)} \langle G_{k-\sigma}^{dd}(\omega) \rangle - \right. \right.$$

$$\left. \left. - \frac{\langle G_{10-\sigma}^{dd}(\omega) \rangle}{H_{-\sigma}^{-1}(\omega)} \sum_k \epsilon_k^{(d)} \langle G_{k-\sigma}^{dd}(\omega) \rangle \right] \right\} \quad (B-28)$$

onde relembremos que os propagadores médios acima dependem de $\tilde{A}_{-\sigma}$, estabelecendo, portanto, um problema de auto-consistência.

APÊNDICE C

EXTENSÃO DE CPA A MODELOS COM DESORDEM NÃO-DIAGONAL

1) - Obtenção das Equações CPA para $\Sigma^\sigma(\omega)$ e $\tilde{\Sigma}^\sigma(\omega)$

Conforme foi dito, as fórmulas deduzidas nas três primeiras seções do Capítulo I são gerais, pois valem para qualquer forma funcional escolhida para as hamiltonianas \mathcal{H}_0 , $\mathcal{H}_1(\omega)$ e $\mathcal{H}_{ef}(\omega)$. Vamos, a seguir, aplicar a teoria citada acima a modelos com desordem não-diagonal.

Analogamente à eq. (I-26) e lembrando que $T_{nm} = \gamma_n \Lambda$ neste caso, vamos considerar a seguinte hamiltoniana na representação de Wannier:

$$\mathcal{H}_0 = \sum_n |n\rangle \epsilon_n \langle n| + \sum_n \gamma_n \Lambda \sum_{m \neq n} |n\rangle \langle m| \quad (C-1)$$

onde $\epsilon_n = \epsilon_A$ ou ϵ_B e $\gamma_n = \gamma_A$ ou γ_B dependendo do tipo de átomo situado no sítio n .

A hamiltoniana efetiva associada a (C-1) escreve-se como (cf. ref. (16)):

$$\mathcal{H}_{ef} = \Sigma(\omega) \sum_n |n\rangle \langle n| + \Sigma_2(\omega) \sum_n \sum_{m \neq n} |n\rangle \langle m| \quad (C-2)$$

Com vistas à auto-consistência vamos escolher uma forma funcional para a hamiltoniana $\mathcal{H}_1(\omega)$ independente da configuração semelhante à forma para $\mathcal{H}_{ef}(\omega)$, qual seja:

$$\mathcal{H}_1(\omega) = \mu_1(\omega) \sum_n |n\rangle\langle n| + \mu_2(\omega) \sum_{\substack{n \\ m \neq n}} |n\rangle\langle m| \quad (\text{C-3})$$

Com estas escolhas, o potencial perturbador randômico V torna-se:

$$V = \sum_n V_n \quad (\text{C-4a})$$

onde

$$V_n = |n\rangle v_n^{(1)} \langle n| + \sum_{\substack{n \\ m \neq n}} |n\rangle v_n^{(2)} \langle m| \quad (\text{C-4b})$$

com

$$v_n^{(1)} = \epsilon_n - \mu_1(\omega) \quad (\text{C-4c})$$

$$v_n^{(2)} = \gamma_n \Lambda - \mu_2(\omega) \quad (\text{C-4d})$$

Tendo em vista a eq. (I-11), vamos definir a matriz T de espalhamento como uma soma de operadores "single-site":

$$T = \sum_n T_n \quad (\text{C-5a})$$

onde, neste caso:

$$T_n = |n\rangle T_n^{(1)} \langle n| + \sum_{\substack{n \\ m \neq n}} |n\rangle T_{nm}^{(2)} \langle m| \quad (\text{C-5b})$$

Para obtermos $T_n^{(1)}$ e $T_{nm}^{(2)}$ em termos do resolvente $G_1(\omega)$ (vide def. (I-1b)) vamos partir da eq. (I-11):

$$T_n = V_n G_1 T_n + V_n (1 + G_1 \sum_{s \neq n} T_s)$$

Usando-se, então, a forma funcional de T_n (C-5b) podemos calcular explicitamente $V_n G_1 T_n$ em termos dos operadores de projeção elementares $|n\rangle\langle n|$, que substituído na expressão acima fornece:

$$|n\rangle D_n T_n^{(1)} \langle n| + \sum_{\substack{n \\ m \neq n}} |n\rangle D_n T_{nm}^{(2)} \langle m| =$$

$$= \left[|n\rangle v_n^{(1)} \langle n| + \sum_{m \neq n} |n\rangle v_n^{(2)} \langle m| \right] (1 + G_1 \sum_{s \neq n} T_s) \quad (C-6a)$$

onde definimos:

$$D_n = 1 - v_n^{(1)} \langle n | G_1 | n \rangle - v_n^{(2)} \sum_{m \neq n} \langle m | G_1 | n \rangle \quad (C-6b)$$

Multiplicando-se os dois membros da igualdade (C-6a) por $|j\rangle$ à direita e $\langle n|$ à esquerda nos casos em que $j = n$ e $j \neq n$, obtêm-se as seguintes expressões para $T_n^{(1)}$ e $T_{nj}^{(2)}$ em termos dos operadores "single-site" T_s ($s \neq n$):

$$T_n^{(1)} = \tau_n^{(1)} (1 + \langle n | G_1 \sum_{s \neq n} T_s | n \rangle) + \tau_n^{(2)} \sum_{m \neq n} \langle m | G_1 \sum_{s \neq n} T_s | n \rangle \quad (C-7a)$$

e

$$T_{nj}^{(2)} = \tau_n^{(1)} \langle n | G_1 \sum_{s \neq n} T_s | j \rangle + \tau_n^{(2)} (1 + \sum_{m \neq n} \langle m | G_1 \sum_{s \neq n} T_s | j \rangle) \quad (C-7b)$$

sendo:

$$\tau_n^{(1)} = \frac{v_n^{(1)}}{D_n} \quad e \quad \tau_n^{(2)} = \frac{v_n^{(2)}}{D_n} \quad (C-7c)$$

Vemos das equações (C-7) que para obtermos $T_n^{(1)}$ e $T_{nj}^{(2)}$ em função dos elementos de matriz $\langle i | G_1 | s \rangle$ precisamos antes calcular explicitamente termos do tipo $\langle i | G_1 T_s | j \rangle$. Usando-se, então (C-5b) tem-se:

$$\langle i | G_1 \sum_{s \neq n} T_s | j \rangle = \sum_{s \neq n} \langle i | G_1 | s \rangle \delta_{sj} T_s^{(1)} + \sum_{\substack{s \neq n \\ \ell \neq s}} \langle i | G_1 | s \rangle \delta_{\ell j} T_{s\ell}^{(2)}$$

A fórmula acima combinada com (C-7) fornece as seguintes equações acopladas para os elementos das matrizes parciais:

$$T_n^{(1)} = \tau_n^{(1)} \left(1 + \sum_{s \neq n} \langle n | G_1 | s \rangle T_{sn}^{(2)} \right) + \tau_n^{(2)} \sum_{\substack{m \neq n \\ s \neq n}} \langle m | G_1 | s \rangle T_{sn}^{(2)} \quad (C-8a)$$

e

$$T_{nj}^{(2)} = \tau_n^{(1)} \left(\langle n | G_1 | j \rangle T_j^{(1)} + \sum_{s \neq n, j} \langle n | G_1 | s \rangle T_{sj}^{(2)} \right) + \tau_n^{(2)} \left(1 + \sum_{m \neq n} \langle m | G_1 | j \rangle T_j^{(1)} + \sum_{\substack{m \neq n \\ s \neq n, j}} \langle m | G_1 | s \rangle T_{sj}^{(2)} \right) \quad (C-8b)$$

Para calcularmos as auto-energias $\Sigma(\omega)$ e $\Sigma_2(\omega)$ e o resolvente médio, temos de tomar a média sobre as configurações da matriz $T(\omega)$. Como estamos interessados numa solução "single-site" consistente com a equação (C-2) vamos então, analogamente à eq.(I-19), desprezar as flutuações, isto é, $T_j^{(1)} - \langle T_j^{(1)} \rangle = 0$ e $T_{sj}^{(2)} - \langle T_{sj}^{(2)} \rangle = 0$. Impondo-se a condição de auto-consistência CPA, ou seja, $\langle T_n^{(1)} \rangle = 0$ e $\langle T_{nj}^{(2)} \rangle = 0$, decorre das equações (C-8) que:

$$\langle \tau_n^{(1)} \rangle \quad \langle \tau_n^{(2)} \rangle = 0 \quad (C-9)$$

Conforme vimos, ao anularmos a média sobre as configurações da matriz de espalhamento o propagador arbitrário $G_1(\omega)$ independente da configuração torna-se igual a $\langle G(\omega) \rangle$ e conseqüentemente $\mathcal{H}_1(\omega) = \mathcal{H}_{ef}(\omega)$. Portanto, as duas condições (C-9) conduzem às seguintes equações auto-consistentes:

$$\langle \tau_n^{(1)} \rangle = \left\langle \frac{v_n^{(1)}}{1 - v_n^{(1)} \langle n | \langle G \rangle | n \rangle - v_n^{(2)} \sum_{m \neq n} \langle m | \langle G \rangle | n \rangle} \right\rangle = 0 \quad (C-10a)$$

e

$$\langle \tau_n^{(2)} \rangle = \left\langle \frac{v_n^{(2)}}{1 - v_n^{(1)} \langle n | \langle G \rangle | n \rangle - v_n^{(2)} \sum_{m \neq n} \langle m | \langle G \rangle | n \rangle} \right\rangle = 0 \quad (C-10b)$$

onde substituímos $\mu_1(\omega)$ e $\mu_2(\omega)$ por $\Sigma(\omega)$ e $\Sigma_2(\omega)$ na definição de V_n (C-4) e $G_1(\omega)$ por $\langle G(\omega) \rangle$ (eq. (I-5)).

Note-se que as equações (C-10) representam a generalização da condição usual CPA (cf. eq. (I-25)):

$$\langle t_n \rangle = \left\langle \frac{v_n^{(1)}}{1 - v_n^{(1)} \langle n | \langle G \rangle | n \rangle} \right\rangle = 0$$

no caso em que a desordem fora da diagonal está ausente ($\Sigma_2 = \gamma_A \Lambda = \gamma_B \Lambda$).

A partir dos resultados (C-10) podemos obter equações de auto-consistência para $\Sigma(\omega)$ e $\Sigma_2(\omega)$. Para isto, calculemos inicialmente os elementos de matriz de $\langle G \rangle$.

O elemento de matriz diagonal $\langle n | \langle G \rangle | n \rangle$ pode ser expresso na representação de Bloch como:

$$\langle n | \langle G \rangle | n \rangle \equiv H(\omega) = \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int \frac{d^3 k}{\omega - \Sigma(\omega) - v s(k) \Sigma_2(\omega)} \quad (C-11a)$$

Usando novamente a representação de Bloch temos:

$$\begin{aligned} \sum_{m \neq n} \langle m | \langle G \rangle | n \rangle &= \sum_{k \in BZ} \sum_{m \neq n} \frac{\langle m | k \rangle \langle k | n \rangle}{\omega - \Sigma(\omega) - v s(k) \Sigma_2(\omega)} = \\ &= \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int \frac{v s(k)}{\omega - \Sigma(\omega) - v s(k) \Sigma_2(\omega)} d^3 k = - \frac{1}{\Sigma_2(\omega)} \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int \left[1 - \right. \\ &\quad \left. - \frac{\omega - \Sigma(\omega)}{\omega - \Sigma(\omega) - v s(k) \Sigma_2(\omega)} \right] d^3 k \end{aligned}$$

Substituindo (C-11a) na expressão acima obtêm-se finalmente para $\langle m | \langle G \rangle | n \rangle$:

$$\sum_{m \neq n} \langle m | \langle G \rangle | n \rangle = \frac{1}{\Sigma_2(\omega)} \left[-1 + (\omega - \Sigma(\omega)) H(\omega) \right] \quad (C-11b)$$

Combinando as fórmulas (C-11) com as eqs. (C-10) e lembrando as definições (C-4) (quando $\mu_1 = \Sigma$ e $\mu_2 = \Sigma_2$) chega-se a:

$$\left\langle \frac{v_n^{(1)}}{D_n} \right\rangle = \left\langle \frac{\epsilon_n - \Sigma(\omega)}{(\omega - \epsilon_n)H(\omega) + \frac{\gamma_n \Lambda}{\Sigma_2(\omega)} \left[1 - (\omega - \Sigma(\omega))H(\omega) \right]} \right\rangle = 0 \quad (C-12a)$$

e

$$\left\langle \frac{v_n^{(2)}}{D_n} \right\rangle = \left\langle \frac{\Lambda \gamma_n - \Sigma_2(\omega)}{(\omega - \epsilon_n)H(\omega) + \frac{\gamma_n \Lambda}{\Sigma_2(\omega)} \left[1 - (\omega - \Sigma(\omega))H(\omega) \right]} \right\rangle = 0 \quad (C-12b)$$

Partindo-se da equação (C-12a) temos:

$$\left\langle \frac{\epsilon_n - \Sigma(\omega)}{D_n} \right\rangle = c_A \frac{\epsilon_A - \Sigma(\omega)}{D_A} + c_B \frac{\epsilon_B - \Sigma(\omega)}{D_B} = 0$$

que permite reescrever a equação de auto-consistência para $\Sigma(\omega)$ numa forma adequada para a comparação com a equação usual CPA (I-3Ba) :

$$\begin{aligned} \Sigma(\omega) = & c_A \epsilon_A + c_B \epsilon_B - (\epsilon_A - \Sigma(\omega))H(\omega)(\epsilon_B - \Sigma(\omega)) - \\ & - \left[c_A \frac{(\epsilon_A - \Sigma(\omega))(\gamma_B - \tilde{\Sigma}(\omega))}{\tilde{\Sigma}(\omega)} + c_B \frac{(\epsilon_B - \Sigma(\omega))(\gamma_A - \tilde{\Sigma}(\omega))}{\tilde{\Sigma}(\omega)} \right] \times \\ & \times \left[(\omega - \Sigma(\omega))H(\omega) - 1 \right] \end{aligned} \quad (C-13)$$

As equações (C-12), após algumas manipulações algébricas, tornam-se :

$$\left[\frac{\epsilon_A - \Sigma(\omega)}{\gamma_A} \right] \frac{c_A}{d_A} + \left[\frac{\epsilon_B - \Sigma(\omega)}{\gamma_B} \right] \frac{c_B}{d_B} = 0 \quad (C-14a)$$

e

$$\left[1 - \frac{\tilde{\Sigma}(\omega)}{\gamma_A} \right] \frac{c_A}{d_A} + \left[1 - \frac{\tilde{\Sigma}(\omega)}{\gamma_B} \right] \frac{c_B}{d_B} = 0 \quad (C-14b)$$

onde

$$d_i = \frac{\tilde{\Sigma}(\omega)}{\gamma_i} (\omega - \epsilon_i) H(\omega) + 1 - \left[\omega - \Sigma(\omega) \right] H(\omega) \quad (i=A,B) \quad (C-14c)$$

Para que o sistema (C-14) apresente soluções não triviais é necessário que:

$$\det \begin{vmatrix} \frac{\epsilon_A - \Sigma(\omega)}{\gamma_A} & \frac{\epsilon_B - \Sigma(\omega)}{\gamma_B} \\ 1 - \frac{\tilde{\Sigma}(\omega)}{\gamma_A} & 1 - \frac{\tilde{\Sigma}(\omega)}{\gamma_B} \end{vmatrix} = 0$$

Da expressão acima obtêm-se, finalmente, para $\tilde{\Sigma}(\omega)$ em função de $\Sigma(\omega)$:

$$\tilde{\Sigma}(\omega) = \frac{\Sigma_2(\omega)}{\Lambda} = \Sigma(\omega) \frac{(\gamma_A - \gamma_B)}{\epsilon_A - \epsilon_B} + \frac{\epsilon_A \gamma_B - \epsilon_B \gamma_A}{\epsilon_A - \epsilon_B} \quad (C-15)$$

Cumpra observar que no capítulo IV usamos uma extensão das equações de auto-consistência (C-13) e (C-15) de modo a incluir as correlações Coulombianas na aproximação Hartree-Fock e o campo magnético uniforme h_0 . Nestas condições basta substituir ϵ_i pelas energias $\epsilon_{i\sigma}$ dependentes do spin (definidas em (IV-7)).

2) - Expressões para as Densidades de Estado Parciais Médias $\rho_{i\sigma}(\epsilon)$

Podemos definir, analogamente à def. (I-45), as densidades de estado médias das componentes como:

$$\rho_{i\sigma}(\epsilon) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \langle 0 | \langle G_i(\epsilon + i0) \rangle | 0 \rangle = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \langle 0 | \langle (\omega - \mathcal{H}^{(i)})^{-1} \rangle \Big|_{\omega = \epsilon + i0} | 0 \rangle \quad (\text{C-16})$$

onde $\mathcal{H}^{(i)}$ é a hamiltoniana correspondente a uma dada configuração da liga com o átomo i ($i=A,B$) localizado no sítio $n=0$. Em termos de \mathcal{H}_{ef} (que representaremos pela hamiltoniana $\mathcal{H}_{ef}^{(i)}$), a configuração obtida a partir da média de todas as configurações possíveis, neste caso, corresponde às substituições de ϵ_n e $\gamma_n \Lambda$ por $\Sigma(\omega)$ e $\Sigma_2(\omega)$, respectivamente, em todos os sítios da rede exceto na origem onde $\epsilon_n = \epsilon_{A,B}$ e $\gamma_n = \gamma_{A,B}$. Observemos que esta situação é consistente com o caráter "single-site" da aproximação considerada, ou seja, os átomos A e B são vistos como se estivessem embebidos num cristal efetivo com hamiltoniana \mathcal{H}_{ef} .

Assim sendo, similarmente à eq. (I-47), temos que:

$$\mathcal{H}_{ef}^{(i)} = \mathcal{H}_{ef} + |0\rangle \left[(\epsilon_i - \Sigma(\omega)) \langle 0| + (\gamma_i \Lambda - \Sigma_2(\omega)) \sum_{m \neq 0} \langle m| \right] = \mathcal{H}_{ef} + \Delta_i \quad (\text{C-17})$$

da qual

$$\langle 0 | \langle G_i(\omega) \rangle | 0 \rangle = \langle 0 | \frac{1}{\omega - \mathcal{H}_{ef} - \Delta_i} | 0 \rangle = \sum_{p=0}^{\infty} \langle 0 | \frac{1}{\omega - \mathcal{H}_{ef}} \left(\frac{\Delta_i}{\omega - \mathcal{H}_{ef}} \right)^p | 0 \rangle \quad (\text{C-18a})$$

Calculemos explicitamente o p -ésimo termo da série acima. Levando-se em conta a forma de Δ_i definido em (C-17) (apenas o Ket $|0\rangle$ à esquerda) e introduzindo-se o projetor $\sum_n |n\rangle \langle n| = 1$ vê-se que:

$$\begin{aligned} \langle 0 | \frac{1}{\omega - \mathcal{H}_{ef}} \left(\frac{\Delta_i}{\omega - \mathcal{H}_{ef}} \right)^p | 0 \rangle &= \langle 0 | \frac{1}{\omega - \mathcal{H}_{ef}} | 0 \rangle \langle 0 | \left(\frac{\Delta_i}{\omega - \mathcal{H}_{ef}} \right)^p | 0 \rangle = \\ &= H(\omega) \langle 0 | \left(\frac{\Delta_i}{\omega - \mathcal{H}_{ef}} \right)^p | 0 \rangle \end{aligned} \quad (\text{C-18b})$$

Consideremos inicialmente o termo em que $p=1$:

$$\langle 0 | \frac{\Delta_i}{\omega - \mathcal{H}_{ef}} | 0 \rangle = (\epsilon_i - \Sigma(\omega)) \langle 0 | \frac{1}{\omega - \mathcal{H}_{ef}} | 0 \rangle + (\gamma_i \Lambda - \Sigma_2(\omega)) \sum_{m \neq 0} \langle m | \frac{1}{\omega - \mathcal{H}_{ef}} | 0 \rangle$$

que combinado com as fórmulas (C-11) e (I-5) fornece:

$$\langle 0 | \frac{\Delta_i}{\omega - \mathcal{H}_{ef}} | 0 \rangle = 1 - \left[(\omega - \epsilon_i) H(\omega) - \frac{\gamma_i}{\tilde{\Sigma}(\omega)} (\omega - \Sigma(\omega)) H(\omega) + \frac{\gamma_i}{\tilde{\Sigma}(\omega)} \right] \quad (C-19)$$

Quanto ao p-ésimo termo, podemos escrevê-lo como:

$$\begin{aligned} \langle 0 | \left(\frac{\Delta_i}{\omega - \mathcal{H}_{ef}} \right)^p | 0 \rangle &= \langle 0 | \left(\frac{\Delta_i}{\omega - \mathcal{H}_{ef}} \right)^{p-1} | 0 \rangle \langle 0 | \frac{\Delta_i}{\omega - \mathcal{H}_{ef}} | 0 \rangle = \\ &= \langle 0 | \left(\frac{\Delta_i}{\omega - \mathcal{H}_{ef}} \right)^{p-1} | 0 \rangle \left[(\epsilon_i - \Sigma(\omega)) \langle 0 | + (\gamma_i \Lambda - \Sigma_2(\omega)) \sum_{m \neq 0} \langle m | \right] \frac{1}{\omega - \mathcal{H}_{ef}} | 0 \rangle = \\ &= \langle 0 | \left(\frac{\Delta_i}{\omega - \mathcal{H}_{ef}} \right)^{p-1} | 0 \rangle \left[(\epsilon_i - \Sigma(\omega)) \langle 0 | \frac{1}{\omega - \mathcal{H}_{ef}} | 0 \rangle + (\gamma_i \Lambda - \Sigma_2(\omega)) \sum_{m \neq 0} \langle m | \frac{1}{\omega - \mathcal{H}_{ef}} | 0 \rangle \right] \end{aligned}$$

Substituindo as equações (C-11) e (I-5) acima obtêm-se:

$$\langle 0 | \left(\frac{\Delta_i}{\omega - \mathcal{H}_{ef}} \right)^p | 0 \rangle = \langle 0 | \left(\frac{\Delta_i}{\omega - \mathcal{H}_{ef}} \right)^{p-1} | 0 \rangle \left\{ 1 - \left[(\omega - \epsilon_i) H(\omega) - \frac{\gamma_i}{\tilde{\Sigma}(\omega)} (\omega - \Sigma(\omega)) H(\omega) + \frac{\gamma_i}{\tilde{\Sigma}(\omega)} \right] \right\} \quad (C-20)$$

Dos resultados (C-19) e (C-20) segue-se, por indução, que:

$$\langle 0 | \left(\frac{\Delta_i}{\omega - \mathcal{H}_{ef}} \right)^p | 0 \rangle = \left\{ 1 - \left[(\omega - \epsilon_i) H(\omega) - \frac{\gamma_i}{\tilde{\Sigma}(\omega)} (\omega - \Sigma(\omega)) H(\omega) + \frac{\gamma_i}{\tilde{\Sigma}(\omega)} \right] \right\}^p \quad (C-21)$$

Levando (C-18b) e (C-21) na equação (C-18a) encontra-se:

$$\begin{aligned} \langle 0 | \langle G_i(\omega) \rangle | 0 \rangle &= \sum_{p=0}^{\infty} H(\omega) \left\{ 1 - \left[(\omega - \varepsilon_i) H(\omega) - \frac{\gamma_i}{\tilde{\Sigma}(\omega)} (\omega - \Sigma(\omega)) H(\omega) + \frac{\gamma_i}{\tilde{\Sigma}(\omega)} \right] \right\}^p = \\ &= H(\omega) \left\{ 1 - \left[1 - \left[(\omega - \varepsilon_i) H(\omega) - \frac{\gamma_i}{\tilde{\Sigma}(\omega)} (\omega - \Sigma(\omega)) H(\omega) + \frac{\gamma_i}{\tilde{\Sigma}(\omega)} \right] \right] \right\}^{-1} \end{aligned}$$

que combinado com (C-16) fornece finalmente as seguintes expressões para as densidades de estado parciais médias:

$$\rho_{i\sigma}(\varepsilon) = -\frac{1}{\pi} \operatorname{Im} \left\{ \frac{H(\omega)}{\left. \left((\omega - \varepsilon_i) H(\omega) - \frac{\gamma_i}{\tilde{\Sigma}(\omega)} (\omega - \Sigma(\omega)) H(\omega) + \frac{\gamma_i}{\tilde{\Sigma}(\omega)} \right) \right|_{\omega = \varepsilon + i0}} \right\} \quad (\text{C-22})$$

que se reduz no caso de desordem diagonal ($\gamma_A = \gamma_B = \tilde{\Sigma}$) ao resultado obtido no primeiro capítulo eq. (I-48b)⁽²⁾.

APÊNDICE D

PROJETO VISANDO A APLICAÇÕES NUMÉRICAS

Neste apêndice apresentamos uma proposta de discussão numérica das grandezas analisadas nos capítulos III e IV. Decidimos incluir este apêndice como forma de subsídio para indicar os passos envolvidos na aplicação concreta das técnicas desenvolvidas ao longo desta tese. Os cálculos numéricos propostos nesta tese serão assunto de trabalhos futuros.

Na primeira seção, analisamos o problema da auto-consistência em fase paramagnética e apresentamos fluxogramas visando a cálculos numéricos nos casos de desordem diagonal (para cada aproximação utilizada no tratamento das correlações Coulombianas) e de desordem não-diagonal. Além disso, apresentamos as expressões das grandezas envolvidas na solução paramagnética escritas numa forma comum às três aproximações (para isto, introduzimos alguns coeficientes dependentes da aproximação).

Na segunda seção, classificamos as grandezas necessárias à obtenção das susceptibilidades parciais estáticas de acordo com os tipos de banda usadas na representação da liga e segundo a aproximação utilizada no tratamento das correlações Coulombianas. Em seguida, apresentamos, usando como dados de entrada as quantidades obtidas da solução paramagnética, um fluxograma geral visando a um cálculo numérico das susceptibilidades parciais em todos os casos discutidos nos capítulos anteriores. Este fluxograma está baseado

na classificação inicial das grandezas a qual mostra as funções comuns entre os capítulos considerados, bem como as grandezas introduzidas por fortes correlações, deslocamentos de banda, hibridização e desordem fora da diagonal.

1) - Solução Auto-Consistente em Fase Paramagnética

(a) O Problema da Auto-Consistência

i) Modelo de Desordem Diagonal

Conforme vimos, a determinação do meio efetivo através de uma auto-energia envolve um problema de auto-consistência. Para sistemas representados pelo modelo de desordem diagonal, a auto-energia em fase paramagnética satisfaz (qualquer que seja a aproximação utilizada no tratamento das correlações Coulombianas) a seguinte equação adimensional (tomando-se como unidade de energia a semi-largura Δ da banda β não híbrida):

$$\bar{\Sigma}_p(\bar{\omega}) = c_A \bar{\epsilon}_{Ap}^{(\alpha)} + c_B \bar{\epsilon}_{Bp}^{(\alpha)} - \left[\bar{\epsilon}_{Ap}^{(\alpha)} - \bar{\Sigma}_p(\bar{\omega}) \right] \bar{H}_p(\bar{\omega}) \left[\bar{\epsilon}_{Bp}^{(\alpha)} - \bar{\Sigma}_p(\bar{\omega}) \right] \quad (D-1a)$$

onde

$$\bar{\Sigma}_p(\bar{\omega}) = \frac{\Sigma_p(\bar{\omega})}{\Delta} \quad ; \quad \bar{\epsilon}_{ip}^{(\alpha)} = \frac{\epsilon_{ip}^{(\alpha)}}{\Delta} \quad ; \quad \bar{H}_p(\bar{\omega}) = H_p(\bar{\omega}) \cdot \Delta \quad (D-1b)$$

a barra colocada sobre uma grandeza significando que esta foi dividida ou multiplicada por alguma potência de Δ de tal forma que fique adimensional.

Em (D-1a), as energias paramagnéticas $\bar{\epsilon}_{ip}^{(\alpha)}$ e a função $\bar{H}_p(\bar{\omega})$ envolvem grandezas que dependem da auto-energia paramagnética $\bar{\Sigma}_p(\bar{\omega})$. Por outro lado, $\bar{\epsilon}_{ip}$ depende também do nível de Fermi ϵ_f

da liga o qual, conforme vimos (eq. (III-38c)), deve ser determinado através de:

$$2 \left[c_A \langle n_A^{(\alpha)}(\epsilon_F) \rangle_p + c_B \langle n_B^{(\alpha)}(\epsilon_F) \rangle_p + \langle n^{(\beta)}(\epsilon_F) \rangle_p \right] = c_A N_A + c_B N_B \quad (D-2a)$$

No caso de sistemas a uma banda a equação (D-2a) se reduz a

$$2 \left[c_A \langle n_A^{(\alpha)}(\epsilon_F) \rangle_p + c_B \langle n_B^{(\alpha)}(\epsilon_F) \rangle_p \right] = c_A N_A + c_B N_B \quad (D-2b)$$

que não contém nenhuma aproximação (exceto pelo tratamento aproximado das correlações).

A auto-consistência subentendida nas eqs. (D-1) e (D-2a) pode ser vista, de acordo com as aproximações usadas no tratamento das correlações Coulombianas, através dos seguintes esquemas no caso de ligas de metais de actinídeos:

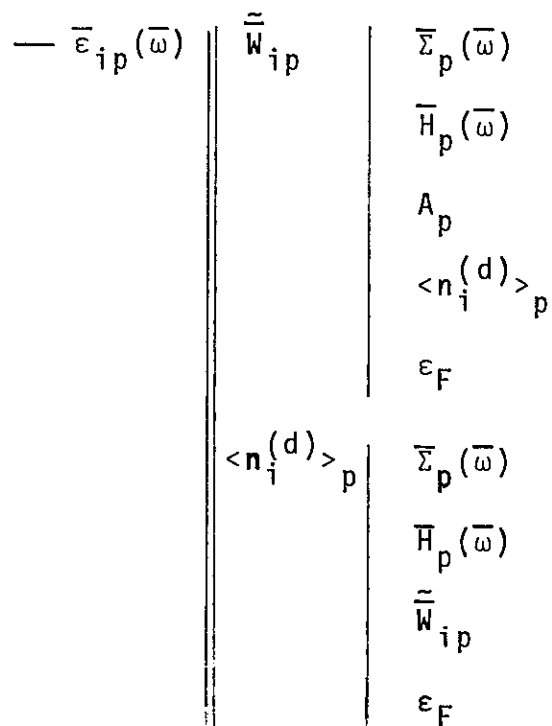
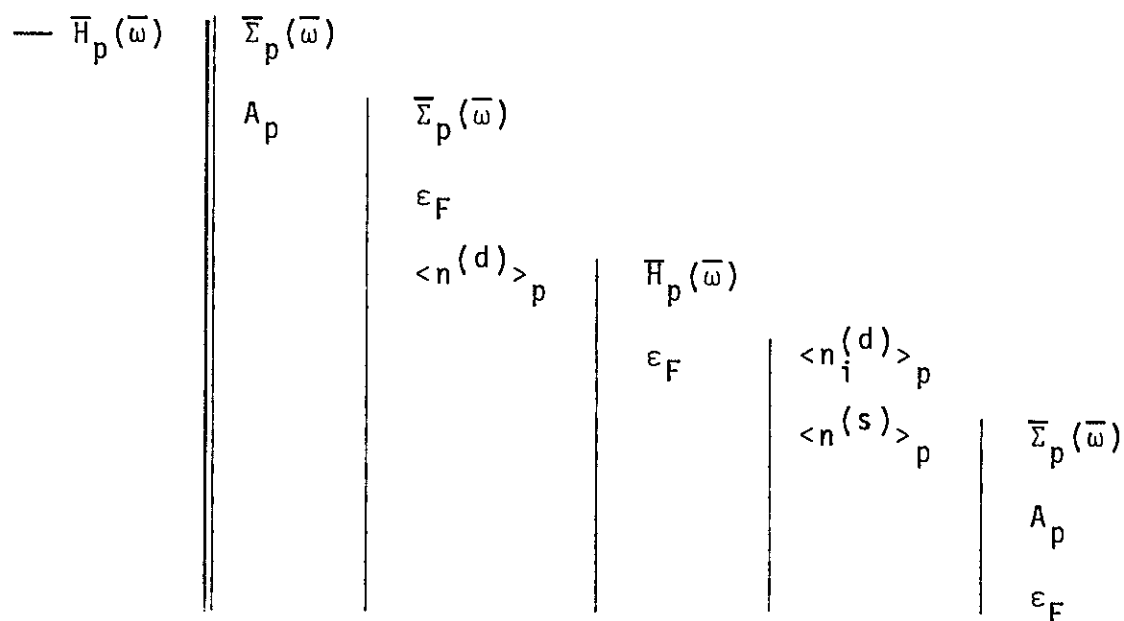
Aproximações Hartree-Fock e Hubbard

$$\begin{array}{c} \text{--- } \bar{H}_p(\bar{\omega}) \\ \left\| \right. \\ \left\| \begin{array}{c} \bar{\Sigma}_p(\bar{\omega}) \\ \langle n^{(\beta)} \rangle_p \\ \epsilon_F \end{array} \right. \left| \begin{array}{c} \bar{\Sigma}_p(\bar{\omega}) \\ \langle n^{(\beta)} \rangle_p \\ \langle n_i^{(\alpha)} \rangle_p \end{array} \right. \end{array}$$

$$\begin{array}{c} \text{--- } \bar{\epsilon}_{ip}^{(\alpha)}(\bar{\omega}) \\ \left\| \right. \\ \left\| \begin{array}{c} \langle n_i^{(\alpha)} \rangle_p \\ \bar{\Sigma}_p(\bar{\omega}) \\ \bar{H}_p(\bar{\omega}) \\ \epsilon_F \end{array} \right. \end{array}$$

Esquema (1)

Método Variacional de Roth



Esquema (2)

Aproximações Hartree-Fock e Hubbard

Vemos pelo esquema (1) que nas aproximações Hartree-Fock

e Hubbard o número de ocupação médio $\langle n^{(\beta)} \rangle_p$ é funcional de $\bar{\Sigma}_p(\bar{\omega})$ e ϵ_F enquanto que as energias $\bar{\epsilon}_{ip}^{(\alpha)}(\bar{\omega})$ ($i=A,B$) são funções exclusivas dos números médios $\langle n_i^{(\alpha)} \rangle_p$ os quais são funcionais de $\bar{\Sigma}_p(\bar{\omega})$, ϵ_F e $\bar{H}_p(\bar{\omega})$, esta última dependendo de $\bar{\Sigma}_p(\bar{\omega})$ e $\langle n^{(\beta)} \rangle_p$. Por outro lado, o nível de Fermi ϵ_F depende simultaneamente de $\langle n^{(\beta)} \rangle_p$ e $\langle n_i^{(\alpha)} \rangle_p$. Assim sendo, podemos resolver o problema de auto-consistência da seguinte maneira (vide fluxograma 1a): dá-se um valor inicial para o nível de Fermi $\epsilon_F^{(0)}$ e uma aproximação inicial $\bar{\Sigma}_p^{(0)}(\bar{\omega})$ para a auto-energia paramagnética em função da frequência ω a partir dos quais obtêm-se sucessivamente $\langle n^{(\beta)} \rangle_p^{(0)}$ (eq. D-7), $\bar{H}_p(\bar{\omega})$ (eq. D-8) e $\langle n_i^{(\alpha)} \rangle_p$ (eq. D-9). Substituindo os valores de $\langle n_A^{(\alpha)} \rangle_p$ e $\langle n_B^{(\alpha)} \rangle_p$ na equação (D-2a) calcula-se um novo valor para $\langle n^{(\beta)} \rangle_p$ que permite obter através das eqs. (D-7) um outro valor para ϵ_F . Se este valor ϵ_F for diferente de $\epsilon_F^{(0)}$ (dentro de uma certa margem de erro pré-estabelecida $Tol \epsilon_F$) recalcula-se $\langle n^{(\beta)} \rangle_p$ (eqs. D-7) a partir de $\bar{\Sigma}_p^{(0)}(\bar{\omega})$ e ϵ_F , repetindo-se então o procedimento inicial. Itera-se este processo n vezes até que a diferença entre dois valores sucessivos de ϵ_F seja igual (ou menor) a $Tol \epsilon_F$. Quando isto ocorrer calcula-se as energias $\bar{\epsilon}_{ip}^{(\alpha)}(\bar{\omega})$ (eqs. D-6) a partir das n -ésimas aproximações $\langle n_i^{(\alpha)} \rangle_p^{(n)}$. Tendo-se $\bar{H}_p(\bar{\omega})$ e $\bar{\epsilon}_{ip}^{(\alpha)}(\bar{\omega})$ consistentes com um dado $\bar{\Sigma}_p(\bar{\omega})$ podemos obter através da equação de auto-consistência (D-1) uma nova aproximação para $\bar{\Sigma}_p(\bar{\omega})$ com a qual recalcula-se $\langle n^{(\beta)} \rangle_p$, reiniciando então todo o programa numérico. Repete-se este processo iterativo até que o gráfico da função $\bar{\Sigma}_p^{(m)}(\bar{\omega})$ de ordem m coincida, dentro da margem de erro $Tol \Sigma_p(\bar{\omega})$ pré-estabelecida, com o de ordem anterior $\bar{\Sigma}_p^{(m-1)}(\bar{\omega})$. No caso da aproximação Hartree-Fock podemos usar como $\bar{\Sigma}_p^{(0)}(\bar{\omega})$, por exemplo, a auto-energia paramagnética obtida por Hasegawa e Kanamori⁽¹¹⁾. Enquanto que na aproximação Hubbard uma proposta inicial para $\bar{\Sigma}_p(\bar{\omega})$ seria fornecida pela auto-energia obtida no caso de sistemas

a uma banda. Neste caso particular a ausência de $\langle n^{(\beta)} \rangle_p$ na equação (D-2b) obriga-nos a calcular o nível de Fermi da liga de outra maneira, qual seja: ao invés de darmos um valor inicial para $\epsilon_F^{(0)}$ calculamos $\langle n_i(\epsilon_F^{(0)}) \rangle_p$ (eq. (D-9)) em função de $\epsilon_F^{(0)}$ e determinamos o nível de Fermi ϵ_F através da eq. (D-2b). Esta situação está esquematizada no fluxograma (1b).

Método Variacional de Roth

Podemos ver pelo esquema (2) correspondente à aproximação Roth que A_p depende da função $\bar{\Sigma}_p(\bar{\omega})$, ϵ_F e de $\langle n^{(d)} \rangle_p$ que por sua vez é um funcional de ϵ_F e $\bar{H}_p(\bar{\omega})$, enquanto que $\bar{H}_p(\bar{\omega})$ é função de $\bar{\Sigma}_p(\bar{\omega})$ e A_p . O nível de Fermi ϵ_F depende de $\langle n_i^{(d)} \rangle_p$ e $\langle n^{(s)} \rangle_p$ o qual é um funcional de $\bar{\Sigma}_p(\bar{\omega})$, A_p e ϵ_F . Por outro lado, o cálculo de \bar{W}_{ip} envolve as grandezas $\bar{\Sigma}_p(\bar{\omega})$, $\bar{H}_p(\bar{\omega})$ (ambas em função de ω), A_p , ϵ_F e $\langle n_i^{(d)} \rangle_p$ que por sua vez depende de $\bar{\Sigma}_p(\bar{\omega})$, $\bar{H}_p(\bar{\omega})$, ϵ_F e \bar{W}_{ip} . Portanto, neste caso, o problema de auto-consistência é mais complicado pois envolve um número maior de grandezas (provenientes dos deslocamentos de banda) a serem determinadas auto-consistentemente. No fluxograma (2a) apresentamos uma proposta para solução simultânea das equações (D-1) e (D-2a).

Dã-se uma aproximação inicial para $\bar{\Sigma}_p^{(0)}(\bar{\omega})$, $A_p^{(0)}$, $\bar{W}_{ip}^{(0)}$ e $\epsilon_F^{(0)}$ que permite então calcular-se sucessivamente $\bar{H}_p(\bar{\omega})$ (eq. (D-8)) e $\langle n_i^{(d)} \rangle_p$ (eq. (D-9)). Com estes valores de $\langle n_i^{(d)} \rangle_p$ podemos calcular, mediante a eq. (D-2a) um valor para $\langle n^{(s)} \rangle_p$ que permite então, junto com $A_p^{(0)}$ e $\bar{\Sigma}_p^{(0)}(\bar{\omega})$ dados, obter um novo valor para ϵ_F . Se este valor ϵ_F for diferente do anterior $\epsilon_F^{(0)}$ calcula-se todas as grandezas novamente desde o início do programa. Repete-se este processo várias vezes até que $|\epsilon_F - \epsilon_F^{(0)}| \leq \text{To1 } \epsilon_F$ (onde a margem de erro pré-estabelecida para ϵ_F é $\text{To1 } \epsilon_F$). Com os últimos valores obtidos pa-

ra ϵ_F e $H_p(\bar{\omega})$ podemos calcular $\langle n_i^{(d)} \rangle_p$ (eq. (D-13)) que junto com $\bar{\Sigma}_p^{(0)}(\bar{\omega})$ e ϵ_F fornece um novo valor para A_p (eq. (D-10)). Compara-se este valor com o anterior $A_p^{(0)}$ e volta-se ao início do programa se tivermos $|A_p - A_p^{(0)}| > \text{To1 } A_p$. Caso contrário, calcula-se novos valores para \tilde{W}_{ip} (eq. (D-12)) a partir de $\bar{\Sigma}_p^{(0)}(\bar{\omega})$, $H_p(\bar{\omega})$, A_p , $\langle n_i^{(d)} \rangle_p$ e ϵ_F . Se \tilde{W}_{ip} diferir dos valores anteriores $\tilde{W}_{ip}^{(0)}$ recalcula-se $\langle n_i^{(d)} \rangle_p$ (eq. (D-9)) e repete-se todo o processo de novo. Quando tivermos $|\tilde{W}_{ip} - \tilde{W}_{ip}^{(0)}| \leq \text{To1 } \tilde{W}_{ip}$ prossegue-se calculando as energias $\bar{\epsilon}_{ip}(\bar{\omega})$ (eq. (D-6c)) a partir das últimas aproximações para $\langle n_i^{(d)} \rangle_p$ e \tilde{W}_{ip} . Substituindo-se estas energias $\bar{\epsilon}_{ip}(\bar{\omega})$ e a função $H_p(\bar{\omega})$ na equação (D-1) obtêm-se finalmente uma nova aproximação para a auto-energia paramagnética $\bar{\Sigma}_p(\bar{\omega})$, com a qual recalcula-se todas as grandezas, fechando assim o ciclo. Repete-se este processo várias vezes até atingirmos a auto-consistência, isto é:

$$|\bar{\Sigma}_p(\bar{\omega}) - \bar{\Sigma}_p^{(0)}(\bar{\omega})| \leq \text{To1 } \bar{\Sigma}_p(\bar{\omega})$$

Neste programa poderíamos usar, por exemplo, como aproximação inicial para $\bar{\Sigma}_p^{(0)}(\bar{\omega})$ a auto-energia paramagnética obtida na aproximação Hubbard ou $\bar{\Sigma}_p(\bar{\omega})$ obtida no caso de sistemas a uma banda (vide fluxograma (2b)). Neste último caso, analogamente às aproximações Hartree-Fock e Hubbard, a determinação auto-consistente do nível de Fermi (eq. (D-2b) deve ser feita de outra maneira (fc. início do fluxograma (2-b) até o cálculo de $\langle n_i^{(d)} \rangle_p$)

ii) Modelo de Desordem Não-Diagonal

No caso de sistemas representados por modelos que incluem desordem não-diagonal as auto-energias em fase paramagnética $\bar{\Sigma}_p(\bar{\omega})$ e $\tilde{\Sigma}_p(\bar{\omega})$ são soluções das seguintes equações de auto-consis-

tência acopladas (colocadas em uma forma adimensional)

$$\begin{aligned} \bar{\Sigma}_p(\bar{\omega}) = & c_A \bar{\epsilon}_{Ap} + c_B \bar{\epsilon}_{Bp} - \left[\bar{\epsilon}_{Ap} - \bar{\Sigma}_p(\bar{\omega}) \right] \bar{H}_p(\bar{\omega}) \left[\bar{\epsilon}_{Bp} - \bar{\Sigma}_p(\bar{\omega}) \right] - \\ & - \left\{ c_A \frac{\left[\bar{\epsilon}_{Ap} - \bar{\Sigma}_p(\bar{\omega}) \right] \left[\gamma_B - \tilde{\Sigma}_p(\bar{\omega}) \right]}{\tilde{\Sigma}_p(\bar{\omega})} + c_B \frac{\left[\bar{\epsilon}_{Bp} - \bar{\Sigma}_p(\bar{\omega}) \right] \left[\gamma_A - \tilde{\Sigma}_p(\bar{\omega}) \right]}{\tilde{\Sigma}_p(\bar{\omega})} \right\} \times \\ & \times \left\{ \left[\bar{\omega} - \bar{\Sigma}_p(\bar{\omega}) \right] \bar{H}_p(\bar{\omega}) - 1 \right\} \end{aligned} \quad (D-3a)$$

$$\tilde{\Sigma}_p(\bar{\omega}) = \bar{\Sigma}_p(\bar{\omega}) \frac{\gamma_A - \gamma_B}{\bar{\epsilon}_{Ap} - \bar{\epsilon}_{Bp}} + \frac{\bar{\epsilon}_{Ap} \gamma_B - \bar{\epsilon}_{Bp} \gamma_A}{\bar{\epsilon}_{Ap} - \bar{\epsilon}_{Bp}} \quad (D-3b)$$

sendo

$$\bar{\Sigma}_p(\bar{\omega}) = \frac{\Sigma_p(\omega)}{\Delta} \quad ; \quad \tilde{\Sigma}_p(\bar{\omega}) = \frac{\Sigma_2^p(\omega)}{\Lambda} \quad ; \quad \bar{H}_p(\bar{\omega}) = H_p(\bar{\omega}) \cdot \Delta \quad ; \quad \bar{\epsilon}_{ip} = \frac{\epsilon_{ip}}{\Delta}$$

e Δ a semi-largura de banda associada à densidade de estados $\rho^{(0)}(\epsilon)$.

Relembramos que nas equações (D-3) as energias $\bar{\epsilon}_{ip}$ dependem do nível de Fermi da liga ϵ_F (a ser determinado auto-consistentemente pela equação (D-2b)). Além disto, a função $\bar{H}_p(\bar{\omega})$ e $\bar{\epsilon}_{ip}$ dependem das auto-energias $\bar{\Sigma}_p(\bar{\omega})$ (associada à desordem diagonal) e $\tilde{\Sigma}_p(\bar{\omega})$ (introduzida pela desordem no tunelamento T_{ij}) de acordo com o esquema (3) (pág. seguinte).

Vemos, então, que os números médios $\langle n_i \rangle_p$ e conseqüentemente as energias $\bar{\epsilon}_{ip}$ dependem de $\bar{\Sigma}_p(\bar{\omega})$, $\tilde{\Sigma}_p(\bar{\omega})$ (a qual depende de $\bar{\Sigma}_p(\bar{\omega})$ e $\langle n_i \rangle_p$), ϵ_F e da função $\bar{H}_p(\bar{\omega})$, que por sua vez envolve $\bar{\Sigma}_p(\bar{\omega})$ e $\tilde{\Sigma}_p(\bar{\omega})$. Portanto, uma maneira de resolvermos este problema de auto-consistência (vide fluxograma 3) seria darmos valores iniciais para $\langle n_i \rangle_p^{(0)}$ e uma aproximação para $\bar{\Sigma}_p^{(0)}(\bar{\omega})$ com os quais calcu-

$$\begin{array}{l}
 - \bar{\Sigma}_p(\bar{\omega}) \parallel \bar{\Sigma}_p(\bar{\omega}) \\
 \parallel \langle n_i \rangle_p \\
 \\
 - \bar{H}_p(\bar{\omega}) \parallel \bar{\Sigma}_p(\bar{\omega}) \\
 \parallel \bar{\Sigma}_p(\bar{\omega}) \\
 \\
 - \bar{\epsilon}_{ip} \parallel \langle n_i \rangle_p \parallel \begin{array}{l} \bar{\Sigma}_p(\bar{\omega}) \\ \bar{\Sigma}_p(\bar{\omega}) \\ \bar{H}_p(\bar{\omega}) \\ \epsilon_F \end{array} \parallel \langle n_i \rangle_p
 \end{array}$$

Esquema (3)

laríamos $\bar{\Sigma}_p(\bar{\omega})$ (cf. eq. (D-3b)). A partir de $\bar{\Sigma}_p^{(0)}(\bar{\omega})$ e $\bar{\Sigma}_p(\bar{\omega})$ poderíamos obter $\bar{H}_p(\bar{\omega})$ (eq. (D-15)). Substituindo-se então $\bar{\Sigma}_p^{(0)}(\bar{\omega})$, $\bar{\Sigma}_p(\bar{\omega})$ e $\bar{H}_p(\bar{\omega})$ na fórmula (D-16) e usando o sub-logaritmo especificado no fluxograma (4) calcularíamos $\langle n_i(\epsilon_F^{(0)}) \rangle_p$ em função da variável $\epsilon_F^{(0)}$. Com estes valores de $\langle n_i(\epsilon_F^{(0)}) \rangle_p$ determinaríamos, mediante a eq. (D-2b), um valor para o nível de Fermi ϵ_F que substituído em $\langle n_i(\epsilon_F^{(0)}) \rangle_p$ forneceria os números médios $\langle n_i \rangle_p$. Caso os valores $\langle n_i \rangle_p$ sejam diferentes dos valores dados $\langle n_i \rangle_p^{(0)}$ recalculamos $\bar{\Sigma}_p(\bar{\omega})$, reiniciando o programa. Após várias iterações quando atingirmos a condição $|\langle n_i \rangle_p - \langle n_i \rangle_p^{(0)}| \leq \text{Tol}$ n_i calcularíamos então as energias paramagnéticas $\bar{\epsilon}_{ip}$ (eq. (D-14)) com os últimos valores de $\langle n_i \rangle_p$ consistentes com um dado gráfico para $\bar{\Sigma}_p^{(0)}(\bar{\omega})$. De posse de aproximações para $\bar{\Sigma}_p(\bar{\omega})$, $\bar{H}_p(\bar{\omega})$ e $\bar{\epsilon}_{ip}$ poderíamos obter através da eq. (D-3a) uma nova aproximação para $\bar{\Sigma}_p(\bar{\omega})$ com a qual recalcularia-

mos todas as grandezas anteriores. E assim repetiríamos este procedimento até que atingíssemos a convergência em $\bar{\Sigma}_p(\bar{\omega})$, isto é, $|\bar{\Sigma}_p(\bar{\omega}) - \bar{\Sigma}_p^{(0)}(\bar{\omega})| \leq \text{Tol} \Sigma_p(\bar{\omega})$.

Poderíamos usar, por exemplo, como aproximação inicial para $\bar{\Sigma}_p(\bar{\omega})$ a auto-energia paramagnética obtida no caso de desordem puramente diagonal na aproximação Hartree-Fock (fluxograma 1-b).

(b) Fórmulas Necessárias à Obtenção da Solução Paramagnética

Para calcularmos as funções que aparecem na solução auto-consistente de ligas paramagnéticas representadas por duas bandas acopladas vamos aproximar a hibridização por uma constante (isto é, $|V_{\alpha\beta}(K)|^2 \approx |V_{\alpha\beta}|^2$) e usar o modelo de bandas homotéticas proposto por Kishore e Joshi⁽²⁷⁾ :

$$\epsilon_K^{(\beta)} = \epsilon_K + \Delta_1 \quad \text{com} \quad \epsilon_K = \Delta s(K) \quad ; \quad |s(K)| \leq 1 \quad (\text{D-4a})$$

$$\epsilon_K^{(\alpha)} = A\epsilon_K \quad (\text{D-4b})$$

onde o coeficiente Δ_1 , corresponde ao baixo da banda β não híbrida e o parâmetro A especifica a largura relativa entre as bandas não-híbridas α e β .

Podemos, então, simplificar as expressões que aparecem no texto definindo-se a densidade de estados $\rho^{(0)}(\epsilon)$:

$$\rho^{(0)}(\epsilon) = \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int_{\text{BZ}} d^3K \delta[\epsilon - \Delta s(K)] \quad |s(K)| \leq 1 \quad (\text{D-5a})$$

cuja largura de banda 2Δ é determinada pela interseção da relação de dispersão ϵ_K com as fronteiras da Zona de Brillouin (BZ).

No caso de sistemas representados por uma única banda α basta fazermos $A=1$ em (D-4b) para que a expressão (D-5a) refira-se à densidade de estados associada à banda α . Em particular, para modelos incluindo desordem não-diagonal, usaremos também a definição (D-5a) onde $s(k)$ representa o fator de estrutura adimensional associado à simetria da rede cristalina e a semi-largura da banda é dada por $\Delta = v\Lambda$ (v sendo o número de vizinhos mais próximos, e Λ um número com dimensão de energia).

O parâmetro Δ pode ser tomado como unidade de energia pois atua como fator de escala da Hamiltoniana. Podemos, então, reescrever todas as grandezas e funções encontradas no texto em termos de Δ e da densidade de estados $\rho^{(0)}(\bar{\epsilon})$ associada ao fator de estrutura $s(k)$:

$$\rho^{(0)}(\bar{\epsilon}) = \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int_{\text{BZ}} d^3k \delta[\bar{\epsilon} - s(k)] = \Delta \rho^{(0)}(\epsilon) \quad \text{onde } \bar{\epsilon} = \frac{\epsilon}{\Delta} \quad (\text{D-5b})$$

Apresentamos abaixo as expressões explícitas das funções e quantidades necessárias a uma solução numérica do problema de auto-consistência em fase paramagnética. Nestas fórmulas usamos a notação X (X_1, X_2, \dots, X_n) para indicar que a grandeza X_p ($X_p = X_j$ onde $X_j = \bar{\Sigma}_p(\bar{\omega}), \bar{\Pi}_p(\bar{\omega}), \langle n_i^{(\alpha)} \rangle_p, \langle n^{(\beta)} \rangle_p, A_p, \bar{W}_{ip}, \langle n^{(d)} \rangle_p, \epsilon_F$ e $\bar{\Sigma}_p(\bar{\omega})$) é um funcional das funções X_j , ressaltando assim a auto-consistência a ser resolvida. Na parte (i) introduzimos coeficientes que permitem colocar numa forma genérica as expressões obtidas na aproximação Hartree-Fock, Hubbard e Roth no caso da desordem diagonal. Seria possível estender estas expressões gerais de modo a englobar também o caso de desordem não-diagonal. Porém isto não foi feito porque os nossos cálculos, neste caso, restringiram-se apenas a sistemas representados por uma única banda na aproximação Hartree-Fock

(cuja s fórmulas encontram-se separadamente na parte ii).

i) Modelo de Desordem Diagonal

i-1) Grandezas Comuns às Três Aproximações

- Energias $\bar{\epsilon}_{ip}^{(\alpha)}$

Aproximação Hartree-Fock

$$\bar{\epsilon}_{ip}^{(\alpha)} = \bar{\epsilon}_i^{(\alpha)} + \bar{U}_i^{(\alpha)} \langle n_i^{(\alpha)} \rangle_p = X(\langle n_i^{(\alpha)} \rangle_p) \quad (D-6a)$$

Aproximação Hubbard

$$\bar{\epsilon}_{ip}^{(\alpha)}(\bar{\omega}) = \frac{\bar{\epsilon}_i^{(\alpha)} - \bar{\omega} \langle n_i^{(\alpha)} \rangle_p}{1 - \langle n_i^{(\alpha)} \rangle_p} = X(\langle n_i^{(\alpha)} \rangle_p) \quad (D-6b)$$

Aproximação Roth

$$\bar{\epsilon}_{ip}^{(d)}(\bar{\omega}) = \frac{\bar{\epsilon}_i^{(d)} - (\bar{\omega} + \tilde{W}_{ip}) \langle n_i^{(d)} \rangle_p}{1 - \langle n_i^{(d)} \rangle_p} = X(\langle n_i^{(d)} \rangle_p, \tilde{W}_{ip}) \quad (D-6c)$$

- Número de Ocupação Médio de Banda β em Fase Paramagnética $\langle n^{(\beta)} \rangle_p$

$$\langle n^{(\beta)} \rangle_p = \frac{\Lambda_0}{1 + \Lambda_0 \delta_{Hub}} \quad (D-7a)$$

onde

$$\Lambda_0 = \mathcal{F}_{\bar{\omega}} \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} d\bar{\epsilon} \rho^{(0)}(\bar{\epsilon}) \frac{\bar{\omega} - \bar{\Sigma}_p(\bar{\omega}) - c_p \bar{\epsilon}}{D(\bar{\omega}, \bar{\epsilon})} \right\} =$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} d\bar{\omega} d\bar{\epsilon} X(\bar{\omega}, \bar{\epsilon}; \bar{\Sigma}_p(\bar{\omega}), \langle n^{(\beta)} \rangle_p \text{ ou } A_p, \epsilon_F) \quad (D-7b)$$

- Função $\bar{H}_p(\bar{\omega})$

$$\begin{aligned} \bar{H}_p(\bar{\omega}) &= H_p(\omega) \cdot \Delta = \int_{-\infty}^{\infty} d\bar{\epsilon} \rho^{(0)}(\bar{\epsilon}) \frac{\bar{\omega} - a_p \bar{\epsilon} - \bar{b}_p}{D(\bar{\omega}, \bar{\epsilon})} = \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} d\bar{\epsilon} \chi(\bar{\omega}, \bar{\epsilon}; \bar{\Sigma}_p(\bar{\omega}), \langle n^{(\beta)} \rangle_p \text{ ou } A_p) \end{aligned} \quad (D-8a)$$

Observe que definindo-se a transformada de Hilbert de $\rho^{(0)}(\bar{\epsilon})$:

$$\bar{F}^{(0)}(\bar{\omega}) = F^{(0)}(\omega) \Delta = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\rho^{(0)}(\bar{\epsilon})}{\bar{\omega} - \bar{\epsilon}} d\bar{\epsilon} \quad (D-8b)$$

podemos reescrever a função $\bar{H}_p(\bar{\omega})$ como:

$$\bar{H}_p(\bar{\omega}) = \frac{1}{a_p c_p (\bar{E}_- - \bar{E}_+)} \left\{ (\bar{\omega} - \bar{b}_p - a_p \bar{E}_+) F^{(0)}(\bar{E}_+) - (\bar{\omega} - \bar{b}_p - a_p \bar{E}_-) F^{(0)}(\bar{E}_-) \right\} \quad (D-8c)$$

onde

$$\bar{E}_{\pm}(\bar{\omega}) = \frac{1}{2} \left\{ \frac{\bar{\omega} - \bar{b}_p}{a_p} + \frac{\bar{\omega} - \bar{\Sigma}_p(\bar{\omega})}{c_p} \pm \left[\left(\frac{\bar{\omega} - \bar{b}_p}{a_p} - \frac{\bar{\omega} - \bar{\Sigma}_p(\bar{\omega})}{c_p} \right)^2 - 4 \frac{|\bar{V}_{\alpha\beta}|^2}{c_p} \right]^{1/2} \right\} \quad (D-8d)$$

- Números de Ocupação Médio da Banda α em Fase Paramagnética
 $\langle n_i^{(\alpha)} \rangle_p \quad (i=A, B)$

$$\begin{aligned} \langle n_i^{(\alpha)} \rangle_p &= \mathcal{F}_{\bar{\omega}} \left\{ \frac{\bar{H}_p(\bar{\omega})}{1 - [\bar{\epsilon}_i^{(\alpha)} - \bar{\Sigma}_p(\bar{\omega})] \bar{H}_p(\bar{\omega})} \right\} = \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} d\bar{\omega} \chi(\bar{\omega}, \bar{\Sigma}_p(\bar{\omega}), \bar{H}_p(\bar{\omega}), \bar{W}_{ip}, \langle n_i^{(\alpha)} \rangle_p, \epsilon_F) \quad (i=A, B) \end{aligned} \quad (D-9)$$

i-2) Grandezas Características do Método Roth

- Massa Efetiva em Fase Paramagnética A_p

$$A_p = - \frac{1}{(\langle \bar{n}^{(d)} \rangle_p)^2} \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\bar{\omega}}{\bar{\omega}} \left[\int_{-\infty}^{\infty} d\bar{\epsilon} \rho(R_1, \bar{\epsilon}) \frac{\bar{\omega} - a_p \bar{\epsilon} - \bar{b}_p}{D(\bar{\omega}, \bar{\epsilon})} \right] \right\}^2 =$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} d\bar{\omega} d\bar{\epsilon} X(\bar{\omega}, \bar{\epsilon}; \bar{\Sigma}_p(\bar{\omega}), \langle n^{(d)} \rangle_p, A_p, \epsilon_F) \quad (D-10a)$$

onde a função $\rho(R_1, \bar{\epsilon})$ é definida como:

$$\rho(R_1, \bar{\epsilon}) = \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int_{S(\epsilon)} \frac{e^{-ik \cdot R_1}}{|\vec{V}_k \bar{\epsilon}_k|} \delta(\bar{\epsilon} - \bar{\epsilon}_k) \overline{dS}_k \quad (D-10b)$$

sendo

$$\overline{dS}_k = \frac{dS_k}{\Delta} \quad ; \quad \bar{\epsilon}_k = \frac{\epsilon_k}{\Delta} = s(k)$$

Esta função $\rho(R_1, \bar{\epsilon})$ foi extensivamente estudada na literatura para redes cristalinas simples sc, bcc, fcc (veja por exemplo (47)).

- Função $H_1^{(4)}(\bar{\omega})$ Necessária ao Cálculo de \tilde{W}_{ip}

$$H_1^{(4)}(\bar{\omega}) = \int_{-\infty}^{\infty} d\bar{\epsilon} \rho^{(0)}(\bar{\epsilon}) \frac{A\bar{\epsilon}(\bar{\omega} - a_p \bar{\epsilon} - \bar{b}_p)}{D(\bar{\omega}, \bar{\epsilon})} =$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} d\bar{\epsilon}(\bar{\omega}, \bar{\epsilon}; \bar{\Sigma}_p(\bar{\omega}), A_p) \quad (D-11)$$

- Deslocamentos de Nível de Energia \bar{W}_{ip} (i=A,B)

$$\bar{W}_{ip} = \bar{\phi}_i = \frac{\bar{W}_{ip}}{\Delta} = \frac{1}{\langle n_i^{(d)} \rangle_p \langle \bar{n}_i^{(d)} \rangle_p} \mathcal{F}_{\bar{\omega}} \left\{ \frac{[\bar{\omega} - \bar{\Sigma}_p(\bar{\omega})] \bar{H}_p(\bar{\omega}) - 1 - A_p H_1^{(4)}(\bar{\omega})}{1 - [\bar{\epsilon}_{ip}^{(\alpha)} - \bar{\Sigma}_p(\bar{\omega})] \bar{H}_p(\bar{\omega})} \right\} =$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} d\bar{\omega} \chi(\bar{\omega}; \bar{\Sigma}_p(\bar{\omega}), \bar{H}_p(\bar{\omega}), A_p, \langle n_i^{(d)} \rangle_p, \bar{W}_{ip}, \epsilon_F) \quad (D-12)$$

- Número de Ocupação Médio dos Elêtrons d

$$\langle n^{(d)} \rangle_p = \mathcal{F}_{\bar{\omega}} \left\{ \bar{H}_p(\bar{\omega}) \right\} = - \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\bar{\omega} f(\bar{\omega}, \epsilon_F) \text{Im} \bar{H}_p(\bar{\omega} + i0) \quad (D-13)$$

Nas fórmulas acima usamos os coeficientes reais a_p , b_p , c_p e δ_{Hub} que estão definidos no Apêndice E.

ii) Modelo de Desordem Não-Diagonal (uma única banda na aproximação Hartree-Fock)

- Energia $\bar{\epsilon}_{ip}$

$$\bar{\epsilon}_{ip} = \bar{\epsilon}_i + \bar{U}_i \langle n_i \rangle_p = \chi(\langle n_i \rangle_p) \quad (D-14)$$

- Função $\bar{H}_p(\bar{\omega})$

$$\bar{H}_p(\bar{\omega}) = H_p(\bar{\omega}) \cdot \Delta = \int_{-\infty}^{\infty} d\bar{\epsilon} \rho^{(0)}(\bar{\epsilon}) \frac{1}{\bar{\omega} - \bar{\Sigma}_p(\bar{\omega}) - \bar{\Sigma}_p(\bar{\omega}) \bar{\epsilon}} =$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} d\bar{\epsilon} \chi(\bar{\omega}, \bar{\epsilon}; \bar{\Sigma}_p(\bar{\omega}), \bar{\Sigma}_p(\bar{\omega})) \quad (D-15a)$$

que pode ser escrita em termos da transformada de Hilbert

$$\bar{F}^{(0)}(\bar{\omega}) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\rho^{(0)}(\bar{\epsilon})}{\bar{\omega} - \bar{\epsilon}} d\bar{\epsilon} \quad (D-15b)$$

como

$$\bar{H}_p(\bar{\omega}) = \frac{1}{\bar{\Sigma}_p(\bar{\omega})} \bar{F}^{(0)}\left(\frac{\bar{\omega} - \bar{\Sigma}_p}{\bar{\Sigma}_p}\right) \quad (D-15c)$$

- Números de Ocupação Médio em Fase Paramagnética $\langle n_i \rangle_p$ ($i=A,B$)

$$\langle n_i \rangle_p = \mathcal{F}_{\bar{\omega}} \left\{ \frac{\bar{H}_p(\bar{\omega})}{\frac{\gamma_i}{\bar{\Sigma}_p(\bar{\omega})} \left[1 - \left(\frac{\bar{\Sigma}_p(\bar{\omega})}{\gamma_i} \bar{\epsilon}_{ip} - \bar{\Sigma}_p(\bar{\omega}) \right) \bar{H}_p(\bar{\omega}) \right] + \bar{\omega} \left[1 - \frac{\gamma_i}{\bar{\Sigma}_p(\bar{\omega})} \right] \bar{H}_p(\bar{\omega})} \right\} =$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} d\bar{\omega} \chi(\bar{\omega}; \bar{\Sigma}_p(\bar{\omega}), \bar{\Sigma}_p(\bar{\omega}), \bar{H}_p(\bar{\omega}), \langle n_i \rangle_p, \epsilon_F) \quad (D-16)$$

Observemos que no caso de desordem diagonal onde $\bar{\Sigma}_p(\bar{\omega}) = \gamma_A = \gamma_B = 1$ as expressões (D-15) e (D-16) coincidem respectivamente com as fórmulas (D-8) e (D-9) aplicadas a sistemas representados por uma única banda (onde $A=1$) na aproximação Hartree-Fock.

Observa-se das expressões (D-7), (D-9), (D-10), (D-12) e (D-16) que as quantidades J ($J = \langle n^{(\beta)} \rangle_p, \langle n_i^{(\alpha)} \rangle_p, A_p, \bar{W}_{ip}$ e $\langle n_i \rangle_p$) aparecem respectivamente em ambos os membros destas igualdades, devendo, portanto, ser calculadas mediante um processo iterativo (vide fluxograma (4)). Este processo consiste em dar um valor inicial para $J^{(0)}$ (onde $J^{(0)} = \langle n^{(\beta)} \rangle_p^{(0)}, \langle n_i \rangle_p^{(0)}, A_0, W_{i0}, n_{i0}$) com o qual calcula-se um novo valor para $J = J^{(1)}$ através das fórmulas mencionadas acima. Usando-se este valor $J^{(1)}$ obtêm-se então uma nova aproximação.

mação $J^{(2)}$. Repete-se este processo várias vezes até atingirmos a condição $|J^{(n+1)} - J^{(n)}| \leq \text{Tol}$ J onde então o valor auto-consistente de J é dado pela $n^{\text{ésima}}$ aproximação $J^{(n)}$.

(c) Dados de "Input" e Fluxogramas

Uma análise das fórmulas apresentadas no item anterior mostra-nos que os dados de "input" necessários a um cálculo numérico auto-consistente no caso de desordem diagonal seriam os seguintes:

- a concentração de um dos constituintes da liga c_A (ou $c_B = 1 - c_A$)
- o parâmetro de intensidade de espalhamento $\delta = (\epsilon_A^{(\alpha)} - \epsilon_B^{(\alpha)}) / \Delta$
- a forma da densidade de estados $\rho^{(0)}(\epsilon)$
- o número de elétrons de valência por átomo N_A e N_B dos metais puros A e B
- o fator de homotetia A entre as relações de dispersão das bandas não-híbridas α e β
- o baixo da banda β não híbrida $\bar{\Delta}_1$
- a constante de hibridização $\bar{V}_{\alpha\beta}$
- as correlações Coulombianas $\bar{U}_A^{(\alpha)}$, $\bar{U}_B^{(\alpha)}$ e $\bar{U}^{(\beta)}$ (que são desnecessárias no limite de fortes correlações)
- a distância entre os vizinhos mais próximos R_1 (necessária apenas no método de Roth).

No problema a uma banda os dados de entrada seriam simplesmente c_A , δ , $\rho^{(0)}(\epsilon)$, $\bar{U}_A^{(\alpha)}$, $\bar{U}_B^{(\alpha)}$, N_A , N_B e também R_1 no método de Roth. No caso da desordem não-diagonal teríamos de fornecer também os parâmetros γ_A e γ_B proporcionais às larguras de banda dos metais puros A e B respectivamente.

A forma da densidade de estados $\rho^{(0)}(\epsilon)$ é de fundamental importância na determinação da densidade de estados da liga⁽¹⁵⁾. A

escolha de $\rho^{(0)}(\epsilon)$, bem como dos outros dados de "input", deve ser feita tendo-se em vista as características dos constituintes da liga, bem como as propriedades do sistema que são de particular interesse. Por simplicidade computacional muitos autores^(2,7,9,16,25) usaram o seguinte modelo para aplicações numéricas:

$$\begin{aligned} \rho^{(0)}(\epsilon) &= \frac{2}{\pi\Delta} \sqrt{\Delta^2 - \epsilon^2} && \text{para } |\epsilon| \leq \Delta \\ \rho^{(0)}(\epsilon) &= 0 && \text{para } |\epsilon| > \Delta \end{aligned} \quad (D-17)$$

cuja transformada de Hilbert $F^{(0)}(\omega)$ é dada simplesmente por:

$$F^{(0)}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\rho^{(0)}(\epsilon)}{\omega - \epsilon} d\epsilon = \frac{2}{\Delta^2} (\omega - \sqrt{\omega^2 - \Delta^2}) \quad (D-18)$$

Observemos que $F^{(0)}(\omega)$ satisfaz às propriedades requeridas pela teoria⁽²⁾, a saber: é analítica em todo plano ω -complexo exceto no eixo real entre $-\Delta \leq \omega \leq \Delta$ (que corresponde a um "branch cut") e tende a zero como ω^{-1} quando $|\omega| \rightarrow \infty$.

Evidentemente esta forma semi-elíptica assumida para a densidade de estados $\rho^{(0)}(\epsilon)$ difere bastante das formas de bandas pertinentes a sistemas físicos reais. Kirkpatrick et al.⁽¹⁵⁾ desenvolveram um método para efetuar cálculos CPA no caso de uma densidade de estados de forma arbitrária. Este método consiste em aproximar (dentro da precisão desejada) a função $\rho^{(0)}(\epsilon)$ em cada intervalo $(\epsilon_{i-1}, \epsilon_i)$ por um segmento retilíneo conectando os pontos $\rho^{(0)}(\epsilon_{i-1}) \equiv \rho_{i-1}$ e $\rho^{(0)}(\epsilon_i) \equiv \rho_i$. Denotando por ϵ_0 e ϵ_n os limites da banda ($\rho_0 = \rho_n = 0$) a densidade de estados interpolada é dada por:

$$\rho^{(0)}(\epsilon) = \rho_i + b_i(\epsilon - \epsilon_i) \quad (D-19a)$$

onde o coeficiente angular b_i é

$$b_i = \frac{\rho_i - \rho_{i-1}}{\epsilon_i - \epsilon_{i-1}} \quad \text{para } i = 1, 2, \dots, n \quad (D-19b)$$

$$b_0 = b_{n+1} = 0$$

A função $F^{(0)}(\omega)$ resultante toma então a seguinte forma :

$$F^{(0)}(\omega) = \sum_{i=0}^n a_i (\omega - \epsilon_i) \ln(\omega - \epsilon_i) \quad (D-20)$$

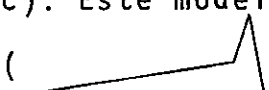
Adotando-se a definição convencional do valor principal de $\ln(\omega)$:

$$\begin{aligned} \text{Im } \ln(\epsilon + i0) &= \pi & \text{para } \epsilon < 0 \\ \text{Im } \ln(\epsilon + i0) &= 0 & \text{para } \epsilon > 0 \end{aligned}$$

e definindo-se o "branch cut" de $\ln(\omega)$ ao longo do semi-eixo real negativo ($\omega < 0$) então os coeficientes a_i são dados simplesmente por:

$$a_i = b_{i+1} - b_i \quad (D-21)$$

Convém salientar que a equação (D-20) é a forma mais simples que $F^{(0)}(\omega)$ pode assumir de tal maneira que tenha o comportamento assintótico requerido e cuja parte real permaneça finita para qualquer ω real, facilitando, portanto, uma rápida convergência da iteração de Newton-Raphson usada na resolução da equação de auto-consistência CPA.

Um caso particular deste método de interpolação linear conhecido como modelo "steeple" foi utilizado em vários trabalhos^(8,11,15) para representar ligas de metais com densidades de estados muito assimétrica e ponteaguda (característica de alguns metais de transição fcc). Este modelo constituído de um pico localizado no topo da banda (, cuja largura (a largura do pico introduzindo um novo parâmetro importante no problema) é muito menor que a largura total da banda, foi aplicado em particular

a ligas de Ni Cu^(8,15).

Os fluxogramas correspondentes aos casos de desordem diagonal (nas aproximações Hartree-Fock e Hubbard e segundo o método de Roth) e desordem não diagonal (em sistemas a uma banda tratados na aproximação Hartree-Fock) encontram-se no final deste Apêndice .

2) - Susceptibilidades Parciais Estáticas

Uma vez obtida a solução auto-consistente em fase paramagnética pode-se computar todas as funções que aparecem no decorrer dos cálculos das correções em primeira ordem introduzidas pela aplicação dos campos magnéticos. Estas funções podem ser subdivididas em três grupos, a saber: funções que aparecem em sistemas representados por uma banda α , por duas bandas hibridizadas (ligas de metais tipo transição e de actinídeos) e funções associadas à banda β . Podemos, ainda, dentro de cada grupo, separar as funções de acordo com a aproximação usada no tratamento das correlações Coulombianas, explicitando assim aquelas que surgem devido à existência de fortes correlações (Hubbard e Roth) e de "deslocamentos de banda" (Roth) . E no caso de sistemas a uma banda na aproximação Hartree-Fock podemos, também, explicitar as funções introduzidas pela desordem fora da diagonal. Vejamos, a seguir, a classificação das grandezas adimensionais correspondentes.

(a) Funções que Aparecem no Problema a uma Banda

No caso específico de ligas descritas por uma única banda α não precisamos usar o modelo de bandas homotéticas⁽²⁷⁾ bastando então fazermos $A=1$ e considerarmos $\rho^{(0)}(\bar{\epsilon})$ como sendo a densidade de estados associada a $\bar{\epsilon}_k^{(\alpha)} = \epsilon_k^{(\alpha)}/\Delta$ (onde Δ neste caso representa

a semi-largura da banda α), bem como anularmos a hibridização $|V_{\alpha\beta}|^2$ para que as fórmulas continuem válidas.

Em sistemas representados por duas bandas hibridizadas as funções abaixo contêm, evidentemente, renormalizações devido a $|V_{\alpha\beta}|^2$.

i) Funções Comuns

$$\bar{H}_1^{(2)}(\bar{\omega}) = H_1^{(2)}(\bar{\omega}) \cdot \Delta^2 = X(X_p)$$

$$\tilde{T}_i(\bar{\omega}) = X_i(X_p, \bar{H}_1^{(2)}(\bar{\omega}), \bar{H}_1^{(0)}(\bar{\omega}))$$

$$\bar{\xi}_i = \xi_i \Delta = X(X_p)$$

$$\bar{\zeta}_i^j = \zeta_i^j \Delta = X(X_p; \bar{H}_1^{(2)}(\bar{\omega}), \tilde{T}_i(\bar{\omega}))$$

ii) Funções Associadas à Existência de Fortes Correlações (características das aproximações Hubbard e Roth)

$$\alpha_i = X(X_p)$$

$$\lambda_i^j = X(X_p, \bar{H}_1^{(2)}(\bar{\omega}), T_j(\bar{\omega}))$$

iii) Funções Características do Método Variacional de Roth

iii-1) Associadas à Renormalização de Energia $A_{-\sigma}$

$$\bar{H}_1^{(3)}(\bar{\omega}) = H_1^{(3)}(\bar{\omega}) \Delta = X(X_p)$$

$$H_1^{(6)}(\bar{\omega}) = X(X_p)$$

$$C = X(X_p)$$

$$\bar{I}(\bar{\omega}) = I(\bar{\omega}) / \Delta = X(X_p, \bar{H}_1^{(2)}(\bar{\omega}), \bar{H}_1^{(3)}(\bar{\omega}))$$

$$\Lambda_i = X_i(X_p, \bar{H}_1^{(2)}(\bar{\omega}), \bar{H}_1^{(3)}(\bar{\omega}), \bar{I}(\bar{\omega}))$$

$$\bar{\gamma}_2^i = \gamma_2^i \Delta = \chi(\bar{H}_1^{(2)}(\bar{\omega}), T_i(\bar{\omega}))$$

$$\gamma_3^i = \chi(\chi_p, \bar{H}_1^{(2)}(\bar{\omega}), T_i(\bar{\omega}))$$

$$\gamma_4 = \chi(\bar{H}_1^{(2)}(\bar{\omega}), \bar{H}_1^{(3)}(\bar{\omega}), \bar{I}(\bar{\omega}))$$

$$\phi_{2j}^i = \chi(\chi_p, \bar{H}_1^{(2)}(\bar{\omega}), T_j(\bar{\omega}), \bar{H}_1^{(3)}(\bar{\omega}))$$

$$\bar{\phi}_3^i = \phi_3^i / \Delta = \chi(\chi_p, \bar{H}_1^{(2)}(\bar{\omega}), \bar{H}_1^{(3)}(\bar{\omega}), \bar{I}(\bar{\omega}))$$

$$\bar{\phi}_4^i = \phi_4^i / \Delta = \chi(\chi_p, \bar{H}_1^{(2)}(\bar{\omega}), \bar{H}_1^{(3)}(\bar{\omega}), H_1^{(6)}(\bar{\omega}), \bar{I}(\bar{\omega}))$$

$$\bar{\phi}_{5j}^i = \phi_{5j}^i / \Delta = \chi(\chi_p, \bar{H}_1^{(2)}(\bar{\omega}), T_j(\bar{\omega}), \bar{H}_1^{(3)}(\bar{\omega}))$$

iii-2) Associadas aos Deslocamentos de Níveis de Energia

$$\tilde{W}_{i-\sigma}$$

$$\phi_2^i = \chi(\chi_p)$$

$$\bar{\phi}_4^i = \phi_4^i / \Delta = \chi(\chi_p)$$

$$\phi_{5j}^i = \chi(\chi_p, \bar{H}_1^{(2)}(\bar{\omega}), T_j(\bar{\omega}))$$

$$\bar{\phi}_{6j}^i = \phi_{6j}^i / \Delta = \chi(\chi_p, \bar{H}_1^{(2)}(\bar{\omega}), T_j(\bar{\omega}))$$

iv) Funções Associadas à Desordem Não-Diagonal (aproximação Hartree-Fock)

$$\bar{H}_1^{(0)}(\bar{\omega}) = H_1^{(0)}(\bar{\omega}) = \chi(\chi_p)$$

$$\bar{\theta}_i^j = \theta_i^j \Delta = \chi(\chi_p, \bar{H}_1^{(0)}(\bar{\omega}), T_i(\bar{\omega}))$$

(b) Funções Extras que Surgem Devido à Hibridização (caso de ligas de metais tipo transição e de actinídeos)

i) Funções Comuns às Três Aproximações

$$\bar{H}_1^{(1)}(\bar{\omega}) = H_1^{(1)}(\bar{\omega}) \Delta^2 = X(X_p)$$

$$K(\bar{\omega}) = X(X_p, \bar{H}_1^{(2)}(\bar{\omega}), \bar{H}_1^{(1)}(\bar{\omega}))$$

$$\bar{\eta}_i = \eta_i \Delta = X(X_p, \bar{H}_1^{(2)}(\bar{\omega}), \bar{H}_1^{(1)}(\bar{\omega}), K(\bar{\omega}))$$

$$\bar{\Lambda}_2^i = \Lambda_2^i \Delta = X(X_p, T_i(\bar{\omega}))$$

*ii) Função Associada à Existência de Fortes Correlações
(Hubbard e Roth)*

$$\Lambda_4^i = X(X_p, T_i(\bar{\omega}))$$

iii) Funções Características do Método Variacional de Roth

iii-1) Associadas à Renormalização de Energia $A_{-\sigma}$

$$\bar{H}_1^{(5)}(\bar{\omega}) = H_1^{(5)}(\bar{\omega}) \Delta = X(X_p)$$

$$\bar{\gamma}_1 = \gamma_1 \Delta = X(\bar{H}_1^{(2)}(\bar{\omega}), \bar{H}_1^{(1)}(\bar{\omega}), K(\bar{\omega}))$$

$$\gamma_5 = X(\bar{H}_1^{(1)}(\bar{\omega}), \bar{H}_1^{(5)}(\bar{\omega}), \bar{I}(\bar{\omega}))$$

$$\Phi_1^i = X(X_p, \bar{H}_1^{(2)}(\bar{\omega}), \bar{H}_1^{(1)}(\bar{\omega}), \bar{H}_1^{(3)}(\bar{\omega}), \bar{H}_1^{(5)}(\bar{\omega}), K(\bar{\omega}))$$

*iii-2) Associadas ao Deslocamento de Níveis de Energia
 $\bar{W}_{i-\sigma}$*

$$\Phi_3^i = X(X_p, \bar{H}_1^{(2)}(\bar{\omega}), \bar{H}_1^{(1)}(\bar{\omega}), K(\bar{\omega}))$$

(c) Funções Associadas à Banda β

i) Funções Comuns às Três Aproximações (caso em que $V_{\alpha\beta}=0$)

$$\Lambda_0 = X(X_p)$$

$$\bar{\Lambda}_1 = \Lambda_1 \Delta = X(X_p, K(\bar{\omega}))$$

ii) Funções Associadas à Existência de Fortes Correlações na Banda β (aproximação Hubbard)

ii-1) Uma Única Banda

$$\Lambda_3 = X(X_p, K(\bar{\omega}))$$

ii-2) Função Originada pela Hibridização (ligas de actinídeos)

$$\Gamma_i = X(X_p, \bar{H}_1^{(2)}(\bar{\omega}), \bar{H}_1^{(1)}(\bar{\omega}), K(\bar{\omega}))$$

Vê-se da lista acima que a partir das grandezas X_p obtidas da solução paramagnética podemos calcular as funções $\bar{H}_1^{(2)}(\bar{\omega})$, $\bar{H}_1^{(0)}(\bar{\omega})$, $\bar{H}_1^{(3)}(\bar{\omega})$, $H_1^{(6)}(\bar{\omega})$, C , $\bar{H}_1^{(1)}(\bar{\omega})$ e $\bar{H}_1^{(5)}(\bar{\omega})$, com as quais obtêm-se $\tilde{T}_i(\bar{\omega})$ ($i=A, B$), $\bar{I}(\bar{\omega})$ e $K(\bar{\omega})$. Usando estes resultados pode-se calcular, mediante integração em ω complexo, as seguintes quantidades:

$$\tilde{\epsilon}_i, \tilde{\zeta}_i^j, \tilde{\theta}_i^j, \alpha_i, \lambda_i^j, \Lambda_i, \gamma_\ell^i \quad (\ell=1 \text{ a } 5), \phi_\ell \quad (\ell=1 \text{ a } 5), \phi_\ell^i \quad (\ell=2 \text{ a } 6),$$

$$\Gamma_i, \Lambda_\ell^i \quad (\ell=0 \text{ a } 4)$$

(d) Funções Extras Definidas no Método de Roth

No caso do método de Roth torna-se necessário calcular também outras grandezas que aparecem no cálculo de δW_i (cf. itens (i) e (ii))

i) Existentes no Problema a 1 Banda (vide fluxograma 5b)

$$L_{1j}^i = X(X_p, \phi_{5j}^i, C, \bar{\gamma}_2^i, \gamma_4, \bar{\phi}_{2j}^i, \bar{\phi}_3^i, \bar{\phi}_4^i)$$

$$L_3^i = X(X_p, \phi_2^i, \phi_{5j}^i, C, \bar{\gamma}_2^i, \gamma_4, \bar{\phi}_{2j}^i, \bar{\phi}_3^i, \bar{\phi}_4^i)$$

$$\bar{L}_4^i = L_4^i / \Delta = X(X_p, \bar{\phi}_4^i)$$

$$\bar{L}_{5j}^i = L_{5j}^i / \Delta = X(X_p, \bar{\phi}_{6j}^i, C, \gamma_3^i, \gamma_4, \bar{\phi}_3^i, \bar{\phi}_4^i, \bar{\phi}_{5j}^i)$$

$$\beta_2^i = X(X_p, \phi_2^i, L_{1j}^i, L_3^i)$$

$$\bar{\beta}_3^i = \beta_3^i / \Delta = X(X_p, \phi_2^i, L_{1j}^i, \bar{L}_4^i, \bar{L}_{5j}^i)$$

$$\bar{\beta}_4^i = \beta_4^i / \Delta = X(X_p, \phi_2^i, L_{1j}^i, \bar{L}_4^i, \bar{L}_{5j}^i)$$

ii) Características das Ligas de Metais tipo Transição (vide fluxograma 5c)

$$L_2^i = X(X_p, C, \gamma_4, \bar{\phi}_3^i, \bar{\phi}_4^i, \phi_3^i, \bar{\gamma}_1^i, \bar{\phi}_1^i)$$

$$\beta_1^i = X(X_p, \phi_2^i, L_{1j}^i, L_2^i)$$

iii) Funções que Aparecem no Cálculo de $\delta n^{(s)}$

$$\bar{\gamma}_1 = \tilde{\gamma}_1 \Delta = X(X_p, \bar{\gamma}_1^i, \bar{\gamma}_2^i, \gamma_4, C, \beta_1^i)$$

$$\bar{\gamma}_2 = \tilde{\gamma}_2 \Delta = X(X_p, \bar{\gamma}_2^i, \gamma_4, C, \beta_2^i)$$

$$\bar{\gamma}_3^i = X(X_p, \bar{\gamma}_2^i, \gamma_3^i, \gamma_4, C, \beta_3^i, \beta_4^i)$$

$$\bar{\tau}^{(s)} = \tau^{(s)} \Delta = X(X_p, \bar{\Lambda}_1^i, \bar{\Lambda}_2^i, \gamma_5, \beta_1^i, \bar{\gamma}_1^i)$$

$$\bar{q}^{(s)} = q^{(s)} \Delta = X(X_p, \bar{\Lambda}_2^i, \gamma_5, \beta_2^i, \bar{\gamma}_2^i)$$

$$P_i^{(s)} = X(\chi_p, \bar{\Lambda}_2^i, \Lambda_4^i, \gamma_5, \bar{\beta}_3^i, \bar{\beta}_4^i, \tilde{\gamma}_3^i)$$

Finalmente, com as grandezas mencionadas acima podemos obter as quantidades \bar{M}_i , \bar{N}_i , $\bar{\tau}_i$ e \bar{Q}_i necessárias ao cálculo das "susceptibilidades parciais" estáticas $\bar{\chi}_i^{\alpha\lambda}$ e $\bar{\chi}^{\beta\lambda}$ ($i=A,B$; $\lambda = \alpha, \beta$)

(e) Susceptibilidades Parciais Estáticas

i) Aproximação Hartree-Fock

$$\bar{M}_i^{HF} = M_i^{HF} \Delta = X(\bar{\xi}_i^j, \bar{\xi}_i, \bar{n}_i, \bar{\Lambda}_1, \bar{\Lambda}_2^i, \bar{\theta}_i^j)$$

$$\bar{N}_i^{HF} = N_i^{HF} \Delta = X(\bar{\xi}_i^j, \bar{n}_i, \bar{\Lambda}_1, \bar{\Lambda}_2^i, \bar{\theta}_i^j)$$

$$\bar{\tau}_i^{HF} = \tau_i^{HF} \Delta = X(\bar{n}_i, \bar{\Lambda}_1)$$

$$\bar{\chi}_i^{\alpha\alpha} = \chi_i^{\alpha\alpha} \Delta = X(\bar{M}_i^{HF}, \bar{N}_i^{HF})$$

$$\bar{\chi}_i^{\alpha\beta} = \chi_i^{\alpha\beta} \Delta = X(\bar{M}_i^{HF}, \bar{N}_i^{HF}, \bar{\tau}_i^{HF})$$

$$\bar{\chi}^{\beta\alpha} = \chi^{\beta\alpha} \Delta = X(\bar{\Lambda}_1, \bar{\Lambda}_2^i, \bar{\chi}_i^{\alpha\alpha})$$

$$\bar{\chi}^{\beta\beta} = \chi^{\beta\beta} \Delta = X(\bar{\Lambda}_1, \bar{\Lambda}_2^i, \bar{\chi}_i^{\alpha\beta})$$

ii) Aproximação Hubbard

$$M_i^H = X(\alpha_i, \lambda_i^j, \Lambda_3, \Lambda_4^i, \Gamma_i)$$

$$N_i^H = X(\lambda_i^j, \Lambda_3, \Lambda_4^i, \Gamma_i)$$

$$\bar{\tau}_i^H = \tau_i^H \Delta = X(\bar{\eta}_i, \bar{\Lambda}_1, \Lambda_3, \Gamma_i)$$

$$\bar{Q}_i^H = Q_i^H \Delta = X(\bar{\xi}_i, \bar{\zeta}_i^j, \bar{\Lambda}_2^i, \Lambda_3, \Gamma_i)$$

$$\bar{X}_i^{\alpha\alpha} = X_i^{\alpha\alpha} \Delta = X(M_i^H, N_i^H, \bar{Q}_i^H)$$

$$\bar{X}_i^{\alpha\beta} = X_i^{\alpha\beta} \Delta = X(M_i^H, N_i^H, \bar{\tau}_i^H)$$

$$\bar{X}^{\beta\alpha} = X^{\beta\alpha} \Delta = X(\bar{\Lambda}_2^i, \Lambda_3, \Lambda_4^i, \bar{X}_i^{\alpha\alpha})$$

$$\bar{X}^{\beta\beta} = X^{\beta\beta} \Delta = X^{\beta\beta} \Delta = X(\bar{\Lambda}_1, \Lambda_3, \Lambda_4^i, \bar{X}_i^{\alpha\beta})$$

iii) Método Roth

$$M_i^R = X(X_p, \bar{\xi}_i, \bar{\zeta}_i^j, \alpha_i, \lambda_i^j, C, \Lambda_i, \bar{\beta}_3^i, \bar{\beta}_4^i, \tilde{\gamma}_3^i)$$

$$N_i^R = X(X_p, \bar{\xi}_i, \bar{\zeta}_i^j, \lambda_i^j, C, \Lambda_i, \bar{\beta}_3^i, \bar{\beta}_4^i, \tilde{\gamma}_3^i)$$

$$\bar{\tau}_i^R = \tau_i^R \Delta = X(X_p, \bar{\xi}_i, \bar{\zeta}_i^j, \bar{\eta}_i, C, \Lambda_i, \beta_1^i, \tilde{\gamma}_1^i)$$

$$\bar{Q}_i^R = Q_i^R \Delta = X(X_p, \bar{\xi}_i, \bar{\zeta}_i^j, C, \Lambda_i, \beta_2^i, \tilde{\gamma}_2^i)$$

$$\bar{X}_i^{dd} = X_i^{dd} \Delta = X(M_i^R, N_i^R, \bar{Q}_i^R)$$

$$\bar{X}_i^{ds} = X_i^{ds} \Delta = X(M_i^R, N_i^R, \bar{\tau}_i^R)$$

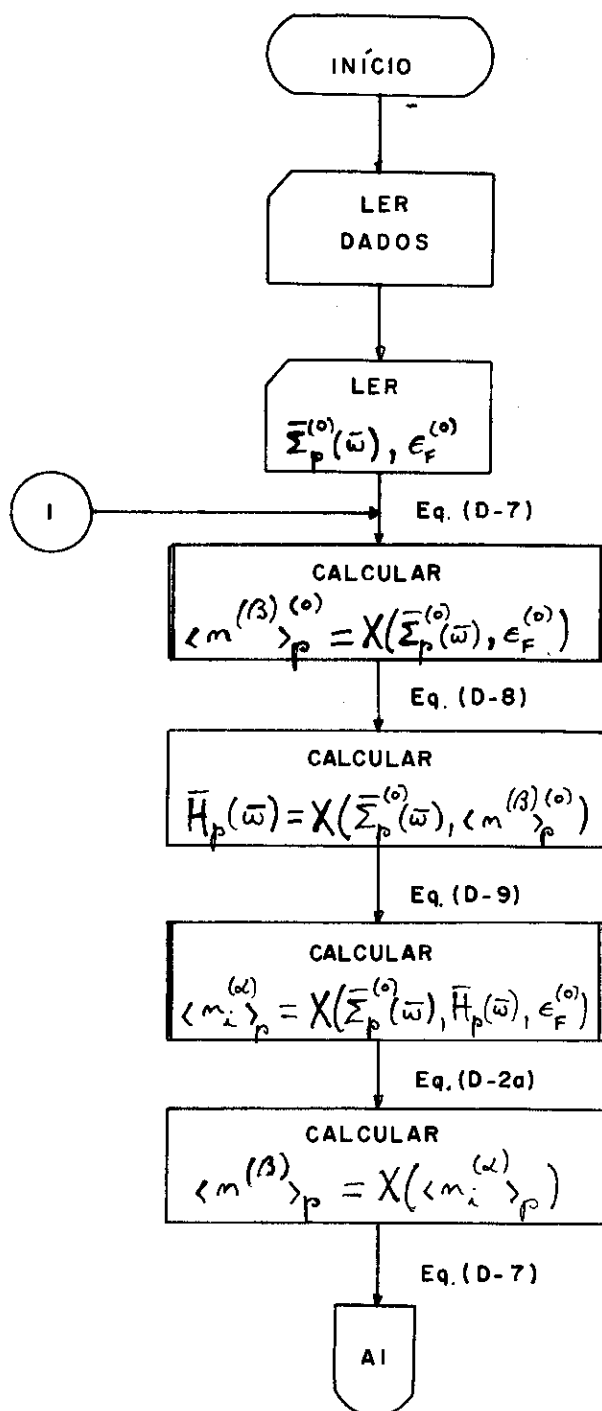
$$\bar{X}^{sd} = X^{sd} \Delta = X(\bar{Q}^{(s)}, P_i^{(s)}, \bar{X}_i^{dd})$$

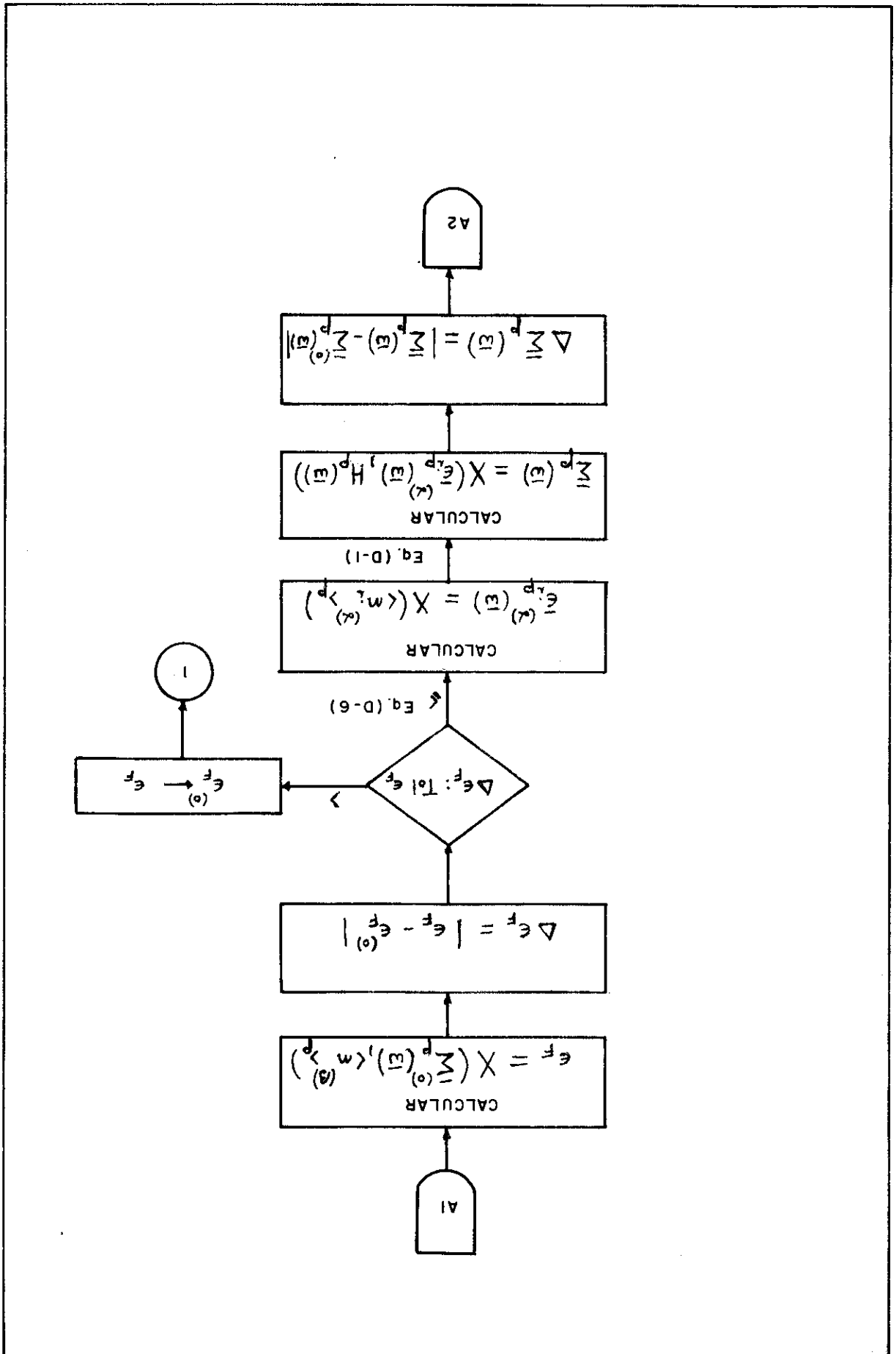
$$\bar{X}^{ss} = X^{ss} \Delta = X(\bar{\tau}^{(s)}, P_i^{(s)}, \bar{X}_i^{ds})$$

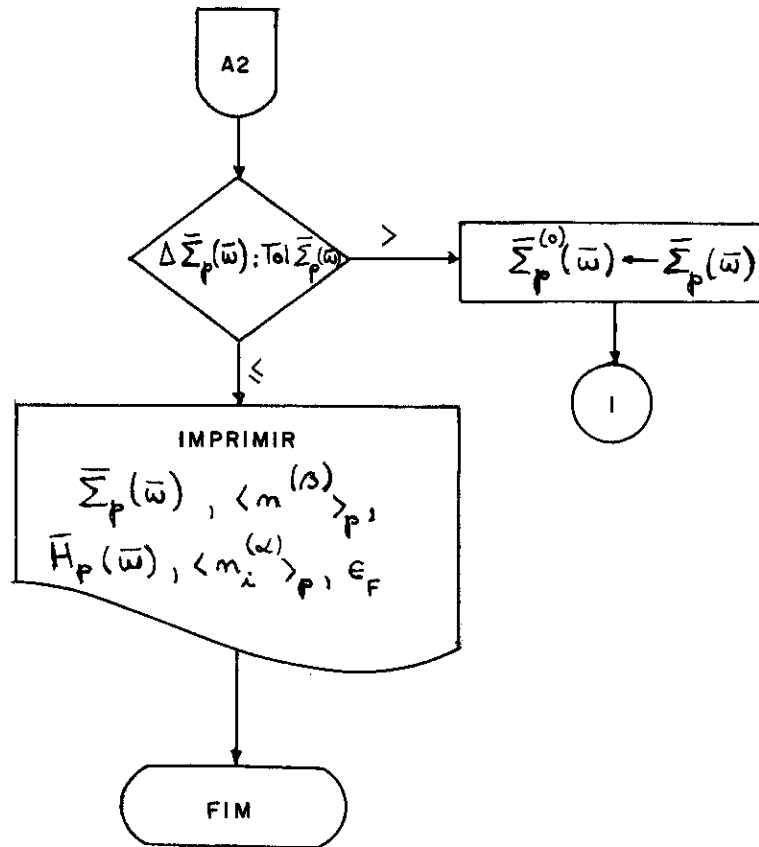
No final deste Apêndice segue-se o fluxograma geral (5) para a obtenção das susceptibilidades parciais estáticas em qualquer situação discutida anteriormente. Os dados de "input" deste programa seriam constituídos pelos dados mencionados na seção (1-C) e pelas grandezas χ_p obtidas da solução paramagnética auto-consistente.

FLUXOGRAMA (1a)


APROXIMAÇÃO HARTREE - FOCK E HUBBARD (SISTEMA HIBRIDIZADOS)





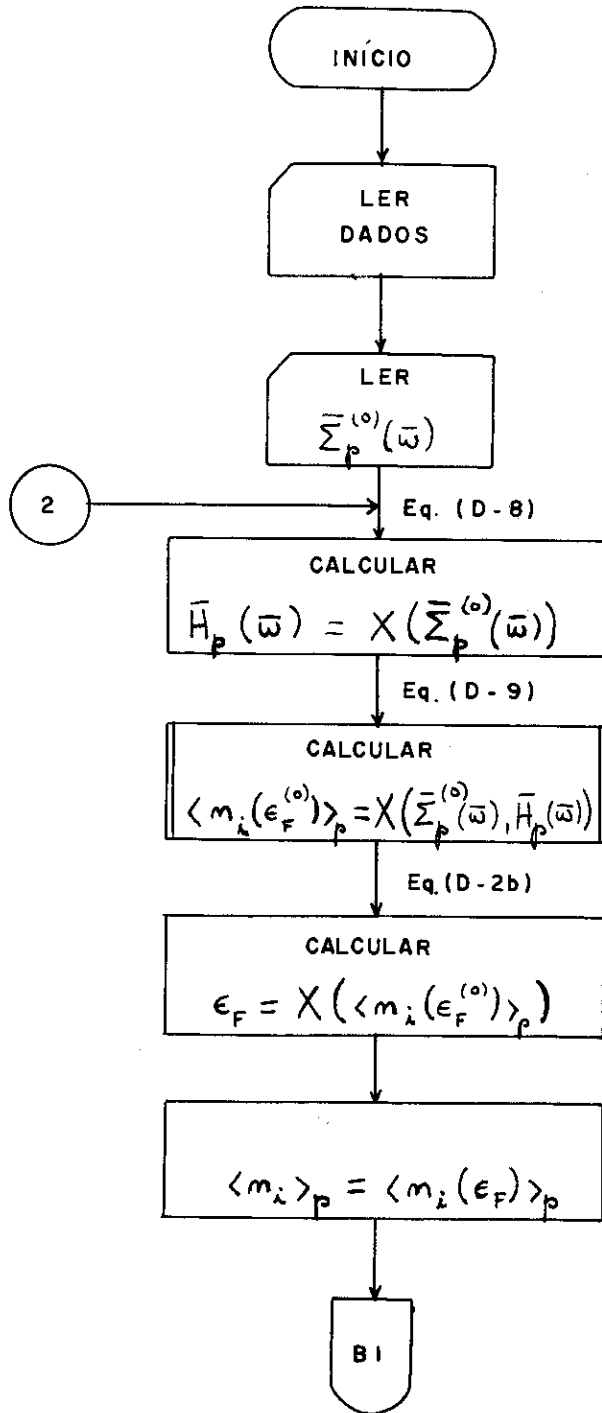


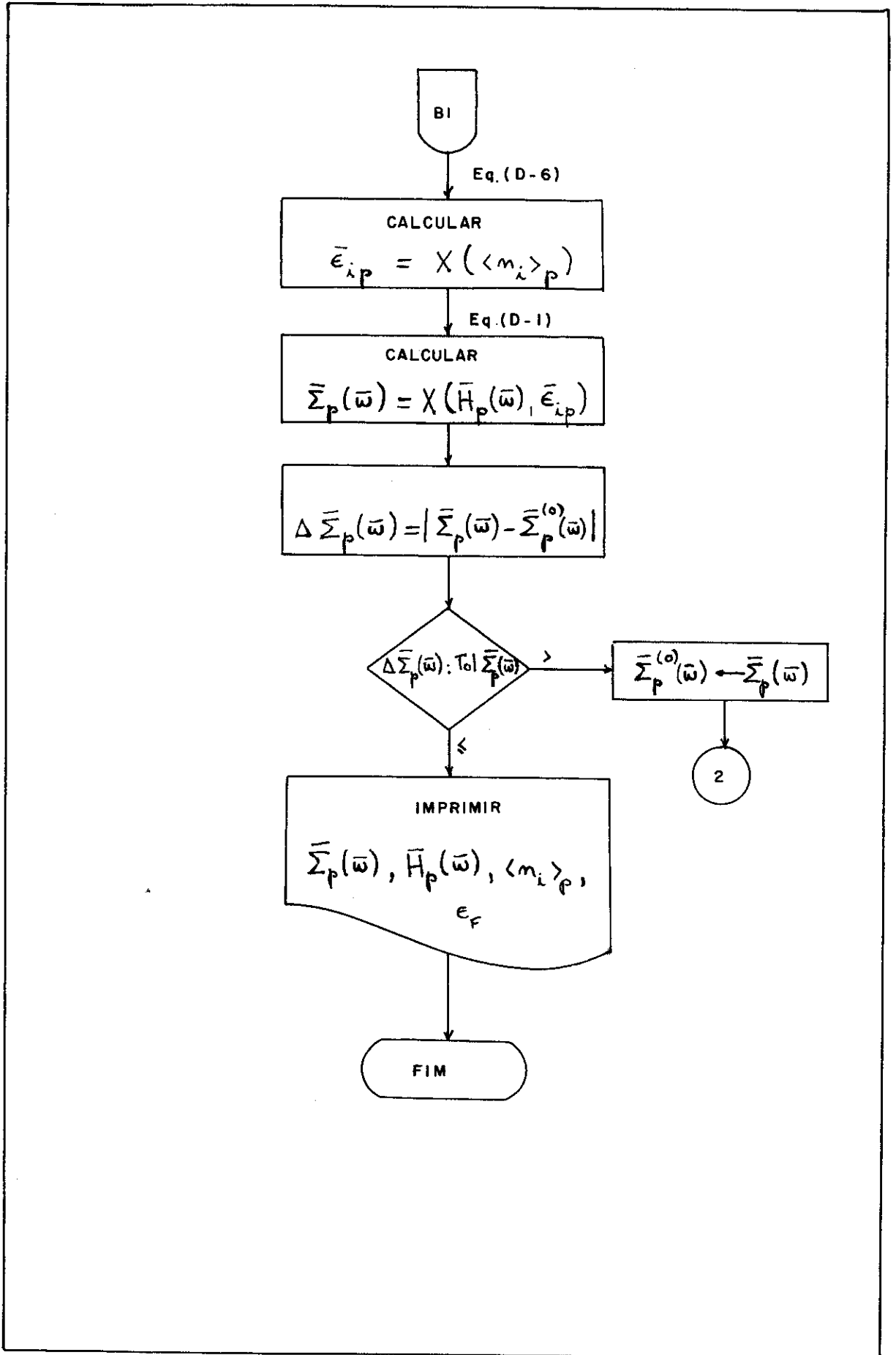
OBSERVAÇÃO:

O SÍMBOLO  SIGNIFICA CHAMADA DA SUB - ROTINA ESPECIFICADA NO FLUXOGRAMA (4)

FLUXOGRAMA (1b)

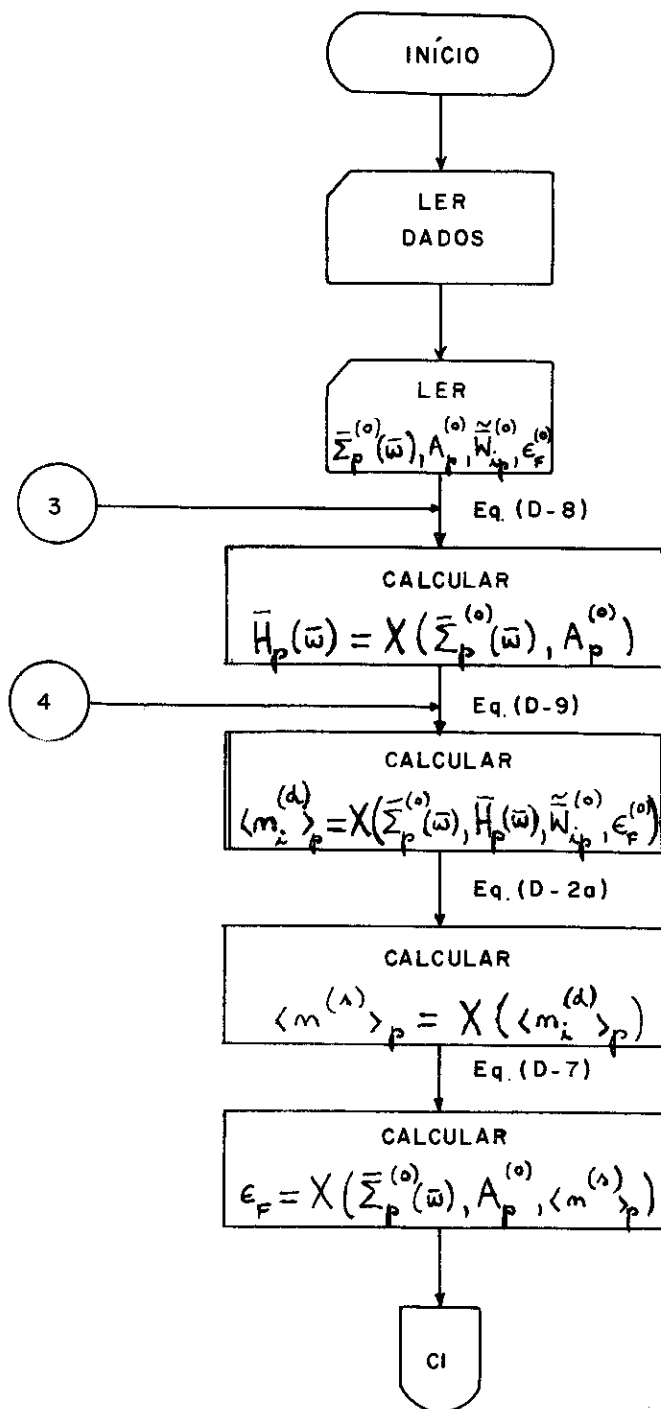
APROXIMAÇÃO HARTREE - FOCK E HUBBARD (SISTEMA A UMA BANDA)

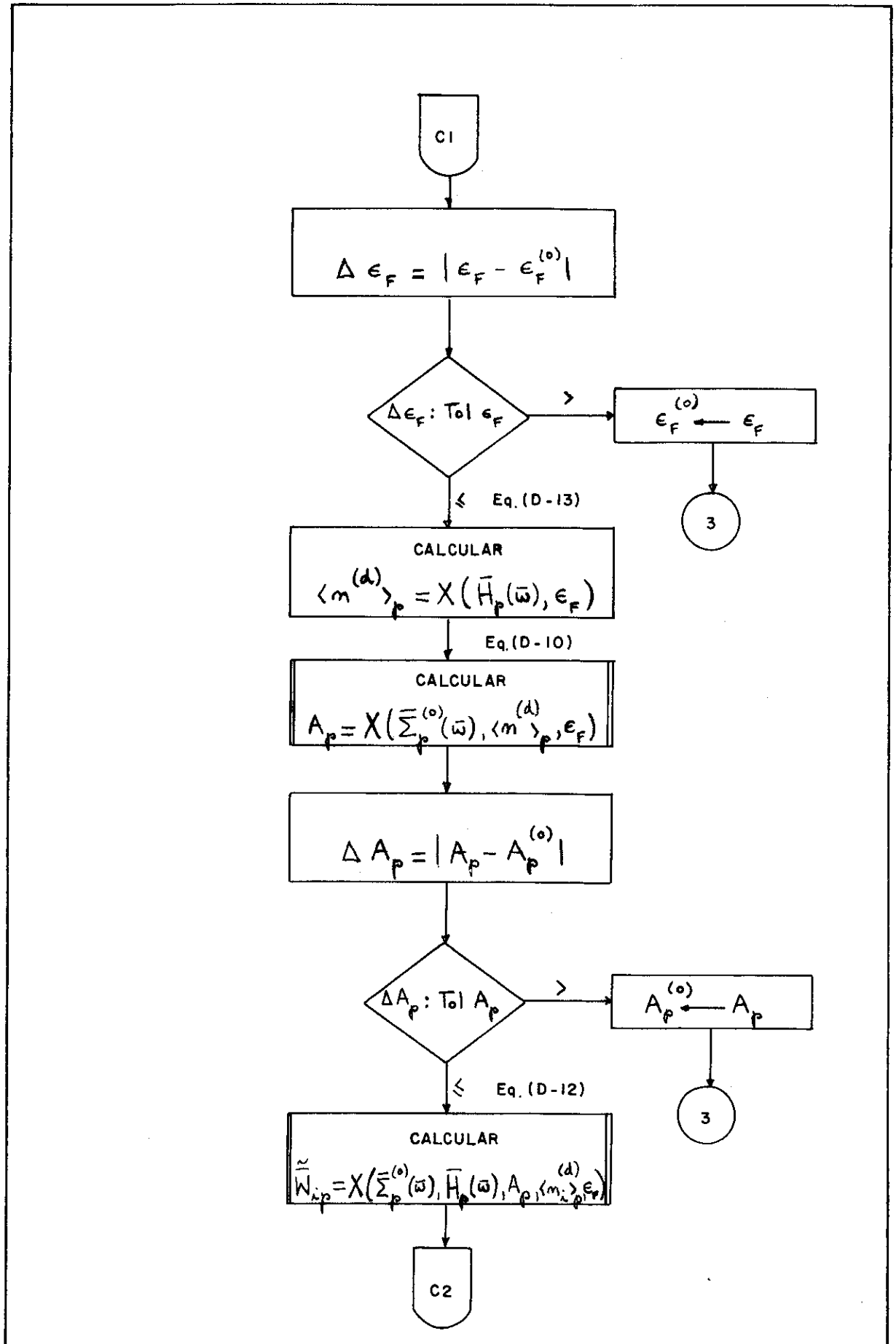


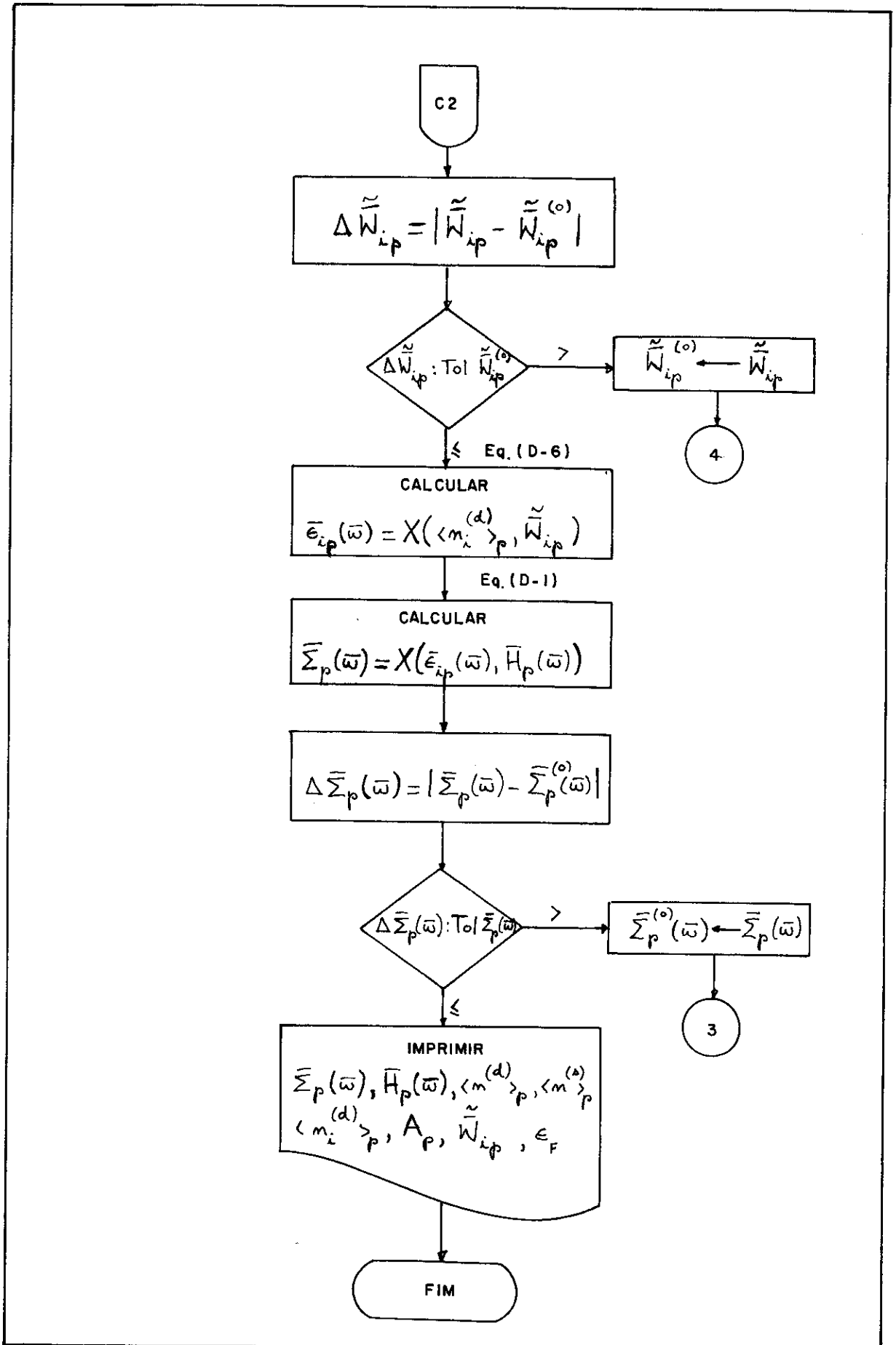


FLUXOGRAMA (2a)

MÉTODO VARIACIONAL DE ROTH (SISTEMAS HIBRIDIZADOS)

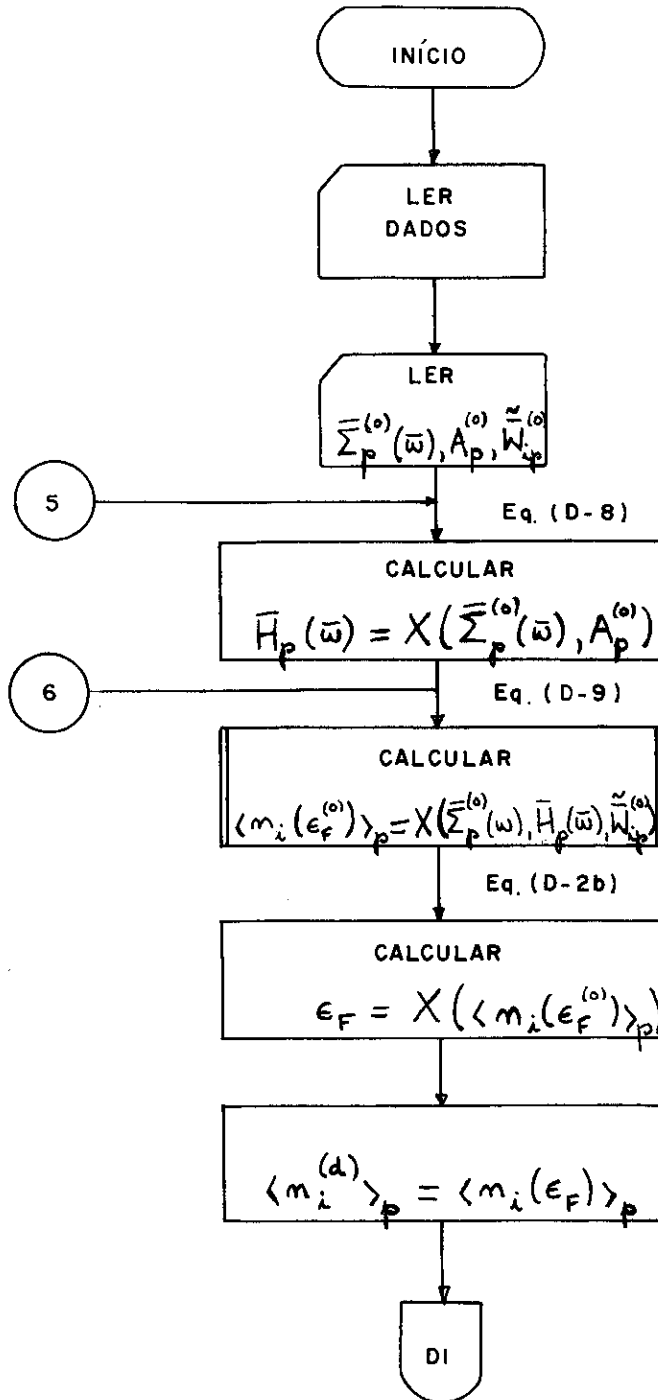


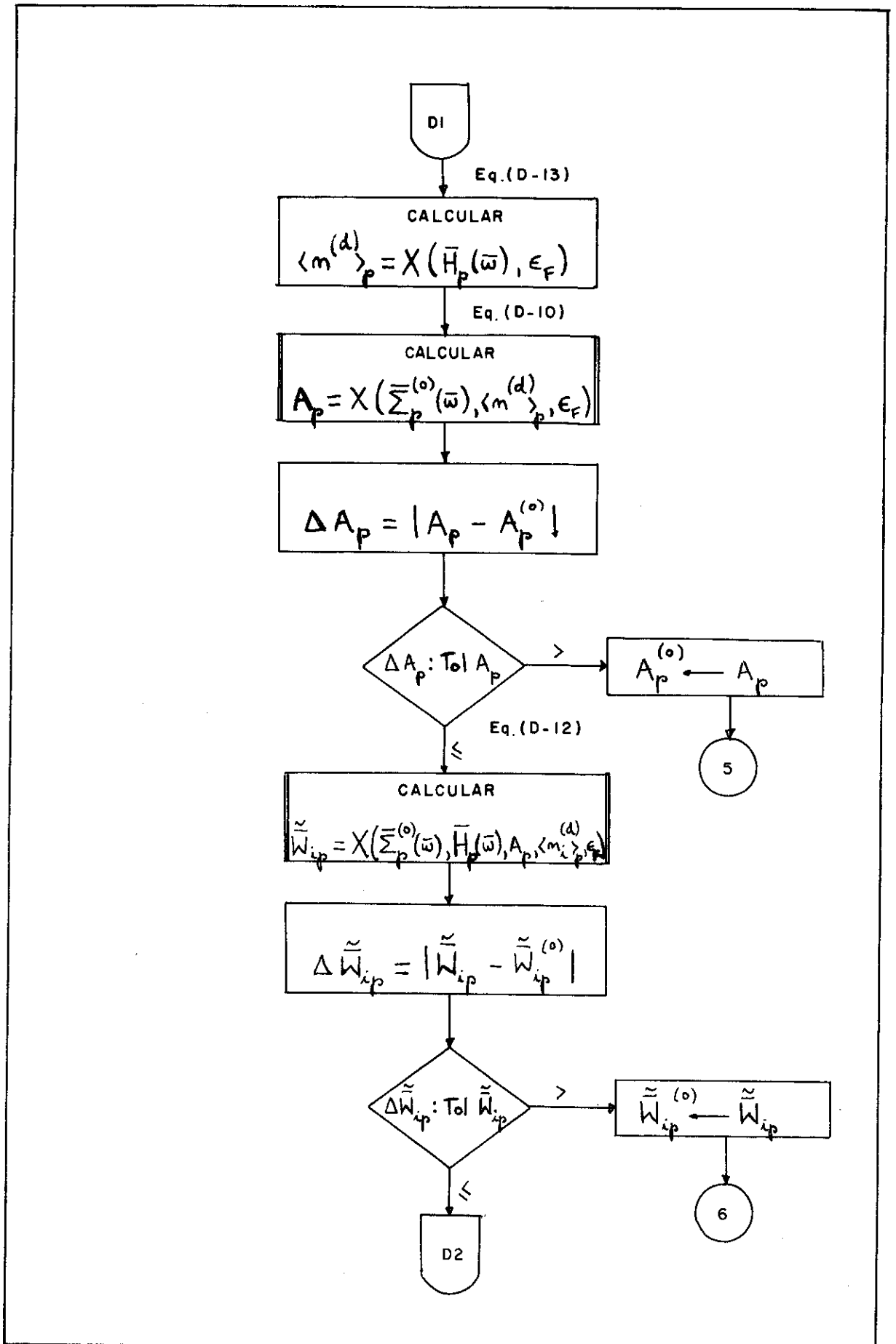


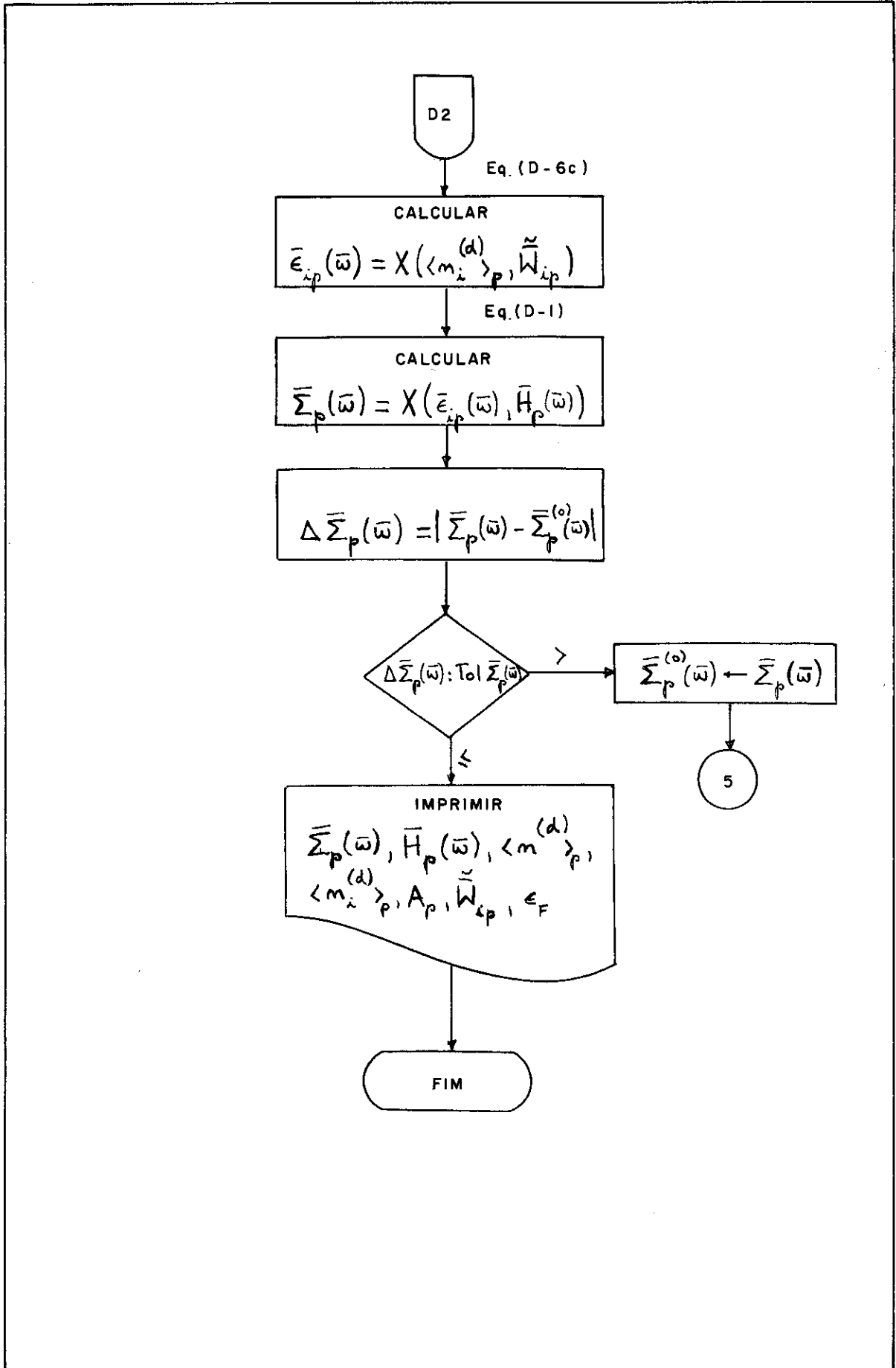


FLUXOGRAMA (2b)

MÉTODO VARIACIONAL DE ROTH (SISTEMAS A UMA BANDA)

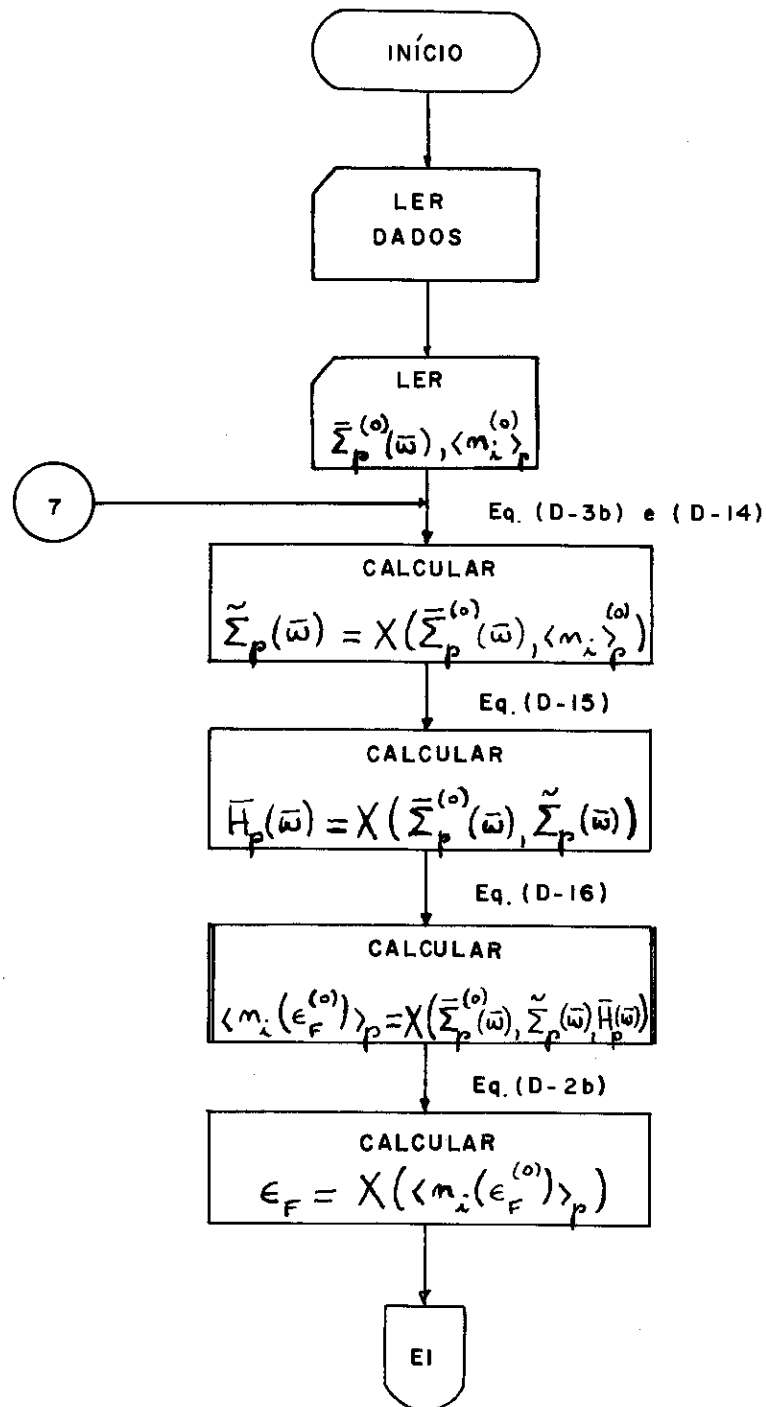


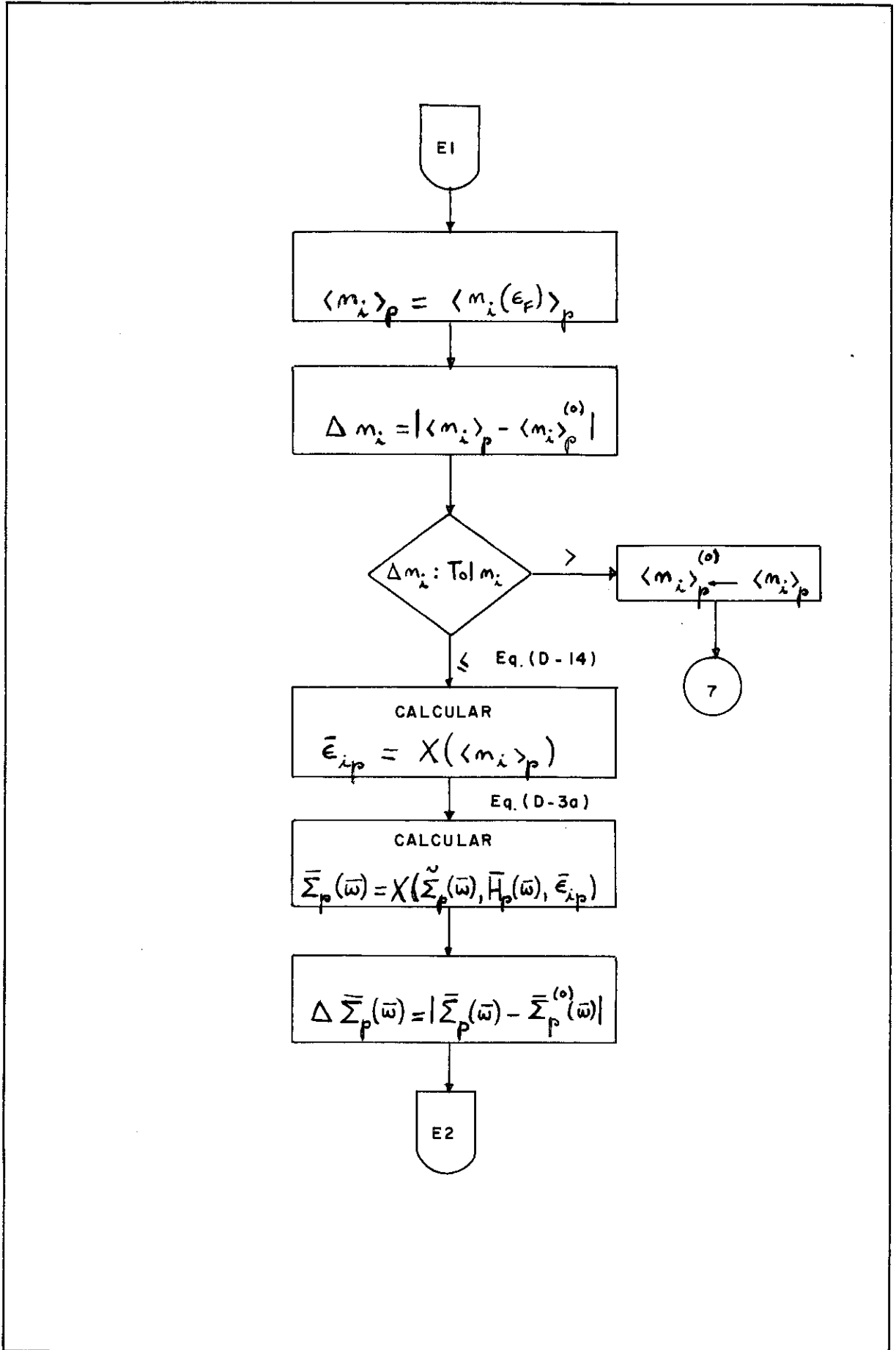


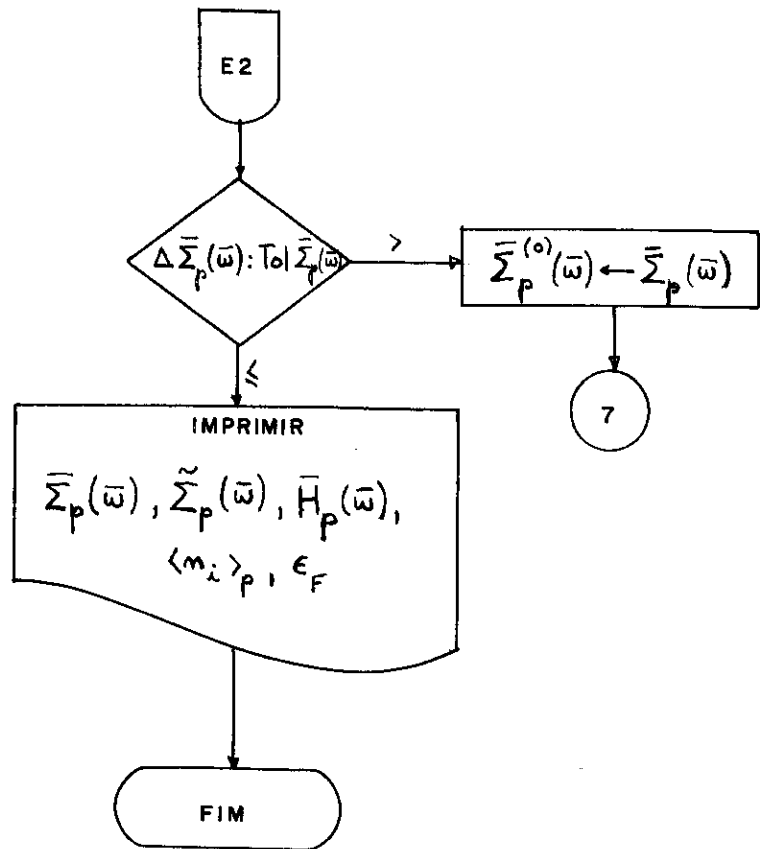


FLUXOGRAMA (3)

MODELO DE DESORDEM NÃO-DIAGONAL : APROXIMAÇÃO HARTREE - FOCK (SISTEMAS A UMA BANDA)

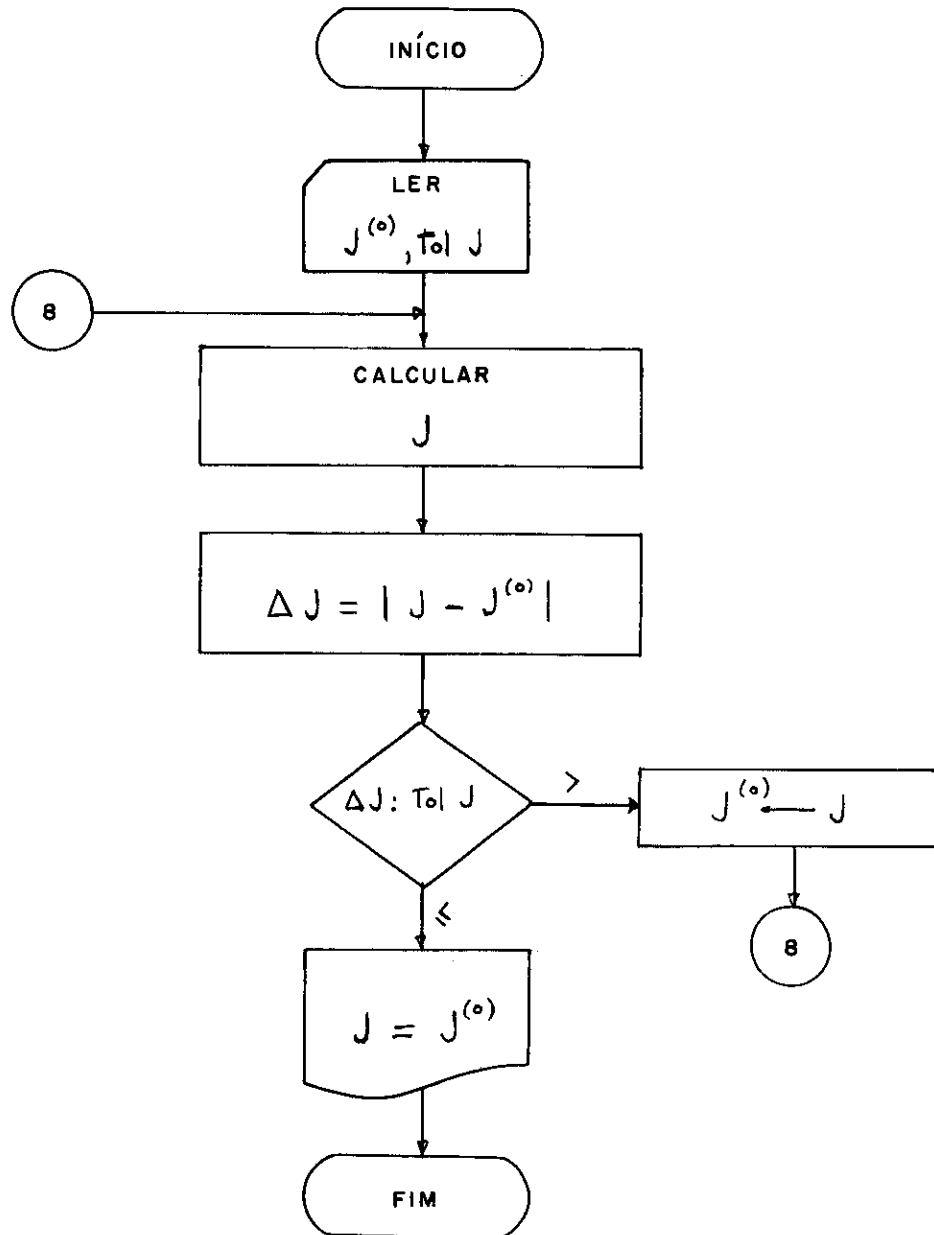






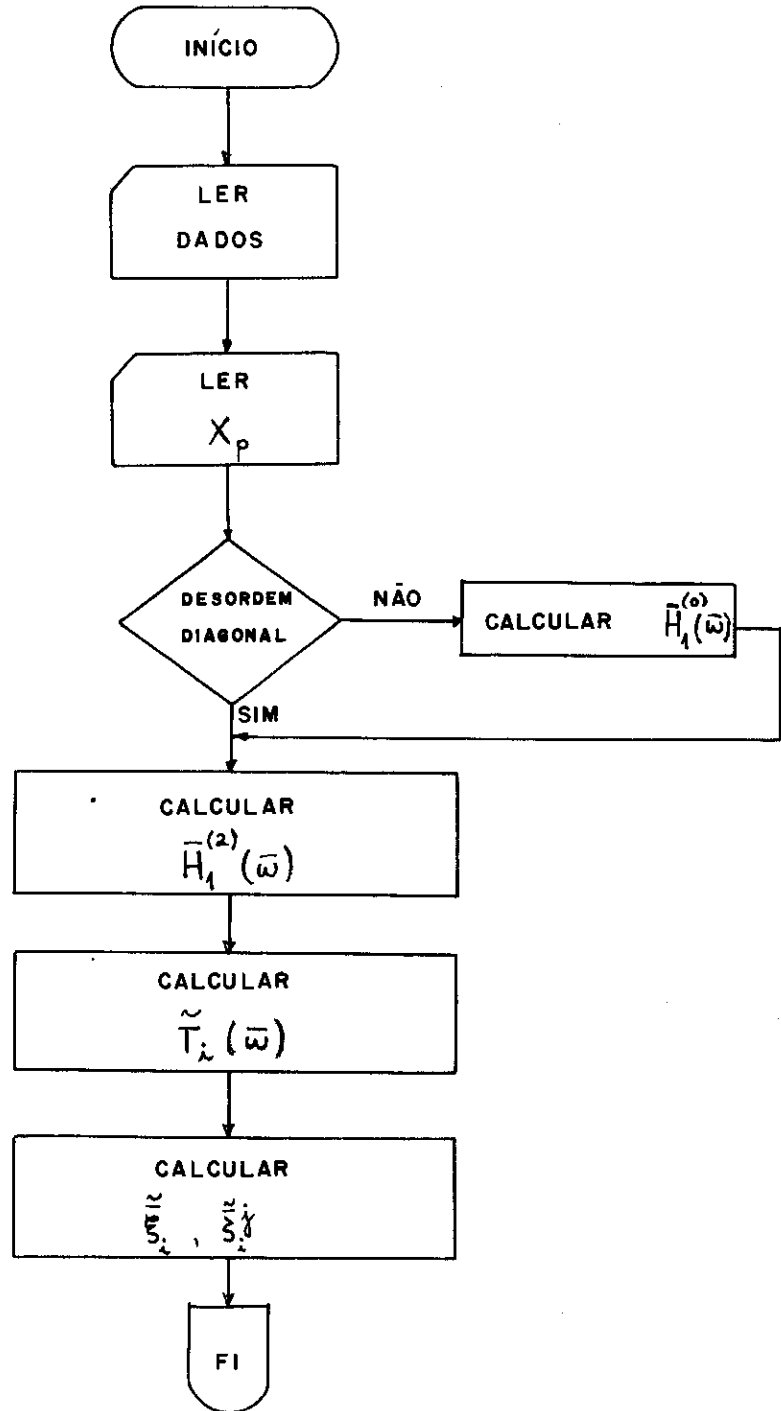
FLUXOGRAMA (4)

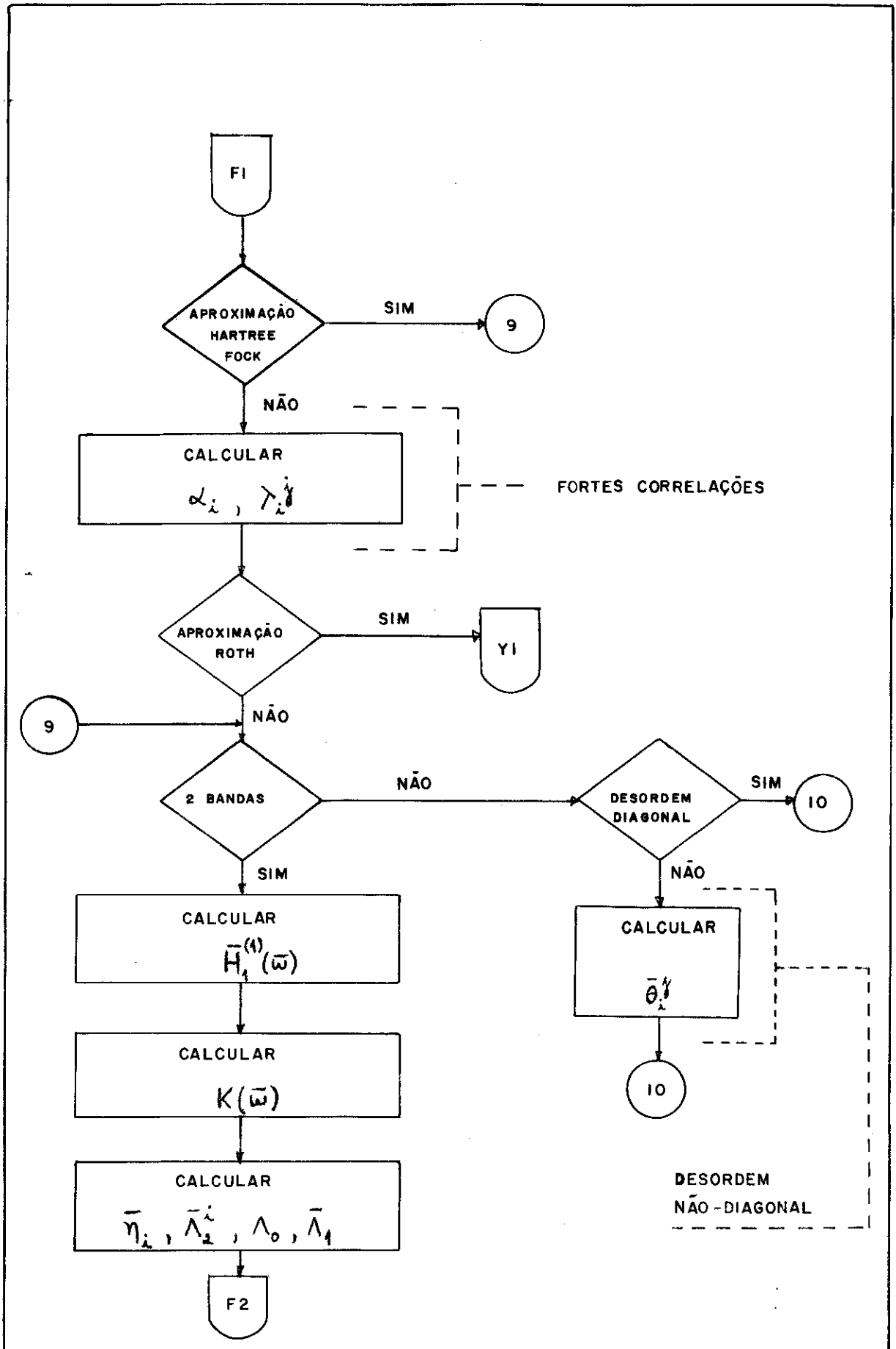
SUB - ALGORITMO PARA O CÁLCULO DAS GRANDEZAS J
(ONDE $J = \langle m^{(\beta)} \rangle_p, \langle m_i^{(\omega)} \rangle_p, A_p^{(\alpha)}, \bar{W}_{ip}, \langle m_i^{(\sigma)} \rangle_p$)

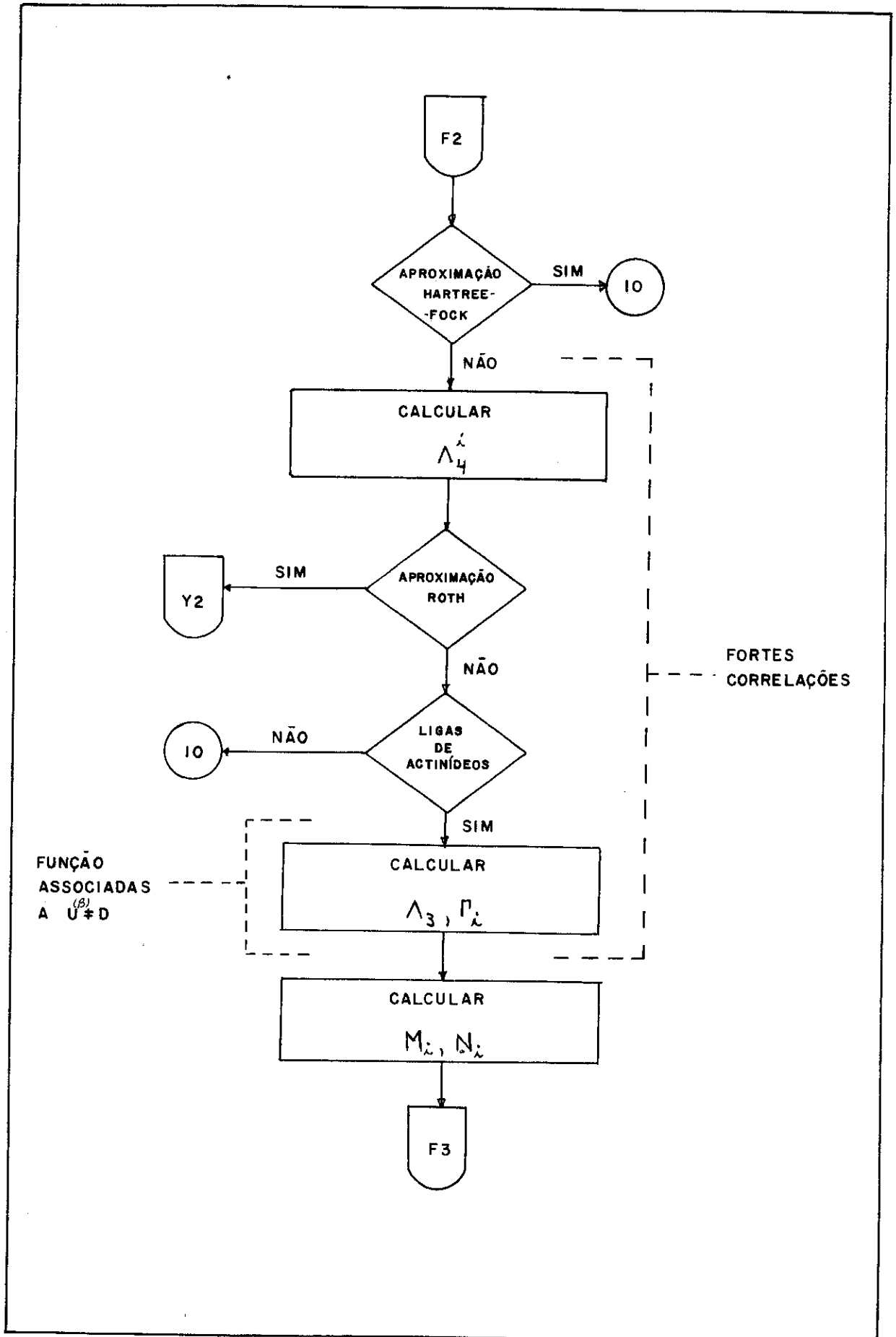


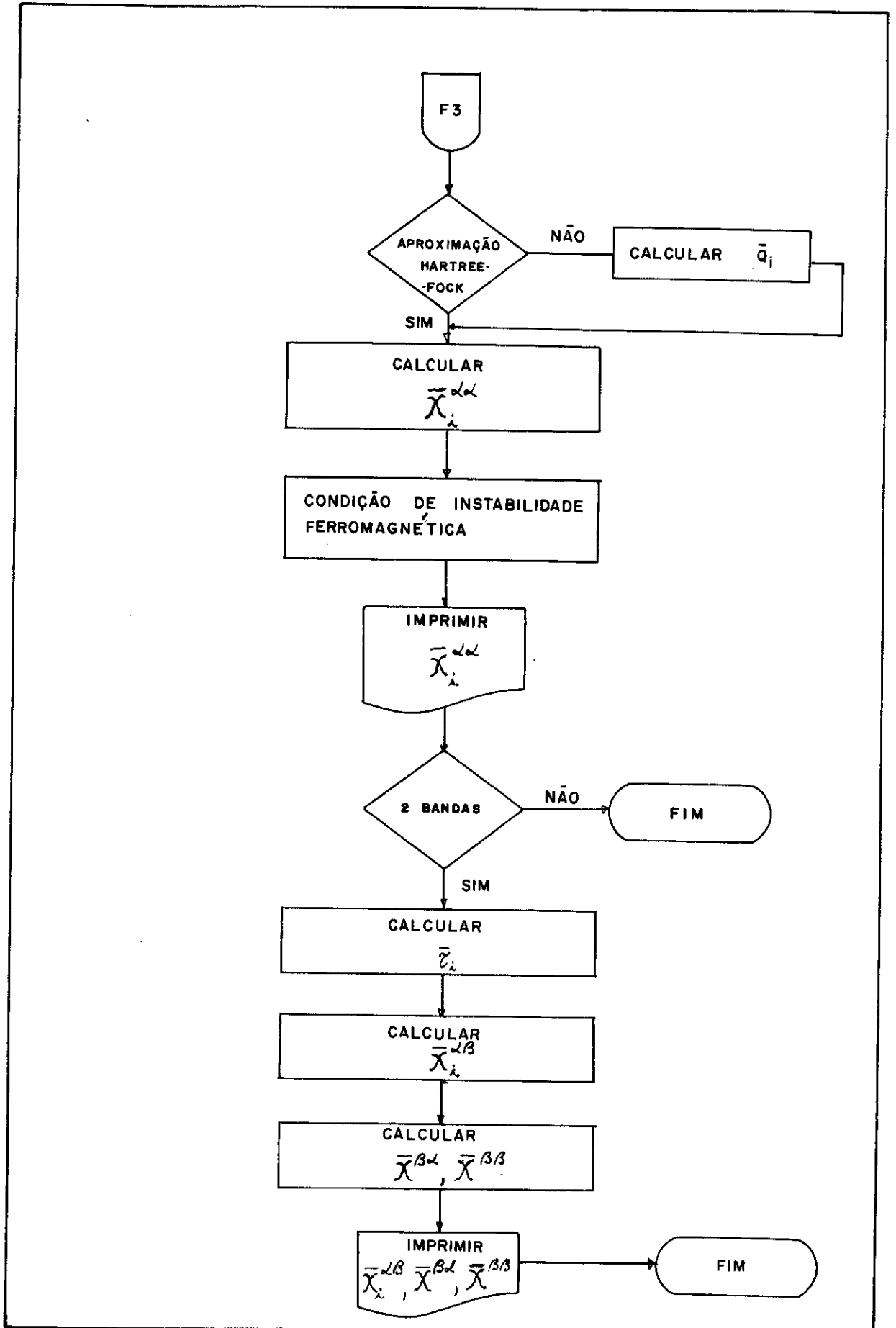
FLUXOGRAMA (5a)

SUSCEPTIBILIDADES PARCIAIS ESTÁTICAS



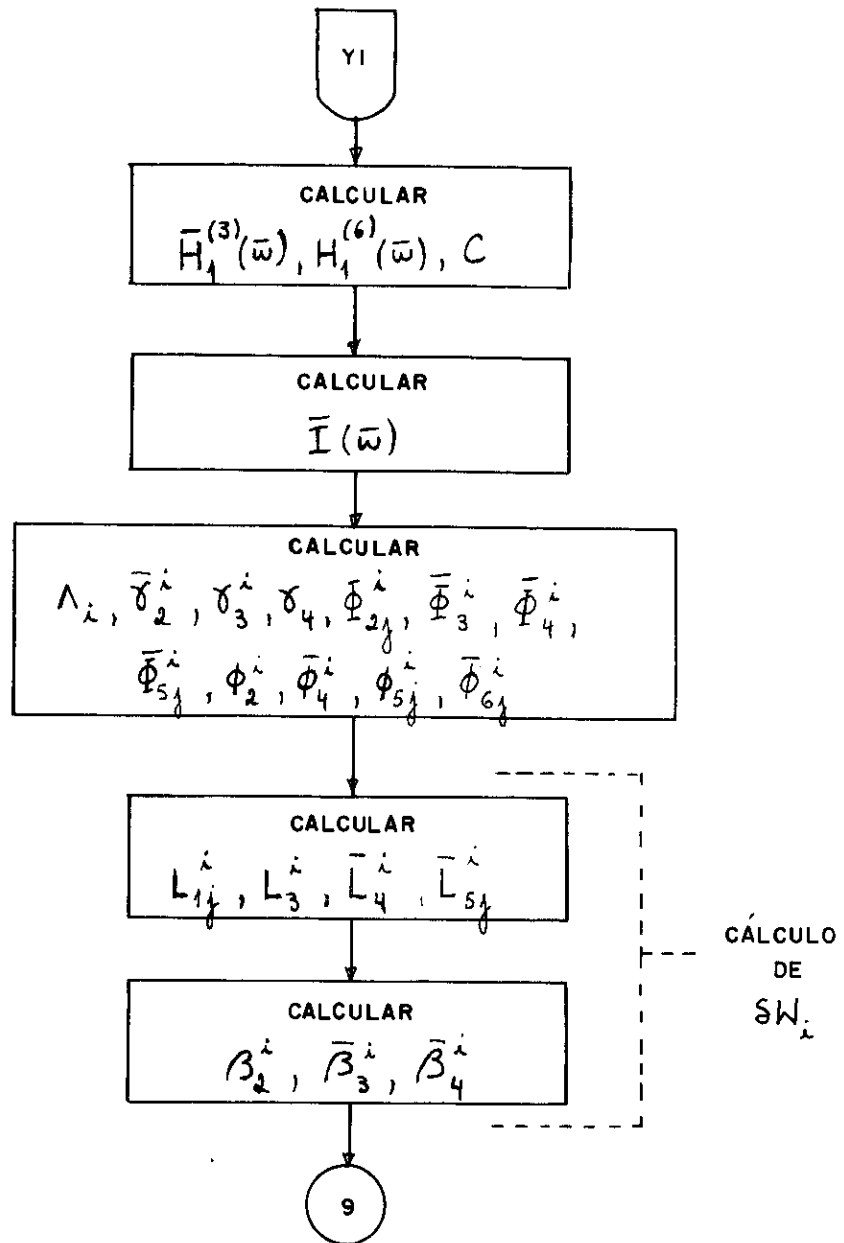






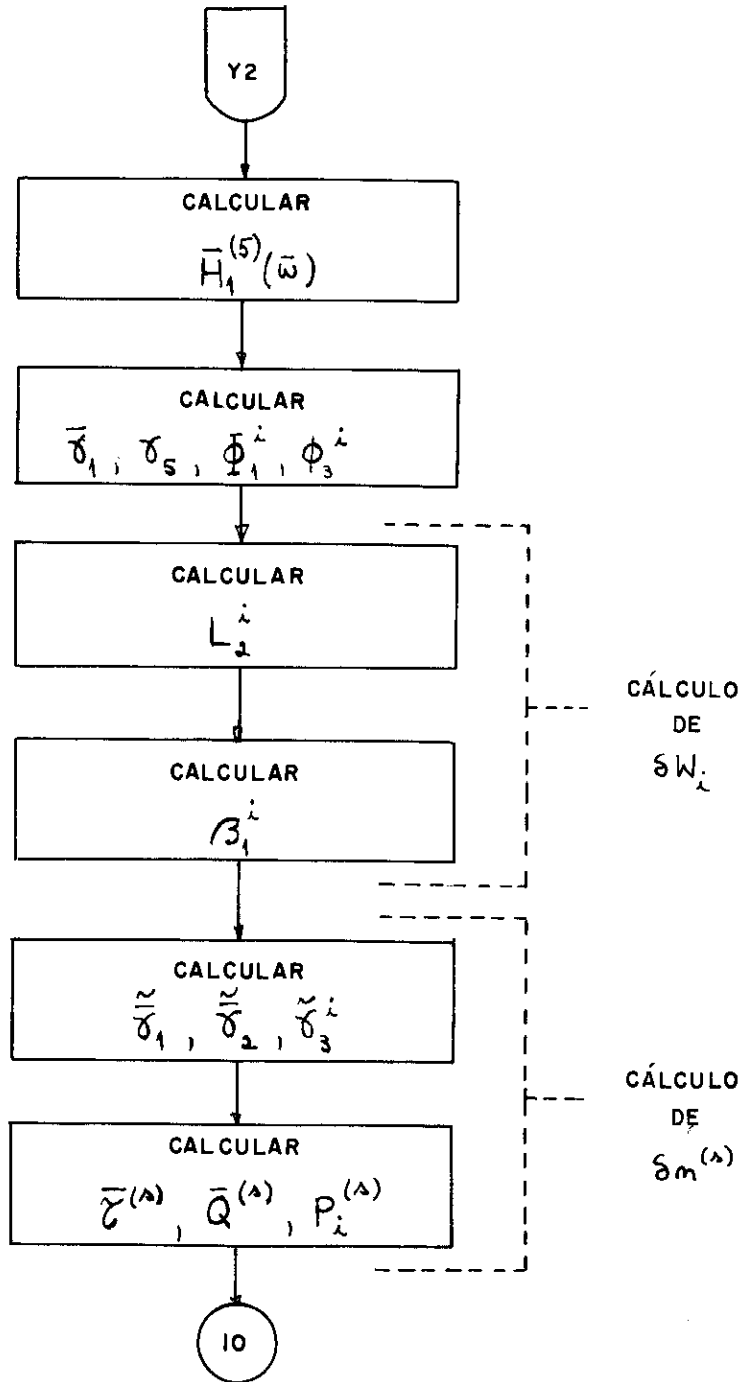
FLUXOGRAMA (5b)

BLOCO YI DO FLUXOGRAMA (5a) : FUNÇÕES ESPECÍFICAS DO
MÉTODO DE ROTH (SISTEMAS A UMA BANDA)



FLUXOGRAMA (5c)

BLOCO Y2 DO FLUXOGRAMAS (5a) : FUNÇÕES ESPECÍFICAS DO MÉTODO DE ROTH (SISTEMA HIBRIDIZADOS)



APÊNDICE E

DEFINIÇÃO DAS FUNÇÕES

1) - Funções que Aparecem em Mais de Uma Aproximação

$$\begin{aligned}
 H_i^{(2)}(\omega) &= \\
 &= \sum_{k \in BZ} \frac{(\omega - a_p \epsilon_k^{(\beta)} - U^{(\beta)}) \langle n^{(\beta)} \rangle_p \delta_{HF}}{\left\{ \left[\omega - \Sigma_p(\omega) - c_p \tilde{\Sigma}_p(\omega) \epsilon_k^{(\alpha)} \right] \left[\omega - a_p \epsilon_k^{(\beta)} - U^{(\beta)} \langle n^{(\beta)} \rangle_p \delta_{HF} \right] - a_p |V_{\alpha\beta}|^2 \right\}^2} \\
 &\approx \int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon \rho^{(0)}(\epsilon) \frac{(\omega - a_p \epsilon - b_p)^2}{\left\{ \left[\omega - \Sigma_p(\omega) - c_p \tilde{\Sigma}_p(\omega) \epsilon \right] \left[\omega - a_p \epsilon - b_p \right] - a_p |V_{\alpha\beta}|^2 \right\}^2} \quad (E-1)
 \end{aligned}$$

$$H_i^{(1)}(\omega) = \sum_{k \in BZ} \frac{|V_{\alpha\beta}(k)|^2}{D_k(\omega)} \approx \int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon \rho^{(0)}(\epsilon) \frac{|V_{\alpha\beta}|^2}{[D(\omega, \epsilon)]^2} \quad (E-2)$$

$$\begin{aligned}
 \tilde{T}_i(\omega) &= \frac{a_{ip}}{D(\omega)} \left\{ c_i - H_p(\omega) \left[\epsilon_{jp}^{(\alpha)} - \Sigma_p(\omega) \right] + \right. \\
 &\quad \left. + c_i \left[1 - \frac{\gamma_j}{\tilde{\Sigma}_p(\omega)} \right] \left[(\omega - \Sigma_p(\omega)) H_p(\omega) - 1 \right] - \frac{[\tilde{\Sigma}_p(\omega) - \gamma_j]}{\epsilon_{ip}^{(\alpha)} - \epsilon_{jp}^{(\alpha)}} \alpha(\omega) \right\} \quad (E-3a)
 \end{aligned}$$

que reduz-se no caso de desordem diagonal a:

$$T_i(\omega) = \frac{a_{ip} \{c_i - H_p(\omega) [\epsilon_{jp}^{(\alpha)} - \Sigma_p(\omega)]\}}{\left[1 + (\epsilon_{Ap}^{(\alpha)} - \Sigma_p(\omega)) H_1^{(2)}(\omega) (\epsilon_{Bp}^{(\alpha)} - \Sigma_p(\omega)) - H_p(\omega) (\epsilon_{Ap}^{(\alpha)} + \epsilon_{Bp}^{(\alpha)} - 2\Sigma_p(\omega))\right]} \quad (E-3b)$$

$$K(\omega) = \frac{[\epsilon_{Ap}^{(\alpha)} - \Sigma_p(\omega)] H_1^{(1)}(\omega) [\epsilon_{Bp}^{(\alpha)} - \Sigma_p(\omega)]}{1 + (\epsilon_{Ap}^{(\alpha)} - \Sigma_p(\omega)) H_1^{(2)}(\omega) (\epsilon_{Bp}^{(\alpha)} - \Sigma_p(\omega)) - H_p(\omega) (\epsilon_{Ap}^{(\alpha)} + \epsilon_{Bp}^{(\alpha)} - 2\Sigma_p(\omega))} \quad (E-4)$$

$$\tilde{\xi}_i = - a_{ip} \mathcal{F}_\omega \left\{ \left[\frac{H_p(\omega)}{\tilde{D}_{pi}(\omega)} \right]^2 \right\} \quad (E-5a)$$

que reduz-se no caso de desordem diagonal a:

$$\xi_i = - a_{ip} \mathcal{F}_\omega \left\{ \left[\frac{H_p(\omega)}{D_{pi}(\omega)} \right]^2 \right\} \quad (E-5b)$$

$$\tilde{\zeta}_i^j = - \mathcal{F}_\omega \left\{ \frac{\gamma_i T_j(\omega) [H_1^{(2)}(\omega) - (H_p(\omega))^2]}{\tilde{\Sigma}_p(\omega) [\tilde{D}_{pi}(\omega)]^2} \right\} \quad (E-6a)$$

que reduz-se no caso de desordem diagonal a:

$$\zeta_i^j = - \mathcal{F}_\omega \left\{ \frac{T_j(\omega) [H_1^{(2)}(\omega) - (H_p(\omega))^2]}{[D_{pi}(\omega)]^2} \right\} \quad (E-6b)$$

$$\alpha_i = - \frac{1}{(\langle \tilde{n}_i^{(\alpha)} \rangle_p)^2} \mathcal{F}_\omega \left\{ \frac{(\omega - \epsilon_i^{(\alpha)} + \tilde{w}_{ip} \delta_{\text{Roth}}) (H_p(\omega))^2}{[D_{pi}(\omega)]^2} \right\} \quad (E-7)$$

$$\lambda_i^j = - \frac{1}{\langle \tilde{n}_j^{(\alpha)} \rangle_p} \mathcal{F}_\omega \left\{ \frac{(\omega - \epsilon_j^{(\alpha)} + \tilde{w}_{jp} \delta_{\text{Roth}}) T_j(\omega) [H_1^{(2)}(\omega) - (H_p(\omega))^2]}{[D_{pi}(\omega)]^2} \right\} \quad (E-8)$$

$$\eta_i = - a_p \mathcal{F}_\omega \left\{ \frac{H_1^{(1)}(\omega) - K(\omega) [H_1^{(2)}(\omega) - (H_p(\omega))^2]}{[D_{pi}(\omega)]^2} \right\} \quad (E-9)$$

$$\Lambda_0 = \mathcal{F}_\omega \left\{ \sum_{k \in BZ} \frac{\omega - \Sigma_p(\omega) - c_p' \epsilon_k^{(\alpha)}}{D_k(\omega)} \right\} \approx \mathcal{F}_\omega \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon \rho^{(0)}(\epsilon) \frac{\omega - \Sigma_p(\omega) - c_p \epsilon}{D(\omega, \epsilon)} \right\} \quad (E-10)$$

$$\begin{aligned} \Lambda_1 &= -a_p \mathcal{F}_\omega \left\{ \sum_{k \in BZ} \frac{[\omega - \Sigma_p(\omega) - c_p' \epsilon_k^{(\alpha)}]^2 - a_p^2 |V_{\alpha\beta}(k)|^2 K(\omega)}{[D_k(\omega)]^2} \right\} \approx \\ &\approx -a_p \mathcal{F}_\omega \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon \rho^{(0)}(\epsilon) \frac{[\omega - \Sigma_p(\omega) - c_p \epsilon]^2 - a_p^2 |V_{\alpha\beta}|^2 K(\omega)}{[D(\omega, \epsilon)]^2} \right\} \end{aligned} \quad (E-11)$$

$$\Lambda_2^i = -(a_p)^2 \mathcal{F}_\omega \left\{ \sum_{k \in BZ} \frac{|V_{\alpha\beta}(k)|^2 T_i(\omega)}{[D_k(\omega)]^2} \right\} \approx -(a_p)^2 \mathcal{F}_\omega \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon \rho^{(0)}(\epsilon) \frac{|V_{\alpha\beta}|^2 T_i(\omega)}{[D(\omega, \epsilon)]^2} \right\} \quad (E-12)$$

$$\begin{aligned} \Lambda_4^i &= -\frac{\langle \bar{n}^{(\beta)} \rangle_p}{\langle \bar{n}_i^{(\alpha)} \rangle_p} \mathcal{F}_\omega \left\{ \sum_{k \in BZ} \frac{|V_{\alpha\beta}(k)|^2 (\omega - \epsilon_i^{(\alpha)} + \tilde{W}_{ip} \delta_{Roth}) T_i(\omega)}{[D_k(\omega)]^2} \right\} \approx \\ &\approx -\frac{\langle \bar{n}^{(\beta)} \rangle_p}{\langle \bar{n}_i^{(\alpha)} \rangle_p} \mathcal{F}_\omega \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon \rho^{(0)}(\epsilon) \frac{|V_{\alpha\beta}|^2 (\omega - \epsilon_i^{(\alpha)} + \tilde{W}_{ip} \delta_{Roth}) T_i(\omega)}{[D(\omega, \epsilon)]^2} \right\} \end{aligned} \quad (E-13)$$

2) - Funções que Aparecem Somente na Aproximação Hubbard

$$\Gamma_i = -\mathcal{F}_\omega \left\{ \frac{\omega [k(\omega) (H_1^{(2)}(\omega) - (H_p(\omega))^2) - H_1^{(1)}(\omega)]}{[D_{pi}(\omega)]^2} \right\} \quad (E-14)$$

$$\begin{aligned} \Lambda_3 &= -\mathcal{F}_\omega \left\{ \sum_{k \in BZ} \frac{\omega [(\omega - \Sigma_p(\omega) - \epsilon_k^{(\alpha)})^2 - \langle \bar{n}^{(\beta)} \rangle_p^2 |V_{\alpha\beta}(k)|^2 K(\omega)]}{[D_k(\omega)]^2} \right\} \approx \\ &\approx -\mathcal{F}_\omega \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon \rho^{(0)}(\epsilon) \frac{\omega [(\omega - \Sigma_p(\omega) - A\epsilon)^2 - \langle \bar{n}^{(\beta)} \rangle_p^2 |V_{\alpha\beta}|^2 K(\omega)]}{[D(\omega, \epsilon)]^2} \right\} \end{aligned} \quad (E-15)$$

3) - Funções que Aparecem Somente no Método de Roth

(a) Funções que Envolvem Integração em ω -Complexo

$$\Lambda_i = - \mathcal{F}_\omega \left\{ \frac{H_1^{(3)}(\omega) - I(\omega) [H_1^{(2)}(\omega) - (H_p(\omega))^2]}{[D_{pi}(\omega)]^2} \right\} \quad (E-16)$$

$$\gamma_1 = \mathcal{F}_\omega [H_1^{(1)}(\omega) - H_1^{(2)}(\omega)K(\omega)] \quad (E-17)$$

$$\gamma_2^i = \mathcal{F}_\omega [H_1^{(2)}(\omega) T_i(\omega)] \quad (E-18)$$

$$\gamma_3^i = \frac{1}{\langle \bar{n}_i^{(d)} \rangle_p} \mathcal{F}_\omega [(\omega - \epsilon_i^{(d)} + \tilde{w}_{ip}) H_1^{(2)}(\omega) T_i(\omega)] \quad (E-19)$$

$$\gamma_4 = \mathcal{F}_\omega [H_1^{(3)}(\omega) - H_1^{(2)}(\omega) I(\omega)] \quad (E-20)$$

$$\gamma_5 = \mathcal{F}_\omega [H_1^{(5)}(\omega) - H_1^{(1)}(\omega) I(\omega)] \quad (E-21)$$

$$\phi_1^i = \frac{1}{\langle n_i^{(d)} \rangle_p \langle \bar{n}_i^{(d)} \rangle_p} \mathcal{F}_\omega \frac{(\omega - \Sigma_p(\omega)) H_p(\omega) - 1 - A_p H_1^{(4)}(\omega)}{[D_{pi}(\omega)]} \quad (E-22)$$

$$\phi_2^i = \frac{1}{\langle n_i^{(d)} \rangle_p \langle \bar{n}_i^{(d)} \rangle_p} \mathcal{F}_\omega \left\{ \frac{H_p(\omega) [(\omega - \Sigma_p(\omega)) H_p(\omega) - 1 - A_p H_1^{(4)}(\omega)]}{[D_{pi}(\omega)]^2} \right\} \quad (E-23)$$

$$\phi_3^i = \frac{1}{\langle n_i^{(d)} \rangle_p \langle \bar{n}_i^{(d)} \rangle_p} \mathcal{F}_\omega \left\{ \frac{[\omega - \epsilon_{ip}^{(d)}(\omega)] \{ K(\omega) [H_1^{(2)}(\omega) - (H_p(\omega))^2] - H_1^{(1)}(\omega) \}}{[D_{pi}(\omega)]^2} \right\} \quad (E-24)$$

$$\phi_4^i = \frac{1}{\langle n_i^{(d)} \rangle_p (\langle \bar{n}_i^{(d)} \rangle_p)^3} \mathcal{F}_\omega \left\{ \frac{(\omega - \epsilon_i^{(d)} + \tilde{w}_{ip}) H_p(\omega) [(\omega - \Sigma_p(\omega)) H_p(\omega) - 1 - A_p H_1^{(4)}(\omega)]}{[D_{pi}(\omega)]^2} \right\} \quad (E-25)$$

$$+ \left. \frac{D^{d \dagger} (m)}{H^{(3)} (m)} \right\}^m \frac{d \langle (p) \underline{u} \rangle^d \langle (p) \underline{u} \rangle^d}{1} = \Phi_{4 \dagger}^{\dagger}$$

(E-30) $\left\{ \frac{D^{d \dagger} (m)}{H^{(2)} (m) - H^{(2)} (m)} \right\}^m + \left\{ \frac{D^{d \dagger} (m)}{H^{(2)} (m) - H^{(2)} (m)} \right\}^m \frac{d \langle (p) \underline{u} \rangle^d \langle (p) \underline{u} \rangle^d}{1} = \Phi_{3 \dagger}^{\dagger}$

$$+ \left. \frac{D^{d \dagger} (m)}{H^{(4)} (m)} \right\}^m \frac{d \langle (p) \underline{u} \rangle^d \langle (p) \underline{u} \rangle^d}{1} = \Phi_{3 \dagger}^{\dagger}$$

(E-29) $\left\{ \frac{D^{d \dagger} (m)}{H^{(3)} (m)} - \frac{D^{d \dagger} (m)}{H^{(3)} (m)} \right\}^m$

$$\left. \frac{D^{d \dagger} (m)}{H^{(4)} (m) - H^{(4)} (m)} \right\}^m \frac{d \langle (p) \underline{u} \rangle^d \langle (p) \underline{u} \rangle^d}{1} = \Phi_{2 \dagger}^{\dagger}$$

(E-28)

$$\left\{ \frac{D^{d \dagger} (m)}{H^{(4)} (m) - H^{(4)} (m)} \right\}^m + \left\{ \frac{D^{d \dagger} (m)}{H^{(5)} (m) - K (m)} \right\}^m \frac{d \langle (p) \underline{u} \rangle^d \langle (p) \underline{u} \rangle^d}{1} = \Phi_{1 \dagger}^{\dagger}$$

(E-27)

$$\left\{ \frac{D^{d \dagger} (m)}{H^{(2)} (m) - H^{(2)} (m)} \right\}^m \frac{d \langle (p) \underline{u} \rangle^d \langle (p) \underline{u} \rangle^d}{1} = \Phi_{6 \dagger}^{\dagger}$$

(E-26)

$$\left\{ \frac{D^{d \dagger} (m)}{H^{(2)} (m) - H^{(2)} (m)} \right\}^m \frac{d \langle (p) \underline{u} \rangle^d \langle (p) \underline{u} \rangle^d}{1} = \Phi_{5 \dagger}^{\dagger}$$

$$+ \left. \frac{H_1^{(4)}(\omega) \left\{ H_1^{(3)}(\omega) \left[\epsilon_{ip}^{(d)}(\omega) - \Sigma_p(\omega) \right] + I(\omega) \left[H_p(\omega) - H_1^{(2)}(\omega) \left(\epsilon_{ip}^{(d)} - \Sigma_p(\omega) \right) \right] \right\}}{\left[D_{pi}(\omega) \right]^2} \right\} \quad (E-31)$$

$$\phi_{5j}^i = \frac{1}{\langle n_i^{(d)} \rangle_p \langle \bar{n}_i^{(d)} \rangle_p} \int \frac{(\omega - \epsilon_j^{(d)} + \tilde{W}_{jp}) T_j(\omega)}{\omega \langle \bar{n}_j^{(d)} \rangle_p} \times \left. \left[\frac{H_1^{(4)}(\omega) \left\{ H_p(\omega) - H_1^{(2)}(\omega) \left[\epsilon_{ip}^{(d)}(\omega) - \Sigma_p(\omega) \right] \right\}}{\left[D_{pi}(\omega) \right]^2} - \frac{H_1^{(3)}(\omega)}{D_{pi}(\omega)} \right] \right\} \quad (E-32)$$

(b) Funções $L_{\ell j}^i$ ($\ell=1$ a 5 ; $i, j=A, B$)

$$L_{1j}^i = \phi_{5j}^i + A_p \phi_{2j}^i - \frac{C\gamma_2^j (\phi_3^i + A_p \phi_4^i)}{1 - C\gamma_4} \quad (E-33)$$

$$L_2^i = \phi_3^i + A_p \phi_1^i + \frac{C\gamma_1 (\phi_3^i + A_p \phi_4^i)}{1 - C\gamma_4} \quad (E-34)$$

$$L_3^i = - \left[\phi_2^i + \phi_{5A}^i + \phi_{5B}^i + A_p (\phi_{2A}^i + \phi_{2B}^i) - \frac{C(\gamma_2^A + \gamma_2^B) (\phi_3^i + A_p \phi_4^i)}{1 - C\gamma_4} \right] \quad (E-35)$$

$$L_4^i = \phi_4^i - \frac{\phi_1^i}{\langle n_i^{(d)} \rangle_p \langle \bar{n}_i^{(d)} \rangle_p} \quad (E-36)$$

$$L_{5j}^i = \phi_{6j}^i + A_p \phi_{5j}^i - \frac{C\gamma_3^j (\phi_3^i + A_p \phi_4^i)}{1 - C\gamma_4} \quad (E-37)$$

(c) Funções β_{ℓ}^i ($\ell=1$ a 4 ; $i,j=A,B$; $i \neq j$)

$$\beta_1^i = \frac{1}{\Delta_{\omega}} \left\{ L_2^i \left[1 - \langle n_j^{(d)} \rangle_p (\phi_2^j + L_{1j}^j) \right] + \langle n_j^{(d)} \rangle_p L_{1j}^i L_2^j \right\} \quad (E-38)$$

$$\beta_2^i = \frac{1}{\Delta_{\omega}} \left\{ L_3^i \left[1 - \langle n_j^{(d)} \rangle_p (\phi_2^j + L_{1j}^j) \right] + \langle n_j^{(d)} \rangle_p L_{1j}^i L_3^j \right\} \quad (E-39)$$

$$\beta_3^i = \frac{1}{\Delta_{\omega}} \left\{ (L_4^i + L_{5i}^i) \left[1 - \langle n_j^{(d)} \rangle_p (\phi_2^j + L_{1j}^j) \right] + \langle n_j^{(d)} \rangle_p L_{1j}^i L_{5i}^j \right\} \quad (E-40)$$

$$\beta_4^i = \frac{1}{\Delta_{\omega}} \left\{ L_{5i}^j \left[1 - \langle n_i^{(d)} \rangle_p (\phi_2^i + L_{1i}^i) \right] + \langle n_i^{(d)} \rangle_p L_{1i}^j (L_4^i + L_{5i}^i) \right\} \quad (E-41)$$

onde

$$\Delta_{\omega} = \left[1 - \langle n_A^{(d)} \rangle_p (\phi_2^A + L_{1A}^A) \right] \left[1 - \langle n_B^{(d)} \rangle_p (\phi_2^B + L_{1B}^B) \right] - \langle n_A^{(d)} \rangle_p \langle n_B^{(d)} \rangle_p L_{1A}^B L_{1B}^A \quad (E-42)$$

(d) Funções que Aparecem no Cálculo de $\delta n^{(s)}$

$$\tilde{\gamma}_1 = \frac{1}{1 - C\gamma_4} \left[\gamma_1 - \langle n_A^{(d)} \rangle_p \gamma_2^A \beta_1^A - \langle n_B^{(d)} \rangle_p \gamma_2^B \beta_1^B \right] \quad (E-43)$$

$$\tilde{\gamma}_2 = \frac{1}{1 - C\gamma_4} \left[\gamma_2^A + \gamma_2^B - \langle n_A^{(d)} \rangle_p \gamma_2^A \beta_2^A - \langle n_B^{(d)} \rangle_p \gamma_2^B \beta_2^B \right] \quad (E-44)$$

$$\tilde{\gamma}_3^i = \frac{1}{1 - C\gamma_4} \left[\gamma_3^i + \langle n_i^{(d)} \rangle_p \gamma_2^i \beta_3^i + \langle n_j^{(d)} \rangle_p \gamma_2^j \beta_4^i \right] \quad (j \neq i; i, j = A, B) \quad (E-45)$$

$$\tau^{(s)} = \Lambda_1 - \langle n_A^{(d)} \rangle_p \Lambda_2^A \beta_1^A - \langle n_B^{(d)} \rangle_p \Lambda_2^B \beta_1^B - C\gamma_5 \tilde{\gamma}_1 \quad (E-46)$$

$$Q(s) = \Lambda_2^A + \Lambda_2^B - \langle n_A^{(d)} \rangle_p \Lambda_2^A \beta_2^A - \langle n_B^{(d)} \rangle_p \Lambda_2^B \beta_2^B - C \gamma_5 \tilde{\gamma}_2 \quad (E-47)$$

$$P_i(s) = \Lambda_4^i + \langle n_i^{(d)} \rangle_p \Lambda_2^i \beta_3^i + \langle n_j^{(d)} \rangle_p \Lambda_2^j \beta_4^i - C \gamma_5 \tilde{\gamma}_3^i \quad (E-48)$$

$$(j \neq i; i, j = A, B)$$

4) - Função Associada à Desordem Não-Diagonal (Capítulo IV)

$$\theta_i^j = - \int_{\omega} \left\{ \frac{\gamma_i A(\omega) \left[(\tilde{\Sigma}_p(\omega) - \gamma_{\ell}) - (\gamma_j - \gamma_{\ell}) \tilde{T}_j(\omega) \right]}{\tilde{\Sigma}_p(\omega) (\epsilon_{jp} - \epsilon_{\ell p}) \left[\tilde{D}_{pi}(\omega) \right]^2} \right\} \quad (j \neq \ell; i, j, \ell = A, B) \quad (E-49)$$

Nas fórmulas acima usamos as seguintes definições:

$$D_k(\omega) = \left[\omega - \Sigma_p(\omega) - c_p \epsilon_k^{(\alpha)} \right] \left[\omega - a_p \epsilon_k^{(\beta)} - U^{(\beta)} \langle n^{(\beta)} \rangle_p \delta_{HF} \right] - a_p |V_{\alpha\beta}(k)|^2 \quad (E-50)$$

$$D(\omega, \epsilon) = \left[\omega - \Sigma_p(\omega) - c_p \epsilon \right] \left[\omega - a_p \epsilon - b_p \right] - a_p |V_{\alpha\beta}|^2 \quad (E-51)$$

$$D(\omega) = 1 + \left[\epsilon_{Ap} - \Sigma_p(\omega) \right] H_1^{(2)}(\omega) \left[\epsilon_{Bp} - \Sigma_p(\omega) \right] - H_p(\omega) \left[\epsilon_{Ap} + \epsilon_{Bp} - 2 \Sigma_p(\omega) \right] -$$

$$- \frac{(\gamma_A - \gamma_B)}{\epsilon_{Ap} - \epsilon_{Bp}} \alpha(\omega) +$$

$$+ \left[c_A \left(1 - \frac{\gamma_B}{\tilde{\Sigma}_p(\omega)} \right) + c_B \left(1 - \frac{\gamma_A}{\tilde{\Sigma}_p(\omega)} \right) \right] \left[(\omega - \Sigma_p(\omega)) H_p(\omega) - 1 \right] -$$

$$- \left[c_A (\epsilon_{Ap} - \Sigma_p(\omega)) \left(1 - \frac{\gamma_B}{\tilde{\Sigma}_p(\omega)} \right) + c_B (\epsilon_{Bp} - \Sigma_p(\omega)) \left(1 - \frac{\gamma_A}{\tilde{\Sigma}_p(\omega)} \right) \right] \times$$

$$x \left[(\omega - \Sigma_p(\omega)) H_1^{(2)}(\omega) - H_p(\omega) \right] \quad (E-52a)$$

$$\alpha(\omega) = \frac{1}{\left[\tilde{\Sigma}_p(\omega) \right]^2} \left\{ \left[c_A (\epsilon_{Ap} - \Sigma_p(\omega)) \gamma_B + c_B (\epsilon_{Bp} - \Sigma_p(\omega)) \gamma_A \right] \times \right. \\ \left. x \left[(\omega - \Sigma_p(\omega)) H_p(\omega) - 1 \right] \right\} - (\epsilon_{Ap} - \Sigma_p(\omega)) H_1^{(0)}(\omega) (\epsilon_{Bp} - \Sigma_p(\omega)) - \\ - \frac{1}{\tilde{\Sigma}_p(\omega)} \left\{ \left[c_A (\epsilon_{Ap} - \Sigma_p(\omega)) (\gamma_B - \tilde{\Sigma}_p(\omega)) + c_B (\epsilon_{Bp} - \Sigma_p(\omega)) (\gamma_A - \tilde{\Sigma}_p(\omega)) \right] \times \right. \\ \left. x \left[\omega - \Sigma_p(\omega) \right] H_1^{(0)}(\omega) \right\} \quad (E-52b)$$

$$\tilde{D}_{pi}(\omega) = \frac{\gamma_i}{\tilde{\Sigma}_p(\omega)} \left[1 - H_p(\omega) \left(\frac{\tilde{\Sigma}_p(\omega)}{\gamma_i} \epsilon_{ip} - \Sigma_p(\omega) \right) \right] + \omega \left(1 - \frac{\gamma_i}{\tilde{\Sigma}_p(\omega)} \right) H_p(\omega) \quad (E-53a)$$

que reduz-se no caso de desordem diagonal a:

$$D_{pi}(\omega) = 1 - H_p(\omega) \left[\epsilon_{ip}^{(\alpha)} - \Sigma_p(\omega) \right] \quad (E-53b)$$

$$A(\omega) = \frac{H_p(\omega)}{\tilde{\Sigma}_p(\omega)} \left\{ \left[\omega - \Sigma_p(\omega) \right] H_p(\omega) - 1 \right\} - H_1^{(0)}(\omega) \quad (E-54)$$

TABELA DOS COEFICIENTES DEPENDENTES DA APROXIMAÇÃO (*)

aproximação coeficiente	Hartree-Fock	Hubbard	Roth
a_p	1	$\langle \bar{n}^{(\beta)} \rangle_p$	1
b_p	$\Delta_1 + U^{(\beta)} \langle n^{(\beta)} \rangle_p$	$\langle \bar{n}^{(\beta)} \rangle_p \Delta_1$	Δ_1
c_p	A	A	$(1 + A_p)A$
c'_p	1	1	$1 + A_p$
a_{ip}	1	$[\langle \bar{n}_i^{(\alpha)} \rangle_p]^{-1}$	$[\langle \bar{n}_i^{(\alpha)} \rangle_p]^{-1}$
$d_{i-\sigma}$	0	$\langle n_{i-\sigma}^{(\alpha)} \rangle [\bar{n}_{i-\sigma}^{(\alpha)}]^{-1}$	$\langle n_{i-\sigma}^{(\alpha)} \rangle [\bar{n}_{i-\sigma}^{(\alpha)}]^{-1}$
δ_{HF}	1	0	0
δ_{Hub}	0	1	0
δ_{Roth}	0	0	1

(*) os coeficientes $a_{-\sigma}$, $b_{-\sigma}$, $c_{-\sigma}$, $c'_{-\sigma}$ e $a_{i-\sigma}$ são definidos analogamente aos da tabela bastando trocar o subscripto p por $-\sigma$.

REFERÊNCIAS

- 1) P. Soven, Phys. Rev. 156, 809 (1967); Phys. Rev. 178, 1136 (1969).
- 2) B. Velicky, S. Kirkpatrick e H. Ehrenreich, Phys. Rev. 175, 747 (1968).
- 3) F. Cyrot-Lackmann e F. Ducastelle, Phys. Rev. Lett., 27, 429 (1971); B.G. Nickel e J.A. Krumhansl, Phys. Rev. B4, 4354 (1971); L. Schwartz e H. Ehrenreich, Phys. Rev. B6, 2923 (1972).
- 4) F. Brouers, M. Cyrot e F. Cyrot-Lackmann, Phys. Rev. B7, 4370 (1973).
- 5) F. Brouers, F. Ducastelle, F. Gautier e J. Van der Rest, J. Phys. F (Metal Physics) 3, 2120 (1973); J. de Phys. Colloque C4, sup. n^o 5, tome 35, C4-89 (1974).
- 6) R. Alben e E.P. Wohlfarth, Phys. Lett., 49A, 271 (1974).
- 7) F. Brouers e A.V. Vedyayev, Phys. Rev. B5, 348 (1972).
- 8) F. Brouers, A.V. Vedyayev e M. Giorgino, Phys. Rev. B7, 380 (1973).
- 9) C.D. Gelatt, Jr. e H. Ehrenreich, Phys. Rev. B10, 398 (1974).
- 10) L.M. Roth, Phys. Lett., A31, 440 (1970).
- 11) H. Hasegawa e J. Kanamori, J. Phys. Soc. Jap. 31, 382 (1971).
- 12) H. Hasegawa e J. Kanamori, J. Phys. Soc. Jap. 32, 1665 (1972); 33, 1599 (1972); 33, 1607 (1972).
- 13) F. Leoni, F. Menzinger e F. Sacchetti, Solid St. Comm., 13, 775 (1973).
- 14) G.M. Stocks, R.W. Williams e J.S. Faulkner, J. Phys. F (Metal Physics), 3, 1688 (1973); Phys. Rev. B4, 4390 (1971).
- 15) S. Kirkpatrick, B. Velicky e H. Ehrenreich, Phys. Rev. B1, 3250 (1970).

- 16) F. Brouers e J. Van der Rest, J. Phys. F (Metal Physics) 2 , 1070 (1972).
- 17) H. Shiba, Prog. Theor. Phys. 46, 77 (1971).
- 18) J.A. Blackman, D.M. Esterling e N.F. Berk, Phys. Rev. B4 , 2412 (1971).
- 19) G. Kerker, Phys. Lett. 48A, 345 (1974).
- 20) K. Levin, R. Bass e K.H. Bennemann, Phys. Rev. Lett. 27, 589 (1971); Phys. Rev. B6, 1865 (1972).
- 21) H. Fukuyama e H. Ehrenreich, Phys. Rev. B7, 3266 (1973).
- 22) J. Hubbard, Proc. Roy. Soc. A281, 401 (1964).
- 23) J. Hubbard, Proc. Roy. Soc. A276, 238 (1963).
- 24) D.M. Esterling e R.A. Tahir Kheli em Amorphous Magnetism editado por H.O. Hooper e A.M. de Graaf (Plenum Press, N.Y.) , 161 (1973).
- 25) G.F. Abito e J.W. Schweitzer, Phys. Rev. B11, 37 (1975).
- 26) L.M. Roth, Phys. Rev. 184, 451 (1969).
- 27) R. Kishore e S.K. Joshi, Phys. Rev. B2, 1411 (1970).
- 28) R. Jullien e B. Coqblin, Phys. Rev. B8, 5263 (1973).
- 29) D.W. Taylor, Phys. Rev. 156, 1017 (1967).
- 30) Y. Onodera e Y. Toyozawa, J.Phys. Soc.Jap. 24, 341 (1968).
- 31) F. Yonezawa, Prog.Theor.Phys. 39, 1076 (1968);40, 734 (1968).
- 32) P.L. Leath, Phys. Rev. 171, 725 (1968).
- 33) J.L. Beeby, Phys. Rev. 135, A130 (1964); Proc. Roy.Soc.,A279, 82 (1964).
- 34) M. Lax, Rev. Mod. Phys. 23, 287 (1951).
- 35) H. Hasegawa e J. Kanamori, J.Phys. Soc. Jap. 35,57 (1973).
- 36) M.A. Continentino, tese de mestrado, PUC-RJ (1973).
- 37) I. Sadakata, Tech. Rep. ISSP, A567 (1973).
- 38) D.N. Zubarev, Usp.Fiz.Nauk. 71,71 (1960). Trad. em inglês : Soviet Phys. Usp. 3, 320 (1960).
- 39) W.D. Knight, Solid State Phys. 2, 93 (1956).

- 40) K. Elk, Phys. Stat. Sol. (b) 61, K5 (1974).
- 41) J. Hubbard e K.P. Jain, J. Phys. C1, 1650 (1968).
- 42) L.C. Bartel e H.S. Jarret, Phys. Rev. B10, 946 (1974).
- 43) L.C. Lopes, tese de mestrado, CBPF (1974).
- 44) K. Sawada, Prog. Theor. Phys. 43, 1199 (1970).
- 45) L.C. Lopes e A.A. Gomes, a ser publicado
- 46) P.M. Bisch, tese de mestrado, CBPF (1975).
- 47) T. Moria e T. Horiguchi, J. Math. Phys. 12, 981 (1971).
- 48) J. Korrynga, Physica 16, 601 (1950).