

LAERCIO CABRAL LOPES

Tese de Mestrado, 1974

O MÉTODO DE LINEARIZAÇÃO EM BANDAS ESTREITAS:
APLICAÇÕES A METAIS DE TRANSIÇÃO E A ACTINÍDEOS

95.806

530.H4
L864
T87
L864

✓
fil

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Affonso Gomes, pela orientação constante e eficiente.

Ao Professor Ximenes A. da Silva, pelas discussões e estímulo.

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

As Sras. Morgana Tavares Caldas e Isolina M. de Medeiros, extremamente atenciosas e eficientes no trabalho datilográfico.

Agradeço de modo particular aos meus pais que me proporcionaram o necessário apoio material e moral durante toda a minha vida escolar.

Ao Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas e Conselho Nacional de Pesquisas pelo apoio financeiro que permitiu a realização deste trabalho.

* * *

ÍNDICE

	Página
INTRODUÇÃO GERAL	1
1. O MODELO LOCALIZADO	1
2. O MODELO ITINERANTE	2
3. PLANO DA TESE	4
CAPÍTULO I - O MAGNETISMO ITINERANTE EM BANDAS ESTREITAS	6
1.1 - O MODELO HUBBARD	6
1.2 - O MÉTODO DAS FUNÇÕES DE GREEN	8
1.3 - APROXIMAÇÃO HARTREE-FOCK	11
1.4 - APROXIMAÇÃO HUBBARD	13
1.5 - APROXIMAÇÃO PELO MÉTODO DE LINEARIZAÇÃO	17
a) Introdução	17
b) Discussão de um caso simples	17
c) Apresentação do método	18
d) Cálculo de propagadores $\langle\langle A_n; B \rangle\rangle$ e funções de correlação $\langle BA_n \rangle$	20
e) Cálculo do propagador $\langle\langle A_n A_m^+ \rangle\rangle$ e da função $\langle A_m^+ A_n \rangle$	22
1.6 - APLICAÇÃO DO MÉTODO DE LINEARIZAÇÃO AO MODELO HUBBARD ...	22
Equações de movimento	22
Comparação com a aproximação Hubbard	26
Solução do sistema das equações de movimento	29
Solução auto consistente no limite $U \rightarrow \infty$	30
Proposta de auto-consistência	33
a) Primeira alternativa de auto-consistência	36
b) Segunda alternativa de auto-consistência	39

CAPÍTULO II - O METAL DE TRANSIÇÃO: EXTENSÃO DO MODELO HUBBARD	43
1. INTRODUÇÃO	43
a) Características do modelo e equações de movimento dos operadores	44
b) Matrizes envolvidas nas equações de movimento dos operadores	46
c) Equações de movimento: interpretação e comparação com a aproximação Hubbard	49
d) Solução das equações de movimento, obtenção dos propagadores	57
a) Determinação do propagador $G_k^{11}(\omega)$	57
b) Determinação do propagador $G_k^{ss}(\omega)$	59
c) Obtenção dos propagadores $G_k^{11}(\omega)$ e $G_k^{ss}(\omega)$ no limite $U \rightarrow \infty$	60
Conclusões	61
Solução auto-consistente no limite $U \rightarrow \infty$	62
Proposta de auto-consistência	65
a) Primeira alternativa de auto-consistência	65
b) Segunda alternativa de auto-consistência	69
 CAPÍTULO III - O METAL DE ACTINÍDEO: AINDA UMA EXTENSÃO DO MODELO HUBBARD	71
INTRODUÇÃO	71
a) Características do modelo e equações de movimento dos operadores	73
b) Cálculo das matrizes envolvidas nas equações de movimento dos propagadores	76
c) Equações de movimento	83
Determinação do propagador $G_{ij}^{dd}(\omega)$ e comparação com a aproximação Hubbard	83
Transformadas de Fourier das equações de movimento .	89
Obtenção do propagador $G_k^{dd}(\omega)$ em função de $V_{df}(K)$ efetivo	92
Conclusões	96
Proposta de auto-consistência nos limites $U_d = U_f \rightarrow \infty$	97
a) Primeira alternativa de auto-consistência	97
1. Funções do deslocamento de banda	97
2. Funções do potencial efetivo	101
b) Segunda alternativa de auto-consistência	104

APÊNDICE A - DEMONSTRAÇÃO DE QUE $\Omega_{ij}^\sigma = 0$	108
Determinação de $G_{kk}^{s1}(\omega)$	108
Determinação de $G_{kk}^{1s}(\omega)$	109
APÊNDICE B - Determinação da função $\langle n_{i-\sigma} n_{j-\sigma} \rangle$	111
APÊNDICE C - SIMETRIA DE TRANSLAÇÃO	118
Determinação de $G_{k0}^{fd}(\omega)$	119
Determinação de $G_{k0}^{df}(\omega)$	120
APÊNDICE D - CÁLCULO DAS DENSIDADES DE ESTADO DAS QUASE PARTÍCULAS .	129
REFERÊNCIAS	131

INTRODUÇÃO GERAL

1. O MODELO LOCALIZADO

Um fato de significativa importância na história do estudo dos fenômenos magnéticos foi a proposta do modelo Heisenberg (1928). Neste modelo a interação Coulombiana entre momentos magnéticos localizados deve ser calculada impondo-se a validade do princípio da exclusão de Pauli, que estabelece ser necessariamente anti-simétrica a função de onda de sistemas Fermiônicos. No cálculo da energia correspondente à essa interação surge agora um termo novo (integral de troca) como consequência da anti-simetria. Em seu modelo, Heisenberg atribui à esse termo a origem do ferromagnetismo.

A importância do modelo Heisenberg deve-se ao fato de que ele enriqueceu a literatura do magnetismo com a introdução da interação de troca e forneceu uma justificativa microscópica para o modelo do Campo Molecular previamente proposto por Weiss (1907) o qual tinha-se revelado eficiente na explicação do comportamento da suscetibilidade magnética acima da temperatura de Curie (lei de Curie-Weiss).

Uma importante extensão deste modelo permitiu a Néel formular a teoria do anti-ferromagnetismo e do ferromagnetismo.

A utilização do modelo localizado permitiu também a discussão das estruturas magnéticas espiraladas existentes em alguns sistemas magnéticos.

2. O MODELO ITINERANTE

O modelo localizado permite a explicação de numerosas propriedades comuns às substâncias ferromagnéticas isolantes ou metálicas. A difusão inelástica de neutrons ou o comportamento da suscetibilidade na fase ferromagnética podem ser compreendidos nesse contexto. Entretanto, há um significativo conjunto de propriedades que não pode ser entendido à luz do modelo localizado. Este fato ocorre sobretudo nos metais de transição da série 3d, tanto nos ferromagnéticos (Fe, Co, Ni) como nos demais. Nos três mencionados metais ferromagnéticos da série 3d, é encontrado na saturação um número fracionário de magnetons de Bohr por átomo no zero absoluto. Além disso, as medidas de calor específico para vários metais deste série, são em geral maiores do que nos metais normais. Isto indica que a densidade de estados no nível de Fermi é maior nos metais de transição do que nos metais normais. Esse fenômeno só pode ser entendido se admitirmos uma contribuição dos elétrons d para a densidade de estados e conseqüentemente exibindo um comportamento itinerante. A forte suscetibilidade magnética do Paládio é outro exemplo da utilidade do modelo itinerante, em particular dos efeitos de interação elétron-elétron em sistemas descritos por bands d.

Como se sabe, os metais de transição são formados por elementos onde encontra-se em preenchimento uma camada eletrônica d. Ao se formar o sólido desses elementos, as funções atômicas d não são grandemente afetadas pelo potencial cristalino. Há porém um recobrimento parcial dessas funções entre átomos vizinhos. Entretanto, o resultado da ação deste potencial, na região de recobrimento é suficientemente grande para se admitir uma certa mobilidade dos elétrons correspondentes e bastante pequeno para que esta mobilidade seja baixa. Como re-

sultado há a formação de bandas estreitas d.

Uma das primeiras tentativas existentes na literatura que procura atribuir aos elétrons d um papel importante para o estabelecimento de ordem magnética, é o modelo de Stoner [1]. Nesse modelo, os elétrons itinerantes da camada d participam do comportamento ferromagnético dos metais de transição, através de um mecanismo competitivo entre a energia cinética e a repulsão Coulombiana. As aproximações em que esta interação é considerada neste modelo, bem como as suas limitações, serão discutidas no decorrer do capítulo I deste trabalho.

O tratamento que se dá à repulsão Coulombiana é importante, tendo em vista o papel fundamental que tem esta interação no magnetismo itinerante. Uma melhor aproximação que o modelo de Stoner para o caso de bandas d estreitas foi proposta posteriormente por Hubbard (1963) [2], no qual a repulsão Coulombiana é admitida existir apenas quando as duas partículas encontram-se em um mesmo sítio, como no modelo de Stoner, mas com a diferença de que a aproximação em que esta interação é tratada permite a discussão de situações onde a correlação Coulombiana pode ser grande comparada com a largura da banda. Uma comparação entre essas aproximações é feita também no capítulo I.

Neste trabalho adotaremos o modelo itinerante na discussão das propriedades magnéticas no limite de fortes correlações (grande repulsão Coulombiana em comparação com a largura da banda). Os sistemas que serão tratados neste trabalho são os metais de transição e os metais de actinídeos. No primeiro caso, além da banda d responsável pelo magnetismo, tem-se ainda uma banda larga, tipo s, responsável pelas propriedades de transporte. A existência destas duas bandas superpostas, em presença de hibridização tem sido o objeto de estudos recentes [3], [4]. Em particular o efeito da hibridização s-d

nas propriedades magnéticas tem sido apontado como um parâmetro a mais a ser incluído na competição entre energia cinética e correlação Coulombiana. No tratamento dos metais de transição em presença de fortes correlações o efeito da hibridização s-d será também levado em conta.

O caso dos metais de actinídeos fornece uma situação mais complexa que os metais de transição, na medida em que duas bandas de caráter d e f, ambas exibindo correlação Coulombiana estão presentes. A existência de bandas f se deve ao fato de que (contrariamente às terras raras) a superposição entre os orbitais f próximos vizinhos é suficiente para a formação de uma banda estreita f. As propriedades magnéticas peculiares a estes sistemas foram discutidas em termos deste modelo e na aproximação de Hartree-Fock envolvendo como parâmetro essencial a hibridização d-f [5]. Estes sistemas serão também discutidos no limite de fortes correlações.

3. PLANO DA TESE

É feita no capítulo I uma discussão do modelo Hubbard e de algumas aproximações existentes na literatura para a repulsão Coulombiana, tais como as aproximações H.F., Hubbard e o método variacional de Roth. Dedicamos o final deste capítulo a uma proposta de auto-consistência dentro do método Roth para a determinação das condições de instabilidade magnética.

No capítulo II fazemos uma extensão do modelo Hubbard ao caso de sistemas a duas bandas s e d acopladas através de um potencial de mistura, procurando discutir a sua influência nas propriedades magnéticas. A aproximação utilizada é obtida através do método de linearização dos operadores (método Roth) [6]. Uma proposta de auto-consistência da qual constam duas alternativas, é feita ao fim do capítulo. Na primeira alternativa é proposto um

desacoplamento para algumas das funções de correlação que aparecem no problema. Na segunda, o aparecimento de uma energia renormalizada na banda correlacionada é atribuída a um tunelamento efetivo dos elétrons d através de um potencial que inclua o efeito das correlações via a densidade eletrônica auto-consistente.

No capítulo III analisamos o problema de duas bandas estreitas acopladas, de caráter d e f tendo em vista a discussão de um metal de actinídeo. Este acoplamento é feito através de um potencial de mistura $V_{df}(k)$. Nas duas bandas são igualmente considerados os efeitos da correlação. A aproximação é também obtida através do método de linearização. O modelo pode ser resumido como constando de duas hamiltonianas Hubbard (uma para cada banda) e um potencial de acoplamento. Uma proposta de auto-consistência é feita ao fim do capítulo seguindo a mesma linha dos capítulos anteriores, sendo que agora ambas as bandas apresentam as suas energias renormalizadas. O potencial $V_{df}(k)$ também aparece modificado pelos efeitos das correlações. Também para este potencial formularemos proposta de auto-consistência na mesma linha.

Apresentamos em apêndice alguns cálculos que, se incluídos no corpo dos capítulos os tornariam muito longos.

CAPÍTULO I

O MAGNETISMO ITINERANTE EM BANDAS ESTREITAS

1. O MODELO HUBBARD

O efeito da correlação elétron-elétron mereceu especial atenção no estudo de fenômenos magnéticos em metais de transição e actinídeos durante os últimos anos [1] [2] [6] [7]. Nestes trabalhos sobre o magnetismo itinerante, a competição entre a energia cinética e a repulsão Coulombiana é proposto como o processo determinante no estabelecimento da ordem magnética. Hubbard [2] analisa este processo através de um modelo simples constituído de uma banda estreita com repulsão Coulombiana intra-atômica. Devotaremos o presente capítulo a uma breve discussão deste modelo e de algumas propostas de tratamento da repulsão Coulombiana existentes na literatura. O modelo tem a sua origem no fato de que nos metais dos elementos das séries mencionadas, as propriedades magnéticas são principalmente devidas as bandas estreitas d nos metais de transição (e d e f nos metais de actinídeos). Essas originam-se do fato de que é pequena a extensão espacial das funções de onda d [8] ou f. Consequentemente as integrais de recobrimento dessas funções de onda para sítios vizinhos são relativamente pequenas o que terá como resultado uma massa efetiva razoavelmente grande e uma baixa mobilidade.

Neste particular modelo de uma banda não degenerada, no cálculo da in-

teração Coulombiana, o termo dominante em ordem de grandeza \bar{e} o que descreve a interação entre duas partículas sobre o mesmo sítio e portanto de diferentes spins. Para os metais de transição da série 3d, por exemplo, esta interação tem aproximadamente o valor de 20 eV [2]. O termo imediatamente inferior a este em ordem de grandeza \bar{e} a repulsão entre elétrons situados em sítios vizinhos e que \bar{e} é igual a três décimos deste valor. Ao se incluir os efeitos da blindagem do gás de elétrons, esta interação vale aproximadamente 2 eV, que corresponde a dez vezes menos do que a interação de duas quase-partículas situadas no mesmo sítio. Nesta interação \bar{e} portanto razoável supor relevantes apenas os termos intrasítio.

As principais características dessas bandas estreitas encontram-se no Hamiltoniano que se segue, escrito na representação de Wannier, e onde se utilizam os operadores de criação $d_{i\sigma}^+$ e de destruição $d_{i\sigma}$:

$$H = \sum_{i,j,\sigma} T_{ij} d_{i\sigma}^+ d_{j\sigma} + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} \quad (I-1)$$

onde $n_{i\sigma} = d_{i\sigma}^+ d_{i\sigma}$ \bar{e} o operador número de ocupação.

Neste Hamiltoniano os operadores $d_{i\sigma}^+$ e $d_{i\sigma}$ criam e destroem um elétron no sítio i . Na aproximação de ligações fortes, e para bandas não degeneradas as funções de Wannier são os orbitais atômicos 3d (para os metais de transição desta série). Além disso, os operadores $d_{i\sigma}^+$ e $d_{i\sigma}$ obedecem as conhecidas relações de anticomutação de fermions.

Ainda nesta mesma aproximação os termos cinéticos T_{ij} estão associados a integrais de recobrimento de funções de onda entre sítios i e j . Pelo fato de que a banda d \bar{e} estreita, nas referidas integrais serão relevantes apenas os termos correspondentes aos primeiros vizinhos. Por ora escreveremos estes termos de modo mais geral, podendo-se então definir:

$$T_{ij} = \int \phi_d^*(R-R_i) [V(R) - U_a(R)] \phi_d(R-R_j) d^3R \quad (I-1a)$$

$\phi_d(R-R_i)$ é uma função atômica centrada num sítio i do retículo onde $V(R)$ é o potencial do cristal.

$U_a(R)$ é um potencial atômico

e

$$\Delta V = V(R) - U_a(R) \quad (I-1b)$$

e a interação Coulombiana U é dada pela seguinte expressão:

$$U = \int |\phi_d(R-R_i)|^2 \frac{e^2}{|R-R'|} |\phi_d(R'-R_i)|^2 d^3R' d^3R \quad (I-1c)$$

Resta ainda ressaltar que o Hamiltoniano (I-1) constitui uma descrição bastante simplificada de uma banda d . Como é sabido um nível atômico d apresenta uma degenerescência de ordem cinco. Deste modo, uma descrição mais realista deveria apresentar cinco bandas em vez de uma apenas. Existem na literatura trabalhos que visam superar esta deficiência [9] [10].

No estudo das propriedades magnéticas $\langle n_{\sigma} \rangle$ é a grandeza física de interesse, cujo cálculo é feito em geral através da técnica das funções de Green. A seguir, faremos um resumo dos cálculos principais deste formalismo.

1.2 - O MÉTODO DAS FUNÇÕES DE GREEN

Veremos como se pode calcular os números médios de ocupação desejados, partindo de funções de Green que serão definidas adiante.

Suponhamos que se deseje calcular a média de uma variável física qualquer representada por um operador X e cuja definição é dada pela seguinte expressão:

$$\langle X \rangle = \frac{1}{Z} \text{tr} \left\{ X e^{-\beta H} \right\} \quad (\text{I-2})$$

sendo $Z = \text{tr} \{ e^{-\beta H} \}$, a função de partição onde $\beta = \frac{1}{kT}$ e H o Hamiltoniano do sistema.

Sejam agora dois operadores na representação de Heisenberg, de modo que se tenha

$$A(t) = e^{iHt} A(0) e^{-iHt} \quad (\text{I-3})$$

e

$$B(t') = e^{iHt'} B(0) e^{-iHt'} \quad (\text{I-4})$$

Vamos ver agora como se calcula a média do produto desses dois operadores, ou seja: deseja-se $\langle B A \rangle$ (I-5). Isto poderá se dar com o auxílio da função de Green retardada (+) ou avançada (-), ambas definidas abaixo:

$$\langle\langle A(t); B(t') \rangle\rangle_{(\pm)} = \mp i \Theta\{\pm(t-t')\} \langle [A(t); B(t')]_{\eta} \rangle \quad (\text{I-6})$$

onde $[A, B]_{\eta} = AB + \eta BA$ com $\eta = \pm 1$ e $\Theta(t) = \begin{cases} 1 & \text{se } t > 0 \\ 0 & \text{se } t < 0 \end{cases}$ que é a conhecida função de Heaviside.

As funções de Green (I-6), (\pm) , satisfazem a mesma equação de movimento, que é a seguinte:

$$i \frac{d}{dt} \langle\langle A(t); B(t') \rangle\rangle_{(\pm)} = \delta(t-t') \langle [A(t); B(t')]_{\eta} \rangle + \langle\langle [A(t); H]_{-}; B(t') \rangle\rangle \quad (\text{I-7})$$

Como as quantidades $\langle\langle A(t); B(t') \rangle\rangle_{(\pm)}$, são funções apenas da diferença $(t-t')$, pode-se definir:

$$\langle\langle A; B \rangle\rangle_{E(\pm)} = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \langle\langle A(t); B(0) \rangle\rangle_{(\pm)} e^{iEt} dt \quad (\text{I-8})$$

que é a transformada de Fourier de (I-6) para E real. As funções definidas pela equação (I-6) tem o comportamento que se segue.

Na função retardada (+) a integral definida pela equação (I-8) converge

também para E complexo desde que $\text{Im } E > 0$. Logo, a função $\ll A; B \gg_{E(+)}$ é uma função regular para E complexo no semi-plano superior.

A função avançada $(-)$ tem comportamento análogo sendo regular para $\text{Im } E < 0$. Então $\ll A; B \gg_{E(-)}$ é regular para E complexo no semi-plano inferior.

Pode-se então tomar uma nova função $\ll A; B \gg_E$ que é regular em todo o plano complexo, exceto sobre o eixo real. Ficando assim para esta nova função a integral (I-8) perfeitamente convergente para qualquer valor de E complexo (exceto sobre o eixo real). Deste modo, ela se escreve:

$$\ll A; B \gg_E = \ll A; B \gg_{E(+)} \quad \text{se } \text{Im } E > 0 \quad (\text{I-9a})$$

$$\ll A; B \gg_E = \ll A; B \gg_{E(-)} \quad \text{se } \text{Im } E < 0 \quad (\text{I-9b})$$

Para a nova função definida pelo conjunto (I-9), a equação de movimento (I-7) torna-se:

$$E \ll A; B \gg_E = \frac{1}{2\pi} \langle [A, B]_{\eta} \rangle + \ll [A, H]; B \gg_E \quad (\text{I-10})$$

Pode ser demonstrado [11], que as médias em questão (equação I-5) podem ser calculadas após estas considerações a partir da seguinte expressão:

$$\langle B(t') A(t) \rangle = i \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \int_{-\infty}^{\infty} \left[\ll A; B \gg_{E+i\epsilon} - \ll A; B \gg_{E-i\epsilon} \right] \frac{e^{-iE(t-t')}}{e^{\beta E} - \eta} dE \quad (\text{I-11})$$

Em geral estamos interessados em calcular a média do produto $\langle B(t') A(t) \rangle$ para $t = t'$. Nestas condições usaremos uma notação funcional:

$$\langle BA \rangle = F_E \ll A; B \gg_E \quad (\text{I-11a})$$

As equações (I-10) e (I-11) que são, respectivamente, a equação de

movimento da função de Green procurada e a média calculada a partir desta, constituem a essência do método.

O cálculo da função de Green $\langle\langle [A, H]; B \rangle\rangle$ através de (I-10) dá origem a nova função $\langle\langle [A, H], H; B \rangle\rangle$. Gera-se portanto uma cadeia de equações. A fim de se obter um sistema solúvel, é necessário fazer algum tipo de aproximação. A seguir estudaremos algumas propostas neste sentido existentes na literatura para o caso do Hamiltoniano Hubbard.

1.3 - APROXIMAÇÃO HARTREE-FOCK

Para calcular o número médio de ocupação $\langle n_\sigma \rangle$ recorreremos inicialmente a obtenção do propagador

$$G_{ij}^d(\omega) = \langle\langle d_{i\sigma}; d_{j\sigma}^+ \rangle\rangle_\omega \quad (I-12)$$

a partir do qual obteremos a grandeza desejada por simples aplicação da equação (I-11a).

Vamos calcular então a equação de movimento deste propagador.

$$\omega \langle\langle d_{i\sigma}; d_{j\sigma}^+ \rangle\rangle_\omega = \frac{1}{2\pi} \delta_{ij} + \langle\langle [d_{i\sigma}, H]; d_{j\sigma}^+ \rangle\rangle_\omega \quad (I-13)$$

como

$$[d_{i\sigma}, H] = \sum_{\ell} T_{i\ell} d_{\ell\sigma} + U n_{i-\sigma} d_{i\sigma} \quad (I-14)$$

combinando essas duas equações obtemos:

$$\omega \langle\langle d_{i\sigma}; d_{j\sigma}^+ \rangle\rangle_\omega = \frac{1}{2\pi} \delta_{ij} + \sum_{\ell} T_{i\ell} \langle\langle d_{\ell\sigma}; d_{j\sigma}^+ \rangle\rangle_\omega + U \langle\langle n_{i-\sigma} d_{i\sigma}; d_{j\sigma}^+ \rangle\rangle_\omega \quad (I-15)$$

Nota-se na equação (I-15) que a procura de $G_{ij}^d(\omega)$ nos conduz a nova função $\langle\langle n_{i-\sigma} d_{i\sigma}; d_{j\sigma}^+ \rangle\rangle_\omega$.

A aproximação Hartree-Fock consiste em realizar um desacoplamento já

neste estágio do problema, escrevendo-se:

$$\langle\langle n_{i-\sigma} d_{i\sigma}; d_{j\sigma}^+ \rangle\rangle_{\omega} = \langle n_{i-\sigma} \rangle \langle\langle d_{i\sigma}; d_{j\sigma}^+ \rangle\rangle_{\omega} \quad (I-16)$$

Esta aproximação é inteiramente equivalente a tomar o termo de interação Coulombiana do Hamiltoniano (I-1) linearizado.

$$U \sum_{i,\sigma} \langle n_{i-\sigma} \rangle n_{i\sigma} \quad (I-17)$$

o que significa admitir que a interação entre duas partículas em um mesmo sítio dá-se de modo tal que um elétron σ interage com o número médio de ocupação dos elétrons $-\sigma$.

Neste sentido, a aproximação contida em (I-16) é a de que um elétron σ ao se propagar de um sítio j para outro sítio i em presença de uma partícula $-\sigma$ neste último, o faz interagindo com o número médio de ocupação dos elétrons de spin $-\sigma$ no sítio i .

Da substituição de (I-16) em (I-15), obtém-se:

$$\omega \langle\langle d_{i\sigma}; d_{j\sigma}^+ \rangle\rangle_{\omega} = \frac{1}{2\pi} \delta_{ij} + \sum_{\ell} T_{i\ell} \langle\langle d_{\ell\sigma}; d_{j\sigma}^+ \rangle\rangle_{\omega} + U \langle n_{i-\sigma} \rangle \langle\langle d_{i\sigma}; d_{j\sigma}^+ \rangle\rangle_{\omega} \quad (I-18)$$

A equação (I-18) pode ser resolvida através da transformação de Fourier, que é obtida pelas seguintes definições:

$$d_{k\sigma} = \sum_i d_{i\sigma} e^{ik \cdot R_i} \quad (I-19)$$

e

$$\epsilon_k = \sum_{i,j} T_{ij} e^{ik \cdot (R_i - R_j)} \quad (I-20)$$

obtendo-se:

$$\omega \langle\langle d_{k\sigma}; d_{k'\sigma}^+ \rangle\rangle_{\omega} = \frac{1}{2\pi} \delta_{kk'} + \epsilon_k \langle\langle d_{k\sigma}; d_{k'\sigma}^+ \rangle\rangle_{\omega} + U \langle n_{i-\sigma} \rangle \langle\langle d_{k\sigma}; d_{k'\sigma}^+ \rangle\rangle_{\omega} \quad (I-21)$$

ou usando outra notação:

$$\omega G_{kk'\sigma}^{dd}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \delta_{kk'} + \epsilon_k G_{kk'\sigma}^{dd}(\omega) + U \langle n_{i-\sigma} \rangle G_{kk'\sigma}^{dd}(\omega) \quad (I-22)$$

cuja solução é:

$$G_{kk'\sigma}^{dd}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \frac{\delta_{kk'}}{\omega - \epsilon_k - U \langle n_{i-\sigma} \rangle} \quad (I-23)$$

A simetria de translação permite escrever: $\langle n_{i\sigma} \rangle = \langle n_{\sigma} \rangle$, deste modo:

$$G_{k\sigma}^{dd}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \frac{1}{\omega - \epsilon_k - U \langle n_{-\sigma} \rangle} \quad (I-24)$$

Portanto, a relação de dispersão da banda d de spin σ fica deslocada de um fator $U \langle n_{-\sigma} \rangle$ ao se incluir a correlação eletrônica intrasítio em Hartree-Fock.

Esta aproximação fornece um critério para a obtenção de solução magnética (critério de Stoner [1]) que estabelece serem possíveis soluções magnéticas se:

$$U n(\epsilon_F) > 1$$

onde $n(\epsilon_F)$ é a densidade de estados no nível de Fermi.

Entretanto, tal aproximação não é muito boa para bandas estreitas. Com efeito espera-se que o limite de validade para o critério acima seja restrito a situações onde $U/\Delta \ll 1$, onde Δ é a largura da banda d.

1.4 - APROXIMAÇÃO HUBBARD

Ainda neste caso pretendemos obter o número de ocupação $\langle n_{\sigma} \rangle$ através do propagador $G_{ij}^{dd}(\omega)$.

A equação de movimento deste propagador é (I-15):

$$\omega \ll d_{i\sigma}; d_{j\sigma}^+ \gg_{\omega} = \frac{1}{2\pi} \delta_{ij} + \sum_{\ell} T_{i\ell} \ll d_{\ell\sigma}; d_{j\sigma}^+ \gg_{\omega} + U \ll n_{i-\sigma} d_{i\sigma}; d_{j\sigma}^+ \gg_{\omega} \quad (I-25a)$$

Vamos procurar agora a equação para $\ll n_{i-\sigma} d_{i\sigma}; d_{j\sigma}^+ \gg_{\omega}$ que, de acordo com (I-10), é:

$$\begin{aligned} \omega \ll n_{i-\sigma} d_{i\sigma}; d_{j\sigma}^+ \gg_{\omega} &= \frac{1}{2\pi} \langle n_{i-\sigma} \rangle + U \ll n_{i-\sigma} d_{i\sigma}; d_{j\sigma}^+ \gg_{\omega} + \\ &+ \sum_{\ell} T_{i\ell} \ll n_{i-\sigma} d_{\ell\sigma}; d_{j\sigma}^+ \gg_{\omega} + \\ &+ \sum_{\ell} T_{i\ell} \{ \ll d_{i-\sigma}^+ d_{\ell-\sigma} d_{i-\sigma}; d_{j\sigma}^+ \gg_{\omega} - \\ &- \ll d_{\ell-\sigma}^+ d_{i-\sigma} d_{i\sigma}; d_{j\sigma}^+ \gg_{\omega} \} \end{aligned} \quad (I-25b)$$

A proposta de Hubbard [2], consiste em fazer o desacoplamento nas três últimas funções de Green:

$$\ll n_{i-\sigma} d_{\ell\sigma}; d_{j\sigma}^+ \gg_{\omega} = \langle n_{-\sigma} \rangle \ll d_{\ell\sigma}; d_{j\sigma}^+ \gg_{\omega} \quad (I-26a)$$

$$\begin{aligned} \ll d_{i-\sigma}^+ d_{\ell-\sigma} d_{i\sigma}; d_{j\sigma}^+ \gg_{\omega} - \ll d_{\ell-\sigma} d_{i-\sigma} d_{i\sigma}; d_{j\sigma}^+ \gg_{\omega} &\cong \\ &\cong (\langle d_{i-\sigma}^+ d_{\ell-\sigma} \rangle - \langle d_{\ell-\sigma}^+ d_{i-\sigma} \rangle) \ll d_{i\sigma}; d_{j\sigma}^+ \gg_{\omega} = 0 \end{aligned} \quad (I-26b)$$

A última igualdade em (I-26b) é consequência da simetria de translação, pois nestas condições:

$$\langle d_{i-\sigma}^+ d_{\ell-\sigma} \rangle = \langle d_{\ell-\sigma}^+ d_{i-\sigma} \rangle \quad (I-27)$$

Substituindo os resultados (I-26) na equação (I-25), obtêm-se:

$$\omega \ll n_{i-\sigma} d_{i\sigma}; d_{j\sigma}^+ \gg_{\omega} = \frac{1}{2\pi} \langle n_{-\sigma} \rangle + U \ll n_{i-\sigma} d_{i\sigma}; d_{j\sigma}^+ \gg_{\omega} +$$

$$+ \langle n_{-\sigma} \rangle \sum_l T_{il} \langle\langle d_{l\sigma}; d_{j\sigma}^+ \rangle\rangle_{\omega} \quad (I-28)$$

Das equações (I-26) conclue-se que a idéia contida na aproximação Hubbard Hubbard é desacoplar o movimento entre eletros de spins opostos sempre que sítios diferentes estejam envolvidos no processo. Este desacoplamento permite obter-se explicitamente um valor para a função de Green $\langle\langle n_{i-\sigma} d_{i\sigma}; d_{j\sigma}^+ \rangle\rangle_{\omega}$ e que no caso anterior já era aproximada para uma função proporcional a $G_{ij}^{dd}(\omega)$.

Portanto, a aproximação Hubbard não considera os efeitos de flutuação no número de ocupação de eletrons de spins opostos situados em sítios diferentes durante o processo de propagação nem o movimento de eletrons de spin $-\sigma$. Hubbard, em trabalho posterior [12] no âmbito deste modelo, incluiu esta flutuação, e a correção ao movimento de spins $-\sigma$, procurando investigar a sua influência. Alguns aspectos destes efeitos serão discutidos em maior detalhe durante a análise da aproximação pelo método da linearização.

A substituição da equação (I-28) em (I-25a) fornece uma nova equação que pode ser resolvida através da transformada de Fourier. Nesta transformação, utilizamos novamente as definições (I-19) e (I-20). Após estes cálculos, obtemos o propagador $G_{kk}^{dd}(\omega)$ nesta aproximação:

$$G_{kk}^{dd}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \delta_{kk'} \frac{\omega - U(1 - \langle n_{-\sigma} \rangle)}{(\omega - \epsilon_k)(\omega - U) - U \langle n_{-\sigma} \rangle \epsilon_k} \quad (I-29)$$

ou

$$G_{k\sigma}^{dd}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \frac{\omega - U(1 - \langle n_{-\sigma} \rangle)}{(\omega - \epsilon_k)(\omega - U) - U \langle n_{-\sigma} \rangle \epsilon_k} \quad (I-29a)$$

No limite de forte repulsão Coulombiana $U \rightarrow \infty$, obtem-se:

$$G_{k\sigma}^{dd}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \frac{1 - \langle n_{-\sigma} \rangle}{\omega - \epsilon_k (1 - \langle n_{-\sigma} \rangle)}$$

Desta última equação (I-30) vê-se que a aproximação Hubbard ao Hamiltoniano (I-1), tem como resultado multiplicar a relação de dispersão de uma partícula com spin σ por um fator $(1 - \langle n_{-\sigma} \rangle)$ para cada valor de \vec{k} . Nestas condições, a largura da banda ficará afetada deste mesmo valor, tornando-se portanto mais estreita, sem no entanto alterar o centro de gravidade das bandas [6]. O mesmo deve ocorrer com a densidade de estados. Os efeitos da correlação na aproximação Hubbard favorecem mais as soluções não magnéticas do que as soluções magnéticas [2]. Nesta aproximação a faixa de soluções onde se pode prever ferromagnetismo é muito pequena aparecendo instabilidade magnética apenas quando o número total de elétrons por átomo é menor do que 1 [13]. Esta aproximação parece portanto melhor para descrever um estado paramagnético. Isto se deve ao fato de que em tal descrição há um estreitamento das bandas porém sem o deslocamento relativo de seus centros de gravidade. Consequentemente há a necessidade de um outro efeito além do estreitamento.

Veremos a seguir que a aproximação introduzida pelo método de linearização, fornece um deslocamento adicional dependente de spin que pode ser diferente para cada uma das bandas (\uparrow ou \downarrow). Harris e Lange [7] mostraram que a existência de um deslocamento, além dos estreitamentos mostrados na figura 1, está relacionada com a conservação dos momentos da densidade espectral. Este deslocamento de banda introduz uma segunda condição que torna possível a obtenção de soluções ferromagnéticas autoconsistentemente.

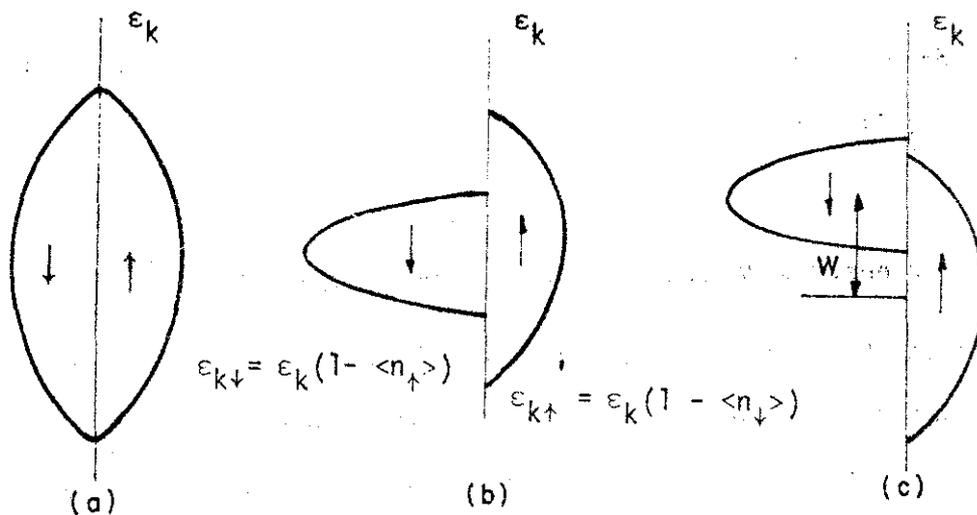


FIG. 1

Efeito das correlações (esquemático)

- (a) Banda não correlacionada
- (b) Aproximação de Hubbard
- (c) Aproximação de Roth

1.5 - APROXIMAÇÃO PELO MÉTODO DE LINEARIZAÇÃO

a) Introdução

O método de linearização foi proposto por Roth [6], que atribuiu a sua origem à minimização da energia de um sistema de partículas [14]: Posteriormente, Sawada [15] mostrou que as equações fornecidas pelo método poderiam ser obtidas a partir da minimização da energia livre, através de um princípio variacional. Recentemente, Nolting [16], demonstrou para o hamiltoniano de Hubbard que o método é equivalente à conservação dos quatro primeiros momentos da densidade espectral.

b) Discussão de um caso simples

É bem conhecido que se H é o Hamiltoniano de um sistema, A_i um

operador de criação ou destruição de uma quase partícula e se a relação abaixo for satisfeita,

$$[A_i, H] = \omega_i A_i \quad (I-31)$$

então ω_i é a energia de excitação associada ao operador A_i .

Entretanto, aqui, o método é desenvolvido com o objetivo de ser aplicado ao Hamiltoniano Hubbard para a obtenção do propagador $G_{ij}^{dd}(\omega)$. Vejamos qual o resultado da comutação do operador $d_{i\sigma}$ (que gera a excitação a um elétron), com um Hamiltoniano H' , bem simples, da forma:

$$H' = \sum_{i,j} T_{ij} d_{i\sigma}^+ d_{j\sigma} \quad (I-31a)$$

$$[d_i, H'] = \sum_{\ell} T_{i\ell} d_{\ell\sigma} \quad (I-31b)$$

A relação de anticomutação a que satisfazem os operadores criação e destruição, fornece:

$$[[d_{i\sigma}, H'] ; d_{j\sigma}^+] = \sum_{\ell} T_{i\ell} \delta_{\ell j} = T_{ij} \quad (I-31c)$$

c) Apresentação do método

Inspirados nesse caso simples, podemos generalizar a condição (I-31) para um conjunto de operadores através da seguinte relação:

$$[A_n, H] = \sum_m k_{nm} A_m \quad (I-32)$$

onde os A_n são os elementos do referido conjunto.

A equação (I-32) constitui, a proposta de Roth [6], e significa basicamente o seguinte:

i) Em escolher convenientemente um conjunto de operadores. Estes operadores são, em geral, sugeridos pela própria equação de movimento do operador que gera a excitação a um eletrão, neste caso o operador $d_{i\omega}$.

ii) Em impor que a relação (I-32) seja satisfeita, ou seja: a evolução de cada operador pode ser escrita como uma combinação linear de todos os elementos do conjunto, ou ainda: que a evolução de cada operador permaneça no subespaço a que pertencem os membros do conjunto.

iii) A solução do problema fica na dependência da determinação dos elementos de matriz K_{nm} , pois de (I-32) e (I-10) o conhecimento de K_{nm} fornece as funções de Green como solução de um sistema linear. (como veremos abaixo (I-33)). Estes elementos de matriz K_{nm} são obtidos da seguinte forma: (segundo-se o proposto para o caso simples acima e demonstrado variacionalmente por Sawada [15]):

Anticomuta-se extrai-se a média de ambos os membros de (I-32)

$$\langle [\underline{A}_n, \underline{H}]; A_{p+}^+ \rangle = \sum_m K_{nm} \langle \underline{A}_m, A_{p+}^+ \rangle \quad (\text{I-33})$$

Será útil a introdução das seguintes definições:

$$E_{nm} = \langle [\underline{A}_n, \underline{H}]; A_{m+}^+ \rangle \quad (\text{I-34a})$$

$$N_{nm} = \langle \underline{A}_n, A_{m+}^+ \rangle \quad (\text{I-34b})$$

As equações (I-33) são precisamente aquelas obtidas por Sawada [15] através do princípio variacional e determinam a matriz K , dando pois uma justificativa mais geral que o princípio de mínima energia antevista por Roth [6]. Comparando-se o conjunto das equações (I-34) com (I-33), vê-se que em notação matricial pode-se escrever:

$$E = K N \quad (\text{I-35})$$

A relação (I-35) determina K uma vez conhecidas as matrizes E e N .
 Nota-se que essas matrizes são obtidas através do conjunto de base que define os $\{A_n\}$, do Hamiltoniano do sistema em estudo e das relações de anticomutação a que satisfazem os operadores do conjunto pois estamos analisando um sistema fermiônico.

Portanto, de (I-35), tem-se que se N é inversível pode-se escrever:

$$K = E N^{-1} \quad (\text{I-35a})$$

obtendo-se de (I-35a) a matriz K .

Deve-se enfatizar também que no caso mais geral, nos elementos da matriz E (matriz energia) aparecem funções de correlação que não podem ser obtidas apenas com o auxílio dos operadores do conjunto de base. Haverá então a necessidade de se recorrer a operadores B que não pertençam ao conjunto. Isto ficará exemplificado quando o método for aplicado ao caso do Hamiltoniano no Hubbard.

Este método constitui obviamente uma aproximação à evolução dos operadores. As equações (I-32), (I-35) acopladas à equação de movimento para as funções de Green (I-10) 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 à escolha dos operadores do conjunto.

d) *Cálculo de propagadores $\langle\langle A_n; B \rangle\rangle$ e funções de correlação $\langle BA_n \rangle$*

Seja agora calcular a função de correlação $\langle B^+ A_n \rangle$. Para este cálculo, utilizaremos o formalismo das funções de Green, cujas características foram apresentadas em seção anterior deste capítulo. Partindo da função de Green $\langle\langle A_n; B^+ \rangle\rangle$, através da equação (I-11a) (teorema de Zubarev), ob-

teremos a função de correlação desejada. Veremos como a relação (I-32) pode ser utilizada no cálculo dessa função de correlação.

Recordemos a equação de movimento da função de Green (I-10) envolvendo dois operadores fermiônicos quaisquer.

$$\omega \ll A; B \gg_{\omega} = \frac{1}{2\pi} \langle [A, B]_{+} \rangle + \ll [A, H]; B \gg_{\omega}$$

Suponhamos agora que o operador A é um elemento do conjunto A_n e B é um operador de Fermi qualquer (não pertencente necessariamente ao conjunto de base). Em tais condições a equação anterior, torna-se:

$$\omega \ll A_n, B \gg_{\omega} = \frac{1}{2\pi} \langle [A_n, B]_{+} \rangle + \sum_m K_{nm} \ll A_m, B \gg_{\omega} \quad (I-36)$$

Esta equação pode ser escrita sob forma mais conveniente:

$$\sum_m \{ \omega \delta_{nm} - K_{nm} \} \ll A_m, B \gg = \frac{1}{2\pi} \langle [A_n, B]_{+} \rangle \quad (I-37)$$

ou alternativamente

$$\ll A_n; B \gg_{\omega} = \sum_m \tilde{G}_{nm} \langle [A_m, B]_{+} \rangle \quad (I-38)$$

sendo $\tilde{G}_{nm} = [\omega \delta_{nm} - K_{nm}]^{-1}$ ou em notação material: $\tilde{G} = (\omega I - K)^{-1}$, onde I é a matriz identidade. Utilizando, a igualdade (I-35a), obtêm-se:

$$\tilde{G} = N(N\omega - E)^{-1} \quad (I-40)$$

Observa-se que mesmo no caso em que B é um operador qualquer e não pertencente ao conjunto de base, pode-se obter um valor para uma função de correlação construída com B e um operador do conjunto A_n através da aplicação do Teorema de Zubarev, equação (I-11a). Este procedimento, entretanto, pode levar a ambiguidades (apêndice B), tais como apontadas previamente por Sawada [15].

e) Cálculo do propagador $\langle\langle A_n; A_m^+ \rangle\rangle$ e da função $\langle A_m^+ A_n \rangle$

No caso em que A e B forem membros do conjunto, utilizando-se a equação (I-32), a equação de movimento (I-10) torna-se:

$$\omega \langle\langle A_n, A_m^+ \rangle\rangle_\omega = \frac{1}{2\pi} \langle [A_n, A_m^+] \rangle + \sum_p K_{np} \langle\langle [A_p, A_m^+] \rangle\rangle_\omega \quad (I-41)$$

utilizando-se a relação (I-35) e as definições (I-34) obtêm-se a equação de movimento para a função de Green $\langle\langle A_n; A_m^+ \rangle\rangle$ que pode ser escrita em forma matricial, introduzindo-se a definição $\langle\langle A_n; A_m^+ \rangle\rangle_\omega = G_{nm}(\omega)$:

$$(\omega I - E N^{-1}) G = \frac{1}{2\pi} N \quad (I-42)$$

A partir da resolução de um sistema de equações obtidas de (I-41) podemos determinar explicitamente o valor da função de Green. Por aplicação do algoritmo de Zubarev (equação (I-11a)), obtém-se o valor médio desejado.

Nota-se que a relação (I-41) pode ser obtida diretamente de (I-37) no caso em que $B = A_m^+$.

1.6 - APLICAÇÃO DO MÉTODO DE LINEARIZAÇÃO AO MODELO HUBBARD

EQUAÇÕES DE MOVIMENTO

Seguindo o método apresentado na seção anterior, vamos fazer inicialmente, a escolha dos operadores.

$$\{d_{i\sigma}, n_{i-\sigma} d_{i\sigma}\} \quad (I-43)$$

Esta escolha é sugerida pela dinâmica do operador $d_{i\sigma}$, responsável pela excitação fundamental.

$$[d_{i\sigma}, H]_- = \sum_{\ell} T_{i\ell} d_{\ell\sigma} + U n_{i-\sigma} d_{i\sigma} \quad (I-44)$$

onde o Hamiltoniano em questão é dado pela equação (I-1).

Calcula-se a seguir as matrizes E e N, também definidas anteriormente. Para tanto, se faz necessário o cálculo abaixo, onde se utiliza o mesmo Hamiltoniano.

$$\begin{aligned} [n_{i-\sigma} d_{i\sigma}, H]_- = & U n_{i-\sigma} d_{i\sigma} + \sum_l T_{il} \{n_{i-\sigma} d_{l\sigma} + d_{i-\sigma}^+ d_{l-\sigma} d_{i\sigma} - \\ & - d_{l-\sigma}^+ d_{i-\sigma} d_{i\sigma}\} \end{aligned} \quad (I-45)$$

Aplicando-se definições equivalentes as da seção anterior, obtemos para as referidas matrizes o seguinte:

$$E = \begin{bmatrix} T_{ij} + U \langle n_{-\sigma} \rangle & (U \delta_{ij} + T_{ij}) \langle n_{-\sigma} \rangle \\ (U \delta_{ij} + T_{ij}) \langle n_{-\sigma} \rangle & U \langle n_{-\sigma} \rangle \delta_{ij} + \Lambda_{ij-\sigma} \end{bmatrix} \quad (I-46)$$

onde:

$$\begin{aligned} \Lambda_{ij-\sigma} = & T_{ij} \{ \langle n_{i-\sigma} n_{j-\sigma} \rangle + \langle d_{i-\sigma}^+ d_{j\sigma}^+ d_{j-\sigma} d_{i\sigma} \rangle - \langle d_{j\sigma}^+ d_{j-\sigma}^+ d_{i-\sigma} d_{i\sigma} \rangle \} \\ & - \delta_{ij} \sum_m T_{im} \{ \langle d_{m-\sigma}^+ d_{i-\sigma} \rangle - \langle d_{m-\sigma}^+ n_{i\sigma} d_{i-\sigma} \rangle - \langle n_{i\sigma} d_{i-\sigma}^+ d_{m-\sigma} \rangle \} \end{aligned} \quad (I-47)$$

Por simples observação na matriz E (equação I-46), reconhecemos que o termo $\langle [[d_{i\sigma}, H]_-; d_{j\sigma}^+]_+ \rangle$ é exatamente equivalente a energia a uma partícula na aproximação Hartree-Fock. Consequentemente, esta aproximação pode ser obtida como um caso particular deste formalismo, se tomarmos como base o conjunto constituído apenas pelo operador $d_{i\sigma}$.

A matriz normalização se escreve:

$$N = \begin{bmatrix} \delta_{ij} & \langle n_{-\sigma} \rangle \delta_{ij} \\ \langle n_{-\sigma} \rangle \delta_{ij} & \langle n_{-\sigma} \rangle \delta_{ij} \end{bmatrix} \quad (I-48)$$

obtendo-se a partir desta, por inversão

$$N^{-1} = \begin{bmatrix} \frac{\delta_{ij}}{1 - \langle n_{-\sigma} \rangle} & \frac{\delta_{ij}}{1 - \langle n_{-\sigma} \rangle} \\ \frac{\delta_{ij}}{1 - \langle n_{-\sigma} \rangle} & \frac{\delta_{ij}}{\langle n_{-\sigma} \rangle (1 - \langle n_{-\sigma} \rangle)} \end{bmatrix} \quad (I-49)$$

Utilizando-se o conjunto de base (I-43) e tendo em conta a equação de movimento (I-33), define-se a matriz das funções de Green G , que é a seguinte:

$$G = \begin{vmatrix} G_{ij}^{dd}(\omega) & G_{ij}^{d2}(\omega) \\ G_{ij}^{2d}(\omega) & G_{ij}^{22}(\omega) \end{vmatrix} \quad (I-50)$$

onde se introduziu as definições $G_{ij}^{2d} = \langle\langle n_{i-\sigma} d_{i\sigma}; d_{j\sigma}^+ \rangle\rangle_{\omega}$, $G_{ij}^{d2} = \langle\langle d_{i\sigma}; n_{j-\sigma} d_{j\sigma}^+ \rangle\rangle_{\omega}$ e $G_{ij}^{22}(\omega) = \langle\langle n_{i-\sigma} d_{i\sigma}; n_{j-\sigma} d_{j\sigma}^+ \rangle\rangle_{\omega}$.

A equação de movimento (I-36) satisfeita pelas funções de Green, pode ser escrita numa forma matricial sendo dada por $(\omega I - E N^{-1})G(\omega) = \frac{1}{2\pi} N$ (I-51) onde I é a matriz identidade.

Seguindo a prescrição normal do produto de matrizes, obtém-se:

$$E N^{-1} = \begin{vmatrix} T_{ij} & U \delta_{ij} \\ \frac{\langle n_{-\sigma} \rangle T_{ij}}{1 - \langle n_{-\sigma} \rangle} - \frac{\Lambda_{ij-\sigma}}{1 - \langle n_{-\sigma} \rangle} & \frac{\Lambda_{ij-\sigma} - \langle n_{-\sigma} \rangle^2 T_{ij}}{\langle n_{-\sigma} \rangle (1 - \langle n_{-\sigma} \rangle)} + U \delta_{ij} \end{vmatrix} \quad (I-52)$$

Substituindo os valores de (I-48), (I-50), (I-52) em (I-51), obtém-se um sistema fechado de equações de movimento para as diversas funções de Green e que permite a determinação explícita de qualquer uma delas.

$$\omega G_{ij}^{dd}(\omega) - \sum_{\ell} T_{i\ell} G_{\ell j}^{dd}(\omega) - U G_{ij}^{2d}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \delta_{ij} \quad (I-53)$$

$$\begin{aligned} \omega G_{ij}^{2d}(\omega) - U G_{ij}^{2d}(\omega) - \frac{\langle n_{-\sigma} \rangle}{1 - \langle n_{-\sigma} \rangle} \sum_{\ell} T_{i\ell} G_{\ell j}^{dd}(\omega) + \\ + \frac{1}{1 - \langle n_{-\sigma} \rangle} \sum_{\ell} \Lambda_{i\ell-\sigma} G_{\ell j}^{dd}(\omega) + \frac{\langle n_{-\sigma} \rangle}{1 - \langle n_{-\sigma} \rangle} \sum_{\ell} T_{i\ell} G_{\ell j}^{2d}(\omega) - \\ - \frac{1}{\langle n_{-\sigma} \rangle (1 - \langle n_{-\sigma} \rangle)} \sum_{\ell} \Lambda_{i\ell-\sigma} G_{\ell j}^{2d}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \langle n_{-\sigma} \rangle \delta_{ij} \quad (I-54) \end{aligned}$$

Deve-se notar que a equação (I-53) é exata. Assim, as aproximações introduzidas pelo método, encontram-se na equação (I-54).

Deste sistema de equações fica claro que o propagador $G_{ij}^{dd}(\omega)$ pode ser determinado e a partir daí resolver-se auto-consistentemente o número de ocupação $\langle n_{-\sigma} \rangle$, sendo que agora, é necessário incluir na auto consistência as funções de correlação envolvidas no termo $\Lambda_{ij-\sigma}$. Note-se que algumas dessas grandezas não podem ser obtidas apenas através das funções de Green formadas com os operadores do conjunto de base (I-43). Um exemplo disto é a função $\langle n_{i-\sigma} n_{j-\sigma} \rangle$.

COMPARAÇÃO COM A APROXIMAÇÃO HUBBARD

Para interpretar a equação (I-54) vamos escreve-la sob outra forma:

$$\omega G_{ij}^{2d}(\omega) - U G_{ij}^{2d}(\omega) - \sum_{\ell} \left\{ \frac{\Lambda_{i\ell-\sigma} - T_{i\ell} \langle n_{i-\sigma} \rangle \langle n_{\ell-\sigma} \rangle}{\langle n_{\ell-\sigma} \rangle (1 - \langle n_{\ell-\sigma} \rangle)} \right\} G_{\ell j}^{2d}(\omega) - \sum_{\ell} \left\{ \frac{\langle n_{i-\sigma} \rangle T_{i\ell} - \Lambda_{i\ell-\sigma}}{1 - \langle n_{\ell-\sigma} \rangle} \right\} G_{\ell j}^{dd}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \langle n_{-\sigma} \rangle \delta_{ij} \quad (I-55)$$

Fica claro que a simetria de translação está sempre presente podendo-se pois, escrever: $\langle n_{-\sigma} \rangle = \langle n_{i-\sigma} \rangle = \langle n_{\ell-\sigma} \rangle$.

O deslocamento de banda, definido pela equação (I-47) pode, agora ser escrito como:

$$\Lambda_{ij-\sigma} = T_{ij} \langle n_{i-\sigma} \rangle \langle n_{j-\sigma} \rangle + T_{ij} \{ \langle n_{i-\sigma} n_{j-\sigma} \rangle - \langle n_{i-\sigma} \rangle \langle n_{j-\sigma} \rangle \} + T_{ij} \{ \langle d_{i-\sigma}^+ d_{j\sigma}^+ d_{j-\sigma} d_{i\sigma} \rangle - \langle d_{j\sigma}^+ d_{j-\sigma}^+ d_{i-\sigma} d_{i\sigma} \rangle \} - \delta_{ij} \sum_m T_{im} \{ \langle d_{m-\sigma}^+ d_{i-\sigma} \rangle - \langle d_{m-\sigma}^+ n_{i\sigma} d_{i-\sigma} \rangle - \langle n_{i\sigma} d_{i-\sigma}^+ d_{m-\sigma} \rangle \} \quad (I-56)$$

O segundo e o terceiro termos de (I-56) podem ser agora escritos de uma forma mais adequada, que permita uma interpretação:

$$T_{ij} \{ \langle n_{i-\sigma} n_{j-\sigma} \rangle - \langle n_{i-\sigma} \rangle \langle n_{j-\sigma} \rangle \} = T_{ij} \langle [n_{i-\sigma} - \langle n_{i-\sigma} \rangle] [n_{j-\sigma} - \langle n_{j-\sigma} \rangle] \rangle \quad (I-57a)$$

$$T_{ij} \{ \langle d_{i-\sigma}^+ d_{j\sigma}^+ d_{j-\sigma} d_{i\sigma} \rangle - \langle d_{j\sigma}^+ d_{j-\sigma}^+ d_{i-\sigma} d_{i\sigma} \rangle \} = - T_{ij} \langle [d_{i-\sigma}^+ d_{j-\sigma}^+ + d_{j-\sigma}^+ d_{i-\sigma}^+] d_{j\sigma}^+ d_{i\sigma} \rangle \quad (I-57b)$$

As equações anteriores (I-57) refletem respectivamente a correlação entre flutuações no número de ocupação dos elétrons de spin $-\sigma$ nos sítios \underline{i} e \underline{j} e o movimento correlacionado de elétrons de spin oposto entre os sítios \underline{i} e \underline{j} . Em vista de T_{ij} poder ser sempre tomado como zero, os processos descritos nas equações (I-57), envolvem, necessariamente, diferentes sítios. Usando esses resultados, podemos rescrever os termos a que são proporcionais as funções $G_{ij}^{dd}(\omega)$ e $G_{ij}^{2d}(\omega)$, esses termos são, respectivamente:

$$\begin{aligned} \frac{\langle n_{i-\sigma} \rangle T_{ij} - \Lambda_{ij-\sigma}}{1 - \langle n_{j-\sigma} \rangle} &= \langle n_{i-\sigma} \rangle T_{ij} - \frac{T_{ij}}{1 - \langle n_{j-\sigma} \rangle} \{ \langle [n_{i-\sigma} - \langle n_{i-\sigma} \rangle] [n_{j-\sigma} - \langle n_{j-\sigma} \rangle] \rangle \\ &- \langle [d_{i-\sigma}^+ d_{j-\sigma} + d_{j-\sigma}^+ d_{i-\sigma}] d_{j\sigma}^+ d_{i\sigma} \rangle \} \\ &+ \frac{\delta_{ij}}{1 - \langle n_{i-\sigma} \rangle} \sum_m T_{im} \{ \langle d_{m-\sigma}^+ d_{i-\sigma} \rangle \langle d_{m-\sigma}^+ n_{i\sigma} d_{i-\sigma} \rangle - \\ &\langle n_{i\sigma} d_{i-\sigma}^+ d_{m-\sigma} \rangle \} \end{aligned} \quad (I-58a)$$

e

$$\begin{aligned} \frac{\Lambda_{ij-\sigma} - T_{ij} \langle n_{i-\sigma} \rangle \langle n_{j-\sigma} \rangle}{\langle n_{j-\sigma} \rangle (1 - \langle n_{j-\sigma} \rangle)} &= \frac{T_{ij}}{\langle n_{j-\sigma} \rangle (1 - \langle n_{j-\sigma} \rangle)} \{ \langle [n_{i-\sigma} - \langle n_{i-\sigma} \rangle] [n_{j-\sigma} - \langle n_{j-\sigma} \rangle] \rangle \\ &- \langle [d_{i-\sigma}^+ d_{j-\sigma} + d_{j-\sigma}^+ d_{i-\sigma}] d_{j\sigma}^+ d_{i\sigma} \rangle \\ &- \frac{\delta_{ij}}{\langle n_{i-\sigma} \rangle (1 - \langle n_{i-\sigma} \rangle)} \sum_m T_{im} \{ \langle d_{m-\sigma}^+ d_{i-\sigma} \rangle - \\ &- \langle d_{m-\sigma}^+ n_{i\sigma} d_{i-\sigma} \rangle - \langle n_{i\sigma} d_{i-\sigma}^+ d_{m-\sigma} \rangle \} \end{aligned} \quad (I-58b)$$

Agora, introduz-se as seguintes definições:

$$\alpha_i^\sigma = \frac{1}{\langle n_{i-\sigma} \rangle (1 - \langle n_{i-\sigma} \rangle)} \sum_m T_{im} \{ \langle d_{m-\sigma}^+ d_{i-\sigma} \rangle - \langle d_{m-\sigma}^+ n_{i\sigma} d_{i-\sigma} \rangle - \langle n_{i\sigma} d_{i-\sigma}^+ d_{m-\sigma} \rangle \} \quad (\text{I-59a})$$

$$\begin{aligned} \tilde{T}_{ij} = & \frac{T_{ij}}{\langle n_{j-\sigma} \rangle (1 - \langle n_{j-\sigma} \rangle)} \{ \langle [n_{i-\sigma} - \langle n_{i-\sigma} \rangle] [n_{j-\sigma} - \langle n_{j-\sigma} \rangle] \rangle - \\ & - \langle [d_{i-\sigma}^+ d_{j-\sigma} + d_{j-\sigma}^+ d_{i-\sigma}] d_{j\sigma}^+ d_{i\sigma} \rangle \} \quad (\text{I-59b}) \end{aligned}$$

Substituindo as equações (I-58) em (I-55) e usando as definições (I-59); tem-se

$$\begin{aligned} \omega G_{ij}^{2d}(\omega) - U G_{ij}^{2d}(\omega) - \langle n_{-\sigma} \rangle \sum_{\ell} T_{i\ell} G_{\ell j}^{dd}(\omega) + \alpha_i^\sigma \{ G_{ij}^{2d}(\omega) - \langle n_{i-\sigma} \rangle G_{ij}^{dd}(\omega) \} - \\ - \sum_{\ell} \tilde{T}_{i\ell} \{ G_{\ell j}^{2d}(\omega) - \langle n_{\ell-\sigma} \rangle G_{\ell j}^{dd}(\omega) \} = \frac{1}{2\pi} \langle n_{-\sigma} \rangle \delta_{ij} \end{aligned} \quad (\text{I-60})$$

A equação (I-60) nos inspira a definição de "funções de Green-flutuação"

$$G_{ij}^{2d}(\omega) - \langle n_{i-\sigma} \rangle G_{ij}^{dd}(\omega) = \langle\langle (n_{i-\sigma} - \langle n_{i-\sigma} \rangle) d_{i\sigma}; d_{j\sigma}^+ \rangle\rangle_\omega \quad (\text{I-61})$$

A equação final, com o auxílio de (I-61), é:

$$\begin{aligned} \omega G_{ij}^{2d}(\omega) - U G_{ij}^{2d}(\omega) - \langle n_{i-\sigma} \rangle \sum_{\ell} T_{i\ell} G_{\ell j}^{dd}(\omega) - \\ - \alpha_i^\sigma \langle\langle [n_{i-\sigma} - \langle n_{i-\sigma} \rangle] d_{i\sigma}; d_{j\sigma}^+ \rangle\rangle_\omega - \sum_{\ell} \tilde{T}_{i\ell} \langle\langle (n_{\ell-\sigma} - \langle n_{\ell-\sigma} \rangle) d_{\ell\sigma}; d_{j\sigma}^+ \rangle\rangle_\omega = \\ = \frac{1}{2\pi} \langle n_{i-\sigma} \rangle \delta_{ij} \quad (\text{I-62}) \end{aligned}$$

Recordemos a equação de movimento para o mesmo propagador no âmbito da aproximação Hubbard (equação (I-28)):

$$\omega G_{ij}^{2d}(\omega) - U G_{ij}^{2d}(\omega) - \langle n_{i-\sigma} \rangle \sum_{\ell} T_{i\ell} G_{\ell j}^{dd}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \langle n_{i-\sigma} \rangle \delta_{ij} \quad (I-63)$$

Comparando as duas últimas equações (I-62) e (I-63)), nota-se que ambas diferem por dois termos que estão associados a flutuações nos números de ocupação dos elétrons de spin $-\sigma$ em presença dos quais dá-se a promoção das partículas de spin σ . Os principais processos descritos por esses termos podem ser vistos diretamente na equação (I-62) com auxílio das definições (I-59), e são os seguintes:

i) No primeiro processo (4º termo à esquerda em (I-62)), a propagação de uma partícula σ entre os sítios i e j dá-se em presença de uma flutuação no número de ocupação $-\sigma$ no sítio i . Como pode ser visto da definição (I-59a) esta flutuação deve-se ao movimento de partículas de spin $-\sigma$ entre o sítio i e um sítio qualquer m do cristal. Como veremos adiante, este termo é responsável pela parte constante de deslocamento da energia de banda.

ii) No outro processo (5º termo à esquerda em (I-62)), a propagação de partículas entre sítios i e j dá-se através de sítios intermediários ℓ nos quais estão sendo considerados flutuações no número de ocupação $-\sigma$. De (I-59b), vê-se que a amplitude de transferência correspondente a essa propagação é efetiva ($\tilde{T}_{i\ell}$) devido à correlação entre flutuações de números de ocupação $-\sigma$ e movimentos correlacionados, nos sítios i e ℓ .

SOLUÇÃO DO SISTEMA DAS EQUAÇÕES DE MOVIMENTO

Por transformação Fourier e levando-se em conta a simetria de translação, obtêm-se as equações de movimento (I-53) e (I-54) na representação de Bloch.

$$\omega G_{kk'}^{dd}(\omega) - \epsilon_k G_{kk'}^{dd}(\omega) - U G_{kk'}^{2d}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \langle n_{-\sigma} \rangle \delta_{kk'} \quad (I-64)$$

$$\begin{aligned} \omega G_{kk'}^{2d}(\omega) - U G_{kk'}^{2d}(\omega) - \frac{\langle n_{-\sigma} \rangle \epsilon_k - \Lambda_{k-\sigma}}{1 - \langle n_{-\sigma} \rangle} G_{kk'}^{dd}(\omega) + \\ + \frac{\langle n_{-\sigma} \rangle^2 \epsilon_k - \Lambda_{k-\sigma}}{\langle n_{-\sigma} \rangle (1 - \langle n_{-\sigma} \rangle)} G_{kk'}^{2d}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \langle n_{-\sigma} \rangle \delta_{kk'} \end{aligned} \quad (I-65)$$

onde as seguintes definições foram utilizadas, como consequência da invariância por translação:

$$\epsilon_k = \sum_{i,j} T_{ij} e^{ik \cdot (R_i - R_j)} \quad (I-66)$$

$$\Lambda_{k-\sigma} = \sum_{i,j} \Lambda_{ij-\sigma} e^{ik \cdot (R_i - R_j)} \quad (I-67)$$

além de $c_{k\sigma} = \sum_i e^{-ik \cdot R_i} c_{i\sigma}$.

A resolução das equações (I-64) e (I-65), fornece:

$$G_{kk'}^{dd}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \delta_{kk'} \frac{\omega - U(1 - \langle n_{-\sigma} \rangle) - W_{k-\sigma}}{(\omega - \epsilon_k)(\omega - U - W_{k-\sigma}) - U \langle n_{-\sigma} \rangle (\epsilon_k - W_{k-\sigma})} \quad (I-68)$$

onde $W_{k-\sigma}$ é definido pela equação:

$$\Lambda_{k-\sigma} = \langle n_{-\sigma} \rangle (1 - \langle n_{-\sigma} \rangle) W_{k-\sigma} + \epsilon_k \langle n_{-\sigma} \rangle^2 \quad (I-69)$$

SOLUÇÃO AUTO CONSISTENTE NO LIMITE $U \rightarrow \infty$:

No limite de forte repulsão Coulombiana, $U \rightarrow \infty$, tem-se:

$$G_k^{dd}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \frac{1 - \langle n_{-\sigma} \rangle}{\omega - \epsilon_k (1 - \langle n_{-\sigma} \rangle) - \langle n_{-\sigma} \rangle W_{k-\sigma}} \quad (I-70)$$

Recordemos agora a definição do deslocamento de banda (I-47). Tendo em vista que $\Lambda_{k-\sigma}$ é obtido a partir de (I-47) por transformada de Fourier (definida pela equação (I-67)), vamos obtê-lo a partir de $\Lambda_{ij-\sigma}$.

A sua definição original é:

$$\Lambda_{ij-\sigma} = T_{ij} \{ \langle n_{i-\sigma} n_{j-\sigma} \rangle + \langle d_{i-\sigma}^+ d_{j\sigma}^+ d_{j-\sigma} d_{i\sigma} \rangle - \langle d_{j\sigma}^+ d_{j-\sigma}^+ d_{i-\sigma} d_{i\sigma} \rangle \} \\ - \delta_{ij} \sum_m T_{im} \{ \langle d_{m-\sigma}^+ d_{i-\sigma} \rangle - \langle d_{m-\sigma}^+ n_{i\sigma} d_{i-\sigma} \rangle - \langle n_{i\sigma} d_{i-\sigma}^+ d_{m\sigma} \rangle \} \quad (I-71)$$

A transformada de Fourier, escreve-se como:

$$\Lambda_{k-\sigma} = \sum_{i,j} T_{ij} e^{ik \cdot (R_i - R_j)} \{ \langle n_{i-\sigma} n_{j-\sigma} \rangle + \langle d_{i-\sigma}^+ d_{j\sigma}^+ d_{j-\sigma} d_{i\sigma} \rangle - \\ - \langle d_{j\sigma}^+ d_{j-\sigma}^+ d_{i-\sigma} d_{i\sigma} \rangle \} - \sum_k \epsilon_k \left[F_\omega \{ G_{k-\sigma}^{dd}(\omega) \} - \\ - F_\omega \{ G_{k-\sigma}^{2d}(\omega) \} - F_\omega \{ G_{k-\sigma}^{d^2}(\omega) \} \right] \quad (I-72)$$

Observação: na equação (I-72) aplicou-se o teorema de Zubarev [11] (equação I-11a)) ao segundo termo.

No limite $U \rightarrow \infty$ as funções $G_{k-\sigma}^{2d}(\omega)$ e $G_{k-\sigma}^{d^2}(\omega)$ se anulam*, de modo que, nestas condições o segundo termo de (I-72) reduz-se simplesmente a:

$$\eta_{-\sigma} = - \sum_k \epsilon_k F_\omega G_{k-\sigma}^{dd}(\omega) \quad (I-72a)$$

Nestas condições o deslocamento de banda, escreve-se:

$$\Lambda_{k-\sigma} = \sum_{i,j} T_{ij} e^{ik \cdot (R_i - R_j)} \{ \langle n_{i-\sigma} n_{j-\sigma} \rangle + \langle d_{i-\sigma}^+ d_{j\sigma}^+ d_{j-\sigma} d_{i\sigma} \rangle - \\ - \langle d_{j\sigma}^+ d_{j-\sigma}^+ d_{i-\sigma} d_{i\sigma} \rangle \} + \eta_{-\sigma} \quad (I-72b)$$

* O que pode ser visto lembrando que a equação para $G_k^{2d}(\omega)$ contém $\frac{1}{\omega-U}$ em evidência.

O termo $\eta_{-\sigma}$ na equação (I-72b) é independente de k , o que pode ser visto facilmente de (I-72a), logo, a dependência em k no deslocamento de banda está contida no primeiro termo. O termo $\eta_{-\sigma}$ pode ser obtido auto-consistentemente através de função de Green conhecida e obtida apenas a partir de operadores pertencentes ao conjunto de base (I-43). O primeiro termo entretanto, depende de operadores que não estão incluídos no conjunto de base.

O método fornece, em princípio uma solução para este tipo de problema (I-38). Entretanto, como será mostrado em apêndice a solução obtida para essas funções de correlação envolvidas neste termo através do método da linearização, pode nos conduzir a ambigüidades.

O método Roth, portanto, supre a deficiência da aproximação Hubbard pois a linearização fornece um deslocamento de banda que torna a existência de soluções magnéticas do sistema constituído pela banda d (estreita) mais provável. A diferença fundamental reside justamente neste deslocamento. No entanto, tendo em vista a limitação apontada ao método para a obtenção das funções de correlação da parte dependente de k , formularemos uma alternativa para o seu cálculo auto-consistente. Deve-se notar que a parte dependente de k , origem das ambigüidades do método, está vinculada à existência de tunelamento T_{ij} entre os sítios i e j e as dificuldades desaparecem em problemas com orbitais d localizados. Com efeito o hamiltoniano de Anderson igualmente tratado por Roth [17] exhibe um deslocamento de banda (facilitando a ocorrência de instabilidades magnéticas) porém pode ser univocamente determinado em termos dos operadores do conjunto. Situação oposta é apresentada pelo caso de várias impurezas Anderson (ex. aos pares) onde se inclui o tunelamento de eletrons localizados de uma impureza à outra (Schweitzer et al. [18]). Nestas condições o problema de ambigüidade se coloca igualmente.



PROPOSTA DE AUTO-CONSISTÊNCIA

Foi visto anteriormente que o deslocamento de banda $\Lambda_{k-\sigma}$ facilita a ocorrência de uma instabilidade magnética. Entretanto, a determinação da parte dependente de K deste deslocamento através do método de linearização apresenta problemas relacionados com os seguintes fatos:

i) Seguindo-se o método proposto por Roth, podem ser obtidos dois valores diferentes para a função de correlação ($\langle n_{i-\sigma} n_{j-\sigma} \rangle$) (conferir apêndice B) conforme a escolha dos operadores a partir dos quais se pode gerar esta função.

ii) A função $\langle d_{i-\sigma}^+ d_{j\sigma}^+ d_{j-\sigma} d_{i\sigma} \rangle$ é invariante pela troca de σ por $-\sigma$ (lembrando que o sistema é invariante por translação). O resultado fornecido pelo método não satisfaz a essa condição, como observado por Roth [6].

Nesta seção serão apresentadas propostas de cálculo alternativas que visam a contornar estas dificuldades. Para tanto, serão considerados os termos de transferência eletrônica T_{ij} , somente entre cada sítio e seus primeiros vizinhos, aproximação esta razoável no limite de bandas estreitas. Veremos a diante que, com o uso desta hipótese a quantidade dependente de K em $\Lambda_{k-\sigma}$ torna-se proporcional à energia de banda ϵ_k .

De fato, usando-se (I-72), a quantidade em questão escreve-se:

$$\sum_{i,j} T_{ij} e^{iK(R_i - R_j)} \{ \langle n_{i-\sigma} n_{j-\sigma} \rangle + \langle d_{i-\sigma}^+ d_{j\sigma}^+ d_{j-\sigma} d_{i\sigma} \rangle - \langle d_{j\sigma}^+ d_{j-\sigma}^+ d_{i-\sigma} d_{i\sigma} \rangle \}$$

Como o metal é puro, é válida a simetria de translação e portanto as funções de correlação só dependem da diferença $(R_i - R_j)$. Pode-se então escolher um sítio como origem ($i = 0$), obtendo-se então:

$$\sum_j T_{0j} e^{iK R_j} \{ \langle n_{0-\sigma} n_{j-\sigma} \rangle + \langle d_{0-\sigma}^+ d_{j\sigma}^+ d_{j-\sigma} d_{0\sigma} \rangle - \langle d_{j\sigma}^+ d_{j-\sigma}^+ d_{0-\sigma} d_{0\sigma} \rangle \}$$

Para bandas estreitas, introduz-se a aproximação de que sō intervem a soma sobre os δ primeiros vizinhos; tem-se entāo:

$$\sum_{\delta} T_{0\delta} e^{iK R_{\delta}} \{ \langle n_{0-\sigma} n_{1-\sigma} \rangle + \langle d_{0-\sigma}^+ d_{1\sigma}^+ d_{1-\sigma} d_{0\sigma} \rangle - \langle d_{1\sigma}^+ d_{1-\sigma}^+ d_{0-\sigma} d_{0\sigma} \rangle \} \quad (I-73)$$

onde por razōes de simetria os termos entre { } tem o mesmo valor para todos os primeiros vizinhos, que sāo substituídos por um deles apenas, a que chamaremos sítio 1.

Nestas condiçōes definindo-se:

$$\xi_{-\sigma} = \langle n_{0-\sigma} n_{1-\sigma} \rangle + \langle d_{0-\sigma}^+ d_{1\sigma}^+ d_{1-\sigma} d_{0\sigma} \rangle - \langle d_{1\sigma}^+ d_{1-\sigma}^+ d_{0-\sigma} d_{0\sigma} \rangle \quad (I-73a)$$

e tendo em vista estas condiçōes:

$$\sum_{\delta} T_{0\delta} e^{iK R_{\delta}} \{ \langle n_{0-\sigma} n_{1-\sigma} \rangle + \langle d_{0-\sigma}^+ d_{1\sigma}^+ d_{1-\sigma} d_{0\sigma} \rangle - \langle d_{1\sigma}^+ d_{1-\sigma}^+ d_{0-\sigma} d_{0\sigma} \rangle \} = \xi_{-\sigma} \epsilon_k \quad (I-74)$$

onde:

$$\epsilon_k = \sum_{\delta} T_{0\delta} e^{iK R_{\delta}} = T_{0\delta} \sum_{\delta} e^{iK R_{\delta}} = T_{0\delta} S(K) \quad (I-75)$$

sendo $S(K)$ o fator de estrutura.

No āmbito da aproximaçāo de ligaçōes fortes, as quantidades $T_{0\delta}$ estāo associadas a integrais de transferēncia cujos valores sāo dados pela seguinte expressāo:

$$T_{0\delta} = \langle \phi_d(R-R_{\delta}) | \Delta V(R) | \phi_d(R) \rangle \quad (I-76)$$

onde $\Delta V(R)$ ē dado por:

$$\Delta V(R) = V(R) - U_a^-(R) \quad (I-77)$$

sendo $V(R)$ o potencial cristalino usualmente construído a partir de potenciais atômicos $U_a(R)$ como uma superposiçāo $V(R) = \sum_{\lambda} U_a(R-R_{\lambda})$.

Conclui-se de (I-74) que a parte dependente de K no deslocamento de banda $\tilde{\epsilon}_k$ é proporcional à energia ϵ_k , fazendo com que um dos efeitos de $\Lambda_{k-\sigma}$ corresponda à renormalização da relação de dispersão. Este fato será utilizado para se fazer uma segunda proposta de auto consistência já que apenas uma "massa efetiva" é introduzida.

Considerando agora (I-74) e (I-72) podemos escrever:

$$\Lambda_{k-\sigma} = \xi_{-\sigma} \epsilon_k + \eta_{-\sigma} \quad (\text{I-78a})$$

No entanto as quantidades $\Lambda_{k-\sigma}$ e $W_{k-\sigma}$ diferem entre si pela relação (I-69) de modo que, inspirados por (I-69) podemos escrever:

$$W_{k-\sigma} = A_{-\sigma} \epsilon_k + B_{-\sigma} \quad (\text{I-78b})$$

Nestas condições, pode facilmente ser verificado que as quantidades $\xi_{-\sigma}$ e $A_{-\sigma}$, $\eta_{-\sigma}$ e $B_{-\sigma}$ guardam entre si as seguintes relações:

$$\xi_{-\sigma} = \langle n_{-\sigma} \rangle (1 - \langle n_{-\sigma} \rangle) A_{-\sigma} + \langle n_{-\sigma} \rangle^2 \quad (\text{I-79a})$$

$$\eta_{-\sigma} = \langle n_{-\sigma} \rangle (1 - \langle n_{-\sigma} \rangle) B_{-\sigma} \quad (\text{I-79b})$$

O uso da relação (I-78b) na equação (I-70) fornece para o propagador $G_k^{dd}(\omega)$ o seguinte resultado:

$$G_{k\sigma}^{dd}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \frac{1 - \langle n_{-\sigma} \rangle}{\omega - \epsilon_k (1 - \langle n_{-\sigma} \rangle) + \langle n_{-\sigma} \rangle A_{-\sigma} - \langle n_{-\sigma} \rangle B_{-\sigma}} \quad (\text{I-80})$$

Nesta última equação, o uso da definição

$$\tilde{\epsilon}_{k\sigma} = \frac{1 - \langle n_{-\sigma} \rangle + \langle n_{-\sigma} \rangle A_{-\sigma}}{1 - \langle n_{-\sigma} \rangle} \epsilon_k = \frac{1 - \langle n_{-\sigma} \rangle + \langle n_{-\sigma} \rangle A_{-\sigma}}{1 - \langle n_{-\sigma} \rangle} T_{0\delta} S(k) = \tilde{T}_{0\delta}^{\sigma} S(k) \quad (\text{I-81})$$

fornece

$$G_{k\sigma}^{dd}(\omega) = \frac{1 - \langle n_{-\sigma} \rangle}{\omega - \tilde{\epsilon}_k (1 - \langle n_{-\sigma} \rangle) - \langle n_{-\sigma} \rangle B_{-\sigma}} \quad (\text{I-82})$$

Ressaltamos em trechos anteriores deste trabalho a importância do deslocamento de banda independente de k na obtenção de uma instabilidade magnética. Porém as dificuldades da determinação auto-consistente da parte dependente de k de $A_{k-\sigma}$ pelo método Roth apresenta problemas de ambiguidades já apontados (conferir apêndice). Adiante apresentamos uma alternativa para o cálculo desta quantidade no âmbito da aproximação de ligações fortes. Apresentaremos agora uma proposta simples que torna possível uma solução auto-consistente para o referido termo.

a) *Primeira alternativa de auto-consistência*

Partiremos da equação (I-73a), obtida na aproximação de bandas estreitas. Desta, obtêm-se:

$$\xi_{-\sigma} = \langle n_{0-\sigma} n_{1-\sigma} \rangle + \langle d_{0-\sigma}^+ d_{1\sigma}^+ d_{1-\sigma} d_{0\sigma} \rangle - \langle d_{1\sigma}^+ d_{1-\sigma}^+ d_{0-\sigma} d_{0\sigma} \rangle \quad (\text{I-100})$$

No limite da repulsão Coulombiana infinite ($I \rightarrow \infty$), a função:

$$\langle d_{1\sigma}^+ d_{1-\sigma}^+ d_{0-\sigma} d_{0\sigma} \rangle = 0 \quad (\text{I-101})$$

já que envolve ocupação simultânea de elétrons de spin oposto em um mesmo sítio.

Tendo em vista (I-101), a identidade (I-57), e a simetria de translação; podemos escrever:

$$\xi_{-\sigma} = \langle n_{-\sigma} \rangle^2 + \langle \Delta n_{0-\sigma} \Delta n_{1-\sigma} \rangle - \langle d_{0-\sigma}^+ d_{1-\sigma} d_{1\sigma}^+ d_{0\sigma} \rangle \quad (\text{I-102})$$

Os dois últimos termos à direita de (I-102) serão agora obtidos mediante as seguintes aproximações:

- i) Despreza-se a flutuação $\langle \Delta n_{0-\sigma} \Delta n_{1-\sigma} \rangle$.
- ii) Desacopla-se o movimento correlacionado dos elétrons de spin oposto

envolvidos em $\langle d_{0-\sigma}^+ d_{1-\sigma} d_{1\sigma}^+ d_{0\sigma} \rangle$, escrevendo-se:

$$\begin{aligned} \langle d_{0-\sigma}^+ d_{1-\sigma} d_{1\sigma}^+ d_{0\sigma} \rangle &= \langle d_{0-\sigma}^+ d_{1-\sigma} \rangle \langle d_{1\sigma}^+ d_{0\sigma} \rangle + \langle [d_{0-\sigma}^+ d_{1-\sigma} - \langle d_{0-\sigma}^+ d_{1-\sigma} \rangle] d_{1\sigma}^+ d_{0\sigma} \rangle \\ &\approx \langle d_{0-\sigma}^+ d_{1-\sigma} \rangle \langle d_{1\sigma}^+ d_{0\sigma} \rangle \end{aligned} \quad (I-103)$$

esta aproximação correspondendo à desprezar flutuações no movimento correlacionado dos eletrons de spin $-\sigma$.

Nestas condições obtemos:

$$\xi_{-\sigma} = \langle n_{-\sigma} \rangle^2 - \langle d_{0-\sigma}^+ d_{1-\sigma} \rangle \langle d_{1\sigma}^+ d_{0\sigma} \rangle \quad (I-104)$$

De (I-78a):

$$\Lambda_{k-\sigma} = \xi_{-\sigma} \epsilon_k + \eta_{-\sigma} \quad (I-105)$$

Levando (I-104) em (I-79):

$$\langle n_{-\sigma} \rangle^2 - \langle d_{0-\sigma}^+ d_{1-\sigma} \rangle \langle d_{1\sigma}^+ d_{0\sigma} \rangle = \langle n_{-\sigma} \rangle (1 - \langle n_{-\sigma} \rangle) A_{-\sigma} + \langle n_{-\sigma} \rangle^2$$

portanto:

$$A_{-\sigma} = - \frac{\langle d_{0-\sigma}^+ d_{1-\sigma} \rangle \langle d_{1\sigma}^+ d_{0\sigma} \rangle}{\langle n_{-\sigma} \rangle (1 - \langle n_{-\sigma} \rangle)} \quad (I-106)$$

Porém:

$$\langle d_{1\sigma}^+ d_{0\sigma} \rangle = \sum_k e^{iK R_1} F_w \{ G_{k\sigma}^{dd}(\omega) \} \quad (I-107)$$

Da expressão (I-80), obtemos:

$$\begin{aligned} \langle d_{1\sigma}^+ d_{0\sigma} \rangle &= (1 - \langle n_{-\sigma} \rangle) \sum_k e^{iK R_1} \int_{-\infty}^{\infty} f(\omega) \delta\{\omega - \epsilon_k (1 - \langle n_{-\sigma} \rangle + \langle n_{-\sigma} \rangle A_{-\sigma}) - \langle n_{-\sigma} \rangle B_{-\sigma}\} d\omega \\ \langle d_{1\sigma}^+ d_{0\sigma} \rangle &= (1 - \langle n_{-\sigma} \rangle) H^{-\sigma}(\langle n_{-\sigma} \rangle, A_{-\sigma}, B_{-\sigma}) \end{aligned} \quad (I-108)$$

Também de (I-80) fazendo $\sigma \rightarrow -\sigma$

$$\langle d_{0-\sigma}^+ d_{1-\sigma} \rangle = (1 - \langle n_{\sigma} \rangle) \sum_k e^{-iK R_1} \int_{-\infty}^{\infty} f(\omega) \delta\{\omega - \epsilon_k (1 - \langle n_{\sigma} \rangle + \langle n_{\sigma} \rangle A_{\sigma}) - \langle n_{\sigma} \rangle B_{\sigma}\} d\omega$$

$$\langle d_{0-\sigma}^+ d_{1-\sigma} \rangle = (1 - \langle n_{\sigma} \rangle) H^{\sigma}(\langle n_{\sigma} \rangle, A_{\sigma}, B_{\sigma}) \quad (\text{I-109})$$

Os resultados (I-109) e (I-108) em (I-106), fornecem:

$$A_{-\sigma} = \frac{(1 - \langle n_{\sigma} \rangle) H^{\sigma}(\langle n_{\sigma} \rangle, A_{\sigma}, B_{\sigma}) H^{-\sigma}(\langle n_{-\sigma} \rangle, A_{-\sigma}, B_{-\sigma})}{\langle n_{-\sigma} \rangle} \quad (\text{I-110})$$

Desta última equação obtemos:

$$A_{\sigma} = - \frac{(1 - \langle n_{-\sigma} \rangle) H^{-\sigma} H^{\sigma}}{\langle n_{\sigma} \rangle} \quad (\text{I-111})$$

Deve-se observar que usando-se (I-109) e (I-108) tem-se que

$$\langle d_{0-\sigma}^+ d_{1-\sigma} d_{00}^+ d_{1\sigma} \rangle \cong \langle d_{0-\sigma}^+ d_{1-\sigma} \rangle \langle d_{0\sigma}^+ d_{1\sigma} \rangle =$$

$$= (1 - \langle n_{-\sigma} \rangle)(1 - \langle n_{\sigma} \rangle) H^{\sigma} H^{-\sigma}$$

Nestas condições a função de correlação, contrariamente ao resultado obtido por Roth [6] fica invariante pela troca $\sigma \rightarrow -\sigma$.

Vamos obter agora o valor de $B_{-\sigma}$ e B_{σ} .

De (I-72a), obtemos:

$$n_{-\sigma} = - \sum_k \epsilon_k F_{\omega} \{G_{k-\sigma}^{dd}(\omega)\} \quad (\text{I-112})$$

Porém da equação (I-79):

$$B_{-\sigma} = - \frac{\sum_k \epsilon_k F_{\omega} \{G_{k-\sigma}^{dd}(\omega)\}}{\langle n_{-\sigma} \rangle (1 - \langle n_{-\sigma} \rangle)} \quad (\text{I-113})$$

Escrevendo sob forma mais explícita (I-113), temos:

$$B_{-\sigma} = - \frac{1 - \langle n_{\sigma} \rangle}{\langle n_{-\sigma} \rangle (1 - \langle n_{-\sigma} \rangle)} \sum_k \epsilon_k \int_{-\infty}^{\infty} f(\omega) \delta[\omega - \epsilon_k (1 - \langle n_{\sigma} \rangle + \langle n_{-\sigma} \rangle A_{\sigma}) - \langle n_{-\sigma} \rangle B_{\sigma}] d\omega$$

$$B_{-\sigma} = - \frac{M^{\sigma}(\langle n_{\sigma} \rangle, A_{\sigma}, B_{\sigma})}{\langle n_{-\sigma} \rangle (1 - \langle n_{-\sigma} \rangle)} \quad (\text{I-114})$$

Então

$$B_{\sigma} = - \frac{M^{-\sigma}(\langle n_{-\sigma} \rangle, A_{-\sigma}, B_{-\sigma})}{\langle n_{\sigma} \rangle (1 - \langle n_{\sigma} \rangle)} \quad (\text{I-115})$$

As expressões (I-110), (I-111), (I-114) e (I-115) dependem apenas de estrutura de bandas ϵ_k e dos números de ocupação. Resolve-se este sistema para obter as quantidades A_{σ} , $A_{-\sigma}$, B_{σ} , e $B_{-\sigma}$ obtendo-se assim uma solução auto-consistente para o problema.

b) Segunda alternativa de auto-consistência

Sabemos que na aproximação de ligações fortes, as energias $\tilde{\epsilon}$ de um elétron ϵ_k , são determinadas pelo fator de estrutura.

$$S(k) = \sum_{\delta} e^{iK \cdot R_{\delta}} \quad (\text{I-116})$$

e por uma integral de transferência da forma:

$$T_{0\delta} = \langle \phi_d(R) | \Delta V(R) | \phi_d(R - R_{\delta}) \rangle \quad (\text{I-117})$$

de tal modo que:

$$\epsilon_k = T_{0\delta} S(K) \quad (\text{I-118})$$

Estes resultados e a expressão (I-81) sugerem o seguinte procedimento heurístico: a dependência em spin do tunelamento efetivo definido por $\tilde{\epsilon}_{k\sigma} = \tilde{T}_{0\delta}^{\sigma} S(K)$ será incluída no potencial e um eletrón a partir do qual o termo de tunelamento é calculado. Neste potencial a dependência em spin aparece através dos números de ocupação. A obtenção auto-consistente do potencial em função dos propagadores permitirá resolver completamente o problema. Nestas condições resta-nos definir o procedimento através do qual construiremos o potencial cristalino. Vamos utilizar o método de Shimizu et al [19] e separar o potencial nas suas contribuições Coulombianas e de exchange, assim:

$$V_c(R) = -\frac{2Z}{|R|} + 8\pi \left\{ \frac{1}{|R|} \int_0^R n(S) S^2 dS + \int_R^{R_s} n(S) S dS \right\} \quad (I-119)$$

onde $n(R)$ é a densidade total de carga, definida como:

$$n(R) = n_{\text{caroço}}(R) + \sum_{\sigma} n_{\text{cond}}^{\sigma}(R) \quad (I-120)$$

sendo $n_{\text{caroço}}(R)$ a densidade eletrônica associada aos estados de caroço e $n_{\text{cond}}^{\sigma}(R)$ a correspondente aos estados de condução. Para o potencial de exchange admitimos o potencial de Slater [20], definido por:

$$V_{\text{exch}}^{\sigma}(R) = -6\lambda \left\{ \frac{3}{4\pi} \left(\frac{1}{2} n_{\text{caroço}}(R) + n_{\text{cond}}^{\sigma}(R) \right) \right\}^{1/3} \quad (I-121)$$

Nestas condições, o potencial total será dado por:

$$V_{\sigma}(R) = V_c(R) + V_{\text{exch}}^{\sigma}(R) \quad (I-122)$$

A integral de transferência agora é:

$$\tilde{T}_{0\delta}^{\sigma} = \langle \phi_d(R) | V_{\sigma}(R) - U_a(R) | \phi_d(R-R_{\delta}) \rangle \quad (I-123)$$

Então:

$$\tilde{\epsilon}_{K\sigma} = \sum_{\delta} \tilde{T}_{0\delta}^{\sigma} e^{iK R_{\delta}} = \tilde{T}_{0\delta}^{\sigma} S(K) \quad (I-123a)$$

Dentro do espírito da aproximação de ligações fortes tem-se que $n_{\text{cond}}^{\sigma}(R)$ pode ser escrito em termos do número de ocupação $\langle n_{\sigma} \rangle$ e do fator de forma atômico $|\phi_d(R-R_{\lambda})|^2$ através de:

$$n_{\text{cond}}^{\sigma}(R) = \sum_{\lambda} \langle n_{\sigma} \rangle |\phi_d(R-R_{\lambda})|^2 \quad (I-124)$$

Deve-se lembrar que $\langle n_{\sigma} \rangle$ pode ser calculado diretamente do próprio propagador através da relação:

$$\langle n_{\sigma} \rangle = \sum_k F_{\omega} \left\{ G_{k\sigma}^{dd}(\omega) \right\} \quad (I-125)$$

Portanto efetuando-se explicitamente a operação F_{ω} em (I-125) e usando-se (I-82) junto com (I-81):

$$n_{\text{cond}}^{\sigma}(R) = \sum_{\lambda} |\phi_d(R-R_{\lambda})|^2 (1 - \langle n_{-\sigma} \rangle) \sum_k \int_{-\infty}^{+\infty} f(\omega) \delta \left\{ \omega - \tilde{T}_{0\delta}^{\sigma} (1 - \langle n_{-\sigma} \rangle) S(K) - \langle n_{-\sigma} \rangle B_{-\sigma} \right\} d\omega = n_{\text{cond}}^{\sigma}(R, \tilde{T}_{0\delta}^{\sigma}, B_{-\sigma}) \quad (I-126)$$

Consequentemente o potencial cristalino fica determinado em termos de $\tilde{T}_{0\delta}^{\sigma}$ e $B_{-\sigma}$ este último é obtido explicitamente em termos de $\tilde{T}_{0\delta}^{\sigma}$ e B_{σ} através de expressão (I-114) adaptada para ser escrita em termos de $\tilde{T}_{0\delta}^{\sigma}$ ou seja:

$$B_{-\sigma} = - \frac{1 - \langle n_{\sigma} \rangle}{\langle n_{-\sigma} \rangle (1 - \langle n_{-\sigma} \rangle)} \sum_k T_{0\delta} S(K) \int_{-\infty}^{+\infty} f(\omega) \delta \left\{ \omega - \tilde{T}_{0\delta}^{-\sigma} (1 - \langle n_{\sigma} \rangle) S(K) - \langle n_{\sigma} \rangle B_{\sigma} \right\} d\omega$$

As equações (I-123), (I-126) e (I-127) permitem a determinação auto consistente

te dos números de ocupação da seguinte maneira: parte-se de valores iniciais $\langle n_{\sigma} \rangle^{(0)}$; através dos quais, usando-se (I-122) e (I-123) determina-se $\tilde{T}_{0\delta}^{\sigma(0)}$. Introduzindo-se este valor em (I-127) e a correspondente troca de $\sigma \rightarrow -\sigma$ pode-se determinar o termo $B_{\sigma}^{(0)}$. Com estes valores de $\tilde{T}_{0\delta}^{\sigma(0)}$ e $B_{\sigma}^{(0)}$ através de (I-125) obtém-se $\langle n_{-\sigma} \rangle^{(1)}$. Se não for auto consistente ($\langle n_{\sigma} \rangle^{(1)} \neq \langle n_{\sigma} \rangle^{(0)}$) leva-se $\langle n_{\sigma} \rangle^{(1)}$ em (I-126) obtendo-se novos potenciais, novos $\tilde{T}_{0\delta}^{\sigma}$ até que a auto consistência seja satisfeita. No procedimento descrito acima, o valor do coeficiente λ que aparece na equação (I-121) não foi especificado precisamente. Uma forma mais correta de incluir nesta alternativa os efeitos de muitos corpos introduzidos pelo método de linearização consiste no seguinte: é mostrado no apêndice II que em fase paramagnética as ambiguidades existentes no método Roth desaparecem. Nestas condições usando-se as fórmulas deduzidas por Roth (algumas das quais exibidas no Apêndice II) se calcularia em termos de ϵ_k o valor de $A_{\uparrow} = A_{\downarrow} = A$ definido em (I-81). Conhecido este valor e dados $\langle n_{\uparrow} \rangle = \langle n_{\downarrow} \rangle = n/2$, onde n é o número de elétrons por átomo, através de (I-81) calcularíamos $\tilde{T}_{0\delta}$. Deste valor, utilizando-se (I-123) pode-se determinar o correspondente valor de λ o qual seria então utilizado no procedimento auto consistente descrito acima.

CAPÍTULO II

O METAL DE TRANSIÇÃO: EXTENSÃO DO MODELO HUBBARD

INTRODUÇÃO

Recentemente [3], Kishore e Joshi discutiram dentro de um modelo simples de que forma a coexistência de uma banda de condução larga, de tipo s , com a banda d pode modificar, através da mistura s - d , as condições de ferromagnetismo. Usualmente as teorias para estabilidade magnética partem de uma banda d estreita, incluindo interações Coulombianas [2] e a ordem magnética é atribuída a uma competição entre os efeitos cinéticos e a repulsão Coulombiana. Se a mistura s - d é incluída nesta discussão, espera-se que devido a esta, o movimento correlacionado dos elétrons de spin oposto será afetado e então as condições de instabilidade magnética podem mudar. Essa perspectiva foi desenvolvida por Kishore e Joshi [3] no âmbito da aproximação Hartree-Fock (critério de Stoner) e com uma aproximação mais rigorosa para o problema de correlações fortes, similar a aproximação Hubbard [2]. Neste trabalho, pretendemos reformular o problema, porém dando um tratamento mais detalhado às correlações na banda d , usando a aproximação de Roth [6] desenvolvida no capítulo I. Como é bem conhecido o método de linearização aperfeiçoa o tratamento Hubbard às correlações eletrônicas através da existência de um deslocamento na banda d o qual tende a estabilizar o ferromagnetismo nos limites apropriados. O plano geral deste capítulo é primeira-

mente estender os cálculos de Roth ao problema de duas bandas híbridadas e então calcular os propagadores s e d . Ver-se-á a partir dos cálculos que as principais consequências do potencial de mistura s - d são a renormalização das energias s , d pela hibridização e a existência de um deslocamento de banda adicional. Os efeitos da renormalização já estão presentes no trabalho de Kishore e Joshi, embora os propagadores sejam calculados apenas nas aproximações Hartree-Fock e Hubbard. O uso da aproximação Roth portanto introduz um deslocamento de banda modificado, sendo este o parâmetro mais crítico na estabilização da fase magnética. Na parte referente as conclusões, o papel da mistura s - d será mais precisamente discutido.

a) *Características do modelo e equações de movimento dos operadores*

O metal de transição é descrito por uma banda d estreita com repulsão Coulombiana intra atômica, uma banda s larga e um termo de mistura s - d acoplando essas duas bandas. Na representação de Wannier o hamiltoniano deste modelo escreve-se:

$$H = \sum_{i,j,\sigma} T_{ij}^s c_{i\sigma}^+ c_{j\sigma} + \sum_{i,j,\sigma} T_{ij}^d d_{i\sigma}^+ d_{j\sigma} + U \sum_i n_{i\uparrow}^d n_{i\downarrow}^d + \sum_{i,j,\sigma} V_{ds}(R_i - R_j) d_{i\sigma}^+ c_{j\sigma} + \sum_{i,j,\sigma} V_{sd}(R_i - R_j) c_{i\sigma}^+ d_{j\sigma} \quad (\text{II-1})$$

onde $n_{i\sigma}^d = d_{i\sigma}^+ d_{i\sigma}$ é o operador número de ocupação, definido no primeiro capítulo (conferir capítulo I). O termo de acoplamento das bandas s e d , é entendido como o elemento de matriz do potencial do cristal entre uma onda s de Bloch ψ_k e uma onda d - descrita em ligações fortes ϕ_k^d . Mais

precisamente:

$$V_{sd}(K) = \langle \phi_k^d(R) | V(R) | \psi_k(R) \rangle \quad (\text{II-1a})$$

O termo, $V_{sd}(R_i - R_j)$ pode ser obtido a partir de (II-1a) utilizando-se a seguinte transformação:

$$V_{sd}(R_i - R_j) = \sum_k V_{sd}(K) e^{iK \cdot (R_i - R_j)} \quad (\text{II-1b})$$

de modo análogo obtém-se $V_{ds}(R_i - R_j)$.

O Hamiltoniano (II-1) portanto constitui uma extensão do modelo Hubbard discutido no capítulo I- Naquele caso somente o segundo e o terceiro termo de (II-1) estavam incluídos. Agora seguindo estritamente o procedimento de Roth [6], de cujas características já nos ocupamos no capítulo anterior, o conjunto de base a ser usado é naturalmente:

$$\{c_{i\sigma}, d_{i\sigma}, n_{i-\sigma}^d, d_{i\sigma}\} \quad (\text{II-2})$$

Na ausência de repulsão Coulombiana ($U=0$) os dois primeiros elementos do conjunto (II-2) fornecem uma solução exata ao problema (conferir abaixo). O terceiro elemento do conjunto é sugerido pelo trabalho de Roth para a descrição das correlações intra atômicas. Usando (II-2), as equações de movimento para os operadores constituintes do conjunto de base, são:

$$[c_{i\sigma}, H] = \sum_{\ell} T_{i\ell}^s c_{\ell\sigma} + \sum_{\ell} V_{sd}(R_i - R_{\ell}) d_{\ell\sigma} \quad (\text{II-3a})$$

$$[d_{i\sigma}, H] = \sum_{\ell} T_{i\ell}^d d_{\ell\sigma} + U n_{i-\sigma}^d d_{i\sigma} + \sum_{\ell} V_{ds}(R_i - R_{\ell}) c_{\ell\sigma} \quad (\text{II-3b})$$

$$\begin{aligned}
\left[n_{i-\sigma}^d d_{i\sigma}, H \right] &= U n_{i-\sigma}^d d_{i\sigma} + \sum_{\ell} T_{i\ell}^d \left\{ n_{i-\sigma}^d d_{\ell\sigma} + d_{i-\sigma}^+ d_{\ell-\sigma} d_{i\sigma} - \right. \\
&\quad \left. - d_{\ell-\sigma}^+ d_{i-\sigma} d_{i\sigma} \right\} + \sum_{\ell} V_{ds}(R_i - R_{\ell}) \left\{ n_{i-\sigma}^d c_{\ell\sigma} + d_{i-\sigma}^+ c_{\ell-\sigma} d_{i\sigma} \right\} \\
&\quad - \sum_{\ell} V_{sd}(R_i - R_{\ell}) c_{\ell-\sigma}^+ d_{i-\sigma} d_{i\sigma} \quad (II-3c)
\end{aligned}$$

b) Matrizes envolvidas nas equações de movimento dos operadores

Seguindo o procedimento Roth apresentado no capítulo anterior calculamos a seguir as matrizes energia e normalização definidas respectivamente por:

$$E_{ij} = \left\langle \left[\begin{array}{c} A_i \\ - \\ A_j^+ \end{array} \right], H \right\rangle \quad (II-4a)$$

e

$$N_{ij} = \left\langle \left[\begin{array}{c} A_i \\ + \\ A_j^+ \end{array} \right] \right\rangle \quad (II-4b)$$

onde os A_i são membros do conjunto (II-2).

Usando (II-3) e as relações de anticomutação encontra-se para a matriz energia:

$$E = \left[\begin{array}{c|cc} T_{ij}^S & V_{sd}(R_i - R_j) & \langle n_{-\sigma}^d \rangle V_{sd}(R_i - R_j) \\ \hline V_{ds}(R_i - R_j) & T_{ij}^d + U \langle n_{i-\sigma}^d \rangle \delta_{ij} & (U \delta_{ij} + T_{ij}^d) \langle n_{-\sigma}^d \rangle \\ \langle n_{-\sigma}^d \rangle V_{ds}(R_i - R_j) & (U \delta_{ij} + T_{ij}^d) \langle n_{-\sigma}^d \rangle + \Omega_{ij\sigma} & U \langle n_{-\sigma}^d \rangle \delta_{ij} + \tilde{\Lambda}_{ij-\sigma}^d \end{array} \right] \quad (II-5a)$$

onde

$$\Omega_{ij\sigma} = \delta_{ij} \sum_{\ell} \left\{ V_{ds}(R_i - R_{\ell}) \langle d_{i-\sigma}^+ c_{\ell-\sigma} \rangle - V_{sd}(R_i - R_{\ell}) \langle c_{\ell-\sigma}^+ d_{i-\sigma} \rangle \right\} \quad (\text{II-5b})$$

O termo $\Omega_{ij\sigma}$ é nulo em vista da simetria de translação a que satisfaz o sistema. Será desenvolvida em apêndice (conferir Apêndice A) a prova. Portanto, daqui em diante, este termo será tomado como nulo.

Em vista também da simetria de translação podemos escrever: $\langle n_{i-\sigma}^d \rangle = \langle n_{-\sigma}^d \rangle$, onde i é um sítio qualquer.

Na matriz (II-5a) o deslocamento de banda modificado $\tilde{\Lambda}_{ij-\sigma}^d$ é definido por:

$$\tilde{\Lambda}_{ij-\sigma}^d = \Lambda_{ij-\sigma}^d - \delta_{ij} \left\{ \sum_m V_{sd}(R_i - R_m) \left[\langle c_{m-\sigma}^+ d_{i-\sigma} \rangle - \langle c_{m-\sigma}^+ n_{i\sigma} d_{i-\sigma} \rangle \right] - \sum_m V_{ds}(R_i - R_m) \langle n_{i\sigma} d_{i-\sigma}^+ c_{m-\sigma} \rangle \right\} \quad (\text{II-6a})$$

onde $\Lambda_{ij-\sigma}^d$ é o deslocamento de banda formalmente idêntico ao que aparece no trabalho de Roth [6] e é definido como:

$$\Lambda_{ij-\sigma}^d = T_{ij}^d \left\{ \langle n_{i-\sigma} n_{j-\sigma} \rangle + \langle d_{i-\sigma}^+ d_{j\sigma}^+ d_{j-\sigma} d_{i\sigma} \rangle - \langle d_{j\sigma}^+ d_{j-\sigma}^+ d_{i-\sigma} d_{i\sigma} \rangle \right\} - \delta_{ij} \sum_m T_{im}^d \left\{ \langle d_{m-\sigma}^+ d_{i-\sigma} \rangle - \langle d_{m-\sigma}^+ n_{i\sigma} d_{i-\sigma} \rangle - \langle n_{i\sigma} d_{i-\sigma}^+ d_{m-\sigma} \rangle \right\} \quad (\text{II-6b})$$

Na matriz (II-5a) as linhas pontilhadas dão ênfase as contribuições associadas a elétrons tipo s e tipo d (exceto a contribuição da mistura s-d contida em $\tilde{\Lambda}_{ij-\sigma}^d$).

A utilização da expressão (II-4b) e do conjunto de base (II-2), fornece a matriz N. Utilizando a regra comum de inversão de matriz, obtém-se N^{-1} .

As suas respectivas formas são:

$$N_{ij} = \begin{bmatrix} \delta_{ij} & 0 & 0 \\ \hline 0 & \delta_{ij} & \langle n_{-\sigma}^d \rangle \delta_{ij} \\ 0 & \langle n_{-\sigma}^d \rangle \delta_{ij} & \langle n_{-\sigma}^d \rangle \delta_{ij} \end{bmatrix} \quad (\text{II-7a})$$

$$N_{ij}^{-1} = \begin{bmatrix} \delta_{ij} & 0 & 0 \\ \hline 0 & \frac{\delta_{ij}}{1 - \langle n_{-\sigma}^d \rangle} & -\frac{\delta_{ij}}{1 - \langle n_{-\sigma}^d \rangle} \\ 0 & -\frac{\delta_{ij}}{1 - \langle n_{-\sigma}^d \rangle} & \frac{\delta_{ij}}{\langle n_{-\sigma}^d \rangle (1 - \langle n_{-\sigma}^d \rangle)} \end{bmatrix} \quad (\text{II-7b})$$

Aqui novamente as linhas pontilhadas separam as contribuições tipo s e d. É interessante lembrar que a parte d pura destas matrizes \bar{e} formalmente idêntica a Roth [6].

De acordo com o conjunto de base (II-2) introduzimos a matriz função de Green $G(\omega)$ definida como:

$$G_{ij}(\omega) = \langle\langle A_i; A_j^+ \rangle\rangle_{\omega} \quad (\text{II-8a})$$

onde os A_i são novamente membros do conjunto (II-2); mais explicitamente tem-se:

$$G_{ij}(\omega) = \begin{bmatrix} G_{ij}^{SS}(\omega) & | & G_{ij}^{S1}(\omega) & G_{ij}^{S2}(\omega) \\ \hline G_{ij}^{1S}(\omega) & | & G_{ij}^{11}(\omega) & G_{ij}^{12}(\omega) \\ G_{ij}^{2S}(\omega) & | & G_{ij}^{21}(\omega) & G_{ij}^{22}(\omega) \end{bmatrix} \quad (\text{II-8b})$$

onde os índices 1 e 2, referem-se respectivamente a $d_{i\sigma}$ e $n_{i-\sigma}^d d_{i\sigma}$.

De acordo com Roth a matriz $G_{ij}(\omega)$ satisfaz a seguinte equação de movimento (conferir capítulo I):

$$(\omega I - E N^{-1}) G(\omega) = \frac{1}{2\pi} N \quad (\text{II-9})$$

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

$$E N^{-1} = \begin{bmatrix} T_{ij}^S & | & V_{sd}(R_i - R_j) & 0 \\ \hline V_{ds}(R_i - R_j) & | & T_{ij}^d & U \delta_{ij} \\ \langle n_{-\sigma}^d \rangle V_{ds}(R_i - R_j) & | & \frac{\langle n_{-\sigma}^d \rangle T_{ij}^d - \tilde{\Lambda}_{ij-\sigma}^d}{1 - \langle n_{-\sigma}^d \rangle} & U \delta_{ij} - \frac{\langle n_{-\sigma}^d \rangle T_{ij}^d + \tilde{\Lambda}_{ij-\sigma}^d}{\langle n_{-\sigma}^d \rangle (1 - \langle n_{-\sigma}^d \rangle)} \end{bmatrix}$$

c) *Equações de movimento: interpretação e comparação com a aproximação Hubbard*

Utilizando os resultados da seção anterior (equações (II-8b), (II-7a) e (II-10)), obtem-se de (II-9) um conjunto de equações acopladas a partir do qual pode se obter a solução de qualquer um dos propagadores envolvidos em

(II-8b). Essas equações são explicitamente:

$$\omega G_{ij}^{11}(\omega) - \sum_{\ell} T_{i\ell}^d G_{\ell j}^{11}(\omega) - U G_{ij}^{21}(\omega) - \sum_{\ell} V_{ds}(R_i - R_{\ell}) G_{\ell j}^{S1}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \delta_{ij} \quad (\text{II-11a})$$

$$\omega G_{ij}^{S1}(\omega) - \sum_{\ell} T_{i\ell}^S G_{\ell j}^{S1}(\omega) - \sum_{\ell} V_{sd}(R_i - R_{\ell}) G_{\ell j}^{S1}(\omega) = 0 \quad (\text{II-11b})$$

$$\begin{aligned} \omega G_{ij}^{21}(\omega) - U G_{ij}^{21}(\omega) - \frac{\langle n_{-\sigma}^d \rangle}{1 - \langle n_{-\sigma}^d \rangle} \sum_{\ell} T_{i\ell}^d G_{\ell j}^{11}(\omega) + \frac{1}{1 - \langle n_{-\sigma}^d \rangle} \sum_{\ell} \tilde{\Lambda}_{i\ell-\sigma}^d G_{\ell j}^{11}(\omega) \\ + \frac{\langle n_{-\sigma}^d \rangle}{1 - \langle n_{-\sigma}^d \rangle} \sum_{\ell} T_{i\ell}^d G_{\ell j}^{21}(\omega) - \frac{1}{\langle n_{-\sigma}^d \rangle (1 - \langle n_{-\sigma}^d \rangle)} \sum_{\ell} \tilde{\Lambda}_{i\ell-\sigma}^d G_{\ell j}^{21}(\omega) \\ - \langle n_{-\sigma}^d \rangle \sum_{\ell} V_{ds}(R_i - R_{\ell}) G_{\ell j}^{S1}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \langle n_{-\sigma}^d \rangle \delta_{ij} \quad (\text{II-11c}) \end{aligned}$$

Do sistema de equações (II-11) fica claro que se pode obter o propagador $G_{ij}^{11}(\omega)$, unicamente em termos das energias de banda, dos elementos de matriz do potencial de mistura $V_{sd}(R_i - R_j)$, da repulsão Coulombiana intra-atômica U e do deslocamento de banda $\tilde{\Lambda}_{ij-\sigma}^d$. Entretanto, antes de resolver explicitamente (com auxílio das transformadas de Fourier) o propagador $G_{ij}^{11}(\omega)$, é útil discutir de forma mais detalhada os processos físicos correspondentes em cada uma delas.

Em primeiro lugar, é interessante notar que as equações (II-11a) e (II-11b) são equações de movimento exatas. A equação (II-11c) contém as aproximações introduzidas pela escolha do conjunto (II-2). Primeiramente vamos escrevê-la numa forma mais conveniente:

$$\begin{aligned}
\omega G_{ij}^{21}(\omega) - U G_{ij}^{21}(\omega) - \sum_{\ell} \left\{ \frac{\tilde{\Lambda}_{i\ell-\sigma}^d - T_{i\ell}^d \langle n_{i-\sigma}^d \rangle \langle n_{\ell-\sigma}^d \rangle}{\langle n_{\ell-\sigma}^d \rangle (1 - \langle n_{\ell-\sigma}^d \rangle)} \right\} G_{\ell j}^{21}(\omega) \\
- \sum_{\ell} \frac{\langle n_{i-\sigma}^d \rangle T_{i\ell}^d - \tilde{\Lambda}_{i\ell-\sigma}^d}{1 - \langle n_{i-\sigma}^d \rangle} G_{\ell j}^{11}(\omega) - \langle n_{i-\sigma}^d \rangle \sum_{\ell} V_{ds}(R_i - R_{\ell}) G_{\ell j}^{S1}(\omega) = \\
= \frac{1}{2\pi} \langle n_{i-\sigma}^d \rangle \delta_{ij} \tag{II-12}
\end{aligned}$$

Chamamos a atenção de novo para o fato de que a simetria de translação está sempre presente $\langle n_{i-\sigma}^d \rangle = \langle n_{i-\sigma}^d \rangle = \langle n_{\ell-\sigma}^d \rangle$.

O deslocamento da banda pode ser reescrito como:

$$\begin{aligned}
\tilde{\Lambda}_{ij-\sigma}^d &= T_{ij}^d \langle n_{i-\sigma}^d \rangle \langle n_{j-\sigma}^d \rangle + T_{ij}^d \left\{ \langle n_{i-\sigma}^d n_{j-\sigma}^d \rangle - \langle n_{i-\sigma}^d \rangle \langle n_{j-\sigma}^d \rangle \right\} \\
&+ T_{ij}^d \left\{ \langle d_{i-\sigma}^+ d_{j\sigma}^+ d_{j-\sigma} d_{i\sigma} \rangle - \langle d_{j\sigma}^+ d_{j-\sigma}^+ d_{i-\sigma} d_{i\sigma} \rangle \right\} \\
&- \delta_{ij} \sum_m T_{im}^d \left\{ \langle d_{m-\sigma}^+ d_{i-\sigma} \rangle - \langle d_{m-\sigma}^+ n_{i\sigma}^d d_{i-\sigma} \rangle - \langle n_{i\sigma}^d d_{i-\sigma}^+ d_{m-\sigma} \rangle \right\} \\
&- \delta_{ij} \sum_m V_{sd}(R_i - R_m) \left\{ \langle c_{m-\sigma}^+ d_{i-\sigma} \rangle - \langle c_{m-\sigma}^+ n_{i\sigma}^d d_{i-\sigma} \rangle \right\} \\
&+ \delta_{ij} \sum_m V_{ds}(R_i - R_m) \langle n_{i-\sigma}^d d_{i-\sigma}^+ c_{m-\sigma} \rangle \tag{II-13}
\end{aligned}$$

O segundo termo da equação (II-13) pode ser escrito ainda:

$$T_{ij}^d \left\{ \langle n_{i-\sigma}^d n_{j-\sigma}^d \rangle - \langle n_{i-\sigma}^d \rangle \langle n_{j-\sigma}^d \rangle \right\} = T_{ij}^d \left[\langle n_{i-\sigma}^d - \langle n_{i-\sigma}^d \rangle \rangle \left[n_{j-\sigma}^d - \langle n_{j-\sigma}^d \rangle \right] \right] \tag{II-14a}$$

$$T_{ij}^d \left\{ \langle d_{i-\sigma}^+ d_{j\sigma}^+ d_{j-\sigma} d_{i\sigma} \rangle - \langle d_{j\sigma}^+ d_{j-\sigma} d_{i-\sigma} d_{i\sigma} \rangle \right\} = - T_{ij}^d \langle [d_{i-\sigma}^+ d_{j-\sigma} + d_{j-\sigma}^+ d_{i-\sigma}] d_{j\sigma}^+ d_{i\sigma} \rangle \quad (\text{II-14b})$$

As equações (II-14) representam, respectivamente: i) a correlação entre flutuações no número de ocupação de elétrons nos sítios i e j (II-14a); e o movimento correlacionado de elétrons de spins oposto entre os sítios i e j . É conveniente notar que em vista do fato de que T_{ij} poder ser tomado como zero, os sítios envolvidos nos fenômenos descritos pelas equações (II-14) são necessariamente diferentes.

Utilizando esses últimos resultados, vamos obter os termos proporcionais a $G_{ij}^{11}(\omega)$ e $G_{ij}^{21}(\omega)$ em (II-12). Estes são respectivamente:

$$\begin{aligned} \frac{\langle n_{i-\sigma}^d \rangle T_{ij}^d \tilde{\Lambda}_{ij-\sigma}^d}{1 - \langle n_{i-\sigma}^d \rangle} &= \langle n_{i-\sigma}^d \rangle T_{ij}^d - \frac{T_{ij}^d}{1 - \langle n_{i-\sigma}^d \rangle} \left\{ \langle [n_{i-\sigma}^d - \langle n_{i-\sigma}^d \rangle] [n_{j-\sigma}^d - \langle n_{j-\sigma}^d \rangle] \rangle \right. \\ &\quad \left. - \langle [d_{i-\sigma}^+ d_{j-\sigma} + d_{j-\sigma}^+ d_{i-\sigma}] d_{j\sigma}^+ d_{i\sigma} \rangle \right\} \\ &\quad + \frac{\delta_{ij}}{1 - \langle n_{i-\sigma}^d \rangle} \sum_m T_{im}^d \left\{ \langle d_{m-\sigma}^+ d_{i-\sigma} \rangle - \langle d_{m-\sigma}^+ n_{i\sigma}^d d_{i-\sigma} \rangle - \langle n_{i\sigma}^d d_{i-\sigma}^+ d_{m-\sigma} \rangle \right\} \\ &\quad + \frac{\delta_{ij}}{1 - \langle n_{i-\sigma}^d \rangle} \left\{ \sum_m V_{sd}(R_i - R_m) \langle c_{m-\sigma}^+ d_{i-\sigma} \rangle - \langle c_{m-\sigma}^+ n_{i\sigma}^d d_{i-\sigma} \rangle \right. \\ &\quad \left. - \sum_m V_{ds}(R_i - R_m) \langle n_{i\sigma}^d d_{i-\sigma}^+ c_{m-\sigma} \rangle \right\} \\ &= \langle n_{i-\sigma}^d \rangle T_{ij}^d - \langle n_{i-\sigma}^d \rangle \tilde{T}_{ij}^d + \langle n_{i-\sigma}^d \rangle \alpha_i^\sigma \delta_{ij} \quad (\text{II-15a}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
e \quad \frac{\tilde{\Lambda}_{ij-\sigma}^d - T_{ij}^d \langle n_{i-\sigma}^d \rangle \langle n_{j-\sigma}^d \rangle}{\langle n_{-\sigma}^d \rangle (1 - \langle n_{-\sigma}^d \rangle)} &= \frac{T_{ij}^d}{\langle n_{-\sigma}^d \rangle (1 - \langle n_{-\sigma}^d \rangle)} \left\{ \langle [n_{i-\sigma}^d - \langle n_{i-\sigma}^d \rangle] [n_{j-\sigma}^d - \langle n_{j-\sigma}^d \rangle] \rangle \right. \\
&- \langle [d_{i-\sigma}^+ d_{j-\sigma} + d_{j-\sigma}^+ d_{i-\sigma}] d_{j\sigma}^+ d_{i\sigma} \rangle - \frac{\delta_{ij}}{\langle n_{-\sigma}^d \rangle (1 - \langle n_{-\sigma}^d \rangle)} \sum_m T_{im}^d \left\{ \langle d_{m-\sigma}^+ d_{i-\sigma} \rangle - \right. \\
&\left. \left. - \langle d_{m-\sigma}^+ n_{i\sigma}^d d_{i-\sigma} \rangle - \langle n_{i\sigma}^d d_{i-\sigma}^+ d_{m-\sigma} \rangle \right\} \right. \\
&- \frac{\delta_{ij}}{\langle n_{-\sigma}^d \rangle (1 - \langle n_{-\sigma}^d \rangle)} \left\{ \sum_m V_{sd}(R_i - R_m) \left[\langle c_{m-\sigma}^+ d_{i-\sigma} \rangle - \right. \right. \\
&\left. \left. - \langle c_{m-\sigma}^+ n_{i\sigma}^d d_{i-\sigma} \rangle \right] - \sum_m V_{ds}(R_i - R_m) \langle n_{i\sigma}^d d_{i-\sigma}^+ c_{m-\sigma} \rangle \right\} = \tilde{T}_{ij}^{(d)} - \alpha_i^\sigma \delta_{ij} \quad (\text{II-15b})
\end{aligned}$$

onde introduzimos as seguintes definições (que generalizam as correspondentes do capítulo I):

$$\begin{aligned}
\alpha_i^\sigma &= \frac{1}{\langle n_{-\sigma}^d \rangle (1 - \langle n_{-\sigma}^d \rangle)} \left\{ \sum_m T_{im}^d \left[\langle d_{m-\sigma}^+ d_{i-\sigma} \rangle - \langle d_{m-\sigma}^+ n_{i\sigma}^d d_{i-\sigma} \rangle - \langle n_{i\sigma}^d d_{i-\sigma}^+ d_{m-\sigma} \rangle \right] \right. \\
&+ \sum_m V_{sd}(R_i - R_m) \left[\langle c_{m-\sigma}^+ d_{i-\sigma} \rangle - \langle c_{m-\sigma}^+ n_{i\sigma}^d d_{i-\sigma} \rangle \right] + \\
&\left. + \sum_m V_{ds}(R_i - R_m) \langle n_{i\sigma}^d d_{i-\sigma}^+ c_{m-\sigma} \rangle \right\} \quad (\text{II-16a})
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
e \quad \tilde{T}_{ij}^d &= \frac{T_{ij}^d}{\langle n_{-\sigma}^d \rangle (1 - \langle n_{-\sigma}^d \rangle)} \left\{ \langle [n_{i-\sigma}^d - \langle n_{i-\sigma}^d \rangle] [n_{j-\sigma}^d - \langle n_{j-\sigma}^d \rangle] \rangle - \right. \\
&\left. - \langle [d_{i-\sigma}^+ d_{j-\sigma} + d_{j-\sigma}^+ d_{i-\sigma}] d_{j\sigma}^+ d_{i\sigma} \rangle \right\} \quad (\text{II-16b})
\end{aligned}$$

Substituindo as equações (II-15) em (II-12) e com o auxílio das definições (II-16), obtém-se finalmente a seguinte forma para a equação (II-12):

$$\begin{aligned} \omega G_{ij}^{21}(\omega) - U G_{ij}^{21}(\omega) - \langle n_{i-\sigma}^d \rangle \sum_{\ell} T_{i\ell}^d G_{\ell j}^{11}(\omega) + \alpha_i^{\sigma} \left\{ G_{ij}^{21}(\omega) - \langle n_{i-\sigma}^d \rangle G_{ij}^{11}(\omega) \right\} \\ - \sum_{\ell} \tilde{T}_{i\ell}^d \left\{ G_{\ell j}^{21}(\omega) - \langle n_{\ell-\sigma}^d \rangle G_{\ell j}^{11}(\omega) \right\} - \langle n_{i-\sigma}^d \rangle \sum_{\ell} V_{ds}(R_i - R_{\ell}) G_{\ell j}^{S1}(\omega) = \\ = \frac{1}{2\pi} \langle n_{i-\sigma}^d \rangle \delta_{ij} \end{aligned} \quad (II-17)$$

Esta última equação sugere a definição de uma "função de Green-flutuação", para a soma abaixo entre as funções $G_{ij}^{21}(\omega)$ e $G_{ij}^{11}(\omega)$:

$$G_{ij}^{21}(\omega) - \langle n_{i-\sigma}^d \rangle G_{ij}^{11}(\omega) = \langle\langle [n_{i-\sigma}^d - \langle n_{i-\sigma}^d \rangle] d_{i\sigma}; d_{j\sigma}^+ \rangle\rangle_{\omega} \quad (II-18)$$

Essa nova função, definida em (II-18) descreve a propagação de um elétron de spin σ do sítio j para o sítio i em presença de uma flutuação no número de ocupação dos elétrons de spin $-\sigma$ no sítio i .

A definição (II-18) sugere a nova forma em que pode ser escrita a equação (II-12), agora com o auxílio das "funções de Green-flutuação".

$$\begin{aligned} \omega G_{ij}^{21}(\omega) - U G_{ij}^{21}(\omega) - \langle n_{i-\sigma}^d \rangle \sum_{\ell} T_{i\ell}^d G_{\ell j}^{11}(\omega) + \alpha_i^{\sigma} \langle\langle [n_{i-\sigma}^d - \langle n_{i-\sigma}^d \rangle] d_{i\sigma}; d_{j\sigma}^+ \rangle\rangle_{\omega} \\ - \sum_{\ell} \tilde{T}_{i\ell}^d \langle\langle [n_{\ell-\sigma}^d - \langle n_{\ell-\sigma}^d \rangle] d_{\ell\sigma}; d_{j\sigma}^+ \rangle\rangle_{\omega} - \langle n_{i-\sigma}^d \rangle \sum_{\ell} V_{ds}(R_i - R_{\ell}) G_{\ell j}^{S1}(\omega) = \\ = \frac{1}{2\pi} \langle n_{i-\sigma}^d \rangle \delta_{ij} \end{aligned} \quad (II-19)$$

A interpretação física da equação (II-19) fica mais facilmente vista,

ao se recordar a aproximação Hubbard [2] a equação de movimento para $G_{ij}^{21}(\omega)$ (conforme capítulo anterior, equação (I-28)).

$$\omega G_{ij}^{21}(\omega) - U G_{ij}^{21}(\omega) - \langle n_{i-\sigma}^d \rangle \sum_{\ell} T_{i\ell}^d G_{\ell j}^{11}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \langle n_{-\sigma}^d \rangle \delta_{ij} \quad (\text{II-20})$$

Porém ao se incluir no hamiltoniano Hubbard um termo de mistura s-d, ele também contribuirá para a equação de movimento do propagador $G_{ij}^{21}(\omega)$. No âmbito da aproximação Hubbard aparecem três termos devido a esta contribuição. O desacoplamento desses termos nesta aproximação é perfeitamente análogo ao dos termos cinéticos (capítulo anterior equações (I-27a) e (I-27b)). Vejamos agora quais são esses novos termos e como será feito o seu desacoplamento.

$$V_{ds}(R_i - R_\ell) \langle \langle n_{i-\sigma}^d c_{\ell\sigma}; d_{j\sigma}^+ \rangle \rangle_{\omega} \cong \langle n_{-\sigma}^d \rangle V_{ds}(R_i - R_\ell) G_{\ell j}^{s1}(\omega) \quad (\text{II-21a})$$

$$\begin{aligned} V_{ds}(R_i - R_\ell) \langle \langle d_{i-\sigma}^+ c_{\ell-\sigma} d_{i\sigma}; d_{j\sigma}^+ \rangle \rangle_{\omega} - V_{sd}(R_i - R_\ell) \langle \langle c_{\ell-\sigma}^+ d_{i-\sigma} d_{i\sigma}; d_{j\sigma}^+ \rangle \rangle_{\omega} \cong \\ \cong \left\{ V_{ds}(R_i - R_\ell) \langle d_{i-\sigma}^+ c_{\ell-\sigma} \rangle - V_{sd}(R_i - R_\ell) \langle c_{\ell-\sigma}^+ d_{i-\sigma} \rangle \right\} G_{ij}^{11}(\omega) = 0 \end{aligned} \quad (\text{II-21b})$$

O termo (II-21b) é nulo (conforme apêndice A).

A equação para o propagador $G_{ij}^{21}(\omega)$ na aproximação Hubbard incluindo os efeitos da mistura s-d é então:

$$\begin{aligned} \omega G_{ij}^{21}(\omega) - U G_{ij}^{21}(\omega) - \langle n_{-\sigma}^d \rangle \sum_{\ell} T_{i\ell}^d G_{\ell j}^{11}(\omega) - \langle n_{-\sigma}^d \rangle \sum_{\ell} V_{ds}(R_i - R_\ell) G_{\ell j}^{s1}(\omega) = \\ = \frac{1}{2\pi} \langle n_{-\sigma}^d \rangle \delta_{ij} \end{aligned} \quad (\text{II-22})$$

A simples comparação entre as equações (II-19) e (II-22) mostra que as mesmas diferem de dois termos introduzidos pelo procedimento de linea-

rização (nota-se que os efeitos da mistura nos termos proporcionais a $G_{ij}^{S1}(\omega)$ produzem resultados semelhantes em ambos os casos). Esses dois termos são:

$$\alpha_i^\sigma \ll [n_{i-\sigma}^d - \langle n_{i-\sigma}^d \rangle] d_{i\sigma}; d_{j\sigma}^+ \gg_\omega \quad (\text{II-23a})$$

e

$$\sum_l T_{il}^d \ll [n_{l-\sigma}^d - \langle n_{l-\sigma}^d \rangle] d_{l\sigma}; d_{j\sigma}^+ \gg_\omega \quad (\text{II-23b})$$

Ambos os termos estão associados com flutuações no número de ocupação de elétrons de spin $-\sigma$, e que não são levados em conta no que seria a aproximação Hubbard para o mesmo problema. Assim, o melhoramento introduzido pela linearização é levar em conta este processo e que dará origem ao deslocamento de banda. No caso presente, entretanto, esta quantidade encontra-se acrescida da contribuição da mistura s-d, como será visto adiante na interpretação das equações (II-23).

Os termos (II-23) podem ser interpretados como:

i) O primeiro, (II-23a), descreve um dos efeitos do movimento de um elétron de spin $-\sigma$. De acordo com a definição (II-16a) a flutuação $[n_{i-\sigma}^d - \langle n_{i-\sigma}^d \rangle]$ está associada a dois efeitos: primeiramente, devido ao termo de transferência T_{im}^d um elétron $-\sigma$ pode promover-se de um sítio i até um sítio m durante a propagação de um elétron σ de j para i . Em segundo lugar, devido aos efeitos da mistura s-d o elétron $-\sigma$ pode ser admitido na banda s contribuindo também para a flutuação do número de ocupação dos elétrons d no sítio i .

ii) O segundo termo (II-23b) evidencia outro tipo de contribuição devida ao movimento de um elétron $-\sigma$ e que tem a forma de um termo de tipo "cinético". Os propagadores de flutuação envolvem efeitos de modificação no número de ocupação mas em sítios intermediários l . Esses sítios intermediários

rios são conectados ao sítio final i por uma amplitude de transferência efetiva \tilde{T}_{il}^d a qual encontra-se vinculada a efeitos de correlação.

Resumidamente: o efeito dos termos (II-23b) se traduz numa modificação na relação de dispersão.

Na nova relação de dispersão das bandas hibridizadas, a transferência de elétrons \underline{d} de spin σ é feita através de um tunelamento efetivo \tilde{T}_{il}^d como resultado dos efeitos de correlação entre este elétron e os de spin oposto, do modo como foi mostrado acima.

d) Solução das equações de movimento, obtenção dos propagadores:

a) Determinação do propagador $G_k^{11}(\omega)$

Vamos obter a solução do sistema de equações (II-11). Inicialmente obteremos as transformadas de Fourier de cada uma das equações do citado sistema. Nesta operação serão utilizadas as seguintes definições:

$$\epsilon_k^d = \sum_{i,j} T_{ij}^d e^{ik \cdot (R_i - R_j)} \quad (\text{II-23c})$$

$$\epsilon_k^s = \sum_{i,j} T_{ij}^s e^{ik \cdot (R_i - R_j)} \quad (\text{II-23d})$$

$$V_{ds}(K) = \sum_{i,j} V_{ds}(R_i - R_j) e^{ik \cdot (R_i - R_j)} \quad (\text{II-23e})$$

Com o auxílio dessas definições obtemos as transformadas de Fourier das equações do sistema (II-11), que são:

$$(\omega - \epsilon_k^d) G_{kk}^{11}(\omega) - U G_{kk}^{21}(\omega) - V_{ds}(K) G_{kk}^{s1}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \delta_{kk} \quad (\text{II-24a})$$

$$(\omega - \epsilon_k^s) G_{kk}^{s1}(\omega) - V_{sd}(K) G_{kk}^{11}(\omega) = 0 \quad (\text{II-24b})$$

Substituindo (II-24b) em (II-24a), obtem-se a seguinte relação entre

$G_{kk'}^{11}(\omega)$ e $G_{kk'}^{21}(\omega)$:

$$\left\{ \omega - \epsilon_k^d - \frac{|V_{sd}(K)|^2}{\omega - \epsilon_k^s} \right\} G_{kk'}^{11}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \delta_{kk'} + U G_{kk'}^{21}(\omega) \quad (\text{II-24c})$$

O resultado (II-24c) é exato no limite $U = 0$, e corresponde simplesmente aos efeitos da mistura s-d.

A transformada de Fourier da equação (II-11c), é igual a:

$$\begin{aligned} (\omega - U) G_{kk'}^{21}(\omega) - \langle n_{-\sigma}^d \rangle V_{ds}(K) G_{kk'}^{s1}(\omega) - \frac{\langle n_{-\sigma}^d \rangle \epsilon_k^d - \tilde{\Lambda}_{k-\sigma}^d}{1 - \langle n_{-\sigma}^d \rangle} G_{kk'}^{11}(\omega) \\ + \frac{\langle n_{-\sigma}^d \rangle^2 \epsilon_k^d - \tilde{\Lambda}_{k-\sigma}^d}{\langle n_{-\sigma}^d \rangle (1 - \langle n_{-\sigma}^d \rangle)} G_{kk'}^{21}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \langle n_{-\sigma}^d \rangle \delta_{kk'} \end{aligned} \quad (\text{II-25a})$$

lembrando que: $\tilde{\Lambda}_{k-\sigma}^d = \sum_{i,j} \tilde{\Lambda}_{ij-\sigma}^d e^{ik \cdot (R_i - R_j)}$ sendo as outras definições as mesmas dos casos anteriores (II-23c), (II-23d), (II-23e).

Agora introduzimos o deslocamento efetivo de banda, tal como o faz Roth [8], através da seguinte relação:

$$\tilde{\Lambda}_{k-\sigma}^d = \langle n_{-\sigma}^d \rangle (1 - \langle n_{-\sigma}^d \rangle) \tilde{W}_{k-\sigma}^d + \epsilon_k^d \langle n_{-\sigma}^d \rangle^2 \quad (\text{II-25b})$$

Usando a definição (II-25b), obtem-se para a equação (II-25a) a seguinte expressão:

$$(\omega + U - \tilde{W}_{k-\sigma}^d) G_{kk'}^{21}(\omega) + \langle n_{-\sigma}^d \rangle \left\{ \tilde{W}_{k-\sigma}^d - \epsilon_k^d - \frac{|V_{sd}(K)|^2}{\omega - \epsilon_k^s} \right\} G_{kk'}^{11}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \langle n_{-\sigma}^d \rangle \delta_{kk'} \quad (\text{II-25c})$$

Combinando as equações (II-24c) e (II-25c) obtem-se para o propagador o seguinte resultado:

$$G_{kk'}^{11}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \delta_{kk'} \frac{\omega - U(1 - \langle n_{-\sigma}^d \rangle) - \tilde{W}_{k-\sigma}^d}{\left(\omega - \epsilon_k^d - \frac{|V_{sd}(K)|^2}{\omega - \epsilon_k^s} \right) (\omega - U - \tilde{W}_{k-\sigma}^d) - U \langle n_{-\sigma}^d \rangle \left(\epsilon_k^d - \tilde{W}_{k-\sigma}^d + \frac{|V_{sd}(K)|^2}{\omega - \epsilon_k^s} \right)}$$

(II-26)

É bom lembrar que (II-26) é formalmente idêntica ao resultado obtido por Roth, exceto quanto à uma renormalização da energia dos elétrons d pela mistura s-d e o deslocamento de banda modificado (incluído também efeitos da mistura).

b) Determinação do propagador $G_k^{ss}(\omega)$

Da equação (II-9) e usando (II-10) e (II-7), obtém-se

$$\omega G_{ij}^{SS}(\omega) - \sum_{\ell} T_{i\ell}^S G_{\ell j}^{SS}(\omega) - \sum_{\ell} V_{sd}(R_i - R_{\ell}) G_{\ell j}^{1S}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \delta_{ij} \quad (\text{II-27a})$$

$$\omega G_{ij}^{1S}(\omega) - \sum_{\ell} V_{sd}(R_i - R_{\ell}) G_{\ell j}^{SS}(\omega) - \sum_{\ell} T_{i\ell}^d G_{\ell j}^{1S}(\omega) - U G_{ij}^{2S}(\omega) = 0 \quad (\text{II-27b})$$

$$\omega G_{ij}^{2S}(\omega) - \langle n_{-\sigma}^d \rangle \sum_{\ell} V_{ds}(R_i - R_{\ell}) G_{\ell j}^{SS}(\omega) - \frac{\langle n_{-\sigma}^d \rangle}{1 - \langle n_{-\sigma}^d \rangle} \sum_{\ell} \left\{ T_{i\ell}^d - \tilde{\Lambda}_{i\ell-\sigma}^d \right\} \quad (\text{II-27b})$$

$$\times G_{\ell j}^{1S}(\omega) + \frac{1}{\langle n_{-\sigma}^d \rangle (1 - \langle n_{-\sigma}^d \rangle)} \sum_{\ell} \left\{ \langle n_{-\sigma}^d \rangle^2 T_{i\ell}^d + \tilde{\Lambda}_{i\ell-\sigma}^d \right\} G_{\ell j}^{2S}(\omega) - U G_{ij}^{2S}(\omega) = 0 \quad (\text{II-27c})$$

De novo, as equações (II-27a) e (II-27b) são equações de movimento exatas, as aproximações introduzidas pelo método, encontram-se na equação (II-27c). É bom lembrar que a interpretação dos termos envolvidos em (II-27c) pode ser dada na mesma linha apresentada anteriormente para o caso da equação (II-11c). Usando a definição (II-25b) para $\tilde{W}_{k-\sigma}^d$ e introduzindo o propagador:

(idêntico ao de Roth exceto pela modificação do deslocamento de banda)

$$G_k^{dd}(\omega) = \frac{\omega - U(1 - \langle n_{-\sigma}^d \rangle) - \tilde{W}_{k-\sigma}^d}{(\omega - \epsilon_k^d)(\omega - U - \tilde{W}_{k-\sigma}^d) - U \langle n_{-\sigma}^d \rangle (\epsilon_k^d - \tilde{W}_{k-\sigma}^d)} \quad (\text{II-28a})$$

obtem-se, transformando Fourier as equações (II-27b) e (II-27c) e eliminando-se entre as duas o propagador $G_{kk'}^{2S}(\omega)$

$$G_{kk'}^{1S}(\omega) = V_{ds}(K) G_k^{dd}(\omega) G_{kk'}^{SS}(\omega) \quad (\text{II-28b})$$

Transformando Fourier a equação (II-27a) e substituindo (II-28b) obtem-se finalmente:

$$G_{kk'}^{SS}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \delta_{kk'} \frac{1}{\omega - \epsilon_k^S - |V_{sd}(K)|^2 G_k^{dd}(\omega)} \quad (\text{II-29})$$

c) *Obtenção dos propagadores $G_k^{11}(\omega)$ e $G_k^{SS}(\omega)$ no limite $U \rightarrow \infty$.*

No limite de forte repulsão, o propagador $G_{kk'}^{11}(\omega)$ torna-se:

$$G_{kk'}^{11}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \delta_{kk'} \frac{(\omega - \epsilon_k^S)(1 - \langle n_{-\sigma}^d \rangle)}{(\omega - \epsilon_k^S)(\omega - \epsilon_k^d \{1 - \langle n_{-\sigma}^d \rangle\} - \langle n_{-\sigma}^d \rangle \tilde{W}_{k-\sigma}^d) - |V_{sd}(K)|^2 (1 - \langle n_{-\sigma}^d \rangle)} \quad (\text{II-30})$$

onde os zeros do denominador são obtidos da seguinte equação:

$$\omega^2 - \omega \left\{ \epsilon_k^S + \epsilon_k^d (1 - \langle n_{-\sigma}^d \rangle) + \langle n_{-\sigma}^d \rangle \tilde{W}_{k-\sigma}^d \right\} + \epsilon_k^S \langle n_{-\sigma}^d \rangle \tilde{W}_{k-\sigma}^d + \epsilon_k^S \epsilon_k^d (1 - \langle n_{-\sigma}^d \rangle) - |V_{sd}(K)|^2 (1 - \langle n_{-\sigma}^d \rangle) = 0 \quad (\text{II-31})$$

Visando a uma melhor análise dos efeitos da correlação e da mistura s-d na densidade de estados, vamos escrever o propagador $G_{k\sigma}^{dd}(\omega)$ em uma forma mais sugestiva:

$$G_{k\sigma}^{11}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \frac{1 - \langle n_{-\sigma}^d \rangle}{\omega - \epsilon_k^d (1 - \langle n_{-\sigma}^d \rangle) - \langle n_{-\sigma}^d \rangle \tilde{w}_{k-\sigma}^d - \frac{|V_{sd}(K)|^2}{\omega - \epsilon_k^s} (1 - \langle n_{-\sigma}^d \rangle)} \quad (\text{II-32})$$

Conclusões

Através do propagador $G_{k\sigma}^{11}(\omega)$ (II-43) podemos observar a formação de duas novas bandas, que correspondem aos zeros do denominador. As novas energias da banda d nesta aproximação são dependentes de spin, por ação da correlação, e deslocadas de um fator $\langle n_{-\sigma}^d \rangle B_{-\sigma}^1$ também com semelhante origem. Conforme já acentuamos durante a análise das equações de movimento, o primeiro efeito deve-se ao movimento correlacionado de partículas de spin oposto enquanto o segundo deve-se as correlações entre flutuações de números de ocupação em diferentes sítios. A lição mais geral que se pode extrair deste fato é que se os efeitos de correlação provocarem um desbalanço na população média de partículas de spins opostos, a mistura com a banda s deverá ocorrer em regiões de diferentes valores de K, introduzindo uma segunda condição que terá influência sobre as propriedades magnéticas desses metais, já que o potencial é explicitamente dependente de K. Portanto, a ação da banda s sobre as condições de magnetismo se dá através do potencial de mistura $V_{ds}(K)$. A tendência geral de potenciais desta natureza é espalhar o número de estados num maior intervalo de energia, e conseqüentemente baixar a densidade de estados ao longo do intervalo de energia em que esta se encontra, atenuando os efeitos da correlação que tendem a produzir uma ordem ferromagnética. Essa tendência tem sido confirmada em diversos trabalhos existentes na literatura tanto no caso de metais de transição [3], co-

mo nos metais de actinídeos [21], [22], [23], com diferentes tratamentos dados às correlações. Nestes últimos, os efeitos mais importantes estão associados ao potencial V_{df} .

O modelo proposto no presente trabalho constitui um enriquecimento do modelo Hubbard no sentido de que lá o mecanismo dominante nas condições de instabilidade magnética é a competição entre a energia cinética e a repulsão Coulombiana. Agora essa perspectiva encontra-se enriquecida pelo potencial de mistura. No presente caso, ele intervém de tal modo que se lhe pode atribuir diferentes valores para as bandas de spins contrários. Em cálculo recente, Guimarães et al. [27] mostraram como uma banda d , na qual um momento magnético era previsto por uma teoria Hartree-Fock, poderia transferir sua magnetização para uma banda s através de um potencial de mistura $s-d$. Uma análise mais cuidadosa deste mecanismo no presente trabalho poderia ser realizada através de uma solução numérica autoconsistente de onde extrairíamos resultados quantitativos.

Solução auto-consistente no limite $U \rightarrow \infty$.

A obtenção do deslocamento de banda em termos das funções de Green formados a partir conjunto (II-2) pode ser feita mediante simples aplicação do teorema de Zubarev [11] às equações (II-6a) e (II-6b) que fornece o seguinte resultado para o deslocamento de banda:

$$\begin{aligned} \tilde{\Lambda}_{ij-\sigma}^d = \Lambda_{ij-\sigma}^d - \delta_{ij} \left\{ \sum_{\ell} V_{sd}(R_i-R_{\ell}) \left[F_{\omega} G_{\ell j-\sigma}^{1s}(\omega) - F_{\omega} G_{\ell j-\sigma}^{2s}(\omega) \right] - \right. \\ \left. - \sum_{\ell} V_{ds}(R_i-R_{\ell}) F_{\omega} G_{\ell j-\sigma}^{s2}(\omega) \right\} \end{aligned} \quad (II-33)$$

onde

$$\begin{aligned} \Lambda_{ij-\sigma}^d = T_{ij}^d \left\{ \langle n_{i-\sigma}^d n_{j-\sigma}^d \rangle + \langle d_{i-\sigma}^+ d_{j\sigma}^+ d_{j-\sigma} d_{i\sigma} \rangle - \langle d_{j\sigma}^+ d_{j-\sigma}^+ d_{i-\sigma} d_{i\sigma} \rangle \right\} \\ - \delta_{ij} \sum_{\ell} T_{i\ell}^d \left\{ F_{\omega} G_{\ell j-\sigma}^{11}(\omega) - F_{\omega} G_{\ell j-\sigma}^{21}(\omega) - F_{\omega} G_{\ell j-\sigma}^{12}(\omega) \right\} \end{aligned} \quad (II-34)$$

No limite $U \rightarrow \infty$ anulam-se as funções abaixo

$$G_{\ell j}^{2s}(\omega) = G_{\ell j}^{s2}(\omega) = G_{\ell j}^{21}(\omega) = G_{\ell j}^{12}(\omega) = 0 \quad (\text{II-35})$$

Em vista deste resultado (II-35) o deslocamento de banda torna-se:

$$\begin{aligned} \tilde{\Lambda}_{ij-\sigma}^d &= T_{ij}^d \left\{ \langle n_{i-\sigma}^d n_{j-\sigma}^d \rangle + \langle d_{i-\sigma}^+ d_{j\sigma}^+ d_{j-\sigma} d_{i\sigma} \rangle - \langle d_{j\sigma}^+ d_{j-\sigma}^+ d_{i-\sigma} d_{i\sigma} \rangle \right\} - \\ &- \delta_{ij} \sum_{\ell} \left\{ V_{sd}(R_i - R_{\ell}) F_{\omega} G_{\ell j-\sigma}^{1s}(\omega) + T_{i\ell}^d F_{\omega} G_{\ell j-\sigma}^{11}(\omega) \right\} \quad (\text{II-36}) \end{aligned}$$

A transformada de Fourier de (II-36) é dada pela seguinte equação:

$$\tilde{\Lambda}_{k-\sigma}^d = \sum_{i,j} \tilde{\Lambda}_{ij-\sigma}^d e^{ik \cdot (R_i - R_j)}, \text{ conduzindo ao seguinte resultado:}$$

$$\begin{aligned} \tilde{\Lambda}_{k-\sigma}^d &= \sum_{i,j} T_{ij}^d e^{ik \cdot (R_i - R_j)} \left\{ \langle n_{i-\sigma}^d n_{j-\sigma}^d \rangle + \langle d_{i-\sigma}^+ d_{j\sigma}^+ d_{j-\sigma} d_{i\sigma} \rangle - \right. \\ &- \left. \langle d_{j\sigma}^+ d_{j-\sigma}^+ d_{i-\sigma} d_{i\sigma} \rangle \right\} - \sum_k \left\{ V_{sd}(K) F_{\omega} G_{k-\sigma}^{1s}(\omega) + \epsilon_k^d F_{\omega} G_{k-\sigma}^{11}(\omega) \right\} \quad (\text{II-36a}) \end{aligned}$$

É importante lembrar que os resultados (II-35) no que se refere as funções $G_{ij}^{21}(\omega)$ e $G_{ij}^{12}(\omega)$ são também válidos para o problema Roth sem mistura s-d (já representadas por $G_{ij}^{2d}(\omega)$ e $G_{ij}^{d2}(\omega)$ respectivamente). Portanto, a alternativa apresentada no capítulo anterior tem a mesma validade agora. A única diferença reside no fato de que no presente caso, a parte independente de K do deslocamento de banda apresenta, agora um termo adicional como resultado da contribuição da mistura s-d. Conseqüentemente ela pode ser obtida de modo auto-consistente apenas em função dos elementos do conjunto de base (II-2) (ou em termos de funções de Green obtidas a partir das matrizes E , N e G por aplicação do método).

Recordemo-nos da equação (I-78) do capítulo anterior. Pelas mesmas razões ali apresentadas, podemos obter na mesma aproximação (transferência apenas para os primeiros vizinhos), a parte dependente de K que torna-se nestas condições proporcional a energia de banda não perturbada ϵ_{ν}^d . Deste modo:

$$\tilde{\Lambda}_{k-\sigma}^d = \epsilon_k^d \xi_{-\sigma}^1 + \eta_{-\sigma}^1 \quad (\text{II-38})$$

onde

$$\eta_{-\sigma}^1 = - \sum_k \left\{ V_{sd}(k) F_{\omega} G_{k-\sigma}^{1s}(\omega) + \epsilon_k^d F_{\omega} G_{k-\sigma}^{11}(\omega) \right\} \quad (\text{II-38a})$$

e $\xi_{-\sigma}^1$ é definida de maneira análoga ao caso de uma banda d tratada no capítulo anterior sem mistura s-d, isto é, as hipóteses aqui consideradas são exatamente as mesmas, consistindo em admitir que para as funções de correlação da 1ª parte da equação (II-36a), contribuem apenas os primeiros vizinhos.

No entanto, por razões de simplicidade do mesmo modo como fizemos no capítulo anterior, vamos admitir que

$$\tilde{W}_{k-\sigma}^d = \epsilon_k^d A_{-\sigma}^1 + B_{-\sigma}^1 \quad (\text{II-39})$$

Esta condição imposta a $\tilde{W}_{k-\sigma}^d$ é exatamente equivalente a condição (II-38), pelo fato de que as quantidades $\tilde{W}_{k-\sigma}^d$ e $\tilde{\Lambda}_{k-\sigma}^d$ diferirem apenas por termos constantes. Deste modo pode facilmente ser verificado, através do uso da equação (II-25b) que:

$$\xi_{-\sigma}^1 = \langle n_{-\sigma}^d \rangle (1 - \langle n_{-\sigma}^d \rangle) A_{-\sigma}^1 + \langle n_{-\sigma}^d \rangle^2 \quad (\text{II-40a})$$

$$\eta_{-\sigma}^1 = \langle n_{-\sigma}^d \rangle (1 - \langle n_{-\sigma}^d \rangle) B_{-\sigma}^1 \quad (\text{II-40b})$$

A substituição de (II-39) em (II-32) fornece:

$$G_{k\sigma}^{11}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \frac{1 - \langle n_{-\sigma}^d \rangle}{\omega - \epsilon_k^d (1 - \langle n_{-\sigma}^d \rangle) + \langle n_{-\sigma}^d \rangle A_{-\sigma}^1 - \langle n_{-\sigma}^d \rangle B_{-\sigma}^1 - \frac{|V_{sd}(k)|^2}{\omega - \epsilon_k^s} (1 - \langle n_{-\sigma}^d \rangle)} \quad (\text{II-41})$$

Utilizando-se a definição abaixo (já introduzida no capítulo anterior (I-81)):

$$\tilde{\epsilon}_{k\sigma}^d = \frac{1 - \langle n_{-\sigma}^d \rangle + \langle n_{-\sigma}^d \rangle A_{-\sigma}^1}{1 - \langle n_{-\sigma}^d \rangle} \epsilon_k^d \quad (\text{II-42})$$

Obtem-se:

$$G_{k\sigma}^{11}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \frac{(\omega - \epsilon_k^s)(1 - \langle n_{-\sigma}^d \rangle)}{(\omega - \epsilon_k^s) \left[\omega - \tilde{\epsilon}_{k\sigma}^d (1 - \langle n_{-\sigma}^d \rangle) - \langle n_{-\sigma}^d \rangle B_{-\sigma}^1 \right] - |V_{sd}(K)|^2 (1 - \langle n_{-\sigma}^d \rangle)} \quad (\text{II-43})$$

Proposta de auto-consistência

a) Primeira alternativa de auto-consistência

No capítulo I fizemos uma análise dos problemas vinculados ao cálculo auto-consistente da parte dependente de K no deslocamento de banda através do método Roth. Para o sistema em estudo no presente capítulo, as dificuldades mostram-se idênticas. Isto deve-se ao fato de que em ambos os modelos o tratamento dispensado à correlação na banda estreita é exatamente o mesmo. Consequentemente vamos propor também uma solução auto-consistente adotando-se a aproximação de desacoplar as funções de correlação de modo perfeitamente análogo à solução apresentada no capítulo anterior.

Da equação (II-38) e levando-se em conta (II-36a) e a aproximação de bandas estreitas, obtemos para este caso:

$$\xi_{-\sigma}^1 = \langle n_{0-\sigma}^d n_{1-\sigma}^d \rangle + \langle d_{0-\sigma}^+ d_{1\sigma}^+ d_{1-\sigma} d_{0\sigma} \rangle - \langle d_{1\sigma}^+ d_{1-\sigma}^+ d_{0-\sigma} d_{0\sigma} \rangle \quad (\text{II-100})$$

Levando-se em conta o limite de forte repulsão ($U \rightarrow \infty$) e as mesmas considerações apresentadas naquele parágrafo, obtemos, também para este caso:

$$\xi_{-\sigma}^1 = \langle n_{-\sigma}^d \rangle^2 - \langle d_{0-\sigma}^+ d_{1-\sigma} \rangle \langle d_{1\sigma}^+ d_{0\sigma} \rangle \quad (\text{II-101})$$

Lembrando a equação (II-38):

$$\tilde{\Lambda}_{k-\sigma}^d = \epsilon_k^d \xi_{-\sigma}^1 + \eta_{-\sigma}^1 \quad (\text{II-102})$$

Das equações (II-101) e (II-40a), obtemos:

$$A_{-\sigma}^1 = - \frac{\langle d_{0-\sigma}^+ d_{1-\sigma} \rangle \langle d_{1\sigma}^+ d_{0\sigma} \rangle}{\langle n_{-\sigma}^d \rangle (1 - \langle n_{-\sigma}^d \rangle)}$$

Lembramos que este resultado é semelhante ao obtido para a idêntica grandeza $A_{-\sigma}$ do capítulo anterior, sendo que as funções de correlação do numerador em (II.103) são agora diferentes, já que incluem os efeitos do potencial $V_{sd}(K)$, sendo respectivamente:

$$\langle d_{1\sigma}^+ d_{0\sigma} \rangle = \sum_k e^{iK \cdot R_1} F_\omega \left\{ G_{k\sigma}^{11}(\omega) \right\}$$

$$\langle d_{0-\sigma}^+ d_{1-\sigma} \rangle = \sum_k e^{-iK \cdot R_1} F_\omega \left\{ G_{k-\sigma}^{11}(\omega) \right\}$$

Recordemos a definição do propagador $G_{k\sigma}^{11}(\omega)$ (equação (II-32)), dela podemos obter:

$$G_{k\sigma}^{11}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \frac{(1 - \langle n_{-\sigma}^d \rangle)(\omega - \epsilon_k^S)}{(\omega - \epsilon_k^S) \left\{ \omega - \epsilon_k^d (1 - \langle n_{-\sigma}^d \rangle) + \langle n_{-\sigma}^d \rangle A_{-\sigma}^1 - \langle n_{-\sigma}^d \rangle B_{-\sigma}^1 \right\} - (1 - \langle n_{-\sigma}^d \rangle) |V_{sd}(K)|^2}$$

Das equações (II-106) e (II-104), obtemos:

$$\langle d_{1\sigma}^+ d_{0\sigma} \rangle = (1 - \langle n_{-\sigma}^d \rangle) \sum_k \frac{e^{iK \cdot R_1}}{\omega_{k\sigma}^+ - \omega_{k\sigma}^-} \int_{-\infty}^{\infty} \left\{ (\omega_{k\sigma}^+ - \epsilon_k^S) \delta(\omega - \omega_{k\sigma}^+) f(\omega) d\omega - \right. \\ \left. - (\omega_{k\sigma}^- - \epsilon_k^S) \delta(\omega - \omega_{k\sigma}^-) f(\omega) d\omega \right\}$$

ou

$$\langle d_{1\sigma}^+ d_{0\sigma} \rangle = (1 - \langle n_{-\sigma}^d \rangle) \sum_k \frac{e^{iK \cdot R_1}}{\omega_{k\sigma}^+ - \omega_{k\sigma}^-} \sum_{p=\pm} p (\omega_{k\sigma}^p - \epsilon_k^S) f(\omega_{k\sigma}^p)$$

onde $\omega_{k\sigma}^+$ e $\omega_{k\sigma}^-$ são os zeros do denominador da função $G_{k\sigma}^{11}(\omega)$ na equação (II-106) e $f(\omega)$ é a função de Fermi. Definindo-se a função $H_1^{-\sigma}(\langle n_{-\sigma}^d \rangle, A_{-\sigma}^1, B_{-\sigma}^1)$, obtemos:

$$\langle d_{1\sigma}^+ d_{0\sigma} \rangle = (1 - \langle n_{-\sigma}^d \rangle) H_1^{-\sigma}(\langle n_{-\sigma}^d \rangle, A_{-\sigma}^1, B_{-\sigma}^1) \quad (\text{II-108})$$

Também de (II-32) fazendo-se $\sigma \rightarrow -\sigma$.

$$\langle d_{0-\sigma}^+ d_{1-\sigma} \rangle = (1 - \langle n_{\sigma}^d \rangle) \sum_k \frac{e^{-ik R_1}}{\omega_{k-\sigma}^+ - \omega_{k-\sigma}^-} \int_{-\infty}^{\infty} (\omega_{k-\sigma}^+ - \epsilon_k^S) \delta(\omega - \omega_{k-\sigma}^+) f(\omega) d\omega - (\omega_{k-\sigma}^- - \epsilon_k^S) \delta(\omega - \omega_{k-\sigma}^-) f(\omega) d\omega$$

$$\langle d_{0-\sigma}^+ d_{1-\sigma} \rangle = (1 - \langle n_{\sigma}^d \rangle) \sum_k \frac{e^{-ik R_1}}{\omega_{k-\sigma}^+ - \omega_{k-\sigma}^-} \sum_{p=\pm} p (\omega_{k-\sigma}^p - \epsilon_k^S) f(\omega_{k-\sigma}^p)$$

lembrando que $\epsilon_k^\alpha = \epsilon_{-k}^\alpha$, $\alpha = d, s$ podemos então escrever:

$$\langle d_{0-\sigma}^+ d_{1-\sigma} \rangle = (1 - \langle n_{\sigma}^d \rangle) H_1^{\sigma}(\langle n_{\sigma}^d \rangle, A_{\sigma}^1, B_{\sigma}^1) \quad (\text{II-109})$$

Os resultados (II-109) e (II-108) em (II-103) fornecem

$$A_{\sigma}^1 = - \frac{(1 - \langle n_{\sigma}^d \rangle) H_1^{\sigma} H_1^{-\sigma}}{\langle n_{-\sigma}^d \rangle} \quad (\text{II-110})$$

Desta última equação:

$$A_{-\sigma}^1 = - \frac{(1 - \langle n_{-\sigma}^d \rangle) H_1^{-\sigma} H_1^{\sigma}}{\langle n_{\sigma}^d \rangle} \quad (\text{II-111})$$

Vamos obter agora o valor de $B_{-\sigma}^1$ e B_{σ}^1 . De (II-38a), obtemos:

$$\eta_{-\sigma}^1 = - \sum_k \left[V_{sd}(K) F_{\omega} \{G_{k-\sigma}^{1s}(\omega)\} + \epsilon_k^d F_{\omega} \{G_{k-\sigma}^{11}(\omega)\} \right] \quad (\text{II-112})$$

Da equação (AI-20) no limite $U \rightarrow \infty$, obtemos $G_{k\sigma}^{1s}(\omega)$ fazendo $\sigma \rightarrow -\sigma$, então:

$$\eta_{-\sigma}^1 = - (1 - \langle n_{-\sigma}^d \rangle) \left[\sum_k \frac{\epsilon_k^d}{\omega_{k-\sigma}^+ - \omega_{k-\sigma}^-} \int_{-\infty}^{\infty} \{ (\omega_{k-\sigma}^+ - \epsilon_k^s) \delta(\omega - \omega_{k-\sigma}^+) f(\omega) d\omega - \right. \\ \left. - (\omega_{k-\sigma}^- - \epsilon_k^s) \delta(\omega - \omega_{k-\sigma}^-) f(\omega) d\omega + \right. \\ \left. + \sum_k \frac{|V_{sd}(K)|^2}{\omega_{k-\sigma}^+ - \omega_{k-\sigma}^-} \int_{-\infty}^{\infty} \{ \delta(\omega - \omega_{k-\sigma}^+) f(\omega) d\omega - \delta(\omega - \omega_{k-\sigma}^-) f(\omega) d\omega \right] \quad (\text{II-113})$$

Esta última equação escrita sob forma compacta, torna-se:

$$\eta_{-\sigma}^1 = - (1 - \langle n_{-\sigma}^d \rangle) \sum_k \frac{1}{\omega_{k-\sigma}^+ - \omega_{k-\sigma}^-} \left[\epsilon_k^d \left\{ \sum_{p=\pm} p(\omega_{k-\sigma}^p - \epsilon_k^s) f(\omega_{k-\sigma}^p) + \right. \right. \\ \left. \left. + |V_{sd}(K)|^2 \left\{ \sum_{p=\pm} p f(\omega_{k-\sigma}^p) \right\} \right] \quad (\text{II-114})$$

Porém da equação (II-40a):

$$B_{-\sigma}^1 = \frac{\eta_{-\sigma}^1}{\langle n_{-\sigma}^d \rangle (1 - \langle n_{-\sigma}^d \rangle)} \quad (\text{II-115})$$

Substituindo (II-114) em (II-115) e utilizando a função $M_1^\sigma(\langle n_{-\sigma}^d \rangle, A_\sigma^1, B_\sigma^1)$,
obtemos:

$$B_{-\sigma}^1 = \frac{M_1^\sigma(\langle n_{-\sigma}^d \rangle, A_\sigma^1, B_\sigma^1)}{\langle n_{-\sigma}^d \rangle (1 - \langle n_{-\sigma}^d \rangle)} \quad (\text{II-116})$$

Logo:

$$B_{\sigma}^1 = \frac{M_1^{-\sigma} (\langle n_{-\sigma}^d \rangle, A_{-\sigma}^1, B_{-\sigma}^1)}{\langle n_{\sigma}^d \rangle (1 - \langle n_{\sigma}^d \rangle)} \quad (\text{II-117})$$

As expressões (II-110), (II-111), (II-116) e (II-117) dependem apenas da estrutura de bandas \underline{s} e \underline{d} (utilizando-se a hipótese de Kishore e Joshi [3], necessita-se apenas conhecer a relação de dispersão da banda \underline{s} em vez das duas bandas, o que simplifica muito a auto-consistência) e dos números de ocupação. Resolve-se este sistema para se obter as quantidades $A_{\sigma}^1, A_{-\sigma}^1, B_{\sigma}^1, B_{-\sigma}^1$ obtendo-se uma solução auto-consistente para o problema.

b) Segunda alternativa de auto-consistência

Também neste caso, no âmbito da aproximação de ligações fortes, podemos apresentar uma proposta seguindo exatamente a mesma linha do capítulo I. As equações que definem os potenciais tem exatamente a mesma forma das apresentadas no referido capítulo. Passaremos agora a exibir as expressões onde há diferenças quanto à forma ou que não eram necessárias naquele problema e que são as seguintes:

i) O propagador a partir do qual calculamos $n_{\text{cond}}^{\text{do}}(R)$ é agora o $G_{k\sigma}^{11}(\omega)$ de modo tal que:

$$\langle n_{\sigma}^d \rangle = \sum_k F_w \{G_{k\sigma}^{11}(\omega)\} \quad (\text{II-118})$$

então, da equação (II-43), temos:

$$n_{\text{cond}}^{\text{do}}(R) = \sum_{\lambda} |\phi_d(R-R_{\lambda})|^2 \sum_k (1 - \langle n_{-\sigma}^d \rangle) \frac{1}{\omega_{k\sigma}^+ - \omega_{k\sigma}^-} \sum_{p=\pm} p (\omega_{k\sigma}^p - \epsilon_k^s) f(\omega_{k\sigma}^p) \quad (\text{II-119})$$

onde $\omega_{k\sigma}^p$ são os zeros do denominador de $G_{k\sigma}^{11}(\omega)$.

ii) O potencial de mistura $V_{sd}(K)$ tem a forma já apresentada na equação (II-1a).

iii) Além disso, deve-se acrescentar aos potenciais $V_c(R)$ e $V_{exch}^\sigma(R)$ a contribuição devida aos elétrons s ficando estes, respectivamente:

$$V_c(R) = -\frac{2Z}{|R|} + 8\pi \left\{ \frac{1}{|R|} \int_0^r n(S) S^2 dS + \int_r^{r_s} n(S) S dS \right\} \quad (II-120)$$

onde agora a densidade total de carga, \bar{n} é definida como:

$$n(R) = n_{\text{caroço}}(R) + \sum_{\sigma} n_{\text{cond}}^{d\sigma}(R) + \sum_{\sigma} n_{\text{cond}}^{s\sigma}(R) \quad (II-121)$$

$$V_{exch}^\sigma(R) = -6\lambda \left\{ \frac{3}{4\pi} \left(\frac{1}{2} n_{\text{caroço}}(R) + n_{\text{cond}}^{d\sigma}(R) + \sum_{\sigma} n_{\text{cond}}^{s\sigma}(R) \right) \right\}^{1/3} \quad (II-122)$$

onde se supõe não magnética a banda s .

Segue-se portanto, um esquema idêntico ao do capítulo anterior partindo-se de um valor $\langle n_{\sigma}^d \rangle^{(0)}$ obtendo-se então um valor para $V^\sigma(R)$ calculado de uma expressão idêntica \bar{a} (I-88). Deste potencial, com auxílio de expressão semelhante \bar{a} do capítulo anterior, obtemos $\tilde{\epsilon}_k^d$. Daí usando a expressão (II-118), calculamos $\langle n_{\sigma}^d \rangle$ até que a autoconsistência seja satisfeita.

CAPÍTULO III

O METAL DE ACTINÍDEO: AINDA UMA EXTENSÃO DO MODELO HUBBARD

INTRODUÇÃO

Os metais de actinídeos, constituídos de átomos nos quais a camada 5f encontra-se em preenchimento, podem ser classificados em quatro tipos diferentes [23]:

1) Do tipo metal simples com uma banda de condução com caráter predominantemente s-p e com o caráter f desprezível: Fr e Ra.

2) Do tipo metal de transição (estrutura de banda semelhante a estes), ou seja, bandas s e d com caráter f também desprezível: Th. As medidas de calor específico eletrônico deste elemento exibem valor típico dos correspondentes ao caso dos metais de transição.

3) Com estrutura de banda na qual evidencia-se o caráter f, podendo-se falar em uma banda f misturada com uma banda d. Apresentam alta densidade de estados no nível de Fermi: Pr, U, Np, Pu.

4) Com estrutura semelhante aos do caso anterior e onde já se começa a observar um momento magnético: Am, Cm, Bk. No Am, este momento magnético é muito pequeno, possivelmente devido a interação spin-órbita [24].

A estrutura eletrônica e as propriedades magnéticas dos metais de actinídeos tem sido objeto de diversos trabalhos [25], [24]. [5] Uma das mais interessantes características desses metais é a ausência de magnetismo no co

meço da sērie, em contraste com a sērie similar dos metais de terras-raras (no sentido de que em ambas uma camada f encontra-se em preechimento). Caracterizados por uma camada 5f incompleta a qual ē gradualmente preenchida ao longo da sērie, os metais de actinīdeos diferem dos metais de terra-rara em dois aspēctos fundamentais. Primeiramente devido ā extensōo espacial da camada 5f, espera-se nos sōlidos a existēncia de bandas f ao invēs dos estados localizados tipicamente atōmicos dos metais de terras-raras. Em segundo lugar, a existēncia de uma banda d (existente tambēm nas terras raras) a qual ē esperada ser mais larga nos metais de actinīdeos do que nos metais de transiçōo, por argumentos de extensōo espacial das funçōes atōmicas. Em recente trabalho, R. Jullien e outros [24], mostraram que as propriedades magnēticas dos metais de actinīdeos, podem ser entendidas admitindo-se uma forte mistura entre os estados 5f e 6d. Nōs adotamos aqui um ponto de vista semelhante apenas com a seguinte diferença: em [24], os estados 5f e 6d sōo admitidos como localizados, em ressonāncia com uma banda s larga descrita em termos de um gās de elētrons, apresentando um potencial fenomenolōgico de mistura entre os eletrons d e f. Aqui serōo consideradas bandas do tipo d e f apresentando um potencial de mistura entre ambas $V_{df}(K)$.

Em outro artigo dos mesmos autores [5] o ponto de vista adotado ē semelhante ao do presente trabalho, diferindo apenas o modo em que sōo tratadas as correlaçōes em ambas as bandas. Ao potencial de mistura $V_{df}(K)$ ē atribuida uma orīgem semelhante. Conseqüentemente, o propōsito do presente trabalho ē estender [5] em dois pontos:

Primeiro, admite-se a existēncia de duas bandas do tipo d e f (ambas estreitas). A orīgem e caracterīsticas da primeira jā foram exaustivamente

analisadas nos capítulos anteriores e consideramos terem aqui uma estrutura semelhante. Quanto à segunda, será admitida também estreita, mais do que a do tipo d e com valores de densidade de estados mais altos que a primeira.

Segundo, as correlações que em [24] (e também em [5]) são discutidas na aproximação Hartree-Fock, aqui merecerão o tratamento no âmbito da aproximação Roth. Este método tem sido satisfatório na discussão de correlações em bandas estreitas - fazemos restrição apenas no cálculo de algumas funções de correlação do deslocamento de banda - Foi aplicado ao estudo de bandas misturadas s-d no capítulo anterior [26], e por Faulkner et al. [18]. Consequentemente, os resultados obtidos no capítulo anterior são generalizados agora para o caso de duas bandas d e f acopladas. O plano deste capítulo é, então o seguinte: primeiramente discutimos o caso de duas bandas acopladas pela hibridização $d - f$ em presença de repulsão Coulombiana intra-atômica e intra-banda e comparamos os resultados com os da aproximação Hubbard. Damos em apêndice a expressão analítica da densidade de estados, utilizando a hipótese de Kishore e Joshi [3].

a) Características do modelo e equações de movimento dos operadores

A formulação geral do metal de actinídeo envolve aqui duas bandas (d e f) e os termos de repulsão Coulombiana intra-banda e intra-atômica. Formulação semelhante para o mesmo problema no âmbito das aproximações Hartree-Fock e Hubbard [23] mostram que o efeito mais importante na densidade de estados eletrônica pode ser atribuído aos elementos de matriz do potencial de mistura d e f . Por razões de simplicidade, omite-se no presente trabalho a banda s , a qual introduz os efeitos conhecidos associados as misturas s-d e s-f, tendo como resultado as energias d e f renormalizadas através

desses potenciais [22].

Considera-se portanto o Hamiltoniano abaixo, escrito na representação de Wannier, utilizando-se os conhecidos operadores de criação e destruição da segunda quantização.

$$\begin{aligned}
 H = & \sum_{i,j,\sigma} T_{ij}^d d_{i\sigma}^+ d_{j\sigma} + \sum_{i,j,\sigma} T_{ij}^f f_{i\sigma}^+ f_{j\sigma} + U_d \sum_i n_{i\uparrow}^d n_{i\downarrow}^d + \\
 & + U_f \sum_i n_{i\uparrow}^f n_{i\downarrow}^f + \sum_{i,j,\sigma} V_{df}(R_i - R_j) d_{i\sigma}^+ f_{j\sigma} + \\
 & + \sum_{i,j,\sigma} V_{fd}(R_i - R_j) f_{i\sigma}^+ d_{j\sigma} \quad (III-1)
 \end{aligned}$$

No Hamiltoniano (III-1) as quantidades T_{ij}^d , T_{ij}^f , U_d , U_f tem origem análoga às equivalentes usadas no Hamiltoniano do capítulo anterior (excluindo-se apenas a energia T_{ij}^s , que lá é associada a bandas largas tipo s).

Ainda na expressão (III-1) os dois primeiros termos descrevem as energias de banda de caráter d e f respectivamente. O terceiro e quarto termos descrevem a interação Coulombiana entre elétrons de mesmo caráter aqui sendo considerada apenas quando estes se encontram no mesmo sítio. O quinto e sexto termos representam a hidridização entre as referidas bandas, a qual é admitida dependente apenas da diferença entre os vetores-posição e que na representação de Bloch passarão a depender de $V_{df}(k)$. A sua origem deve-se (segundo argumento de Schreiffer e desenvolvida em detalhes por Jullien et al. [26]) dentro da aproximação de ligações feitas ao elemento da matriz $\langle \phi_d(R) | \Delta V(R) | \phi_f(R+R\delta) \rangle$ típico desta descrição. Com efeito, a obtenção da estrutura de bandas a um elétron consiste em diagonalizar

uma matriz envolvendo estados d e f . A hibridização provem dos elementos de matriz fora da diagonal. Foi notado também pelos autores acima [5] que devido à diferença de paridade entre as funções d e f , se a relação de dispersão d ou f é em $\cos k_x a$, a correspondente mistura será em $\sin k_x a$ se anulando portanto em alto e baixo da banda.

É importante notar que sem o terceiro e quarto termos Hamiltoniano (III-1) é exatamente solúvel. Portanto, a dificuldade de resolução do problema encontra-se na existência simultânea de tunelamento e correlação. A análise anteriormente feita, [5] já citada (além de incluir a presença da banda s), trata esses termos na aproximação Hartree-Fock.

Aqui será seguido estritamente o procedimento proposto por Roth [6] que conforme já foi dito, mostrou-se eficiente para a análise das correlações em bandas estreitas e sua influência nas condições de estabilidade ferromagnética.

Tendo em vista a equação de movimento dos operadores relativos as bandas d e f , escolhe-se como conjunto de base o seguinte:

$$\{d_{i\sigma}, n_{i-\sigma}^d d_{i\sigma}, f_{i\sigma}, n_{i-\sigma}^f f_{i\sigma}\} \quad (\text{III-2})$$

Na ausência da repulsão Coulombiana, o 1º e o 3º termos desse conjunto de base fornecem a solução exata para o problema. Os operadores do conjunto de base satisfazem as seguintes equações de movimento:

$$[d_{i\sigma}, H] = \sum_{\ell} T_{i\ell}^d d_{\ell\sigma} + U_d n_{i-\sigma}^d d_{i\sigma} + \sum_{\ell} V_{df}(R_i - R_{\ell}) f_{\ell\sigma} \quad (\text{III-3a})$$

$$\begin{aligned} [n_{i-\sigma}^d d_{i\sigma}, H] = & U_d n_{i-\sigma}^d d_{i\sigma} + \sum_{\ell} T_{i\ell}^d \{n_{i-\sigma}^d d_{\ell\sigma} + d_{i-\sigma}^+ d_{\ell-\sigma} d_{i\sigma} - \\ & - d_{\ell-\sigma}^+ d_{i-\sigma} d_{i\sigma}\} + \sum_{\ell} V_{df}(R_i - R_{\ell}) \{n_{i-\sigma}^d f_{\ell\sigma} + \\ & + d_{i-\sigma}^+ f_{\ell-\sigma} d_{i\sigma}\} - \sum_{\ell} V_{fd}(R_i - R_{\ell}) f_{\ell-\sigma}^+ d_{i-\sigma} d_{i\sigma} \end{aligned} \quad (\text{III-3b})$$

$$[f_{i\sigma}, H] = \sum_{\ell} T_{i\ell}^f f_{\ell\sigma} + U_f n_{i-\sigma}^f f_{i\sigma} + \sum_{\ell} V_{fd}(R_i - R_{\ell}) d_{\ell\sigma} \quad (\text{III-3c})$$

$$\begin{aligned} [n_{i-\sigma}^f f_{i\sigma}, H] &= U_f n_{i-\sigma}^f f_{i\sigma} + \sum_{\ell} T_{i\ell}^f \{n_{i-\sigma}^f f_{\ell\sigma} + f_{i-\sigma}^+ f_{\ell-\sigma} f_{i\sigma} - \\ &- f_{\ell-\sigma}^+ f_{i-\sigma} f_{i\sigma}\} + \sum_{\ell} V_{fd}(R_i - R_{\ell}) \{n_{i-\sigma}^f d_{\ell\sigma} + \\ &+ f_{i-\sigma}^+ d_{\ell-\sigma} f_{i\sigma}\} - \sum_{\ell} V_{df}(R_i - R_{\ell}) d_{\ell-\sigma}^+ f_{i-\sigma} f_{i\sigma} \end{aligned} \quad (\text{III-3d})$$

As equações acima são perfeitamente simétricas para os elétrons f e d e descrevem efeitos cinéticos, Coulombianos e de mistura. Isto terá como consequência, como será visto no decorrer do trabalho, a obtenção de relações de dispersão formalmente idênticas para elétrons de ambos os caracteres.

b) *Cálculo das matrizes envolvidas nas equações de movimento dos propagadores*

Seguindo o método Roth, calculamos agora as matrizes necessárias para obtenção das equações de movimento dos propagadores.

$$E_{ij} = \langle [A_i, H], A_j^+ \rangle \quad (\text{III-4a})$$

$$N_{ij} = \langle A_i, A_j^+ \rangle \quad (\text{III-4b})$$

onde os operadores A_i , são elementos do conjunto base.

Usando-se as equações (III-3) e a definição (III-4a), tem-se:

$$E_{ij} = \left[\begin{array}{cc|cc} T_{ij}^d + U_d \langle n_{-\sigma}^d \rangle \delta_{ij} & (T_{ij}^d + U_d \delta_{ij}) \langle n_{-\sigma}^d \rangle & V_{df}(R_i - R_j) & V_{df}(R_i - R_j) \langle n_{-\sigma}^f \rangle \\ (T_{ij}^d + U_d \delta_{ij}) \langle n_{-\sigma}^d \rangle & U_d \langle n_{-\sigma}^d \rangle \delta_{ij} + \tilde{\Lambda}_{ij-\sigma}^d & V_{df}(R_i - R_j) \langle n_{-\sigma}^d \rangle & \Delta_{ij-\sigma}^{df} \\ \hline V_{fd}(R_i - R_j) & V_{fd}(R_i - R_j) \langle n_{-\sigma}^d \rangle & T_{ij}^f + U_f \langle n_{-\sigma}^f \rangle \delta_{ij} & (T_{ij}^f + U_f \delta_{ij}) \langle n_{-\sigma}^f \rangle \\ V_{fd}(R_i - R_j) \langle n_{-\sigma}^f \rangle & \Delta_{ij-\sigma}^{df} & (T_{ij}^f + U_f \delta_{ij}) \langle n_{-\sigma}^f \rangle & U_f \langle n_{-\sigma}^f \rangle \delta_{ij} + \tilde{\Lambda}_{ij-\sigma}^f \\ & & & + \delta_{i-\sigma} \end{array} \right] \quad (III-5)$$

onde $\gamma_{i-\sigma}$ e $\delta_{i-\sigma}$ são dados por:

$$\gamma_{i-\sigma} = \delta_{ij} \sum_{\ell} \{V_{df}(R_i - R_{\ell}) \langle d_{i-\sigma}^+ f_{\ell-\sigma} \rangle - V_{fd}(R_i - R_{\ell}) \langle f_{i-\sigma}^+ d_{\ell-\sigma} \rangle\} \quad (III-5a)$$

$$\delta_{i-\sigma} = \delta_{ij} \sum_{\ell} \{V_{fd}(R_i - R_{\ell}) \langle f_{i-\sigma}^+ d_{\ell-\sigma} \rangle - V_{df}(R_i - R_{\ell}) \langle d_{i-\sigma}^+ f_{\ell-\sigma} \rangle\} \quad (III-5b)$$

Nota-se portanto que $\gamma_{i-\sigma} = -\delta_{i-\sigma}$.

Estas quantidades são, no entanto nulas. Provaremos em apêndice, esta afirmativa.

Na matriz energia (III-5a) as linhas pontilhadas separam as contribuições dos elétrons tipo d e tipo f (com excessão das contribuições devidas à mistura no deslocamento da banda $\tilde{\Lambda}_{ij-\sigma}^d$). Pode também ser enfatizado que há completa simetria entre os elementos correspondentes ao caráter f e d, como consequência do conjunto de base (III-2) e do igual tratamento dado às correlações nas bandas, já que ambas são estreitas. Foi usada a invariância por translação, podendo-se então, escrever: $\langle n_{i-\sigma} \rangle = \langle n_{-\sigma} \rangle$ e os deslocamentos de banda $\tilde{\Lambda}_{ij-\sigma}^d$ e $\tilde{\Lambda}_{ij-\sigma}^f$ são definidos por:

$$\begin{aligned} \tilde{\Lambda}_{ij-\sigma}^d &= \Lambda_{ij-\sigma}^d - \delta_{ij} \sum_{\ell} V_{fd}(R_i-R_{\ell}) \{ \langle f_{\ell-\sigma}^+ d_{i-\sigma} \rangle - \langle n_{i\sigma}^d d_{i-\sigma} f_{\ell-\sigma}^+ \rangle \} \\ &\quad - \delta_{ij} \sum_{\ell} V_{df}(R_i-R_{\ell}) \langle n_{i\sigma}^d d_{i-\sigma}^+ f_{\ell-\sigma} \rangle \end{aligned} \quad (\text{III-5c})$$

$$\begin{aligned} \Lambda_{ij-\sigma}^d &= T_{ij}^d \langle n_{i-\sigma}^d n_{j-\sigma}^d \rangle + T_{ij}^d \{ \langle d_{i-\sigma}^+ d_{j\sigma}^+ d_{j-\sigma} d_{i\sigma} \rangle - \langle d_{j\sigma}^+ d_{j-\sigma}^+ d_{i-\sigma} d_{i\sigma} \rangle \} \\ &\quad - \delta_{ij} \sum_{\ell} T_{i\ell}^d \{ \langle d_{\ell-\sigma}^+ d_{i-\sigma} \rangle - \langle d_{\ell-\sigma}^+ d_{i-\sigma} n_{i\sigma}^d \rangle - \langle d_{i-\sigma}^+ d_{\ell-\sigma} n_{i\sigma}^d \rangle \} \end{aligned}$$

A expressão para $\tilde{\Lambda}_{ij-\sigma}^f$ é inteiramente similar a esta, substituindo-se os operadores respectivamente \underline{d} por \underline{f} ou \underline{f} por \underline{d} . Os elementos de (III-5) fora da diagonal produzem os efeitos de mistura entre os eletrons \underline{d} e \underline{f} correlacionados.

O termo $\langle [n_{i-\sigma}^d d_{i\sigma}, H]; n_{j-\sigma}^f f_{j\sigma}^+ \rangle$ é dado por

$$\begin{aligned} \langle [n_{i-\sigma}^d d_{i\sigma}, H]; n_{j-\sigma}^f f_{j\sigma}^+ \rangle &= V_{df}(R_i-R_j) \{ \langle n_{i-\sigma}^d n_{j-\sigma}^f \rangle - \langle d_{i-\sigma}^+ f_{j-\sigma} f_{j\sigma}^+ d_{i\sigma} \rangle \} \\ &\quad + V_{fd}(R_i-R_j) \langle f_{j-\sigma}^+ d_{i-\sigma} f_{j\sigma}^+ d_{i\sigma} \rangle \\ &= \Delta_{ij-\sigma}^{df} \end{aligned}$$

Pode-se, no entanto, escreve-lo como:

$$\begin{aligned} \Delta_{ij-\sigma}^{df} &= V_{df}(R_i-R_j) \{ \langle n_{-\sigma}^f \rangle \langle n_{-\sigma}^d \rangle + \langle \Delta n_{i-\sigma}^d \Delta n_{j-\sigma}^f \rangle - \langle d_{i-\sigma}^+ f_{j-\sigma} f_{j\sigma}^+ d_{i\sigma} \rangle \} - \\ &\quad V_{fd}(R_i-R_j) \langle f_{j-\sigma}^+ d_{i-\sigma} f_{j\sigma}^+ d_{i\sigma} \rangle \end{aligned} \quad (\text{III-5d})$$

onde

$$\langle \Delta n_{i-\sigma}^d \Delta n_{j-\sigma}^f \rangle = \langle \{ n_{i-\sigma}^d - \langle n_{i-\sigma}^d \rangle \} \{ n_{j-\sigma}^f - \langle n_{j-\sigma}^f \rangle \} \rangle \quad (\text{III-5e})$$

As mesmas considerações são válidas para $\Delta_{ij-\sigma}^{fd}$ substituindo-se \underline{f} por \underline{d} , como também os correspondentes operadores. No limite $U_d = U_f \rightarrow \infty$ a função:

$$\langle f_{j-\sigma}^+ d_{i-\sigma} f_{j\sigma}^+ d_{i\sigma} \rangle = 0$$

já que coexistiriam no mesmo sítio duas partículas de spin oposto. Como estaremos interessados particularmente nestas condições ($U_f = U_d \rightarrow \infty$) a quantidade anterior, torna-se:

$$\Delta_{ij-\sigma}^{df} = V_{df}(R_i - R_j) \{ \langle n_{-\sigma}^f \rangle \langle n_{-\sigma}^d \rangle + \langle \Delta n_{i-\sigma}^d \Delta n_{j-\sigma}^f \rangle - \langle d_{i-\sigma}^+ f_{j-\sigma} f_{j\sigma}^+ d_{i\sigma} \rangle \} \quad (\text{III-5f})$$

As considerações anteriores são igualmente válidas para

$\langle d_{j-\sigma}^+ f_{i-\sigma} d_{j\sigma}^+ f_{i\sigma} \rangle$, que também é nula. Consequentemente, segue-se que $\Delta_{ij-\sigma}^{fd}$ possui forma análoga a $\Delta_{ij-\sigma}^{df}$ com as devidas substituições de operadores \underline{f} por \underline{d} .

Usando agora a definição (III-4b), seguem-se as matrizes N e N^{-1}

$$N = \left[\begin{array}{cc|cc} \delta_{ij} & \langle n_{-\sigma}^d \rangle \delta_{ij} & 0 & 0 \\ \langle n_{-\sigma}^d \rangle \delta_{ij} & \langle n_{-\sigma}^d \rangle \delta_{ij} & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & \delta_{ij} & \langle n_{-\sigma}^f \rangle \delta_{ij} \\ 0 & 0 & \langle n_{-\sigma}^f \rangle \delta_{ij} & \langle n_{-\sigma}^f \rangle \delta_{ij} \end{array} \right] \quad (\text{III-6a})$$

$$N^{-1} = \left[\begin{array}{cc|cc} \frac{\delta_{ij}}{1-\langle n_{-\sigma}^d \rangle} & \frac{\delta_{ij}}{1-\langle n_{-\sigma}^d \rangle} & 0 & 0 \\ \frac{\delta_{ij}}{1-\langle n_{-\sigma}^d \rangle} & \frac{\delta_{ij}}{\langle n_{-\sigma}^d \rangle (1-\langle n_{-\sigma}^d \rangle)} & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & \frac{\delta_{ij}}{1-\langle n_{-\sigma}^f \rangle} & \frac{\delta_{ij}}{1-\langle n_{-\sigma}^f \rangle} \\ 0 & 0 & \frac{\delta_{ij}}{1-\langle n_{-\sigma}^f \rangle} & \frac{\delta_{ij}}{\langle n_{-\sigma}^f \rangle (1-\langle n_{-\sigma}^f \rangle)} \end{array} \right] \quad (\text{III-6b})$$

Outra vez as linhas pontilhadas enfatizam as contribuições tipo d e f à matriz de normalização.

Pode-se notar que os blocos d-d e ff em N e N^{-1} são formalmente idênticos aos resultados obtidos por Roth. Agora associado ao conjunto de base (III-2), introduz-se a matriz das funções de Green $G(\omega)$, definida por:

$$G_{ij} = \langle\langle A_i, A_j^+ \rangle\rangle_{\omega} \quad (\text{III-7a})$$

onde os A_i são membros de (III-2). A notação $\eta_1 = n_{i-\sigma}^d d_{i\sigma}$ e $\eta_2 = n_{i-\sigma}^f f_{i\sigma}$ leva-nos a:

$$G_{ij} = \begin{bmatrix} G_{ij}^{dd}(\omega) & G_{ij}^{d\eta_1}(\omega) & G_{ij}^{df}(\omega) & G_{ij}^{d\eta_2}(\omega) \\ G_{ij}^{\eta_1 d}(\omega) & G_{ij}^{\eta_1 \eta_1}(\omega) & G_{ij}^{\eta_1 f}(\omega) & G_{ij}^{\eta_1 \eta_2}(\omega) \\ G_{ij}^{fd}(\omega) & G_{ij}^{f\eta_1}(\omega) & G_{ij}^{ff}(\omega) & G_{ij}^{f\eta_2}(\omega) \\ G_{ij}^{\eta_2 d}(\omega) & G_{ij}^{\eta_2 \eta_1}(\omega) & G_{ij}^{\eta_2 f}(\omega) & G_{ij}^{\eta_2 \eta_2}(\omega) \end{bmatrix}$$

(III-7b)

Agora, seguindo a proposição Roth a matriz $G(\omega)$ satisfaz a seguinte equação de movimento:

$$(\omega I - E N^{-1}) G(\omega) = \frac{1}{2\pi} N \quad (\text{III-8})$$

Onde I é a matriz identidade. Então o próximo passo é calcular o produto EN^{-1} explicitamente, a fim de se obter as equações de movimento para as funções de Green.

Usando (III-5) e (III-6b), tem-se:

$$EN^{-1} =$$

Veja na página seguinte

$$EN^{-1} = \left[\begin{array}{c|c} \begin{array}{c} T_{ij}^d \\ \frac{T_{ij}^d \langle n_{-\sigma}^d \rangle - \tilde{\Lambda}_{ij-\sigma}^d}{1 - \langle n_{-\sigma}^d \rangle} \\ U_d \delta_{ij} + \frac{\tilde{\Lambda}_{ij-\sigma}^d \langle n_{-\sigma}^d \rangle^2 T_{ij}^d}{\langle n_{-\sigma}^d \rangle (1 - \langle n_{-\sigma}^d \rangle)} \\ U_d \delta_{ij} \end{array} & \begin{array}{c} V_{df}(R_i - R_j) \\ \frac{V_{df}(R_i - R_j) \langle n_{-\sigma}^d \rangle - \Delta_{ij-\sigma}^{df}}{1 - \langle n_{-\sigma}^d \rangle} \\ \frac{\Delta_{ij-\sigma}^{df} V_{df}(R_i - R_j) \langle n_{-\sigma}^d \rangle - \langle n_{-\sigma}^d \rangle}{\langle n_{-\sigma}^d \rangle (1 - \langle n_{-\sigma}^d \rangle)} \end{array} \\ \hline \begin{array}{c} V_{fd}(R_i - R_j) \\ \frac{V_{fd}(R_i - R_j) \langle n_{-\sigma}^f \rangle - \Delta_{ij-\sigma}^{fd}}{1 - \langle n_{-\sigma}^f \rangle} \\ 0 \\ \frac{\Delta_{ij-\sigma}^{fd} V_{fd}(R_i - R_j) \langle n_{-\sigma}^f \rangle - \langle n_{-\sigma}^f \rangle}{\langle n_{-\sigma}^f \rangle (1 - \langle n_{-\sigma}^f \rangle)} \end{array} & \begin{array}{c} T_{ij}^f \\ U_f \delta_{ij} \\ \frac{T_{ij}^f \langle n_{-\sigma}^f \rangle - \tilde{\Lambda}_{ij-\sigma}^f}{1 - \langle n_{-\sigma}^f \rangle} \\ U_f \delta_{ij} + \frac{\tilde{\Lambda}_{ij-\sigma}^f \langle n_{-\sigma}^f \rangle^2 T_{ij}^f}{\langle n_{-\sigma}^f \rangle (1 - \langle n_{-\sigma}^f \rangle)} \end{array} \end{array} \right]$$

(III-9)

OBS.: No cálculo da matriz acima, já foi utilizado o resultado: $\delta_{i-\sigma} = \gamma_{i-\sigma} = 0$, o que será justificado adiante (conferir apêndice).

c) Equações de movimento

Determinação do propagador $G_{ij}^{dd}(\omega)$ e comparação com a aproximação Hubbard

Usando (III-8), obtem-se as equações de movimento para as funções de

Green:

$$\omega G_{ij}^{dd}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \delta_{ij} + \sum_{\ell} T_{i\ell}^d G_{\ell j}^{dd}(\omega) + U_d G_{ij}^{n_1 d}(\omega) + \sum_{\ell} V_{df}(R_i - R_{\ell}) G_{\ell j}^{fd}(\omega) \quad (\text{III-10a})$$

$$\begin{aligned} \omega G_{ij}^{n_1 d}(\omega) &= U_d G_{ij}^{n_1 d}(\omega) + \sum_{\ell} \frac{\tilde{\Lambda}_{i\ell-\sigma}^d - \langle n_{-\sigma}^d \rangle^2 T_{i\ell}^d}{\langle n_{-\sigma}^d \rangle (1 - \langle n_{-\sigma}^d \rangle)} G_{\ell j}^{n_1 d}(\omega) + \\ &+ \sum_{\ell} \frac{T_{i\ell}^d \langle n_{-\sigma}^d \rangle - \tilde{\Lambda}_{i\ell-\sigma}^d}{1 - \langle n_{-\sigma}^d \rangle} G_{\ell j}^{dd}(\omega) + \sum_{\ell} \frac{V_{df}(R_i - R_{\ell}) \langle n_{-\sigma}^d \rangle - \Delta_{i\ell-\sigma}^{df}}{1 - \langle n_{-\sigma}^f \rangle} G_{\ell j}^{fd}(\omega) \\ &+ \sum_{\ell} \frac{\Delta_{i\ell-\sigma}^{df} - \langle n_{-\sigma}^f \rangle \langle n_{-\sigma}^d \rangle V_{df}(R_i - R_{\ell})}{\langle n_{-\sigma}^f \rangle (1 - \langle n_{-\sigma}^f \rangle)} G_{\ell j}^{n_2 d}(\omega) + \frac{1}{2\pi} \langle n_{-\sigma}^d \rangle \delta_{ij} \end{aligned} \quad (\text{III-10b})$$

$$\omega G_{ij}^{fd}(\omega) = \sum_{\ell} T_{i\ell}^f G_{\ell j}^{fd}(\omega) + U_f G_{ij}^{n_2 d}(\omega) + \sum_{\ell} V_{df}(R_i - R_{\ell}) G_{\ell j}^{dd}(\omega) \quad (\text{III-10c})$$

$$\begin{aligned} \omega G_{ij}^{n_2 d}(\omega) &= U_f G_{ij}^{n_2 d}(\omega) + \sum_{\ell} \frac{\tilde{\Lambda}_{i\ell-\sigma}^f - \langle n_{-\sigma}^f \rangle^2 T_{i\ell}^f}{\langle n_{-\sigma}^f \rangle (1 - \langle n_{-\sigma}^f \rangle)} G_{\ell j}^{n_2 d}(\omega) \\ &+ \sum_{\ell} \frac{T_{i\ell}^f \langle n_{-\sigma}^f \rangle - \tilde{\Lambda}_{i\ell-\sigma}^f}{1 - \langle n_{-\sigma}^f \rangle} G_{\ell j}^{fd}(\omega) + \sum_{\ell} \frac{V_{fd}(R_i - R_{\ell}) \langle n_{-\sigma}^f \rangle - \Delta_{i\ell-\sigma}^{fd}}{1 - \langle n_{-\sigma}^d \rangle} G_{\ell j}^{dd}(\omega) \end{aligned}$$

$$+ \sum_{\lambda} \frac{\Delta_{i\lambda-\sigma}^{fd} - \langle n_{-\sigma}^d \rangle \langle n_{-\sigma}^f \rangle V_{fd}(R_i - R_{\lambda})}{\langle n_{-\sigma}^d \rangle (1 - \langle n_{-\sigma}^d \rangle)} G_{\lambda j}^{n_i^d}(\omega) \quad (\text{III-10d})$$

Deve-se notar que nas equações acima foram removidas as aproximações feitas em trabalho anterior [27] nas equações (III-10b) e (III-10d); nestas condições estas equações envolvem todos os termos fornecidos pelo método Roth.

Observando-se as equações (III-10) nota-se que elas formam blocos "separados" no limite $U_d = U_f \rightarrow \infty$ no sentido de que de (III-10a) e (III-10b) obtém-se $G_{ij}^{dd}(\omega)$ em termos de $G_{ij}^{fd}(\omega)$ a qual é, por sua vez, completamente determinada pelas equações (III-10c) e (III-10d) em termos de $G_{ij}^{dd}(\omega)$.

Então, os efeitos das correlações d-d estão contidos em (III-10a, b) e as correspondentes correlações f-f aparecem em (III-10c, d). Essas correlações f-f são introduzidas no problema da propagação d uma vez que através do potencial V_{df} os elétrons d são misturados à banda f e então propagam-se em presença das correlações da banda f, após o que, retornam à banda d. Esta é a origem física dos elétrons "separados" acima. O deslocamento da banda $\bar{\epsilon}$ agora reescrito de um modo mais conveniente:

$$\begin{aligned} \tilde{\Lambda}_{ij-\sigma}^d &= T_{ij}^d \langle n_{-\sigma}^d \rangle^2 + T_{ij}^d \{ \langle n_{i-\sigma}^d n_{j-\sigma}^d \rangle - \langle n_{-\sigma}^d \rangle^2 \} - T_{ij}^d \{ \langle d_{i-\sigma}^+ d_{j-\sigma} d_{j\sigma}^+ d_{i\sigma} \rangle + \\ &+ \langle d_{j-\sigma}^+ d_{i-\sigma} d_{j\sigma}^+ d_{i\sigma} \rangle \} - \delta_{ij} \sum_m T_{im}^d \{ \langle d_{m-\sigma}^+ d_{i-\sigma} \rangle - \langle d_{m-\sigma}^d n_{i\sigma}^d d_{i-\sigma} \rangle \\ &- \langle n_{i\sigma}^d d_{i-\sigma}^+ d_{m-\sigma} \rangle \} - \delta_{ij} \sum_m V_{df}(R_i - R_m) \{ \langle f_{m-\sigma}^+ d_{i-\sigma} \rangle - \\ &- \langle n_{i\sigma}^d d_{i-\sigma} f_{m-\sigma}^+ \rangle \} - \delta_{ij} \sum_m V_{fd}(R_i - R_m) \langle n_{i\sigma}^d d_{i-\sigma}^+ f_{m-\sigma} \rangle \quad (\text{III-11}) \end{aligned}$$

O segundo e o terceiro termos de (III-11) podem ser escritos numa melhor forma:

$$T_{ij}^d \{ \langle n_{i-\sigma}^d n_{j-\sigma}^d \rangle - \langle n_{-\sigma}^d \rangle^2 \} = T_{ij}^d \langle [n_{i-\sigma}^d - \langle n_{-\sigma}^d \rangle] [n_{j-\sigma}^d - \langle n_{-\sigma}^d \rangle] \rangle \quad (\text{III-12a})$$

$$\begin{aligned} T_{ij}^d \{ \langle d_{i-\sigma}^+ d_{j-\sigma} d_{j\sigma}^+ d_{i\sigma} \rangle + \langle d_{j-\sigma}^+ d_{i-\sigma} d_{j\sigma}^+ d_{i\sigma} \rangle \} = \\ = T_{ij}^d \{ \langle (d_{i-\sigma}^+ d_{j-\sigma} + d_{j-\sigma}^+ d_{i-\sigma}) d_{j\sigma}^+ d_{i\sigma} \rangle \} \end{aligned} \quad (\text{III-12b})$$

As equações acima (III-12a) e (III-12b) descrevem respectivamente as correlações entre flutuações nos números de ocupação dos eletrons de spin- σ nos sítios i e j e o movimento correlacionado de eletrons de spin oposto entre os sítios i e j .

A equação (III-10b) pode ser reescrita numa forma mais clara ao se introduzir as seguintes definições:

$$\begin{aligned} \alpha_i^{-\sigma} = \frac{\delta_{ij}}{\langle n_{-\sigma}^d \rangle (1 - \langle n_{-\sigma}^d \rangle)} \left\{ \sum_m T_{im}^d \left[\langle d_{m-\sigma}^+ d_{i-\sigma} \rangle - \langle d_{m-\sigma}^+ n_{i\sigma}^d d_{i-\sigma} \rangle - \langle n_{i\sigma}^d d_{i-\sigma}^+ d_{m-\sigma} \rangle \right] + \right. \\ \left. + \sum_m V_{df}(R_i - R_m) \left[\langle f_{m-\sigma}^+ d_{i-\sigma} \rangle - \langle n_{i\sigma}^d d_{i-\sigma} f_{m-\sigma}^+ \rangle \right] - \right. \end{aligned} \quad (\text{III-13a})$$

$$\left. - \sum_m V_{fd}(R_i - R_m) \langle f_{m-\sigma} n_{i\sigma}^d d_{i-\sigma}^+ \rangle \right\} \quad (\text{III-13a})$$

$$\begin{aligned} \tilde{T}_{ij}^d = \frac{T_{ij}^d}{\langle n_{-\sigma}^d \rangle (1 - \langle n_{-\sigma}^d \rangle)} \{ \langle (n_{i-\sigma}^d - \langle n_{i-\sigma}^d \rangle) (n_{j-\sigma}^d - \langle n_{j-\sigma}^d \rangle) \rangle - \\ - \langle (d_{i-\sigma}^+ d_{j-\sigma} + d_{j-\sigma}^+ d_{i-\sigma}) d_{j\sigma}^+ d_{i\sigma} \rangle \} \end{aligned} \quad (\text{III-13b})$$

$$\Delta_{ij-\sigma}^{df} = \langle n_{-\sigma}^f \rangle (1 - \langle n_{-\sigma}^f \rangle) \alpha_{ij-\sigma}^{df} + V_{df}(R_i - R_j) \langle n_{-\sigma}^d \rangle \langle n_{-\sigma}^f \rangle \quad (\text{III-13c})$$

definição análoga poderia ser adotada para $\Delta_{ij-\sigma}^{fd}$ com as devidas modificações.

Ficando (III-10b) da seguinte forma:

$$\begin{aligned}
 \omega G_{ij}^{n_1^d}(\omega) &= \frac{1}{2\pi} \langle n_{-\sigma}^d \rangle \delta_{ij} + \langle n_{-\sigma}^d \rangle \sum_{\ell} \tilde{T}_{i\ell}^d G_{\ell j}^{dd}(\omega) + U_d G_{ij}^{n_1^d}(\omega) + \\
 &+ \langle n_{-\sigma}^d \rangle \sum_{\ell} V_{df}(R_i - R_{\ell}) G_{\ell j}^{fd}(\omega) + \sum_{\ell} \tilde{T}_{i\ell}^d \{G_{\ell j}^{n_1^d}(\omega) - \langle n_{-\sigma}^d \rangle G_{\ell j}^{dd}(\omega)\} + \\
 &\alpha_i^{-\sigma} \{G_{ij}^{n_1^d}(\omega) - \langle n_{-\sigma}^d \rangle G_{ij}^{dd}(\omega)\} \\
 &\langle n_{-\sigma}^f \rangle \sum_{\ell} \alpha_{i\ell-\sigma}^{df} G_{\ell j}^{fd}(\omega) + \sum_{\ell} \alpha_{i\ell-\sigma}^{df} G_{\ell j}^{n_2^d}(\omega) \quad (III-14)
 \end{aligned}$$

Sugeridos pela equação (III-15) define-se agora as "funções de Green flutuação".

$$\langle\langle [n_{i-\sigma}^d - \langle n_{i-\sigma}^d \rangle] d_{i\sigma}; d_{j\sigma}^+ \rangle\rangle_{\omega} = G_{ij}^{n_1^d}(\omega) - \langle n_{-\sigma}^d \rangle G_{ij}^{dd}(\omega) \quad (III-14a)$$

$$\langle\langle [n_{i-\sigma}^f - \langle n_{i-\sigma}^f \rangle] f_{i\sigma}; d_{j\sigma}^+ \rangle\rangle_{\omega} = G_{ij}^{n_2^d}(\omega) - \langle n_{-\sigma}^f \rangle G_{ij}^{fd}(\omega) \quad (III-14b)$$

Essas flutuações descrevem: (III-14a) propagação de um elétron de spin σ do sítio j para o sítio i em presença de uma flutuação no número de ocupação dos elétrons de spin- σ no sítio i ; e (III-14b) a propagação de um elétron de spin- σ originalmente d no sítio j que passa para a banda f no sítio i em presença de uma flutuação $\Delta n_{-\sigma}^f$. A equação de movimento \bar{e} , então:

$$\begin{aligned}
 \omega G_{ij}^{n_1^d}(\omega) &= \frac{1}{2\pi} \langle n_{-\sigma}^d \rangle \delta_{ij} + \langle n_{-\sigma}^d \rangle \sum_{\ell} \tilde{T}_{i\ell}^d G_{\ell j}^{dd}(\omega) + U_d G_{ij}^{n_1^d}(\omega) + \\
 &+ \langle n_{-\sigma}^d \rangle \sum_{\ell} V_{df}(R_i - R_{\ell}) G_{\ell j}^{fd}(\omega) + \alpha_i^{-\sigma} \langle\langle [n_{i-\sigma}^d - \langle n_{i-\sigma}^d \rangle] d_{i\sigma}; d_{j\sigma}^+ \rangle\rangle_{\omega} + \\
 &+ \sum_{\ell} \tilde{T}_{i\ell}^d \langle\langle [n_{\ell-\sigma}^d - \langle n_{\ell-\sigma}^d \rangle] d_{\ell\sigma}; d_{j\sigma}^+ \rangle\rangle_{\omega} + \\
 &+ \sum_{\ell} \alpha_{i\ell-\sigma}^{df} \langle\langle [n_{\ell-\sigma}^f - \langle n_{\ell-\sigma}^f \rangle] f_{i\sigma}; d_{j\sigma}^+ \rangle\rangle_{\omega} \quad (III-15)
 \end{aligned}$$

A interpretação física de (III-15) é mais facilmente vista, lembrando-se que a aproximação Hubbard para a equação de movimento da função de Green do propagador $G_{ij}^{n_1 d}(\omega)$ [23] é a seguinte:

$$\omega G_{ij}^{n_1 d}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \langle n_{-\sigma}^d \rangle \delta_{ij} + U_d G_{ij}^{n_1 d}(\omega) + \langle n_{-\sigma}^d \rangle \sum_{\ell} T_{i\ell}^d G_{\ell j}^{dd}(\omega) + \langle n_{-\sigma}^d \rangle \sum_{\ell} V_{df}(R_i - R_{\ell}) G_{\ell j}^{fd}(\omega) \quad (\text{III-16})$$

Comparação entre as equações (III-16) e (III-17) mostram que há os seguintes termos extra introduzidos pela linearização:

$$\alpha_i^{-\sigma} \langle\langle (n_{i-\sigma}^d - \langle n_{i-\sigma}^d \rangle) d_{i\sigma}; d_{j\sigma}^+ \rangle\rangle_{\omega} \quad (\text{III-17a})$$

$$\sum_{\ell} \tilde{T}_{i\ell}^d \langle\langle (n_{\ell-\sigma}^d - \langle n_{\ell-\sigma}^d \rangle) d_{\ell\sigma}; d_{j\sigma}^+ \rangle\rangle_{\omega} \quad (\text{III-17b})$$

$$\sum_{\ell} \alpha_{i\ell-\sigma}^{df} \langle\langle (n_{\ell-\sigma}^f - \langle n_{\ell-\sigma}^f \rangle) f_{\ell\sigma}; d_{j\sigma}^+ \rangle\rangle_{\omega} \quad (\text{III-17c})$$

Voltamos a lembrar que a simetria de translação, está sempre presente:

$$\langle n_{i-\sigma}^d \rangle = \langle n_{\ell-\sigma}^d \rangle = \langle n_{-\sigma}^d \rangle.$$

As equações (III-17) incluem os processos de propagações com flutuações nos números de ocupação.

No desacoplamento Hubbard, essas flutuações são completamente inexistentes. Os três termos (III-17) descrevem em caráter geral a influência de flutuações de elétrons de spin $-\sigma$ sobre a dinâmica de elétrons σ . Esses termos tem a seguinte interpretação:

1) Termo (III-17a):

Descreve-se um dos efeitos do movimento de um elétron $-\sigma$. De acordo com a definição (III-13a) a flutuação $(n_{i-\sigma}^d - \langle n_{i-\sigma}^d \rangle)$ deve-se a duas contribuições:

i) Em primeiro lugar devido ao termo de transferência T_{im}^d um elétron $-\sigma$ pode propagar-se do sítio i até o m durante a propagação de um elétron σ de j para i .

ii) Por outro lado, devido a mistura $f-d$ um elétron d de spin $-\sigma$ pode ser admitido na banda f contribuindo também para a flutuação do número de ocupação.

2) Termo (III-17b):

Evidencia outro tipo de influência de movimento de elétrons $-\sigma$ à propagação de um elétron σ .

Vemos pela equação (III-17b) que a transferência de um elétron de j para i , se faz através de um sítio intermediário l e com uma amplitude de transferência efetiva \tilde{T}_{il}^d cuja origem pode ser identificada através do termo (III-13b) e que se deve à diferença entre as funções de correlação associadas aos seguintes efeitos:

i) Devido à correlação entre flutuações do número de ocupação de elétrons - no sítio intermediário l e no final i .

ii) Devido ao movimento correlacionado de elétrons de spin oposto entre o sítio intermediário l e o final i .

3) Termo (III-17c):

A exemplo do que ocorreu com o termo cinético (III-17b), a admissão de elétrons \underline{d} na banda \underline{f} agora é feita através de uma modificação no potencial de mistura $V_{df}(R_i - R_l)$. Esta modificação se explicita no termo $\alpha_{il-\sigma}^{df}$ e se deve também à correlação entre flutuações de elétrons $-\sigma$ \underline{d} e \underline{f} em sítio intermediário \underline{l} e a modificação de caráter correlacionada de elétrons de spin oposto. Isto pode ser visto através das definições (III-5d) e (III-5e), notando-se que estes processos são proporcionais aos elementos de matriz $V_{df}(R_i - R_l)$.

Interpretações na mesma linha podem ser dadas às equações (III-10c) e (III-10d) com relação as correlações entre elétrons \underline{f} ou mesmo envolven do mistura. Em particular uma equação semelhante à (III-15) pode ser obtida para $G_{ij}^{n_2 d}(\omega)$, por simples troca de operadores \underline{d} por \underline{f} , seguindo-se idêntica interpretação física.

É necessário lembrar que na aproximação Hubbard esses três termos não aparecem, conseqüentemente os processos físicos interpretados no conjunto de equações (III-17) não são considerados em tal aproximação.

Os efeitos acima descritos darão origem a deslocamentos relativos das sub-bandas de spin \uparrow ou \downarrow e renormalização das relações ϵ_k , para as bandas \underline{d} e \underline{f} e modificação do potencial de mistura.

Transformadas de Fourier das equações de movimento

Vamos partir das transformadas de Fourier das equações (III-10).

Redefinindo-se os deslocamentos de banda transformados $\tilde{\Lambda}_{k-\sigma}^d$ e $\tilde{\Lambda}_{k-\sigma}^f$.

$$\tilde{\Lambda}_{k-\sigma}^d = \langle n_{-\sigma}^d \rangle (1 - \langle n_{-\sigma}^d \rangle) \tilde{W}_{k-\sigma}^d + \epsilon_k^d \langle n_{-\sigma}^d \rangle^2 \quad (\text{III-18a})$$

$$\tilde{\Lambda}_{k-\sigma}^f = \langle n_{-\sigma}^f \rangle (1 - \langle n_{-\sigma}^f \rangle) \tilde{W}_{k-\sigma}^f + \varepsilon_k^f \langle n_{-\sigma}^f \rangle^2 \quad (\text{III-18b})$$

obtem-se as transformadas de Fourier das equações (III-10):

$$(\omega - \varepsilon_k^d) G_{kk'}^{dd}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \delta_{kk'} + U_d G_{kk'}^{n_1 d}(\omega) + V_{df}(K) G_{kk'}^{fd}(\omega) \quad (\text{III-19a})$$

$$\begin{aligned} (\omega - U_d) G_{kk'}^{n_1 d}(\omega) &= \frac{1}{2\pi} \langle n_{-\sigma}^d \rangle \delta_{kk'} + \langle n_{-\sigma}^d \rangle (\varepsilon_k^d - \tilde{W}_{k-\sigma}^d) G_{kk'}^{dd}(\omega) \\ &+ \tilde{W}_{k-\sigma}^d G_{kk'}^{n_1 d}(\omega) + \{ \langle n_{-\sigma}^d \rangle V_{df}(K) - \langle n_{-\sigma}^f \rangle \alpha_{k-\sigma}^{df} \} G_{kk'}^{fd}(\omega) \\ &+ \alpha_{k-\sigma}^{df} G_{kk'}^{n_2 d}(\omega) \end{aligned} \quad (\text{III-19b})$$

$$(\omega - \varepsilon_k^f) G_{kk'}^{fd}(\omega) = U_f G_{kk'}^{n_2 d}(\omega) + V_{fd}(K) G_{kk'}^{dd}(\omega) \quad (\text{III-19c})$$

$$\begin{aligned} (\omega - U_f) G_{kk'}^{n_2 d}(\omega) &= \tilde{W}_{k-\sigma}^f G_{kk'}^{n_2 d}(\omega) + \langle n_{-\sigma}^f \rangle (\varepsilon_k^f - \tilde{W}_{k-\sigma}^f) G_{kk'}^{fd}(\omega) \\ &+ \{ \langle n_{-\sigma}^f \rangle V_{fd}(K) - \langle n_{-\sigma}^d \rangle \alpha_{k-\sigma}^{fd} \} G_{kk'}^{dd}(\omega) + \\ &+ \alpha_{k-\sigma}^{fd} G_{kk'}^{n_1 d}(\omega) \end{aligned} \quad (\text{III-19d})$$

Para obtenção destas equações transformadas Fourier, utilizamos as definições usuais para ε_k , $\tilde{W}_{k-\sigma}$, além da definição:

$$\alpha_{k-\sigma}^{df} = \sum_{i,j} \alpha_{ij-\sigma}^{df} e^{iK(R_i - R_j)} \quad (\text{III-19e})$$

e de outra similar para $\alpha_{k-\sigma}^{fd}$.

Estas definições são consequência de

$$\Delta_{k-\sigma}^{df} = \sum_{i,j} \Delta_{ij-\sigma}^{df} e^{iK(R_i - R_j)} \quad (\text{III-19f})$$

Vamos resolver estas equações para obter $G_{kk'}^{dd}(\omega)$ no limite $U_d \rightarrow \infty$,

$$U_f \rightarrow \infty$$

$$U_d G_{kk'}^{n_1 d}(\omega) = -\frac{1}{2\pi} \langle n_{-\sigma}^d \rangle \delta_{kk'} - \langle n_{-\sigma}^d \rangle (\epsilon_k^d - \tilde{W}_{k-\sigma}^d) G_{kk'}^{dd}(\omega) - \{ \langle n_{-\sigma}^d \rangle V_{df}(K) - \langle n_{-\sigma}^f \rangle \alpha_{k-\sigma}^{df} \} G_{kk'}^{fd}(\omega) \quad (III-20a)$$

$$U_f G_{kk'}^{n_2 d}(\omega) = -\{ \langle n_{-\sigma}^f \rangle V_{fd}(K) - \langle n_{-\sigma}^d \rangle \alpha_{k-\sigma}^{fd} \} G_{kk'}^{dd}(\omega) - \langle n_{-\sigma}^f \rangle (\epsilon_k^f - \tilde{W}_{k-\sigma}^f) G_{kk'}^{fd}(\omega)$$

$$\lim U_f \rightarrow \infty$$

Na obtenção de (III-20a) e (III-20b) foi utilizado o fato (deduzido de (III-19b) e (III-19d) de que $\lim_{U_f, U_d \rightarrow \infty} G_k^{n_1 d}(\omega) = \lim_{U_d, U_f \rightarrow \infty} G_k^{n_2 d}(\omega) = 0$.

As equações (III-20) combinadas com (III-19a) e (III-19c) fornecem:

$$\left[\omega - \epsilon_k^d (1 - \langle n_{-\sigma}^d \rangle) - \langle n_{-\sigma}^d \rangle \tilde{W}_{k-\sigma}^d \right] G_{kk'}^{dd}(\omega) = \frac{1}{2\pi} (1 - \langle n_{-\sigma}^d \rangle) \delta_{kk'} + V_{df}(K) (1 - \langle n_{-\sigma}^d \rangle) G_{kk'}^{fd}(\omega) + \langle n_{-\sigma}^f \rangle \alpha_{k-\sigma}^{df} G_{kk'}^{fd}(\omega) \quad (III-21a)$$

$$\left[\omega - \epsilon_k^f (1 - \langle n_{-\sigma}^f \rangle) - \langle n_{-\sigma}^f \rangle \tilde{W}_{k-\sigma}^f \right] G_{kk'}^{fd}(\omega) = V_{fd}(K) (1 - \langle n_{-\sigma}^f \rangle) G_{kk'}^{dd}(\omega) + \langle n_{-\sigma}^d \rangle \alpha_{k-\sigma}^{fd} G_{kk'}^{dd}(\omega) \quad (III-21b)$$

$$G_{kk'}^{fd}(\omega) = \frac{V_{df}(K) (1 - \langle n_{-\sigma}^f \rangle) + \langle n_{-\sigma}^d \rangle \alpha_{k-\sigma}^{fd}}{\omega - \epsilon_k^f (1 - \langle n_{-\sigma}^f \rangle) - \langle n_{-\sigma}^f \rangle \tilde{W}_{k-\sigma}^f} G_{kk'}^{dd}(\omega) \quad (III-22)$$

É importante notar que a expressão (III-22) inclui a contribuição do termo $\alpha_{k-\sigma}^{fd}$ que como já foi dito está relacionado com flutuações e correlações também proporcionais a $V_{df}(K)$. Deste modo, pode-se concluir que também neste caso

os propagadores $G_{kk'}^{fd}(\omega)$ e $G_{kk'}^{dd}(\omega)$ estão relacionados pelo potencial de mistura $V_{df}(K)$.

Reescrevendo a equação (III-21a):

$$\{\omega - \varepsilon_k^d(1 - \langle n_{-\sigma}^d \rangle) - \langle n_{-\sigma}^d \rangle \tilde{W}_{k-\sigma}^d\} G_{kk'}^{dd}(\omega) = \frac{1}{2\pi} (1 - \langle n_{-\sigma}^d \rangle) \delta_{kk'} \\ + \{V_{df}(K)(1 - \langle n_{-\sigma}^d \rangle) + \langle n_{-\sigma}^f \rangle \alpha_{k-\sigma}^{df}\} G_{kk'}^{fd}(\omega) \quad (\text{III-23})$$

De onde se pode obter:

$$G_{kk'}^{dd}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \delta_{kk'} \times$$

$$1 - \langle n_{-\sigma}^d \rangle$$

$$\times \frac{\omega - \varepsilon_k^d(1 - \langle n_{-\sigma}^d \rangle) - \langle n_{-\sigma}^d \rangle \tilde{W}_{k-\sigma}^d - \{V_{fd}(K)(1 - \langle n_{-\sigma}^f \rangle) + \langle n_{-\sigma}^d \rangle \alpha_{k-\sigma}^{fd}\} \{V_{df}(K)(1 - \langle n_{-\sigma}^d \rangle) + \langle n_{-\sigma}^f \rangle \alpha_{k-\sigma}^{df}\}}{\omega - \varepsilon_k^f(1 - \langle n_{-\sigma}^f \rangle) - \langle n_{-\sigma}^f \rangle \tilde{W}_{k-\sigma}^f} \quad (\text{III-24})$$

Observa-se desta última expressão (III-24) que $G_{kk'}^{dd}(\omega)$ é diagonal em K (proporcional a $\delta_{kk'}$). Como $G_{kk'}^{fd}$ é proporcional a $G_{kk'}^{dd}(\omega)$, segue-se que é também diagonal em K .

Obtenção do propagador $G_{k\sigma}^{dd}(\omega)$ em função de $V_{df}(K)$ efetivo

Inicialmente vamos reescrever o propagador (III-25) em uma forma mais útil para a definição de grandezas efetivas. Vamos partir da identidade:

$$V_{fd}(K)(1 - \langle n_{-\sigma}^f \rangle) + \langle n_{-\sigma}^d \rangle \alpha_{k-\sigma}^{fd} = \frac{V_{fd}(K)(1 - \langle n_{-\sigma}^f \rangle)(1 - \langle n_{-\sigma}^d \rangle) + \langle n_{-\sigma}^d \rangle(1 - \langle n_{-\sigma}^d \rangle) \alpha_{k-\sigma}^{fd}}{1 - \langle n_{-\sigma}^d \rangle}$$

$$= \frac{V_{fd}(K)(1-\langle n_{-\sigma}^d \rangle - \langle n_{-\sigma}^f \rangle) + [V_{fd}(K)\langle n_{-\sigma}^d \rangle \langle n_{-\sigma}^f \rangle + \langle n_{-\sigma}^d \rangle (1-\langle n_{-\sigma}^d \rangle) \alpha_{k-\sigma}^{fd}]}{1 - \langle n_{-\sigma}^d \rangle} \quad (\text{III-25a})$$

e analogamente:

$$V_{df}(K)(1-\langle n_{-\sigma}^d \rangle) + \langle n_{-\sigma}^f \rangle \alpha_{k-\sigma}^{df} = \frac{V_{df}(K)(1-\langle n_{-\sigma}^d \rangle - \langle n_{-\sigma}^f \rangle) + [V_{df}(K)\langle n_{-\sigma}^d \rangle \langle n_{-\sigma}^f \rangle + \langle n_{-\sigma}^f \rangle (1-\langle n_{-\sigma}^f \rangle) \alpha_{k-\sigma}^{df}]}{1 - \langle n_{-\sigma}^f \rangle} \quad (\text{III-25b})$$

Os termos entre colchetes são precisamente a transformada de Fourier das quantidades $\Delta_{ij-\sigma}^{fd}$ e $\Delta_{ij-\sigma}^{df}$ definidas em (III-14c); portanto:

$$\{V_{fd}(K)(1-\langle n_{-\sigma}^f \rangle) + \langle n_{-\sigma}^d \rangle \alpha_{k-\sigma}^{fd}\} \{V_{df}(K)(1-\langle n_{-\sigma}^d \rangle) + \langle n_{-\sigma}^f \rangle \alpha_{k-\sigma}^{df}\} = \\ = \left\{ \frac{V_{fd}(K)(1-\langle n_{-\sigma}^d \rangle - \langle n_{-\sigma}^f \rangle) + \Delta_{k-\sigma}^{fd}}{1 - \langle n_{-\sigma}^d \rangle} \right\} \left\{ \frac{V_{df}(K)(1-\langle n_{-\sigma}^d \rangle - \langle n_{-\sigma}^f \rangle) + \Delta_{k-\sigma}^{df}}{1 - \langle n_{-\sigma}^f \rangle} \right\} \quad (\text{III-25c})$$

Neste ponto vamos utilizar a forma explícita das funções $\Delta_{k-\sigma}^{df}$ e $\Delta_{k-\sigma}^{fd}$ definidas em (III-5f) no limite de fortes correlações; lembramos que $\Delta_{ij-\sigma}^{df}$ é definida neste limite por:

$$\Delta_{ij-\sigma}^{df} = V_{df}(R_i - R_j) \{ \langle n_{-\sigma}^d \rangle \langle n_{-\sigma}^f \rangle + \langle \Delta n_{i-\sigma}^d \Delta n_{j-\sigma}^f \rangle - \langle d_{i-\sigma}^+ f_{j-\sigma} f_{j\sigma}^+ d_{i\sigma} \rangle \} \quad (\text{III-26a})$$

e analogamente para $\Delta_{ij-\sigma}^{fd}$ trocando-se d por f . Dentro do espírito de ligações fortes e lembrando a origem de V_{df} como o elemento de matriz do potencial entre funções d e f centradas em sítios adjacentes podemos assumir analogamente ao tunelamento T_{ij} que

$$\Delta_{ij-\sigma}^{df} = V_{df}(R_0 - R_\delta) \{ \langle n_{-\sigma}^d \rangle \langle n_{-\sigma}^f \rangle + \langle \Delta n_{0-\sigma}^d \Delta n_{1-\sigma}^f \rangle - \langle d_{0-\sigma}^+ f_{1-\sigma} f_{1\sigma}^+ d_{0\sigma} \rangle \} \\ V_{df}(R_0 - R_\delta) A_{-\sigma}^{df} = T_{0\delta}^{df} A_{-\sigma}^{df} \quad (\text{III-26b})$$

onde $V_{df}(R_0 - R_\delta) = \langle \phi_d(R) | \Delta V | \phi_f(R+R_1) \rangle$, R_1 denotando um primeiro vizinho qualquer, R_δ

Analogamente:

$$\Delta_{ij-\sigma}^{fd} = V_{fd}(R_0 - R_\delta) A_{-\sigma}^{fd} \quad (\text{III-26c})$$

Portanto, as transformadas Fourier se escrevem:

$$\begin{aligned} \Delta_{k-\sigma}^{df} &= V_{df}(K) A_{-\sigma}^{df} \\ \Delta_{k-\sigma}^{fd} &= V_{fd}(K) A_{-\sigma}^{fd} \end{aligned} \quad (\text{III-26d})$$

onde $V_{df}(K) = \langle \phi_d(R) | \Delta V | \phi_f(R+R_1) \rangle S'(K)$. Estes resultados permitem obter o propagador $G_{k\sigma}^{dd}(\omega)$, usando-se (III-25c), da seguinte maneira:

$$G_{k\sigma}^{dd}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \frac{1 - \langle n_{-\sigma}^d \rangle}{\omega - \epsilon_k^d (1 - \langle n_{-\sigma}^d \rangle) - \langle n_{-\sigma}^d \rangle \tilde{W}_{k-\sigma}^d - \frac{|V_{df}(K)|^2 \Gamma_{-\sigma}^{df}}{\omega - \epsilon_k^f (1 - \langle n_{-\sigma}^f \rangle) - \langle n_{-\sigma}^f \rangle \tilde{W}_{k-\sigma}^f}} \quad (\text{III-27a})$$

onde

$$\Gamma_{-\sigma}^{df} = \left\{ \frac{1 - \langle n_{-\sigma}^d \rangle - \langle n_{-\sigma}^f \rangle + A_{-\sigma}^{fd}}{1 - \langle n_{-\sigma}^d \rangle} \right\} \left\{ \frac{1 - \langle n_{-\sigma}^d \rangle - \langle n_{-\sigma}^f \rangle + A_{-\sigma}^{df}}{1 - \langle n_{-\sigma}^f \rangle} \right\} \quad (\text{III-27b})$$

No apêndice C mostraremos que uma condição necessária e suficiente para existir simetria de translação nos termos de hibridização é:

$$A_{-\sigma}^{df} = A_{-\sigma}^{fd} = A_{-\sigma}^M \quad (\text{III-28})$$

Nestas condições:

$$|V_{df}(K)|^2 \Gamma_{-\sigma}^{df} = |V_{df}(K)|^2 \left\{ \frac{1 - \langle n_{-\sigma}^d \rangle - \langle n_{-\sigma}^f \rangle + A_{-\sigma}^M}{(1 - \langle n_{-\sigma}^d \rangle)(1 - \langle n_{-\sigma}^f \rangle)} \right\}^2 (1 - \langle n_{-\sigma}^d \rangle)(1 - \langle n_{-\sigma}^f \rangle)$$

$$= |V_{df-\sigma}^{ef}(K)|^2 (1 - \langle n_{-\sigma}^d \rangle)(1 - \langle n_{-\sigma}^f \rangle) \quad (\text{III-29a})$$

onde

$$|V_{df-\sigma}^{ef}(K)|^2 = |V_{df}(K)|^2 \left\{ \frac{1 - \langle n_{-\sigma}^f \rangle - \langle n_{-\sigma}^d \rangle + A_{-\sigma}^M}{(1 - \langle n_{-\sigma}^f \rangle)(1 - \langle n_{-\sigma}^d \rangle)} \right\} \quad (\text{III-29b})$$

A equação (III-24) pode então ser reescrita numa forma mais adequada:

$$G_{k\sigma}^{dd}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \frac{1 - \langle n_{-\sigma}^d \rangle}{\omega - \epsilon_k^d (1 - \langle n_{-\sigma}^d \rangle) - \langle n_{-\sigma}^d \rangle \tilde{W}_{k-\sigma}^d - (1 - \langle n_{-\sigma}^d \rangle) |V_{df-\sigma}^{ef}(K)|^2 g_{k\sigma}^{ff}(\omega)}$$

(III-30a)

tomando agora

$$\bar{\epsilon}_k^d = \epsilon_k^d + |V_{df-\sigma}^{ef}(K)|^2 g_{k\sigma}^{ff}(\omega) \quad (\text{III-30a})$$

tem-se:

$$G_{k\sigma}^{dd}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \frac{1 - \langle n_{-\sigma}^d \rangle}{\omega - \bar{\epsilon}_k^d (1 - \langle n_{-\sigma}^d \rangle) - \langle n_{-\sigma}^d \rangle \tilde{W}_{k-\sigma}^d} \quad (\text{III-30b})$$

Nota-se que $G_{k\sigma}^{dd}(\omega)$ é idêntico ao propagador obtido por Roth para o elétron d, porém com as seguintes diferenças:

- i) As energias de banda $\bar{\epsilon}_k^d$ aparecem renormalizadas pela mistura com a banda f através da ação do potencial efetivo de mistura $|V_{df-\sigma}^{ef}(K)|^2$.
- ii) No deslocamento de banda $\tilde{W}_{k-\sigma}^d$ aparece contribuição devido a mistura entre bandas.

Conclusões

Esses resultados mostram que nessa descrição de um metal de actinídeo, as energias das bandas \underline{d} e \underline{f} aparecem com novas relações de dispersão. Essas novas relações de dispersão diferem do metal de transição no seguinte aspecto:

Observemos que no presente caso o propagador \underline{d} apresenta os efeitos de estreitamento e deslocamento idêntico ao obtido para o caso do metal de transição e com um efeito de renormalização da energia \underline{d} através da mistura $d-f$, só que agora as correlações na banda \underline{f} também se fazem presentes. Devido a este tratamento, o potencial de mistura $V_{df\sigma}^{ef}(K)$ já aparece transformado pelos efeitos da correlação em ambas as bandas. Recordemos que no caso anterior a renormalização era feita pelo potencial $V_{ds}(K)$ simplesmente. Naquele caso os efeitos da correlação que só estavam presentes na banda \underline{d} eram devidamente considerados no estreitamento e no deslocamento sem influência no potencial $V_{sd}(K)$.

Essa diferença de comportamento da mistura é fundamental. No caso anterior a influência da mistura, além do usual espalhamento das densidades de estados em um intervalo de energia maior [21], [22], [23], [24]. Poderia assumir valores diferentes para as bandas \uparrow e \downarrow por causa da dependência em K e dos deslocamentos relativos das bandas (\uparrow e \downarrow). Agora ele já pode ser diferente do valor não renormalizado V_{df} e incorporar uma dependência em spin intrínseca, não vinculada apenas ao deslocamento de banda (não esqueçamos que $V_{df\sigma}^{ef}(K)$ é dependente de spin). Assim a aproximação introduz uma nova condição ao potencial $V_{df}(K)$ que vem se somar aos efeitos conhecidos.

Nos tratamentos existentes na literatura, a tendência geral do potencial V_{df} é criar condições desfavoráveis no aparecimento de ordem mag-

DENSIDADES DE ESTADOS (Unidades arbitrárias)

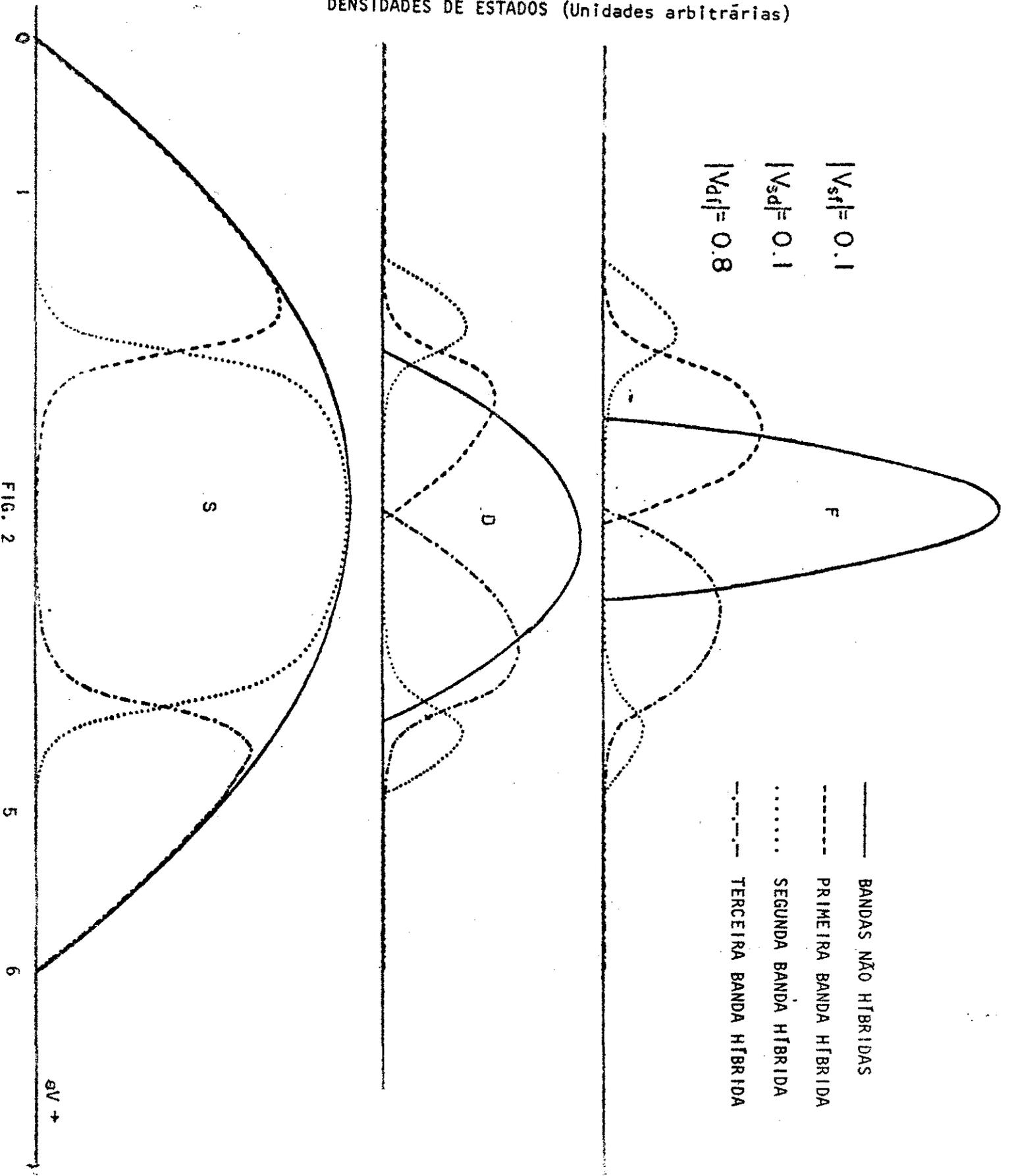


FIG. 2

nética, através do espalhamento das densidades de estado (ver figura 2) [23]. No presente caso ã este efeito vem se somar a dependência explícita em spin que pode introduzir um "grau de liberdade" adicional ã ação de V_{df} em relação as propriedades magnéticas dos metais de actinídeos. Neste sentido, esse resultado enriquece os efeitos da mistura s-f.

Proposta de auto-consistência nos limites $U = U_f \rightarrow \infty$

Tal como fizemos nos dois casos anteriores, vamos apresentar também neste capítulo, duas propostas de auto-consistência que visam a determinar a parte dependente de K do deslocamento de banda. No decorrer deste capítulo, vimos que deslocamentos de bandas encontram-se presentes em ambas as bandas (d e f). As soluções para as funções de correlação destes termos devem então ser obtidas para ambas as bandas. Apresentaremos de modo explícito, a solução para uma banda, sendo a da outra, perfeitamente análoga trocando-se apenas os correspondentes operadores.

Em relação aos capítulos precedentes, a única novidade reside no fato de que agora aparecem novas funções de correlação (que dão origem ao potencial efetivo $V_{df\sigma}^{ef}(K)$) obtidas através de operadores d e f . Vamos propor também para essas funções soluções auto-consistentes seguindo a mesma filosofia adotada no caso dos deslocamentos de banda.

a) Primeira alternativa de auto-consistência

1. Funções do deslocamento de banda

Aqui as quantidades em questão são perfeitamente análogas às correspondentes do capítulo anterior. Fazemos hipóteses semelhantes ($U_d = U_f \rightarrow \infty$) e transferência apenas entre primeiros vizinhos).

Da definição (III-5c) podemos ver que a estrutura do deslocamento de banda para este caso é fundamentalmente a mesma que a do capítulo anterior. Desta mesma expressão, após a transformação Fourier, podemos escrever:

$$\begin{aligned} \tilde{\Lambda}_{k-\sigma}^d &= \Lambda_{k-\sigma}^d - \sum_k V_{fd}(K) (F_\omega \{G_{k-\sigma}^{df}(\omega)\} - F_\omega \{G_{k-\sigma}^{f \eta_1}(\omega)\}) - \\ &- \sum_k V_{df}(K) F_\omega \{G_{k-\sigma}^{f \eta_1}(\omega)\} \end{aligned} \quad (III-100)$$

Nos limites de interesse $U_d = U_f \rightarrow \infty$, as funções $G_{k-\sigma}^{f \eta_1}(\omega) = G_{k-\sigma}^{\eta_1 f}(\omega) = 0$, deste modo:

$$\tilde{\Lambda}_{k-\sigma}^d = \Lambda_{k-\sigma}^d - \sum_k V_{fd}(K) F_\omega G_{k-\sigma}^{df}(\omega) \quad (III-101)$$

Em idênticas condições ($U_d = U_f \rightarrow \infty$), anulam-se as funções $G_{k-\sigma}^{d \eta_1}(\omega)$ e $G_{k-\sigma}^{\eta_1 d}(\omega)$ podendo-se escrever:

$$\begin{aligned} \Lambda_{k-\sigma}^d &= \sum_{i,j} T_{ij}^d e^{iK(R_i - R_j)} \{ \langle n_{i-\sigma}^d n_{j-\sigma}^d \rangle - \langle d_{i-\sigma}^+ d_{j-\sigma} d_{j\sigma}^+ d_{i\sigma} \rangle \} \\ &- \sum_k \epsilon_k^d F_\omega G_{k-\sigma}^{dd}(\omega) . \end{aligned} \quad (III-102)$$

A primeira parte da equação (III-102), explicitamente dependente de K , tem estrutura semelhante a correspondente dos capítulos anteriores. Então para a solução auto-consistente desta parte formularemos as mesmas hipóteses utilizadas anteriormente, o que permite escrevê-la sob a seguinte forma:

$$\tilde{\Lambda}_{k-\sigma}^d = \xi_{-\sigma}^d \epsilon_k^d - \eta_{-\sigma}^d \quad (III-103)$$

novamente são válidas as mesmas considerações do capítulo anterior, de modo que pode-se definir:

$$\tilde{W}_{k-\sigma}^d = A_{-\sigma}^d \epsilon_k^d + B_{-\sigma}^d \quad (III-104)$$

onde

$$\xi_{-\sigma}^d = \langle n_{-\sigma}^d \rangle (1 - \langle n_{-\sigma}^d \rangle) A_{-\sigma}^d + \langle n_{-\sigma}^d \rangle^2 \quad (\text{III-105a})$$

$$\eta_{-\sigma}^d = \langle n_{-\sigma}^d \rangle (1 - \langle n_{-\sigma}^d \rangle) B_{-\sigma}^d \quad (\text{III-105b})$$

Ainda seguindo procedimento análogo as quantidades equivalem do capítulo anterior, e tendo-se em vista a definição (III-104) e, a equação para a função $G_{k\sigma}^{dd}(\omega)$, encontramos:

$$G_{k\sigma}^{dd}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \frac{1 - \langle n_{-\sigma}^d \rangle}{\omega - \varepsilon_k^d (\langle n_{-\sigma}^d \rangle + \langle n_{-\sigma}^d \rangle A_{-\sigma}^d) - \langle n_{-\sigma}^d \rangle B_{-\sigma}^d - \frac{|v_{df-\sigma}^{ef}(K)|^2 (1 - \langle n_{-\sigma}^d \rangle) (1 - \langle n_{-\sigma}^f \rangle)}{\omega - \varepsilon_k^f (1 - \langle n_{-\sigma}^f \rangle + \langle n_{-\sigma}^f \rangle A_{-\sigma}^f) - \langle n_{-\sigma}^f \rangle B_{-\sigma}^f}} \quad (\text{III-105c})$$

De maneira inteiramente análoga aos casos anteriores encontramos:

$$A_{\sigma}^d = - \frac{(1 - \langle n_{\sigma}^d \rangle) H_{\sigma}^d H_{\sigma}^{-\sigma}}{\langle n_{-\sigma}^d \rangle} \quad (\text{III-106})$$

onde:

$$H_{\sigma}^d = (\langle n_{\sigma}^d \rangle, \langle n_{\sigma}^f \rangle, A_{\sigma}^d, A_{\sigma}^f, B_{\sigma}^d, B_{\sigma}^f, A_{\sigma}^M)^* \quad (\text{III-107})$$

sendo

$$H_{\sigma}^d = \sum_k \frac{e^{-iKR_1}}{\omega_{k-\sigma}^+ - \omega_{k-\sigma}^-} \sum_{p=\pm} p \{ \omega_{k-\sigma}^p - \varepsilon_k^f (1 - \langle n_{\sigma}^f \rangle + \langle n_{\sigma}^f \rangle A_{\sigma}^f) - \langle n_{\sigma}^f \rangle B_{\sigma}^f \} f(\omega_{k-\sigma}^p) \quad (\text{III-108})$$

nesta última equação $\omega_{k\sigma}^p$ são os zeros do denominador do propagador $G_{k\sigma}^{dd}(\omega)$.

* A dependência em A_{σ}^M é devido ao potencial efetivo (notemos que os ω_{k-} dependem deste potencial).

A função $H_d^{-\sigma}$ é obtida de (III-108) fazendo-se $\sigma \rightarrow -\sigma$.

Similarmente, obtemos $A_{-\sigma}^d$, sendo explicitamente escrita como:

$$A_{-\sigma}^d = - \frac{(1 - \langle n_{-\sigma}^d \rangle) H_d^{\sigma} H_d^{-\sigma}}{\langle n_{\sigma}^d \rangle} \quad (\text{III-109})$$

Vamos obter agora B_{σ}^d e $B_{-\sigma}^d$.

Das equações (III-101), (III-102) e (III-103), obtemos que:

$$n_{-\sigma}^d = - \sum_k \left[V_{fd}(k) F_{\omega} G_{k-\sigma}^{df}(\omega) - \epsilon_k^d F_{\omega} G_{k-\sigma}^{dd}(\omega) \right] \quad (\text{III-110})$$

Porém das equações (III-105c) e (C-18a) e utilizando as definições apresentadas nas equações (C-17), obtemos:

$$\begin{aligned} n_{-\sigma}^d = & -(1 - \langle n_{\sigma}^d \rangle) \sum_k \frac{\epsilon_k^d}{\omega_{k-\sigma}^+ - \omega_{k-\sigma}^-} \sum_{p=\pm} p \{ \omega_{k-\sigma}^p - \epsilon_k^f (1 - \langle n_{\sigma}^f \rangle + \langle n_{\sigma}^f \rangle A_{\sigma}^f) - \langle n_{\sigma}^f \rangle B_{\sigma}^f \} \times \\ & \times f(\omega_{k-\sigma}^p) - (1 - \langle n_{\sigma}^d \rangle - \langle n_{\sigma}^f \rangle + A_{\sigma}^M) \sum_k \frac{|V_{df}(k)|^2}{\omega_{k-\sigma}^+ - \omega_{k-\sigma}^-} \sum_{p=\pm} p f(\omega_{k-\sigma}^p) \end{aligned} \quad (\text{III-111})$$

onde $\omega_{k-\sigma}^p$ são os zeros do denominador do propagador $G_{k-\sigma}^{dd}(\omega)$ e $f(\omega)$ é a função de Fermi.

Da definição (III-105b), obtemos:

$$B_{-\sigma}^d = \frac{n_{-\sigma}^d}{\langle n_{-\sigma}^d \rangle (1 - \langle n_{-\sigma}^d \rangle)} \quad (\text{III-112})$$

utilizando-se a função M_{σ}^d ($\langle n_{\sigma}^d \rangle$, $\langle n_{\sigma}^f \rangle$, A_{σ}^d , A_{σ}^f , B_{σ}^d , B_{σ}^f , A_{σ}^M)

$$B_{-\sigma}^d = \frac{M_d^\sigma}{\langle n_{-\sigma}^d \rangle (1 - \langle n_{-\sigma}^d \rangle)} \quad (\text{III-113})$$

Obtemos B_σ^d desta última expressão fazendo $\sigma \rightarrow -\sigma$.

$$B_\sigma^d = \frac{M_d^{-\sigma}}{\langle n_\sigma^d \rangle (1 - \langle n_\sigma^d \rangle)} \quad (\text{III-114})$$

A obtenção das quantidades A_σ^f , $A_{-\sigma}^f$, B_σ^f e $B_{-\sigma}^f$ pode ser feita de modo perfeitamente análogo.

2. Funções do potencial efetivo

Como pode ser visto da equação (III-29a), o potencial efetivo é definido em termos dos números de ocupação e das funções de correlação que constituem $A_{-\sigma}^M$. Seguindo a mesma filosofia utilizada nas primeiras alternativas dos capítulos anteriores, vamos propor um esquema de desacoplamento que permita obter uma solução auto-consistente para esta quantidade.

Da equação (III-5f), utilizando os desacoplamentos abaixo:

$$\langle \Delta n_{i-\sigma}^d \Delta n_{j-\sigma}^f \rangle = 0 \quad (\text{III-115})$$

$$\langle d_{i-\sigma}^+ f_{j-\sigma} f_{j\sigma} d_{i\sigma} \rangle = \langle d_{i-\sigma}^+ f_{j-\sigma} \rangle \langle f_{j\sigma}^+ d_{i\sigma} \rangle \quad (\text{III-116})$$

obtemos:

$$\Delta_{ij-\sigma}^{df} = V_{df}(R_i - R_j) \{ \langle n_{-\sigma}^d \rangle \langle n_{-\sigma}^f \rangle - \langle d_{i-\sigma}^+ f_{j-\sigma} \rangle \langle f_{j\sigma}^+ d_{i\sigma} \rangle \} \quad (\text{III-117})$$

Por transformação Fourier e considerando-se a hipótese de mistura apenas entre um sítio e seus primeiros vizinhos, além da simetria de translação,

obtemos:

$$\Delta_{k-\sigma}^{df} = \sum_{\delta} V_{df}(R_{\delta}) e^{ik \cdot R_{\delta}} \{ \langle n_{-\sigma}^f \rangle \langle n_{-\sigma}^d \rangle - \langle d_{0-\sigma}^+ f_{1-\sigma}^+ \rangle \langle f_{1\sigma}^+ d_{0\sigma} \rangle \} \quad (\text{III-118})$$

onde novamente os δ e 1 são os primeiros vizinhos.

A equação (III-118) permite-nos escrever que:

$$\Delta_{k-\sigma}^{df} = V_{df}(K) A_{-\sigma}^{df} \quad (\text{III-119})$$

conforme já havíamos admitido em trecho anterior deste capítulo. Levando-se em conta a simetria de translação:

$$A_{-\sigma}^{df} = \langle n_{-\sigma}^d \rangle \langle n_{-\sigma}^f \rangle - \langle d_{0-\sigma}^+ f_{1-\sigma}^+ \rangle \langle f_{1\sigma}^+ d_{0\sigma} \rangle \quad (\text{III-120})$$

No entanto:

$$\begin{aligned} \langle f_{1\sigma}^+ d_{0\sigma} \rangle &= \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_1} F_{\omega} \{ G_{\mathbf{k}\sigma}^{df}(\omega) \} \\ \langle d_{0-\sigma}^+ f_{1-\sigma}^+ \rangle &= \sum_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_1} F_{\omega} \{ G_{\mathbf{k}-\sigma}^{fd}(\omega) \} \end{aligned} \quad (\text{III-121})$$

Da expressão (C-18a), obtemos:

$$\langle f_{1\sigma}^+ d_{0\sigma} \rangle = (1 - \langle n_{-\sigma}^d \rangle - \langle n_{-\sigma}^f \rangle + A_{-\sigma}^M) \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_1} \frac{V_{df}(K)}{\omega_{\mathbf{k}\sigma}^+ - \omega_{\mathbf{k}\sigma}^-} \sum_{p=\pm} p f(\omega_{\mathbf{k}\sigma}^p) \quad (\text{III-122})$$

analogamente:

$$\langle d_{0-\sigma}^+ f_{1-\sigma}^+ \rangle = (1 - \langle n_{\sigma}^f \rangle - \langle n_{\sigma}^d \rangle + A_{\sigma}^M) \sum_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_1} \frac{V_{df}(K)}{\omega_{\mathbf{k}-\sigma}^+ - \omega_{\mathbf{k}-\sigma}^-} \sum_{p=\pm} p f(\omega_{\mathbf{k}-\sigma}^p) \quad (\text{III-123})$$

Portanto:

$$\begin{aligned}
\langle d_{0-\sigma}^+ f_{1-\sigma} \rangle \langle f_{1\sigma}^+ d_{0\sigma} \rangle &= (1 - \langle n_{-\sigma}^d \rangle - \langle n_{-\sigma}^f \rangle + A_{-\sigma}^M) (1 - \langle n_{\sigma}^d \rangle - \langle n_{\sigma}^f \rangle + A_{\sigma}^M) \times \\
&\quad |T_{0\delta}^{df}|^2 \left\{ \sum_k e^{iK R_1} \frac{S'(K)}{\omega_{k\sigma}^+ - \omega_{k\sigma}^-} \sum_{p=\pm} p f(\omega_{k\sigma}^p) \right\} \times \\
&\quad \times \left\{ \sum_{k'} e^{-iK' R_1} \frac{S'(K')}{\omega_{k'-\sigma}^+ - \omega_{k'-\sigma}^-} \sum_{p=\pm} p f(\omega_{k'-\sigma}^p) \right\} \quad (\text{III-124})
\end{aligned}$$

Seguindo idêntico procedimento, vamos obter a função de correlação correspondente a $\tilde{a} \Delta_{k-\sigma}^{fd}$. Temos:

$$\begin{aligned}
\langle d_{1\sigma}^+ f_{0\sigma} \rangle &= \sum_k e^{iK R_1} F_{\omega} \{G_{k\sigma}^{fd}(\omega)\} = \\
&= (1 - \langle n_{-\sigma}^d \rangle - \langle n_{-\sigma}^f \rangle + A_{-\sigma}^M) \sum_k e^{iK R_1} \frac{T_{0\delta}^{fd} S'(K)}{\omega_{k\sigma}^+ - \omega_{k\sigma}^-} \sum_{p=\pm} p f(\omega_{k\sigma}^p) \quad (\text{III-125})
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\langle f_{0-\sigma}^+ d_{1-\sigma} \rangle &= \sum_{k'} e^{-iK' R_1} F_{\omega} \{G_{k'-\sigma}^{df}(\omega)\} = \\
&= (1 - \langle n_{\sigma}^d \rangle - \langle n_{\sigma}^f \rangle + A_{\sigma}^M) \sum_{k'} e^{-iK' R_1} \frac{T_{0\delta}^{df} S'(K')}{\omega_{k'-\sigma}^+ - \omega_{k'-\sigma}^-} \sum_{p=\pm} p f(\omega_{k'-\sigma}^p) \\
&\hspace{15em} (\text{III-126})
\end{aligned}$$

Portanto, a proposta de desacoplamento implica em:

$$\langle d_{0-\sigma}^+ f_{1-\sigma} \rangle \langle f_{1\sigma}^+ d_{0\sigma} \rangle = \langle f_{0-\sigma}^+ d_{1-\sigma} \rangle \langle d_{1\sigma}^+ f_{0\sigma} \rangle \quad (\text{III-127})$$

ou alternativamente a proposta de cálculo para a função de correlação não viola os resultados do apêndice C pois $A_{-\sigma}^{df} = A_{-\sigma}^{fd}$. Além disso, da equação (III-124) nota-se também que esta proposta de desacoplamento mantém também a invariância por troca de spin da função $\langle d_{0-\sigma}^+ f_{1-\sigma} f_{1\sigma}^+ d_{0\sigma} \rangle$. De (III-124) e (III-120) deduz-se que A_{σ}^M é função dos números de ocupação (de

ambos os spins), das constantes: $A_{\sigma}^d, A_{\sigma}^f, B_{\sigma}^d, B_{\sigma}^f, A_{-\sigma}^d, A_{-\sigma}^f, B_{-\sigma}^d, B_{-\sigma}^f$ e $A_{-\sigma}^M$. Ou seja:

$$A_{\sigma}^M = A_{\sigma}^M (\langle n_{\pm\sigma}^f \rangle, \langle n_{\pm\sigma}^d \rangle, A_{\pm\sigma}^f, A_{\pm\sigma}^d, B_{\pm\sigma}^f, B_{\pm\sigma}^d, A_{\sigma}^M) \quad (\text{III-128})$$

Fazendo-se $\sigma \rightarrow -\sigma$, obtêm-se $A_{-\sigma}^M$.

Das equações (III-106), (III-109), (III-113), (III-114) e (III-128) e equivalentes para as grandezas $A_{\sigma}^f, A_{-\sigma}^f, B_{\sigma}^f, B_{-\sigma}^f$, obtemos a solução auto-consistente, sabendo que os números de ocupação podem ser definidos por:

$$\langle n_{\sigma}^d \rangle = \sum_k F_{\omega} \{G_{k\sigma}^{dd}(\omega)\} \quad (\text{III-129})$$

$$\langle n_{\sigma}^f \rangle = \sum_k F_{\omega} \{G_{k\sigma}^{ff}(\omega)\} \quad (\text{III-130})$$

b) Segunda alternativa de auto-consistência

A energia de banda ε_k^d , que aparece no propagador $G_{k\sigma}^{dd}(\omega)$ (equação (III-105c)), pode ser renormalizada de modo idêntico a dos dois capítulos anteriores, escrevendo-se:

$$\tilde{\varepsilon}_{k\sigma}^d = \frac{1 - \langle n_{-\sigma}^d \rangle - \langle n_{-\sigma}^d \rangle A_{-\sigma}^d}{1 - \langle n_{-\sigma}^d \rangle} \quad (\text{III-131})$$

As mesmas hipóteses e considerações são válidas para a banda \underline{f} , com definições inteiramente equivalentes. Note-se que o tratamento dedicado a ambas as bandas é inteiramente análogo com similares elementos de matriz e propagadores. Assim, a nova energia da banda \underline{f} , se exprime:

$$\tilde{\epsilon}_{k\sigma}^f = \frac{1 - \langle n_{-\sigma}^f \rangle - \langle n_{-\sigma}^f \rangle A_{-\sigma}^f}{1 - \langle n_{-\sigma}^f \rangle} \quad (\text{III-132})$$

com as definições $A_{\sigma}^f, A_{-\sigma}^f, B_{\sigma}^f, B_{-\sigma}^f, \eta_{\sigma}^f, \eta_{-\sigma}^f$ inteiramente análoga às d trocando-se convenientemente os operadores.

Usando estes últimos resultados ((III-131) e (III-132)), o propagador $G_{k\sigma}^{dd}(\omega)$ pode ser escrito na seguinte forma:

$$G_{k\sigma}^{dd}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \frac{1 - \langle n_{-\sigma}^d \rangle}{\omega - \tilde{\epsilon}_{k\sigma}^d (1 - \langle n_{-\sigma}^d \rangle) - \langle n_{-\sigma}^d \rangle B_{-\sigma}^d - \frac{|V_{df-\sigma}^{ef}(K)|^2 (1 - \langle n_{-\sigma}^d \rangle) (1 - \langle n_{-\sigma}^f \rangle)}{\omega - \tilde{\epsilon}_{k\sigma}^f (1 - \langle n_{-\sigma}^f \rangle) - \langle n_{-\sigma}^f \rangle B_{-\sigma}^f}} \quad (\text{III-133})$$

Ainda desta vez admitiremos que estas novas energias de banda e o novo potencial efetivo de mistura dependente de spin são atribuídos, num esquema de ligações fortes, à ação de um potencial cristalino dependente de spin.

No âmbito da aproximação de ligações fortes, as energias de banda são atribuídas a integrais de transferência entre eletrons de mesmo caráter em sítios vizinhos (aqui considerados apenas os primeiros vizinhos) sob a ação de um $V^{\sigma}(R)$ definido de modo análogo à equação (I-122). O potencial de mistura será considerado na mesma linha sendo que envolverá funções de caráter d e f. Essas quantidades serão definidas pelas equações que se seguem:

Para os problemas d ou f sem correlação as definições das energias de banda, na aproximação de ligações fortes, seriam as seguintes:

$$\epsilon_k^d = T_{0\delta}^d S(K) \quad (\text{III-134a})$$

$$\epsilon_k^f = T_{0\delta}^f S(K) \quad (\text{III-134b})$$

$$V_{df}(K) = T_{0\delta}^{df} S'(K) \quad (\text{III-134c})$$

onde $S(K)$ e $S'(K)$ são fatores geométricos do tipo $\sum_{\delta} e^{iK \cdot R_{\delta}}$ sendo R_{δ} os vetores posição dos primeiros vizinhos.

$$T_{0\delta}^d = \langle \phi_d(R) | V(R) - U_a(R) | \phi_d(R - R_{\delta}) \rangle \quad (\text{III-135a})$$

$$T_{0\delta}^f = \langle \phi_f(R) | V(R) - U_a(R) | \phi_f(R - R_{\delta}) \rangle \quad (\text{III-135b})$$

$$T_{0\delta}^{df} = \langle \phi_d(R) | V(R) - U_a(R) | \phi_f(R - R_{\delta}) \rangle \quad (\text{III-135c})$$

Para o caso presente, a generalização natural dos argumentos do capítulo I nos leva a definir o seguinte potencial cristalino:

$$V^{\sigma}(R) = V_c(R) + V_{\text{exch}}^{\sigma}(R) \quad (\text{III-136})$$

onde:

$$V_c(R) = -\frac{2Z}{|R|} + 8\pi \left\{ \frac{1}{|R|} \int_0^R n(S) S^2 dS + \int_R^{R_s} n(S) S dS \right\} \quad (\text{III-136a})$$

com as densidades totais $n(R)$ definidas por:

$$n(R) = n_{\text{caroço}}(R) + \sum_{\sigma} n_{\text{cond}}^{\sigma d}(R) + \sum_{\sigma} n_{\text{cond}}^{\sigma f}(R) \quad (\text{III-136b})$$

o potencial de exchange é dado por:

$$V_{\text{exch}}^{\sigma}(R) = -6\lambda \left\{ \frac{3}{4\pi} \left(\frac{1}{2} n_{\text{caroço}}(R) + n_{\text{cond}}^{\sigma d}(R) + n_{\text{cond}}^{\sigma f}(R) \right) \right\}^{1/3} \quad (\text{III-136c})$$

Para o sistema estudado neste capítulo temos em lugar de (II-124) duas definições:

$$n_{\text{cond}}^{\sigma d}(R) = \sum_{\lambda} \langle n_{\sigma}^d \rangle |\phi_d(R - R_{\lambda})|^2 \quad (\text{III-137a})$$

$$n_{\text{cond}}^{\sigma f}(R) = \sum_{\lambda} \langle n_{\sigma}^f \rangle |\phi_f(R - R_{\lambda})|^2 \quad (\text{III-137b})$$

Portanto, em lugar de (III-44) e (III-45), temos agora:

$$\tilde{T}_{0\delta}^{d\sigma} = \langle \phi_d(R) | V^\sigma(R) - U_a(R) | \phi_d(R-R_\delta) \rangle \quad (\text{III-138a})$$

$$\tilde{T}_{0\delta}^{f\sigma} = \langle \phi_f(R) | V^\sigma(R) - U_a(R) | \phi_f(R-R_\delta) \rangle \quad (\text{III-138b})$$

$$\tilde{T}_{0\delta}^{df\sigma} = \langle \phi_d(R) | V^\sigma(R) - U_a(R) | \phi_f(R-R_\delta) \rangle \quad (\text{III-138c})$$

$$\tilde{\epsilon}_k^d = \tilde{T}_{0\delta}^{d\sigma} S(K) \quad (\text{III-139a})$$

$$\tilde{\epsilon}_k^f = \tilde{T}_{0\delta}^{f\sigma} S(K) \quad (\text{III-139b})$$

$$V_{df-\sigma}^{ef}(K) = \tilde{T}_{0\delta}^{df\sigma} S'(K) \quad (\text{III-139c})$$

Usando as definições do potencial, (III-138) e (III-139) podemos calcular as energias renormalizadas $\tilde{\epsilon}_{k\sigma}^d$ e $\tilde{\epsilon}_{k\sigma}^f$ além do potencial efetivo de mistura $V_{df-\sigma}^{ef}(K)$. Com o auxílio dessas grandezas e mais $\langle n_\sigma^f \rangle^{(0)}$ e $\langle n_\sigma^d \rangle^{(0)}$ podemos determinar dos propagadores $G_{k\sigma}^{dd}(\omega)$ e $G_{k\sigma}^{ff}(\omega)$, os números de ocupação $\langle n_\sigma^d \rangle$ e $\langle n_\sigma^f \rangle$, até que a autoconsistência seja satisfeita.

APÊNDICE A

DEMONSTRAÇÃO DE QUE $\Omega_{ij}^\sigma = 0$.

Determinação de $G_{kk}^{s1}(\omega)$.

Da definição dada na equação (II-5b), tem-se:

$$\Omega_{ij}^\sigma = \delta_{ij} \sum_l \{V_{ds}(R_i - R_l) \langle d_{i-\sigma}^+ C_{l-\sigma} \rangle - V_{sd}(R_i - R_l) \langle C_{l-\sigma}^+ d_{i-\sigma} \rangle\} \quad (A-1)$$

Por transformada de Fourier:

$$\Omega_{kk'}^\sigma = \delta_{kk'} \sum_{k_1} \{V_{ds}(K_1) F_\omega \{G_{k_1-\sigma}^{s1}(\omega)\} - V_{sd}(K_1) F_\omega \{G_{k_1-\sigma}^{1s}(\omega)\}\} \quad (A-2)$$

Da equação (II-24b), tem-se que:

$$(\omega - \epsilon_k^s) G_{kk'}^{s1}(\omega) = V_{sd}(K) G_{kk'}^{11}(\omega) \quad (A-3)$$

logo

$$G_{kk'}^{s1}(\omega) = \frac{V_{sd}(K)}{\omega - \epsilon_k^s} G_{kk'}^{11}(\omega) \quad (A-4)$$

lembrando que $G_{kk'}^{11}(\omega)$ é diagonal

$$G_{k\sigma}^{s1}(\omega) = \frac{V_{sd}(K)}{\omega - \epsilon_k^s} G_{k\sigma}^{11}(\omega) \quad (A-4a)$$

O valor de $G_{k\sigma}^{11}(\omega)$ é obtido através da equação (II-26). É útil utilizar a definição

$$\tilde{\epsilon}_k^d = \epsilon_k^d + \frac{|V_{sd}(K)|^2}{\omega - \epsilon_k^s} \quad (A-5)$$

$$G_{k\sigma}^s(\omega) = V_{sd}(K) \frac{\omega - U(1 - \langle n_{-\sigma}^d \rangle) - \tilde{W}_{k-\sigma}^d}{(\omega - \epsilon_k^s) \{ (\omega - \tilde{\epsilon}_k^d) (\omega - U - \tilde{W}_{k-\sigma}^d) - U \langle n_{-\sigma}^d \rangle (\tilde{\epsilon}_k^d - \tilde{W}_{k-\sigma}^d) \}} \quad (A-6)$$

Determinação de $G_{kk}^{1S}(\omega)$

Da equação (II-9) e utilizando-se as matrizes (II-7a) e (II-10) temos:

$$\omega G_{ij}^{1S}(\omega) = \sum_{\ell} V_{ds}(R_i - R_{\ell}) G_{\ell j}^{SS}(\omega) + \sum_{\ell} T_{i\ell}^d G_{\ell j}^{1S}(\omega) + U G_{ij}^{2S}(\omega) \quad (A-7)$$

$$\omega G_{ij}^{SS}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \delta_{ij} + \sum_{\ell} T_{i\ell}^S G_{\ell j}^{SS}(\omega) + \sum_{\ell} V_{sd}(R_i - R_{\ell}) G_{\ell j}^{1S}(\omega) \quad (A-8)$$

$$\begin{aligned} \omega G_{ij}^{2S}(\omega) = & \langle n_{-\sigma}^d \rangle \sum_{\ell} V_{ds}(R_i - R_{\ell}) G_{\ell j}^{SS}(\omega) + \frac{\langle n_{-\sigma}^d \rangle}{1 - \langle n_{-\sigma}^d \rangle} \sum_{\ell} T_{i\ell}^d G_{\ell j}^{1S}(\omega) \\ & - \sum_{\ell} \frac{\tilde{\Lambda}_{i\ell-\sigma}^d}{1 - \langle n_{-\sigma}^d \rangle} G_{\ell j}^{1S}(\omega) + U G_{ij}^{2S}(\omega) - \\ & - \frac{\langle n_{-\sigma}^d \rangle}{1 - \langle n_{-\sigma}^d \rangle} \sum_{\ell} T_{i\ell}^d G_{\ell j}^{2S}(\omega) + \sum_{\ell} \frac{\tilde{\Lambda}_{i\ell-\sigma}^d}{\langle n_{-\sigma}^d \rangle (1 - \langle n_{-\sigma}^d \rangle)} G_{\ell j}^{2S}(\omega) \end{aligned} \quad (A-9)$$

A transformação Fourier destas pode ser feita utilizando-se as seguintes definições:

$$\tilde{\Lambda}_{k-\sigma}^d = \sum_{i,j} \tilde{\Lambda}_{ij-\sigma}^d e^{iK(R_i - R_j)} \quad (A-10)$$

$$\epsilon_k^d = \sum_{i,j} T_{ij}^d e^{iK(R_i - R_j)} \quad (A-11)$$

obtendo-se:

$$(\omega - \epsilon_k^d) G_{kk}^{1S}(\omega) = V_{ds}(K) G_{kk}^{SS}(\omega) + U G_{kk}^{2S}(\omega) \quad (A-12)$$

$$(\omega - \epsilon_k^S) G_{kk}^{SS}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \delta_{kk} + V_{sd}(K) G_{kk}^{1S}(\omega) \quad (A-13)$$

$$(\omega - U - \tilde{W}_{k-\sigma}^d) G_{kk}^{2S}(\omega) = \langle n_{-\sigma}^d \rangle V_{ds}(K) G_{kk}^{SS}(\omega) + (\epsilon_k^d - \tilde{W}_{k-\sigma}^d) G_{kk}^{1S}(\omega) \quad (A-14)$$

onde na equação (A-14) utilizou-se a definição (II-25b).

Agora será resolvido o sistema acima para determinação de $G_{kk'}^{1S}(\omega)$:

Da equação (A-13), obtêm-se:

$$G_{kk'}^{SS}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \frac{1}{\omega - \epsilon_k^S} \delta_{kk'} + \frac{V_{sd}(K)}{\omega - \epsilon_k^S} G_{kk'}^{1S}(\omega) \quad (A-15)$$

A substituição desta equação em (A-12) e (A-14) fornece respectivamente:

$$(\omega - \epsilon_k^d) G_{kk'}^{1S}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \frac{V_{ds}(K)}{\omega - \epsilon_k^S} \delta_{kk'} + \frac{|V_{sd}(K)|^2}{\omega - \epsilon_k^S} G_{kk'}^{1S}(\omega) + U G_{kk'}^{2S}(\omega) \quad (A-16)$$

$$\begin{aligned} (\omega - U - \tilde{W}_{k-\sigma}^d) G_{kk'}^{2S}(\omega) &= \frac{1}{2\pi} \frac{\langle n_{-\sigma}^d \rangle V_{ds}(K)}{\omega - \epsilon_k^S} \delta_{kk'} + \langle n_{-\sigma}^d \rangle \frac{|V_{sd}(K)|^2}{\omega - \epsilon_k^S} G_{kk'}^{1S}(\omega) \\ &+ \langle n_{-\sigma}^d \rangle (\epsilon_k^d - \tilde{W}_{k-\sigma}^d) G_{kk'}^{1S}(\omega) \end{aligned} \quad (A-17)$$

Da combinação de (A-16) e (A-17), temos:

$$G_{kk'}^{1S}(\omega) = \frac{1}{2\pi} V_{ds}(K) \delta_{kk'} \frac{\omega - U(1 - \langle n_{-\sigma}^d \rangle) - \tilde{W}_{k-\sigma}^d}{(\omega - \epsilon_k^S) \{ (\omega - \tilde{\epsilon}_k^d) (\omega - U - \tilde{W}_{k-\sigma}^d) - U \langle n_{-\sigma}^d \rangle (\tilde{\epsilon}_k^d - \tilde{W}_{k-\sigma}^d) \}} \quad (A-18)$$

$$G_{k\sigma}^{1S}(\omega) = \frac{1}{2\pi} V_{ds}(K) \frac{\omega - U(1 - \langle n_{-\sigma}^d \rangle) - \tilde{W}_{k-\sigma}^d}{(\omega - \epsilon_k^S) \{ (\omega - \tilde{\epsilon}_k^d) (\omega - U - \tilde{W}_{k-\sigma}^d) - U \langle n_{-\sigma}^d \rangle (\tilde{\epsilon}_k^d - \tilde{W}_{k-\sigma}^d) \}} \quad (A-19)$$

Na equação (A-19) as energias $\tilde{\epsilon}_k^d$ são também definidas através da equação (A-5).

Substituindo-se o valor das equações (A-6) e (A-19) em (A-2), temos:

$$\Omega_{kk'}^{\sigma} = \delta_{kk'} \sum_{k_1} |V_{ds}(K_1)|^2 \{h(K_1) - h(K_1)\} = 0$$

onde

$$G_{k\sigma}^{1S}(\omega) = V_{ds}(K) h(K)$$

$$G_{k\sigma}^{S1}(\omega) = V_{sd}(K) h(K)$$

como pode ser visto das equações (A-6) e (A-19) logo:

$$\Omega_{kk'}^{-\sigma} = \Omega_{ij-\sigma} = 0 .$$

APÊNDICE B

Determinação da função $\langle n_{i-\sigma} n_{j-\sigma} \rangle$

A função procurada é $\langle n_{i-\sigma} n_{j-\sigma} \rangle$, entretanto, determinaremos $\langle n_{i\sigma} n_{j\sigma} \rangle$ pois neste caso é necessário apenas transformar depois $\sigma \rightarrow -\sigma$:

$$\begin{aligned} \langle n_{j\sigma} n_{i\sigma} \rangle &= \langle n_{j\sigma} d_{i\sigma}^+ \sum_k e^{-iK R_i} d_{k\sigma} \rangle \\ &= \sum_k \langle n_{j\sigma} d_{i\sigma}^+ e^{-iK R_i} d_{k\sigma} \rangle \end{aligned}$$

$$\langle n_{j\sigma} n_{i\sigma} \rangle = \sum_k \langle B_1 d_{k\sigma} \rangle \quad (B-1)$$

onde

$$B_1 = n_{j\sigma} d_{i\sigma}^+ e^{-iK R_i} \quad (B-2)$$

De acordo com a equação (I-38) e usando o teorema Zubarev (I-11a) e

e precisando melhor a notação, tem-se

$$\langle B A_i^n \rangle = F_\omega \sum_m \sum_\ell \tilde{G}_{i\ell}^{nm}(\omega) \langle [A_\ell^m, B]_+ \rangle \quad (B-3)$$

Transformando-se Fourier e levando-se em conta que os elementos da matriz \tilde{G}_{ij}^{nm} são diagonais na representação de Bloch, temos:

$$\begin{aligned} \sum_k \langle B_1 d_{k\sigma} \rangle &= \sum_k F_\omega \tilde{G}_{k\sigma}^{dd}(\omega) \langle [d_{k\sigma}, B_1]_+ \rangle \\ &+ \sum_k F_\omega \tilde{G}_{k\sigma}^{d^2}(\omega) \langle [S_{k\sigma}, B_1]_+ \rangle \end{aligned} \quad (B-4)$$

onde

$$S_{k\sigma} = \sum_m e^{iK R_m} n_{m-\sigma} d_{m\sigma} \quad (B-5)$$

Calculando-se o anticomutador correspondente ao primeiro termo de (B-4), obtemos:

$$\langle [d_{k\sigma}, B_1]_+ \rangle = - e^{-iK(R_i - R_j)} \langle d_{i\sigma}^+ d_{j\sigma} \rangle + \langle n_{j\sigma} \rangle \quad (B-6)$$

A simetria de translação permite escrever:

$$\langle [d_{k\sigma}, B_1]_+ \rangle = \{- e^{iK R_j} \langle d_{o\sigma}^+ d_{j\sigma} \rangle + \langle n_{o\sigma} \rangle\} \quad (B-7)$$

pois as funções \bar{s}_0 dependem da diferença $(R_i - R_j)$. Ainda pelas mesmas razões

$$\langle n_{j\sigma} \rangle = \langle n_{o\sigma} \rangle \quad (B-8)$$

Resolvendo o outro anticomutador, obtêm-se:

$$\langle [S_{k\sigma}, B_1]_+ \rangle = - \langle d_{i\sigma}^+ n_{j-\sigma} d_{j\sigma} \rangle e^{-iK(R_i - R_j)} + \langle n_{i-\sigma} n_{j\sigma} \rangle \quad (B-9)$$

Novamente a simetria de translação é válida

$$\langle [S_{k\sigma}, B_1]_+ \rangle = - \langle d_{0\sigma}^+ n_{j-\sigma} d_{j\sigma} \rangle e^{iK R_j} + \langle n_{0-\sigma} n_{j\sigma} \rangle \quad (B-10)$$

Consequentemente, substituindo (B-7) e (B-9) em (B-4)

$$\begin{aligned} \langle n_{j\sigma} n_{0\sigma} \rangle &= \sum_k \langle B_1 d_{k\sigma} \rangle = - \sum_k F_\omega \tilde{G}_{k\sigma}^{dd}(\omega) \langle d_{0\sigma}^+ d_{j\sigma} \rangle e^{iK R_j} + \\ &+ \sum_k F_\omega \tilde{G}_{k\sigma}^{dd}(\omega) \langle n_\sigma \rangle - \\ &- \sum_k F_\omega \tilde{G}_{k\sigma}^{d^2}(\omega) \langle d_{0\sigma}^+ n_{j-\sigma} d_{j\sigma} \rangle e^{iK R_j} + \\ &+ \sum_k F_\omega \tilde{G}_{k\sigma}^{d^2}(\omega) \langle n_{0-\sigma} n_{j\sigma} \rangle \end{aligned} \quad (B-11)$$

Seguindo a notação de Roth [8]

$$\sum_k F_\omega \tilde{G}_{k\sigma}^{dd}(\omega) e^{iK R_j} = \alpha_{j\sigma} \quad (B-12a)$$

$$\sum_k F_\omega \tilde{G}_{k\sigma}^{dd}(\omega) = \alpha_{0\sigma} = \alpha_\sigma \quad (B-12b)$$

$$\sum_k F_\omega \tilde{G}_{k\sigma}^{d^2}(\omega) e^{iK R_j} = \beta_{j\sigma} \quad (B-12c)$$

$$\sum_k F_\omega \tilde{G}_{k\sigma}^{d^2}(\omega) = \beta_{0\sigma} = \beta_\sigma \quad (B-12d)$$

e lembrando que:

$$\langle d_{0\sigma}^+ n_{j-\sigma} d_{j\sigma} \rangle = \sum_k F_\omega \tilde{G}_{k\sigma}^{2d}(\omega) e^{iK R_j} = m_{j\sigma} \quad (B-12e)$$

$$\langle d_{0\sigma}^+ d_{j\sigma} \rangle = \sum_k F_\omega \tilde{G}_{k\sigma}^{dd}(\omega) e^{iK R_j} = n_{j\sigma} \quad (B-12f)$$

OBS.: Notar a diferença entre $n_{j\sigma}$ e $\langle n_{j\sigma} \rangle = \langle n_{\sigma} \rangle$.

Da substituição do conjunto de equações (B-12) em (B-11), obtêm-se:

$$\langle n_{j\sigma} n_{0\sigma} \rangle = \alpha_{\sigma} \langle n_{\sigma} \rangle - \alpha_{j\sigma} n_{j\sigma} + \beta_{\sigma} \langle n_{0-\sigma} n_{j\sigma} \rangle - \beta_{j\sigma} m_{j\sigma} \quad (B-13)$$

1º Procedimento

Notamos que a equação (B-13) envolve uma nova função $\langle n_{0-\sigma} n_{j\sigma} \rangle$ que precisa ser calculada para a determinação de $\langle n_{0\sigma} n_{j\sigma} \rangle$. Entretanto vamos calcular $\langle n_{j-\sigma} n_{0\sigma} \rangle$ o que em princípio, é inteiramente equivalente (bastando no resultado final deste cálculo trocar os spins).

$$\begin{aligned} \langle n_{j-\sigma} n_{i\sigma} \rangle &= \langle n_{j-\sigma} d_{i\sigma}^+ \sum_k e^{-iK R_i} d_{k\sigma} \rangle \\ &= \sum_k \langle B_2 d_{k\sigma} \rangle \end{aligned} \quad (B-14)$$

onde

$$B_2 = n_{j-\sigma} d_{i\sigma}^+ e^{-iK R_i} \quad (B-15)$$

De acordo com a equação (B-3)

$$\begin{aligned} \sum_k \langle B_2 d_{k\sigma} \rangle &= \sum_k F_{\omega} \tilde{G}_{k\sigma}^{dd}(\omega) \langle [d_{k\sigma}, B_2]_+ \rangle + \\ &+ \sum_k F_{\omega} \tilde{G}_{k\sigma}^{d^2}(\omega) \langle [S_{k\sigma}, B_2]_+ \rangle \end{aligned} \quad (B-16)$$

$$\langle [d_{k\sigma}, B_2]_+ \rangle = \langle n_{j-\sigma} \rangle \quad \text{e lembrando que}$$

$$\langle [S_{k\sigma}, B_2]_+ \rangle = \langle n_{j-\sigma} (n_{i-\sigma} - n_{i\sigma}) \rangle = \langle n_{j-\sigma} n_{i-\sigma} - n_{j-\sigma} n_{i\sigma} \rangle$$

A simetria de translação, permite-nos escrever:

$$\langle [d_{k\sigma}, B_2]_+ \rangle = \langle n_{-\sigma} \rangle \quad (B-17)$$

$$\langle [S_{k\sigma}, B_2]_+ \rangle = \langle n_{j-\sigma} n_{0-\sigma} \rangle \quad (B-18)$$

As equações (B-17) e (B-18) podem ser substituídas em (B-16).

$$\begin{aligned} \sum_k \langle B_2 d_{k\sigma} \rangle &= \sum_k F_\omega \tilde{G}_{k\sigma}^{dd}(\omega) \langle n_{-\sigma} \rangle + \\ &+ \sum_k F_\omega \tilde{G}_k^{d^2}(\omega) \langle n_{j-\sigma} n_{0-\sigma} \rangle \end{aligned} \quad (B-19)$$

Levando o conjunto de definições (B-12) na equação (B-19), obtém-se:

$$\sum_k \langle B_2 d_{k\sigma} \rangle = \alpha_\sigma \langle n_{-\sigma} \rangle + \beta_\sigma \langle n_{j-\sigma} n_{0-\sigma} \rangle$$

logo

$$\langle n_{j-\sigma} n_{0\sigma} \rangle = \alpha_\sigma \langle n_{-\sigma} \rangle + \beta_\sigma \langle n_{j-\sigma} n_{0-\sigma} \rangle \quad (B-20)$$

As equações (B-13) e (B-20) resolvem completamente o problema, do seguinte modo:

Vemos facilmente que por este caminho de aplicação do método, a função procurada neste estágio do problema $\langle n_{0-\sigma} n_{j\sigma} \rangle$ só pode ser obtida através de troca de spin na equação (B-20), obtendo-se:

$$\langle n_{j\sigma} n_{0-\sigma} \rangle = \alpha_{-\sigma} \langle n_\sigma \rangle + \beta_{-\sigma} \langle n_{j\sigma} n_{0\sigma} \rangle \quad (B-21a)$$

ou

$$\langle n_{0-\sigma} n_{j\sigma} \rangle = \alpha_{-\sigma} \langle n_\sigma \rangle + \beta_{-\sigma} \langle n_{0\sigma} n_{j\sigma} \rangle \quad (B-21b)$$

A substituição de (B-21b) em (B-13)

$$\langle n_{j\sigma} n_{0\sigma} \rangle^{(1)} = \frac{\alpha_{\sigma} \langle n_{\sigma} \rangle - \alpha_{j\sigma} n_{j\sigma} + \beta_{\sigma} \alpha_{-\sigma} \langle n_{\sigma} \rangle - \beta_{j\sigma} m_{j\sigma}}{1 - \beta_{\sigma} \beta_{-\sigma}} = \frac{A_{\sigma}^{(1)}}{1 - \beta_{\sigma} \beta_{-\sigma}} \quad (\text{B-22a})$$

onde se explicitou a grandeza $A_{\sigma}^{(1)}$ típica do primeiro procedimento:

$$A_{\sigma}^{(1)} = \alpha_{\sigma} \langle n_{\sigma} \rangle - \alpha_{j\sigma} n_{j\sigma} - \beta_{j\sigma} m_{j\sigma} + \beta_{\sigma} \alpha_{-\sigma} \langle n_{\sigma} \rangle \quad (\text{B-22b})$$

e introduziu-se a notação $\langle n_{j\sigma} n_{0\sigma} \rangle^{(1)}$ para enfatizar que este é o resultado obtido através do primeiro procedimento.

2º Procedimento

Tentaremos agora obter a função $\langle n_{0-\sigma} n_{j\sigma} \rangle$ por aplicação direta do método, lembrando que na verdade esta função é obtida de $\langle n_{i-\sigma} n_{j\sigma} \rangle$ fazendo-se $\underline{i} = 0$

$$\langle n_{i-\sigma} n_{j\sigma} \rangle = \langle n_{i-\sigma} d_{j\sigma}^+ \sum_k e^{-iK R_j} d_{k\sigma} \rangle \quad (\text{B-23})$$

$$= \sum_k \langle n_{i-\sigma} d_{j\sigma}^+ e^{-iK R_j} d_{k\sigma} \rangle$$

$$= \sum_k \langle B_3 d_{k\sigma} \rangle \quad (\text{B-23a})$$

onde:

$$B_3 = n_{i-\sigma} d_{j\sigma}^+ e^{-iK R_j} \quad (\text{B-23b})$$

comparando B_3 com B_2 , vemos que são definições inteiramente equivalentes já que a simetria de translação sempre se faz presente no problema.

Tendo em vista as mesmas considerações anteriores

$$\sum_k \langle B_3, d_{k\sigma} \rangle = \sum_k F_\omega \tilde{G}_{k\sigma}^{dd} \langle [d_{k\sigma}, B_3]_+ \rangle + \sum_k F_\omega G_{k\sigma}^{d2} \langle [S_{k\sigma}, B_3]_+ \rangle \quad (B-24)$$

$$\langle [d_{k\sigma}, B_3]_+ \rangle = \langle n_{-\sigma} \rangle \quad (B-25a)$$

$$\langle [S_{k\sigma}, B_3]_+ \rangle = \langle n_{0-\sigma} n_{j-\sigma} \rangle \quad (B-25b)$$

Da simples substituição de (B-25) em (B-24), as definições (B-12) e mais simetria de translação, obtêm-se:

$$\sum_k \langle B_3, d_{k\sigma} \rangle = \langle n_{0-\sigma} n_{j\sigma} \rangle = \alpha_\sigma \langle n_{-\sigma} \rangle + \beta_\sigma \langle n_{0-\sigma} n_{j-\sigma} \rangle \quad (B-26)$$

Comparação direta da equação (B-26) com (B-21b) permite-nos concluir que por simples aplicação direta do método obtemos dois valores diferentes para a mesma função, que são:

$$\langle n_{0-\sigma} n_{j\sigma} \rangle = \alpha_{-\sigma} \langle n_\sigma \rangle + \beta_{-\sigma} \langle n_{0\sigma} n_{j\sigma} \rangle \quad (B-21b)$$

$$\langle n_{0-\sigma} n_{j\sigma} \rangle = \alpha_\sigma \langle n_{-\sigma} \rangle + \beta_\sigma \langle n_{0-\sigma} n_{j-\sigma} \rangle \quad (B-27)$$

Usando-se (B-27) e (B-13) tem-se a seguinte equação:

$$\langle n_{j\sigma} n_{0\sigma} \rangle = \alpha_\sigma \langle n_\sigma \rangle - \alpha_{j\sigma} n_{j\sigma} - \beta_{j\sigma} n_{j\sigma} + \beta_\sigma \alpha_\sigma \langle n_{-\sigma} \rangle + \beta_\sigma^2 \langle n_{j-\sigma} n_{0-\sigma} \rangle \quad (B-28)$$

Introduzindo-se

$$A_{\sigma}^{(2)} = \alpha_{\sigma} \langle n_{\sigma} \rangle - \alpha_{j\sigma} n_{j\sigma} - \beta_{j\sigma} m_{j\sigma} + \beta_{\sigma} \alpha_{\sigma} \langle n_{-\sigma} \rangle \quad (\text{B-29})$$

tem-se

$$\langle n_{j\sigma} n_{o\sigma} \rangle = A_{\sigma}^{(2)} + \beta_{\sigma}^2 \langle n_{j-\sigma} n_{o-\sigma} \rangle \quad (\text{B-30})$$

ou trocando-se os spins:

$$\langle n_{j-\sigma} n_{o-\sigma} \rangle = A_{-\sigma}^{(2)} + \beta_{-\sigma}^2 \langle n_{j\sigma} n_{o\sigma} \rangle \quad (\text{B-31})$$

de onde se conclue que

$$\langle n_{j\sigma} n_{o\sigma} \rangle^{(2)} = \frac{A_{\sigma}^{(2)} + \beta_{\sigma}^2 A_{-\sigma}^{(2)}}{1 - \beta_{\sigma}^2 \beta_{-\sigma}^2} \quad (\text{B-32})$$

Comparando-se $A_{\sigma}^{(1)}$ definido em (B-22b) com $A_{\sigma}^{(2)}$ definido em (B-29) vemos que estas quantidades são iguais apenas em fase paramagnética ($\langle n_{-\sigma} \rangle = \langle n_{\sigma} \rangle$).

Além disso de (B-32) se verifica que nesta situação

$$\langle n_{j\sigma} n_{o\sigma} \rangle_{(p)}^{(2)} = \frac{A_p^{(2)}(1+\beta^2)}{1 - \beta^2 \beta^2} = \frac{A_p^{(2)}}{1-\beta^2} = \frac{A_p^{(1)}}{1 - \beta^2} = \langle n_{j\sigma} n_{o\sigma} \rangle_{(p)}^{(1)} \quad (\text{B-33})$$

onde os índices p referem-se às soluções na fase paramagnética sendo $A_p^{(2)} = A_{\uparrow}^{(2)} = A_{\downarrow}^{(2)}$. Verifica-se portanto que a ambiguidade desaparece em fase paramagnética.

APÊNDICE C

Neste apêndice vamos discutir sob que condições os termos $\gamma_{i-\sigma}$ e $\delta_{i-\sigma}$ na matriz energia se anulam como se esperaria em sistemas invariantes por trans-

lação.

Conforme ficou evidenciado através da expressão (III-5b) os termos $\gamma_{i-\sigma}$ e $\delta_{i-\sigma}$ são simétricos bastando apenas verificar que um deles é nulo. Vamos partir de:

$$\gamma_{i-\sigma} = \delta_{ij} \left\{ \sum_{\ell} V_{df}(R_i - R_{\ell}) \langle d_{i-\sigma}^+ f_{\ell-\sigma} \rangle - \sum_{\ell} V_{fd}(R_i - R_{\ell}) \langle f_{i-\sigma}^+ d_{\ell-\sigma} \rangle \right\} \quad (C-1)$$

A transformada de Fourier é:

$$\gamma_{k-\sigma} = \gamma_{-\sigma} = \sum_{K_1} \left\{ V_{df}(K_1) F_{\omega} G_{k_1-\sigma}^{fd}(\omega) - V_{fd}(K_1) G_{k_1-\sigma}^{df}(\omega) \right\} \quad (C-2)$$

A idéia portanto, é mostrar (ou impor) que:

$$V_{df}(K_1) F_{\omega} G_{k_1-\sigma}^{fd}(\omega) = V_{fd}(K_1) G_{k_1-\sigma}^{df}(\omega) \quad (C-3)$$

Determinação de $G_{k\sigma}^{fd}(\omega)$

Da equação (III-22) obtêm-se:

$$G_{k\sigma}^{fd}(\omega) = \frac{V_{fd}(K)(1 - \langle n_{-\sigma}^f \rangle) + \langle n_{-\sigma}^d \rangle \alpha_{k-\sigma}^{fd}}{\omega - \epsilon_k^f (1 - \langle n_{-\sigma}^f \rangle) - \langle n_{-\sigma}^f \rangle \tilde{W}_{k-\sigma}^f} G_{k\sigma}^{dd}(\omega) \quad (C-4)$$

Substituindo-se o valor do propagador $G_{k\sigma}^{dd}(\omega)$ (equação (III-39a)) na equação (C-4), obtemos:

$$G_{k\sigma}^{fd}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \frac{V_{fd}(K)(1 - \langle n_{-\sigma}^f \rangle)(1 - \langle n_{-\sigma}^d \rangle) + \langle n_{-\sigma}^d \rangle (1 - \langle n_{-\sigma}^d \rangle) \alpha_{k-\sigma}^{fd}}{(\omega - \epsilon_k^{fR})(\omega - \epsilon_k^{dR}) - (1 - \langle n_{-\sigma}^f \rangle)(1 - \langle n_{-\sigma}^d \rangle) |V_{df-\sigma}^{ef}(K)|^2} \quad (C-5)$$

Neste resultado, usou-se a notação: $\epsilon_{k\sigma}^{\delta R} = (1 - \langle n_{-\sigma}^{\delta} \rangle) \epsilon_k^{\delta} + \langle n_{-\sigma}^{\delta} \rangle \tilde{W}_{k-\sigma}^{\delta}$, sendo: $\delta = d, f$.

de (C-5) se obtêm, aplicando a definição (III-13c) * e após transformação Fourier:

$$G_{k\sigma}^{fd}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \frac{V_{fd}(K)(1-\langle n_{-\sigma}^d \rangle - \langle n_{-\sigma}^f \rangle) + \Delta_{k-\sigma}^{fd}}{(\omega - \epsilon_{k\sigma}^{fR})(\omega - \epsilon_{k\sigma}^{dR}) - (1 - \langle n_{-\sigma}^f \rangle)(1 - \langle n_{-\sigma}^d \rangle) |V_{df-\sigma}^{ef}(K)|^2} \quad (C-6)$$

Determinação de $G_{k\sigma}^{df}(\omega)$

Da equação (III-8) e com as matrizes definidas nas equações (III-6a), (III-7b) e (III-9), obtêm-se o sistema de equações abaixo, através do qual pode-se calcular o propagador $G_{k\sigma}^{df}(\omega)$:

$$\omega G_{ij}^{df}(\omega) = \sum_{\ell} T_{i\ell}^d G_{\ell j}^{df}(\omega) + U_d G_{ij}^{\eta_1 f}(\omega) + \sum_{\ell} V_{df}(R_i - R_{\ell}) G_{\ell j}^{ff}(\omega) \quad (C-7a)$$

$$\omega G_{ij}^{\eta_1 f}(\omega) = \sum_{\ell} \frac{T_{i\ell}^d \langle n_{-\sigma}^d \rangle + \tilde{\Lambda}_{i\ell-\sigma}^d}{1 - \langle n_{-\sigma}^d \rangle} G_{\ell j}^{df}(\omega) + U_d G_{ij}^{\eta_1 f}(\omega) +$$

$$+ \sum_{\ell} \frac{\tilde{\Lambda}_{i\ell-\sigma}^d - \langle n_{-\sigma}^d \rangle^2 T_{i\ell}^d}{\langle n_{-\sigma}^d \rangle (1 - \langle n_{-\sigma}^d \rangle)} G_{\ell j}^{\eta_1 f}(\omega) +$$

$$+ \sum_{\ell} \frac{V_{df}(R_i - R_{\ell}) \langle n_{-\sigma}^d \rangle - \Delta_{i\ell-\sigma}^{df}}{1 - \langle n_{-\sigma}^f \rangle} G_{\ell j}^{ff}(\omega) +$$

* A definição (III-13c) é feita na representação de Wannier, no entanto aqui ela é aplicada na representação de Bloch. É fácil verificar que se $\Delta_{ij-\sigma}^{df}$ é proporcional a $\alpha_{ij-\sigma}^{df}$ e $V_{df}(R_i - R_j)$, então: $\Delta_{k-\sigma}^{df}$ será igualmente proporcional a $\alpha_{k-\sigma}^{df}$ e $V_{df}(K)$. O mesmo deve ocorrer para $\Delta_{k-\sigma}^{fd}$ (ver definição (C-9)).

$$\begin{aligned}
& + \frac{1}{\langle n_{-\sigma}^f \rangle (1 - \langle n_{-\sigma}^f \rangle)} \sum_l \Delta_{il-\sigma}^{df} G_{lj}^{\eta_2^f}(\omega) + \\
& + \frac{\langle n_{-\sigma}^d \rangle \langle n_{-\sigma}^f \rangle}{\langle n_{-\sigma}^f \rangle (1 - \langle n_{-\sigma}^f \rangle)} \sum_l V_{df}(R_i - R_l) G_{lj}^{\eta_2^f}(\omega) \quad (C-7b)
\end{aligned}$$

$$\omega G_{ij}^{ff}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \delta_{ij} + \sum_l T_{il}^f G_{lj}^{ff}(\omega) + U_f G_{ij}^{\eta_2^f}(\omega) + \sum_l V_{fd}(R_i - R_l) G_{lj}^{df}(\omega) \quad (C-7c)$$

$$\omega G_{ij}^{\eta_2^f}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \langle n_{-\sigma}^f \rangle \delta_{ij} + U_f G_{ij}^{\eta_2^f}(\omega) + \sum_l \frac{\tilde{\Lambda}_{il-\sigma}^f - \langle n_{-\sigma}^f \rangle^2 T_{il}^f}{\langle n_{-\sigma}^f \rangle (1 - \langle n_{-\sigma}^f \rangle)} G_{lj}^{\eta_2^f}(\omega) +$$

$$+ \sum_l \frac{T_{il}^f \langle n_{-\sigma}^f \rangle - \tilde{\Lambda}_{il-\sigma}^f}{1 - \langle n_{-\sigma}^f \rangle} G_{lj}^{ff}(\omega) +$$

$$+ \sum_l \frac{\langle n_{-\sigma}^f \rangle V_{fd}(R_i - R_l) - \Delta_{il-\sigma}^{fd}}{1 - \langle n_{-\sigma}^d \rangle} G_{lj}^{df}(\omega) +$$

$$+ \sum_l \frac{\Delta_{il-\sigma}^{fd} - V_{fd}(R_i - R_l) \langle n_{-\sigma}^d \rangle \langle n_{-\sigma}^f \rangle}{\langle n_{-\sigma}^d \rangle (1 - \langle n_{-\sigma}^d \rangle)} G_{lj}^{\eta_1^f}(\omega) \quad (C-7d)$$

A transformada de Fourier destas equações, é realizada, aplicando-se as definições:

$$\varepsilon_k^d = \sum_{i,j} T_{ij}^d e^{iK(R_i - R_j)} \quad (C-8a)$$

$$\varepsilon_k^f = \sum_{i,j} T_{ij}^f e^{iK(R_i - R_j)} \quad (C-8b)$$

$$\tilde{\Lambda}_{k-\sigma}^f = \sum_{i,j} \tilde{\Lambda}_{ij-\sigma}^f e^{iK(R_i - R_j)} \quad (C-8c)$$

$$\tilde{\Lambda}_{k-\sigma}^d = \sum_{i,j} \tilde{\Lambda}_{ij-\sigma}^d e^{iK(R_i - R_j)} \quad (C-8d)$$

$$\Delta_{k-\sigma}^{df} = \sum_{i,j} \Delta_{ij-\sigma}^{df} e^{iK(R_i - R_j)} \quad (C-8e)$$

$$\Delta_{k-\sigma}^{fd} = \sum_{i,j} \Delta_{ij-\sigma}^{fd} e^{iK(R_i - R_j)} \quad (C-8f)$$

Após essas definições e mais as definições abaixo:

$$\tilde{\Lambda}_{k-\sigma}^d = \langle n_{-\sigma}^d \rangle (1 - \langle n_{-\sigma}^d \rangle) \tilde{W}_{k-\sigma}^d + \langle n_{-\sigma}^d \rangle^2 \varepsilon_k^d \quad (C-9a)$$

$$\tilde{\Lambda}_{k-\sigma}^f = \langle n_{-\sigma}^f \rangle (1 - \langle n_{-\sigma}^f \rangle) \tilde{W}_{k-\sigma}^f + \langle n_{-\sigma}^f \rangle^2 \varepsilon_k^f \quad (C-9b)$$

$$\Delta_{k-\sigma}^{df} = V_{df}(K) \langle n_{-\sigma}^d \rangle \langle n_{-\sigma}^f \rangle + \langle n_{-\sigma}^f \rangle (1 - \langle n_{-\sigma}^f \rangle) \alpha_{k-\sigma}^{df} \quad (C-9c)$$

$$\Delta_{k-\sigma}^{fd} = V_{fd}(K) \langle n_{-\sigma}^f \rangle \langle n_{-\sigma}^d \rangle + \langle n_{-\sigma}^d \rangle (1 - \langle n_{-\sigma}^d \rangle) \alpha_{k-\sigma}^{fd} \quad (C-9d)$$

temos:

$$\omega G_{kk',\sigma}^{df}(\omega) = \epsilon_k^d G_{kk',\sigma}^{df}(\omega) + U_d G_{kk',\sigma}^{\eta_1 f}(\omega) + V_{df}(K) G_{kk',\sigma}^{ff}(\omega) \quad (C-10a)$$

$$\begin{aligned} \omega G_{kk',\sigma}^{\eta_1 f}(\omega) &= \langle n_{-\sigma}^d \rangle (\epsilon_k^d - \tilde{W}_{k-\sigma}^d) G_{kk',\sigma}^{df}(\omega) + U_d G_{kk',\sigma}^{\eta_1 f}(\omega) + \\ &+ \tilde{W}_{k-\sigma}^d G_{kk',\sigma}^{\eta_1 f}(\omega) + \{ \langle n_{-\sigma}^d \rangle V_{df}(K) - \langle n_{-\sigma}^f \rangle \alpha_{k-\sigma}^{df} \} G_{kk',\sigma}^{ff}(\omega) \\ &+ \alpha_{k-\sigma}^{df} G_{kk',\sigma}^{\eta_2 f}(\omega) \end{aligned} \quad (C-10b)$$

$$\omega G_{kk',\sigma}^{ff}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \delta_{kk'} + \epsilon_k^f G_{kk',\sigma}^{ff}(\omega) + U_f G_{kk',\sigma}^{\eta_2 f}(\omega) + V_{fd}(K) G_{kk',\sigma}^{df}(\omega) \quad (C-10c)$$

$$\begin{aligned} \omega G_{kk',\sigma}^{\eta_2 f}(\omega) &= \frac{1}{2\pi} \langle n_{-\sigma}^f \rangle \delta_{kk'} + U_f G_{kk',\sigma}^{\eta_2 f}(\omega) + \tilde{W}_{k-\sigma}^f G_{kk',\sigma}^{\eta_2 f}(\omega) + \\ &+ \langle n_{-\sigma}^f \rangle (\epsilon_k^f - \tilde{W}_{k-\sigma}^f) G_{kk',\sigma}^{ff}(\omega) \\ &+ \{ \langle n_{-\sigma}^f \rangle V_{fd}(K) - \langle n_{-\sigma}^d \rangle \alpha_{k-\sigma}^{fd} \} G_{kk',\sigma}^{df}(\omega) + \alpha_{k-\sigma}^{fd} G_{kk',\sigma}^{\eta_1 f}(\omega) \end{aligned} \quad (C-10d)$$

Como são do nosso interesse apenas os propagadores no limite $U_d = U_f \rightarrow \infty$, vamos resolver este sistema nestas condições. As equações (C-10b) e (C-10d), podem ser escritas como:

$$\begin{aligned} (\omega - U_d - \tilde{W}_{k-\sigma}^d) G_{kk',\sigma}^{\eta_1 f}(\omega) &= \langle n_{-\sigma}^d \rangle (\epsilon_k^d - \tilde{W}_{k-\sigma}^d) G_{kk',\sigma}^{df}(\omega) + \alpha_{k-\sigma}^{df} G_{kk',\sigma}^{\eta_2 f}(\omega) \\ &+ \{ \langle n_{-\sigma}^d \rangle V_{df}(K) - \langle n_{-\sigma}^f \rangle \alpha_{k-\sigma}^{df} \} G_{kk',\sigma}^{ff}(\omega) \end{aligned} \quad (C-11a)$$

$$\begin{aligned}
(\omega - U_f - \tilde{W}_{k-\sigma}^f) G_{kk'\sigma}^{\eta_2 f}(\omega) &= \frac{1}{2\pi} \langle n_{-\sigma}^f \rangle \delta_{kk'} + \langle n_{-\sigma}^f \rangle (\epsilon_k^f - \tilde{W}_{k-\sigma}^f) G_{kk'\sigma}^{ff}(\omega) + \\
&+ \{ \langle n_{-\sigma}^f \rangle V_{fd}(K) - \langle n_{-\sigma}^d \rangle \alpha_{k-\sigma}^{fd} \} G_{kk'\sigma}^{df}(\omega) + \\
&+ \alpha_{k-\sigma}^{fd} G_{kk'\sigma}^{\eta_1 f}(\omega)
\end{aligned} \tag{C-11b}$$

Daqui pode se notar que no limite $U_d = U_f \rightarrow \infty$, as funções $G_{kk'\sigma}^{\eta_1 f}(\omega)$ e $G_{kk'\sigma}^{\eta_2 f}(\omega)$ são nulas, já que as demais são diferentes de zero nestes limites.

Para substituição em (C-10a) e (C-10c) nos interessa calcular

$$\lim_{\substack{U_d \rightarrow \infty \\ U_f \rightarrow \infty}} U_d G_{kk'\sigma}^{\eta_1 f}(\omega) \text{ e } U_f G_{kk'\sigma}^{\eta_2 f}(\omega)$$

$$\begin{aligned}
U_d G_{kk'\sigma}^{\eta_1 f}(\omega) &= U_d \frac{\langle n_{-\sigma}^d \rangle (\epsilon_k^d - \tilde{W}_{k-\sigma}^d)}{\omega - U_d - \tilde{W}_{k-\sigma}^d} G_{kk'\sigma}^{df}(\omega) + \\
&+ U_d \frac{\langle n_{-\sigma}^d \rangle V_{df}(K) - \langle n_{-\sigma}^f \rangle \alpha_{k-\sigma}^{df}}{\omega - U_d - \tilde{W}_{k-\sigma}^d} G_{kk'\sigma}^{ff}(\omega) + \\
&+ U_d \frac{\alpha_{k-\sigma}^{df}}{\omega - U_d - \tilde{W}_{k-\sigma}^d} G_{kk'\sigma}^{\eta_1 f}(\omega)
\end{aligned} \tag{C-12a}$$

$$\begin{aligned}
U_f G_{kk'\sigma}^{\eta_2 f}(\omega) &= U_f \frac{\langle n_{-\sigma}^f \rangle (\epsilon_k^f - \tilde{W}_{k-\sigma}^f)}{\omega - U_f - \tilde{W}_{k-\sigma}^f} G_{kk'\sigma}^{ff}(\omega) + \frac{1}{2\pi} U_f \frac{\langle n_{-\sigma}^f \rangle}{\omega - U_f - \tilde{W}_{k-\sigma}^f} \delta_{kk'} + \\
&+ U_f \frac{\langle n_{-\sigma}^f \rangle V_{fd}(K) - \langle n_{-\sigma}^d \rangle \alpha_{k-\sigma}^{fd}}{\omega - U_f - \tilde{W}_{k-\sigma}^f} G_{kk'\sigma}^{df}(\omega)
\end{aligned}$$

$$+ U_f \frac{\alpha_{k-\sigma}^{fd}}{\omega - U_f - \tilde{W}_{k-\sigma}^f} G_{kk'\sigma}^{\eta_1 f}(\omega) \quad (C-12b)$$

Nos limites desejados ($U_d = U_f \rightarrow \infty$), (C-12a) e (C-12b) tornam-se:

$$\begin{aligned} U_d G_{kk'\sigma}^{\eta_1 f}(\omega) &= - \langle n_{-\sigma}^d \rangle (\epsilon_k^d - \tilde{W}_{k-\sigma}^d) G_{kk'\sigma}^{df}(\omega) - \\ &- \{ \langle n_{-\sigma}^d \rangle V_{df}(K) - \langle n_{-\sigma}^f \rangle \alpha_{k-\sigma}^{df} \} G_{kk'\sigma}^{ff}(\omega) - \\ &- \alpha_{k-\sigma}^{df} G_{kk'\sigma}^{\eta_2 f}(\omega) \end{aligned} \quad (C-13a)$$

$$\begin{aligned} U_f G_{kk'\sigma}^{\eta_2 f}(\omega) &= - \frac{1}{2\pi} \langle n_{-\sigma}^f \rangle \delta_{kk'} - \langle n_{-\sigma}^f \rangle (\epsilon_k^f - \tilde{W}_{k-\sigma}^f) G_{kk'\sigma}^{ff}(\omega) - \\ &- \{ \langle n_{-\sigma}^f \rangle V_{fd}(K) - \langle n_{-\sigma}^d \rangle \alpha_{k-\sigma}^{fd} \} G_{kk'\sigma}^{df}(\omega) \\ &- \alpha_{k-\sigma}^{fd} G_{kk'\sigma}^{\eta_1 f}(\omega) \end{aligned} \quad (C-13b)$$

Substituindo as equações (C-13a) e (C-13b) em (C-10a) e (C-10c) respectivamente, tem-se:

$$\begin{aligned} G_{kk'\sigma}^{df}(\omega) &= \epsilon_k^d G_{kk'\sigma}^{df}(\omega) - \langle n_{-\sigma}^d \rangle (\epsilon_k^d - \tilde{W}_{k-\sigma}^d) G_{kk'\sigma}^{df}(\omega) \\ &+ \{ V_{df}(K) (1 - \langle n_{-\sigma}^d \rangle) - \langle n_{-\sigma}^f \rangle \alpha_{k-\sigma}^{df} \} G_{kk'\sigma}^{df}(\omega) \\ &- \alpha_{k-\sigma}^{df} G_{kk'\sigma}^{\eta_2 f}(\omega) \end{aligned} \quad (C-14a)$$

$$\begin{aligned} G_{kk'\sigma}^{ff}(\omega) &= \epsilon_k^f G_{kk'\sigma}^{ff}(\omega) + \frac{1}{2\pi} (1 - \langle n_{-\sigma}^f \rangle) \delta_{kk'} - \langle n_{-\sigma}^f \rangle (\epsilon_k^f - \tilde{W}_{k-\sigma}^f) G_{kk'\sigma}^{ff}(\omega) + \\ &+ \{ V_{fd}(K) (1 - \langle n_{-\sigma}^f \rangle) + \langle n_{-\sigma}^d \rangle \alpha_{k-\sigma}^{fd} \} G_{kk'\sigma}^{df}(\omega) + \\ &- \alpha_{k-\sigma}^{fd} G_{kk'\sigma}^{\eta_1 f}(\omega) \end{aligned} \quad (C.14b)$$

Como as equações $G_{kk',\sigma}^{n_1 f}(\omega)$ e $G_{kk',\sigma}^{n_2 d}(\omega)$ são nulas no limite $U_d = U_f \rightarrow \infty$. De (C-14a), tem-se:

$$\{\omega - \varepsilon_k^d(1 - \langle n_{-\sigma}^d \rangle) - \tilde{W}_{k-\sigma}^d\} G_{kk',\sigma}^{df}(\omega) = \{V_{df}(K)(1 - \langle n_{-\sigma}^d \rangle) - \langle n_{-\sigma}^f \rangle \alpha_{k-\sigma}^{df}\} G_{kk',\sigma}^{ff}(\omega)$$

de onde se pode obter:

$$G_{kk',\sigma}^{df}(\omega) = \frac{V_{df}(K)(1 - \langle n_{-\sigma}^d \rangle) - \langle n_{-\sigma}^f \rangle \alpha_{k-\sigma}^{df}}{\omega - \varepsilon_k^d(1 - \langle n_{-\sigma}^d \rangle) - \tilde{W}_{k-\sigma}^d} G_{kk',\sigma}^{ff}(\omega) \quad (C-15a)$$

OBS.: Nota-se a simetria existente entre as equações (C-4) e (C-15a) com a devida substituição de f por d. Isto é porque a aproximação trata as duas bandas em idênticas condições.

De (C-14b) obtêm-se:

$$\begin{aligned} \{\omega - \varepsilon_k^f(1 - \langle n_{-\sigma}^f \rangle) - \langle n_{-\sigma}^f \rangle \tilde{W}_{k-\sigma}^f\} G_{kk',\sigma}^{ff}(\omega) &= \frac{1}{2\pi} (1 - \langle n_{-\sigma}^d \rangle) \delta_{kk'} + \\ &+ \{V_{fd}(K)(1 - \langle n_{-\sigma}^f \rangle) - \langle n_{-\sigma}^d \rangle \alpha_{k-\sigma}^{fd}\} G_{kk',\sigma}^{df}(\omega) \end{aligned} \quad (C-15b)$$

A equação (C-15b) pode ser escrita como:

$$\begin{aligned} G_{kk',\sigma}^{ff}(\omega) &= \frac{1}{2\pi} \frac{1 - \langle n_{-\sigma}^d \rangle}{\omega - \varepsilon_k^f(1 - \langle n_{-\sigma}^f \rangle) - \langle n_{-\sigma}^f \rangle \tilde{W}_{k-\sigma}^f} \delta_{kk'} + \\ &+ \frac{V_{fd}(K)(1 - \langle n_{-\sigma}^f \rangle) - \langle n_{-\sigma}^d \rangle \alpha_{k-\sigma}^{fd}}{\omega - \varepsilon_k^f(1 - \langle n_{-\sigma}^f \rangle) - \langle n_{-\sigma}^f \rangle \tilde{W}_{k-\sigma}^f} G_{kk',\sigma}^{df}(\omega) \end{aligned} \quad (C-15c)$$

OBS.: Como $G_{kk',\sigma}^{ff}(\omega)$ é diagonal em k (proporcional a $\delta_{kk'}$). Vamos escrever $G_{k\sigma}^{ff}(\omega)$ o que leva a idêntica condição para $G_{k\sigma}^{df}(\omega)$.

$$G_{k\sigma}^{df}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \frac{V_{df}(K)(1-\langle n_{-\sigma}^d \rangle)(1-\langle n_{-\sigma}^f \rangle) - \langle n_{-\sigma}^f \rangle(1-\langle n_{-\sigma}^f \rangle) \alpha_{k-\sigma}^{df}}{\{\omega - \epsilon_k^f(1-\langle n_{-\sigma}^f \rangle) - \langle n_{-\sigma}^f \rangle \tilde{W}_{k-\sigma}^f\} \{\omega - \epsilon_k^d(1-\langle n_{-\sigma}^d \rangle) - \langle n_{-\sigma}^d \rangle \tilde{W}_{k-\sigma}^d\}} +$$

$$+ \frac{\{V_{df}(K)(1-\langle n_{-\sigma}^d \rangle) - \langle n_{-\sigma}^f \rangle \alpha_{k-\sigma}^{df}\} \{V_{fd}(K)(1-\langle n_{-\sigma}^f \rangle) - \langle n_{-\sigma}^d \rangle \alpha_{k-\sigma}^{fd}\}}{\{\omega - \epsilon_k^f(1-\langle n_{-\sigma}^f \rangle) - \langle n_{-\sigma}^f \rangle \tilde{W}_{k-\sigma}^f\} \{\omega - \epsilon_k^d(1-\langle n_{-\sigma}^d \rangle) - \langle n_{-\sigma}^d \rangle \tilde{W}_{k-\sigma}^d\}} G_{k\sigma}^{df}(\omega) \quad (C-16)$$

É útil relembrar as seguintes definições nesta etapa

$$\epsilon_{k\sigma}^{fR} = \epsilon_k^f(1 - \langle n_{-\sigma}^f \rangle) + \langle n_{-\sigma}^f \rangle \tilde{W}_{k-\sigma}^f \quad (C-17a)$$

$$\epsilon_{k\sigma}^{dR} = \epsilon_k^d(1 - \langle n_{-\sigma}^d \rangle) + \langle n_{-\sigma}^d \rangle \tilde{W}_{k-\sigma}^d \quad (C-17b)$$

As definições (C-17) e (III-29) fornecem:

$$G_{k\sigma}^{df}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \frac{V_{df}(K)(1-\langle n_{-\sigma}^d \rangle)(1-\langle n_{-\sigma}^f \rangle) - \langle n_{-\sigma}^f \rangle(1-\langle n_{-\sigma}^f \rangle) \alpha_{k-\sigma}^{df}}{(\omega - \epsilon_{k\sigma}^{fR})(\omega - \epsilon_{k\sigma}^{dR}) - (1-\langle n_{-\sigma}^d \rangle)(1-\langle n_{-\sigma}^f \rangle) |V_{df-\sigma}^{ef}(K)|^2}$$

Usando a definição (III-14c) obtêm-se:

$$G_{k\sigma}^{df}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \frac{V_{df}(K)(1-\langle n_{-\sigma}^d \rangle - \langle n_{-\sigma}^f \rangle) + \Delta_{k-\sigma}^{df}}{(\omega - \epsilon_{k\sigma}^{fR})(\omega - \epsilon_{k\sigma}^{dR}) - (1-\langle n_{-\sigma}^d \rangle)(1-\langle n_{-\sigma}^f \rangle) |V_{df-\sigma}^{ef}(K)|^2}$$

Usando-se a aproximação em que $V_{df}(R_i - R_j)$ só existe entre i, j próximo vizinhos:

$$\Delta_{k-\sigma}^{df} = V_{df}(K) \Delta_{-\sigma}^{df} \quad (\text{equação (III-26d)})$$

$$\Delta_{k-\sigma}^{fd} = V_{fd}(K) \Delta_{-\sigma}^{fd}$$

obtêm-se

$$G_{k\sigma}^{df}(\omega) = \frac{1}{2\pi} V_{df}(K) \frac{1 - \langle n_{-\sigma}^d \rangle - \langle n_{-\sigma}^f \rangle + A_{-\sigma}^{df}}{(\omega - \epsilon_{k\sigma}^{fR})(\omega - \epsilon_{k\sigma}^{dR}) - (1 - \langle n_{-\sigma}^d \rangle)(1 - \langle n_{-\sigma}^f \rangle) |V_{df-\sigma}^{ef}(K)|^2} \quad (C-18a)$$

Recordemos que (C-6) pode ser escrita como:

$$G_{k\sigma}^{fd}(\omega) = \frac{1}{2\pi} V_{fd}(K) \frac{1 - \langle n_{-\sigma}^f \rangle - \langle n_{-\sigma}^d \rangle + A_{-\sigma}^{fd}}{(\omega - \epsilon_{k\sigma}^{fR})(\omega - \epsilon_{k\sigma}^{dR}) - (1 - \langle n_{-\sigma}^f \rangle)(1 - \langle n_{-\sigma}^d \rangle) |V_{df-\sigma}^{ef}(K)|^2} \quad (C-18b)$$

Destas duas equações concluímos que:

i) Se $A_{-\sigma}^{fd} = A_{-\sigma}^{df}$ então $V_{fd}(K) G_{k\sigma}^{df}(\omega) = V_{df}(K) G_{k\sigma}^{fd}(\omega)$ e portanto $\gamma_{k-\sigma} = 0$.

ii) Se impusermos o resultado habitual $\gamma_{k-\sigma} = 0$ (sistemas invariantes por translação) então decorre que $A_{-\sigma}^{df} = A_{-\sigma}^{fd}$.

Portanto, $A_{-\sigma}^{fd} = A_{-\sigma}^{df}$ é condição necessária e suficiente para que se tenha $\gamma_{k-\sigma} = 0$ e consequentemente obtêm-se o resultado habitual para sistemas invariantes por translação.

OBS.: Na obtenção de (C-18a) e (C-18b) foi utilizada a definição de $|V_{df-\sigma}^{ef}(K)|^2$ (eq. (III-29b)) o que pressupõe $A_{-\sigma}^{fd} = A_{-\sigma}^{df}$. Deve-se notar que não é necessário supor esta igualdade; de fato introduzindo-se

$$|\bar{V}_{df-\sigma}^{ef}(K)|^2 (1 - \langle n_{-\sigma}^d \rangle)(1 - \langle n_{-\sigma}^f \rangle) = |V_{df}(K)|^2 \Gamma_{-\sigma}^{df}$$

(conforme (III-27b) basta substituir em (C-18) $|V_{df-\sigma}^{ef}(K)|^2$ por $|\bar{V}_{df-\sigma}^{ef}(K)|^2$ o que não altera a demonstração.

APÊNDICE D

CÁLCULO DAS DENSIDADES DE ESTADO DAS QUASE PARTÍCULAS

Caso s-d

Da equação (II-26) obtêm-se o propagador $G_{k\sigma}^{11}(\omega)$

$$G_{k\sigma}^{11}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \frac{(\omega - \epsilon_k^s)(1 - \langle n_{-\sigma}^d \rangle)}{(\omega - \epsilon_k^s) \{ \omega - \epsilon_k^d (1 - \langle n_{-\sigma}^d \rangle) + \langle n_{-\sigma}^d \rangle A_{-\sigma}^1 \} + \langle n_{-\sigma}^d \rangle B_{-\sigma}^1 - |V_{sd}(K)|^2 (1 - \langle n_{-\sigma}^d \rangle)}$$

(D-1)

Os zeros do denominador são obtidos das raízes da equação:

$$\begin{aligned} \omega^2 - \omega \{ \epsilon_k^s + \epsilon_k^d (1 - \langle n_{-\sigma}^d \rangle) + \langle n_{-\sigma}^d \rangle A_{-\sigma}^1 \} - \langle n_{-\sigma}^d \rangle B_{-\sigma}^1 + \\ + \epsilon_k^s \{ \epsilon_k^d (1 - \langle n_{-\sigma}^d \rangle) + \langle n_{-\sigma}^d \rangle A_{-\sigma}^1 \} - \langle n_{-\sigma}^d \rangle B_{-\sigma}^1 - |V_{sd}(K)|^2 (1 - \langle n_{-\sigma}^d \rangle) = 0 \end{aligned}$$

que serão representados por: $\omega_{k\sigma}^+$ e $\omega_{k\sigma}^-$

Então:

$$G_{k\sigma}^{11}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \frac{(\omega - \epsilon_k^s)(1 - \langle n_{-\sigma}^d \rangle)}{\omega_{k\sigma}^+ - \omega_{k\sigma}^-}$$

A densidade de estados pode ser obtida da seguinte expressão:

$$\begin{aligned} \rho_d^\sigma(\omega) &= i \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \sum_k \{ G_{k\sigma}^{11}(\omega + i\epsilon) - G_{k\sigma}^{11}(\omega - i\epsilon) \} \\ \rho_d^\sigma(\omega) &= \sum_k \frac{1 - \langle n_{-\sigma}^d \rangle}{\omega_{k\sigma}^+ - \omega_{k\sigma}^-} \{ (\omega_{k\sigma}^+ - \epsilon_k^s) \delta(\omega - \omega_{k\sigma}^+) - (\omega_{k\sigma}^- - \epsilon_k^s) \delta(\omega - \omega_{k\sigma}^-) \} \end{aligned}$$

Idêntico procedimento permite calcular $\rho_s^\sigma(\omega)$.

Chamamos atenção para o fato de que as novas densidades de estados \underline{s} e \underline{d} podem ser calculadas em função da densidade de estados de banda \underline{s} não perturbada através do método de Kishore e Joshi [3], se o potencial $V_{sd}(K)$ é tomado como uma média e portanto, constante e independente de K .

Problema d-f

O propagador $G_{k\sigma}^{dd}(\omega)$ é obtido através da equação (III-105c):

$$G_{k\sigma}^{dd}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \frac{(1 - \langle n_{-\sigma}^d \rangle) \{ \omega - \tilde{\epsilon}_{k\sigma}^f (1 - \langle n_{-\sigma}^f \rangle) + \langle n_{-\sigma}^f \rangle B_{-\sigma}^f \}}{\{ \omega - \tilde{\epsilon}_{k\sigma}^f (1 - \langle n_{-\sigma}^f \rangle) + \langle n_{-\sigma}^f \rangle B_{-\sigma}^f \} \{ \omega - \tilde{\epsilon}_{k\sigma}^d (1 - \langle n_{-\sigma}^d \rangle) + \langle n_{-\sigma}^d \rangle B_{-\sigma}^d \} - (1 - \langle n_{-\sigma}^d \rangle) (1 - \langle n_{-\sigma}^f \rangle) |V_{df-\sigma}^{ef}(K)|^2}$$

Os zeros do denominador são obtidos através da equação de 2º grau correspondente e são designados por $\omega_{k\sigma}^+$ e $\omega_{k\sigma}^-$.

A densidade de estados d é:

$$\rho_d^\sigma(\omega) = i \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \sum_k \{ G_{k\sigma}^{dd}(\omega + i\epsilon) - G_{k\sigma}^{dd}(\omega - i\epsilon) \}$$

$$\rho_d^\sigma(\omega) = \sum_k \frac{1 - \langle n_{-\sigma}^d \rangle}{\omega_{k\sigma}^+ - \omega_{k\sigma}^-} \{ \left[\omega_{k\sigma}^+ - \tilde{\epsilon}_k^f (1 - \langle n_{-\sigma}^f \rangle) + \langle n_{-\sigma}^f \rangle B_{-\sigma}^f \right] \delta(\omega - \omega_{k\sigma}^+) - \left[\omega_{k\sigma}^- - \tilde{\epsilon}_k^f (1 - \langle n_{-\sigma}^f \rangle) + \langle n_{-\sigma}^f \rangle B_{-\sigma}^f \right] \delta(\omega - \omega_{k\sigma}^-) \}$$

As quantidades envolvidas nestas equações já foram definidas no texto do 3º capítulo.

A densidade de estados para a banda f pode ser calculada mediante idêntico procedimento.

Chamamos atenção também para o fato de que estas novas densidades de estados \underline{d} e \underline{f} podem ser calculadas em função de uma conhecida densidade de estados da banda \underline{d} não perturbada, mediante a aplicação do procedimento de Kishore e Joshi [3].

REFERÊNCIAS

- [1] A. Blandin, Theory of Condensed Matter, ICTP, Trieste (1967).
- [2] J. Hubbard, Proc. R. Soc. A, 276, 238 (1963).
- [3] R. Kishore e S. K. Joshi, Phys. Rev. B2, 1411 (1970).
- [4] L. Hodges, H. Ehrenreich e N. D. Lang, Phys. Rev. 152, 505 (1966).
- [5] R. Jullien e B. Coqblin, comunicação privada, Phys. Rev. B8, 5263 (1973).
- [6] L. M. Roth, Phys. Rev. 184, 2, 451 (1969).
- [7] A. B. Harris e R. V. Lange, Phys. Rev. 157, 295 (1967).
- [8] J. Friedel, in Theory of Metals, electrons Ziman (1971).
- [9] J. Hubbard, Proc. R. Soc. A, 277, 237 (1964).
- [10] J. Schneider, E. Heiner e W. Haubenreisser, Phys. Stat. Sol. (b) 53, 553 (1972).
- [11] D. N. Zubarev, Usp. Fiz. Nauk. 71, 71 (1960).
- [12] J. Hubbard, Proc. R. Soc. A, 281, 401 (1964).
- [13] D. A. Smith, J. Phys. C (Proc. Phys. Soc.), 1, 1363 (1968).
- [14] R. A. Young, Phys. Rev. 184, 2, 601 (1969).
- [15] K. Sawada, Progress Theor. Phys. 43, 5, 1199 (1970).
- [16] W. Nolting, Z. Physik, 255, 25 (1972).
- [17] L. M. Roth, Journal of Applied Physics, 40, 1103 (1969).
- [18] D. H. Faulkner e J. W. Schweitzer, J. P. C. S., 33, 1685 (1972).

- [19] M. Yasui, E. Hayashi e M. Shimizu, J. of Phys. Soc., Japan, 34, 2, 396 (1973).
- [20] J. C. Slater, K. H. Johnson, Phys. Rev. B5, 844 (1972).
J. C. Slater, Quantum Theory of Atoms, Molecules and Solids McGraw Hill.
- [21] R. Jullien, E. Galleani d'Agliano e B. Coqblin, Phys. Rev. 6, 2139 (1972).
- [22] P. M. Bisch, M. A. Continentino, L. C. Lopes e A. A. Gomes, Notas de Física, vol. XXI - nº 6.
- [23] M. A. Continentino, Tese de Mestrado, PUC-RJ (1973).
- [24] R. Jullien, E. Galleani d'Agliano e B. Coqblin, J. Low Temp. Phys. 10, 685 (1973).
- [25] J. Friedel, Rapport C. E. A. nº 766 (1958).
- [26] L. C. Lopes e A. A. Gomes, Notas de Física, vol. XVIII, nº 3 (1971).
- [27] A. A. Gomes e A. P. Guimarães, Notas de Física, vol. XIX - nº 7, (a ser publicado em J. Phys. F, 1974).