

CENTRO BRASILEIRO DE PESQUISAS FÍSICAS  
BIBLIOTECA

Tese de Mestrado , 1974

ESTUDO DA RESPOSTA MAGNÉTICA EM SISTEMAS METÁLICOS:  
EFEITOS DA HIBRIDIZAÇÃO, DA CORRELAÇÃO COULOMBIANA  
E DE POTENCIAIS DE IMPUREZA

Paulo Mascarello Bisch

5000  
B 621

T 78  
B 621

95.933

## AGRADECIMENTOS

Ao Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, onde esta tese foi realizada.

Ao professor Affonso Gomes, pela sua dedicação na orientação desta tese.

Aos demais professores e colegas do Departamento de Física Molecular e Estado Sólido, que de uma maneira direta ou indireta colaboraram na realização deste trabalho.

Aos professores e colegas do Instituto de Física da UFRGS, onde tive a minha formação básica.

À CAPES pelo apoio que permitiu a realização deste trabalho.

À Lais pelo seu empenho no trabalho de datilografia desta tese.

E finalmente à Glacy pelo estímulo e amizade.

## RESUMO

Neste trabalho estamos interessados em discutir resultados formais sobre o problema da resposta magnética em sistemas metálicos. Essencialmente pretendemos abordar dois aspectos deste problema:

a) Os efeitos de se tratar as correlações Coulombianas entre os elétrons de condução, em diferentes aproximações, no cálculo da polarização de spin induzida em uma matriz tipo metal de transição (bandas híbridas s-d).

b) Os efeitos associados a potenciais de impureza na respostas dos elétrons de condução a um campo magnético (de vetor de onda  $q'$ , ou a um "campo localizado" produzido por um acoplamento de troca independente de  $k$  e  $k'$ ), em sistemas a duas bandas (s e d).

No primeiro caso consideraremos como única perturbação ao sistema o acoplamento de troca com um momento magnético localizado (tratado em primeira ordem em Teoria de Perturbações). Este modelo pode ser usado para tratar os metais de terras raras e seus compostos intermetálicos com metais de transição, uma vez que nestes sistemas a estrutura eletrônica (excluído o nível localizado 4f) é do tipo metal de transição.

A polarização de spin é calculada usando-se a "correção de espalhamento" proposta por Hubbard (Capítulo 2), e o método variacional Roth (Capítulo 3), para tratar as correlações intra-atômicas na banda d. Estes resultados são comparados com resultados anteriores obtido no esquema Hartree-Fock e na aproximação Hubbard usual.

No segundo caso estamos interessados em discutir ligas diluídas em que a diferença de carga entre a matriz e a impureza seja grande. Então va-

mos tratar o potencial associado à impureza fora da Teoria de Perturbações, mas assumindo que ele seja localizado no sítio da impureza. Por outro lado vamos admitir que além da blindagem (feita essencialmente pelos elétrons na banda d) este potencial induza um canal de espalhamento s-d.

No capítulo 4 calculamos a resposta (em primeira ordem) a um momento magnético localizado, considerando o acoplamento de troca independente de  $k$  e  $k'$ , e supondo que, além dos potenciais a um corpo, a impureza introduza também uma correlação  $\Delta U$  em seu sítio.

No capítulo 5 calculamos a susceptibilidade estática (como a resposta em primeira ordem a um campo de vetor de onda  $q'$ ) incluindo, além da correlação  $\Delta U$  no sítio da impureza, as correlações intra-atômicas na matriz. Neste capítulo temos que fazer uma hipótese adicional, assumindo que a blindagem do excesso de carga seja totalmente feita no sítio da impureza.

Nestes dois últimos capítulos as correlações são tratadas na aproximação Hartree-Fock. Estes resultados também são discutidos e comparados com resultados anteriores.

## Í N D I C E

Introdução .....	1
Plano de tese .....	4
Capítulo 1 - APRESENTAÇÃO DOS MODELOS E MÉTODOS USADOS .....	6
I - ESTRUTURA ELETRÔNICA DE UMA MATRIZ TIPO METAL DE TRANSIÇÃO .....	6
II - IMPUREZAS MAGNÉTICAS .....	10
a) Acoplamento de intercâmbio .....	10
b) Diferença de carga e efeito de período .....	14
c) Diferença de repulsão Coulombiana .....	15
III - MÉTODO DAS FUNÇÕES DE GREEN ZUBAREV .....	16
IV - CORRELAÇÕES ELÉTRON-ELÉTRON: MÉTODOS DE APROXIMAÇÃO..	18
Capítulo 2 - CÁLCULO DA POLARIZAÇÃO DE SPIN NA APROXIMAÇÃO HUBBARD: CORREÇÃO DE ESPALHAMENTO .....	21
I - FORMULAÇÃO DO PROBLEMA E EQUAÇÕES DE MOVIMENTO .....	22
a) Hamiltoniana do problema .....	22
b) Equações de movimento para o propagador d-d ... (válidas em qualquer ordem de perturbação) .....	23
c) Equações de movimento para o propagador $\Gamma_{i\ell,j}^{(d)\sigma}$ ( $i \neq \ell$ ) .....	27
d) Resultados em ordem zero .....	31
e) Propagadores em primeira ordem .....	35
f) Cálculo dos propagadores d-s e s-s .....	50

II - CÁLCULO DA POLARIZAÇÃO DE SPIN(LIMITE DE FORTES COR- RELAÇÕES) .....	57
a) Propagador d-d no limite $I \rightarrow \infty$ .....	57
b) Propagadores d-s e s-s no limite $I \rightarrow \infty$ .....	59
c) Solução auto-consistente .....	61
Apêndice 2A .....	67
Apêndice 2B .....	71
Apêndice 2C .....	76
Capítulo 3 - CÁLCULO VARIACIONAL DA POLARIZAÇÃO DE SPIN .....	80
I - FORMULAÇÃO DO PROBLEMA .....	80
a) Hamiltoniana do sistema e resultados gerais do mē- todo Roth .....	80
b) Aplicação aos metais de transição .....	84
c) Solução das equações de movimento no limite de re- pulsão infinita .....	94
d) Comparação com a aproximação Hubbard .....	98
II -PROBLEMA DA AUTO-CONSISTÊNCIA .....	103
a) Funções de correlação envolvidas na equação(2-24) .....	103
b) Conexão entre as funções de correlação e os propa- gadores em primeira ordem .....	106
c) Determinação de $\Omega_q^{-\sigma}(V)$ e $\Omega_q^{-\sigma}(T)$ em termos de $\Delta n_q^{-\sigma}(d)$ .....	110
d) Determinação auto-consistente de $\Delta n_q^{-\sigma}(d)$ .....	116
e) Discussão do resultado obtido .....	117
Apêndice 3A .....	121
Apêndice 3B .....	127

COMENTÁRIOS SOBRE OS CAPÍTULOS 2 E 3 .....	131
Comparação dos resultados .....	133
Capítulo 4 - PERTURBAÇÕES LOCALIZADAS NA POLARIZAÇÃO DE SPIN .....	139
I - FORMULAÇÃO DO PROBLEMA .....	140
a) a) Descrição do modelo .....	140
b) Equações de movimento (aproximação Hartree-Fock) .....	141
c) Propagadores em ordem zero .....	143
d) Cálculo dos propagadores em primeira ordem.....	147
II - POLARIZAÇÃO DE SPIN .....	156
a) Cálculo da magnetização .....	156
b) Discussão do resultado obtido .....	159
Capítulo 5 - SUSCEPTIBILIDADE ESTÁTICA EM PRESENÇA DE PERTURBAÇÕES LOCALIZADAS.....	163
I - FORMULAÇÃO DO PROBLEMA .....	164
a) Hamiltoniana do sistema .....	164
b) Equações de movimento em geral (aproximação Hartree-Fock) .....	166
c) Propagadores em ordem zero .....	167
d) Auto-consistência em ordem zero .....	171
e) Resultados em primeira ordem no campo magnético .....	172
II - CÁLCULO DA SUSCEPTIBILIDADES .....	181
a) Problema da auto-consistência .....	181
b) Soluções exatas em casos limites .....	184
c) Solução do caso geral por iteração .....	188
d) Cálculo da magnetização $s$ .....	197
e) Discussão do resultado obtido .....	204
Referências .....	206

## INTRODUÇÃO

No estudo das propriedades microscópicas de sistemas metálicos um tema que tem merecido atenção é a discussão dos efeitos da interação de troca entre os estados de condução e momentos magnéticos localizados (tipo a camada 4f das terras raras). Este problema apresenta diversos aspectos interessantes tanto do ponto de vista experimental como do teórico. Uma das consequências desta interação de troca é a polarização de spin dos elétrons de condução, que pode ser observada por exemplo através das interações hiperfinas com núcleos atômicos. Esta técnica tem sido largamente usada para estudar esse tipo de problema em metais de terras raras [1] e seus compostos intermetálicos [2].

Do ponto de vista teórico, se adotarmos um modelo de elétrons livres para descrever os estados de condução, o problema de polarização de spin se torna relativamente simples. Algumas dificuldades surgidas, como o cálculo e a forma de dependência da integral de troca (nos vetores de onda associados às funções de Bloch), foram discutidas por Watson, Freeman e colaboradores [3], [4], [5]. Entretanto, os resultados experimentais mostram que nem sempre um modelo simples é aplicável. Por exemplo, estudos experimentais de ressonância eletrônica paramagnética indicam que o alcance espacial da polarização de spin é muito maior, em certos casos (especialmente em matrizes de transição), do que se esperaria para um gás de elétrons independentes [6]. A inclusão das interações elétron-elétron nos estados de condução permite entender este comportamento em termos de um fator de Stoner que amplifica a resposta do gás de elétrons [6].

O cálculo da polarização de spin induzida em um metal de transição envolve uma série de problemas, como o levantado acima. Em primeiro lugar de-



vemos levar em conta que os estados de condução de uma matriz de transição, possuem um caráter híbrido, existindo uma mistura entre estados tipo eletrons livres (caráter s) e estados tipo d (formando bandas estreitas) [7]. Por outro lado na banda d as correlações Coulombianas intra-atômicas desempenham um papel importante, introduzindo a dificuldade adicional de como tratar este problema de muitos corpos.

No problema da polarização de spin as correlações foram tratadas anteriormente no âmbito da aproximação Hartree-Fock [6], [8], [9], aplicável no limite de fracas repulsões e bandas largas. Estes cálculos foram feitos para uma única banda correlacionada [6], levando em conta a mistura s-d [8] e posteriormente introduzindo a degenerescência da banda d [9]. Entretanto, é necessário ainda discutir este problema no limite de fortes correlações [36], que é muito mais compatível com sistemas descritos por bandas estreitas.

Na discussão dos efeitos das correlações, no limite de fortes repulsões, vamos assumir que a única perturbação ao sistema é o acoplamento com o momento localizado (tratado em primeira ordem nos parâmetros de troca), e que a descrição da matriz será feita dentro de esquemas bandas híbridas s-d. Este modelo é relevante para discutir sistemas onde o único efeito da impureza portadora do momento localizado é produzir o acoplamento de troca com os eletrons de condução. Neste caso se incluem as ligas de metais de terras-raras e os seus compostos intermetálicos de transição. De fato cálculos de banda recentes [10] mostram o caráter de metal de transição dos estados de condução das terras-raras, e alguns estudos dos seus intermetálicos de transição exibem o mesmo comportamento [11].

Outra situação, diferente da discutida acima, é o caso de uma impureza

de terra-rara diluída em um metal de transição. Neste caso, além da interação de troca, a impureza introduz outras fontes de espalhamento. Por exemplo, a diferença de carga, entre a impureza trivalente de terra-rara e a matriz de transição, onde a ocupação é grande, introduz um potencial de carga que pode ser uma importante fonte de espalhamento [12]. Nestas condições este potencial de impureza deve ser tratado como a perturbação mais importante do sistema, em contraste com o acoplamento de troca que será tratado em primeira ordem na teoria de perturbações. A aproximação de Born aplicada a problemas de potencial de impureza tem sua validade muito restrita [13], e neste trabalho os efeitos serão incluídos de uma forma aproximada (assumindo-se que o potencial é localizado) mas fora do espírito da teoria de perturbações. Além disso é importante lembrar a existência de duas bandas e que o potencial da impureza pode induzir um canal de espalhamento inter-bandas. Além do potencial de carga, no caso de impurezas de terras raras (orbitais 5d) em metais de transição 3d ou 4d, existe ainda um potencial efetivo associado à diferença de período entre a impureza e a matriz [14].

No início desta discussão lembramos que medidas de ressonância eletrônica paramagnética sugerem a inclusão dos efeitos das correlações Coulombiana na polarização de spin. Nestes estudos de ressonância a teoria mais simples do deslocamento do fator  $g$  considera a situação de fortes relaxações spin-rede, onde o deslocamento de  $g$  fica conectado simplesmente à resposta dos elétrons de condução ao campo magnético externo [15].

O problema de calcular a resposta linear a um campo magnético, em presença de impurezas tem sido bastante estudado na literatura [16], [17]. Dois casos limites foram considerados: o primeiro considera situações em que não se leva em conta a correlação Coulombiana na matriz, existindo sobre a impu-

reza um potencial de espalhamento e uma correlação Coulombiana [16]. A situação oposta corresponde a uma matriz fortemente correlacionada (ex. Pd), porém a impureza e a matriz pertencem a mesma coluna na tabela periódica (ex. PdNi). Nestas condições desprezando-se os efeitos de período e levando-se em conta apenas a variação da repulsão Coulombiana no sítio da impureza pode-se obter uma solução simples para o problema do cálculo da susceptibilidade [17]. Uma situação experimental interessante é fornecida por impurezas de Gd diluídas em Pd, que é um caso intermediário entre os dois discutidos acima. De fato, temos simultaneamente um forte potencial de impureza (Gd é trivalente) e efeitos de correlação na banda d (o fator de Stoner no Pd é da ordem de 10), tornando o cálculo das susceptibilidades magnéticas extremamente delicado. Uma solução em teoria de perturbações foi publicada recentemente [18], mas sua aplicação no sistema Pd Gd é restrita pelo tratamento perturbativo, uma vez que temos forte potencial de impureza.

### *Plano de tese*

Neste trabalho vamos apresentar resultados formais sobre o problema de resposta dos elétrons de condução a uma perturbação, que tanto pode ser o acoplamento de troca com o momento localizado como um campo magnético.

No capítulo 1 vamos discutir as hamiltonianas modelo usadas nos capítulos seguintes, bem como o método das funções de Green usado para o cálculo das magnetizações e um breve comentário sobre os métodos de aproximações usados para tratar as correlações.

No que se refere aos cálculos, capítulos 2, 3, 4 e 5, podemos dividir este trabalho em duas partes. Na primeira (capítulos 2 e 3) estamos interessados em discutir o efeito de se tratar as correlações em diversas apro-

ximações, no problema da polarização de spin. No capítulo 2 vamos usar a "correção de espalhamento" (scattering correction) sugerida por Hubbard [19], e no capítulo 3 o método variacional proposto por Roth [20] e discutido por Sawada [21].

Na segunda parte (capítulos 4 e 5) vamos tratar as correlações da maneira mais simples, ou seja na aproximação Hartree-Fock, e focalizar os efeitos simultâneos dos potenciais introduzidos por uma impureza. No capítulo 4 calculamos a polarização de spin aproximando a integral de troca por uma função constante (o que equivale a um campo magnético atuando somente na origem), e desprezando as correlações na matriz. Vamos supor que a impureza introduz uma variação da correlação Coulombiana  $\Delta I$  no seu sítio e um potencial associado à diferença de carga e de período, que induz uma mistura s-d no seu sítio. No capítulo 5 vamos calcular a susceptibilidade estática como a resposta linear dos elétrons de condução a um campo magnético de vetor de onda  $q$ . Neste problema vamos incluir as correlações na banda d (tratadas em Hartree-Fock), e as perturbações introduzidas pela impureza serão tratadas fora do âmbito da teoria de perturbações, utilizando no entanto a hipótese de que a blindagem se efetue somente no sítio da impureza [29].

## CAPÍTULO 1

### APRESENTAÇÃO DOS MODELOS E MÉTODOS ADOTADOS

Neste capítulo vamos discutir as Hamiltonianas modelo que serão adotadas no decorrer deste trabalho, bem como os métodos usados para resolver os problemas propostos.

Na seção I discutiremos o modelo à duas bandas (s e d) usado para descrever uma matriz tipo metal de transição. A seção II será dedicada à discussão das Hamiltonianas usadas para descrever uma impureza magnética. Vamos supor que os potenciais à um corpo introduzido pela impureza excluído o efeito do momento magnético localizado, descrevem as perturbações devidas à diferença de carga e de período entre a impureza e a matriz. Por outro lado vamos considerar que a diferença de repulsão Coulombiana, entre a impureza e a matriz, introduz também perturbações envolvendo um problema de muitos corpos. Na seção III fazemos um breve comentário sobre o método das funções de Green Zubarev e finalmente em IV discutimos alguns métodos de aproximações usados para se tratar as correlações elétron-elétron.

#### I) ESTRUTURA ELETRÔNICA DE UMA MATRIZ TIPO METAL DE TRANSIÇÃO

Dentro do modelo de bandas o metal de transição é visto, em um primeiro enfoque, como sendo descrito por dois tipos de estados de condução: um formado pelos orbitais s e p, onde elétrons tem uma grande mobilidade (tipo elétrons livre), responsável pelas propriedades de transportes; outro formado

pela superposição dos orbitais  $d$ , que são muito mais localizados, guardando assim características atômicas. Neste modelo, em contraste com o modelo Heisenberg que considera os estados  $d$  como níveis localizados, a superposição dos orbitais  $d$  formam bandas estreitas responsáveis pelos fenômenos magnéticos.

O parâmetro fundamental para se entender os fenômenos magnéticos em metais de transição é a correlação elétron-elétron nas bandas estreitas. No entanto, a contribuição dos estados tipo elétrons livres pode, através da hibridização, modificar as condições de magnetismo [22].

Para descrever o metal de transição vamos adotar um modelo simples, mas que em princípio inclua as características descritas acima. Enumeraremos a seguir os ingredientes que constituem o modelo:

i) Os estados tipo elétrons livres serão descritos simplesmente por uma banda larga e não degenerada. Na representação de Wannier esta banda "s" é descrita pela seguinte Hamiltoniana:

$$\mathcal{H}_s = \sum_{i,j,\sigma} T_{ij}^{(s)} c_{i\sigma}^+ c_{j\sigma} \quad (1-1)$$

onde  $c_{i\sigma}^+$  e  $c_{i\sigma}$ , são operadores criação e destruição respectivamente, dos estados  $s$  e  $T_{ij}^{(s)}$  é o tunelamento entre os sítios  $i$  e  $j$ . A transformada de Fourier de  $T_{ij}^{(s)}$  nos dá a relação de dispersão no espaço recíproco:  $\epsilon_k^{(s)} = \sum_{i,j} e^{ik(R_i - R_j)} T_{ij}^{(s)}$ . A energia  $\epsilon_k^{(s)}$  é determinada pelo potencial cristalino a um corpo, onde pode estar incluída, em um esquema Hartree-Fock, a energia de interação com os demais elétrons da banda.

ii) Na banda  $d$  devemos ser mais cuidadosos e incluir as interações elétron-elétron explicitamente na Hamiltoniana, já que elas vão desempenhar

um papel fundamental nos problemas magnéticos. Dos termos de interação a dois corpos, conforme foi discutido por Hubbard [23], levando-se em conta o "carater atômico" das bandas estreitas, a contribuição mais relevante vem das correlações intra-atômicas. Então adotando a Hamiltoniana modelo proposta por Hubbard, onde por simplicidade considera-se uma banda não degenerada, os estados  $d$  serão descritos da seguinte maneira:

$$\mathcal{H}_d = \sum_{i,j,\sigma} T_{ij}^{(d)} d_{i\sigma}^+ d_{j\sigma} + I \sum_i n_{i\uparrow}^{(d)} n_{i\downarrow}^{(d)} \quad (1-2)$$

onde  $d_{i\sigma}^+$  e  $d_{i\sigma}$  são os operadores criação e destruição,  $n_{i\sigma}^{(d)} = d_{i\sigma}^+ d_{i\sigma}$  é o número de ocupação para os elétrons  $d$  e  $T_{ij}^{(d)} = \sum_k \epsilon_k^{(d)} e^{-ik(R_i - R_j)}$  é o tunelamento entre os sítios  $i$  e  $j$ . A integral Coulombiana  $I$ , dá a energia de repulsão entre dois elétrons de spin oposto situados em um mesmo sítio, que é a única interação intra-atômica no caso de uma banda não degenerada, as demais interações envolvendo os outros sítios foram desprezadas.

iii) Finalmente vamos considerar a hibridização entre os estados  $s$  e  $d$ . A idéia de se considerar o metal de transição como formado por dois tipos de estados superpostos que se misturam em presença do potencial cristalino tem sido largamente difundida e usada em diferentes contextos. Por exemplo Anderson [24] propôs um modelo para impurezas de metais de transição onde os estados  $d$  eram considerados como estados localizados superpostos a uma banda de condução, e esta superposição dava origem a uma mistura entre estes dois tipos de estados. Kishore e Joshi [22] estenderam essa idéia propondo uma Hamiltoniana modelo em que os estados  $d$  fossem considerados como uma banda. Um estudo mais detalhado sobre hibridização em metais de transição foi feito por Hodges, Ehrenreich e Lang [7], dentro do esquema de in

interpolação dos cálculos de bandas de "primeiros princípios". Impondo-se que a função de onda que descreve os estados de condução é uma combinação linear de funções tipo ondas planas e funções d tipo atômico, e fazendo-se uma interpolação dos resultados de cálculos de banda (em geral pelo método A.P.W.), consegue-se determinar os parâmetros da combinação linear e os elementos de matriz entre estes dois tipos de estados, que são os parâmetros de mistura.

A Hamiltoniana que descreve a hibridização [22], na representação de Wannier, é dada por:

$$\mathcal{H}_{sd} = \sum_{i,j,\sigma} V_{sd}(R_i - R_j) c_{i\sigma}^+ d_{j\sigma} + \sum_{i,j,\sigma} V_{ds}(R_i - R_j) d_{i\sigma}^+ c_{j\sigma} \quad (1-3a)$$

onde  $V_{sd}(R_i - R_j) = \sum_k e^{ik(R_i - R_j)} V_{sd}(k)$ , e  $V_{sd}(k) = \langle k | H | d \rangle$  é o elemento de matriz entre os estados tipo elétrons livre  $\langle k |$  descritos por ondas planas e os estados  $|d\rangle$  descritos dentro do esquema de ligações fortes (tight binding). Podemos adotar uma simplificação, desprezando a dependência em  $k$  destes elementos, e substituindo  $V_{sd}(k)$  por uma média na região de superposição das bandas. Nesse caso  $V_{sd}(R_i - R_j) = V_{sd} \delta_{ij}$  e a expressão (1-3a) é dada simplesmente por

$$\mathcal{H}_{sd} = V_{sd} \sum_{i,\sigma} c_{i\sigma}^+ d_{i\sigma} + V_{ds} \sum_{i,\sigma} d_{i\sigma}^+ c_{i\sigma} \quad (1-3b)$$

É claro que nestas equações introduziram-se hipóteses simplificadoras tais como desprezar as degenerências nas bandas. Tendo em vista a simplicidade de cálculo é mais conveniente adotarmos apenas uma banda  $s$  e uma banda  $d$ , não degeneradas, que descrevem basicamente as propriedades dos metais



de transição. Outra simplificação introduzida sem uma justificativa maior, foi tomar os parâmetros de mistura constantes. Neste caso considerar a dependência em  $k$  não introduz nenhuma dificuldade formal [34], é apenas uma maneira de simplificar os cálculos, o que esperamos não afete fundamentalmente os resultados obtidos.

Finalmente devemos dizer que este modelo pode ser aplicado não só a sistemas puros de metais de transição, mas também às terras-raras [10] e compostos intermetálicos de metais de transição e terras-raras [11], só que no caso das terras-raras, além das bandas  $s$  e  $d$ , devemos levar em conta os estados  $4f$  destes elementos (em geral situados bem abaixo das bandas de condução e portadores de um momento localizado).

## II) IMPUREZAS MAGNÉTICAS

### *a) Acoplamento de troca*

A camada  $4f$  das terras-raras, pela pouca extensão espacial e pela blindagem das camadas mais externas, é um bom exemplo de níveis atômicos não totalmente preenchidos que mesmo em um sistema metálico mantém seu caráter localizado com um nível de energia abaixo das bandas de condução (exceção feita ao Ce), formando assim um momento magnético localizado.

Apesar do nível localizado se manter afastado dos estados de condução as interações Coulombianas entre esses dois tipos de estados podem ser relevantes, principalmente a interação de troca (exchange) entre o momento localizado e os elétrons de condução. Esta interação é capaz de explicar uma série de fenômenos tais como: a polarização de spin dos elétrons de condução, a formação de uma ordem magnética pela interação indireta entre os momentos localizados, via os elétrons de condução e a resistividade de desordem de spin [25].

A interação de intercâmbio entre um elétron localizado, no sítio  $n$ , e os estados de condução é dada por [26] .

$$\mathcal{H}_{ex} = \sum_{k,k'} J(k-k') e^{i(k-k')R_n} \sum_{\sigma} c_{k\sigma}^+ c_{k'\sigma} S^z + c_{k\uparrow}^+ c_{k'\downarrow} S^- + c_{k\downarrow}^+ c_{k'\uparrow} S^+ \quad (1-4a)$$

Onde  $c_{k\sigma}^+$  e  $c_{k\sigma}$  são os operadores criação e destruição dos estados de condução de Bloch em questão (s ou d) e  $S^z$ ,  $S^-$  e  $S^+$  são os operadores associados ao spin localizado. A integral de intercâmbio é definida por:

$$J(k,k') = \iint dv_1 dv_2 \phi_k^*(r_1) \psi_i^*(r_2) \frac{1}{r_{12}} \phi_{k'}(r_2) \psi_i(r_1) \quad (1-4b)$$

Onde  $\phi_k(r)$  são as funções de onda de Bloch dos elétrons de condução, e  $\psi_i(r)$  a função do elétron localizado no estado  $i$ .

A obtenção das equações acima envolve simplificações, porque admite-se a interação de apenas um elétron localizado independente dos demais, enquanto a situação realista, por exemplo no caso das terras-raras onde a camada 4f esta sendo preenchida ao longo da série, é de vários elétrons ocupando o nível localizado e interagindo entre si. A maneira mais correta de se tratar este problema é partir de uma função de onda à N-elétrons para descrever o nível localizado, na qual as interações entre os elétrons do nível sejam levadas em conta, por exemplo através das regras de Hund. Dentro deste espírito, Liu [27] deduziu esta interação de troca e obteve no caso do Gd, onde o número quântico associado ao momento angular é nulo, uma expressão idêntica à (1-4). Para os demais casos, usando algumas aproximações ele obteve

o resultado proposto anteriormente por De Gennes [28] onde operador de spin  $S$  é substituído por  $(g-1)J$  ( $g$  é o fator de Landé e  $J$  o operador associado ao momento angular total).

Uma maneira alternativa de [3] de se encarar o problema é calcular a interação com cada elétron *não-pareado*, e tomar  $J(k,k')$  como uma média sobre essas interações; o momento resultante é a soma dos spins eletrônicos  $S = \sum_i s_i = (g-1)J$ .

Outro ponto importante a ser discutido é a dependência em  $k$  e  $k'$  da integral de troca. Uma aproximação usual, além da aproximação de torná-la constante, é impor que a integral dependa apenas de  $k-k'$  [3]. Escrevendo os estados de Bloch em termos das funções de Wannier, obtemos:

$$J(k,k') = \sum_{\ell,m} \iint dv_1 dv_2 u_{\ell}(r_1) \psi_i^*(r_2) \frac{1}{r_{12}} u_m(r_2) \psi_i(r_1) e^{-ikR_{\ell}} e^{ik'R_m} \quad (1-5a)$$

de onde é fácil notar que se desprezarmos a superposição entre funções em sítios diferentes obtemos uma integral que depende apenas de  $k-k'$ :

$$J(k,k') \approx \sum_{\ell} \iint dv_1 dv_2 u_{\ell}(r_1) \psi_i(r_2) \frac{1}{r_{12}} u_{\ell}(r_2) \psi_i(r_1) e^{-i(k-k')R_{\ell}} = J(k-k') \quad (1-5b)$$

Esta aproximação que tem sido largamente usada, embora introduzindo grandes simplificações e uma analogia com um campo magnético efetivo, nem sempre é justificável. Isto se deve ao fato de que negligenciar a superposição das funções em sítios diferentes só é válido num tratamento em ligações fortes não degenerado, o que leva a situações muito restritivas, mesmo no caso de

bandas estreitas.

O cálculo da integral de troca tem sido discutido por vários autores, entre os quais citaremos os trabalhos de Watson e Freeman [3], [4]. Nestes trabalhos os autores calcularam a integral de troca usando para os estados de condução ondas planas ortogonalizadas (O.P.W.). Como conclusão de [4], eles também ressaltaram o caráter não localizado da interação de troca, mostrando a necessidade de se levar em conta a dependência explícita em  $k$  e  $k'$ .

Na equação (1-4a) estão envolvidos dois tipos de contribuições: uma proporcional a  $S^z$  que nos dá a polarização dos elétrons de condução pelo spin localizado, e outra proporcional a  $S^+$  e  $S^-$  que envolve o espalhamento dos elétrons de condução com mudança de projeção do spin. Como estamos interessados apenas na polarização dos elétrons de condução pelo "campo magnético" criado pelo spin localizado, nós vamos conservar somente o primeiro termo que dá a contribuição mais importante para esse problema. Os dois últimos são importantes para se discutir, por exemplo, a resistividade por desordem de spin [26]. De fato vamos supor o spin localizado foi orientado previamente (por um campo na direção  $z$ ), e usando o valor médio da projeção  $S^z$  vamos calcular a polarização de spin dos elétrons de condução. A contribuição deste termo, no caso de um sistema a duas bandas ( $s$  e  $d$ ) é dado, na representação de Wannier, para a impureza localizada no sítio zero, por:

$$H_{ex} = \sum_{i,j,\sigma} J^{(s)}(R_i, R_j) \langle s^z \rangle c_{i\sigma}^+ c_{j\sigma} + \sum_{i,j,\sigma} J^{(d)}(R_i, R_j) \langle s^z \rangle d_{i\sigma}^+ d_{j\sigma} \quad (1-6a)$$

onde

$$J^{(\alpha)}(R_i, R_j) = \sum_{k, k'} e^{-ikR_i} e^{+ik'R_j} J^{(\alpha)}(k, k') \quad (\alpha = s, d) \quad (1-6b)$$

e  $J^{(\alpha)}(k, k')$  é a integral discutida acima, usando os estados de condução s ou d conforme o caso.

*b) Diferença de carga e efeito de período*

A impureza magnética, além do momento localizado, pode introduzir outros tipos de perturbações no sistema, por exemplo a diferença de carga entre a impureza e a matriz ( $\Delta Z = Z_{\text{imp}} - Z_{\text{mat}}$ ) produz um potencial de espalhamento para os elétrons de condução. Mesmo no caso em que a diferença de carga seja nula, pelo fato dos átomos da impureza e da matriz pertencerem a diferentes linhas na tabela periódica, existe um potencial efetivo associado a camada eletrônica introduzida (ou retirada) pela impureza com relação a matriz. A esses efeitos chamamos efeitos de período.

Associado a essas diferenças existe um potencial  $V(r)$  que atua nos elétrons de condução; no caso de duas bandas vão existir os seguintes elementos de matriz:  $\langle d|V|d \rangle$ ,  $\langle s|V|d \rangle$ ,  $\langle d|V|s \rangle$  e  $\langle s|V|s \rangle$ , que serão determinados autoconsistentemente pela condição de neutralidade de carga [13]:

$$\Delta Z = \int_0^{\epsilon_F} \Delta n(\epsilon) d\epsilon$$

onde  $\Delta n(\epsilon)$  é a variação na densidade de estados, induzida pelo potencial  $V(r)$ .

Devido a alta densidade de estados da banda d no nível de Fermi, é de se esperar que a blindagem do potencial introduzido pela impureza seja feita principalmente pelos elétrons d, que são descritos dentro de um esquema

de ligações fortes. Dentro deste esquema tem-se admitido frequentemente na literatura que a contribuição maior ao rearranjo das cargas se dá sobre o próprio sítio da impureza [29].

Então, para descrever estes efeitos vamos adotar a seguinte Hamiltoniana, supondo-se uma impureza localizada no sítio zero:

$$H_{ch} = \sum_{\sigma} V_{dd} n_{0\sigma}^{(d)} + \sum_{\sigma} \{ V_{sd} c_{0\sigma}^{+} d_{0\sigma} + V_{ds} d_{0\sigma}^{+} c_{0\sigma} \} \quad (1-7)$$

onde o elemento  $V_{ss} = \langle s|V|s \rangle$  foi completamente desprezado, e assumimos que o potencial é localizado no sítio da impureza. Este tratamento pode ser estendido para incluir os primeiros vizinhos [14], mas isto envolve, para os problemas que se seguem, uma grande dificuldade, que só seria resolvida se tratássemos este potencial em teoria de perturbações. Como estamos interessados em discutir sistemas onde pode haver grandes diferenças de carga, como é o caso de uma impureza de terra-rara (trivalente) em um metal de transição que pode ter até 10 elétrons na banda d, vamos tratar este potencial sempre que possível fora da teoria de perturbações.

### c) Diferença de repulsão Coulombiana

Além dos efeitos à um corpo, já que estamos levando em conta a repulsão Coulombiana na banda d, vamos considerar também que, devido à diferente natureza dos orbitais 5d, nas terras-raras, e dos 3d ou 4d, nos metais de transição, existe uma diferente repulsão intra-atômica no sítio da impureza, introduzindo também uma fonte de espalhamento para os elétrons de condução.

Se chamarmos  $I_{imp}$  a correlação no sítio da impureza e  $I_{mat}$  a correlação nos demais sítios da matriz temos:  $\Delta I = I_{imp} - I_{mat}$ , e a pertur-

bação introduzida pela impureza será descrita pela seguinte Hamiltoniana:

$$\mathcal{H}_{cc} = \Delta | n_{0\uparrow}^{(d)} n_{0\downarrow}^{(d)} \quad (1-8)$$

Esta correlação, como veremos nos capítulos seguintes, introduz mais um problema que deve ser resolvido autoconsistentemente.

### III) MÉTODO DAS FUNÇÕES DE GREEN ZUBAREV

Nos capítulos que se seguem, para o cálculo da magnetização, vamos usar o método das funções de Green proposto por Zubarev [30], que nos fornece uma maneira simples de calcular as ocupações e as funções correlação associadas aos operadores de campo. Nessa seção vamos discutir sucintamente este método, com o objetivo de estabelecer a notação e mostrar os principais resultados.

Então denotando por X um operador qualquer, definimos o valor médio, para este operador, da seguinte maneira:

$$\langle X \rangle = Z^{-1} \text{tr} \{ X e^{-\beta(\mathcal{H} - \mu N)} \}, \quad Z = \text{tr} \{ e^{-\beta(\mathcal{H} - \mu N)} \} \quad (1-9)$$

onde  $\mathcal{H}$  é a Hamiltoniana do sistema, N o operador número de ocupação (total),

$\beta = \frac{1}{KT}$  e  $\mu$  é o potencial químico associado aos elétrons.

Sejam  $A(t) = e^{i\mathcal{H}t} A(0) e^{-i\mathcal{H}t}$  e  $B(t')$  dois operadores, vamos definir as funções de Green retardada (+) e avançada(-) da seguinte maneira:

$$\langle\langle A(t); B(t') \rangle\rangle^{(\pm)} = \mp i \theta(\pm t - t') \langle [A(t), B(t')] \rangle_n \quad (1-10)$$

onde  $\theta(t)$  é a função de Heaviside, e  $[A, B]_{\eta} = AB + \eta BA (\eta = \mp 1)$ . No nosso caso, operadores criação e destruição de Férmons, vamos usar  $\eta = +1$ . Podemos mostrar que estas funções satisfazem a seguinte equação de movimento:

$$i \frac{d}{dt} \langle\langle A(t); B(t') \rangle\rangle^{(\pm)} = \delta(t-t') \langle [A(t), B(t')]_{\eta} \rangle + \langle\langle [A(t), \mathcal{L}]_{\pm}; B(t') \rangle\rangle^{(\pm)} \quad (1-11)$$

Como  $\langle\langle A(t); B(t') \rangle\rangle^{(\pm)}$  são funções apenas de  $t-t'$ , nós podemos definir, para  $\omega$  real, a seguinte transformada de Fourier:

$$\langle\langle A; B \rangle\rangle_{\omega}^{(\pm)} = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \langle\langle A(t); B(t') \rangle\rangle^{(\pm)} e^{i\omega t} dt \quad (1-12)$$

Esta integral converge mesmo para  $\omega$  complexo, se para a função retardada (+)  $\text{Im } \omega > 0$ , e para a função adiantada (-) se  $\text{Im } \omega < 0$ . Então, desta maneira podemos definir uma função regular em todo o plano complexo, exceto o eixo real, da seguinte maneira:

$$\langle\langle A; B \rangle\rangle_{\omega} \equiv \begin{cases} \langle\langle A; B \rangle\rangle_{\omega}^{(+)} & \text{se } \text{Im } \omega > 0 \\ \langle\langle A; B \rangle\rangle_{\omega}^{(-)} & \text{se } \text{Im } \omega < 0 \end{cases}$$

Então, usando as expressões (1-12) e (1-11), podemos mostrar que  $\langle\langle A; B \rangle\rangle_{\omega}$  satisfaz a seguinte equação de movimento:

$$\langle\langle A; B \rangle\rangle_{\omega} = \frac{1}{2\pi} \langle [A, B]_{\eta} \rangle + \langle\langle [A, \mathcal{L}]_{\pm}; B \rangle\rangle_{\omega} \quad (1-14)$$



e usando a definição (1-9) podemos mostrar a relação mais importante do método:

$$\langle B(t')A(t) \rangle = i \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{+\infty} \left[ \langle\langle A; B \rangle\rangle_{\omega + i\epsilon} - \langle\langle A; B \rangle\rangle_{\omega - i\epsilon} \right] \frac{e^{-i\omega(t-t')}}{e^{\beta(\omega - \mu)}} d\omega \quad (1-15)$$

ou de maneira abreviada como:

$$\langle BA \rangle = F_{\omega} \{ \langle\langle A; B \rangle\rangle_{\omega} \} \quad (1-16)$$

Os detalhes da dedução das expressões (1-14) e (1-15), podem ser vistos na referência [30]. Estas expressões são os principais resultados do método e serão utilizados nos próximos capítulos. Em termos da expressão (16) os valores médios que estamos interessados são dados por:

$$\begin{aligned} \langle n_{i\sigma}^{(d)} \rangle &= \langle d_{i\sigma}^+ d_{i\sigma} \rangle = F_{\omega} \{ \langle\langle d_{i\sigma} ; d_{i\sigma}^+ \rangle\rangle \} \\ \langle n_{i\sigma}^{(s)} \rangle &= \langle c_{i\sigma}^+ c_{i\sigma} \rangle = F_{\omega} \{ \langle\langle c_{i\sigma} ; c_{i\sigma}^+ \rangle\rangle \} \end{aligned} \quad (1-17)$$

#### IV) CORRELAÇÕES ELÉTRON-ELÉTRON - MÉTODOS DE APROXIMAÇÃO

A maneira mais simples de se tratar as correlações eletrônicas é a aproximação Hartree-Fock, onde as interações de um elétron com os demais são substituídas por um campo médio. Esta aproximação é razoável para tratar sistemas envolvendo bandas largas e fracas correlações, mais precisamente quando  $\Delta/I \gg 1$  ( $\Delta$  = largura de banda e  $I$  = repulsão Coulombiana), situação es

ta compatível com a idéia de potencial médio. Nestas condições a energia das quase-partículas se escreve  $E_{k\sigma} = \epsilon_k + I \langle n_{-\sigma} \rangle$ . No caso em que larguras de banda pequenas comparadas com a repulsão é difícil introduzir a idéia de potencial médio.

Para tratar bandas estreitas Hubbard [23] propôs a Hamiltoniana que discutimos anteriormente, equação (1-2), e um esquema de aproximação baseado no método das funções de Green. Dentro deste método o problema das correlações de manifesta da seguinte maneira: Na equação de movimento para os propagadores a um elétron o termo da repulsão Coulombiana gera novos propagadores envolvendo elétrons de spin oposto no mesmo sítio. Estes propagadores por sua vez satisfazem a uma nova equação de movimento, gerando assim outros novos propagadores; este processo se reproduz indefinidamente. A proposta de Hubbard [23] consiste em cortar essa cadeia, desacoplando os propagadores em que estiverem envolvidos mais de dois sítios.

O método Hubbard pode ser aplicado para valores arbitrários de repulsão Coulombiana, inclusive no limite de repulsão infinita em contraste com a aproximação Htree-Fock que leva a um absurdo neste limite. Entretanto o método Hubbard neste limite exhibe apenas um estreitamento da banda com a energia das quase-partículas dada por  $E_{k\sigma} = \epsilon_k(1-n_{-\sigma})$ , dificultando pois soluções magnéticas. O método variacional proposto por Roth [20] e discutido por Sawada [21], no qual se impõe que a evolução dos operadores em questão fique restrita a um dado conjunto de operadores, escolhendo um conjunto adequado, pode-se superar esta dificuldade. Obtem-se como resultado deste procedimento o aparecimento de um deslocamento de banda (band shift), a energia renormalizada no limite de  $I \rightarrow \infty$  é dada por  $E_k = \epsilon_k(1-n_{-\sigma}) + n_{-\sigma} W_k$ , facilitando a existência de soluções magnéticas.

Uma extensão de seu trabalho inicial apresentada por Hubbard [19] foi considerar o metal correlacionado como uma liga desordenada. Para um elétron de spin  $\sigma$  os sítios ocupados por elétrons de spin oposto seriam diferentes dos não ocupados, fornecendo assim o modelo de liga desordenada A,B. Orientado por esta analogia ele levou em conta novos processos envolvendo flutuações no número de ocupação de spin oposto. O resultado obtido desta maneira introduz uma autoenergia  $\lambda_{\sigma}(\omega)$  que intervem na energia das quase-partículas, no limite de repulsão infinita, através de  $E_{k\sigma} = \epsilon_k(1-n_{-\sigma}) + n_{-\sigma}\lambda_{\sigma}(\omega)$ . Embora formalmente análogo ao resultado de Roth, esta autoenergia é fundamentalmente diferente do deslocamento de banda. A parte imaginária desta quantidade descreve a vida média da quase partícula em presença da "desordem" induzida pelas flutuações do spin oposto.

◊ ◊ ◊

## CAPÍTULO 2

### CÁLCULO DA POLARIZAÇÃO DE SPIN NA APROXIMAÇÃO HUBBARD:

#### CORREÇÃO DE ESPALHAMENTO

Neste capítulo vamos calcular a polarização de spin em uma matriz tipo metal de transição usando a aproximação proposta por Hubbard em seu artigo de 1964 (Hubbard III) [19]. Neste trabalho ele propõe que o metal fortemente correlacionado seja visto como uma liga desordenada, de maneira que um elétron de spin  $\sigma$  se propague em um cristal contendo dois tipos de sítios: os sítios em que não estão presentes os elétrons de spin oposto, aos quais está associada uma energia  $T$ , e os sítios ocupados com elétrons de spin  $-\sigma$  com energia  $T_0 + I$  ( $I$  é a repulsão Coulombiana intratômica). Deste ponto de vista ele propõe dois tipos de correções à sua aproximação anterior [23]: uma ligada ao fato de que os elétrons são espalhados pela desordem introduzida pela diferença de energia entre os diversos sítios (correção de espalhamento), e a outra ligada ao fato de que os elétrons de spin oposto tem a possibilidade de saltar de um sítio ao outro, fazendo assim com que os níveis  $T_0$  e  $T_0 + I$  na realidade não tenham uma energia bem definida, mas sim possuam uma largura de linha.

Aqui vamos considerar apenas a "correção de espalhamento", para tratar as correlações na banda "d". O esquema proposto por Hubbard é estendido para ser aplicado ao caso em que as interações de intercâmbio, entre um momento magnético localizado e os elétrons de condução, estejam presentes.

Este capítulo se divide em duas secções; na primeira apresentamos a Hamiltoniana do sistema e calculamos os propagadores (de Zubarev [30]) em ordem zero e primeira ordem nos parâmetros de troca, dentro do esquema de aproximação proposto acima. Na secção II resolvemos o problema autoconsistente e calculamos a magnetização "d".

## 1) FORMULAÇÃO DO PROBLEMA E EQUAÇÕES DE MOVIMENTO

### a) Hamiltoniana do problema

O metal de transição é descrito, conforme discutimos no Capítulo I, por:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_0 = & \sum_{i,j,\sigma} T_{ij}^{(s)} c_{i\sigma}^+ c_{j\sigma} + \sum_{i,j,\sigma} T_{ij}^{(d)} d_{i\sigma}^+ d_{j\sigma} + I \sum_i n_{i\uparrow}^{(d)} n_{i\downarrow}^{(d)} + \\ & + \sum_{i,\sigma} \{ V_{ds} d_{i\sigma}^+ c_{i\sigma} + V_{sd} c_{i\sigma}^+ d_{i\sigma} \} \end{aligned} \quad (2-1)$$

O momento localizado se acopla aos estado de condução através de:

$$\mathcal{H}_1 = - \sum_{i,j,\sigma} J^{(s)}(R_i, R_j) \langle S^z \rangle_{\sigma} c_{i\sigma}^+ c_{j\sigma} - \sum_{i,j,\sigma} J^{(d)}(R_i, R_j) \langle S^z \rangle_{\sigma} d_{i\sigma}^+ d_{j\sigma} \quad (2-2)$$

e a Hamiltoniana total é então:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1 \quad (2-3)$$

$\mathcal{H}_1$  é supostamente pequeno e será tratado dentro da teoria de perturbações.

b) *Equações de movimento para o propagador d-d (válidas para qualquer ordem de perturbação)*

As quantidades de interesse deste problema são os propagadores

$G_{ij}^{dd}(\omega) = \langle\langle d_{i\sigma}; d_{j\sigma}^+ \rangle\rangle_\omega$  e  $G_{ij}^{ss}(\omega) = \langle\langle c_{i\sigma}; c_{i\sigma}^+ \rangle\rangle_\omega$ . Nós usaremos o mesmo procedimento sugerido por Hubbard [19], e escreveremos o propagador  $G_{ij}^{dd}(\omega)$  usando a seguinte representação:

$$G_{ij}^{dd}(\omega) = \sum_{\alpha = +, -} \langle\langle n_{i-\sigma}^{(d)\alpha} d_{i\sigma}; d_{j\sigma}^+ \rangle\rangle_\omega \quad (2-4a)$$

onde definimos

$$\begin{aligned} n_{i-\sigma}^{(d)+} &= n_{i-\sigma}^{(d)} \\ n_{i-\sigma}^{(d)-} &= 1 - n_{i-\sigma}^{(d)} \end{aligned} \quad (2-4b)$$

Esta decomposição do propagador d-d em duas componentes é a "chave" para se ir além da aproximação Hubbard usual. Essas componentes satisfazem (usando a Hamiltoniana (2-3)) a seguinte equação de movimento:

$$\begin{aligned}
 \omega \langle\langle n_{i-\sigma}^{(d)\alpha} d_{i\sigma}; d_{j\sigma}^+ \rangle\rangle_{\omega} &= \frac{1}{2\pi} \langle n_{i-\sigma}^{(d)\alpha} \rangle \delta_{ij} + \epsilon_{\alpha} \langle\langle n_{i-\sigma}^{(d)\alpha} d_{i\sigma}; d_{j\sigma}^+ \rangle\rangle_{\omega} + \\
 &+ \sum_{\ell} T_{i\ell}^{(d)} \langle\langle n_{i-\sigma}^{(d)\alpha} d_{\ell\sigma}; d_{j\sigma}^+ \rangle\rangle_{\omega} + \sum_{\ell} \xi_{\alpha} T_{i\ell}^{(d)} \left\{ \langle\langle d_{i-\sigma}^+ d_{\ell-\sigma} d_{i\sigma}; d_{j\sigma}^+ \rangle\rangle_{\omega} - \right. \\
 &- \langle\langle d_{\ell-\sigma}^+ d_{i-\sigma} d_{i\sigma}; d_{j\sigma}^+ \rangle\rangle_{\omega} \left. \right\} + V_{ds} \langle\langle n_{i-\sigma}^{(d)\alpha} c_{i\sigma}; d_{j\sigma}^+ \rangle\rangle_{\omega} + \\
 &+ \xi_{\alpha} \left\{ V_{ds} \langle\langle d_{i-\sigma}^+ c_{i-\sigma} d_{i\sigma}; d_{j\sigma}^+ \rangle\rangle_{\omega} - V_{sd} \langle\langle c_{i-\sigma}^+ d_{i-\sigma} d_{i\sigma}; d_{j\sigma}^+ \rangle\rangle_{\omega} \right\} - \\
 &- \sum_{\ell} J^{(d)}(R_i, R_{\ell}) \langle S^Z \rangle_{\sigma} \langle\langle n_{i-\sigma}^{(d)\alpha} d_{\ell\sigma}; d_{j\sigma}^+ \rangle\rangle_{\omega} + \\
 &- \xi_{\alpha} \sum_{\ell} J^{(d)}(R_i, R_{\ell}) \langle S^Z \rangle_{\sigma} \left\{ \langle\langle d_{i-\sigma}^+ d_{\ell-\sigma} d_{i\sigma}; d_{j\sigma}^+ \rangle\rangle_{\omega} - \right. \\
 &- \langle\langle d_{\ell-\sigma}^+ d_{i-\sigma} d_{i\sigma}; d_{j\sigma}^+ \rangle\rangle_{\omega} \left. \right\} \tag{2-5}
 \end{aligned}$$

onde usamos a mesma notação adotada por Hubbard:

$$\begin{aligned}
 \epsilon_+ &= 1 & \xi_+ &= +1 \\
 \epsilon_- &= 0 & \xi_- &= -1
 \end{aligned} \tag{2-6}$$

A equação (2-5) pode ser simplificada, usando-se as seguintes aproximações:

i) Uma vez que não temos correlações inter-bandas (s-d) nós vamos de sacoplar as ocupações e o movimento do spin oposto nos termos de mistura:

$$V_{ds} \langle\langle n_{i-\sigma}^{(d)} c_{i\sigma}; d_{j\sigma}^+ \rangle\rangle_{\omega} \approx V_{ds} \langle n_{i-\sigma}^{(d)} \rangle \langle\langle c_{i\sigma}; d_{j\sigma}^+ \rangle\rangle_{\omega} = V_{ds} \langle n_{i-\sigma}^{(d)} \rangle G_{ij}^{sd}(\omega) \quad (2-7a)$$

$$V_{ds} \langle\langle d_{i-\sigma}^+ c_{i-\sigma} d_{i\sigma}; d_{j\sigma}^+ \rangle\rangle_{\omega} - V_{sd} \langle\langle c_{i-\sigma}^+ d_{i-\sigma} d_{i\sigma}; d_{j\sigma}^+ \rangle\rangle_{\omega} \approx$$

$$\{ V_{ds} \langle d_{i-\sigma}^+ c_{i-\sigma} \rangle - V_{sd} \langle c_{i-\sigma}^+ d_{i-\sigma} \rangle \} \langle\langle d_{i\sigma}; d_{j\sigma}^+ \rangle\rangle_{\omega} = V_{i-\sigma} G_{ij}^{dd}(\omega) \quad (2-7b)$$

ii) O quarto termo em (2-5) corresponde ao movimento dos elétrons de spin  $-\sigma$  e será desacoplado como na aproximação Hubbard usual [23], uma vez que usaremos somente a "correção de espalhamento." Nesse caso temos:

$$\epsilon_{\alpha} \sum_{\ell} T_{i\ell}^{(d)} \left\{ \langle\langle d_{i-\sigma}^+ d_{\ell-\sigma} d_{i\sigma}; d_{j\sigma}^+ \rangle\rangle_{\omega} - \langle\langle d_{\ell-\sigma}^+ d_{i-\sigma} d_{i\sigma}; d_{j\sigma}^+ \rangle\rangle_{\omega} \right\} \approx$$

$$\approx \epsilon_{\alpha} \sum_{\ell} T_{i\ell}^{(d)} \left[ \langle d_{i-\sigma}^+ d_{\ell-\sigma} \rangle - \langle d_{\ell-\sigma}^+ d_{i-\sigma} \rangle \right] \langle\langle d_{i\sigma}; d_{j\sigma}^+ \rangle\rangle_{\omega} =$$

$$= \epsilon_{\alpha} S_{i-\sigma} G_{ij}^{dd}(\omega) \quad (2-7c)$$

Já que a interação de troca é uma interação "formalmente tipo cinética" (cf. equação 2-2), os termos dela derivados e que correspondem ao movimento do spin  $-\sigma$  serão tratados da mesma maneira que os cinéticos. Então teremos:

$$\epsilon_{\alpha} \sum_{\ell} J^{(d)}(R_i, R_{\ell}) \langle S^z \rangle_{\sigma} \left\{ \langle\langle d_{i-\sigma}^+ d_{\ell-\sigma} d_{i\sigma}; d_{j\sigma}^+ \rangle\rangle_{\omega} - \langle\langle d_{\ell-\sigma}^+ d_{i-\sigma} d_{i\sigma}; d_{j\sigma}^+ \rangle\rangle_{\omega} \right\}$$

$$\approx \epsilon_{\alpha} \sum_{\ell} J^{(d)}(R_i, R_{\ell}) \langle S^z \rangle_{\sigma} \left[ \langle d_{i-\sigma}^+ d_{\ell-\sigma} \rangle - \langle d_{\ell-\sigma}^+ d_{i-\sigma} \rangle \right] G_{ij}^{dd}(\omega) \quad (2-7d)$$



É interessante notar que as funções  $S_{j-\sigma}$  e  $V_{i-\sigma}$  se anulam (por argumentos de simetria de translação) em ordem zero na perturbação  $J$ , e que o termo (2-7d) é diferente de zero somente à partir da segunda ordem, sendo portanto desprezado.

As aproximações i) e ii) simplificam consideravelmente a equação (2-5); usando-se, então, a identidade:

$$\langle\langle n_{i-\sigma}^{(d)\alpha} d_{l\sigma}; d_{j\sigma}^+ \rangle\rangle_{\omega} = \langle n_{i-\sigma}^{(d)\alpha} \rangle G_{lj}^{dd}(\omega) + \langle\langle (n_{i-\sigma}^{(d)\alpha} - \langle n_{i-\sigma}^{(d)\alpha} \rangle) d_{l\sigma}; d_{j\sigma}^+ \rangle\rangle_{\omega} \quad (2-8a)$$

e introduzindo-se as notações:

$$\Gamma_{il,j}^{(d)\alpha}(\omega) = \langle\langle (n_{i-\sigma}^{(d)\alpha} - \langle n_{i-\sigma}^{(d)\alpha} \rangle) d_{l\sigma}; d_{j\sigma}^+ \rangle\rangle_{\omega} \quad (2-8b)$$

$$G_{ij}^{(d)\alpha}(\omega) = \langle\langle n_{i-\sigma}^{(d)\alpha} d_{i\sigma}; d_{j\sigma}^+ \rangle\rangle_{\omega} \quad (2-8c)$$

a equação (2-5) será escrita como:

$$\begin{aligned} (\omega - \epsilon_{\alpha}) G_{ij}^{(d)\alpha}(\omega) &= \frac{1}{2\pi} \langle n_{i-\sigma}^{(d)\alpha} \rangle \delta_{ij} + \langle n_{i-\sigma}^{(d)\alpha} \rangle \sum_{\ell} T_{i\ell}^{(d)} G_{\ell j}^{dd}(\omega) + \\ &+ \epsilon_{\alpha} S_{i-\sigma} G_{ij}^{dd}(\omega) + V_{ds} \langle n_{i-\sigma}^{(d)\alpha} \rangle G_{ij}^{sd}(\omega) + \epsilon_{\alpha} V_{i-\sigma} G_{ij}^{dd}(\omega) + \\ &- \langle n_{i-\sigma}^{(d)\alpha} \rangle \sum_{\ell} J^{(d)}(R_i, R_{\ell}) \langle S^z \rangle G_{\ell j}^{dd}(\omega) + \sum_{\ell} T_{i\ell}^{(d)} \Gamma_{i\ell,j}^{(d)\alpha}(\omega) - \\ &- \sum_{\ell} J^{(d)}(R_i, R_{\ell}) \langle S^z \rangle_{\sigma} \Gamma_{i\ell,j}^{(d)\alpha}(\omega) \end{aligned} \quad (2-9a)$$

ou alternativamente:

$$\begin{aligned}
 (\omega - \varepsilon_{\alpha}) G_{ij}^{(d)}(\omega) &= \frac{1}{2\pi} \langle n_{i-\sigma}^{(d)\alpha} \rangle \delta_{ij} + \langle n_{i-\sigma}^{(d)\alpha} \rangle \sum_{\ell} T_{i\ell}^{(d)} G_{\ell j}^{dd}(\omega) + V_{ds} \langle n_{i-\sigma}^{(d)\alpha} \rangle G_{ij}^{dd}(\omega) \\
 &+ \varepsilon_{\alpha} (S_{i-\sigma} + V_{i-\sigma}) G_{ij}^{dd}(\omega) - \langle n_{i-\sigma}^{(d)\alpha} \rangle \sum_{\ell} J^{(d)}(R_i, R_{\ell}) \langle S^z \rangle_{\sigma} G_{\ell j}^{dd}(\omega) \\
 &- J^{(d)}(R_i, R_i) \langle S^z \rangle_{\sigma} \{ G_{ij}^{(d)\alpha}(\omega) - \langle n_{i-\sigma}^{(d)\alpha} \rangle G_{ij}^{dd}(\omega) \} \\
 &- \sum_{\ell} T_{i\ell}^{(d)} \Gamma_{i\ell, j}^{(d)\alpha}(\omega) - \sum_{\ell \neq i} J^{(d)}(R_i, R_{\ell}) \langle S^z \rangle_{\sigma} \Gamma_{i\ell, j}^{(d)\alpha}(\omega) \quad (2-9b)
 \end{aligned}$$

É interessante notar que somente os dois últimos termos de (2-9b) contêm a "correção de espalhamento", os restantes correspondem à aproximação Hubbard usual [31]. Por outro lado o propagador  $G_{ij}^{sd}(\omega)$  introduzido em (2-7a) satisfaz a seguinte equação de movimento, que não contém nenhuma aproximação:

$$\omega G_{ij}^{sd}(\omega) = \sum_{\ell} T_{i\ell}^{(d)} G_{\ell j}^{sd}(\omega) + V_{sd} G_{ij}^{dd}(\omega) - \sum_{\ell} J^{(s)}(R_i, R_{\ell}) \langle S^z \rangle_{\sigma} G_{\ell j}^{sd}(\omega) \quad (2-10)$$

As equações (2-9b) e (2-10) determinam o propagador  $G_{ij}^{dd}(\omega)$  (usando-se a equação (2-4a)), desde que o propagador  $\Gamma_{i\ell, j}^{(d)\alpha}(\omega)$  seja conhecido. É interessante notar que para o último termo da equação (2-9b) nós precisaremos somente da contribuição em ordem zero ao propagador  $\Gamma_{i\ell, j}^{(d)\alpha}(\omega)$ .

c) Equações de movimento para o propagador  $\Gamma_{i\ell, j}^{(d)}(\omega)$  ( $i \neq \ell$ )

Novamente vamos usar a representação de duas componentes:

$$\Gamma_{i\ell,j}^{(d)\alpha}(\omega) = \sum_{\beta} \langle\langle (n_{i-\sigma}^{(d)\alpha} - \langle n_{i-\sigma}^{(d)\alpha} \rangle) n_{\ell-\sigma}^{(d)\beta} d_{\ell\sigma}; d_{j\sigma}^+ \rangle\rangle_{\omega} \quad (2-11a)$$

A equação de movimento para estas componentes é dada por:

$$\begin{aligned} \omega \langle\langle (n_{i-\sigma}^{(d)\alpha} - \langle n_{i-\sigma}^{(d)\alpha} \rangle) n_{\ell-\sigma}^{(d)\beta} d_{\ell\sigma}; d_{j\sigma}^+ \rangle\rangle_{\omega} &= \frac{1}{2\pi} \langle (n_{i-\sigma}^{(d)\alpha} - \langle n_{i-\sigma}^{(d)\alpha} \rangle) n_{j-\sigma}^{(d)\beta} \rangle \delta_{\ell j} \\ &+ \langle\langle (n_{i-\sigma}^{(d)\alpha} - \langle n_{i-\sigma}^{(d)\alpha} \rangle) [n_{\ell-\sigma}^{(d)\beta} d_{\ell\sigma}, \mathcal{H}] ; d_{j\sigma}^+ \rangle\rangle_{\omega} \\ &+ \langle\langle [n_{i-\sigma}^{(d)\alpha} - \langle n_{i-\sigma}^{(d)\alpha} \rangle, \mathcal{H}] - n_{\ell-\sigma}^{(d)\beta} d_{\ell\sigma}; d_{j\sigma}^+ \rangle\rangle_{\omega} \end{aligned} \quad (2-11b)$$

O primeiro termo desta equação envolve funções correlação, que possuem uma forma geral (ã menos dos sinais + ou -) dada por:

$$\langle n_{i-\sigma}^{(d)} n_{j-\sigma}^{(d)} \rangle - \langle n_{i-\sigma}^{(d)} \rangle \langle n_{j-\sigma}^{(d)} \rangle \quad (2-11c)$$

Então, segundo Hubbard, nós desprezaremos este termo; o que corresponde a desprezar as correlações entre flutuações, nos sítios  $i$  e  $j$ , dos elétrons de spin  $-\sigma$ . Os demais termos envolvem comutações que serão calculadas a seguir. O último termo em (2-11b) envolve o movimento da flutuação  $n_{i-\sigma}^{(d)\alpha} - \langle n_{i-\sigma}^{(d)\alpha} \rangle$ , o que será desprezado dentro do procedimento proposto por Hubbard [19]. Resta-nos então o segundo termo, reescrito na seguinte forma:

$$[n_{\ell-\sigma}^{(d)\beta} d_{\ell\sigma}, \mathcal{H}] = [n_{\ell-\sigma}^{(d)\beta} d_{\ell\sigma}, \mathcal{H}_i] + n_{\ell-\sigma}^{(d)\beta} [d_{\ell\sigma}, \mathcal{H}'] + [n_{\ell-\sigma}^{(d)}, \mathcal{H}'] d_{\ell\sigma} \quad (2-12a)$$

onde

$$\mathcal{H}_1 = \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} \quad \text{e} \quad \mathcal{H}' = \mathcal{H} - \mathcal{H}_1$$

O último termo de (2-12a) corresponde ao movimento dos elétrons de spin  $-\sigma$  em presença das interações à um elétron, este termo será desprezado por que gera propagadores que não correspondem à "correção de espalhamento". Para os demais termos obtemos:

$$\begin{aligned} \left[ n_{\ell-\sigma}^{(d)\beta} d_{\ell\sigma}; \mathcal{H} \right]_- &\approx \left[ n_{\ell-\sigma}^{(d)} d_{\ell\sigma}; \mathcal{H}_1 \right]_- + n_{\ell-\sigma}^{(d)\beta} \left[ d_{\ell\sigma}; \mathcal{H}' \right]_- = \\ &= \epsilon_\beta n_{\ell-\sigma}^{(d)\beta} d_{\ell\sigma} + \sum_K T_{\ell K}^{(d)} n_{\ell-\sigma}^{(d)\beta} d_{K\sigma} + V_{ds} n_{\ell-\sigma}^{(d)\beta} c_{\ell\sigma} - \\ &- \sum_K J^{(d)}(R_\ell, R_K) \langle S^Z \rangle_\sigma n_{\ell-\sigma}^{(d)\beta} d_{K\sigma} \end{aligned} \quad (2-12b)$$

Então finalmente a equação (2-11b) será escrita da seguinte maneira:

$$\begin{aligned} (\omega - \epsilon_\beta) \langle\langle n_{\ell-\sigma}^{(d)\alpha} - \langle n_{\ell-\sigma}^{(d)\alpha} \rangle n_{\ell-\sigma}^{(d)\beta} d_{\ell\sigma}; d_{j\sigma}^+ \rangle\rangle_\omega = \\ \sum_K T_{\ell K}^{(d)} \langle\langle n_{i-\sigma}^{(d)\alpha} - \langle n_{i-\sigma}^{(d)\alpha} \rangle n_{\ell-\sigma}^{(d)} d_{K\sigma}; d_{j\sigma}^+ \rangle\rangle_\omega + \\ + V_{ds} \langle\langle n_{i-\sigma}^{(d)} - \langle n_{i-\sigma}^{(d)\alpha} \rangle n_{\ell-\sigma}^{(d)} c_{\ell\sigma}; d_{j\sigma}^+ \rangle\rangle_\omega - \\ - \sum_K J^{(d)}(R_\ell, R_K) \langle S^Z \rangle_\sigma \langle\langle n_{i-\sigma}^{(d)\alpha} - \langle n_{i-\sigma}^{(d)\alpha} \rangle n_{\ell-\sigma}^{(d)\beta} c_{K\sigma}; d_{j\sigma}^+ \rangle\rangle_\omega \end{aligned} \quad (2-13)$$

Na equação (2-13), ainda assim, temos propagadores difíceis de serem tratados e que devem ser simplificados usando o esquema proposto por Hubbard [19]. 0

termo que envolve a mistura s-d é desacoplado da mesma forma que em i), de maneira que:

$$\langle\langle (n_{i-\sigma}^{(d)} - \langle n_{i-\sigma}^{(d)} \rangle) n_{\ell-\sigma}^{(d)\beta} c_{\ell\sigma}; d_{j\sigma}^+ \rangle\rangle_{\omega} \approx \langle (n_{i-\sigma} - \langle n_{i-\sigma}^{(d)} \rangle) n_{\ell-\sigma}^{(\beta)} \rangle \langle\langle c_{\ell\sigma}; d_{j\sigma}^+ \rangle\rangle_{\omega} \quad (2-14a)$$

Este termo se anula, uma vez que a função  $\langle (n_{i-\sigma}^{(d)\alpha} - \langle n_{i-\sigma}^{(d)\alpha} \rangle) n_{\ell-\sigma}^{(d)\beta} \rangle$ , está sendo desprezada dentro deste esquema de aproximação. Os termos restantes serão desacoplados da seguinte maneira:

$$\begin{aligned} \langle\langle (n_{i-\sigma}^{(d)\alpha} - \langle n_{i-\sigma}^{(d)\alpha} \rangle) n_{\ell-\sigma}^{(d)\beta} d_{k\sigma}; d_{j\sigma}^+ \rangle\rangle &\approx \delta_{\ell k} \langle\langle (n_{i-\sigma}^{(d)\alpha} - \langle n_{i-\sigma}^{(d)\alpha} \rangle) n_{\ell-\sigma}^{(d)\beta} d_{\ell\sigma}; d_{j\sigma}^+ \rangle\rangle_{\omega} \\ &+ (1 - \delta_{\ell k}) \langle n_{\ell-\sigma}^{(d)\beta} \rangle \langle\langle (n_{i-\sigma}^{(d)\alpha} - \langle n_{i-\sigma}^{(d)\alpha} \rangle) d_{k\sigma}; d_{j\sigma}^+ \rangle\rangle_{\omega} \end{aligned} \quad (2-14b)$$

Substituindo-se (2-14b) em (2-13) podemos notar que a contribuição proporcional a  $\delta_{\ell k}$  aparece apenas no termo que envolve a integral de troca, já que  $T_{\ell\ell}^{(d)} = 0$ ; então o resultado final será:

$$\begin{aligned} (\omega - \varepsilon_{\beta}) \langle\langle (n_{i-\sigma}^{(d)\alpha} - \langle n_{i-\sigma}^{(d)\alpha} \rangle) n_{\ell-\sigma}^{(d)\beta} d_{\ell\sigma}; d_{j\sigma}^+ \rangle\rangle_{\omega} &\approx \langle n_{\ell-\sigma}^{(d)\beta} \rangle \sum_K T_{\ell K}^{(d)} \Gamma_{iK,j}^{(d)\alpha}(\omega) - \\ &- J^{(d)}(R_{\ell}, R_{\ell}) \langle S^z \rangle_{\sigma} \langle\langle (n_{i-\sigma}^{(d)} - \langle n_{i-\sigma}^{(d)} \rangle) n_{\ell-\sigma}^{(d)\beta} d_{\ell\sigma}; d_{j\sigma}^+ \rangle\rangle_{\omega} - \\ &- \langle n_{\ell-\sigma}^{(d)\beta} \rangle \sum_{K \neq \ell} J^{(d)}(R_{\ell}, R_K) \Gamma_{iK,j}^{(d)}(\omega) \end{aligned} \quad (2-15)$$

Os dois últimos termos em (2-15), já que são proporcionais a J, envolvem apenas propagadores em ordem zero. As equações (2-15), (2-9) e (2-10) determinam o propagador d-d em ordem zero e primeira ordem nos parâmetros de troca.

d) Resultados em ordem zero

Na ausência dos acoplamentos de troca, definindo-se o número de ocupação "d" em ordem zero como:  $\langle n_{i\sigma}^{(d)\beta} \rangle = \langle n_{i\sigma}^{(d)\beta} \rangle$  (já que existe invariância por translação), a equação (2-15) é escrita da seguinte maneira:

$$\begin{aligned} (\omega - \epsilon_{\beta}) \langle \langle n_{i\sigma}^{(d)\alpha} - \langle n_{i\sigma}^{(d)\alpha} \rangle n_{l\sigma}^{(d)} d_{l\sigma}; d_{j\sigma}^+ \rangle \rangle_{\omega} &= \langle n_{-\sigma}^{(d)\beta} \rangle \sum_{\kappa} T_{l\kappa}^{(d)} \Gamma_{i\kappa,j}^{(d)\alpha(o)}(\omega) \\ &= \langle n_{-\sigma}^{(d)\beta} \rangle T_{li}^{(d)} \Gamma_{ii,j}^{(d)\alpha(o)}(\omega) + \langle n_{-\sigma}^{(d)\beta} \rangle \sum_{\kappa \neq i} T_{l\kappa}^{(d)} \Gamma_{i\kappa,j}^{(d)\alpha(o)}(\omega) \end{aligned} \quad (2-16a)$$

Então, introduzindo-se a definição:

$$\frac{1}{F_{\sigma}(\omega)} = \sum_{\beta} \frac{\langle n_{-\sigma}^{(d)\beta} \rangle}{\omega - \epsilon_{\beta}} \quad (2-16b)$$

da equação (2-16a) obtemos:

$$\Gamma_{i\ell,j}^{(d)\alpha(o)}(\omega) = \frac{1}{F_{\sigma}(\omega)} T_{li}^{(d)} \Gamma_{ii,j}^{(d)\alpha(o)}(\omega) + \frac{1}{F_{\sigma}(\omega)} \sum_{\kappa \neq i} T_{l\kappa}^{(d)} \Gamma_{i\kappa,j}^{(d)\alpha(o)}(\omega) \quad (2-16c)$$

ou definindo-se  $X_{\ell i}^{(o)}(\omega) = \Gamma_{i\ell,j}^{(d)\alpha(o)}(\omega)$  e  $Y_i^{(o)}(\omega) = \Gamma_{ii,j}^{(d)\alpha(o)}(\omega)$ , a equação (2-16c) será reescrita:

$$X_{\ell i}^{(o)}(\omega) = \frac{1}{F_{\sigma}(\omega)} T_{li}^{(d)} Y_i(\omega) + \frac{1}{F_{\sigma}(\omega)} \sum_{\kappa \neq i} T_{l\kappa}^{(d)} X_{\kappa i}^{(o)}(\omega) \quad (2-16d)$$

Esta equação está resolvida no apêndice 2A em um caso mais geral; adaptando-se a solução para este caso, temos para  $i \neq \ell$ :

$$X_{\ell i}^{(o)}(\omega) = \Gamma_{i\ell,j}^{(d)\alpha(o)}(\omega) = \left\{ \sum_m W_{\ell m,i}^\sigma T_{mi}^{(d)} \right\} \Gamma_{ii,j}^{(d)\alpha(o)}(\omega) \quad (2-17a)$$

onde

$$\sum W_{\ell m,i}^\sigma T_{mi}^{(d)} = 2\pi \sum_m \left\{ g_{\ell m}^\sigma(\omega) - \frac{g_{\ell i}^\sigma(\omega) g_{im}^\sigma}{g_{ii}^\sigma(\omega)} \right\} T_{mi}^{(d)} \quad (2-17b)$$

e

$$g_{ij}^\sigma = \frac{1}{2\pi} \sum_k \frac{e^{-ik(R_i - R_j)}}{F_\sigma(\omega) - \epsilon_k^{(d)}}, \quad \epsilon_k^{(d)} = \sum_{i,j} T_{ij}^{(d)} e^{ik(R_i - R_j)} \quad (2-17c)$$

O próximo passo é substituir a solução (2-17a) na equação (2-9), tomando os termos em ordem zero. Então temos:

$$\begin{aligned} (\omega - \epsilon_\alpha) G_{ij}^{(d)\alpha(o)}(\omega) &= \frac{1}{2\pi} \langle n_{-\sigma}^{(d)\alpha} \rangle \delta_{ij} + \langle n_{-\sigma}^{(d)\alpha} \rangle \sum_\ell T_{i\ell}^{(d)} G_{\ell j}^{dd(o)}(\omega) + \\ + V_{ds} \langle n_{-\sigma}^{(d)\alpha} \rangle G_{ij}^{sd(o)}(\omega) &+ \sum_\ell T_{i\ell}^{(d)} \left\{ \sum_m W_{\ell m,i}^\sigma T_{mi}^{(d)} \right\} \Gamma_{ii,j}^{(d)\alpha(o)}(\omega) \end{aligned} \quad (2-18)$$

onde usamos o fato de que  $S_{i-\sigma}$  e  $V_{i-\sigma}$  são nulos em ordem zero. Definindo-se:

$$\lambda_\sigma(\omega) = \sum_\ell T_{i\ell}^{(d)} \sum_m W_{\ell m,i}^\sigma T_{mi}^{(d)} \quad (2-19a)$$

e lembrando que:

$$\Gamma_{ii,j}^{(d)\alpha(o)}(\omega) = G_{ij}^{(d)\alpha(o)}(\omega) - \langle n_{-\sigma}^{(d)\alpha} \rangle G_{ij}^{dd(o)}(\omega)$$



podemos definir as energias renormalizadas pelo espalhamento como:

$$\begin{aligned}\tilde{\epsilon}_\alpha^\sigma &= \epsilon_\alpha + \lambda_\sigma(\omega) \\ \tilde{T}_{il}^{(d)\sigma} &= T_{il}^{(d)} - \delta_{il} \lambda_\sigma(\omega)\end{aligned}\quad (2-19b)$$

e a equação (2-18) será então escrita, simplesmente, como:

$$\begin{aligned}(\omega - \tilde{\epsilon}_\alpha) G_{ij}^{(d)\alpha(o)}(\omega) &= \frac{1}{2\pi} \langle n_{-\sigma}^{(d)\alpha} \rangle \delta_{ij} + \langle n_{-\sigma}^{(d)\alpha} \rangle \sum_{\ell} \tilde{T}_{il}^{(d)\sigma} G_{\ell j}^{dd(o)}(\omega) + \\ &+ \langle n_{-\sigma}^{(d)\alpha} \rangle V_{ds} G_{ij}^{sd(o)}(\omega)\end{aligned}\quad (2-19c)$$

Somando em  $\alpha$  esta equação, e definindo-se:

$$\frac{1}{\tilde{F}_\sigma(\omega)} = \sum_{\alpha} \frac{\langle n_{-\sigma}^{(d)\alpha} \rangle}{\omega - \tilde{\epsilon}_\alpha^\sigma}$$

obtemos:

$$\begin{aligned}G_{ij}^{dd}(\omega) &= \frac{1}{2\pi} \frac{1}{\tilde{F}_\sigma(\omega)} \delta_{ij} + \frac{1}{\tilde{F}_\sigma(\omega)} \sum_{\ell} \tilde{T}_{il}^{\sigma(d)} G_{\ell j}^{dd(o)}(\omega) + \\ &+ \frac{1}{\tilde{F}_\sigma(\omega)} V_{ds} G_{ij}^{sd(o)}(\omega)\end{aligned}\quad (2-20a)$$

a qual combinada com a equação em ordem zero para  $G_{ij}^{sd(o)}(\omega)$  dada por:

$$\omega G_{ij}^{sd}(\omega) = \sum_{\ell} T_{il}^{(s)} G_{\ell j}^{sd(o)}(\omega) + V_{sd} G_{ij}^{dd(o)}(\omega)\quad (2-20b)$$



definem completamente os propagadores em ordem zero.

Antes de resolver o sistema definido por (2-20a) e (2-20b), é interessante notar, usando-se as equações (2-19c) e (2-20a), que:

$$G_{ij}^{(d)\alpha(o)}(\omega) = \frac{\langle n_{-\sigma}^{(d)\alpha} \rangle}{\omega - \tilde{\epsilon}_{\alpha}^{\sigma}} \tilde{F}_{\sigma}(\omega) G_{ij}^{dd(o)}(\omega) \quad (2-21)$$

Esta equação nos será útil nos cálculos em primeira ordem. Transformando Fourier as equações (2-20a) e (2-20b), obtemos:

$$\begin{aligned} (\omega - \epsilon_k^{(s)}) G_{kk'}^{sd(o)}(\omega) &= V_{sd} G_{kk'}^{dd(o)}(\omega) \\ (\tilde{F}(\omega) - \tilde{\epsilon}_k^{(d)}) G_{kk'}^{dd(o)}(\omega) &= \frac{1}{2\pi} \delta_{kk'} + V_{ds} G_{kk'}^{sd(o)}(\omega) \end{aligned} \quad (2-22a)$$

resolvendo este sistema, temos finalmente a solução:

$$G_{kk'}^{dd(o)}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \frac{1}{\tilde{F}(\omega) - \tilde{\epsilon}_k^{(d)}} \delta_{kk'} = \frac{1}{2\pi} \tilde{g}_{k'}^{(d)}(\omega)$$

Onde definimos a energia renormalizada pela mistura s-d como:

$$\tilde{\epsilon}_k^{(d)} = \tilde{\epsilon}_k^{(o)} + \frac{|V_{sd}|^2}{\omega - \epsilon_k^{(s)}} = \epsilon_k^{(d)} - \lambda_{\sigma}(\omega) + \frac{|V_{sd}|^2}{\omega - \epsilon_k^{(s)}}$$

Este resultado difere do obtido pelo método Hubbard usual [23] somente pela inclusão da renormalização  $\lambda_{\sigma}(\omega)$  devido ao "espalhamento" nas definições de

$\tilde{F}(\omega)$  e de  $\tilde{\epsilon}_k^{(d)}$ , e pela renormalização introduzida pela hibridização s-d.

Neste ponto queremos acentuar que em (2-17b) os propagadores  $g_{ij}(\omega)$  são tomados na aproximação Hubbard usual [23] como definimos em (2-17c). Entretanto Hubbard [19] sugere, embora sem prova formal, que uma tentativa de auto-consistência seria definir:

$$W_{\ell m, i} = 2\pi \left\{ G_{\ell m}^{\sigma}(\omega) - \frac{G_{\ell i}^{\sigma}(\omega) G_{im}^{\sigma}(\omega)}{G_{ii}^{\sigma}(\omega)} \right\}$$

onde  $G_{ij}^{\sigma}(\omega)$  é o propagador incluindo as correções de renormalização  $\lambda_{\sigma}(\omega)$ . Neste trabalho vamos admitir a mesma hipótese, apenas que no propagador  $G_{ij}^{\sigma}(\omega)$  estará também incluída a renormalização devido à mistura s-d. Portanto no caso presente teremos:

$$G_{ij}^{\sigma}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \sum_k \frac{e^{-ik(R_i - R_j)}}{\tilde{F}^{\sigma}(\omega) - \tilde{\epsilon}_k^{(d)}} \quad (2-22c)$$

e) *Propagadores em primeira ordem*

Colecionando os termos em primeira ordem na equação (2-9b), obtemos:

$$\begin{aligned}
 (\omega - \epsilon_\alpha) G_{ij}^{(d)\alpha(1)}(\omega) &= \frac{1}{2\pi} \Delta n_{i-\sigma}^{(d)\alpha} \delta_{ij} + \langle n_{-\sigma}^{(d)\alpha} \rangle \sum_{\ell} T_{i\ell}^{(d)} G_{\ell j}^{dd(1)}(\omega) \\
 &+ V_{ds} \langle n_{-\sigma}^{(d)\alpha} \rangle G_{ij}^{sd(1)}(\omega) + \Delta n_{i-\sigma}^{(d)\alpha} \sum_{\ell} T_{i\ell}^{(d)} G_{\ell j}^{dd(0)}(\omega) \\
 &+ V_{ds} \Delta n_{i-\sigma}^{(d)\alpha} G_{ij}^{sd(0)}(\omega) + \epsilon_\alpha \{S_{i-\sigma} + V_{i-\sigma}\} G^{dd(0)}(\omega) - \\
 &- \langle n_{-\sigma}^{(d)\alpha} \rangle \sum_{\ell} J^{(d)}(R_i, R_\ell) \langle S^z \rangle_\sigma G_{\ell j}^{dd(0)}(\omega) \\
 &- J^{(d)}(R_i, R_i) \langle S^z \rangle_\sigma \left\{ G_{ij}^{(d)\alpha(0)}(\omega) - \langle n_{-\sigma}^{(d)\alpha} \rangle G_{ij}^{dd(0)}(\omega) \right\} \\
 &+ \sum_{\ell} T_{i\ell}^{(d)} \Gamma_{i\ell, j}^{(d)\alpha(1)}(\omega) - \sum_{\ell \neq i} J^{(d)}(R_i, R_\ell) \langle S^z \rangle_\sigma \Gamma_{i\ell, j}^{(d)\alpha(0)}(\omega)
 \end{aligned}
 \tag{2-23}$$

onde definimos  $\Delta n_{i-\sigma}^{(d)\alpha} = \langle n_{i-\sigma}^{(d)\alpha(1)} \rangle$ , para enfatizar a flutuação induzida pelo acoplamento de troca. Esta equação, excluindo-se os dois últimos termos, é exatamente o resultado obtido na aproximação Hubbard usual [31]. Nesse ponto, então vamos discutir estes dois últimos termos. Usando a expressão de  $\Gamma_{i\ell, j}^{(d)\alpha(0)}(\omega)$  dada pela equação (2-17a), nós temos:

$$\begin{aligned}
 - \sum_{\ell \neq i} J^{(d)}(R_i, R_\ell) \langle S^z \rangle_\sigma \Gamma_{i\ell, j}^{(d)\alpha(0)}(\omega) &= \\
 - \sum_{\ell \neq i} \left\{ J^{(d)}(R_i, R_\ell) \sum_m W_{\ell m, i} T_{mi}^{(d)} \right\} \langle S^z \rangle_\sigma \Gamma_{ii, j}^{(d)\alpha(0)}(\omega)
 \end{aligned}$$

Usando  $\Gamma_{ii, j}^{(d)\alpha(0)}(\omega) = G_{ij}^{(d)\alpha(0)}(\omega) - \langle n_{-\sigma}^{(d)\alpha} \rangle G_{ij}^{dd(0)}(\omega)$  e a equação (2-21) para

$G_{ij}^{(d)\alpha(0)}(\omega)$ , temos o seguinte resultado:

$$\begin{aligned}
 & - \sum_{\ell} J^{(d)}(R_i, R_{\ell}) \langle S^Z \rangle_{\sigma} \Gamma_{i\ell, j}^{(d)\alpha(0)}(\omega) = \\
 & = - \sum_{\ell} J^{(d)}(R_i, R_{\ell}) \langle S^Z \rangle_{\sigma} \sum_m W_{\ell m, i} T_{mi}^{(d)} \left\{ \frac{\langle n_{-\sigma}^{(d)} \rangle}{\omega - \tilde{\epsilon}_{\alpha}} \tilde{F}(\omega) - \langle n_{-\sigma}^{(d)} \rangle \right\} G_{ij}^{dd(0)}(\omega)
 \end{aligned} \tag{2-24a}$$

A equação (2-23) se escreve então:

$$\begin{aligned}
 (\omega - \epsilon_{\alpha}) G_{ij}^{(d)\alpha(1)}(\omega) &= \frac{1}{2\pi} \Delta n_{i-\sigma}^{(d)\alpha} \delta_{ij} + \langle n_{-\sigma}^{(d)\alpha} \rangle \sum_{\ell} T_{i\ell}^{(d)} G_{\ell j}^{dd(0)}(\omega) \\
 &+ V_{ds} \langle n_{-\sigma}^{(d)\alpha} \rangle G_{ij}^{sd(1)}(\omega) + \Delta n_{i-\sigma}^{(d)\alpha} \sum_{\ell} T_{i\ell}^{(d)} G_{\ell j}^{dd(0)}(\omega) \\
 &+ V_{ds} \Delta n_{i-\sigma}^{(d)\alpha} G_{ij}^{sd(0)}(\omega) + \epsilon_{\alpha} \left\{ S_{i-\sigma} + V_{i-\sigma} \right\} G_{ij}^{dd(0)}(\omega) \\
 &- \langle n_{-\sigma}^{(d)\alpha} \rangle \sum_{\ell} J^{(d)}(R_i, R_{\ell}) \langle S^Z \rangle_{\sigma} G_{\ell j}^{dd(0)}(\omega) \\
 &- J^{(d)}(R_i, R_i) \langle S^Z \rangle_{\sigma} \left\{ \frac{\langle n_{-\sigma}^{(d)\alpha} \rangle}{\omega - \tilde{\epsilon}_{\alpha}} \tilde{F}(\omega) - \langle n_{-\sigma}^{(d)\alpha} \rangle \right\} G_{ij}^{dd(0)}(\omega) \\
 &- \sum_{\ell} J^{(d)}(R_i, R_{\ell}) \langle S^Z \rangle_{\sigma} \left\{ \sum_n W_{\ell m, i} T_{mi}^{(d)} \right\} \left\{ \frac{\langle n_{-\sigma}^{(d)\alpha} \rangle}{\omega - \tilde{\epsilon}_{\alpha}} \tilde{F}(\omega) - \right. \\
 &\left. - \langle n_{-\sigma}^{(d)\alpha} \rangle \right\} G_{ij}^{dd(0)}(\omega) + \sum_{\ell} T_{i\ell}^{(d)} \Gamma_{i\ell, j}^{(d)\alpha(0)}(\omega)
 \end{aligned} \tag{2-24b}$$

Resta então determinar o propagador  $\Gamma_{i\ell, j}^{(d)\alpha(1)}$ . Uma vez que ele aparece multiplicado por  $T_{i\ell}^{(d)}$  nós necessitamos somente de  $\Gamma_{i\ell, j}^{(d)\alpha(1)}(\omega)$  quan

do  $i \neq \ell$ . Considerando os termos em primeira ordem na equação (2-15) as componentes de  $\Gamma_{i\ell,j}^{(d)\alpha(1)}$  são dadas por:

$$\begin{aligned}
 (\omega - \epsilon_\alpha) \ll (n_{i-\sigma}^{(d)\alpha} - \langle n_{i-\sigma}^{(d)\alpha} \rangle) n_{\ell-\sigma}^{(d)\beta} d_{\ell\sigma}; d_{j\sigma}^+ \gg_\omega^{(1)} = \\
 \langle n_{-\sigma}^{(d)\beta} \rangle \sum_k T_{\ell k}^{(d)} \Gamma_{ik,j}^{(d)\alpha(1)}(\omega) + \Delta n_{\ell-\sigma}^{(d)\beta} \sum_k T_{\ell k}^{(d)} \Gamma_{ik,j}^{(d)\alpha(0)}(\omega) \\
 - J^{(d)}(R_\ell, R_\ell) \langle S^z \rangle_\sigma \ll (n_{i-\sigma}^{(d)\alpha} - \langle n_{i-\sigma}^{(d)\alpha} \rangle) n_{\ell-\sigma}^{(d)\beta} d_{\ell\sigma}; d_{j\sigma}^+ \gg_\omega^{(0)} \\
 - \langle n_{-\sigma}^{(d)\beta} \rangle \sum_{k \neq \ell} J^{(d)}(R_\ell, R_k) \langle S^z \rangle_\sigma \Gamma_{ik,j}^{(d)\alpha(0)}(\omega) \quad (2-25)
 \end{aligned}$$

Somando em esta equação, cada termo do lado direito contribuirá da seguinte maneira:

Para o primeiro termo temos

$$\frac{1}{F(\omega)} \sum_k T_{\ell k}^{(d)} \Gamma_{ik,j}^{(d)\alpha(1)}(\omega) = \frac{1}{F(\omega)} T_{\ell i}^{(d)} \Gamma_{ii,j}^{(d)\alpha(1)}(\omega) + \frac{1}{F(\omega)} \sum_{k \neq i} T_{\ell k}^{(d)} \Gamma_{ik,j}^{(d)\alpha(1)}(\omega) \quad (2-26a)$$

O segundo contribui com:

$$\begin{aligned}
 \sum_\beta \frac{\Delta n_{\ell-\sigma}^{(d)\beta}}{\omega - \epsilon_\beta} \left\{ T_{\ell i}^{(d)} \Gamma_{ii,j}^{(d)\alpha(0)}(\omega) + \sum_{k \neq i} T_{\ell k}^{(d)} \Gamma_{ik,j}^{(d)\alpha(0)}(\omega) \right\} = \\
 = \sum_\beta \frac{\Delta n_{\ell-\sigma}^{(d)\beta}}{\omega - \epsilon_\beta} \left\{ T_{\ell i}^{(d)} \Gamma_{ii,j}^{(d)\alpha(0)}(\omega) + \sum_{k \neq i} T_{\ell k}^{(d)} \left[ \sum_m W_{km,i} T_{mi}^{(d)} \right] \Gamma_{ii,j}^{(d)\alpha(0)}(\omega) \right\} \\
 = \left\{ \sum_\beta \frac{\Delta n_{\ell-\sigma}^{(d)\beta}}{\omega - \epsilon_\beta} \left[ T_{\ell i}^{(d)} + \sum_k T_{\ell k}^{(d)} \sum_m W_{km,i} T_{mi}^{(d)} \right] \right\} \Gamma_{ii,j}^{(d)\alpha(0)}(\omega) = H_{\ell j}^{(1)}(\omega) \Gamma_{ii,j}^{(d)\alpha(0)}(\omega) \quad (2-26b)
 \end{aligned}$$

O terceiro é escrito usando-se a equação (2-16a):

$$\begin{aligned}
 & - \sum_{\beta} \frac{1}{\omega - \epsilon_{\beta}} J^{(d)}(R_{\ell}, R_{\ell}) \langle S^z \rangle_{\sigma} \frac{\langle n_{-\sigma}^{(d)\beta} \rangle}{\omega - \epsilon_{\beta}} \left[ T_{\ell i}^{(d)} \Gamma_{ii,j}^{(d)\alpha(o)}(\omega) + \sum_{k \neq i} T_{\ell k}^{(d)} \Gamma_{ik,j}^{(d)\alpha(o)}(\omega) \right] \\
 & - \sum_{\beta} \frac{\langle n_{-\sigma}^{(d)\beta} \rangle}{(\omega - \epsilon_{\beta})^2} J^{(d)}(R_{\ell}, R_{\ell}) \langle S^z \rangle_{\sigma} \left[ T_{\ell i}^{(d)} \Gamma_{ii,j}^{(d)\alpha(o)}(\omega) + \sum_k T_{\ell i}^{(d)} \sum_m W_{km,i} T_{mi}^{(d)} \Gamma_{ii,j}^{(d)\alpha(o)}(\omega) \right] \\
 & \left\{ J^{(d)}(R_{\ell}, R_{\ell}) \langle S^z \rangle_{\sigma} \sum_{\beta} \frac{\langle n_{-\sigma}^{(d)\beta} \rangle}{(\omega - \epsilon_{\beta})^2} \left[ T_{\ell i}^{(d)} + \sum_k T_{\ell k}^{(d)} \sum_m W_{km,i} T_{mi}^{(d)} \right] \right\} \Gamma_{ii,j}^{(d)\alpha(o)}(\omega) \\
 & = H_{\ell i}^{(2)}(\omega) \Gamma_{ii,j}^{(d)\alpha(o)}(\omega) \tag{2-26c}
 \end{aligned}$$

O último termo pode ser reescrito como:

$$- \sum_{\beta} \frac{\langle n_{-\sigma}^{(d)\beta} \rangle}{\omega - \epsilon_{\beta}} \left\{ J^{(d)}(R_{\ell}, R_{\ell}) \langle S^z \rangle_{\sigma} \Gamma_{i\ell,j}^{(d)\alpha(o)}(\omega) + \sum_k J^{(d)}(R_{\ell}, R_k) \langle S^z \rangle_{\sigma} \Gamma_{ik,j}^{(d)\alpha(o)}(\omega) \right\}$$

nesta expressão o primeiro termo, já que  $i \neq \ell$ , contribui com:

$$\frac{1}{F(\omega)} J^{(d)}(R_{\ell}, R_{\ell}) \langle S^z \rangle_{\sigma} \left\{ \sum_m W_{\ell m,i} T_{mi}^{(d)} \right\} \Gamma_{ii,j}^{(d)\alpha(o)}(\omega) = H_{\ell i}^{(3)}(\omega) \Gamma_{ii,j}^{(d)\alpha(o)}(\omega) \tag{2-26d}$$

e o segundo com:

$$\begin{aligned}
 & - \frac{1}{F(\omega)} \left\{ J^{(d)}(R_{\ell}, R_i) \langle S^z \rangle_{\sigma} + \sum_k J^{(d)}(R_{\ell}, R_k) \langle S^z \rangle_{\sigma} \left[ \sum_m W_{km,i} T_{mi}^{(d)} \right] \right\} \Gamma_{ii,j}^{(d)\alpha(o)}(\omega) = \\
 & = H_{\ell i}^{(4)}(\omega) \Gamma_{ii,j}^{(d)\alpha(o)}(\omega) \tag{2-26e}
 \end{aligned}$$

Somando estas contribuições, finalmente da equação (2-25) obtemos:

$$\Gamma_{il,j}^{(d)\alpha(1)}(\omega) = \frac{1}{F(\omega)} T_{li}^{(d)} \Gamma_{ii,j}^{(d)\alpha(1)}(\omega) + \frac{1}{F(\omega)} \tilde{H}_{li} \Gamma_{ii,j}^{(d)\alpha(0)}(\omega) + \frac{1}{F(\omega)} \sum_{k \neq i} T_{lk}^{(d)} \Gamma_{ik,j}^{(d)\alpha(1)}(\omega) \quad (2-27)$$

Onde definimos  $\tilde{H}_{li}(\omega) = \sum_{\gamma=1}^4 \frac{1}{F(\omega)} H_{li}^{(\gamma)}(\omega)$ . Convem enfatizar que  $i$  é diferente de  $l$  na equação (2-27).

Para resolver a equação (2-27) vamos assumir que a solução é a soma de duas contribuições:

$$\Gamma_{il,j}^{(d)\alpha(1)}(\omega) = \bar{\Gamma}_{il,j}^{(d)\alpha(1)}(\omega) + \bar{\bar{\Gamma}}_{il,j}^{(d)\alpha(1)}(\omega) \quad (2-28a)$$

que  $\bar{\Gamma}_{il,j}^{(d)\alpha(1)}(\omega)$  satisfaz a seguinte equação:

$$\bar{\Gamma}_{il,j}^{(d)\alpha(1)}(\omega) = \frac{1}{F(\omega)} T_{li}^{(d)} \bar{\Gamma}_{ii,j}^{(d)\alpha(1)}(\omega) + \frac{1}{F(\omega)} \sum_{k \neq i} T_{lk}^{(d)} \bar{\Gamma}_{ik,j}^{(d)\alpha(1)}(\omega) \quad (2-28b)$$

Consequentemente da equação (2-27) temos que  $\bar{\bar{\Gamma}}_{il,j}^{(d)\alpha(1)}(\omega)$  satisfaz:

$$\bar{\bar{\Gamma}}_{il,j}^{(d)\alpha(1)}(\omega) = \frac{1}{F(\omega)} \tilde{H}_{li}(\omega) \Gamma_{ii,j}^{(d)\alpha(0)}(\omega) + \sum_{k \neq i} T_{lk}^{(d)} \bar{\bar{\Gamma}}_{ik,j}^{(d)\alpha(1)}(\omega) \quad (2-28c)$$

Usando-se os resultados do apêndice 2A, as soluções das equações (2-28b) e (2-28c) serão dadas respectivamente por:

$$\bar{\Gamma}_{i\ell,j}^{(d)\alpha(1)}(\omega) = \left\{ \sum_m W_{\ell m,i} T_{mi}^{(d)} \Gamma_{ii,j}^{(d)\alpha(1)}(\omega) \right\} \quad (2-29)$$

$$\bar{\Gamma}_{i\ell,j}^{(d)\alpha(1)}(\omega) = \left\{ \sum_m W_{\ell m,i} \tilde{H}_{mi} \Gamma_{ii,j}^{(d)\alpha(0)}(\omega) \right\} \quad (2-29)$$

Novamente, como foi discutido na solução de ordem zero, os propagadores incluídos na definição de  $W_{\ell m,i}$  envolvem os efeitos de renormalização s-d (cf. eq. (2-22c)). As equações (2-29) mostram que as soluções envolvem dois tipos de tunelamento (do sítio i para o m):  $T_{mi}^{(d)}$  característico do metal puro e outro  $\tilde{H}_{mi}$ , induzido, direta ou indiretamente, pelo acoplamento de troca. Então a contribuição total de  $\Gamma_{i\ell,j}^{(d)\alpha(1)}(\omega)$  na equação de movimento em primeira ordem (2-24b) é dada por:

$$\begin{aligned} \sum_{\ell} T_{i\ell}^{(d)} \Gamma_{i\ell,j}^{(d)\alpha(1)}(\omega) &= \sum_{\ell} T_{i\ell}^{(d)} \left\{ \sum_m W_{\ell m,i} T_{mi}^{(d)} \right\} \Gamma_{ii,j}^{(d)\alpha(1)}(\omega) + \\ &+ \sum_{\ell} T_{i\ell}^{(d)} \left\{ \sum_m W_{\ell m,i} \tilde{H}_{mi} \right\} \Gamma_{ii,j}^{(d)\alpha(0)}(\omega) = \\ &= \lambda_{i\sigma}^{(1)}(\omega) \Gamma_{ii,j}^{(d)\alpha(1)}(\omega) + \lambda_{i\sigma}^{(1)}(\omega) \Gamma_{ii,j}^{(d)\alpha(0)}(\omega) \end{aligned} \quad (2-30a)$$

onde por analogia define-se a "auto-energia" em primeira ordem:

$$\lambda_{i\sigma}^{(1)} = \sum_{\ell} T_{i\ell}^{(d)} \sum_m W_{\ell m,i} \tilde{H}_{mi}(\omega) \quad (2-30b)$$

Usando-se o fato que:



$$\Gamma_{ii,j}^{(d)\alpha(1)}(\omega) = G_{ij}^{(d)\alpha(1)}(\omega) - \langle n_{-\sigma}^{(d)\alpha} \rangle G_{ij}^{dd(1)}(\omega) - \Delta n_{i-\sigma}^{(d)\alpha} G_{ij}^{dd(o)}(\omega)$$

tem-se de (2-30a):

$$\begin{aligned} \sum_{\ell} T_{i\ell}^{(d)} \Gamma_{ii,j}^{(d)\alpha(1)}(\omega) &= \lambda_{\sigma}(\omega) G_{ij}^{d(\alpha)(1)}(\omega) - \langle n_{-\sigma}^{(d)\alpha} \rangle \lambda_{\sigma}(\omega) G_{ij}^{dd(1)}(\omega) \\ &- \Delta n_{i-\sigma}^{(d)\alpha} \lambda_{\sigma}(\omega) G_{ij}^{dd(o)}(\omega) + \left\{ \frac{\langle n_{-\sigma}^{(d)\alpha} \rangle}{\omega - \tilde{\epsilon}_{\alpha}} \tilde{F}(\omega) - \langle n_{-\sigma}^{(d)\alpha} \rangle \right\} \lambda_{\sigma}^{(1)}(\omega) G_{ij}^{dd(o)}(\omega) \end{aligned} \quad (2-30c)$$

onde se usou o resultado (2-21). Substituindo-se (2-30c) em (2-24b) e levando-se em conta as definições das energias renormalizadas (2-19b) obtém-se:

$$\begin{aligned} (\omega - \tilde{\epsilon}_{\alpha}) G_{ij}^{(d)\alpha}(\omega) &= \frac{1}{2\pi} \Delta n_{i-\sigma}^{(d)\alpha} \delta_{ij} + \langle n_{-\sigma}^{(d)\alpha} \rangle \sum_{\ell} \tilde{T}_{i\ell}^{(d)} G_{\ell j}^{dd(1)}(\omega) \\ &+ V_{ds} \langle n_{-\sigma}^{(d)\alpha} \rangle G_{ij}^{sd(1)}(\omega) + \Delta n_{i-\sigma}^{(d)\alpha} \sum_{\ell} \tilde{T}_{i\ell}^{(d)} G_{\ell j}^{dd(o)}(\omega) + V_{ds} \Delta n_{i-\sigma}^{(d)\alpha} G_{ij}^{sd(o)}(\omega) \\ &+ \epsilon_{\alpha} \left\{ S_{i-\sigma} + V_{i-\sigma} \right\} G_{ij}^{dd(o)}(\omega) - \langle n_{-\sigma}^{(d)\alpha} \rangle \sum_{\ell} J^{(d)}(R_i, R_{\ell}) \langle S^z \rangle_{\sigma} G_{\ell j}^{dd(o)}(\omega) \\ &- \left\{ \frac{\langle n_{-\sigma}^{(d)\alpha} \rangle}{\omega - \tilde{\epsilon}_{\alpha}} \tilde{F}(\omega) - \langle n_{-\sigma}^{(d)\alpha} \rangle \right\} J^{(d)}(R_i, R_i) \langle S^z \rangle_{\sigma} G_{ij}^{dd(o)}(\omega) \\ &- \left\{ \frac{\langle n_{-\sigma}^{(d)\alpha} \rangle}{\omega - \tilde{\epsilon}_{\alpha}} \tilde{F}(\omega) - \langle n_{-\sigma}^{(d)\alpha} \rangle \right\} \left\{ \sum_{\ell} J^{(d)}(R_i, R_{\ell}) \langle S^z \rangle_{\sigma} \left[ \sum_m W_{\ell m, i} T_{mi}^{(d)} \right] \right\} G_{ij}^{dd(o)}(\omega) \\ &+ \left\{ \frac{\langle n_{-\sigma}^{(d)\alpha} \rangle}{\omega - \tilde{\epsilon}_{\alpha}} \tilde{F}(\omega) - \langle n_{-\sigma}^{(d)\alpha} \rangle \right\} \lambda_{\sigma}^{(1)}(\omega) G_{ij}^{dd(o)}(\omega) \end{aligned} \quad (2-31)$$

Nesta equação, além das renormalizações  $\tilde{\epsilon}_\alpha$  e  $\tilde{T}_{i\ell}^{(d)}$ , somente os dois últimos termos é que incorporam as "correções de espalhamento". Devemos notar que em  $\lambda_{i\sigma}^{(1)}$  estão envolvidos dois tipos de termos; um termo proporcional a  $\Delta n_{\ell-\sigma}^{(d)}$  (implícito em  $H_{\ell i}^{(1)}$ , definição (2-26b)), e outros termos proporcionais a  $J^{(d)}$ , que são do mesmo tipo do penúltimo termo de (2-31). Então vamos definir as seguintes quantidades:

$$\lambda_{i\sigma}^{(\Delta)}(\omega) = \sum_{\ell} T_{i\ell}^{(d)} \left\{ \sum_m W_{\ell m, i} F(\omega) H_{mi}^{(1)}(\omega) \right\} \quad (2-32a)$$

$$\lambda_{i\sigma}^{(J)}(\omega) = \sum_{\ell} T_{i\ell}^{(d)} \left\{ \sum_m W_{\ell m, i} F(\omega) \sum_{\gamma=2} H_m^{(\gamma)}(\omega) \right\} - \left\{ \sum_{\ell} J^{(d)}(R_i, R_{\ell}) \langle S^Z \rangle_{\sigma} \left[ \sum_m W_{\ell m, i} T_{mi}^{(d)} \right] \right\} \quad (2-32b)$$

De maneira que:

$$\begin{aligned} \lambda_{i\sigma}^{(1)}(\omega) &= \left\{ \sum_{\ell} J^{(d)}(R_i, R_{\ell}) \langle S^Z \rangle_{\sigma} \left[ \sum_m W_{\ell m, i} T_{mi}^{(d)} \right] \right\} = \\ &= \lambda_{i\sigma}^{(\Delta)}(\omega) + \lambda_{i\sigma}^{(J)}(\omega) \end{aligned}$$

Desta forma incorporamos em  $\lambda_{i\sigma}^{(\Delta)}$  e  $\lambda_{i\sigma}^{(J)}$  todos os termos envolvidos nos dois últimos de (2-31). Então somando em  $\alpha$  a equação (2-31) e definindo-se as seguintes quantidades:

$$D_{i-\sigma}(\omega) = \sum_{\ell} \frac{\Delta n_{i-\sigma}^{(d)}}{\omega - \tilde{\epsilon}_{\alpha}}, \quad \frac{1}{\tilde{F}_2(\omega)} = \sum_{\alpha} \frac{\langle n_{-\sigma}^{(d)\alpha} \rangle}{(\omega - \tilde{\epsilon}_{\alpha})} \quad \text{e} \quad \frac{1}{\tilde{F}_1(\omega)} = \sum_{\alpha} \frac{\xi_{\alpha}}{\omega - \tilde{\epsilon}_{\alpha}} \quad (2-33a)$$

Obtemos:

$$\begin{aligned}
 G_{ij}^{dd(1)}(\omega) = & \frac{1}{\tilde{F}(\omega)} \sum_{\ell} \tilde{T}_{i\ell}^{(d)} G_{\ell}^{dd(1)}(\omega) + \frac{1}{\tilde{F}(\omega)} V_{ds} G_{ij}^{sd(1)}(\omega) \\
 & + D_{i-\sigma} \left\{ \frac{1}{2\pi} \delta_{ij} + \sum_{\ell} \tilde{T}_{i\ell}^{(d)} G_{\ell j}^{dd(0)}(\omega) + V_{ds} G_{ij}^{sd(0)}(\omega) \right\} \\
 & + \frac{1}{\tilde{F}_1(\omega)} \{ S_{i-\sigma} + V_{i-\sigma} \} G_{ij}^{dd(0)}(\omega) \\
 & - \frac{1}{\tilde{F}(\omega)} \sum_{\ell} J^{(d)}(R_i, R_{\ell}) \langle S^Z \rangle_{\sigma} G_{\ell j}^{dd(0)}(\omega) \\
 & - \frac{1}{\tilde{F}(\omega)} \left\{ \frac{[\tilde{F}(\omega)]^2}{\tilde{F}_2(\omega)} - 1 \right\} \left[ \lambda_{i\sigma}^{(J)}(\omega) + \lambda_{i\sigma}^{(\Delta)}(\omega) \right] G_{ij}^{dd(0)}(\omega)
 \end{aligned} \tag{2-33b}$$

Onde definimos a interação de troca efetiva:

$$J^{(d)}(R_i, R_{\ell}) = J^{(d)}(R_i, R_{\ell}) + \left\{ \frac{[\tilde{F}(\omega)]^2}{\tilde{F}_2(\omega)} - 1 \right\} J^{(d)}(R_i, R_i) \delta_{i\ell} \tag{2-33c}$$

O propagador  $G_{ij}^{sd(1)}(\omega)$  envolvido em (2-33b) é escrito, à partir da equação (2-10), da seguinte maneira:

$$\omega G_{ij}^{sd(1)}(\omega) = \sum_{\ell} T_{i\ell}^{(s)} G_{\ell j}^{sd(1)}(\omega) + V_{sd} G_{ij}^{dd(1)}(\omega) - \sum_{\ell} J^{(s)}(R_i, R_{\ell}) \langle S^Z \rangle_{\sigma} G_{\ell j}^{sd(0)}(\omega) \tag{2-33d}$$

O par de equações (2-33b) e (2-33d) determinam o propagador d-d em primeira

ordem. Então transformando Fourier estas equações, e lembrando os resultados em ordem zero, obtemos:

$$\begin{aligned}
 \tilde{F}(\omega) G_{kk'}^{dd(1)}(\omega) &= \tilde{\epsilon}_k^{(d)} G_{kk'}^{dd(1)}(\omega) + V_{ds} G_{kk'}^{sd(1)}(\omega) \\
 &+ \tilde{F}(\omega) D_{k-k'}^{-\sigma} \frac{1}{2\pi} \left\{ 1 + \tilde{\epsilon}_{k'} \tilde{g}_{k'}^{(d)}(\omega) + \frac{|V_{sd}|^2}{\omega - \epsilon_{k'}^{(s)}} \tilde{g}_{k'}^{(d)}(\omega) \right\} \\
 &+ \frac{1}{2\pi} \frac{\tilde{F}(\omega)}{\tilde{F}_1(\omega)} \left[ S_{k-k'}^{-\sigma} + V_{k-k'}^{-\sigma} \right] \tilde{g}_{k'}^{(d)}(\omega) + \frac{1}{2\pi} \left\{ \frac{[\tilde{F}(\omega)]^2}{\tilde{F}_2(\omega)} - 1 \right\} \lambda_{k-k'}^{(\Delta)}(\omega) \tilde{g}_{k'}^{(d)}(\omega) \\
 &- \frac{1}{2\pi} J^{(d)}(k, k') \langle S^Z \rangle_{\sigma} g_{k'}^{(d)}(\omega) + \frac{1}{2\pi} \left\{ \frac{[\tilde{F}(\omega)]^2}{\tilde{F}_2(\omega)} - 1 \right\} \lambda_{k-k'}^{(J)}(\omega) \tilde{g}_{k'}^{(d)}(\omega)
 \end{aligned}
 \tag{2-34a}$$

onde

$$J_{\text{eff}}^{(d)}(k, k') = J^{(d)}(k, k') + \left\{ \frac{[\tilde{F}(\omega)]^2}{\tilde{F}_2(\omega)} - 1 \right\} \sum_{k''} J^{(d)}(k'' + k - k', k'')
 \tag{2-34b}$$

é o "acoplamento efetivo" característico da aproximação Hubbard usual [31].

Para  $G_{kk'}^{sd(1)}(\omega)$  temos:

$$G_{kk'}^{sd(1)}(\omega) = \frac{V_{sd}}{\omega - \epsilon_k^{(s)}} G_{kk'}^{dd(1)}(\omega) - \frac{1}{2\pi} \frac{1}{\omega - \epsilon_k^{(s)}} J^{(s)}(k, k') \langle S^Z \rangle_{\sigma} \frac{V_{sd}}{\omega - \epsilon_{k'}^{(s)}} \tilde{g}_{k'}^{(d)}(\omega)
 \tag{2-34c}$$

Levando (2-34c) em (2-34a) tem-se:

$$\begin{aligned}
 & \left\{ \tilde{F}(\omega) - \tilde{\epsilon}_k^{(d)} - \frac{|V_{sd}|^2}{\omega - \epsilon_k(s)} \right\} G_{kk'}^{dd(1)}(\omega) = \tilde{F}(\omega) D_{k-k'}^{-\sigma} \frac{1}{2\pi} \left\{ 1 + \tilde{E}_{k'}^{(d)} \tilde{g}_{k'}^{(d)}(\omega) \right\} \\
 & - \frac{1}{2\pi} V_{ds} \frac{1}{\omega - \epsilon_k(s)} J^{(s)}(k, k') \langle S^z \rangle_{\sigma} \frac{1}{\omega - \epsilon_{k'}(s)} V_{sd} \tilde{g}_{k'}^{(d)}(\omega) \\
 & + \frac{1}{2\pi} \frac{\tilde{F}(\omega)}{\tilde{F}_1(\omega)} \left\{ S_{k-k'}^{-\sigma} + V_{k-k'}^{-\sigma} \right\} \tilde{g}_k^{(d)}(\omega) - \frac{1}{2\pi} J_{\text{eff}}^{(d)}(k, k') \langle S^z \rangle_{\sigma} \tilde{g}_{k'}^{(d)}(\omega) \\
 & + \frac{1}{2\pi} \left\{ \frac{[\tilde{F}(\omega)]^2}{\tilde{F}_2(\omega)} - 1 \right\} \lambda_{k-k'}^{(\Delta)}(\omega) \tilde{g}_{k'}^{(d)}(\omega) \\
 & + \frac{1}{2\pi} \left\{ \frac{[\tilde{F}(\omega)]^2}{\tilde{F}_2(\omega)} - 1 \right\} \lambda_{k-k'}^{(J)}(\omega) \tilde{g}_{k'}^{(d)}(\omega) \tag{2-34d}
 \end{aligned}$$

Usando-se (2-22b) tem-se que o primeiro termo da direita se escreve:

$$\frac{1}{2\pi} \tilde{F}(\omega) D_{k-k'}^{-\sigma} \left\{ 1 + \tilde{E}_{k'}^{(d)} \tilde{g}_{k'}^{(d)}(\omega) \right\} = \frac{1}{2\pi} \tilde{F}(\omega) D_{k-k'}^{-\sigma}(\omega) \tilde{F}(\omega) \tilde{g}_{k'}^{(d)}(\omega) \tag{2-34e}$$

Por outro lado, usando-se as definições de  $F(\omega)$ ,  $\tilde{F}(\omega)$ ,  $\tilde{F}_1(\omega)$ ,  $\tilde{F}_2(\omega)$  e

$D_{i\sigma}(\omega)$ , nós obtemos as seguintes igualdades:

$$\frac{1}{F(\omega)} = \frac{\omega \langle n_{i-\sigma}^{(d)} \rangle + (1 - \langle n_{i-\sigma}^{(d)} \rangle) (\omega - 1)}{(\omega - 1)\omega} = \frac{\omega - (1 - \langle n_{i-\sigma}^{(d)} \rangle)1}{(\omega - 1)\omega} \quad (2-34f)$$

$$\frac{1}{\tilde{F}(\omega)} = \frac{(\omega - \lambda_{i-\sigma}^-) \langle n_{i-\sigma}^{(d)} \rangle + (1 - \langle n_{i-\sigma}^{(d)} \rangle) (\omega - \lambda_{i-\sigma}^- - 1)}{(\omega - \lambda_{i-\sigma}^- - 1) (\omega - \lambda_{i-\sigma}^-)} = \frac{\omega - \lambda_{i-\sigma}^- - (1 - \langle n_{i-\sigma}^{(d)} \rangle)1}{(\omega - \lambda_{i-\sigma}^- - 1) (\omega - \lambda_{i-\sigma}^-)} \quad (2-34g)$$

$$\frac{1}{\tilde{F}_1(\omega)} = \frac{(\omega - \lambda_{i-\sigma}^-) - (\omega - \lambda_{i-\sigma}^- - 1)}{(\omega - \lambda_{i-\sigma}^- - 1) (\omega - \lambda_{i-\sigma}^-)} = \frac{1}{(\omega - \lambda_{i-\sigma}^- - 1) (\omega - \lambda_{i-\sigma}^-)} \quad (2-34h)$$

$$D_{i-\sigma}(\omega) = \frac{\Delta n_{i-\sigma}^{(d)+} (\omega - \lambda_{i-\sigma}^-) - \Delta n_{i-\sigma}^{(d)-} (\omega - \lambda_{i-\sigma}^- - 1)}{(\omega - \lambda_{i-\sigma}^- - 1) (\omega - \lambda_{i-\sigma}^-)} = \frac{\Delta n_{i-\sigma}^{(d)}}{(\omega - \lambda_{i-\sigma}^- - 1) (\omega - \lambda_{i-\sigma}^-)} \quad (2-34i)$$

onde usamos

$$\Delta n_{i-\sigma}^{(d)+} = \langle n_{i-\sigma}^{(d)+} \rangle^{(1)} = \langle n_{i-\sigma}^{(d)} \rangle^{(1)} = \Delta n_{i-\sigma}^{(d)}$$

$$\Delta n_{i-\sigma}^{(d)-} = \langle n_{i-\sigma}^{(d)-} \rangle^{(1)} = (1 - \langle n_{i-\sigma}^{(d)} \rangle)^{(1)} = - \Delta n_{i-\sigma}^{(d)}$$

$$\begin{aligned}
 \frac{1}{\tilde{F}_2(\omega)} &= \frac{\langle n_{-\sigma}^{(d)} \rangle (\omega - \lambda_{\sigma})^2 + (1 - \langle n_{-\sigma}^{(d)} \rangle) (\omega - \lambda_{\sigma} - 1)^2}{(\omega - \lambda_{\sigma} - 1) (\omega - \lambda_{\sigma})} \\
 &= \frac{(\omega - \lambda_{\sigma}) + (1 - \langle n_{-\sigma}^{(d)} \rangle) [1^2 - 2(\omega - \lambda_{\sigma})]}{(\omega - \lambda_{\sigma} - 1)^2 (\omega - \lambda_{\sigma})^2} \\
 &= \frac{[\omega - \lambda_{\sigma} - (1 - \langle n_{-\sigma}^{(d)} \rangle)]^2 + (1 - \langle n_{-\sigma}^{(d)} \rangle) \langle n_{-\sigma}^{(d)} \rangle \cdot 1^2}{(\omega - \lambda_{\sigma} - 1)^2 (\omega - \lambda_{\sigma})^2}
 \end{aligned} \tag{2-34j}$$

Usando-se estes resultados obtemos:

$$\tilde{F}(\omega) D_{k-k'}^{-\sigma} = \frac{1 \Delta n_{k-k'}^{-\sigma(d)}}{\omega - \lambda_{\sigma}(\omega) - 1(1 - \langle n_{-\sigma}^{(d)} \rangle)} \tag{2-35a}$$

e a expressão (2-34e) será escrita como:

$$\frac{1}{2\pi} \frac{1 \Delta n_{k-k'}^{-\sigma(d)}}{\omega - \lambda_{\sigma}(\omega) - 1(1 - \langle n_{-\sigma}^{(d)} \rangle)} \tilde{F}(\omega) \tilde{g}_{k'}^{(d)}(\omega)$$

Nos demais termos da equação (2-34d) vamos usar as seguintes identidades:

$$\frac{\tilde{F}(\omega)}{F_1(\omega)} = \frac{1}{\omega - \lambda_{\sigma}(\omega) - 1(1 - \langle n_{-\sigma}^{(d)} \rangle)} \tag{2-35b}$$

$$\left[ \frac{[\tilde{F}(\omega)]^2}{\tilde{F}_2(\omega)} - 1 \right] = \frac{1^2 \langle n_{-\sigma}^{(d)} \rangle (1 - \langle n_{-\sigma}^{(d)} \rangle)}{[\omega - \lambda_{\sigma}(\omega) - 1(1 - \langle n_{-\sigma}^{(d)} \rangle)]^2} \quad (2-35c)$$

Então da equação (2-34d), lembrando a definição de  $\tilde{g}_k^{(d)}(\omega)$ , obtemos:

$$\begin{aligned} G_{kk'}^{dd(1)}(\omega) &= \frac{1}{2\pi} \tilde{g}_k^{(d)}(\omega) \frac{1}{\omega - \lambda_{\sigma}(\omega) - 1(1 - \langle n_{-\sigma}^{(d)} \rangle)} \Delta n_{k-k'}^{-\sigma(d)} \tilde{F}(\omega) \tilde{g}_{k'}^{(d)}(\omega) \\ &+ \frac{1}{2\pi} \tilde{g}_k^{(d)}(\omega) \frac{1}{\omega - \lambda_{\sigma}(\omega) - 1(1 - \langle n_{-\sigma}^{(d)} \rangle)} \left\{ S_{k-k'}^{-\sigma} + V_{k-k'}^{-\sigma} \right\} \tilde{g}_{k'}^{(d)}(\omega) \\ &- \frac{1}{2\pi} \tilde{g}_k^{(d)}(\omega) V_{ds} \frac{1}{\omega - \epsilon_k^{(s)}} J^{(s)}(k, k') \frac{1}{\omega - \epsilon_{k'}^{(s)}} V_{sd} \tilde{g}_{k'}^{(d)}(\omega) \\ &+ \frac{1}{2\pi} \tilde{g}_k^{(d)}(\omega) J_{\text{eff}}^{(d)}(k, k') \langle S^z \rangle_{\sigma} \tilde{g}_{k'}^{(d)}(\omega) \\ &+ \frac{1}{2\pi} \tilde{g}_k^{(d)}(\omega) \frac{1^2 \langle n_{-\sigma}^{(d)} \rangle (1 - \langle n_{-\sigma}^{(d)} \rangle)}{[\omega - \lambda_{\sigma}(\omega) - 1(1 - \langle n_{-\sigma}^{(d)} \rangle)]^2} \lambda_{k-k'}^{(j)}(\omega) \tilde{g}_{k'}^{(d)}(\omega) \\ &+ \frac{1}{2\pi} \tilde{g}_k^{(d)}(\omega) \frac{1^2 \langle n_{-\sigma}^{(d)} \rangle (1 - \langle n_{-\sigma}^{(d)} \rangle)}{[\omega - \lambda_{\sigma}(\omega) - 1(1 - \langle n_{-\sigma}^{(d)} \rangle)]^2} \frac{1 \Delta n_{k-k'}^{-\sigma(d)} \Lambda_{k-k'}(\omega)}{\omega - 1(1 - \langle n_{-\sigma}^{(d)} \rangle)} \tilde{g}_{k'}^{(d)}(\omega) \end{aligned} \quad (2-36a)$$

Onde no último termo usamos o seguinte resultado:



$$\lambda_{k-k'}^{(\Delta)}(\omega) = \sum_i e^{i(k-k')R_i} \left\{ \sum_{\ell} T_{i\ell}^{(d)} \sum_m W_{\ell m, i} F(\omega) \sum_{\beta} \frac{\Delta n_{\ell-\sigma}^{(d)\beta}}{\omega - \epsilon_{\beta}} \left[ T_{\ell i}^{(d)} + \sum_k T_{\ell k}^{(d)} \sum_n W_{km, i} T_{ni}^{(d)} \right] \right. \\ \left. = \frac{1}{\omega - (1 - \langle n_{-\sigma}^{(d)} \rangle) |} \left\{ \sum_i e^{i(k-k')R_i} \sum_{\ell} W_{\ell m, i} \Delta n_{\ell-\sigma}^{(d)} \left[ T_{\ell i}^{(d)} + \sum_k T_{\ell k}^{(d)} \sum_n W_{kni} T_{ni}^{(d)} \right] \right\} \right.$$

ou, usando-se o resultado do apêndice 2B, obtemos:

$$\lambda_{k-k'}(\omega) = \frac{1}{\omega - (1 - \langle n_{-\sigma}^{(d)} \rangle) |} \Delta n_{k-k'}^{-\sigma(d)} \Lambda_{k-k'}(\omega) \quad (2-36b)$$

sendo  $\Lambda_{k-k'}$  perfeitamente determinado em termos de grandezas em ordem zero. Deve-se notar na equação (2-36a) que os propagadores  $g_k^{(d)}(\omega)$  e as correções devido ao espalhamento ( $\lambda_{\sigma}$ ,  $\lambda^{(j)}$  e  $\Lambda$ ) incluem efeitos de renormalização e de hibridização quer explicitamente ou implicitamente através de  $W_{i\ell, m}(\omega)$ , como foi discutido anteriormente e sugerido pelo procedimento heurístico de Hubbard [19]. Portanto dados os propagadores de ordem zero, a equação (2-36a) determina completamente o propagador d-d, uma vez resolvido o problema de auto-consistência introduzido pelas grandezas  $\Delta n_{k-k'}^{-\sigma}$ ,  $S_{k-k'}^{-\sigma}$  e  $V_{k-k'}^{-\sigma}$ .

f) Cálculo dos propagadores d-s e s-s

A equação de movimento para o propagador  $G_{ij}^{ds}(\omega) = \langle\langle d_{i\sigma}; c_{j\sigma}^+ \rangle\rangle_{\omega}$  envolve a contribuição do termo de repulsão Coulombiana. Vamos representá-lo, então, da mesma maneira que  $G_{ij}^{dd}(\omega)$ , ou seja como a soma de duas componentes:

$$\langle\langle d_{i\sigma}; c_{j\sigma}^+ \rangle\rangle_{\omega} = \sum_{\alpha=\pm} \langle\langle n_{i-\sigma}^{(d)\alpha} d_{i\sigma}; c_{j\sigma}^+ \rangle\rangle_{\omega} \quad (2-37)$$

Então, usando a Hamiltoniana (2-3), nós temos a seguinte equação de movimento para estas componentes:

$$\begin{aligned} \omega \langle\langle n_{i-\sigma}^{(d)\alpha} d_{i\sigma}; c_{j\sigma}^+ \rangle\rangle_{\omega} &= \epsilon_{\alpha} \langle\langle n_{i-\sigma}^{(d)\alpha} d_{i\sigma}; c_{j\sigma}^+ \rangle\rangle_{\omega} \\ &+ \sum_{\ell} T_{i\ell}^{(d)} \langle\langle n_{i-\sigma}^{(d)\alpha} d_{\ell\sigma}; c_{j\sigma}^+ \rangle\rangle_{\omega} + \epsilon_{\alpha} \sum_{\ell} T_{i\ell}^{(d)} \left\{ \langle\langle d_{i-\sigma}^+ d_{\ell-\sigma} d_{i\sigma}; c_{j\sigma}^+ \rangle\rangle_{\omega} - \right. \\ &- \left. \langle\langle d_{\ell-\sigma}^+ d_{i-\sigma} d_{i\sigma}; c_{j\sigma}^+ \rangle\rangle_{\omega} \right\} + V_{ds} \langle\langle n_{i-\sigma}^{(d)\alpha} c_{i\sigma}; c_{j\sigma}^+ \rangle\rangle_{\omega} + \epsilon_{\alpha} \left\{ V_{ds} \langle\langle d_{i-\sigma}^+ c_{i-\sigma} d_{i\sigma}; c_{j\sigma}^+ \rangle\rangle_{\omega} \right. \\ &- \left. V_{sd} \langle\langle c_{i-\sigma}^+ d_{i-\sigma} d_{i\sigma}; c_{j\sigma}^+ \rangle\rangle_{\omega} \right\} - \sum_{\ell} J^{(d)}(R_i, R_{\ell}) \langle S^z \rangle_{\sigma} \langle\langle n_{i-\sigma}^{(d)\alpha} d_{\ell\sigma}; c_{j\sigma}^+ \rangle\rangle_{\omega} \\ &- \epsilon_{\alpha} \sum_{\ell} J^{(d)}(R_i, R_{\ell}) \langle S^z \rangle_{\sigma} \left\{ \langle\langle d_{i-\sigma}^+ d_{\ell-\sigma} d_{i\sigma}; c_{j\sigma}^+ \rangle\rangle_{\omega} - \langle\langle d_{\ell-\sigma}^+ d_{i-\sigma} d_{i\sigma}; c_{j\sigma}^+ \rangle\rangle_{\omega} \right\} \end{aligned} \quad (2-38a)$$

E para o propagador  $G_{ij}^{ss}(\omega) = \langle\langle c_{i\sigma}; c_{j\sigma}^+ \rangle\rangle_{\omega}$ , temos a equação exata:

$$\omega G_{ij}^{ss}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \delta_{ij} + \sum_{\ell} T_{i\ell}^{(s)} G_{\ell j}^{ss}(\omega) + V_{sd} G_{ij}^{ds}(\omega) - \sum_{\ell} J^{(s)}(R_i, R_{\ell}) \langle S^z \rangle_{\sigma} G_{\ell j}^{ss}(\omega) \quad (2-38b)$$

Uma vez que os propagadores envolvidos em (2-38a) diferem apenas no operador  $c_{j\sigma}^+$ , que substituí o operador  $d_{j\sigma}^+$  na equação (2-5), nós usaremos o mesmo tipo de aproximações, desacoplando os termos de mistura e o movimento do spin

oposto. Então definindo os propagadores  $G_{ij}^{(s)\alpha}(\omega) = \langle\langle n_{i-\sigma}^{(d)\alpha} d_{i\sigma}; c_{j\sigma}^+ \rangle\rangle_{\omega}$  e

$\Gamma_{il,j}^{(s)\alpha}(\omega) = \langle\langle (n_{i-\sigma}^{(d)\alpha} - \langle n_{i-\sigma}^{(d)\alpha} \rangle) d_{l\sigma}; c_{j\sigma}^+ \rangle\rangle_{\omega}$  da equação (2-38a) temos:

$$\begin{aligned}
 (\omega - \epsilon_{\alpha}) G_{ij}^{(s)\alpha}(\omega) &= \langle n_{i-\sigma}^{(d)\alpha} \rangle \sum_{\ell} T_{i\ell}^{(d)} G_{\ell j}^{ds}(\omega) + \xi_{\alpha} S_{i-\sigma} G_{ij}^{ds}(\omega) + V_{ds} \langle n_{i-\sigma}^{(d)\alpha} \rangle G_{ij}^{ss}(\omega) \\
 + \xi_{\alpha} V_{i-\sigma} G_{ij}^{ds} - \langle n_{i-\sigma}^{(d)\alpha} \rangle \sum_{\ell} J^{(d)}(R_i, R_{\ell}) \langle S^z \rangle_{\sigma} G_{\ell j}^{ds}(\omega) &+ \sum_{\ell} T_{i\ell}^{(d)} \Gamma_{il,j}^{(s)\alpha}(\omega) - \\
 - \sum_{\ell} J^{(d)}(R_i, R_{\ell}) \langle S^z \rangle_{\sigma} \Gamma_{il,j}^{(s)\alpha}(\omega) & \quad (2-38c)
 \end{aligned}$$

A expressão para  $\Gamma_{il,j}^{(s)\alpha}(\omega)$  (para  $i \neq \ell$ ) é encontrada de maneira idêntica a  $\Gamma_{il,j}^{(d)\alpha}(\omega)$ , ou seja, resolvendo em duas componentes:

$\Gamma_{il,j}^{(s)\alpha}(\omega) = \sum_{\beta} \langle\langle (n_{i-\sigma}^{(d)\alpha} - \langle n_{i-\sigma}^{(d)\alpha} \rangle) n_{\ell-\sigma}^{(d)\beta} d_{l\sigma}; c_{j\sigma}^+ \rangle\rangle_{\omega}$ . Estas componentes satisfazem, usando o mesmo esquema de aproximações, a seguinte equação de movimento:

$$\begin{aligned}
 (\omega - \epsilon_{\beta}) \langle\langle (n_{i-\sigma}^{(d)\alpha} - \langle n_{i-\sigma}^{(d)\alpha} \rangle) n_{\ell-\sigma}^{(d)\beta} d_{l\sigma}; c_{j\sigma}^+ \rangle\rangle_{\omega} &\approx \langle n_{\ell-\sigma}^{(d)\beta} \rangle \sum_k T_{\ell k}^{(d)} \Gamma_{ik,j}^{(s)}(\omega) \\
 - J^{(d)}(R_{\ell}, R_{\ell}) \langle S^z \rangle_{\sigma} \langle\langle (n_{i-\sigma}^{(d)\alpha} - \langle n_{i-\sigma}^{(d)\alpha} \rangle) n_{\ell-\sigma}^{(d)\beta} d_{l\sigma}; c_{j\sigma}^+ \rangle\rangle_{\omega} &- \\
 - \langle n_{\ell-\sigma}^{(d)\beta} \rangle \sum_{k \neq \ell} J^{(d)}(R_{\ell}, R_k) \langle S^z \rangle_{\sigma} \Gamma_{il,j}^{(s)\alpha}(\omega) & \quad (2-39)
 \end{aligned}$$

Colecionando os termos em ordem zero, nesta equação, e somando em  $\beta$ , nós teremos a seguinte equação, válida para ordem zero:

$$\Gamma_{il,j}^{(s)\alpha(0)}(\omega) = \frac{1}{F(\omega)} T_{lj}^{(d)} \Gamma_{ii,j}^{(s)\alpha(0)}(\omega) + \frac{1}{F(\omega)} \sum_{k \neq i} T_{\ell k}^{(d)} \Gamma_{ik,j}^{(s)\alpha(0)}(\omega) \quad (2-40a)$$

Usando-se, então o resultado do apêndice 2A, nós temos a seguinte solução:

$$\Gamma_{il,j}^{(s)\alpha(o)}(\omega) = \left\{ \sum_m W_{lm,i}(\omega) T_{mi}^{(d)} \right\} \Gamma_{ii,j}^{(s)} \quad (2-40b)$$

Colecionando-se os termos em ordem zero na equação (2-38c) e usando este resultado, temos:

$$(\omega - \tilde{\epsilon}_\alpha) G_{ij}^{(s)\alpha(o)}(\omega) = \langle n_{-\sigma}^{(d)\alpha} \rangle \sum_l \tilde{T}_{il}^{(d)} G_{lj}^{ds(o)}(\omega) + V_{ds} \langle n_{-\sigma}^{(d)\alpha} \rangle G_{ij}^{ss(o)}(\omega) \quad (2-41a)$$

onde foram usadas a identidade  $\Gamma_{ii,j}^{(s)\alpha(o)}(\omega) = G_{ij}^{(s)\alpha(o)}(\omega) - \langle n_{-\sigma}^{(d)\alpha} \rangle G_{ij}^{ds(o)}(\omega)$ ,

e as definições (2-19a) e (2-19b). Finalmente, somando em  $\alpha$  a equação (2-41a) temos para o propagador  $G_{ij}^{ds(o)}(\omega)$ :

$$G_{ij}^{ds(o)}(\omega) = \frac{1}{\tilde{F}(\omega)} \sum_l \tilde{T}_{il}^{(d)} G_{lj}^{ds}(\omega) + V_{ds} \frac{1}{\tilde{F}(\omega)} G_{ij}^{ss(o)}(\omega) \quad (2-41b)$$

Usando as equações (2-41a) e (2-41b) temos a seguinte identidade:

$$G_{ij}^{(s)\alpha(o)}(\omega) = \frac{\langle n_{-\sigma}^{(d)\alpha} \rangle}{\omega - \tilde{\epsilon}_\alpha} \tilde{F}(\omega) G_{ij}^{ds(o)}(\omega) \quad (2-41c)$$

O próximo passo é transformar Fourier as equações (2-41b) e (2-38b) tomada em ordem zero; obtem-se:

$$(\tilde{F}(\omega) - \tilde{\epsilon}_k^{(d)}) G_{kk'}^{ds(o)}(\omega) = V_{ds} G_{kk'}^{ss(o)}(\omega) \quad (2-42a)$$

$$(\omega - \epsilon_k^{(s)}) G_{kk'}^{ss(o)}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \delta_{kk'} + V_{sd} G_{kk'}^{ds(o)}(\omega) \quad (2-42b)$$

Este par de equações é resolvido, e temos a seguinte resposta em ordem zero:

$$G_{kk'}^{ds(o)}(\omega) = \frac{1}{2\pi} g_{k'}^{(d)}(\omega) V_{ds} \frac{1}{\omega - \epsilon_{k'}^{(s)}} \delta_{kk'} \quad (2-43a)$$

$$G_{kk'}^{ss(o)}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \frac{1}{\omega - \epsilon_k^{(s)}} + \frac{1}{\omega - \epsilon_k^{(s)}} V_{sd} g_{k'}^{(d)} V_{ds} \frac{1}{\omega - \epsilon_k^{(s)}} \delta_{kk'} \quad (2-43b)$$

Voltando agora à equação (2-38c) e colecionando os termos em primeira ordem obtemos:

$$\begin{aligned} (\omega - \epsilon_\alpha^{(s)}) G_{ij}^{(s)\alpha(1)}(\omega) = & \langle n_{-\sigma}^{(d)\alpha} \rangle \sum_{\ell} T_{i\ell}^{(d)} G_{\ell j}^{ds(1)}(\omega) + V_{ds} \langle n_{-\sigma}^{(d)\alpha} \rangle G_{ij}^{ss(1)}(\omega) \\ & + \Delta n_{i-\sigma}^{(d)\alpha} \sum_{\ell} T_{i\ell}^{(d)} G_{\ell j}^{ds(o)}(\omega) + \sum_{\ell} S_{i-\sigma} G_{ij}^{ds(o)}(\omega) + V_{ds} \Delta n_{i-\sigma}^{(d)\alpha} G_{ij}^{ss(o)}(\omega) \\ & + \xi_\alpha V_{i-\sigma} G_{ij}^{ds(o)}(\omega) - \langle n_{-\sigma}^{(d)\alpha} \rangle \sum_{\ell} J^{(d)}(R_i, R_\ell) \langle S^Z \rangle_\sigma G_{\ell j}^{ds(o)}(\omega) \\ & - J^{(d)}(R_i, R_i) \langle S^Z \rangle_\sigma \Gamma_{ii,j}^{(s)\alpha(o)}(\omega) - \sum_{\ell \neq i} J^{(d)}(R_i, R_\ell) \langle S^Z \rangle_\sigma \Gamma_{i\ell,j}^{(s)\alpha(o)}(\omega) \\ & + \sum_{\ell} T_{i\ell}^{(d)} \Gamma_{i\ell,j}^{(s)\alpha(1)}(\omega) \end{aligned} \quad (2-44)$$

Nesta equação os propagadores em ordem zero são conhecidos faltando apenas determinar, além de  $G_{ij}^{ss(1)}(\omega)$ , que é facilmente obtido da equação (2-38b), o propagador  $\Gamma_{i\ell,j}^{(s)\alpha(1)}(\omega)$  para  $i \neq \ell$ . Este propagador é obtido da mesma maneira que  $\Gamma_{i\ell,j}^{(d)\alpha(1)}(\omega)$ , usando a equação (2-39) para suas componentes em primeira ordem e somando em  $\beta$ . Obtemos uma equação que é resolvida impondo-se, analogamente ao caso d-d, que a solução é a soma de duas contribuições e resolve-se usando os resultados do Apêndice A; a solução é então:

$$\Gamma_{i\ell,j}^{(s)\alpha(1)}(\omega) = \left\{ \sum_m W_{\ell m,i} T_{mi}^{(d)} \right\} \Gamma_{ii,j}^{(s)\alpha(1)}(\omega) + \left\{ \sum_m W_{\ell m,i} \tilde{H}_{mi} \right\} \Gamma_{ii,j}^{(s)\alpha(0)}(\omega) \quad (2-45)$$

onde  $\tilde{H}_{mi}$  é a mesma função definida pelas expressões (2-26). Então substituindo-se (2-45) em (2-44) e somando em  $\alpha$  a equação resultante, obtemos:

$$\begin{aligned} G_{ij}^{ds(1)}(\omega) &= \frac{1}{\tilde{F}(\omega)} \sum_{\ell} \tilde{T}_{i\ell}^{(d)} G_{\ell j}^{ds(1)}(\omega) + V_{ds} \frac{1}{\tilde{F}(\omega)} G_{ij}^{ss(1)}(\omega) \\ &+ D_{i-\sigma}(\omega) \left\{ \sum_{\ell} T_{i\ell}^{(d)} G_{\ell j}^{ds(0)}(\omega) + V_{ds} G_{ij}^{ss(0)}(\omega) \right\} + \frac{1}{\tilde{F}_1(\omega)} \left\{ S_{i-\sigma} + V_{i-\sigma} \right\} G_{ij}^{ds(0)}(\omega) \\ &+ \frac{1}{\tilde{F}(\omega)} \left\{ \frac{(\tilde{F}(\omega))^2}{\tilde{F}_2(\omega)} - 1 \right\} \left\{ \lambda_{i\sigma}^{(\Delta)}(\omega) + \lambda_{i\sigma}^{(J)}(\omega) \right\} G_{ij}^{ds(0)}(\omega) \\ &- \frac{1}{\tilde{F}(\omega)} \sum_{\ell} J_{\text{eff}}^{(d)}(R_i, R_{\ell}) \langle S^z \rangle_{\sigma} G_{\ell j}^{ds(0)}(\omega) \end{aligned} \quad (2-46a)$$

Da equação (2-38b) obtemos o propagador  $G_{ij}^{ss(1)}(\omega)$ :

$$\omega G_{ij}^{ss(1)}(\omega) = \sum_{\ell} T_{i\ell}^{(s)} G_{\ell j}^{ss(1)}(\omega) + V_{sd} G_{ij}^{ds(1)}(\omega) - \sum_{\ell} J^{(s)}(R_i, R_{\ell}) \langle S^z \rangle_{\sigma} G_{\ell j}^{ss(0)}(\omega) \quad (2-46b)$$

Transformando Fourier o par de equações (2-46), e usando os resultados de ordem zero (equações (2-43)), obtemos:

$$\begin{aligned} \tilde{F}(\omega) G_{kk'}^{ds(1)}(\omega) &= \tilde{\epsilon}_k^{(d)} G_{kk'}^{ds(1)}(\omega) + V_{ds} G_{kk'}^{ss(1)}(\omega) \\ &+ \tilde{F}(\omega) D_{k-k'}^{-\sigma} \frac{1}{2\pi} \left\{ 1 + \frac{\tilde{\epsilon}_{k'}^{(d)} \tilde{g}_{k'}^{(d)}(\omega)}{\omega - \epsilon_{k'}^{(s)}} + \frac{|V_{ds}|^2}{\omega - \epsilon_{k'}^{(s)}} \tilde{g}_{k'}^{(d)}(\omega) \right\} V_{ds} \frac{1}{\omega - \epsilon_{k'}^{(s)}} \\ &+ \frac{1}{2\pi} \frac{\tilde{F}(\omega)}{\tilde{F}_1(\omega)} \left\{ S_{k-k'}^{-\sigma} + V_{k-k'}^{-\sigma} \right\} \tilde{g}_{k'}^{(d)}(\omega) V_{ds} \frac{1}{\omega - \epsilon_{k'}^{(s)}} \\ &+ \frac{1}{2\pi} \left\{ \frac{\tilde{F}(\omega)}{\tilde{F}_2(\omega)} - 1 \right\} \left\{ \lambda_{i-k'}^{(\Delta)} + \lambda_{k-k'}^{(J)} \right\} \tilde{g}_{k'}^{(d)}(\omega) V_{ds} \frac{1}{\omega - \epsilon_{k'}^{(s)}} \\ &- \frac{1}{2\pi} J_{\text{eff}}^{(d)}(k, k') \langle S^z \rangle_{\sigma} \tilde{g}_{k'}^{(d)}(\omega) V_{ds} \frac{1}{\omega - \epsilon_{k'}^{(s)}} \end{aligned} \quad (2-47a)$$

e

$$\begin{aligned} G_{kk'}^{ss(1)}(\omega) &= \frac{V_{sd}}{\omega - \epsilon_k^{(s)}} G_{kk'}^{ds(1)}(\omega) - \\ &- \frac{1}{2\pi} \frac{1}{\omega - \epsilon_k^{(s)}} J^{(s)}(k, k') \langle S^z \rangle_{\sigma} \left\{ 1 + \frac{1}{\omega - \epsilon_{k'}^{(s)}} \tilde{g}_{k'}^{(d)}(\omega) \right\} \frac{1}{\omega - \epsilon_{k'}^{(s)}} \end{aligned} \quad (2-47b)$$

A solução do sistema acoplado (2-47), usando-se (2-35), é:

$$\begin{aligned}
 G_{kk'}^{ds(1)}(\omega) &= \frac{1}{2\pi} \tilde{g}_k^{(d)}(\omega) \frac{1}{\omega - \lambda_\sigma(\omega) - I(1 - \langle n_\sigma^{(d)} \rangle)} \Delta n_{kk'}^{-\sigma(d)} \tilde{F}(\omega) \tilde{g}_{k'}^{(d)}(\omega) V_{ds} \frac{1}{\omega - \epsilon_{k'}^{(s)}} \\
 &+ \frac{1}{2\pi} \tilde{g}_k^{(d)}(\omega) \frac{1}{\omega - \lambda_\sigma(\omega) - I(1 - \langle n_\sigma^{(d)} \rangle)} \left\{ S_{k-k'}^{-\sigma} + V_{k-k'}^{-\sigma} \right\} \tilde{g}_{k'}^{(d)}(\omega) V_{ds} \frac{1}{\omega - \epsilon_{k'}^{(s)}} \\
 &+ \frac{1}{2\pi} \tilde{g}_k^{(d)}(\omega) J_{\text{eff}}^{(d)}(k, k') \langle S^z \rangle_\sigma \tilde{g}_{k'}^{(d)}(\omega) V_{ds} \frac{1}{\omega - \epsilon_{k'}^{(s)}} \\
 &+ \frac{1}{2\pi} \tilde{g}_k^{(d)}(\omega) V_{ds} \frac{1}{\omega - \epsilon_k^{(s)}} J^{(s)}(k, k') \langle S^z \rangle_\sigma \left\{ 1 + \frac{|V_{sd}|^2}{\omega - \epsilon_{k'}^{(s)}} \tilde{g}_{k'}^{(d)}(\omega) \right\} \frac{1}{\omega - \epsilon_{k'}^{(s)}} \\
 &+ \frac{1}{2\pi} \tilde{g}_k^{(d)} \frac{I^2 \langle n_\sigma^{(d)} \rangle (1 - \langle n_\sigma^{(d)} \rangle)}{[\omega - \lambda_\sigma(\omega) - I(1 - \langle n_\sigma^{(d)} \rangle)]^2} \left\{ \lambda_{k-k'}^{(\Delta)} + \lambda_{k-k'}^{(J)} \right\} \tilde{g}_{k'}^{(d)} \frac{V_{sd}}{\omega - \epsilon_{k'}^{(s)}}
 \end{aligned} \tag{2-48}$$

## II) CÁLCULO DA POLARIZAÇÃO DE SPIN (LIMITE DE FORTES CORRELAÇÕES)

a) Propagador d-d no limite  $I \rightarrow \infty$

No limite de fortes correlações, e assumindo também uma solução paramagnética para o metal puro ( $\langle n_{-\sigma}^{(d)} \rangle = \langle n_\sigma^{(d)} \rangle = n^{(d)}$ ), temos os seguintes resultados:

$$\tilde{F}(\omega) = \frac{\omega - \lambda(\omega)}{1 - n^{(d)}} \quad \text{e} \quad \tilde{g}_k^{(d)}(\omega) = \frac{1 - n^{(d)}}{\omega - \lambda(\omega) - \tilde{\epsilon}_k^{(d)}(1 - n^{(d)})} = (1 - n^{(d)}) \bar{g}_k^{(d)}(\omega)$$



onde desprezamos a dependência em  $\sigma$  de  $\lambda_{\sigma}(\omega)$ , uma vez que assumimos uma matriz paramagnética. Neste limite a equação (2-36a) se escreve:

$$\begin{aligned}
 G_{kk'}^{dd(1)}(\omega) &= -\frac{1}{2\pi} \bar{g}_k^{(d)}(\omega) \Delta n_{k-k'}^{(d)-\sigma} [\omega - \lambda(\omega)] \bar{g}_{k'}^{(d)}(\omega) \\
 &- \frac{1}{2\pi} \bar{g}_k^{(d)}(\omega) (1 - n^{(d)}) \left\{ S_{k-k'}^{-\sigma} + V_{k-k'}^{-\sigma} \right\} \bar{g}_{k'}^{(d)}(\omega) \\
 &- \frac{1}{2\pi} \bar{g}_k^{(d)}(\omega) (1 - n^{(d)}) V_{ds} \frac{1}{\omega - \epsilon_k^{(s)}} J^{(s)}(k, k') \langle S^z \rangle_{\sigma} \frac{1}{\omega - \epsilon_{k'}^{(s)}} V_{sd} (1 - \\
 &- n^{(d)}) \bar{g}_{k'}^{(d)}(\omega) - \frac{1}{2\pi} \bar{g}_k^{(d)}(\omega) (1 - n^{(d)}) J_{\text{eff}}^{(H)}(k-k') \langle S^z \rangle_{\sigma} \bar{g}_{k'}^{(d)}(\omega) \\
 &- \frac{1}{2\pi} \bar{g}_k^{(d)}(\omega) \Delta n_{k-k'}^{(d)-\sigma} \left\{ n^{(d)} \Lambda_{k-k'}(\omega) \right\} \bar{g}_{k'}^{(d)}(\omega) \\
 &+ \frac{1}{2\pi} \bar{g}_k^{(d)}(\omega) (1 - n^{(d)}) \left\{ n^{(d)} \lambda_{k-k'}^{(J)}(\omega) \right\} \bar{g}_{k'}^{(d)}(\omega) \quad (2-49a)
 \end{aligned}$$

onde redefinimos:

$$J_{\text{eff}}^{(H)}(k, k') = J^{(d)}(k, k') + n^{(d)} \sum_{k''} \left\{ J^{(d)}(k'' + k - k', k'') - J^{(d)}(k, k') \right\} \quad (2-49b)$$

sendo  $J_{\text{eff}}^{(H)}(k, k') = (1 - n^{(d)}) J_{\text{eff}}^{(d)}(k, k')$ , deve-se notar que  $J_{\text{eff}}^{(H)}$  é precisamente o acoplamento efetivo obtido na aproximação Hubbard usual. Então os quatro primeiros termos em (2-49a) são exatamente o resultado obtido pelo método Hubbard usual [31] (se anularmos a renormalização  $\lambda(\omega)$ ). Os dois úl-

timos são as correções introduzidas pelos termos de "espalhamento" característicos desta formulação. Devemos enfatizar que as funções  $\Lambda_{k-k'}(\omega)$  e  $\lambda_{k-k'}^{(J)}(\omega)$  são conhecidas, restando apenas determinar auto consistentemente as quantidades  $\Delta n_{k-k'}^{-\sigma}$ ,  $S_{k-k'}^{-\sigma}$  e  $V_{k-k'}^{-\sigma}$ . Trocando-se as variáveis  $k$  por  $k+q$  e  $k'$  por  $k$ , e rearranjando alguns termos, obtemos:

$$\begin{aligned}
 G_{k+q,k}^{dd(1)}(\omega) &= -\frac{1}{2\pi} \bar{g}_{k+q}^{(d)}(\omega) \left[ \omega - \lambda(\omega) + n^{(d)} \Lambda_q(\omega) \right] \bar{g}_k^{(d)}(\omega) \Delta n_q^{-\sigma} \\
 &- \frac{1}{2\pi} \bar{g}_{k+q}^{(d)}(\omega) (1 - n^{(d)}) \bar{g}_k^{(d)}(\omega) \left[ S_q^{-\sigma} + V_q^{-\sigma} \right] \\
 &- \frac{1}{2\pi} \bar{g}_{k+q}^{(d)}(\omega) (1 - n^{(d)}) J_{\text{eff}}^{(H)}(k+q,k) \langle S^z \rangle_{\sigma} \bar{g}_k^{(d)}(\omega) \\
 &- \frac{1}{2\pi} \bar{g}_{k+q}^{(d)}(\omega) (1 - n^{(d)}) \frac{V_{sd}}{\omega - \epsilon_{k+q}^{(s)}} J^{(s)}(k+q,k) \langle S^z \rangle_{\sigma} \frac{V_{ds}}{\omega - \epsilon_k^{(s)}} (1 - n^{(d)}) \bar{g}_k^{(d)}(\omega) \\
 &+ \frac{1}{2\pi} \bar{g}_{k+q}^{(d)}(\omega) (1 - n^{(d)}) n^{(d)} \lambda_q^{(J)}(\omega) \bar{g}_k^{(d)}(\omega) \tag{2-49c}
 \end{aligned}$$

b) Propagadores d-s e s-s limite  $I \rightarrow \infty$

Da equação (2-48), no limite de fortes correlações, e assumindo uma matriz paramagnética, nós obtemos:

$$\begin{aligned}
 G_{kk'}^{ds(1)}(\omega) &= -\frac{1}{2\pi} \bar{g}_k^{(d)} \left[ \omega - \lambda(\omega) - n^{(d)} \Lambda_{k-k'} \right] \Delta n_{k-k'}^{-\sigma(d)} \bar{g}_{k'}^{(d)}(\omega) V_{ds} \frac{1}{\omega - \epsilon_{k'}^{(s)}} \\
 &- \frac{1}{2\pi} \bar{g}_k^{(d)} (1 - n^{(d)}) \left\{ S_{k-k'}^{-\sigma} + V_{k-k'}^{-\sigma} \right\} \bar{g}_{k'}^{(d)}(\omega) V_{ds} \frac{1}{\omega - \epsilon_{k'}^{(s)}} \\
 &- \frac{1}{2\pi} \bar{g}_k^{(d)} (1 - n^{(d)}) V_{ds} \frac{1}{\omega - \epsilon_k^{(s)}} J^{(s)}(k, k') \langle S^Z \rangle_{\sigma} \left\{ 1 + \frac{|V_{sd}|^2}{\omega - \epsilon_{k'}^{(s)}} (1 - n^{(d)}) \bar{g}_{k'}^{(d)} \right\} \frac{1}{\omega - \epsilon_{k'}^{(s)}} \\
 &- \frac{1}{2} \bar{g}_k^{(d)}(\omega) (1 - n^{(d)}) J_{eff}^{(H)}(k, k') \langle S^Z \rangle_{\sigma} g_{k'}^{(d)}(\omega) V_{ds} \frac{1}{\omega - \epsilon_{k'}^{(s)}} \\
 &- \frac{1}{2\pi} \bar{g}_k^{(d)}(\omega) (1 - n^{(d)}) \left\{ n^{(d)} \lambda_{k-k'}^{(J)}(\mu) \right\} \bar{g}_{k'}^{(d)} V_{ds} \frac{1}{\omega - \epsilon_k^{(s)}} \quad (2-50)
 \end{aligned}$$

Da equação (2-50) pode-se obter a função de correlação  $\langle c_{i\sigma}^+ d_{i\sigma} \rangle$  que inter-  
vem na grandeza  $V_{k-k'}^{-\sigma}$  (cf. Apêndice C). Além disso, usando-se (2-47b), é  
possível calcular o propagador  $G^{ss(1)}(\omega)$  a partir do qual a polarização dos  
elétrons  $s$  é calculada. Combinando-se (2-50) com (2-47b) obtém-se:

$$\begin{aligned}
 G_{kk'}^{ss(1)}(\omega) &= -\frac{1}{2\pi} \frac{1}{\omega - \epsilon_k^{(s)}} J^{(s)}(k, k') \langle S^Z \rangle_{\sigma} \left\{ 1 + \frac{|V_{sd}|^2}{\omega - \epsilon_{k'}^{(s)}} (1 - n^{(d)}) g_{k'}^{(d)}(\omega) \right\} \frac{1}{\omega - \epsilon_{k'}^{(s)}} \\
 &- \frac{1}{2\pi} \frac{1}{\omega - \epsilon_k^{(s)}} V_{sd} \bar{g}_k^{(d)}(\omega) \left[ \omega - \lambda(\omega) - n^{(d)} \Lambda_{kk'} \right] \Delta n_{k-k'}^{-\sigma(d)} \bar{g}_{k'}^{(d)} V_{ds} \frac{1}{\omega - \epsilon_{k'}^{(s)}} \\
 &- \frac{1}{2\pi} \frac{1}{\omega - \epsilon_k^{(s)}} V_{sd} g^{(d)}(\omega) (1 - n^{(d)}) \left\{ S_{k-k'}^{-\sigma} + V_{k-k'}^{-\sigma} \right\} g_{k'}^{(d)} V_{ds} \frac{1}{\omega - \epsilon_{k'}^{(s)}}
 \end{aligned}$$

cont.

$$\begin{aligned}
 & - \frac{1}{2\pi} \frac{1}{\omega - \epsilon_k^{(s)}} V_{sd} \bar{g}_k^{(d)}(\omega) (1 - n^{(d)}) J_{\text{eff}}^{(H)}(k, k') \langle S^z \rangle_{\sigma} \bar{g}_{k'}^{(d)}(\omega) V_{ds} \frac{1}{\omega - \epsilon_{k'}^{(s)}} \\
 & - \frac{1}{2\pi} \frac{1}{\omega - \epsilon_k^{(s)}} V_{sd} \bar{g}_k^{(d)}(\omega) (1 - n^{(d)}) V_{ds} \frac{1}{\omega - \epsilon_{k'}^{(s)}} J^{(s)}(k, k') \langle S^z \rangle_{\sigma} \left\{ 1 + \right. \\
 & \quad \left. + \frac{|V_{sd}|^2}{\omega - \epsilon_{k'}^{(s)}} (1 - n^{(d)}) g^{(d)}(\omega) \right\} \frac{1}{\omega - \epsilon_{k'}^{(s)}} \\
 & + \frac{1}{2\pi} \frac{1}{\omega - \epsilon_k^{(s)}} V_{sd} \bar{g}_k^{(d)}(\omega) (1 - n^{(d)}) \left\{ n^{(d)} \lambda_{k-k'}^{(J)}(\omega) \right\} \bar{g}_{k'}^{(d)}(\omega) V_{ds} \frac{1}{\omega - \epsilon_{k'}^{(s)}}
 \end{aligned}
 \tag{2-51}$$

O propagador  $G_{kk'}^{ss}(\omega)$  fica então completamente determinado dados  $\Delta n_{kk'}^{-\sigma(d)}$  e  $\{S_{k-k'}^{-\sigma} + V_{k-k'}^{-\sigma}\}$  uma vez que os outros termos envolvem apenas grandezas de ordem zero. Portanto executada a tarefa de calcular autoconsistentemente estas grandezas (determinando a magnetização  $d$ ) através de (2-5) se obtém de maneira simples a magnetização  $s$ .

*c) Solução auto-consistente*

Usando a propriedade das funções de Green Zubarev (conforme a secção 1-III), as quantidades que devem ser determinadas auto-consistentemente na equação (2-49c), são dadas por:

$$\Delta n_q^{-\sigma} = \sum_k F_{\omega} \left\{ G_{k+q, k; -\sigma}^{dd(1)}(\omega) \right\}$$

cont.

$$S_q^{-\sigma} = \sum_k (\epsilon_{k+q}^{(d)} - \epsilon_k^{(d)}) F_\omega \left\{ G_{k+q,k;-\sigma}^{dd(1)}(\omega) \right\}$$

$$V_q^{-\sigma} = \sum_k V_{ds} F_\omega \left\{ G_{k+q,k;-\sigma}^{sd(1)}(\omega) \right\} - \sum_k V_{sd} F_\omega \left\{ G_{k+q,k;-\sigma}^{ds(1)}(\omega) \right\} \quad (2-52)$$

Onde nas duas últimas expressões usamos a transformada de Fourier das definições (2-7b) e (2-7c) respectivamente.

As expressões (2-52) envolvem os propagadores d-d, s-d e d-s. Os dois primeiros são conhecidos das equações (2-49c) e (2-34c) e o propagador d-s é conhecido da equação (2-50). Então usando-se a expressão (2-49c) e assumindo uma matriz paramagnética, tem-se que a função  $S_q^{-\sigma}$  é explicitamente dada por:

$$S_q^{-\sigma} = + \Delta n_q^\sigma \sum_k (\epsilon_{k+q}^{(d)} - \epsilon_k^{(d)}) \tilde{\chi}_1(k,q) + \{ S_q^\sigma + V_q^\sigma \} (1-n^{(d)}) \sum_k (\epsilon_{k+q}^{(d)} - \epsilon_k^{(d)}) \chi_1(k,q)$$

$$- |V_{sd}|^2 (1-n^{(d)})^2 \sum_k J^{(s)}(k+q,k) \langle S^z \rangle_\sigma (\epsilon_{k+q}^{(d)} - \epsilon_k^{(d)}) \chi(k,q)$$

$$- (1-n^{(d)}) \sum_k J_{\text{eff}}^{(d)}(k+q,k) \langle S^z \rangle_\sigma (\epsilon_{k+q}^{(d)} - \epsilon_k^{(d)}) \chi_1(k,q)$$

$$+ (1-n^{(d)}) \sum_k (\epsilon_{k+q}^{(d)} - \epsilon_k^{(d)}) \chi_J(k,q) \langle S^z \rangle_\sigma \quad (2-53a)$$

onde definimos:

$$\chi(k,q) = - \frac{1}{2\pi} F_\omega \left\{ \frac{1}{\omega - \epsilon_{k+q}^{(s)}} \bar{g}_{k+q}^{(d)}(\omega) \bar{g}_k^{(d)}(\omega) \frac{1}{\omega - \epsilon_k^{(s)}} \right\}$$

$$\chi_1(k, q) = - \frac{1}{2\pi} F_{\omega} \left\{ \bar{g}_{k+q}^{(d)}(\omega) \bar{g}_k^{(d)}(\omega) \right\}$$

$$\tilde{\chi}_1(k, q) = - \frac{1}{2\pi} F_{\omega} \left\{ g_{k+q}^{(d)}(\omega) \left[ \omega - \lambda(\omega) + n^{(d)} \Lambda_q(\omega) \right] \bar{g}_k^{(d)}(\omega) \right\}$$

$$\chi_J(k, q) = - \frac{1}{2\pi} F_{\omega} \left\{ \bar{g}_{k+q}^{(d)}(\omega) n^{(d)} \bar{\lambda}_q^{(J)}(\omega) \bar{g}_k^{(d)}(\omega) \right\} \quad (2-53b)$$

e  $\bar{\lambda}^{(J)}(\omega)$  para explicitar  $\langle S^Z \rangle_{\sigma}$  ( $\lambda_q^{(J)}(\omega) = \langle S^Z \rangle_{\sigma} \lambda_q^{-(J)}(\omega)$ ).

Da mesma forma, usando-se o resultado do apêndice 2C, para a função  $V_q^{-\sigma}$  obtemos:

$$\begin{aligned} V_q^{-\sigma} = & \Delta n_q^{\sigma} |V_{sd}|^2 \sum_k (\epsilon_{k+q}^{(s)} - \epsilon_k^{(s)}) \tilde{\chi}(k, q) \\ & + \{ S_q^{\sigma} + V_q^{\sigma} \} |V_{sd}|^2 \sum_k (\epsilon_{k+q}^{(s)} - \epsilon_k^{(s)}) \chi(k, q) \\ & - (1-n^{(d)})^2 |V_{sd}|^4 \sum_k J^{(s)}(k+q, k) \langle S^Z \rangle_{\sigma} (\epsilon_{k+q}^{(s)} - \epsilon_k^{(s)}) \chi_2(k, q) \\ & - (1-n^{(d)}) |V_{sd}|^2 \sum_k J^{(s)}(k+q, k) \langle S^Z \rangle_{\sigma} \chi_3(k, q) \\ & - (1-n^{(d)}) |V_{sd}|^2 \sum_k J_{\text{eff}}^{(H)}(k+q, k) \langle S^Z \rangle_{\sigma} (\epsilon_{k+q}^{(s)} - \epsilon_k^{(s)}) \chi(k, q) \\ & + (1-n^{(d)}) |V_{sd}|^2 \sum_k (\epsilon_{k+q}^{(s)} - \epsilon_k^{(s)}) \tilde{\chi}_J(k, q) \end{aligned} \quad (2-54a)$$

onde definimos:

$$\begin{aligned} \tilde{\chi}(k,q) &= -\frac{1}{2\pi} F_{\omega} \left\{ \frac{\bar{g}_{k+q}^{(d)}(\omega)}{\bar{g}_k^{(d)}(\omega)} \frac{\omega - \lambda(\omega) + n^{(d)} \Lambda_q(\omega)}{(\omega - \epsilon_{k+q}^{(s)}) (\omega - \epsilon_k^{(s)})} \bar{g}_k^{(d)}(\omega) \right\} \\ \chi_2(k,q) &= -\frac{1}{2\pi} F_{\omega} \left\{ \frac{1}{(\omega - \epsilon_{k+q}^{(s)})^2} \bar{g}_{k+q}^{(d)}(\omega) \bar{g}_k^{(d)}(\omega) \frac{1}{(\omega - \epsilon_k^{(s)})^2} \right\} \\ \chi_3(k,q) &= -\frac{1}{2\pi} F_{\omega} \left\{ \frac{1}{\omega - \epsilon_{k+q}^{(s)}} \left[ \bar{g}_k^{(d)}(\omega) - \bar{g}_{k+q}^{(d)}(\omega) \right] \frac{1}{\omega - \epsilon_k^{(s)}} \right\} \\ \tilde{\chi}_J(k,q) &= -\frac{1}{2\pi} F_{\omega} \left\{ \bar{g}_{k+q}^{(d)}(\omega) \frac{n^{(d)} \bar{\lambda}_q^{(J)}(\omega)}{(\omega - \epsilon_{k+q}^{(s)}) (\omega - \epsilon_k^{(s)})} \bar{g}_k^{(d)}(\omega) \right\} \end{aligned} \quad (2-54b)$$

Uma vez que na equação (2-49c), a qual determina  $\Delta n_q^{-\sigma}$ , está envolvida apenas a soma  $S_q^{-\sigma} + V_q^{-\sigma}$ , nós vamos somar as equações (2-53a) e (2-54a). Introduzindo, então a definição  $R_q^{-\sigma} = S_q^{-\sigma} + V_q^{-\sigma}$ , obtemos:

$$R_q^{-\sigma} = \Delta n_q^{\sigma} E(q)^{(d)} + R_q^{\sigma} N(q)^{(d)} - \langle S^Z \rangle_{\sigma} \left\{ E(q)^{Jd} + E(q)^{Js} \right\} \quad (2-55a)$$

onde definimos:

$$E(q)^{(d)} = \sum_k (\epsilon_{k+q}^{(d)} - \epsilon_k^{(d)}) \tilde{\chi}_1(k,q) + |V_{sd}|^2 \sum_k (\epsilon_{k+q}^{(s)} - \epsilon_k^{(s)}) \tilde{\chi}(k,q)$$

$$E(q)^{Jd} = (1-n^{(d)}) \sum_k \left\{ J_{\text{eff}}^{(H)}(k+q,k) (\epsilon_{k+q}^{(d)} - \epsilon_k^{(d)}) \chi_1(k,q) - \right.$$

cont.

$$- \sum_k (\epsilon_{k+q}^{(d)} - \epsilon_k^{(d)}) \chi_J(k, q) + |V_{sd}|^2 \sum_k J_{\text{eff}}^{(H)}(k+q, k) (\epsilon_{k+q}^{(s)} - \epsilon_k^{(s)}) \chi(k, q) \\ - |V_{sd}|^2 \sum_k (\epsilon_{k+q}^{(s)} - \epsilon_k^{(s)}) \tilde{\chi}_J(k, q) \left. \vphantom{\sum_k} \right\}$$

$$E^{Js}(q) = (1 - n^{(d)}) |V_{sd}|^2 \left\{ (1 - n^{(d)}) \sum_k J^{(s)}(k+q, k) (\epsilon_{k+q}^{(d)} - \epsilon_k^{(d)}) \chi(k, q) \right. \\ \left. + (1 - n^{(d)}) |V_{sd}|^2 \sum_k J^{(s)}(k+q, k) (\epsilon_{k+q}^{(s)} - \epsilon_k^{(s)}) \chi_2(k, q) \right\} \\ + \sum_k J^{(s)}(k+q, k) \chi_3(k, q)$$

$$N_q^{(d)} = \sum_k (\epsilon_{k+q}^{(d)} - \epsilon_k^{(d)}) \chi_1(k, q) + |V_{sd}|^2 \sum_k (\epsilon_{k+q}^{(s)} - \epsilon_k^{(s)}) \chi(k, q) \quad (2-55b)$$

Da equação (2-55a) trocando-se  $\sigma$  por  $-\sigma$  e resolvendo o sistema formado pela equação (2-55a) e a nova equação, temos:

$$R_q^{-\sigma} = \langle S^Z \rangle_\sigma \frac{E^{Jd}(q) + E^{Js}(q)}{1 + N^{(d)}(q)} + \frac{\Delta n_q^{-\sigma} E^{(d)}(q) N^{(d)}(q) + \Delta n_q^{\sigma} E^{(d)}(q)}{1 - [N^{(d)}(q)]^2} \quad (2-56)$$

Finalmente  $\Delta n_q^{(d)\sigma}$  é obtido da equação (2-49c):

$$\Delta n_q^{(q)} = \Delta n_q^{(d)-\sigma} \sum_k \tilde{\chi}_1(k, q) + R_q^{-\sigma} (1 - n^{(d)}) \sum_k \chi_1(k, q) \\ + |V_{sd}|^2 (1 - n^{(d)}) \sum_k J^{(s)}(k+q, k) \langle S^Z \rangle_\sigma \chi(k, q)$$

cont.



$$+ (1-n^{(d)}) \sum_k J_{\text{eff}}^{(H)}(k+q, k) \langle S^Z \rangle_\sigma \chi_1(k, q) - (1-n^{(d)}) \sum_k \langle S^Z \rangle_\sigma \chi_J(k, q) \quad (2-57a)$$

ou introduzindo-se as seguintes definições

$$\begin{aligned} \chi_0(q) &= (1 - n^{(d)}) \sum_k \chi_1(k, q) \\ \chi^{Jd}(q) &= (1 - n^{(d)}) \left\{ \sum_k J_{\text{eff}}^{(H)}(k+q, k) \chi_1(k, q) - \sum_k \chi_J(k, q) \right\} \\ \chi^{Js}(q) &= (1 - n^{(d)})^2 |V_{sd}|^2 \sum_k J^{(s)}(k+q, k) \chi(k, q) \\ N_0(q) &= \sum_k \chi_1(k, q) \end{aligned} \quad (2-57b)$$

obtemos:

$$\Delta n_q^{(d)\sigma} = \Delta n_q^{(d)-\sigma} N_0(q) + R_q^{-\sigma} \chi_0(q) + \langle S^Z \rangle_\sigma \chi^{Jd}(q) + \langle S^Z \rangle_\sigma \chi^{Js}(q) \quad (2-57c)$$

Combinando as equações (2-57c) e (2-56), obtemos a resposta final do problema:

$$\Delta n_q^{(d)\sigma} = \langle S^Z \rangle_\sigma \sum_{i=s,d} \frac{\chi^{Ji}(q) \left\{ 1 - N^{(d)}(q) \right\} + E^{Ji}(q) \chi_0(q)}{\left\{ 1 + N_0(q) \right\} \left\{ 1 + N^{(d)}(q) - \frac{E^{(d)}(q) \chi_0(q)}{1 + N_0(q)} \right\}}$$

Esta equação é formalmente idêntica ao resultado que será obtido pelo método Roth, a ser discutido no capítulo 3.

APÊNDICE 2A

Nestê apêndice vamos rêsolver a seguinte equaçãõ que aparece no texto:

$$X_{\ell i} = \frac{1}{F(\omega)} H_{\ell i} Y_i + \frac{1}{F(\omega)} \sum_{k \neq i} L_k X_{ki} \quad (\text{para } i \neq \ell)$$

ou

$$X_{\ell i} - \frac{1}{F(\omega)} H_{\ell i} Y_i = \frac{1}{F(\omega)} \sum_{k \neq i} L_{\ell k} X_{ki} \quad (i \neq \ell) \quad (2A-1)$$

onde  $H_{\ell i}$  é uma função arbitrãria de  $\ell$  e de  $i$ , e  $L_{\ell k}$  depende apenas da diferença  $R_\ell - R_k$  de tal forma que pode ser escrita como:

$$L_{\ell j} = \sum_k L(k) e^{ik(R_\ell - R_j)} \quad (2A-2)$$

Introduzindo-se entãõ o "propagador":

$$g_{ij}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \sum_k \frac{e^{ik(R_i - R_j)}}{F(\omega) - L(k)} \quad (2A-3)$$

As equações (2A-2) e (2A-3) nos fornecem os seguintes resultados:

$$\begin{aligned}
 \frac{1}{F(\omega)} \sum_{\ell} L_{i\ell} g_{\ell j}(\omega) &= \frac{1}{2\pi} \frac{1}{F(\omega)} \sum_{\ell, k} L_{i\ell} \frac{e^{ik(R_{\ell} - R_j)}}{F(\omega) - L(k)} \\
 &= \frac{1}{2\pi} \frac{1}{F(\omega)} \sum_{\ell, k} L_{i\ell} e^{-k(R_i - R_{\ell})} \frac{e^{ik(R_i - R_j)}}{F(\omega) - L(k)} = \frac{1}{2\pi} \frac{1}{F(\omega)} \sum_k \frac{L(k) e^{ik(R_i - R_j)}}{F(\omega) - L(k)} = \\
 &= \frac{1}{2\pi} \frac{1}{F(\omega)} \sum_k \frac{F(\omega) - L(k) - F(\omega)}{F(\omega) - L(k)} e^{ik(R_i - R_j)} = g_{ij}(\omega) - \frac{1}{2\pi} \frac{1}{F(\omega)} \delta_{ij}
 \end{aligned}
 \tag{2A-4}$$

Vamos mostrar que a solução de (2A-1) tem a seguinte forma:

$$X_{\ell i}(\omega) = \left\{ \sum_m W_{\ell m, i}(\omega) H_{mi} \right\} Y_i(\omega)
 \tag{2A-5a}$$

Onde a função  $W_{\ell m, i}(\omega)$  é definida através de:

$$W_{\ell m, i}(\omega) = 2\pi \left\{ g_{\ell m}(\omega) - \frac{g_{\ell i}(\omega) g_{im}(\omega)}{g_{ii}(\omega)} \right\}
 \tag{2A-5b}$$

Desta definição é fácil notar que:

$$W_{im, i} = 0
 \tag{2A-6}$$

Usando esta propriedade vamos calcular a seguinte expressão:

$$\frac{1}{F(\omega)} \sum_{k \neq i} L_{\ell k} W_{kj, i}(\omega) = \frac{1}{F(\omega)} \sum_k L_{\ell k} W_{kj, i}(\omega)
 \tag{2A-7a}$$

Do lado direito desta equação temos:

$$\begin{aligned} & \frac{2\pi}{F(\omega)} \sum_k L_{\ell k} \left\{ g_{kj} - \frac{g_{ki}(\omega) g_{ij}(\omega)}{g_{ii}(\omega)} \right\} = \\ & = 2\pi \left\{ \frac{1}{F(\omega)} \sum_k L_{\ell k} g_{kj} - \frac{g_{ij}}{g_{ii}} \frac{1}{F(\omega)} \sum_k L_{\ell k} g_{ki}(\omega) \right\} \end{aligned} \quad (2A-7b)$$

E usando o resultado (2A-4) obtemos:

$$\begin{aligned} & 2\pi \left\{ g_{\ell j}(\omega) - \frac{1}{2\pi} \frac{1}{F(\omega)} \delta_{\ell j} - \frac{g_{ij}}{g_{ii}} \left[ g_{\ell i}(\omega) - \frac{1}{2\pi} \frac{1}{F(\omega)} \delta_{\ell i} \right] \right\} \\ & = 2\pi \left\{ g_{\ell j}(\omega) - \frac{g_{\ell i}(\omega) g_{ij}(\omega)}{g_{ii}(\omega)} \right\} - \frac{1}{F(\omega)} \delta_{\ell j} + \frac{g_{ij}(\omega)}{g_{ii}(\omega)} \frac{1}{F(\omega)} \delta_{\ell i} \end{aligned} \quad (2A-7c)$$

Desta maneira a equação (2A-7a) resulta em:

$$\frac{1}{F(\omega)} \sum_{k \neq i} L_{\ell k} W_{kj,i}(\omega) = W_{\ell j,i}(\omega) - \frac{1}{F(\omega)} \delta_{\ell j} + \frac{g_{ij}(\omega)}{g_{ii}(\omega)} \frac{1}{F(\omega)} \delta_{\ell i} \quad (2A-8)$$

Substituindo-se então  $X_{\ell i}$ , dado por (2A-5a), no lado esquerdo de (2A-1) obtemos:

$$\left\{ \sum_m W_{\ell m,i} H_{mi} \right\} Y_i - \frac{1}{F(\omega)} H_{\ell i} Y_i \quad (2A-9a)$$

Por outro lado calculando-se o lado direito de (2A-1)  $X_{\ell i}$  dado por (2A-5a)

tem-se:

$$\frac{1}{F(\omega)} \sum_{k \neq i} L_{\ell k} \left\{ \sum_m W_{km,i}(\omega) H_{mi} \right\} Y_i = \sum_m H_{mi} Y_i(\omega) \frac{1}{F(\omega)} \sum_{k \neq i} L_{\ell k} W_{km,i}(\omega)$$

e usando a propriedade (2A-8), para  $\ell \neq i$ , finalmente obtemos:

$$\sum_m H_{mi} Y_i(\omega) \left\{ W_{\ell m,i}(\omega) - \frac{1}{F(\omega)} \delta_{\ell m} \right\} = X_{\ell i}(\omega) - \frac{1}{F(\omega)} H_{\ell i} Y_i(\omega) \quad (2A-10)$$

que é precisamente o lado esquerdo de (2a-1). É interessante enfatizar que a estrutura detalhada da função  $H_{\ell i}$ , não foi usada na demonstração,  $H_{\ell i}$  é uma função analítica de dependência arbitrária em  $R_\ell$  e  $R_i$ .

◊ ◊ ◊

APÊNDICE 2B

Neste apêndice vamos calcular a seguinte transformação de Fourier, que aparece no texto:

$$\begin{aligned} & \sum_i e^{iqR_i} \sum_{\ell} \Delta n_{\ell-\sigma}^{(d)} T_{i\ell}^{(d)} \sum_m W_{\ell m, i} \left\{ T_{mi}^{(d)} + \sum_k T_{mk}^{(d)} \sum_n W_{kn, i} T_{ni}^{(d)} \right\} = \\ & = \left\{ \sum_{i, \ell} e^{iqR_i} \Delta n_{\ell-\sigma}^{(d)} T_{i\ell}^{(d)} \sum_m W_{\ell m, i} T_{mi}^{(d)} \right\} + \\ & + \left\{ \sum_{i, \ell} e^{iqR_i} \Delta n_{\ell-\sigma}^{(d)} T_{i\ell}^{(d)} \sum_m W_{\ell m, i} \sum_k T_{mk} \sum_n W_{kn, i} T_{ni}^{(d)} \right\} \end{aligned} \quad (2B-1)$$

onde substituímos  $k-k'$  por  $q$ . Em primeiro lugar vamos transformar a expressão  $\sum_m W_{\ell m, i} T_{mk}^{(d)}$  envolvida em (2B-1); usando-se a definição de  $W_{\ell m, i}$ , temos os seguintes resultados:

$$\sum_m W_{\ell m, i} T_{mk}^{(d)} = 2\pi \sum_m \left\{ g_{\ell m} - \frac{g_{\ell i} g_{im}}{g_{ii}} \right\} T_{mk}^{(d)} \quad (2B-2a)$$

usando

$$g_{ij} = \sum_k \frac{1}{2\pi} g_k e^{-ik(R_i - R_j)}, \quad \text{onde} \quad g_k = \frac{1}{F(\omega) - \epsilon_k^{(d)}}$$

$$g_{ii} = \frac{1}{2\pi} g(\omega) = \frac{1}{2\pi} \sum_k g_k,$$

e

$$T_{ij}^{(d)} = \sum_k \epsilon_k^{(d)} e^{-ik(R_i - R_j)}$$

obtem-se:

$$\begin{aligned} \sum_m W_{\ell m, i} T_{mk}^{(d)} &= \sum_m \sum_{k_1, k_2} g_{k_1} e^{-ik_1(R_\ell - R_m)} \epsilon_{k_2}^{(d)} e^{-ik_2(R_m - R_k)} - \\ &- \frac{1}{F(\omega)} \sum_m \sum_{k_1, k_2, k_3} g_{k_1} e^{-ik_1(R_\ell - R_i)} g_{k_2} e^{-ik_2(R_i - R_m)} \epsilon_{k_3}^{(d)} e^{-ik_3(R_m - R_k)} \end{aligned} \quad (2B-2b)$$

Efetuada-se as somas em  $m$  obtemos:

$$\begin{aligned} \sum_m W_{\ell m, i} T_{mk}^{(d)} &= \sum_{k_1} g_{k_1} \epsilon_{k_1}^{(d)} e^{-ik_1(R_\ell - R_k)} \\ &- \sum_{k_1, k_2} g_{k_1} \frac{g_{k_2}}{g(\omega)} \epsilon_{k_2}^{(d)} e^{-ik_1(R_\ell - R_i)} e^{-ik_2(R_i - R_k)} \end{aligned} \quad (2B-2c)$$

quando  $k=i$  temos:

$$\begin{aligned} \sum_m W_{\ell m, i} T_{mi}^{(d)} &= \sum_{k_1, k_2} \left[ g_{k_1} \epsilon_{k_1}^{(d)} - g_{k_1} \frac{g_{k_2}}{g(\omega)} \epsilon_{k_2}^{(d)} \right] e^{-ik_1(R_\ell - R_i)} \\ &= \sum_{k_1} \alpha_{k_1} e^{-ik_1(R_\ell - R_i)} \end{aligned} \quad (2B-3a)$$

onde definimos:

$$\alpha_{k_1} = g_{k_1} \epsilon_{k_1}^{(d)} - \sum_{k_2} g_{k_1} \frac{g_{k_2}}{g(\omega)} \epsilon_{k_2}^{(d)}$$

quando  $k \neq i$ , vamos definir:

$$\beta_{k_1} = g_{k_1} \epsilon_{k_1}^{(d)} \quad \text{e} \quad \gamma_{k_1, k_2} = g_{k_1} \frac{g_{k_2}}{g(\omega)} \epsilon_k^{(d)}$$

em termos destas funções obtemos:

$$\sum_m W_{\ell m, i} T_{mk}^{(d)} = \sum_{k_1, k_2} \left\{ \beta_{k_1} e^{-ik_1(R_\ell - R_k)} - \gamma_{k_1, k_2} e^{-ik_1(R_\ell - R_i)} e^{-ik_2(R_i - R_k)} \right\} \quad (2B-3b)$$

Usando-se o resultado (2B-3a), o primeiro termo da direita na equação (2B-1) será escrito como:

$$\begin{aligned} \sum_{i, \ell} e^{iqR_i} \Delta n_{\ell-\sigma}^{(d)} T_{i\ell}^{(d)} \sum_m W_{\ell m, i} T_{mi}^{(d)} &= \\ &= \sum_{i\ell} \sum_{k_1, k_2} \left\{ e^{iqR_i} \Delta n_{\ell-\sigma}^{(d)} \epsilon_{k_1}^{(d)} e^{-ik_1(R_i - R_\ell)} \alpha_{k_2} e^{-ik_2(R_\ell - R_i)} \right\} \\ &= \sum_{k_1, k_2} \sum_i e^{i(q-k_1+k_2)R_i} \sum_\ell \Delta n_{\ell-\sigma}^{(d)} e^{i(k_1-k_2)R_\ell} \epsilon_{k_1} \alpha_{k_2} \end{aligned} \quad (2B-4a)$$

Executando-se a soma em  $i$  e usando-se a seguinte expressão  $\Delta n_q^{\sigma(d)} = \sum_\ell \Delta n_{\ell\sigma}^{(d)} e^{iqR_\ell}$  para este termo temos:

$$\sum_{i, \ell} e^{iqR_i} \Delta n_{\ell-\sigma}^{(d)} T_{i\ell}^{(d)} \sum_m W_{\ell m, i} T_{mi}^{(d)} = \Delta n_q^{-\sigma(d)} \sum_{k_2} \epsilon_{k_2+q} \alpha_{k_2} \quad (2B-4b)$$



Para o segundo termo da equação (2B-1), usando (2B-3a) e (2B-3b), obte

mos:

$$\begin{aligned}
 & \sum_{i,\ell} e^{iqR_i} \Delta n_{\ell-\sigma}^{(d)} T_{i\ell}^{(d)} \sum_m W_{\ell m,i} \sum_k T_{mk}^{(d)} \sum_n W_{kn,i} T_{ni}^{(d)} = \\
 & = \sum_{i,\ell} e^{iqR_i} \Delta n_{\ell-\sigma}^{(d)} T_{i\ell}^{(d)} \sum_{m,k} W_{\ell m,i} T_{mk}^{(d)} \left\{ \sum_{k_1} \alpha_{k_1} e^{-ik_1(R_k - R_i)} \right\} \\
 & = \sum_{k_1, k_2, k_3} \sum_i e^{iqR_i} \sum_{\ell} T_{i\ell}^{(d)} \Delta n_{\ell-\sigma}^{(d)} \sum_k \left[ \beta_{k_2} \alpha_{k_1} e^{-ik_2(R - R_k)} e^{-ik_1(R_k - R_i)} \right. \\
 & \left. - \gamma_{k_2, k_3} \alpha_{k_1} e^{-ik_1(R_k - R_i)} e^{-ik_2(R - R_i)} e^{-ik_3(R_i - R_k)} \right] \quad (2B-5a)
 \end{aligned}$$

Efetando a soma em k obtemos:

$$\begin{aligned}
 & \sum_{k_1, k_2, k_3} \sum_i e^{iqR_i} \sum_{\ell} T_{i\ell}^{(d)} \Delta n_{\ell-\sigma}^{(d)} \left[ \beta_{k_2} \alpha_{k_1} e^{-ik_1(R_{\ell} - R_i)} \delta_{k_1, k_2} - \right. \\
 & \left. - \gamma_{k_2, k_3} \alpha_{k_1} e^{-ik_1(R_{\ell} - R_i)} \delta_{k_1, k_3} \right] = \sum_{k_1, k_2} \sum_i e^{iqR_i} \sum_{\ell} T_{i\ell}^{(d)} \Delta n_{\ell-\sigma}^{(d)} \left[ \beta_{k_1} \alpha_{k_1} - \right. \\
 & \left. - \gamma_{k_1, k_2} \alpha_{k_2} \right] e^{-ik_1(R_{\ell} - R_i)} = \sum_{k_1, k_2, k_3} \sum_{\ell} \Delta n_{\ell-\sigma}^{(d)} e^{-i(k_1 - k_3)R_{\ell}} \epsilon_{k_3}^{(d)} \left[ \beta_{k_1} \alpha_{k_1} - \right. \\
 & \left. - \gamma_{k_1, k_2} \alpha_{k_2} \right] \sum_i e^{i(q - k_3 + k_2)R_i}
 \end{aligned}$$

e somando em  $i$  e depois em  $k_3$  temos:

$$= \sum_{k_1, k_2} \sum_{\ell} \Delta n_{\ell-\sigma}^{(d)} e^{iqR_{\ell}} \epsilon_{k_1+q}^{(d)} \left[ \beta_{k_1} \alpha_{k_1} - \gamma_{k_1, k_2} \alpha_{k_2} \right] \quad (2B-5b)$$

e finalmente, temos que esse termo contribui com:

$$\begin{aligned} & \sum_i e^{iqR_i} T_{i\ell}^{(d)} \sum_m W_{\ell m, i} \sum_k T_{km} \sum_n W_{kn, i} T_{ni}^{(d)} \\ &= \Delta n_q^{-\sigma(d)} \sum_{k_1, k_2} \epsilon_{k_1+q} \left[ \beta_{k_1} \alpha_{k_1} - \gamma_{k_1, k_2} \alpha_{k_2} \right] \end{aligned} \quad (2B-6)$$

Com a soma das contribuições (B-4b) e (B-6) resulta finalmente que:

$$\begin{aligned} \sum_i e^{iqR_i} \sum_{\ell} \Delta n_{\ell-\sigma}^{(d)} T_{i\ell}^{(d)} \sum_m W_{\ell m, i} \left\{ T_{mi}^{(d)} + \sum_k T_{mk}^{(d)} \sum_n W_{kn, i} T_{ni}^{(d)} \right\} = \\ = \Delta n_q^{-\sigma(d)} \Lambda_q(\omega) \end{aligned} \quad (2B-7a)$$

onde definimos:

$$\Lambda_q(\omega) = \sum_{k_1} \epsilon_{k_1+q}^{(d)} \alpha_{k_1} + \sum_{k_1, k_2} \epsilon_{k_1+q}^{(d)} \left[ \beta_{k_1} \alpha_{k_1} - \gamma_{k_1, k_2} \alpha_{k_2} \right] \quad (2B-7b)$$

◊ ◊ ◊

APÊNDICE 2C

RESULTADOS PARA O CÁLCULO DE  $V_q^{-\sigma}$

Na expressão para  $V_q^{-\sigma}$  estão envolvidos os propagadores  $G_{k+q,k}^{sd(1)}(\omega)$  e  $G_{k+q,k}^{ds(1)}(\omega)$ . O primeiro é obtido usando-se as equações (2-34c) e (2-49c):

$$V_{ds} G_{k+q,k}^{sd(1)}(\omega) = -\frac{1}{2\pi} \frac{|V_{sd}|^2}{\omega - \epsilon_{k+q}^{(s)}} \bar{g}_{k+q}^{(d)}(\omega) \Delta n_q^{-\sigma} [\omega - \lambda(\omega) + n^{(d)} \Lambda_q(\omega)] \bar{g}_k^{(d)}(\omega)$$

$$-\frac{1}{2\pi} \frac{|V_{sd}|^2}{\omega - \epsilon_{k+q}^{(s)}} \bar{g}_{k+q}^{(d)}(\omega) (1 - n^{(d)}) \left\{ S_q^{-\sigma} + V_q^{-\sigma} \right\} \bar{g}_k^{(d)}(\omega)$$

$$-\frac{1}{2\pi} \frac{|V_{sd}|^2}{\omega - \epsilon_{k+q}^{(s)}} \bar{g}_{k+q}^{(d)}(\omega) (1 - n^{(d)}) \frac{V_{ds}}{\omega - \epsilon_{k+q}^{(s)}} J^{(s)}(k+q, k) \langle S^z \rangle_\sigma \frac{V_{sd}}{\omega - \epsilon_k^{(s)}} (1 - n^{(d)}) \bar{g}_k^{(d)}(\omega)$$

$$-\frac{1}{2\pi} \frac{|V_{sd}|^2}{\omega - \epsilon_{k+q}^{(s)}} \bar{g}_{k+q}^{(d)}(\omega) (1 - n^{(d)}) J_{\text{eff}}^{(H)}(k+q, k) \langle S^z \rangle_\sigma \bar{g}_k^{(d)}(\omega)$$

$$-\frac{1}{2\pi} \frac{V_{sd}}{\omega - \epsilon_{k+q}^{(s)}} \bar{g}_{k+q}^{(d)}(\omega) \left\{ (1 - n^{(d)}) n^{(d)} \lambda_q^{(J)}(\omega) \right\} \bar{g}_k^{(d)}(\omega)$$

cont.

$$-\frac{1}{2\pi} \frac{|V_{sd}|^2}{\omega - \epsilon_{k+q}^{(s)}} J^{(s)}(k+q, k) \langle S^z \rangle_{\sigma} \frac{1}{\omega - \epsilon_k^{(s)}} (1 - n^{(d)}) \bar{g}_k^{(d)}(\omega) \quad (2C-1)$$

O segundo é obtido de (2-50), trocando-se k por k+q e k' por k; obtemos:

$$\begin{aligned} V_{sd} G_{k+q, k}^{ds(1)}(\omega) &= -\frac{1}{2\pi} \bar{g}_{k+q}^{(d)}(\omega) \Delta n_q^{(d)-\sigma} \left\{ \omega - \lambda(\omega) + n^{(d)} \Lambda_q(\omega) \right\} \bar{g}_k^{(d)} \frac{|V_{ds}|^2}{\omega - \epsilon_k^{(s)}} \\ &- \frac{1}{2\pi} \bar{g}_{k+q}^{(d)}(\omega) (1 - n^{(d)}) \left\{ S_q^{-\sigma} + V_q^{-\sigma} \right\} \bar{g}_k^{(d)}(\omega) \frac{|V_{ds}|^2}{\omega - \epsilon_k^{(s)}} \\ &- \frac{1}{2\pi} \bar{g}_{k+q}^{(d)}(\omega) (1 - n^{(d)}) \frac{V_{ds}}{\omega - \epsilon_k^{(s)}} J^{(s)}(k+q, k) \langle S^z \rangle_{\sigma} \frac{V_{sd}}{\omega - \epsilon_k^{(s)}} (1 - n^{(d)}) \bar{g}_k^{(d)} \frac{|V_{sd}|^2}{\omega - \epsilon_k^{(s)}} \\ &- \frac{1}{2\pi} \bar{g}_{k+q}^{(d)}(\omega) (1 - n^{(d)}) J_{eff}^{(H)}(k+q, k) \langle S^z \rangle_{\sigma} \bar{g}_k^{(d)} \frac{V_{ds}}{\omega - \epsilon_k^{(s)}} \\ &+ \frac{1}{2\pi} \bar{g}_{k+q}^{(d)}(\omega) \left\{ (1 - n^{(d)}) n^{(d)} \lambda_q^{(J)}(\omega) \right\} \bar{g}_k^{(d)}(\omega) \frac{|V_{ds}|^2}{\omega - \epsilon_k^{(s)}} \\ &- \frac{1}{2\pi} \bar{g}_{k+q}^{(d)}(\omega) (1 - n^{(d)}) \frac{1}{\omega - \epsilon_{k+q}^{(s)}} J^{(s)}(k+q, k) \frac{|V_{sd}|^2}{\omega - \epsilon_k^{(s)}} \quad (2C-2) \end{aligned}$$

Nas expressões (2C-1) e (2C-2) é fácil notar que, com exceção dos últimos termos, os demais correspondem aos mesmos processos envolvidos na expressão (2-49), uma vez que os elétrons sejam admitidos na banda d.

Para calcular a expressão  $\{ V_{ds} G_{k+q,k}^{sd(1)}(\omega) - V_{sd} G_{k+q,k}^{ds(1)}(\omega) \}$  que define  $V_q^\sigma$ , vamos usar a seguinte identidade:

$$\frac{1}{\omega - \epsilon_{k+q}^{(s)}} - \frac{1}{\omega - \epsilon_k^{(s)}} = \frac{\epsilon_{k+q}^{(s)} - \epsilon_k^{(s)}}{(\omega - \epsilon_{k+q}^{(s)})(\omega - \epsilon_k^{(s)})} \quad (2C-3)$$

Desta forma teremos:

$$\left\{ V_{ds} G_{k+q,k}^{sd(1)}(\omega) - V_{sd} G_{k+q,k}^{ds(1)}(\omega) \right\} =$$

$$- \frac{1}{2\pi} |V_{sd}|^2 \frac{(\epsilon_{k+q}^{(s)} - \epsilon_k^{(s)})}{(\omega - \epsilon_{k+q}^{(s)})(\omega - \epsilon_k^{(s)})} \bar{g}_{k+q}^{(d)}(\omega) \Delta n_q^{(d)\sigma} \{ \omega - \lambda(\omega) + n^{(d)} \Lambda_q(\omega) \} \bar{g}^{(d)}(\omega)$$

$$- \frac{1}{2\pi} |V_{sd}|^2 \frac{(\epsilon_{k+q}^{(s)} - \epsilon_k^{(s)})}{(\omega - \epsilon_{k+q}^{(s)})(\omega - \epsilon_k^{(s)})} \bar{g}_{k+q}^{(d)}(\omega) \{ S_q^{-\sigma} + V_q^{-\sigma} \} \bar{g}_k^{(d)}(\omega)$$

$$- \frac{1}{2\pi} |V_{sd}|^2 \frac{(\epsilon_{k+q}^{(s)} - \epsilon_k^{(s)})}{(\omega - \epsilon_{k+q}^{(s)})(\omega - \epsilon_k^{(s)})} \bar{g}_{k+q}^{(d)}(\omega) (1 - n^{(d)}) \frac{V_{ds}}{\omega - \epsilon_{k+q}^{(s)}} J^{(s)}(k+q, k) \langle S^z \rangle_\sigma \frac{V_{sd}}{\omega - \epsilon_k^{(s)}} (1 - n^{(d)}) \bar{g}_k^{(d)}$$

cont.

$$- \frac{1}{2\pi} |V_{sd}|^2 \frac{(\epsilon_{k+q}^{(s)} - \epsilon_k^{(s)})}{(\omega - \epsilon_{k+q}^{(s)}) (\omega - \epsilon_k^{(s)})} \bar{g}_{k+q}^{(d)}(\omega) (1 - n^{(d)}) J_{\text{eff}}^{(H)}(k+q, k) \langle S^z \rangle_{\sigma} \bar{g}_k^{(d)}(\omega)$$

$$+ \frac{1}{2\pi} |V_{sd}|^2 \frac{\epsilon_{k+q}^{(s)} - \epsilon_k^{(s)}}{(\omega - \epsilon_{k+q}^{(s)}) (\omega - \epsilon_k^{(s)})} \bar{g}_{k+q}^{(d)}(\omega) \left\{ (1 - n^{(d)}) n^{(d)} \lambda^{(J)}(\omega) \right\} \bar{g}_k^{(d)}(\omega)$$

$$- \frac{1}{2\pi} |V_{sd}|^2 \left\{ \bar{g}^{(d)}(\omega) - \bar{g}_{k+q}^{(d)}(\omega) \right\} (1 - n^{(d)}) \frac{1}{\omega - \epsilon_{k+q}^{(s)}} J^{(s)}(k+q, k) \langle S^z \rangle_{\sigma} \frac{1}{\omega - \epsilon_k^{(s)}}$$

⋮

### CAPÍTULO 3

#### CÁLCULO VARIACIONAL DA POLARIZAÇÃO DE SPIN

Neste capítulo vamos discutir a polarização dos elétrons de condução, em uma matriz tipo metal de transição, induzida por um momento magnético localizado, usando o método variacional proposto por L.M. Roth [20] para tratar as correlações elétron-elétron.

O objetivo é calcular em primeira ordem a modificação no número de ocupação dos elétrons de condução induzida pelo acoplamento de troca (exchange) com o momento localizado. O problema em ordem zero, discutido anteriormente [32], é suposto conhecido e a resposta final é dada em termos das integrais de troca, das ocupações e parâmetros do metal puro.

Este capítulo se divide em duas seções; a primeira o problema é formado e os propagadores envolvidos são calculados dentro da aproximação Roth convenientemente adaptada para ser aplicada em teoria de perturbações [33]; na segunda seção é resolvido o problema de autoconsistência definido pelo cálculo dos números de ocupação e das funções de correlação. Este resultado é discutido e comparado com resultados anteriores, obtidos dentro da aproximação Hubbard [31].

#### 1 - FORMULAÇÃO DO PROBLEMA

##### a) *Hamiltoniano do sistema e resultados gerais do Método Roth*

Para descrever a matriz do tipo metal de transição adotamos a seguinte

te Hamiltoniana:

$$\mathcal{H}_0 = \sum_{i,j,\sigma} T_{ij}^{(s)} c_{i\sigma}^+ c_{j\sigma} + \sum_{i,j,\sigma} T_{ij}^{(d)} d_{i\sigma}^+ d_{j\sigma} + \sum_i n_{i\uparrow}^{(d)} n_{i\downarrow}^{(d)} + \sum_{i,\sigma} \left\{ V_{sd} c_{i\sigma}^+ d_{i\sigma} + V_{ds} d_{i\sigma}^+ c_{i\sigma} \right\} \quad (3-1a)$$

Onde a mistura s-d é tomada constante por simplicidade, conforme discutido no capítulo 1.

O acoplamento entre o momento magnético localizado e as bandas de condução é dado por:

$$\mathcal{H}_{imp} = - \sum_{i,j,\sigma} J^{(s)}(R_i, R_j) \langle S^z \rangle_{\sigma} c_{i\sigma}^+ c_{j\sigma} - \sum_{i,j,\sigma} J^{(d)}(R_i, R_j) \langle S^z \rangle_{\sigma} d_{i\sigma}^+ d_{j\sigma} \quad (3-1b)$$

onde consideramos a forma mais geral das integrais de troca  $J^{(s)}$  e  $J^{(d)}$ , isto é, incluindo dependência em  $K$  e  $K'$ . O objetivo deste parágrafo é calcular o propagador de um elétron:  $G_{ij}^{dd}(\omega) = \langle\langle d_{i\sigma}; d_{j\sigma}^+ \rangle\rangle_{\omega}$  em primeira ordem nos parâmetros de troca. As correlações elétron-elétron estando presentes, através do termo  $\sum_i n_{i\uparrow}^{(d)} n_{i\downarrow}^{(d)}$ , nós necessitamos de alguma aproximação para resolvermos o problema. Usaremos neste capítulo o método Variacional proposto por Roth [20], convenientemente adaptado para calcular os efeitos de uma perturbação em primeira ordem.

O ponto fundamental do método variacional de Roth, é impor que a dinâmica das partículas seja descrita utilizando um conjunto finito de opera-



dores  $\{ A_i \}$  de tal maneira que:

$$[A_i, \mathcal{H}]_{(-)} = \sum_j K_{ij} A_j \quad (3-2)$$

Então para um dado conjunto de operadores, a equação de movimento para os propagadores correspondentes será dada, em forma matricial, em termos da matriz  $\hat{K}$  por:

$$\hat{G}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \hat{N} + \hat{K} \cdot \hat{G}(\omega) \quad (3-3a)$$

onde a matriz  $\hat{G}$  é definida por :

$$G_{nm}(\omega) = \langle\langle A_n; A_m^+ \rangle\rangle \quad (3-3b)$$

A matriz  $\hat{K}$  que intervem em (3-a) é obtida no método variacional [20] [21] através de:

$$\hat{E} = \hat{K} \cdot \hat{N} \quad (3-4a)$$

onde

$$E_{ij} = \langle [ [A_i, \mathcal{H}]_{(-)}, A_j^+ ]_{(+)} \rangle \quad \text{e} \quad N_{ij} = \langle [A_i, A_j^+]_{(+)} \rangle \quad (3-4b)$$

$A_i$  e  $A_j$  sendo um par de elementos do conjunto.

Considerando como de ordem zero a Hamiltoniana descrita por  $\mathcal{H}_0$ , cuja solução foi discutida anteriormente [32], nós assumimos que as matrizes, os propagadores e as funções correlações são todos conhecidos nesta ordem de aproximação.

Então em ordem zero teremos:

$$\omega \hat{G}^{(0)}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \hat{N}^{(0)}(\omega) + \hat{K}^{(0)} \cdot \hat{G}^{(0)}(\omega) \quad (3-5a)$$

onde

$$\hat{K}^{(0)} = \hat{E}^{(0)} \cdot (\hat{N}^{(0)})^{-1} \quad (3-5b)$$

E em primeira ordem:

$$\omega \hat{G}^{(1)}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \hat{N}^{(1)} + \hat{K}^{(1)} \cdot \hat{G}^{(0)}(\omega) + \hat{K}^{(0)} \cdot \hat{G}^{(1)}(\omega) \quad (3-6a)$$

Ou usando a equação (3-5b)

$$\left\{ \omega \hat{I} - \hat{E}^{(0)} \cdot (\hat{N}^{(0)})^{-1} \right\} \cdot \hat{G}^{(1)}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \hat{N}^{(1)} + \hat{K}^{(1)} \cdot \hat{G}^{(0)}(\omega) \quad (3-6b)$$

Resta calcular a matriz  $\hat{K}^{(1)}$ , (termo em 1a. ordem em  $\mathcal{H}_{imp}$  na definição de  $\hat{K}$ ); da definição geral (3-4a) temos:

$$\hat{E}^{(1)} = \hat{K}^{(0)} \cdot \hat{N}^{(1)} + \hat{K}^{(1)} \cdot \hat{N}^{(0)} \quad (3-7a)$$

e conseqüentemente:

$$\hat{R}^{(1)} = \hat{E}^{(1)} \cdot (\hat{N}^{(0)})^{-1} - \hat{E}^{(0)} \cdot (\hat{N}^{(0)})^{-1} \cdot \hat{N}^{(1)} \cdot (\hat{N}^{(0)})^{-1} \quad (3-7b)$$

Uma vez que  $\hat{G}^{(1)}(\omega)$  é suposto conhecido e as matrizes  $\hat{E}^{(1)}$  e  $\hat{N}^{(1)}$  podem ser calculadas através das definições (3-4b), usando as regras de anticomutações as equações (3-6b) e (3-7b) determinam completamente a correção em primeira ordem  $\hat{G}^{(1)}(\omega)$  para um dado conjunto de operadores.

*b) Aplicação aos metais de transição*

No caso dos metais de transição, (Hamiltoniana definida em (3-1)), o conjunto natural para abordar o problema é dado por [32] :

$$\left\{ c_{i\sigma}; d_{i\sigma}; n_{i-\sigma}^{(d)} d_{i\sigma} \right\} \quad (3-8a)$$

e a matriz  $\hat{G}(\omega)$  associada a este conjunto, em qualquer ordem de perturbação será escrita da seguinte maneira:

$$\hat{G}(\omega) = \begin{bmatrix} G_{ij}^{SS}(\omega) & G_{ij}^{S1}(\omega) & G_{ij}^{S2}(\omega) \\ G_{ij}^{1S}(\omega) & G_{ij}^{11}(\omega) & G_{ij}^{12}(\omega) \\ G_{ij}^{2S}(\omega) & G_{ij}^{21}(\omega) & G_{ij}^{22}(\omega) \end{bmatrix} \quad (3-8b)$$

onde nós denotamos por 1 o operador  $d_i$  e por 2  $n_{i-\sigma}^{(d)} d_{i\sigma}$ .

Com o objetivo de separar os efeitos de ordem zero e primeira ordem vamos definir:

$$\langle n_{i-\sigma}^{(d)} \rangle = \langle n_{-\sigma}^{(d)} \rangle + \Delta n_{i-\sigma}^{(d)}$$

onde  $\langle n_{-\sigma}^{(d)} \rangle$  é a ocupação, calculada autoconsistentemente, do metal puro (onde existe invariância por translação), e  $\Delta n_{i-\sigma}^{(d)}$  é a correção em primeira ordem associada à  $\mathcal{H}_{imp}$ .

Desta maneira, usando o conjunto (3-8a) e das equações (3-4b) obtemos:

$$\hat{N}^{(0)} = \left[ \begin{array}{c|cc} \delta_{ij} & 0 & 0 \\ \hline 0 & \delta_{ij} & \langle n_{-\sigma}^{(d)} \rangle \delta_{ij} \\ 0 & \langle n_{-\sigma}^{(d)} \rangle \delta_{ij} & \langle n_{-\sigma}^{(d)} \rangle \delta_{ij} \end{array} \right] \quad (3-9a)$$

$$\hat{N}^{(1)} = \left[ \begin{array}{c|cc} 0 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & \Delta n_{i-\sigma}^{(d)} \delta_{ij} \\ 0 & \Delta n_{i-\sigma}^{(d)} \delta_{ij} & \Delta n_{i-\sigma}^{(d)} \delta_{ij} \end{array} \right] \quad (3-9b)$$

e usando a equação (3-9a):

$$(N^{(0)})^{-1} = \begin{bmatrix} \delta_{ij} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\delta_{ij}}{1 - \langle n_{-\sigma}^{(d)} \rangle} & - \frac{\delta_{ij}}{1 - \langle n_{-\sigma}^{(d)} \rangle} \\ 0 & - \frac{\delta_{ij}}{1 - \langle n_{-\sigma}^{(d)} \rangle} & \frac{\delta_{ij}}{\langle n_{-\sigma}^{(d)} \rangle (1 - \langle n_{-\sigma}^{(d)} \rangle)} \end{bmatrix} \quad (3-9c)$$

onde as linhas pontilhadas separam as contribuições tipo s das tipo d. O próximo passo é calcular as matrizes energia em ordem zero e primeira ordem; para isto vamos definir:

$$\langle S_{i-\sigma}^{(d)} \rangle = \sum_{\ell} T_{i\ell}^{(d)} \{ \langle d_{i-\sigma}^+ d_{\ell-\sigma} \rangle - \langle d_{\ell-\sigma}^+ d_{i\sigma} \rangle \}$$

$$\langle V_{i-\sigma} \rangle = V_{ds} \langle d_{i-\sigma}^+ c_{i-\sigma} \rangle - V_{sd} \langle c_{i-\sigma}^+ d_{i-\sigma} \rangle$$

$$\langle J_{i-\sigma}^{(d)} \rangle = \sum_{\ell} J^{(d)}(R_i, R_{\ell}) \langle S^z \rangle_{\sigma} \{ \langle d_{i-\sigma}^+ d_{\ell-\sigma} \rangle - \langle d_{\ell-\sigma}^+ d_{i-\sigma} \rangle \}$$

É interessante notar que as quantidades  $\langle S_{i-\sigma}^{(d)} \rangle$  e  $\langle V_{i-\sigma} \rangle$  são nulas em ordem zero, devido à invariância por translação [23], e que  $\langle J_{i-\sigma}^{(d)} \rangle$  existe somente a partir da segunda ordem no parâmetro de troca, já que a expressão entre colchetes somente é diferente de zero a partir da primeira ordem.

Então usando a definição (3-4b) nós obtemos (conforme [32]):

$$\hat{E}^{(0)} = \begin{bmatrix} T_{ij}^{(s)} & V_{sd} \delta_{ij} & \langle n_{-\sigma}^{(d)} \rangle V_{sd} \delta_{ij} \\ V_{ds} \delta_{ij} & T_{ij}^{(d)} + \langle n_{-\sigma}^{(d)} \rangle \delta_{ij} & \{ T_{ij}^{(d)} + \delta_{ij} \} \langle n_{-\sigma}^{(d)} \rangle \\ \langle n_{-\sigma}^{(d)} \rangle V_{ds} \delta_{ij} & \{ T_{ij}^{(d)} + \delta_{ij} \} \langle n_{-\sigma}^{(d)} \rangle & \langle n_{-\sigma}^{(d)} \rangle \delta_{ij} + \tilde{\Lambda}_{ij}^{(0)\sigma} \end{bmatrix} \quad (3-11a)$$

onde definimos em geral (válido para qualquer ordem de perturbação), a função  $\tilde{\Lambda}_{ij}^{\sigma}$  através de:

$$\tilde{\Lambda}_{ij}^{\sigma} = \Lambda_{ij}^{\sigma} + \left\{ V_{ds} \langle d_{i-\sigma}^+ c_{i-\sigma} n_{i\sigma}^{(d)} \rangle + V_{sd} \langle c_{i-\sigma}^+ d_{i-\sigma} n_{i\sigma}^{(d)} \rangle - V_{sd} \langle c_{i-\sigma}^+ d_{i-\sigma} \rangle \right\} \delta_{ij} \quad (3-11b)$$

$$\Lambda_{ij}^{\sigma} = T_{ij}^{(d)} \langle n_{i-\sigma}^{(d)} n_{j-\sigma}^{(d)} \rangle - T_{ij}^{(d)} \langle [d_{i-\sigma}^+ d_{j-\sigma} + d_{j-\sigma}^+ d_{i-\sigma}] d_{j\sigma}^+ d_{i\sigma} \rangle - \delta_{ij} \sum_{\ell} T_{i\ell}^{(d)} \left\{ \langle d_{\ell-\sigma}^+ d_{i-\sigma} \rangle - \langle n_{i\sigma}^{(d)} d_{\ell-\sigma}^+ d_{i-\sigma} \rangle - \langle n_{i\sigma}^{(d)} d_{i-\sigma}^+ d_{\ell-\sigma} \rangle \right\} \quad (3-11c)$$

Nas expressões (3-11b) e (3-11c) reconhecemos o deslocamento de banda (band shift) característico do método Roth, corrigido pelos efeitos da mistura s-d [12], o qual comparece na equação (3-11a) apenas em ordem zero.

ro, correspondendo ao metal puro,  $\tilde{\Lambda}_{ij}^{\sigma(0)}$ .

A matriz energia em primeira ordem é calculada da mesma maneira, usando a equação (3-4b) obtemos:

$$\hat{E}^{(1)} = \begin{bmatrix} -J^{(s)}(R_i, R_j) \langle S^Z \rangle_{\sigma} & 0 & \Delta n_{i-\sigma}^{(d)} V_{sd} \delta_{ij} \\ \hline 0 & \Delta n_{i-\sigma}^{(d)} \delta_{ij} - J^{(d)}(R_i, R_j) \langle S^Z \rangle_{\sigma} & \Delta n_{j-\sigma}^{(d)} T_{ij}^{(d)} + |\Delta n_{i-\sigma}^{(d)} \delta_{ij} \\ & & - \langle n_{-\sigma}^{(d)} \rangle J^{(d)}(R_i, R_j) \langle S^Z \rangle_{\sigma} \\ \hline \Delta n_{i-\sigma}^{(d)} V_{ds} \delta_{ij} & \Delta n_{i-\sigma}^{(d)} T_{ij}^{(d)} + |\Delta n_{i-\sigma}^{(d)} \delta_{ij} & |\Delta n_{i-\sigma}^{(d)} \delta_{ij} \\ & + \{ \langle S_{i-\sigma}^{(d)} \rangle^{(1)} + \langle V_{i-\sigma} \rangle^{(1)} \} \delta_{ij} & - \langle n^{(d)} \rangle_{J^{(d)}(R_i, R_j) \langle S^Z \rangle_{\sigma}} \delta_{ij} \\ & - \langle n_{\sigma}^{(d)} \rangle_{J^{(d)}(R_i, R_j) \langle S^Z \rangle_{\sigma}} & - K_{ij}^{\sigma}(J^{(d)}) + \tilde{\Lambda}_{ij}^{(1)\sigma} \end{bmatrix} \quad (3-12a)$$

onde definimos:

$$K_{ij}^{\sigma}(J^{(d)}) = J^{(d)}(R_i, R_j) \langle S^Z \rangle_{\sigma} \left\{ \langle n_{i-\sigma}^{(d)} n_{j-\sigma}^{(d)} \rangle^{(0)} - \langle [d_{i-\sigma}^+ d_{j-\sigma} + d_{j-\sigma}^+ d_{i-\sigma}] d_{j\sigma}^+ d_{i\sigma} \rangle^{(0)} \right\} \\ - \delta_{ij} \sum_{\ell} J^{(d)}(R_i, R_{\ell}) \langle S^Z \rangle_{\sigma} \left\{ \langle d_{\ell-\sigma}^+ d_{i-\sigma} \rangle^{(0)} - \langle n_{i\sigma}^{(d)} d_{\ell-\sigma}^+ d_{i-\sigma} \rangle^{(0)} - \langle n_{i\sigma}^{(d)} d_{i-\sigma} d_{\ell-\sigma} \rangle^{(0)} \right\} \quad (3-12b)$$

É interessante notar que em (3-12a) nós temos o deslocamento de banda em pri

meira ordem, definido por (3-11b) e (3-11c), juntamente com t ermos que envolvem a interação de troca e funções correlação em ordem zero, incluídas no t ermo  $K_{ij}^{\sigma}(J^{(d)})$ . Uma vez que o problema em ordem zero é suposto resolvido, a função  $K_{ij}^{\sigma}(J^{(d)})$  é conhecida.

De posse desses resultados, equações (3-9), (3-11a) e (3-12a), podemos obter a equação de movimento para a matriz  $\hat{G}^{(1)}(\omega)$  através da equação (3-6b); com esse objetivo vamos introduzir a seguinte definição válida em qualquer ordem de perturbação:

$$\tilde{\Lambda}_{ij}^{\sigma} = \langle n_{i-\sigma}^{(d)} \rangle (1 - \langle n_{j-\sigma}^{(d)} \rangle) \tilde{W}_{ij} + T_{ij}^{(d)} \langle n_{i-\sigma}^{(d)} \rangle \langle n_{j-\sigma}^{(d)} \rangle + \langle n_{i-\sigma}^{(d)} \rangle \langle \alpha_{i-\sigma} \rangle \delta_{ij} \quad (3-13a)$$

onde definimos:

$$\langle \alpha_{i-\sigma} \rangle = \langle S_{i-\sigma}^{(d)} \rangle + \langle V_{i-\sigma} \rangle - \langle J_{i-\sigma}^{(d)} \rangle \quad (3-13b)$$

É interessante notar que em ordem zero  $\langle \alpha_{i-\sigma} \rangle^{(0)} = 0$  e em primeira ordem  $\langle J_{i-\sigma}^{(d)} \rangle = 0$ . Para simplificar a notaa o em primeira ordem usaremos a seguinte definição:

$$\langle \alpha_{i-\sigma} \rangle^{(1)} = \langle S_{i-\sigma}^{(d)} \rangle^{(1)} + \langle V_{i-\sigma} \rangle^{(1)} = \alpha_i^{-\sigma} \quad (3-13c)$$

Então das equações (3-11a) e (3-9c) nós obtemos:



$$\hat{K}^{(0)} = \hat{E}^{(0)} \cdot (\hat{N}^{(0)})^{-1} = \left[ \begin{array}{c|cc} T_{ij}^{(s)} & V_{sd} \delta_{ij} & 0 \\ \hline V_{ds} \delta_{ij} & T_{ij}^{(d)} & 1 \delta_{ij} \\ \hline \langle n_{-\sigma}^{(d)} \rangle V_{ds} \delta_{ij} & \langle n_{-\sigma}^{(d)} \rangle (T_{ij}^{(d)} - \tilde{W}_{ij}^{(0)} \sigma) & 1 \delta_{ij} + \tilde{W}_{ij}^{(0)} \sigma \end{array} \right] \quad (3-14a)$$

Esta matriz  $\hat{K}^{(0)}$  é exatamente o resultado obtido anteriormente [32] para o metal puro. Usando-se a equação (3-14a), no primeiro membro da equação (3-6b) nós teremos:

$$\omega I - \hat{K}^{(0)} = \left[ \begin{array}{c|cc} \omega \delta_{ij} - T_{ij}^{(s)} & -V_{sd} \delta_{ij} & 0 \\ \hline -V_{ds} \delta_{ij} & \omega \delta_{ij} - T_{ij}^{(d)} & -1 \delta_{ij} \\ \hline -\langle n_{-\sigma}^{(d)} \rangle V_{ds} \delta_{ij} & -\langle n_{-\sigma}^{(d)} \rangle (T_{ij}^{(d)} - \tilde{W}_{ij}^{(0)} \sigma) & (\omega - 1) \delta_{ij} - \tilde{W}_{ij}^{(0)} \sigma \end{array} \right] \quad (3-14b)$$

Resta-nos agora calcular as matrizes  $\hat{E}^{(1)}$ ,  $(\hat{N}^{(0)})^{-1}$  e

$\hat{E}^{(0)} \cdot (\hat{N}^{(0)})^{-1} \cdot \hat{N}^{(1)} \cdot (\hat{N}^{(0)})^{-1}$  que entram no cálculo de  $K^{(1)}$  (equação (3-7b)).

Usando as equações (3-12a) e (3-9c) teremos:

$$\bar{E}^{(1)} \cdot (\bar{N}^{(0)})^{-1} =$$

$-J^{(s)}(R_i, R_j) \langle S^z \rangle_\sigma$	$\frac{\Delta n_{i-\sigma}^{(d)} V_{sd} \delta_{ij}}{1 - \langle n_{-\sigma}^{(d)} \rangle}$	$\frac{\Delta n_{i-\sigma}^{(d)} V_{sd} \delta_{ij}}{\langle n_{-\sigma}^{(d)} \rangle (1 - \langle n_{-\sigma}^{(d)} \rangle)}$
0	$-J^{(d)}(R_i, R_j) \langle S^z \rangle_\sigma - \frac{\Delta n_{j-\sigma}^{(d)} T_{ij}^{(d)}}{1 - \langle n_{-\sigma}^{(d)} \rangle}$	$\frac{\delta_{ij}}{\langle n_{-\sigma}^{(d)} \rangle} + \frac{\Delta n_{j-\sigma}^{(d)} T_{ij}^{(d)}}{\langle n_{-\sigma}^{(d)} \rangle (1 - \langle n_{-\sigma}^{(d)} \rangle)}$
$\Delta n_{i-\sigma}^{(d)} V_{sd} \delta_{ij}$	$\frac{J^{(d)}(R_i, R_j) - J^{(d)}(R_i, R_j) \delta_{ij}}{1 - \langle n_{-\sigma}^{(d)} \rangle} \langle S^z \rangle_\sigma$	$\frac{J^{(d)}(R_i, R_j) \delta_{ij} - \langle n_{-\sigma}^{(d)} \rangle J^{(d)}(R_i, R_j)}{1 - \langle n_{-\sigma}^{(d)} \rangle} \langle S^z \rangle_\sigma$
	$+\frac{\alpha_{i-\sigma} \delta_{ij}}{1 - \langle n_{-\sigma}^{(d)} \rangle} - \frac{-K_{ij}^\sigma (J^{(d)} + \tilde{\Lambda}_{ij}^\sigma (1))}{1 - \langle n_{-\sigma}^{(d)} \rangle}$	$\frac{\alpha_{i-\sigma} \delta_{ij}}{1 - \langle n_{-\sigma}^{(d)} \rangle} + \frac{-K_{ij}^\sigma (J^{(d)} + \tilde{\Lambda}_{ij}^\sigma (1))}{\langle n_{-\sigma}^{(d)} \rangle (1 - \langle n_{-\sigma}^{(d)} \rangle)}$
	$+\frac{\Delta n_{i-\sigma}^{(d)} T_{ij}^{(d)}}{1 - \langle n_{-\sigma}^{(d)} \rangle}$	$+\frac{\Delta n_{i-\sigma}^{(d)}}{\langle n_{-\sigma}^{(d)} \rangle} \delta_{ij} - \frac{\Delta n_{i-\sigma}^{(d)} T_{ij}^{(d)}}{1 - \langle n_{-\sigma}^{(d)} \rangle}$

(3-15a)

e usando (3-14a), (3-14b) e (3-9c) obtem-se:

$$\hat{E}^{(0)} \cdot (\hat{N}^{(0)})^{-1} \cdot \hat{N}^{(1)} \cdot (\hat{N}^{(0)})^{-1} =$$

$$\left[ \begin{array}{c|c} 0 & \frac{V_{sd} \Delta n_{i-\sigma}^{(d)} \delta_{ij}}{1 - \langle n_{-\sigma}^{(d)} \rangle} \quad \frac{V_{sd} \Delta n_{i-\sigma}^{(d)} \delta_{ij}}{\langle n_{-\sigma}^{(d)} \rangle (1 - \langle n_{-\sigma}^{(d)} \rangle)} \\ \hline 0 & \frac{\Delta n_{j-\sigma}^{(d)} T_{ij}^{(d)}}{1 - \langle n_{-\sigma}^{(d)} \rangle} \quad 1 \frac{\Delta n_{i-\sigma}^{(d)}}{\langle n_{-\sigma}^{(d)} \rangle} \delta_{ij} + \frac{\Delta n_{j-\sigma}^{(d)} T_{ij}^{(d)}}{\langle n_{-\sigma}^{(d)} \rangle (1 - \langle n_{-\sigma}^{(d)} \rangle)} \\ \hline 0 & \frac{\langle n_{-\sigma}^{(d)} \rangle (T_{ij}^{(d)} - \tilde{W}_{ij}^{(0)})}{1 - \langle n_{-\sigma}^{(d)} \rangle} \Delta n_{j-\sigma}^{(d)} \quad 1 \frac{\Delta n_{i-\sigma}^{(d)}}{\langle n_{-\sigma}^{(d)} \rangle} \delta_{ij} + \frac{\tilde{W}_{ij}^{(0)} + \langle n_{-\sigma}^{(d)} \rangle T_{ij}^{(d)}}{\langle n_{-\sigma}^{(d)} \rangle (1 - \langle n_{-\sigma}^{(d)} \rangle)} \Delta n_{j-\sigma}^{(d)} \\ & \quad \quad \quad - 2 \frac{\tilde{W}_{ij}^{(0)}}{1 - \langle n_{-\sigma}^{(d)} \rangle} \Delta n_{j-\sigma}^{(d)} \end{array} \right]$$

(3-15b)

Finalmente usando a equação (3-7b) e matriz  $\hat{K}^{(0)}$  será dada por

$$\hat{K}^{(1)} = \left[ \begin{array}{c|c|c} -J^{(s)}(R_i, R_j) \langle S^z \rangle_{\sigma} & 0 & 0 \\ \hline 0 & -J^{(s)}(R_i, R_j) \langle S^z \rangle_{\sigma} & 0 \\ \hline \Delta n_{i-\sigma}^{(d)} V_{ds} \delta_{ij} & A_{ij}^{\sigma} & B_{ij}^{\sigma} \end{array} \right]$$

(3-16a)

onde  $A_{ij}^\sigma$  é definido por:

$$A_{ij}^\sigma = - \frac{\{ \langle n_{-\sigma}^{(d)} \rangle J^{(d)}(R_i, R_j) - \langle n_{-\sigma}^{(d)} \rangle J^{(d)}(R_i, R_i) \delta_{ij} \} \langle S^z \rangle_\sigma - K_{ij}^\sigma (J^{(d)})}{1 - \langle n_{-\sigma}^{(d)} \rangle} +$$

$$+ \frac{\alpha_{i-\sigma} \delta_{ij}}{1 - \langle n_{-\sigma}^{(d)} \rangle} + T_{ij}^{(d)} \frac{\Delta n_{i-\sigma}^{(d)} + \langle n_{-\sigma}^{(d)} \rangle \Delta n_{j-\sigma}^{(d)}}{1 - \langle n_{-\sigma}^{(d)} \rangle} - \frac{\langle n_{-\sigma}^{(d)} \rangle \tilde{W}_{ij}^{(0)}}{1 - \langle n_{-\sigma}^{(d)} \rangle} \Delta n_{j-\sigma}^{(d)} - \frac{\tilde{\Lambda}_{ij}^{(1)\sigma}}{1 - \langle n_{-\sigma}^{(d)} \rangle}$$

(3-16b)

A forma explícita de  $B_{ij}^\sigma$  não será apresentada aqui, já que este termo não contribui no limite de repulsão infinita em que estamos interessados conforme veremos a seguir. O termo  $A_{ij}^\sigma$  pode ser escrito de uma maneira mais conveniente, isto é:

$$A_{ij}^\sigma = \Delta n_{i-\sigma}^{(d)} \frac{(1 - \langle n_{-\sigma}^{(d)} \rangle) T_{ij}^{(d)} + \langle n_{-\sigma}^{(d)} \rangle \tilde{W}_{ij}^{(0)}}{1 - \langle n_{-\sigma}^{(d)} \rangle} +$$

$$- \frac{\langle n_{-\sigma}^{(d)} \rangle \{ J^{(d)}(R_i, R_j) - J^{(d)}(R_i, R_i) \delta_{ij} \} \langle S^z \rangle_\sigma - K_{ij}^\sigma (J^{(d)})}{1 - \langle n_{-\sigma}^{(d)} \rangle} - \frac{M_{ij}^\sigma}{1 - \langle n_{-\sigma}^{(d)} \rangle}$$

(3-17a)

onde definimos:

$$M_{ij}^\sigma = \tilde{\Lambda}_{ij}^{(1)\sigma} - \langle n_{-\sigma}^{(d)} \rangle \{ \Delta n_{i-\sigma}^{(d)} + \Delta n_{j-\sigma}^{(d)} \} T_{ij}^{(d)} + \langle n_{-\sigma}^{(d)} \rangle \{ \Delta n_{i-\sigma}^{(d)} + \Delta n_{j-\sigma}^{(d)} \} \tilde{W}_{ij}^{(0)} -$$

$$- \alpha_{i-\sigma} \delta_{ij}$$

(3-17b)

c) Solução das equações de movimento no limite de repulsão infinita

Usando as expressões (3-6b), (3-8b), (3-9b), (3-14b) e (3-16a), nós obtemos as seguintes equações de movimento para os propagadores em primeira ordem:

$$\omega G_{ij}^{11(1)}(\omega) = \sum_{\ell} T_{i\ell}^{(d)} G_{\ell j}^{11(1)}(\omega) + (1 - \langle n_{i-}^{(d)} \rangle) G_{ij}^{21(1)}(\omega) + V_{ds} G_{ij}^{s1(1)}(\omega) +$$

$$- \sum_{\ell} J^{(d)}(R_i, R_{\ell}) \langle S^Z \rangle_{\sigma} G_{\ell j}^{11(0)}(\omega) \quad (3-18a)$$

$$\omega G_{ij}^{s1(1)}(\omega) = \sum_{\ell} T_{i\ell}^{(s)} G_{\ell j}^{s1(1)}(\omega) + V_{sd} G_{ij}^{11(1)}(\omega) - \sum_{\ell} J^{(d)}(R_i, R_{\ell}) \langle S^Z \rangle_{\sigma} G_{\ell j}^{s1(0)}(\omega) \quad (3-18b)$$

$$(\omega - 1) G_{ij}^{21(1)}(\omega) = \langle n_{-}^{(d)} \rangle \sum_{\ell} (T_{i\ell}^{(d)} - \tilde{W}_{i\ell}^{(0)\sigma}) G_{\ell j}^{11(1)}(\omega) +$$

$$+ \sum_{\ell} \tilde{W}_{i\ell}^{(0)\sigma} G_{\ell}^{21(1)}(\omega) + \langle n_{-}^{(d)} \rangle V_{ds} G_{ij}^{s1(1)}(\omega) + \Delta n_{i-}^{(d)} \left\{ \frac{1}{2\pi} \delta_{ij} + \right.$$

$$\left. + \sum_{\ell} \frac{(1 - \langle n_{-}^{(d)} \rangle) T_{i\ell}^{(d)} + \langle n_{-}^{(d)} \rangle \tilde{W}_{i\ell}^{(0)\sigma}}{1 - \langle n_{-}^{(d)} \rangle} G_{ij}^{11(0)}(\omega) + V_{ds} G_{ij}^{s1(0)}(\omega) \right\} -$$

$$- \sum_{\ell} \frac{\langle n_{-}^{(d)} \rangle \{ J^{(d)}(R_i, R_{\ell}) - J^{(d)}(R_i, R_i) \delta_{i\ell} \langle S^Z \rangle_{\sigma} - K_{i\ell}^{\sigma} (J^{(d)}) \}}{1 - \langle n_{-}^{(d)} \rangle} G_{\ell j}^{11(0)}(\omega)$$

$$- \sum_{\ell} \frac{M_{i\ell}}{1 - \langle n_{-}^{(d)} \rangle} G_{\ell j}^{11(0)}(\omega) + \sum_{\ell} B_{i\ell} G_{\ell j}^{21(0)}(\omega) \quad (3-18c)$$

É interessante enfatizar que as duas primeiras equações (3-18a) e (3-18b) são exatas, estando as aproximações características do método incorporada na equação (3-18c).

O próximo passo é resolver este sistema de equações no limite de forte correlação. Começaremos por transformar Fourier as equações (3-18a) e (3-18b)

$$\begin{aligned}
 (\omega - \epsilon_k^{(d)}) G_{kk'}^{11(1)}(\omega) &= iG_{kk'}^{21(1)}(\omega) + V_{ds} G_{kk'}^{s1(1)}(\omega) \\
 &- \sum_{k''} J^{(d)}(k, k'') \langle S^z \rangle_\sigma G_{k''k'}^{11(0)}(\omega)
 \end{aligned} \tag{3-19a}$$

$$\begin{aligned}
 (\omega - \epsilon_k^{(s)}) G_{kk'}^{s1(1)}(\omega) &= V_{sd} G_{kk'}^{11(1)}(\omega) - \sum_{k''} J^{(s)}(k, k'') \langle S^z \rangle_\sigma G_{k''k'}^{s1(0)}(\omega)
 \end{aligned} \tag{3-19b}$$

Os propagadores de ordem zero, envolvidos nestas equações, são conhecidos, e têm a propriedade de serem diagonais na representação de Bloch. Assumindo que a matriz seja paramagnética, segundo o resultado obtido anteriormente [32], no limite de fortes correlações, temos:

$$G_{kk'}^{11(0)}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \delta_{kk'} \frac{\bar{n}^{(d)} g_k(\omega)}{\omega - \bar{n}^{(d)} \tilde{\epsilon}_k^{(d)} - \langle n^{(d)} \rangle \tilde{w}_k^{(0)}} \tag{3-20a}$$

$$G_{kk'}^{s1(0)}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \delta_{kk'} \frac{\bar{n}^{(d)} V_{sd}}{\omega - \epsilon_k^{(s)}} g_k(\omega) \tag{3-20b}$$

onde definimos:

$$\bar{n}^{(d)} = 1 - \langle n^{(d)} \rangle$$

$$\tilde{\epsilon}_k^{(d)} = \epsilon_k^{(d)} + \frac{|V_{sd}|^2}{\omega - \epsilon_k^{(s)}} \quad (3-21)$$

sendo  $\tilde{W}_k^{(0)}$  o deslocamento de banda da matriz pura (vide definições (3-13a), (3-11b) e (3-11c)) em fase paramagnética. Usando estes resultados as equações (3-19) serão reescritas como:

$$(\omega - \epsilon_k^{(d)}) G_{kk'}^{11(1)}(\omega) = 1 G_{kk'}^{21(1)}(\omega) + V_{ds} G_{kk'}^{s1(1)}(\omega) - \frac{1}{2\pi} J^{(d)}(k, k') \langle S^z \rangle_{\sigma} \bar{n}^{(d)} g_{k'}(\omega) \quad (3-22a)$$

$$(\omega - \epsilon_k^{(s)}) G_{kk'}^{s1(1)}(\omega) = V_{sd} G_{kk'}^{11(1)}(\omega) - \frac{1}{2\pi} J^{(s)}(k, k') \langle S^z \rangle_{\sigma} \bar{n}^{(d)} \frac{1}{\omega - \epsilon_{k'}^{(s)}} V_{sd} g_{k'}(\omega) \quad (3-22b)$$

Transformando Fourier a equação (3-18c) e usando os resultados em ordem zero (equações (3-20)), teremos:

$$\begin{aligned}
 (\omega - l - \tilde{W}_k^{(0)}) G_{kk'}^{21(1)}(\omega) &= \langle n^{(d)} \rangle (\epsilon_k^{(d)} - \tilde{W}_k^{(0)}) G_{kk'}^{11(1)}(\omega) + \langle n^{(d)} \rangle V_{ds} G_{kk'}^{S1(1)}(\omega) + \\
 + \frac{1}{2\pi} \Delta n_{kk'}^{-\sigma(d)} \omega g_{k'}(\omega) - \frac{1}{2\pi} \left[ \langle n^{(d)} \rangle \left\{ J^{(d)}(k, k') - \sum_{k''} J^{(d)}(k'', k'' + k - k') \right\} \langle S^Z \rangle_\sigma - \right. \\
 &\quad \left. - K_{kk'}^\sigma(J^{(d)}) \right] g_{k'}(\omega) - \frac{1}{2\pi} M_{kk'}^\sigma g_{k'}(\omega) + B_{kk'} G_{kk'}^{21(0)}(\omega)
 \end{aligned}
 \tag{3-22c}$$

onde o termo  $\Delta n_{kk'}^{-\sigma(d)} \omega g_{k'}(\omega)$  foi obtido usando-se as equações (3-20) para transformar os termos proporcionais a  $\Delta n_{i-\sigma}^{(d)}$  na equação (3-18c). Este resultado simples para os termos proporcionais a  $\Delta n_{-\sigma}^{(d)}$  provem da redefinição de  $A_{ij}$  nas equações (3-17a) e (3-17b).

Agora estamos em condições de tomarmos o limite  $l \rightarrow \infty$ , usando-se o fato de que  $\lim_{l \rightarrow \infty} g_{k'}^{21(0)}(\omega) = 0$  [32]; da equação (3-22c) nós obtemos:

$$\begin{aligned}
 \lim_{l \rightarrow \infty} l G_{kk'}^{21(1)}(\omega) &= - \langle n^{(d)} \rangle (\epsilon_k^{(d)} - \tilde{W}_k^{(0)}) G_{kk'}^{11(1)}(\omega) - \langle n^{(d)} \rangle V_{ds} G_{kk'}^{S1(1)}(\omega) - \\
 - \frac{1}{2\pi} \Delta n_{kk'}^{-\sigma(d)} \omega g_{k'}(\omega) + \frac{1}{2\pi} \left[ \langle n^{(d)} \rangle \left\{ J^{(d)}(k, k') - \sum_{k''} J^{(d)}(k'', k'' + k - k') \right\} \langle S^Z \rangle_\sigma - \right. \\
 &\quad \left. - K_{kk'}^\sigma(J^{(d)}) \right] g_{k'}(\omega) + \frac{1}{2\pi} M_{kk'}^\sigma g_{k'}(\omega)
 \end{aligned}
 \tag{3-23}$$

Substituindo-se este resultado na equação (3-22a) e resolvendo o sistema formado por (3-22b) e esta nova equação (3-22a) obteremos, finalmente, o propagador



$$\begin{aligned}
 G_{kk'}^{11(1)}(\omega) = & -\frac{1}{2\pi} g_k(\omega) J_{\text{eff}}^{(R)}(k, k') \langle S^z \rangle_{\sigma} g_{k'}(\omega) - \\
 & -\frac{1}{2\pi} g_k(\omega) \omega \Delta n_{kk'}^{-\sigma(d)} g_{k'}(\omega) + \frac{1}{2\pi} g_k(\omega) M_{kk'}^{\sigma} g_{k'}(\omega) + \\
 & -\frac{1}{2\pi} g_k(\omega) V_{ds} \frac{1}{\omega - \epsilon_k^{(s)}} (\bar{n}^{(d)})^2 J^{(s)}(k, k') \langle S^z \rangle_{\sigma} \frac{1}{\omega - \epsilon_{k'}^{(s)}} V_{sd} g_{k'}(\omega)
 \end{aligned}
 \tag{3-24a}$$

onde definimos o acoplamento de intercâmbio efetivo, para os elétrons d, na aproximação Roth:

$$\begin{aligned}
 J_{\text{eff}}^{(R)}(k, k') = & \bar{n}^{(d)} J^{(d)}(k, k') + \langle n^{(d)} \rangle \left[ \sum_{k''} J^{(d)}(k'', k'' + k - k') - J^{(d)}(k, k') \right] + \\
 & + \bar{K}_{kk'}(J^{(d)}) ,
 \end{aligned}
 \tag{3-24b}$$

nesta expressão a função  $\bar{K}_{kk'}(J^{(d)})$  foi definida sem o fator  $\langle S^z \rangle_{\sigma}$  a fim de permitir a definição do acoplamento de troca efetivo.

*d) Comparação com a aproximação Hubbard*

A equação (3-24a) é formalmente semelhante ao propagador obtido na aproximação Hubbard [31], por isso é interessante compararmos detalhadamente estes dois resultados. Inicialmente vamos transformar a equação (3-24a)

$$\begin{aligned}
 G_{kk'}^{11(1)}(\omega) &= -\frac{1}{2\pi} g_k(\omega) J_{\text{eff}}^{(H)}(k, k') \langle S^Z \rangle_{\sigma} g_{k'}(\omega) \\
 &- \frac{1}{2\pi} g_k(\omega) V_{ds} \frac{1}{\omega - \epsilon_k^{(s)}} (\bar{n}^{(d)})^2 J^{(s)}(k, k') \langle S^Z \rangle_{\sigma} \frac{1}{\omega - \epsilon_k^{(s)}} V_{sd} g_{k'}(\omega) \\
 &- \frac{1}{2\pi} g_k(\omega) \omega \Delta n_{kk'}^{-\sigma(d)} g_{k'}(\omega) + \frac{1}{2\pi} g_k(\omega) \left\{ M_{kk'}^{\sigma} - K_{kk'}^{\sigma} (J^{(d)}) \right. \\
 &- \left. \langle n^{(d)} \rangle^2 \left[ \sum_{k''} J^{(d)}(k'', k''+k-k') - J^{(d)}(k, k') \right] \langle S^Z \rangle_{\sigma} \right\} g_{k'}(\omega) \quad (3-25a)
 \end{aligned}$$

onde relembramos a definição do acoplamento de "efetivo de troca" [31], para a aproximação Hubbard como:

$$J_{\text{eff}}^{(H)}(k, k') = \bar{n}^{(d)} \left[ J^{(d)}(k, k') + \langle n^{(d)} \rangle \left\{ \sum_{k''} J^{(d)}(k'', k''+k-k') - J^{(d)}(k, k') \right\} \right] \quad (3-25b)$$

Na equação (3-25a) os três primeiros termos do lado direito são característicos da aproximação Hubbard, podendo o último ser reescrito da seguinte maneira: (explicitando o termo envolvendo  $\alpha_i^{\sigma}$ , o qual aparece também na aproximação Hubbard)

$$\begin{aligned}
 &- \frac{1}{2\pi} g_k(\omega) \bar{n}^{(d)} \alpha_{kk'}^{-\sigma(1)} g_{k'}(\omega) + \frac{1}{2\pi} g_k(\omega) \left\{ M_{kk'}^{\sigma} - K_{kk'}^{\sigma} (J^{(d)}) \right. \\
 &- \left. \langle n^{(d)} \rangle^2 \left[ \sum_{k''} J^{(d)}(k'', k''+k-k') - J^{(d)}(k, k') \right] \langle S^Z \rangle_{\sigma} \right\} g_{k'}(\omega) \quad (3-26a)
 \end{aligned}$$

onde  $\bar{M}_{kk'}^\sigma$  é definido por:

$$\bar{M}_{kk'}^\sigma = \left[ \tilde{\Lambda}_{ij}^{(1)} - \langle n^{(d)} \rangle \left\{ \Delta n_{i-\sigma}^{(d)} + \Delta n_{j-\sigma}^{(d)} \right\} T_{ij}^{(d)} + \langle n^{(d)} \rangle \left\{ \Delta n_{i-\sigma}^{(d)} + \Delta n_{j-\sigma}^{(d)} \right\} \tilde{W}_{ij}^{(0)} - \langle n^{(d)} \rangle \alpha_{i-\sigma} \delta_{ij} \right]_{k,k'} \quad (3-26b)$$

O parâmetro característico da aproximação Roth é o deslocamento  $W_{ij}$ ; nestas condições vamos procurar reescrever os termos entre colchetes de (3-26a) apenas em termos destes parâmetros. Vamos partir de  $\tilde{\Lambda}_{ij}^{(1)}$ , cuja definição em termos de  $\tilde{W}$ , para qualquer ordem da perturbação, é dada em (3-13a). Em primeira ordem temos:

$$\begin{aligned} \tilde{\Lambda}_{ij}^{(1)} = & \langle n^{(d)} \rangle (1 - \langle n^{(d)} \rangle) \tilde{W}_{ij}^{(1)} + \langle n^{(d)} \rangle \left\{ \Delta n_{i-\sigma}^{(d)} + \Delta n_{j-\sigma}^{(d)} \right\} T_{ij}^{(d)} + \\ & + \langle n^{(d)} \rangle \alpha_{i-\sigma} \delta_{ij} - \langle n^{(d)} \rangle \left\{ \Delta n_{i-\sigma}^{(d)} + \Delta n_{j-\sigma}^{(d)} \right\} \tilde{W}_{ij}^{(0)} + \Delta n_{i-\sigma}^{(d)} \tilde{W}_{ij}^{(0)} \end{aligned} \quad (3-26c)$$

Portanto, (3-26b) se escreve:

$$\begin{aligned} \bar{M}_{kk'}^\sigma = & \left[ \langle n^{(d)} \rangle (1 - \langle n^{(d)} \rangle) \tilde{W}_{ij}^{(1)} + \Delta n_{i-\sigma}^{(d)} \tilde{W}_{ij}^{(0)} \right]_{k,k'} = \\ = & \left[ \langle n^{(d)} \rangle \bar{n}^{(d)} \tilde{W}_{ij}^{(1)} + \bar{n}^{(d)} \Delta n_{i-\sigma}^{(d)} \tilde{W}_{ij}^{(0)} + \langle n^{(d)} \rangle \Delta n_{i-\sigma}^{(d)} \tilde{W}_{ij}^{(0)} \right]_{k,k'} \end{aligned}$$

onde apenas os deslocamentos de banda  $\tilde{W}_{ij}$  estão presentes. A próxima etapa consiste em reescrever:

$$\begin{aligned}
 K_{kk'}^\sigma + \langle n^{(d)} \rangle^2 \left[ \sum_{k''} J^{(d)}(k'', k''+k-k') - J^{(d)}(k, k') \right] \langle S^z \rangle_\sigma = \\
 = \left[ K_{ij}^\sigma + \langle n^{(d)} \rangle^2 \left\{ J^{(d)}(R_i, R_i) \delta_{ij} - J^{(d)}(R_i, R_j) \right\} \langle S^z \rangle_\sigma \right]_{k, k'} \quad (3-28a)
 \end{aligned}$$

No limite de repulsão infinita e levando-se em conta a definição de  $K_{ij}^\sigma$  (equação (3-12b)) a expressão (3-28a) se escreve:

$$\begin{aligned}
 K_{ij}^\sigma(J^{(d)}) = \langle S^z \rangle_\sigma \left[ J^{(d)}(R_i, R_i) \left\{ \langle n_{i-\sigma}^{(d)} n_{j-\sigma}^{(d)} \rangle^{(0)} - \langle n^{(d)} \rangle^2 \right\} - \right. \\
 - J^{(d)}(R_i, R_i) \langle d_{i-\sigma}^+ d_{j-\sigma} d_{j\sigma}^+ d_{i\sigma} \rangle^{(d)} - \\
 - \delta_{ij} \sum_{\ell \neq i} J^{(d)}(R_i, R_\ell) \langle d_{\ell-\sigma}^+ d_{i-\sigma} \rangle^{(d)} - \\
 \left. - \delta_{ij} J^{(d)}(R_i, R_i) \langle n^{(d)} \rangle (1 - \langle n^{(d)} \rangle) \right]_{kk'} \quad (3-28b)
 \end{aligned}$$

A forma funcional de (3-28b) nos sugere a definição de um deslocamento de banda associado à interação de troca.

$$\begin{aligned}
 \langle n^{(d)} \rangle (1 - \langle n^{(d)} \rangle) W_{ij}^\sigma(J^{(d)}) = \tilde{K}_{ij}(J^{(d)}) \langle S^z \rangle_\sigma - \langle n^{(d)} \rangle^2 J^{(d)}(R_i, R_j) \langle S^z \rangle_\sigma - \\
 - \langle n^{(d)} \rangle (1 - \langle n^{(d)} \rangle) J^{(d)}(R_i, R_i) \langle S^z \rangle_\sigma \delta_{ij} \quad (3-29a)
 \end{aligned}$$

onde definimos:

$$\tilde{K}_{ij}^{(d)}(J^{(d)}) = J^{(d)}(R_i, R_j) \left\{ \langle n_{i-\sigma}^{(d)} n_{j-\sigma}^{(d)} \rangle^{(0)} - \langle d_{i-\sigma}^+ d_{i-\sigma} d_{i\sigma}^+ d_{i\sigma} \rangle^{(0)} \right\} \\ + \delta_{ij} \sum_{i \neq \ell} J^{(d)}(R_i, R_\ell) \langle d_{\ell-\sigma}^+ d_{i-\sigma} \rangle^{(0)} \quad (3-29b)$$

Nestas condições (3-26a) se reescreve:

$$- \frac{1}{2\pi} g_k(\omega) \bar{n}^{(d)} \alpha_{k,k'}^{-\sigma} g_{k'}(\omega) + \frac{1}{2\pi} g_k(\omega) \left[ \langle n^{(d)} \rangle \bar{n}^{(d)} \tilde{W}_{ij}^{(1)} + \bar{n}^{(d)} \Delta n_{i-\sigma}^{(d)} W_{ij}^{(0)} \right. \\ \left. + \langle n^{(d)} \rangle \Delta n_{i-\sigma}^{(d)} W_{ij}^{(0)} - \langle n^{(d)} \rangle \bar{n}^{(d)} W_{ij}^{(d)} \right]_{k,k'} g_{k'}(\omega) \\ = - \frac{1}{2\pi} g_k(\omega) \bar{n}^{(d)} \alpha_{kk'}^{-\sigma(1)} g_{k'}(\omega) + \frac{1}{2\pi} g_k(\omega) \langle n^{(d)} \rangle \tilde{W}_{k'}^{(0)} g_{k'}(\omega) + \\ + \frac{1}{2\pi} g_k(\omega) \bar{n}^{(d)} \left[ \langle n^{(d)} \rangle \tilde{W}_{kk'}^{(1)} + \Delta n_{kk'}^{(d)} \tilde{W}_{k'}^{(0)} - \langle n^{(d)} \rangle W_{kk'}^\sigma(J^{(d)}) \right] g_{k'}(\omega) \quad (3-30)$$

Finalmente substituindo a expressão (3-30) em (3-25a) obtém-se:

$$G_{kk'}^{11(1)}(\omega) = \frac{1}{2\pi} g_k(\omega) J_{\text{eff}}^{(H)}(k, k') \langle S^z \rangle_\sigma g_{k'}(\omega) - \\ - \frac{1}{2\pi} g_k(\omega) V_{ds} \frac{1}{\omega - \epsilon_k^{(s)}} (\bar{n}^{(d)})^2 J^{(s)}(k, k') \langle S^z \rangle_\sigma \frac{1}{\omega - \epsilon_k^{(s)}} V_{sd} g_{k'}(\omega) \\ - \frac{1}{2\pi} g_k(\omega) \left\{ \omega - \langle n^{(d)} \rangle \tilde{W}_{k'}^{(0)} \right\} \Delta n_{kk'}^{-\sigma} g_{k'}(\omega) - \frac{1}{2\pi} g_k(\omega) \bar{n}^{(d)} \alpha_{kk'}^{-\sigma} g_{k'}(\omega) \\ + \frac{1}{2\pi} g_k(\omega) \bar{n}^{(d)} \left[ \langle n^{(d)} \rangle \tilde{W}_{kk'}^{(1)} + \Delta n_{kk'}^{(d)} \tilde{W}_{k'}^{(0)} - \langle n^{(d)} \rangle W_{kk'}^\sigma(J^{(d)}) \right] g_{k'}(\omega) \quad (3-31)$$

Então se nesta equação desprezamos os deslocamentos de banda, característicos do método Roth, que aparecem explícita e implicitamente nos propagadores, encontraremos o resultado obtido anteriormente pelo método Hubbard.

## II - PROBLEMA DA AUTO-CONSISTÊNCIA

### a) Funções de correlação envolvidas na equação (3-24)

A equação (3-24a) envolve  $\Delta n_{kk'}^{-\sigma(d)}$  e  $M_{kk'}^{\sigma}$  que devem ser determinados autoconsistentemente em termos das interações de troca  $J^{(s)}$  e  $J^{(d)}$ , e da estrutura de bandas do metal puro. É interessante enfatizar que as quantidades envolvidas em  $J_{\text{eff}}^{(R)}(k, k')$  são todas conhecidas da solução do metal puro (vide equações (3-24b) e (3-12b)) pois envolvem números de ocupação e funções de correlação em ordem zero.

A forma explícita de  $M_{kk'}^{\sigma}$  é dada, usando-se (3-17b), por:

$$M_{kk'}^{\sigma} = \tilde{\Lambda}_{kk'}^{(1)\sigma} - \langle n_{-\sigma}^{(d)} \rangle \left\{ \epsilon_k^{(d)} + \epsilon_{k'}^{(d)} - \tilde{w}_k^{(0)} - \tilde{w}_{k'}^{(0)} \right\} \Delta n_{kk'}^{(d)} - \alpha_{kk'}^{-\sigma} \quad (3-32a)$$

O deslocamento de banda  $\tilde{\Lambda}_{kk'}^{(1)\sigma}$  em primeira ordem pode ser escrito partindo-se de (3-11b) e (3-11c) e separando-se os termos proporcionais a  $\delta_{ij}$ :

$$\tilde{\Lambda}_{kk'}^{(1)\sigma} = \Delta_{kk'}^{(1)\sigma}(V) - \Delta_{kk'}^{(1)\sigma}(T) + R_{kk'}^{(1)}(T) \quad (3-32b)$$

As quantidades envolvidas em (3-32b) são definidas por:

$$\Delta_{kk'}^{(1)\sigma}(V) = \sum_i e^{i(k-k') \cdot R_i} \left\{ V_{ds} \langle n_{i\sigma}^{(d)} d_{i-\sigma}^+ c_{i-\sigma} \rangle^{(1)} + \right. \\ \left. + V_{sd} \langle n_{i\sigma}^{(d)} c_{i-\sigma}^+ d_{i-\sigma} \rangle^{(1)} - V_{sd} \langle c_{i-\sigma} d_{i-\sigma} \rangle^{(1)} \right\} \quad (3-33a)$$

$$\Delta_{kk'}^{(1)\sigma}(T) = \sum_{i,\ell} e^{i(k-k') \cdot R_i} T_{i\ell}^{(d)} \left\{ \langle d_{\ell-\sigma}^+ d_{i-\sigma} \rangle^{(1)} - \langle n_{i\sigma}^{(d)} d_{\ell-\sigma}^+ d_{i-\sigma} \rangle^{(1)} - \right. \\ \left. - \langle n_{i\sigma}^{(d)} d_{i-\sigma}^+ d_{\ell-\sigma} \rangle^{(1)} \right\} \quad (3-33b)$$

$$R_{kk'}^{(1)\sigma}(T) = \sum_{i,j} e^{ik \cdot R_i} e^{-ik' \cdot R_j} T_{ij}^{(d)} \left\{ \langle n_{i-\sigma}^{(d)} n_{j-\sigma}^{(d)} \rangle^{(1)} - \right. \\ \left. - \left[ \langle d_{i-\sigma}^{(d)} d_{j-\sigma} + d_{j-\sigma}^+ d_{i-\sigma} \rangle d_{j\sigma}^+ d_{i\sigma} \right]^{(1)} \right\} \quad (3-33c)$$

podemos escrever esta última expressão de uma maneira mais interessante usando a seguinte identidade

$$\langle n_{i-\sigma}^{(d)} n_{j-\sigma}^{(d)} \rangle^{(1)} = \left[ \langle \Delta n_{i-\sigma}^{(d)} \Delta n_{j-\sigma}^{(d)} \rangle + \langle n_{i-\sigma}^{(d)} \rangle \langle n_{j-\sigma}^{(d)} \rangle \right]^{(1)} \\ = \langle \Delta n_{i-\sigma}^{(d)} \Delta n_{j-\sigma}^{(d)} \rangle^{(1)} + \langle n_{i-\sigma}^{(d)} \rangle \left\{ \Delta n_{i-\sigma}^{(d)} + \Delta n_{j-\sigma}^{(d)} \right\}$$

então a equação (3-33c) pode ser reescrita como:

$$R_{kk'}^{(1)}(T) = \langle n_{-\sigma}^{(d)} \rangle \left\{ \epsilon_k^{(d)} + \epsilon_{k'}^{(d)} \right\} \Delta n_{kk'}^{-\sigma(d)} + \tilde{R}_{kk'}^{(1)}(T) \quad (3-34a)$$

onde

$$\begin{aligned} \tilde{R}_{kk'}^{(1)}(T) &= \sum_{i,j} e^{ik \cdot R_i} e^{-ik' \cdot R_j} T_{ij}^{(d)} \left\{ \langle \Delta n_{i-\sigma}^{(d)} \Delta n_{j-\sigma}^{(d)} \rangle^{(1)} - \right. \\ &\quad \left. - \langle [d_{i-\sigma}^+ d_{j-\sigma} + d_{j-\sigma}^+ d_{i-\sigma}] d_{j\sigma}^+ d_{j\sigma} \rangle^{(1)} \right\} \end{aligned} \quad (3-34b)$$

E a nova versão para a equação (3-32a) será:

$$\begin{aligned} M_{kk'}^{\sigma} &= \langle n^{(d)} \rangle \left\{ \tilde{W}_k^{(0)} + \tilde{W}_{k'}^{(0)} \right\} \Delta n_{kk'}^{-\sigma(d)} + \Delta_{k-k'}^{(1)\sigma}(V) - V_{k-k'}^{-\sigma} - \Delta_{k-k'}^{(1)\sigma}(T) - \\ &\quad - S_{k-k'}^{\sigma} + \tilde{R}_{kk'}(T) \end{aligned} \quad (3-35)$$

onde usamos:  $\alpha_{kk'}^{-\sigma} = V_{k-k'}^{-\sigma} + S_{k-k'}^{-\sigma}$ , conforme a equação (3-13c).

Da expressão (3-35) vemos que em  $M_{kk'}^{\sigma}$ , intervêm os números de ocupação  $\Delta n_{kk'}^{-\sigma(d)}$ , as contribuições em primeira ordem associadas à variação do deslocamento de banda independente de  $k$  (têrmos  $\Delta_{k-k'}(T)$  e  $\Delta_{k-k'}(V)$ ), as grandezas  $S_{k-k'}$  e  $V_{k-k'}$  já existentes na aproximação Hubbard [31] e finalmente a variação da renormalização de energia (tunelamento efetivo) contido em  $\tilde{R}_{kk'}(T)$ .



b) *Conexão entre as funções de correlação e os propagadores em primeira ordem.*

Usa-se a propriedade das funções de Green:

$$\langle A_m^+; A_n \rangle = F_\omega \{ \langle\langle A_n; A_m^+ \rangle\rangle_\omega \} \quad (3-36a)$$

onde o símbolo  $F_\omega$  é entendido como:

$$F_\omega \{ \langle\langle A_n; A_m \rangle\rangle \} = \lim_{\delta \rightarrow 0} i \int d\omega f(\omega) \{ \langle\langle A_n; A_m \rangle\rangle_{\omega+i\delta} - \langle\langle A_n; A_m^+ \rangle\rangle_{\omega-i\delta} \} \quad (3-36b)$$

( $F(\omega)$  é a função distribuição de Fermi-Dirac).

Das definições (3-10) temos:

$$S_{k-k'}^{-\sigma} = S_q^{-\sigma} = \sum_k (\epsilon_{k+q}^{(d)} - \epsilon_k^{(d)}) F_\omega \left[ G_{k+q,k}^{11(1)}(-\sigma)(\omega) \right] \quad (3-37)$$

portanto  $S_q^{-\sigma}$  é completamente determinado em termos do propagador  $G_{kk'}^{11(1)}(\omega)$ .

Das definições (3-10) também obtemos:

$$V_{k-k'}^{-\sigma} = V_q^{-\sigma} = V_{ds} \sum_k F_\omega \left[ G_{k+q,k}^{s1(1)}(-\sigma)(\omega) \right] - V_{sd} \sum_k F_\omega \left[ G_{k+q,k}^{1s(1)}(-\sigma)(\omega) \right] \quad (3-38)$$

A equação (3-38) envolve os propagadores  $G_{kk'}^{s1(1)}$  e  $G_{kk'}^{1s(1)}$  que em princípio podem ser determinados a partir da equação (3-6b) mas como veremos

a seguir, em contraste com a aproximação Hubbard [31] nós só necessitamos do propagador  $G_{kk'}^{s1(1)}(\omega)$ . Calculando a quantidade  $\Delta_{k-k'}^{(1)\sigma}(V)$ , da equação (3-33a) temos:

$$\begin{aligned}
 -\Delta_{k-k'}^{(1)\sigma}(V) &= -\Delta_q^{(1)\sigma}(V) = V_{sd} \sum_k F_\omega \left[ G_{k+q,k}^{1s(1)}(\omega) \right] - V_{sd} \sum_k F_\omega \left[ G_{k+q,k}^{2s(1)}(\omega) \right] \\
 &\quad - V_{ds} \sum_k F_\omega \left[ G_{k+q,k}^{s2(1)}(\omega) \right] \tag{3-39a}
 \end{aligned}$$

Usando as equações de movimento para os propagadores  $G_{kk'}^{s2(1)}(\omega)$  e  $G_{kk'}^{2s(1)}(\omega)$  nós podemos mostrar (conforme o Apêndice 3A) que  $\lim_{I \rightarrow \infty} G_{kk'}^{s2(1)}(\omega) = \lim_{I \rightarrow \infty} G_{kk'}^{2s(1)}(\omega) = 0$ . Portanto neste limite (3-39a) se reduz à:

$$-\Delta_q^{(1)\sigma}(V) = V_{sd} \sum_k F_\omega \left[ G_{k+q,k}^{1s(1)}(\omega) \right] \tag{3-39b}$$

Introduzindo-se a grandeza  $\Omega_q^{-\sigma}(V)$  como:

$$\Omega_q^{-\sigma}(V) = V_q^{-\sigma} - \Delta_q^{(1)\sigma}(V) \tag{3-40a}$$

nós teremos, combinando (3-38) e (3-39b):

$$\Omega_q^{-\sigma}(V) = V_{ds} \sum_k F_\omega \left[ G_{k+q,k}^{s1(1)}(\omega) \right] \tag{3-40b}$$

Esta expressão mostra que as funções correlação que envolvem os parâmetros de mistura são completamente determinadas em termos do propagador  $G_{kk'}^{s1(1)}(\omega)$

Por outro lado a função  $\Delta_{k-k'}^{(1)\sigma}(T)$  é dada por:

$$\Delta_{k-k'}^{(1)\sigma}(T) = \Delta_q^{(1)\sigma}(T) = \sum_k \epsilon_k^{(d)} \left\{ F_\omega \left[ G_{k+q,k}^{11(1)}(-\sigma, \omega) \right] - F_\omega \left[ G_{k+q,k}^{12(1)}(-\sigma, \omega) \right] \right\} - \sum_k \epsilon_{k+q}^{(d)} F_\omega \left[ G_{k+q,k}^{12(1)}(-\sigma, \omega) \right] \quad (3-41a)$$

onde, de maneira semelhante ao caso anterior, (conforme o Apêndice 3A) temos que:  $\lim_{|l| \rightarrow \infty} G_{kk'}^{21(1)}(\omega) = \lim_{|l| \rightarrow \infty} G_{kk'}^{12(1)}(\omega) = 0$ ; e esta expressão se reduz apenas ao primeiro termo. Introduzindo-se então:

$$\Omega_q^{-\sigma}(T) = S_q^{-\sigma} + \Delta_q^{(1)\sigma}(T) \quad (3-41b)$$

teremos simplesmente:

$$\Omega_q^{-\sigma}(T) = \sum_k \epsilon_{k+q}^{(d)} F_\omega \left[ G_{k+q,k}^{11(1)}(-\sigma, \omega) \right] \quad (3-41c)$$

Finalmente usando as expressões (3-40a) e (3-41b) nós obtemos para a equação (3-28):

$$M_{k+q,k}^\sigma = \langle n^{(d)} \rangle \left\{ \tilde{W}_{k+q}^{(0)} + \tilde{W}_k^{(0)} \right\} \Delta n_q^{-\sigma(d)} - \Omega_q^{-\sigma}(V) - \Omega_q^{-\sigma}(T) + R_{k+q,k}^{(1)}(T) \quad (3-42)$$

onde, exceto o último termo, todas as quantidades envolvidas são determinadas por  $G_{kk'}^{11(1)}(\omega)$  e  $G_{kk'}^{s1(1)}(\omega)$ . Resta entretanto o termo  $\tilde{R}_{k+q,k}^{(1)}(T)$  o qual de acordo com (3-34b) envolve as funções correlação  $\langle \Delta n_{i-\sigma}^{(d)} \Delta n_{j-\sigma}^{(d)} \rangle^{(1)}$  e  $\langle [d_{i-\sigma}^+ d_{j-\sigma} + d_{j-\sigma}^+ d_{i-\sigma}] d_{j\sigma}^+ d_{i\sigma} \rangle^{(1)}$ . Sabemos do estudo de metais puros [32],

[34] que a estes termos está associada, em ordem zero e para bandas estreitas, a renormalização da relação de dispersão  $\epsilon_k^{(d)}$ . Os termos  $\Delta_q(T)$  e  $\Delta_q(V)$  correspondem à variação em primeira ordem da parte independente de  $k$  do deslocamento de banda, o qual passa agora em presença do spin localizado a depender do sítio  $i$  ( $\Delta_i$ ). Como se sabe do estudo dos metais puros [34] o método variacional de Roth introduz ambiguidades na determinação da função correlação  $\langle n_{i\sigma}^{(d)} n_{j\sigma}^{(d)} \rangle$ , ambiguidades estas associadas à necessidade de se escolher, fora do conjunto de base, operadores  $B$  tais que  $\langle n_{i\sigma}^{(d)} n_{j\sigma}^{(d)} \rangle = \sum_i a_i \langle A_i B \rangle$ , sendo  $A_i$  os operadores do conjunto escolhido. No trabalho referido [34] foram feitas propostas alternativas para o cálculo da renormalização da energia  $\epsilon_k^{(d)}$ , propostas estas que não violam os requisitos de simetria presentes no problema. A primeira alternativa em [34] corresponde a desprezar a função correlação  $\langle n_{i-\sigma}^{(d)} \Delta n_{j-\sigma}^{(d)} \rangle$  e desacoplar a segunda função, da seguinte maneira:

$$\langle [d_{i-\sigma}^+ d_{j-\sigma} + d_{j\sigma}^+ d_{i-\sigma}] d_{j\sigma}^+ d_{i\sigma} \rangle \approx [\langle d_{i-\sigma}^+ d_{j-\sigma} \rangle + \langle d_{j-\sigma}^+ d_{i-\sigma} \rangle] \langle d_{j\sigma}^+ d_{i\sigma} \rangle \quad (3-43a)$$

Esta é proposta mais simples que permite introduzir as correções de primeira ordem na renormalização da energia. De fato usando-se a expressão (3-43a)

$\tilde{R}_{kk'}^{(1)}(T)$  se escreve como:

$$\begin{aligned} \tilde{R}_{kk'}^{(1)}(T) &= \sum_{i,j} e^{ikR_i} e^{-ik'R_j} T_{ij}^{(d)} \left\{ [\langle d_{i-\sigma}^+ d_{j-\sigma} \rangle + \langle d_{j-\sigma}^+ d_{i-\sigma} \rangle] \langle d_{j\sigma}^+ d_{i\sigma} \rangle \right\}^{(1)} \\ &= -2 \sum_{i,j} e^{ikR_i} e^{-ik'R_j} T_{ij}^{(d)} \langle d_{i-\sigma}^+ d_{j-\sigma} \rangle^{(0)} \langle d_{j\sigma}^+ d_{i\sigma} \rangle^{(1)} - \\ &- \sum_{i,j} e^{ikR_i} e^{-ik'R_j} T_{ij}^{(d)} \langle d_{j\sigma}^+ d_{i\sigma} \rangle^{(0)} [\langle d_{i-\sigma}^+ d_{j-\sigma} \rangle^{(1)} + \langle d_{j-\sigma}^+ d_{i-\sigma} \rangle^{(1)}] \quad (3-43b) \end{aligned}$$

Desta expressão vemos que as funções correlação envolvidas podem ser determinadas em termos de  $g_k(\omega)$  (equação 3-20a) e  $G_{k,k'}^{11(1)}(\omega)$  (equação (3-24a)) Entretanto no propagador  $G_{kk'}^{11(1)}(\omega)$  estão envolvidas as quantidades  $\Delta n_{kk'}^{-\sigma}$  e  $M_{kk'}^{-\sigma}$ , o que faz a execução do programa definido em (3-43b) matematicamente elaborado. Neste trabalho vamos portanto desprezar por simplicidade a variação do "tunelamento efetivo" [34] e conservar apenas os efeitos associados ao deslocamento de banda independente de  $k$ . Nestas condições teremos:

$$M_{k+q,k}^{\sigma} \approx \langle n^{(d)} \rangle \{ \tilde{W}_{k+q}^{(o)} + \tilde{W}_k^{(o)} \} \Delta n_q^{-\sigma(d)} - \Lambda_q^{-\sigma}(T) - \Lambda_q^{-\sigma}(V) \quad (3-43c)$$

c) Determinação de  $\Omega_q^{-\sigma}(V)$  e  $\Omega_q^{-\sigma}(T)$  em termos de  $\Delta n_q^{-\sigma(d)}$

Usando-se a versão simplificada para  $M_{k+q,k}^{\sigma}$  (3-43c), o propagador  $G_{k+q,k}^{11(1)}(\omega)$  será dado por (cf. (3-24a)):

$$\begin{aligned} G_{k+q,k}^{11(1)}(\omega) = & -\frac{1}{2\pi} g_{k+q}(\omega) J_{\text{eff}}^{(R)}(k,k') \langle S^z \rangle_{\sigma} g_k(\omega) - \frac{1}{2\pi} g_{k+q}(\omega) \omega g_k(\omega) \Delta n_q^{-\sigma(d)} \\ & + \frac{1}{2\pi} g_{k+q}(\omega) \langle n^{(d)} \rangle \left\{ \tilde{W}_{k+q}^{(o)} + \tilde{W}_k^{(o)} \right\} g_k(\omega) \Delta n_q^{-\sigma(d)} \\ & - \frac{1}{2\pi} g_{k+q}(\omega) g_k(\omega) \left\{ \Omega_q^{-\sigma}(V) + \Omega_q^{-\sigma}(T) \right\} \\ & - \frac{1}{2\pi} |V_{sd}|^2 (\bar{n}^{(d)})^2 J^{(s)}(k+q,k) \langle S^z \rangle_{\sigma} g_{k+q}(\omega) \frac{1}{(\omega - \epsilon_{k+q}^{(s)}) (\omega - \epsilon_k^{(s)})} g_k(\omega) \end{aligned} \quad (3-44a)$$

E da equação (3-22b) obtemos:

$$G_{k+q,k}^{s1(1)}(\omega) = \frac{1}{\omega - \epsilon_{k+q}^{(s)}} G_{k+q,k}^{11(1)}(\omega) - \frac{1}{2\pi} \frac{1}{\omega - \epsilon_{k+q}^{(s)}} J^{(s)}(k+q,k) \langle S^Z \rangle \bar{n}^{(d)} \frac{1}{\omega - \epsilon_k^{(s)}} g_k(\omega) \quad (3-44b)$$

Então usando a prescrição das equações (3-40b) e (3-41c) vamos calcular  $\Omega_q^{-\sigma}(V)$  e  $\Omega_q^{-\sigma}(T)$  partindo de (3-44a) e (3-44b):

1º) Determinação de  $\Omega_q^{-\sigma}(T)$

Introduzindo-se as "susceptibilidades":

$$\chi_1(k,q) = \frac{-1}{2\pi} F_\omega \left\{ g_{k+q}(\omega) g_k(\omega) \right\}, \quad \tilde{\chi}_1(k,q) = \frac{-1}{2\pi} F_\omega \left\{ \omega g_{k+q}(\omega) g_k(\omega) \right\}$$

$$\text{e } \chi(k,q) = \frac{-1}{2\pi} F_\omega \left\{ g_{k+q}(\omega) \frac{1}{(\omega - \epsilon_{k+q}^{(s)})(\omega - \epsilon_k^{(s)})} g_k(\omega) \right\} \quad (3-45a)$$

A forma explícita destas susceptibilidades está dada no Apêndice 3B. Usando então as definições (3-45a) e as equações (3-40b) e (3-44a) obtemos:

$$\begin{aligned} \Omega_q(T) = & \langle S^Z \rangle \sigma \sum_k J_{\text{eff}}^{(R)}(k+q,k) \epsilon_{k+q}^{(d)} \chi_1(k,q) + \\ & + (\bar{n}^{(d)})^2 |V_{sd}|^2 \langle S^Z \rangle \sigma \sum_k J^{(s)}(k+q,k) \epsilon_{k+q}^{(d)} \chi(k,q) + \left\{ \epsilon_{k+q}^{(d)} \tilde{\chi}_1(k,q) - \right. \\ & - \left. \sum_k \epsilon_{k+q}^{(d)} \langle n^{(d)} \rangle \left[ \tilde{w}_{k+q}^{(0)} + \tilde{w}_k^{(0)} \right] \chi_1(k,q) \right\} \Delta n_q^{-\sigma(d)} + \left\{ \Omega_q^{-\sigma}(V) + \right. \\ & \left. + \Omega_q^{-\sigma}(T) \right\} \sum_k \epsilon_{k+q}^{(d)} \chi_1(k,q) \quad (3-45b) \end{aligned}$$

É interessante redefinir algumas qualidades nesta equação para simplificar a autoconsistência. Introduzindo-se:

$$\begin{aligned}
 E_J^{(d)}(q) &= \langle S^Z \rangle \sigma \sum_k J_{\text{eff}}^{(R)}(k+q, k) \varepsilon_{k+q}^{(d)} \chi_1(k, q) \\
 E_J^{(s)}(q) &= (\bar{n}^{(d)})^2 |V_{sd}|^2 \sum_k J^{(s)}(k+q, k) \varepsilon_{k+q}^{(d)} \chi(k, q) \\
 E(q) &= \sum_k \varepsilon_{k+q}^{(d)} \tilde{\chi}_1(k, q) \\
 E_W(q) &= \sum_k \varepsilon_{k+q}^{(d)} \langle n^{(d)} \rangle \left\{ \tilde{W}_{k+q}^{(o)} + \tilde{W}_k^{(o)} \right\} \chi_1(k, q) \quad (3-45c)
 \end{aligned}$$

e o "número de ocupação":

$$N(q) = \sum_k \varepsilon_{k+q}^{(d)} \chi_1(k, q)$$

Em termos destas quantidades, a primeira relação autoconsistente é dada por:

$$\begin{aligned}
 \Omega_q^\sigma(T) &= \sigma \langle S^Z \rangle \left\{ E_J^{(d)}(q) + E_J^{(s)}(q) \right\} + \left\{ E(q) - E_W(q) \right\} \Delta n_q^{-\sigma(d)} \\
 &\quad + N(q) \left\{ \Omega_q^{-\sigma}(T) + \Omega_q^{-\sigma}(V) \right\} \quad (3-46)
 \end{aligned}$$

2ª) Determinação de  $\Omega_q^{-\sigma}(V)$

Introduzindo-se novas "susceptibilidades":

$$\chi_2(k, q) = \frac{-1}{2\pi} F_\omega \left\{ g_{k+q}(\omega) \frac{1}{\omega - \varepsilon_{k+q}^{(s)}} g_k(\omega) \right\}$$

cont.

$$\begin{aligned} \tilde{\chi}_2(k, q) &= \frac{-1}{2\pi} F_\omega \left\{ g_{k+q}(\omega) \frac{\omega}{\omega - \epsilon_{k+q}^{(s)}} g_k(\omega) \right\} \\ \chi_3(k, q) &= \frac{-1}{2\pi} F_\omega \left\{ g_{k+q}(\omega) \frac{1}{(\omega - \epsilon_{k+q}^{(s)})^2} \frac{1}{\omega - \epsilon_k^{(s)}} g_k(\omega) \right\} \\ \chi_4(k, q) &= \frac{-1}{2\pi} F_\omega \left\{ \frac{1}{(\omega - \epsilon_{k+q}^{(s)}) (\omega - \epsilon_k^{(s)})} g_k(\omega) \right\} \end{aligned} \quad (3-47a)$$

Usando destas definições e as equações (3-40b) e (3-44b), temos:

$$\begin{aligned} \Omega^\sigma(V) &= \langle S^Z \rangle_\sigma \left\{ |V_{sd}|^2 \sum_k J_{\text{eff}}^{(R)}(k+q, k) \chi_2(k, q) \right. \\ &+ |V_{sd}|^4 (n^{(d)})^2 \sum_k J^{(s)}(k+q, k) \chi_3(k, q) + \\ &+ \left. |V_{sd}|^2 \bar{n}^{(d)} \sum_k J^{(s)}(k+q, k) \chi_4(k, q) \right\} + \Delta n_q^{-\sigma(d)} \left\{ |V_{sd}|^2 \sum_k \tilde{\chi}_2(k, q) \right. \\ &- \left. |V_{sd}|^2 \langle n^{(d)} \rangle \sum_k \left[ \tilde{w}_{k+q}^{(o)} + \tilde{w}_k^{(o)} \right] \chi_2(k, q) \right\} \\ &+ |V_{sd}|^2 \sum_k \chi_2(k, q) \left\{ \Omega_q^{-\sigma(T)} + \Omega_q^{-\sigma(V)} \right\} \end{aligned} \quad (3-47b)$$

Introduzindo-se também novas definições:

$$E_{sd}^J(q) = |V_{sd}|^2 \sum_k J_{\text{eff}}^{(R)}(k+q, k) \chi_2(k, q)$$

cont.



$$E_{sd}^J = |V_{sd}|^2 \bar{n}^{(d)} \sum_k J^{(s)}(k+q, k) \chi_4(k, q) + \\ + |V_{sd}|^4 (\bar{n}^{(d)})^2 \sum_k J^{(s)}(k+q, k) \chi_3(k, q)$$

$$E_{sd}^{(d)} = |V_{sd}|^2 \sum_k \tilde{\chi}_2(k, q)$$

$$E_{sd}^W(q) = |V_{sd}|^2 \langle n^{(d)} \rangle \sum_k (\tilde{w}_{k+q}^{(o)} + \tilde{w}_k^{(o)}) \chi_2(k, q) \quad (3-47c)$$

e o "número de ocupação":

$$N_{sd}^{(d)}(q) = |V_{sd}|^2 \sum_k \chi_2(k, q)$$

Em termos destas quantidades temos:

$$\Omega_q^\sigma(V) = \langle S^Z \rangle_\sigma \left\{ E_{sd}^J(q) + E_{sd}^S(q) \right\} + \Delta n_q^{-\sigma(d)} \left\{ E_{sd}^{(d)}(q) - E_{sd}^{(w)}(q) \right\} \\ + N_{sd}^{(d)}(q) \left\{ \Omega_q^{-\sigma}(T) + \Omega_q^{-\sigma}(V) \right\} \quad (3-48)$$

3º) Solução dos sistemas formados pelas equações (3-46) e (3-48)

Como a equação (3-44a) para o propagador  $G_{kk'}^{11(1)}(\omega)$  envolve apenas a soma  $\Omega_q^{-\sigma}(T) + \Omega_q^{-\sigma}(V)$ , nós não necessitamos calcular cada uma destas quantidades separadamente, mas simplesmente a soma delas. Então somando as equações (3-46) e (3-48), obtemos:

$$\Omega_q^\sigma = \langle S^Z \rangle_\sigma \left\{ E_{\text{eff}}^{J(s)}(q) + E_{\text{eff}}^{J(d)}(q) \right\} + \Delta n_q^{-\sigma(d)} E_{\text{eff}}^{(d)}(q) + \Omega_q^{-\sigma} N_{\text{eff}}^{(d)}(q) \quad (3-49a)$$

onde definimos:

$$\Omega_q^\sigma = \Omega_q^\sigma(T) + \Omega_q^\sigma(V)$$

$$E_{\text{eff}}^{Jd}(q) = E_J^{(d)}(q) + E_{sd}^{Jd}(q)$$

$$E_{\text{eff}}^{Js}(q) = E_J^{(s)}(q) + E_{sd}^{Js}(q)$$

$$E_{\text{eff}}^{(d)}(q) = E(q) + E_{sd}^{(d)}(q) - E^{(w)}(q) - E_{sd}^{(w)}(q)$$

$$N_{\text{eff}}^{(d)}(q) = N(q) + N_{sd}^{(d)}(q) \quad (3-49b)$$

Trocando-se  $\sigma$  por  $-\sigma$  na equação (3-49a) nós obtemos uma nova equação que junto com a (3-49b) original fornece um sistema acoplado. Resolvendo este sistema obtemos a seguinte relação:

$$\Omega_q^{-\sigma} = - \langle S^Z \rangle_\sigma \frac{E_{\text{eff}}^{Jd}(q) + E_{\text{eff}}^{Js}(q)}{1 + N_{\text{eff}}^{(d)}(q)} + \frac{\Delta n_q^{-\sigma(d)} E_{\text{eff}}(q) N_{\text{eff}}(q) + \Delta n_q^{\sigma(d)} E_{\text{eff}}^{(d)}(q)}{1 - \left[ N_{\text{eff}}^{(d)}(q) \right]^2} \quad (3-50)$$

d) Determinação auto-consistente de  $\Delta n_q^{\sigma(d)}$

Retornando à equação (3-44a) e usando a prescrição:

$$\Delta n_q^{\sigma(d)} = \sum_k F_\omega \left[ G_{k+q, k; \sigma}^{11(1)}(\omega) \right]$$

nós obtemos:

$$\begin{aligned} \Delta n_q^{\sigma(d)} = \sigma \langle S^z \rangle & \left[ \chi_{(J)}^{(d)}(q) + \chi_{(J)}^{(s)}(q) \right] + \Delta n_q^{-\sigma(d)} \left[ N_I(q) - N_W(q) \right] + \\ & + \Omega_q^{-\sigma} \chi_0(q) \end{aligned} \quad (3-51a)$$

onde definimos:

$$\chi_{(J)}^{(d)}(q) = \sum_k J_{\text{eff}}^{(R)}(k+q, k) \chi_1(k, q)$$

$$\chi_{(J)}^{(s)}(q) = (\bar{n}^{(d)})^2 |V_{sd}|^2 \sum_k J^{(s)}(k+q, k) \chi(k, q)$$

$$N_I(q) = \sum_k \tilde{\chi}_1(k, q)$$

$$N_W(q) = \sum_k \langle n^{(d)} \rangle \left\{ W_{k+q}^{(0)} + W_k^{(0)} \right\} \chi_1(k, q)$$

$$\chi_0(q) = \sum_k \chi_1(k, q) \quad (3-51b)$$

Finalmente combinando as equações (3-51a) e (3-50) e resolvendo para  $\Delta n_q^{\sigma(d)}$ , a solução do problema é dada por:

$$\Delta n_q^{\sigma(d)} = \langle S^Z \rangle \sigma \sum_{i=s,d} \frac{\chi_{(j)}^{(i)}(q) \left\{ 1 + N_{\text{eff}}(q) \right\} - E_{\text{eff}}^{(i)}(q) \chi_0(q)}{\left\{ 1 + [N_1(q) - N_w(q)] \right\} \left\{ 1 + N_{\text{eff}}(q) - \frac{E_{\text{eff}}^{(d)}(q) \chi_0(q)}{1 + (N_1(q) - N_w(q))} \right\}}$$

(3-52)

e) *Discussão do resultado obtido*

Na magnetização dos elétrons "d", calculada da equação (3-52) através de  $m_q^{(d)} = \Delta n_q^{\sigma(d)} - \Delta n_q^{-\sigma(d)}$ , estão envolvidas dois tipos de contribuições de vidas respectivamente ao acoplamento do momento magnético localizado com os elétrons "d" e com os elétrons "s". De fato podemos escrever a magnetização "d" de maneira a separar estas contribuições:

$$m^{(d)} = 2 \langle S^Z \rangle \left\{ \sum_k J_{\text{eff}}(k+q, k) \chi^{dd}(k, q) + \sum_k J^{(s)}(k+q, k) \chi^{ds}(k, q) \right\}$$

(3-53)

onde definimos as "susceptibilidades parciais" :

$$\chi^{dd}(k, q) = \frac{1}{D(q)} \left\{ \chi_1(k, q) \left[ 1 + N_{\text{eff}}^{(d)}(q) \right] - \chi_0(q) \left[ \varepsilon_{k+q}^{(d)} \chi_1(k, q) + |V_{sd}|^2 \chi_2(k, q) \right] \right\}$$

(3-54a)

$$\chi^{ds}(k, q) = \frac{|V_{sd}|^2}{D(q)} \left\{ (\bar{n}^{(d)})^2 \chi(k, q) \left[ 1 + N_{\text{eff}}^{(d)}(q) \right] - \chi_0(q) \left[ (\bar{n}^{(d)})^2 \varepsilon_{k+q}^{(d)} \chi(k, q) + \bar{n}^{(d)} \chi_4(k, q) + |V_{sd}|^2 (\bar{n}^{(d)})^2 \chi_3(k, q) \right] \right\}$$

(3-54b)

o denominador  $D(q)$  é dado por:

$$D(q) = 1 + \left\{ \left[ N_1(q) - N_w(q) \right] \right\} \left\{ 1 + N_{\text{eff}}^{(d)}(q) \right\} - E_{\text{eff}}^{(d)}(q) \chi_0(q) \quad (3-54c)$$

A equação (3-53) é formalmente idêntica aos resultados obtidos na aproximação Hartree-Fock [8] [9] e Hubbard [31], onde a magnetização é a soma de duas contribuições distintas: uma devido ao acoplamento efetivo (descrevendo o efeito das correlações d-d) com os próprios elétrons "d" ( $J_{\text{eff}}^{(R)}$ ) e a outra devido à  $J^{(s)}$ , esta última contribuição vem do fato de que as bandas estão acopladas através da mistura s-d. Das equações (3-54) podemos notar que as "susceptibilidades parciais"  $\chi^{dd}(k,q)$  e  $\chi^{ds}(k,q)$  tem os mesmos polos, dados por  $D(q) = 0$ , mas diferentes resíduos.

Outro ponto interessante é discutir este resultado quando as integrais de troca são aproximadas por uma função dependente apenas de  $q$ , isto é:

$$J(k+q,k) = J(q)$$

Neste caso o acoplamento efetivo com os elétrons "d" ( $J_{\text{eff}}^{(R)}(k+q,k)$ ) se reduz também à uma função que só depende de  $q$ :

$$J_{\text{eff}}^{(R)}(q) = J^{(d)} \left\{ \bar{n}^{(d)} + \sum_{q'} [\langle P_{q'} \rangle - \langle Q_{q'} \rangle] \right\} \quad (3-55a)$$

onde:

$$\langle P_{q'} \rangle = \sum_{i,j} e^{iq'(R_i - R_j)} \left\{ \langle n_{i-\sigma} n_{j-\sigma} \rangle^{(0)} - \langle [d_{i-\sigma}^+ d_{j-\sigma} + d_{j-\sigma}^+ d_{i-\sigma}] d_{j\sigma}^+ d_{i\sigma} \rangle^{(0)} \right\} \quad (3-55b)$$

e

$$\langle Q_{q'} \rangle = \sum_{i,j} \ell^{iq'} (R_i - R_j) \left\{ \langle d_{j-\sigma}^+ d_{i-\sigma} \rangle^{(0)} - \langle n_{i\sigma}^{(d)} d_{j-\sigma}^+ d_{i-\sigma} \rangle^{(0)} - \langle n_{i\sigma}^{(d)} d_{i-\sigma}^+ d_{j-\sigma} \rangle^{(0)} \right\} \quad (3-55c)$$

Então, nesta situação, a magnetização  $\underline{d}$  assume a seguinte forma:

$$m^{(d)} = 2 \langle S^z \rangle \left\{ J_{\text{eff}}^R(q) \chi^{dd}(q) + J^{(s)}(q) \chi^{ds}(q) \right\} \quad (3-56)$$

onde obviamente  $\chi_{(q)}^{dd}$  e  $\chi_{(q)}^{ds}$  são dadas pela soma em  $k$  de  $\chi_{(k,q)}^{dd}$  e  $\chi_{(k,q)}^{ds}$  respectivamente.

Finalmente, com o objetivo de discutir o caso de uma única banda fortemente correlacionada, vamos desprezar a mistura s-d. Neste caso a susceptibilidade  $\chi_{(q)}^{ds}$ , que é proporcional ao parâmetro de mistura  $|V_{sd}|^2$ , se anula e a magnetização  $\underline{d}$  é escrita em uma forma bem mais simples. De fato se usarmos as definições de  $\chi_0(q)$  (equação (3-51b)) e de  $N_q$  (equação (3-45c)), o numerador de  $\chi_{(k,q)}^{dd}$  (equação (3-54a)) se reduz a:

$$\begin{aligned} \sum_k \chi_1(k,q) [1+N(q)] - \epsilon_{k+q}^{(d)} \chi_1(k,q) \chi_0(q) &= \chi_0(q) [1+N(q)] \\ - N(q) \chi_0(q) &= \chi_0(q) \end{aligned} \quad (3-57)$$

Então

$$m^{(d)} = 2 \langle S^z \rangle J_{\text{eff}}^{(R)}(q) \chi^{(d)}(q) \quad (3-58a)$$

onde

$$\chi^{(d)}(q) = \frac{\chi_0(q)}{D(q)}, \quad \text{e } D(q) \text{ se reduz à} \quad (3-58b)$$

$$D(q) = \left\{ 1 - N_I(q) - N_W(q) \right\} \left\{ 1 - N(q) \right\} - \left\{ E(q) - E^W(q) \right\} \chi_0(q) \quad (3-58c)$$

A susceptibilidade  $\chi^{(d)}(q)$  definida em (3-58b) é idêntica à obtida por Schweitzer e Maynard [33]. A única diferença reside no  $J_{\text{eff}}^{(R)}(q)$  o qual não contém o termo  $\sum_{q_1} [\langle P_{q_1} \rangle - \langle Q_{q_1} \rangle]$ .

◊ ◊ ◊

APÊNDICE 3A

PROPAGADORES  $G_{kk'}^{21(1)}(\omega)$ ,  $G_{kk'}^{11(1)}(\omega)$ ,  $G_{kk'}^{s2(1)}(\omega)$  e  $G_{kk'}^{2s(1)}(\omega)$

NO LIMITE DE REPULSÃO INFINITA

O propagador  $G_{kk'}^{21(1)}(\omega)$  é facilmente obtido, da equação (3-22c) usando-se o fato de  $G_{kk'}^{11(1)}(\omega)$ ,  $G_{kk'}^{s1(1)}(\omega)$  e  $g_{k'}(\omega)$  são finitos e  $g_{k'}^{21}(\omega)$  é zero; é fácil notar que:

$$\lim_{l \rightarrow \infty} G_{kk'}^{21(1)}(\omega) = 0 \quad (3A-1)$$

Para determinar os propagadores  $G_{kk'}^{12(1)}(\omega)$  e  $G_{kk'}^{s2(1)}(\omega)$ , usamos as equações (3-6b), (3-8b), (3-14b) e (3-16a) obtendo o seguinte sistema de equações:

$$\begin{aligned} \omega G_{ij}^{s2(1)}(\omega) - \sum_{\ell} T_{i\ell}^{(s)} G_{\ell j}^{s2(1)}(\omega) - V_{sd} G_{ij}^{12(1)}(\omega) &= \\ &= \sum_{\ell} J^{(s)}(R_i, R_{\ell}) \langle S^Z \rangle_{\sigma} G_{\ell j}^{s2(0)}(\omega) \end{aligned} \quad (3A-2a)$$

$$\begin{aligned} \omega G_{ij}^{12(1)}(\omega) - \sum_{\ell} T_{i\ell}^{(d)} G_{\ell j}^{12(1)}(\omega) - V_{sd} G_{ij}^{s2(1)}(\omega) - I G_{ij}^{22(1)}(\omega) &= \\ &= \Delta n_{i-\sigma}^{(d)} \delta_{ij} + \sum_{\ell} J^{(d)}(R_i, R_{\ell}) \langle S^Z \rangle_{\sigma} G_{\ell j}^{12(0)}(\omega) \end{aligned} \quad (3A-2b)$$



$$\begin{aligned}
 (\omega-1) G_{ij}^{22(1)}(\omega) - \sum_{\ell} \tilde{W}_{i\ell}^{(0)} G_{\ell j}^{22(1)}(\omega) - \langle n^{(d)} \rangle \sum_{\ell} (T_{i\ell}^{(d)} - \tilde{W}_{i\ell}^{(0)}) G_{\ell j}^{12(1)}(\omega) - \\
 - \langle n^{(d)} \rangle V_{ds} G_{ij}^{s2(1)}(\omega) = \Delta n_{i-\sigma}^{(d)} \delta_{ij} + \Delta n_{i-\sigma}^{(d)} V_{ds} G_{ij}^{s2(0)}(\omega) + \\
 + \sum_{\ell} A_{i\ell}^{\sigma} G_{\ell j}^{12(1)}(\omega) + \sum_{\ell} B_{i\ell}^{\sigma} G_{\ell j}^{22(0)}(\omega) \quad (3A-2c)
 \end{aligned}$$

Em ordem zero, da mesma maneira, obtemos o seguinte sistema:

$$\omega G_{ij}^{s2(0)}(\omega) - \sum_{\ell} T_{i\ell}^{(s)} G_{\ell j}^{s1(0)}(\omega) - V_{sd} G_{ij}^{12(0)}(\omega) = 0 \quad (3A-3a)$$

$$\omega G_{ij}^{12(0)}(\omega) - \sum_{\ell} T_{i\ell}^{(d)} G_{\ell j}^{12(0)}(\omega) - V_{sd} G_{ij}^{s2(0)}(\omega) - 1 G_{ij}^{22(0)}(\omega) = \langle n^{(d)} \rangle \delta_{ij} \quad (3A-3b)$$

$$\begin{aligned}
 (\omega-1) G_{ij}^{22(0)}(\omega) - \sum_{\ell} \tilde{W}_{i\ell}^{(0)} G_{\ell j}^{22(0)}(\omega) - \langle n^{(d)} \rangle \sum_{\ell} (T_{i\ell}^{(d)} - \tilde{W}_{i\ell}^{(0)}) G_{\ell j}^{12(0)}(\omega) - \\
 - \langle n^{(d)} \rangle V_{ds} G_{ij}^{s2(0)}(\omega) = \langle n^{(d)} \rangle \delta_{ij} \quad (3A-3c)
 \end{aligned}$$

Transformando Fourier estas equações obtemos:

$$(\omega - \varepsilon_k^{(s)}) G_{kk'}^{s2(0)}(\omega) = V_{sd} G_{kk'}^{12(0)}(\omega) \quad (3A-4a)$$

$$(\omega - \epsilon_k^{(d)}) G_{kk'}^{12(0)}(\omega) = \langle n^{(d)} \rangle \delta_{kk'} + I G_{kk'}^{22(0)}(\omega) + V_{sd} G_{kk'}^{s2(0)}(\omega) \quad (3A-4b)$$

$$\begin{aligned} (\omega - I - \tilde{W}_k^{(0)}) G_{kk'}^{22(0)}(\omega) &= \langle n^{(d)} \rangle \delta_{kk'} + \langle n^{(d)} \rangle (\epsilon_k^{(d)} - \tilde{W}_k^{(0)}) G_{kk'}^{12(0)}(\omega) \\ &+ \langle n^{(d)} \rangle V_{ds} G_{kk'}^{s2(0)}(\omega) \end{aligned} \quad (3A-4c)$$

No limite da repulsão infinita temos:

$$\begin{aligned} I G_{kk'}^{22(0)}(\omega) &= - \langle n^{(d)} \rangle \delta_{kk'} - \langle n^{(d)} \rangle (\epsilon_k^{(d)} - \tilde{W}_k^{(0)}) G_{kk'}^{12(0)}(\omega) - \\ &- \langle n^{(d)} \rangle V_{ds} G_{kk'}^{s2(0)}(\omega) \end{aligned}$$

Substituindo-se esta expressão em (3A-4b) e resolvendo o sistema formado por (3A-4b) e (3A-4a) teremos:

$$\left\{ \omega - \frac{1}{n^{(d)}} \epsilon_k^{(d)} - \langle n^{(d)} \rangle \tilde{W}_k^{(0)} \right\} G_{kk'}^{12(0)}(\omega) = 0 \quad \text{ou} \quad G_{kk'}^{12(0)} = 0 \quad (3A-5)$$

e conseqüentemente:

$$\lim_{\rightarrow \infty} G_{kk'}^{22(0)}(\omega) = \lim_{\rightarrow \infty} G_{kk'}^{12(0)}(\omega) = \lim_{\rightarrow \infty} G_{kk'}^{s2(0)}(\omega) = 0 \quad (3A-6)$$

Então usando este resultado nas equações (3A-2), no limite de repulsão infinita, o sistema terá escrito simplesmente como:

$$(\omega - \epsilon_k^{(s)}) G_{kk'}^{s2(1)}(\omega) = V_{sd} G_{kk'}^{12(1)}(\omega)$$

$$(\omega - \epsilon_k^{(d)}) G_{kk'}^{12(1)}(\omega) = \Delta n_{kk'}^{-\sigma(d)} + I G_{kk'}^{22(1)}(\omega) + V_{sd} G_{kk'}^{s2(1)}(\omega)$$

$$\begin{aligned} (\omega - I - \tilde{W}_k^{(0)}) G_{kk'}^{22(1)}(\omega) &= \Delta n_{kk'}^{-\sigma(d)} + \langle n^{(d)} \rangle (\epsilon_k^{(d)} - \tilde{W}_k^{(0)}) G_{kk'}^{12(1)}(\omega) + \\ &+ \langle n^{(d)} \rangle V_{ds} G_{kk'}^{s2(1)}(\omega) \end{aligned} \quad (3A-7)$$

Este novo sistema é formalmente idêntico ao sistema (3A-4), então é óbvio que:

$$\lim_{I \rightarrow \infty} G_{kk'}^{22(1)}(\omega) = \lim_{I \rightarrow \infty} G_{kk'}^{12(1)}(\omega) = \lim_{I \rightarrow \infty} G_{kk'}^{s2(1)}(\omega) = 0 \quad (3A-8)$$

Finalmente, usando o mesmo procedimento, temos o seguinte sistema que envolve o propagador  $G_{ij}^{2s(1)}(\omega)$ :

$$\omega G_{ij}^{ss(1)}(\omega) - \sum_{\ell} T_{i\ell}^{(s)} G_{\ell j}^{ss(1)}(\omega) - V_{sd} G_{ij}^{1s(1)}(\omega) = \sum_{\ell} J^{(s)}(R_i, R_{\ell}) \langle S^Z \rangle_{\sigma} G_{\ell j}^{ss(0)}(\omega) \quad (3A-9a)$$

$$\begin{aligned} \omega G_{ij}^{1s(1)}(\omega) - \sum_{\ell} T_{i\ell}^{(d)} G_{\ell j}^{1s(1)}(\omega) - V_{ds} G_{\ell j}^{ss(1)}(\omega) - I G_{ij}^{2s(1)}(\omega) \\ = \sum_{\ell} J^{(d)}(R_i, R_{\ell}) \langle S^Z \rangle_{\sigma} G_{\ell j}^{1s(0)}(\omega) \end{aligned} \quad (3A-9b)$$

$$(\omega - I) G_{ij}^{2s(1)}(\omega) - \sum_{\ell} \tilde{W}_{i\ell}^{(0)} G_{\ell j}^{2s(1)}(\omega) - \langle n^{(d)} \rangle \sum_{\ell} (T_{i\ell}^{(d)} - \tilde{W}_{i\ell}^{(0)}) G_{\ell j}^{1s(0)}(\omega)$$

cont.

$$\begin{aligned}
 - \langle n^{(d)} \rangle V_{ds} G_{ij}^{ss(1)}(\omega) &= \Delta n_{i-\sigma}^{(d)} V_{ds} G_{ij}^{ss(0)}(\omega) + A_i^\sigma G_j^{1s(0)}(\omega) + \\
 &+ \sum_{\ell} B_{i\ell}^\sigma G_{\ell j}^{1s(0)}(\omega)
 \end{aligned} \tag{3A-9c}$$

Transformando Fourier estas equações obtemos:

$$(\omega - \epsilon_k^{(s)}) G_{kk'}^{ss(1)}(\omega) = V_{sd} G_{ij}^{1s(1)}(\omega) + J^{(s)}(k, k') \langle S^Z \rangle_\sigma G_{k'}^{ss(0)}(\omega) \tag{3A-10a}$$

$$(\omega - \epsilon_k^{(d)}) G_{kk'}^{1s(1)}(\omega) = V_{ds} G_{kk'}^{ss(1)}(\omega) + I G_{kk'}^{2s(1)}(\omega) + J^{(d)}(k, k') \langle S^Z \rangle_\sigma G_{k'}^{1s(0)}(\omega) \tag{3A-10b}$$

$$\begin{aligned}
 (\omega - \epsilon_k^{(d)} - \tilde{W}_k^{(0)}) G_{kk'}^{2s(1)}(\omega) &= \langle n^{(d)} \rangle V_{ds} G_{kk'}^{ss(1)}(\omega) + \langle n^{(d)} \rangle (\epsilon_k^{(d)} - \tilde{W}_k^{(0)}) G_{kk'}^{1s(1)}(\omega) \\
 + \Delta n_{kk'}^{-\sigma(d)} V_{ds} G_{k'}^{ss(0)}(\omega) &+ A_{kk'}^\sigma G_{k'}^{1s(0)}(\omega) + B_{kk'}^\sigma G_{k'}^{2s(0)}(\omega)
 \end{aligned} \tag{3A-10c}$$

No limite de repulsão infinita temos o seguinte resultado:

$$\begin{aligned}
 I G_{kk'}^{2s(1)}(\omega) &= - \langle n^{(d)} \rangle (\epsilon_k^{(d)} - \tilde{W}_k^{(0)}) G_{kk'}^{1s(1)}(\omega) - \langle n^{(d)} \rangle V_{ds} G_{kk'}^{ss(1)}(\omega) \\
 - \Delta n_{kk'}^{-\sigma(d)} V_{ds} G_{k'}^{ss(0)}(\omega) &- A_{kk'}^\sigma G_{k'}^{1s(0)}(\omega) - B_{kk'}^\sigma G_{k'}^{2s(0)}(\omega)
 \end{aligned} \tag{3A-11}$$

Substituindo, então (3A-11) em (3A-10b) e resolvendo o sistema resultante, encontramos a seguinte equação para  $G_{kk'}^{ss(1)}(\omega)$ :

$$\left\{ \omega - \epsilon_k^{(s)} - \frac{\bar{n}^{(d)} |V_{sd}|^2}{\omega - \epsilon_k^{(d)} \bar{n}^{(d)} - \langle n^{(d)} \rangle \tilde{W}_k^{(o)}} \right\} G_{kk'}^{ss(1)}(\omega) = J^{(s)}(k, k') \langle S^z \rangle_\sigma G_{k'}^{ss(0)}(\omega) + \frac{V_{sd}}{\omega - \bar{n}^{(d)} \epsilon_k^{(d)} - \langle n^{(d)} \rangle \tilde{W}_k^{(o)}} \left\{ J^{(d)}(k, k') \langle S^z \rangle_\sigma G_{k'}^{1s(0)}(\omega) - \Delta n_{kk'}^{-\sigma(d)} V_{ds} G_{kk'}^{ss(0)}(\omega) - A_{kk'}^\sigma G_{k'}^{1s(0)}(\omega) - B_{kk'}^\sigma G_{k'}^{2s(0)}(\omega) \right\} \quad (3A-12)$$

Então, sabendo que os propagadores de ordem zero são finitos, da equação (3A-12) vemos que  $G_{kk'}^{ss(1)}(\omega)$  é finito neste limite, e que, através da equação (3A-10a),  $G_{kk'}^{1s(1)}(\omega)$  é finito também, assim podemos concluir, da equação (3A-10c), que o propagador  $G_{kk'}^{2s(1)}(\omega)$  se anula no limite de repulsão infinita.

o o o

APÊNDICE 3B

FORMA EXPLÍCITA DAS "SUSCEPTIBILIDADES"

Vamos iniciar por escrever o propagador em ordem zero de uma maneira mais conveniente. Da equação (3-20a) e das definições (3-21) obtemos:

$$g_k(\omega) = \frac{\omega - \epsilon_k^{(s)}}{(\omega - \bar{n}^{(d)} \epsilon_k^{(d)} - \langle n^{(d)} \rangle \tilde{w}_k^{(0)}) (\omega - \epsilon_k^{(s)}) - \bar{n}^{(d)} |V_{sd}|^2} \quad (3B-1)$$

O denominador de  $g_k(\omega)$  é uma equação de segundo grau cujas as soluções chamamos de  $E_k^{(1)}$  e  $E_k^{(2)}$ , então em termos destas soluções  $g_k(\omega)$  é escrito como:

$$g_k(\omega) = \frac{\omega - \epsilon_k^{(s)}}{(\omega - E_k^{(1)}) (\omega - E_k^{(2)})} \quad (3B-2)$$

Usando esta expressão para  $g_k(\omega)$  as "susceptibilidades" (3-45a) e (3-47a) serão escritas da seguinte maneira:

$$\chi_1(k, q) = -\frac{1}{2\pi} F_\omega \left\{ \frac{1}{D(\omega)} (\omega - \epsilon_{k+q}^{(s)}) (\omega - \epsilon_k^{(s)}) \right\}$$

cont.

$$\tilde{\chi}_1(k, q) = -\frac{1}{2\pi} F_\omega \left\{ \frac{1}{D(\omega)} \omega (\omega - \epsilon_{k+q}^{(s)}) (\omega - \epsilon_k^{(s)}) \right\}$$

$$\chi(k, q) = -\frac{1}{2\pi} F_\omega \left\{ \frac{1}{D(\omega)} \right\}$$

$$\chi_2(k, q) = -\frac{1}{2\pi} F_\omega \left\{ \frac{1}{D(\omega)} (\omega - \epsilon_k^{(s)}) \right\}$$

$$\tilde{\chi}_2(k, q) = -\frac{1}{2\pi} F_\omega \left\{ \frac{1}{D(\omega)} \omega (\omega - \epsilon_k^{(s)}) \right\}$$

$$\chi_3(k, q) = -\frac{1}{2\pi} F_\omega \left\{ \frac{1}{D(\omega)} \frac{1}{(\omega - \epsilon_{k+q}^{(s)})} \right\}$$

$$\chi_4(k, q) = -\frac{1}{2\pi} F_\omega \left\{ \frac{1}{(\omega - \epsilon_{k+q}^{(s)}) (\omega - E_k^{(1)}) (\omega - E_k^{(2)})} \right\} \quad (3B-3)$$

onde  $D(\omega)$  é definido por

$$D(\omega) = (\omega - E_{k+q}^{(1)}) (\omega - E_{k+q}^{(2)}) (\omega - E_k^{(1)}) (\omega - E_k^{(2)})$$

A expressão final para as "susceptibilidades" é obtida usando-se a identidade:

$$\frac{1}{(\omega - E_k^{(\mu)}) (\omega - E_{k'}^{(\nu)})} = \frac{1}{E_k^{(\mu)} - E_{k'}^{(\nu)}} \left\{ \frac{1}{\omega - E_k^{(\mu)}} - \frac{1}{\omega - E_{k'}^{(\nu)}} \right\} \quad (3B-4)$$

e a propriedade do símbolo  $F_\omega$  :

$$F_\omega \left\{ \frac{n(\omega)}{\omega - E_k^{(\mu)}} \right\} = 2\pi n(E_k^{(\mu)}) f(E_k^{(\mu)}) \quad (3B-5)$$

onde a função  $n(\omega)$  não tem polos, e  $f(\epsilon_k)$  é a função de Fermi-Dirac. Então as equações (3B-3) tem a forma explícita:

$$\chi_1(k, q) = \sum_{\mu, \nu} (-1)^{\mu+\nu} \frac{1}{D_{\mu, \nu}(k, q)} \left\{ \begin{aligned} & (E_{k+q}^{(\mu)} - \epsilon_{k+q}^{(s)}) (E_{k+q}^{(\mu)} - \epsilon_k^{(s)}) f(E_{k+q}^{(\mu)}) \\ & - (E_k^{(\nu)} - \epsilon_{k+q}^{(s)}) (E_k^{(\nu)} - \epsilon_k^{(s)}) f(E_k^{(\nu)}) \end{aligned} \right\}$$

$$\tilde{\chi}_1(k, q) = \sum_{\mu, \nu} (-1)^{\mu+\nu} \frac{1}{D_{\mu, \nu}(k, q)} \left\{ \begin{aligned} & E_{k+q}^{(\mu)} (E_{k+q}^{(\mu)} - \epsilon_{k+q}^{(s)}) (E_{k+q}^{(\mu)} - \epsilon_k^{(s)}) f(E_{k+q}^{(\mu)}) \\ & - E_k^{(\nu)} (E_k^{(\nu)} - \epsilon_{k+q}^{(s)}) (E_k^{(\nu)} - \epsilon_k^{(s)}) f(E_k^{(\nu)}) \end{aligned} \right\}$$

$$\chi(k, q) = \sum_{\mu, \nu} (-1)^{\mu+\nu} \frac{1}{D_{\mu, \nu}(k, q)} f(E_{k+q}^{(\mu)}) - f(E_k^{(\nu)})$$

cont.



$$\chi_2(k, q) = \sum_{\mu, \nu} (-1)^{\mu+\nu} \frac{1}{D_{\mu, \nu}(k, q)} \left\{ (E_{k+q}^{(\mu)} - \epsilon_k^{(s)}) f(E_{k+q}^{(\mu)}) - (E_{k+q}^{(\nu)} - \epsilon_k^{(s)}) f(E_k^{(\nu)}) \right\}$$

$$\tilde{\chi}_2(k, q) = \sum_{\mu, \nu} (-1)^{\mu+\nu} \frac{1}{D_{\mu, \nu}(k, q)} \left\{ E_{k+q}^{(\mu)} (E_{k+q}^{(\mu)} - \epsilon_k^{(s)}) f(E_{k+q}^{(\mu)}) - E_k^{(\nu)} (E_k^{(\nu)} - \epsilon_k^{(s)}) f(E_k^{(\nu)}) \right\}$$

$$\chi_3(k, q) = \sum_{\mu, \nu} (-1)^{\mu+\nu} \frac{1}{D_{\mu, \nu}(k, q)} \left\{ \frac{f(\epsilon_{k+q}^{(s)}) - f(E_{k+q}^{(\mu)})}{\epsilon_{k+q}^{(s)} - E_{k+q}^{(\mu)}} - \frac{f(\epsilon_{k+q}^{(s)}) - f(E_k^{(\nu)})}{\epsilon_{k+q}^{(s)} - E_k^{(\nu)}} \right\}$$

$$\chi_4(k, q) = \frac{1}{E_k^{(1)} - E_k^{(2)}} \left\{ \frac{f(\epsilon_{k+q}^{(s)}) - f(E_k^{(1)})}{\epsilon_{k+q}^{(s)} - E_k^{(1)}} - \frac{f(\epsilon_{k+q}^{(s)}) - f(E_k^{(2)})}{\epsilon_{k+q}^{(s)} - E_k^{(2)}} \right\}$$

(3B-6)

onde:

$$D_{\mu, \nu}(k, q) = (E_{k+q}^{(1)} - E_{k+q}^{(2)}) (E_k^{(1)} - E_k^{(2)}) (E_{k+q}^{(\mu)} - E_k^{(\nu)})$$

∴ ∴ ∴

COMENTÁRIOS SOBRE OS CAPÍTULOS 2 E 3

Nestes capítulos calculamos a polarização de spin utilizando duas aproximações diferentes no tratamento das correlações Coulombianas. Os estados de condução foram descritos em ambos os casos da mesma maneira (metais tipo transição), assim como a perturbação externa associada a um spin localizado; pretendemos com isto comparar entre si o papel das aproximações utilizadas no cálculo da polarização de spin.

Nos dois capítulos fizemos uma comparação com os resultados obtidos na aproximação Hubbard usual [31]. No capítulo 2 esta comparação foi feita durante a resolução do problema e no capítulo 3 no parágrafo 1-d. Estes dois esquemas introduzem, com relação ao procedimento Hubbard usual, além de uma diferente renormalização das energias a um elétron, termos em primeira ordem associados aos "tempos de vida" ou aos "deslocamentos de banda".

Outro resultado de caráter geral é a possibilidade de se definir independente da aproximação adotada a noção de "susceptibilidades parciais", associadas a existência de um acoplamento entre as bandas (nos casos em questão através da hibridização s-d). Em cada caso, entretanto, a forma explícita de  $\chi^{dd}$ ,  $\chi^{ds}$ ,  $\chi^{ss}$  e  $\chi^{sd}$ , depende do tipo de aproximação envolvido. A magnetização s, que envolve  $\chi^{ss}$  e  $\chi^{sd}$ , não foi calculada explicitamente, entretanto como foi notado no capítulo 2 e será discutido nos capítulos 4 e 5, o propagador s-s fica determinado completamente dados  $\Delta n_{q-\sigma}^{(d)}$  e grandezas similares ( $S_{i-\sigma}$ ,  $V_{i-\sigma}$ ). Portanto uma vez resolvido o problema d-d auto-consistentemente a magnetização s fica completamente determinada.

Como outro comentário queremos enfatizar que os cálculos da polariza

ção de spin (encarados como um problema de resposta linear) fornecem um critério para a ocorrência de instabilidades magnéticas nos sistemas discutidos ou seja metais tipo transição. Dentro deste contexto os cálculos realizados nos capítulos 2 e 3 generalizam resultados da literatura. Hubbard e Jain [36] calcularam as condições de instabilidade magnética dentro da aproximação Hubbard usual. No capítulo 2 este resultado é generalizado para incluir o efeito da "correção de espalhamento" e a existência da hibridização s-d; Dentro do esquema variacional Roth, Schweitzer e Maynard [33] calcularam para uma banda d estreita as condições de instabilidade através do cálculo da susceptibilidade. No capítulo 4 este resultado é estendido para incluir o efeito da hibridização s-d. Além desta extensão, em se tratando de um cálculo de polarização de spin, a ocorrência do termo  $w_{kk'}(J^{(d)})$  enfatiza o papel de "energia de tunelamento" da interação de troca  $J^{(d)}(R_i, R_j)$ .

Finalmente devemos notar que no método Roth (como discutimos no capítulo 3), a determinação de  $R_{kk'}$ , envolve uma ambiguidade. Uma proposta simples para contornar esta dificuldade foi levantada e discutida neste capítulo. Esta proposta é baseada no desacoplamento das funções de correlação envolvidas neste termo. Uma proposta alternativa para o problema do metal puro [34] consiste, no caso de bandas estreitas (tunelamento apenas entre próximos vizinhos), em obter auto-consistentemente a "massa efetiva" definida por  $w_k = A \epsilon_k$  através da integral de tunelamento calculada com um potencial cristalino dependente da densidade eletrônica  $n_\sigma(r)$ . No caso discutido no capítulo 3, levando-se em conta a quebra de invariância de translação, teríamos que expandir  $n_\sigma(r)$  em  $n_\sigma^{(0)}(r) + \Delta n_\sigma^{(1)}(r)$ . Portanto no termo  $w_{kk'}^{(1)}$  apareceria uma contribuição à variação do tunelamento efetivo. A aplicação destas propostas será tema de discussões futuras fora do âmbito desta tese.

*Comparação dos resultados*

O resultado dos cálculos feitos pelos dois métodos (equações (2-58) e (3-52)) exibem grande similaridade formal entre si e com o resultado da aproximação Hubbard usual [31]. Embora a estrutura da resposta magnética seja idêntica nestes casos existem importantes diferenças conceituais que devem ser discutidas.

Para analisar estes pontos vamos primeiro comparar as expressões para os propagadores  $d$ - $d$  no limite de repulsão infinita (equação (2-49) e (3-31)). Da equação (3-31) verifica-se que dentro do método Roth as correlações (com relação ao método Hubbard usual) estão presentes através dos deslocamentos de banda  $w_k^{(0)}$  (que intervêm nas energias  $\tilde{\epsilon}$  a um eletron,  $E_k = \bar{n}^{(d)} \epsilon_k^{(d)} + n^{(d)} w_k^{(0)}$ , e explicitamente no termo envolvendo  $\Delta n_{kk'}^{(d)}$ ) da correção em primeira ordem  $w_{kk'}^{(0)}$  e do deslocamento de banda associado à interação de troca  $w_{kk'}(J^{(d)})$ . A contribuição  $R_{kk'}$  ao termo  $w_{kk'}^{(0)}$ , que foi desprezada por simplicidade pode ser incluída através das sugestões propostas acima.

O termo  $w_{kk'}(J^{(d)})$  exhibe claramente (cf. equação (3-29) o papel de "tunelamento efetivo" desempenhado pela interação  $J^{(d)}(R_i, R_j)$ . Uma característica comum das três correções é que são independentes da frequência, contrastando com as correções de espalhamento introduzidas pelo esquema Hubbard. Como foi descrito no texto esta independência da frequência permite a definição de um acoplamento de troca efetivo  $J_{eff}^{(R)}(k, k')$ .

Na equação (2-49c) verificamos igualmente o aparecimento de três termos de correção. A função  $\lambda_\sigma(\omega)$  intervêm na renormalização das energias  $\tilde{\epsilon}$  a um eletron (através de  $E_k = \bar{n}^{(d)} \epsilon_k^{(d)} + n^{(d)} \lambda_\sigma(\omega)$  [19]), e explicitamen

te no termo proporcional a  $\Delta n_q^{(d)}$ . Devemos enfatizar que, além da dependência explícita em  $\omega$ , esta função contém uma parte real e uma parte imaginária, contrastando com  $w_k^{(0)}$  que é uma função real. A parte imaginária de  $\lambda_\sigma(\omega)$  é uma consequência do amortecimento (damping) introduzido pela "desordem" característica do esquema Hubbard.

A correção  $\lambda_q^{(J)}(\omega)$  introduzida na equação (2-49c) pode ser comparada com  $w_{kk'}^{(J^{(d)})}$  na medida que em ambas a interação de troca atua como um tunelamento efetivo. De fato, relembrando a definição de  $\lambda_q^{(J)}(\omega)$ , temos:

$$\lambda_i^{(J)}(\omega) = \sum_{\ell} T_{i\ell}^{(d)} \sum_m w_{\ell m, i} F(\omega) \sum_{\gamma=2}^4 H_{mi}^{(\gamma)} -$$

$$- \sum_{\ell} J^{(d)}(R_i, R_{\ell}) \langle S^z \rangle_{\sigma} \sum_m w_{\ell m, i} T_{mi}^{(d)}$$

onde  $H_{mi}^{(\gamma)}$  é definido em (2-26) e envolve diretamente  $J^{(d)}(R_m, R_i)$  ou simultaneamente  $J^{(d)}(R_i, R_j)$  e  $T_{ij}$ . Comparando-se com as expressões (3-29) vemos que também no caso Roth  $J^{(d)}(R_i, R_j)$  substitui  $T_{ij}^{(d)}$ , na expressão de  $w_{kk'}^{(J^{(d)})}$ , que envolve as funções de correlação de ordem zero. No caso Hubbard, da expressão acima, verifica-se que a correção à dinâmica Hubbard usual, do metal puro acha-se incluída em  $w_{\ell m, i}$ . Portanto esta função desempenha o papel correspondente às funções de correlação em ordem zero do método Roth. É interessante enfatizar também, que no caso da correção de espalhamento, devido à dependência em  $\omega$  das correções não se consegue definir, como no caso Roth, um acoplamento de troca efetivo, à não ser que se pense em um acoplamento dependente da energia  $\omega$  (alterando-se portanto a característica geral deste problema).

Finalmente um comentário sobre os termos  $w_{kk'}^{(1)}$  e  $\Delta n_q^{(d)} \lambda_q(\omega)$ . Devemos lembrar que  $w_{kk'}^{(1)}$  estão incluídas as correções em primeira ordem às funções de correlação caracterizadas pelo movimento dos elétrons entre sítios  $i$  e  $j$ . Em ordem zero estas funções dependem apenas da diferença  $i-j$ , mas em presença de perturbações passam a depender de  $i$  e de  $j$ , portanto de  $k$  e  $k'$ . No correspondente Hubbard este termo está associado à flutuação do número de ocupação  $\Delta n_i$  incorporado no "tunelamento efetivo"  $H_{mi}^{(1)}$  da equação (2-28c). Daí sua dependência apenas em  $k-k' = q$  contrastando com o correspondente Roth.

Uma vez feita a comparação entre as equações de movimento vamos comparar os resultados obtidos para a magnetização (equações (3-52) e (2-58)). Os denominadores destas equações podem ser considerados como fatores de amplificação para a resposta magnética (no mesmo sentido que os fatores de Stoner na teoria Hartree-Fock [8]), e ao mesmo tempo fornecem um critério de ocorrência de instabilidades magnéticas. Eles são escritos da seguinte forma:

$$D_{\text{Roth}} = \{1 + N_1(q) - N_W(q)\} \{1 + N_{\text{eff}}^{(d)}(q)\} - E_{\text{eff}}^{(d)}(q) \chi_0(q)$$

$$D_{\text{Hubb}} = \{1 + N_0(q)\} \{1 + N^{(d)}(q)\} - E^{(d)}(q) \chi_0(q)$$

Inicialmente devemos notar que  $D_{\text{Roth}}$  e  $D_{\text{Hubb}}$  tem a mesma estrutura formal que o correspondente no método Hubbard usual. Da expressão  $D_{\text{Roth}}$  vemos que  $N_W(q)$  aparece explicitamente como uma correção ao termo  $N_1(q)$  o qual formalmente é idêntico ao termo correspondente obtido na aproximação

Hubbard usual. A diferença reside apenas nas energias à um elétron as quais são corrigidas no método Roth pelo deslocamento de banda. No caso de  $D_{\text{Hubb}}$  a correção está no texto, incluída implicitamente em  $N_0(q)$ . Entretanto usando-se a definição (2-57b) de  $N_0(q)$  e a forma explícita de  $\chi_1(k,q)$  (2-53b) vemos que também é possível explicitar as correções associadas à  $\lambda(\omega)$  sob a forma:

$$N_0(q) = N_0^{(1)}(q) + N_0^{(\lambda)}(q)$$

Neste caso  $N_0^{(1)}(q)$  possui a estrutura idêntica à  $N_1(q)$  e ao termo correspondente no esquema Hubbard usual, com a diferença fundamental em relação à  $N_1(q)$  que a renormalização neste caso envolve uma parte imaginária. Como discutiremos adiante este fato implica na existência de "novas funções de Fermi".

Os termos  $N_{\text{eff}}^{(d)}(q)$  e  $N^{(d)}(q)$  (cf. equação (3-49b) e (2-55b) excluídos os termos de hibridização s-d envolvem a susceptibilidade  $\chi_1(k,q)$  a qual tem estrutura idêntica nos dois casos. Entretanto devemos lembrar que  $N_{\text{eff}}^{(d)}(q)$  envolve apenas  $\epsilon_{k+q}^{(d)}$  ao passo que  $N^{(d)}(q)$  se compara diretamente com a aproximação Hubbard usual através de  $\epsilon_{k+q}^{(d)} - \epsilon_k^{(d)}$ . Isto se deve fundamentalmente à existência e a forma da correção em primeira ordem do deslocamento de banda típico do método Roth. Na etapa de se calcular  $\Omega_q(V)$  e  $\Omega_q(T)$  o termo em  $\epsilon_k^{(d)}$  típico do método usual se cancela com a contribuição do deslocamento de banda. Por outro lado  $E_{\text{eff}}^{(d)}$  e  $E^{(d)}(q)$  também envolvem correções que podem ser separadas analogamente ao caso de  $\{N_1(q) - N_W(q)\}$  e  $N_0(q)$ . Finalmente as susceptibilidades  $\chi_0(q)$  nos dois casos são formalmente idênticas, exceto pela diferente renormalização das energias à um elétron como discutimos acima.

Finalmente vamos discutir, no caso mais simples, que corresponde à  $\chi_1(k,q)$  (equações (2-53b) e (2-45a)) em ausência de hibridização, a influência das renormalizações  $n^{(d)} \lambda(\omega)$  e  $n^{(d)} w_q^{(0)}$  respectivamente. A correção  $\lambda(\omega)$  como demonstrado por Hubbard [19] possuem partes real e parte imaginária  $\lambda_{\sigma}(\omega \pm i\delta) = \lambda^{(1)} \mp i\pi \lambda^{(2)}$  nestas condições e lembrando que  $g_k(\omega) = (\omega - \bar{n}^{(d)} \epsilon_k - n^{(d)} \lambda(\omega))^{-1}$  temos de (2-53b) após a separação em frações simples:

$$\chi_1(k,q) = - \frac{1}{\bar{n}^{(d)} (\epsilon_{k+q} - \epsilon_k^{(d)})} F_{\omega} \{ g_{k+q}(\omega) - g_k(\omega) \}$$

O cálculo explícito de  $F_{\omega} \{ g_k(\omega) \}$  pode ser feito de maneira simples obtendo-se o seguinte resultado:

$$F_{\omega} \{ g_k(\omega) \} = \tilde{f}_1(\epsilon_k) = \int f(\omega) d\omega \frac{n^{(d)} \lambda^{(2)}(\omega)}{[\omega - \bar{n}^{(d)} \epsilon_k^{(d)} - n^{(d)} \lambda^{(1)}(\omega)]^2 + \pi^2 (n^{(d)})^2 (\lambda^{(2)}(\omega))^2}$$

Portanto:

$$\chi_1(k,q) = \frac{\tilde{f}_1(\epsilon_k) - \tilde{f}_1(\epsilon_{k+q})}{\bar{n}^{(d)} (\epsilon_{k+q}^{(d)} - \epsilon_k^{(d)})}$$

Vemos então que esta susceptibilidade tem a mesma estrutura que a correspondente no método Hubbard usual à condição que novas "funções de Fermi" sejam definidas ( $\tilde{f}_1(\epsilon_k)$ ) as quais podem assumir valores que não necessariamente



iguais à 0 ou 1 como a função de Fermi habitual  $f(\epsilon_k)$ .

Devemos enfatizar que a parte imaginária da auto-energia  $\lambda(\omega)$  é a responsável pela introdução destas novas funções. Portanto  $\chi_m^{\lambda}(\omega)$  tem formalmente o mesmo papel que os potenciais de impureza, no caso da polarização de spin ([8] e cf. o capítulo 4). Por comparação consideremos o caso da aproximação Roth. No apêndice 3B, esta susceptibilidade é calculada explicitamente; para  $|V_{sd}| = 0$  encontramos:

$$\chi_1(k, q) = \frac{f(E_k^R) - f(E_{k+q}^R)}{E_{k+q}^R - E_k^R}$$

onde  $E_k^R = \bar{n}^{(d)} \epsilon_k^{(d)} + n^{(d)} W_k^{(o)}$

Se desprezarmos a parte dependente de  $k$  do deslocamento de banda (o qual apenas introduz uma nova massa efetiva [34]) encontra-se:

$$\chi_1(k, q) = \frac{f(E_k^R) - f(E_{k+q}^R)}{\bar{n}^{(d)} (\epsilon_{k+q}^{(d)} - \epsilon_k^{(d)})}$$

onde

$$E_k^R = \bar{n}^{(d)} \epsilon_k^{(d)} + n^{(d)} W_1^{(o)}, \quad W_1^{(o)} \text{ independente de } k.$$

A ausência da parte imaginária no método Roth implica que na susceptibilidade as funções de Fermi sejam as habituais. Portanto com relação ao tratamento Hubbard usual tem-se o mesmo denominador e o argumento das funções de Fermi se encontra acrescida de  $n^{(d)} W_1^{(o)}$ .

## CAPÍTULO 4

### *PERTURBAÇÕES LOCALIZADAS NA POLARIZAÇÃO DE SPIN*

Neste capítulo vamos discutir os efeitos das perturbações introduzidas por uma impureza magnética de terra rara, na polarização de spin de uma matriz tipo metal de transição.

Consideraremos essencialmente que a impureza introduz, além do momento magnético localizado, dois tipos de perturbações: os efeitos associados à diferença de carga e de linha entre a impureza e a matriz, e os efeitos devido à diferença de repulsão Coulombiana intra-atômica entre os sítios da matriz e o da impureza. Estas perturbações, em contraste com o acoplamento de troca com o spin localizado, não serão tratadas em "teoria de perturbações". Para isso vamos assumir o esquema Hartree-Fock e a hipótese de um potencial de impureza localizado. É interessante ressaltar que tendo em vista razões de simplicidade vamos desprezar a repulsão Coulombiana na matriz; a inclusão desta será discutida no capítulo 5.

Este capítulo se divide em duas seções: na primeira apresentamos a Hamiltoniana adotada e obtemos os propagadores em ordem zero e primeira ordem (nos parâmetros de troca), usando o método das funções de Green Zubarev [30], na aproximação Hartree-Fock. Na seção II resolvemos o problema da auto-consistência e obtemos as magnetizações  $s$  e  $d$ , aproximando as integrais de troca por funções independentes dos vetores de onda ( $k$  e  $k'$ ). Este resultado é discutido e comparado com outros trabalhos.

## I - FORMULAÇÃO DO PROBLEMA

### a) Descrição do modelo

A matriz, tipo metal de transição, é descrita por duas bandas, s e d, superpostas descritas por:

$$\mathcal{H}_0 = \sum_{i,j,\sigma} T_{ij}^{(s)} c_{i\sigma}^+ c_{i\sigma} + \sum_{i,j,\sigma} T_{ij}^{(d)} d_{i\sigma}^+ d_{j\sigma} \quad (4-1)$$

onde para simplificar os cálculos desprezamos a hibridização s-d na matriz, frente à "forte" mistura induzida pela impureza. As correlações na banda "d" também foram desprezadas.

A impureza introduz dois tipos de perturbações à um elétron: os efeitos do excesso de carga, através de um potencial do tipo proposto por Friedel [13] e efeitos de spin através do acoplamento de intercâmbio entre o momento localizado e os estados de condução. Consideremos primeiro os efeitos de carga; assumiremos que a blindagem é feita quase que inteiramente pelos elétrons na banda "d", e que a impureza induz uma mistura s-d em seu sítio. Então a Hamiltoniana associada a estes efeitos é dada por:

$$\mathcal{H}_{ch} = \sum_{\sigma} V_{dd} n_{0\sigma}^{(d)} + \sum_{\sigma} \left\{ V_{sd} c_{0\sigma}^+ d_{0\sigma} + V_{ds} d_{0\sigma}^+ c_{0\sigma} \right\} \quad (4-2)$$

O acoplamento de troca entre o spin localizado e as bandas de condução é dado por:

$$\mathcal{L}_{ex} = - \sum_{i,j,\sigma} J^{(s)}(R_i, R_j) \langle S^z \rangle_{\sigma} c_{i\sigma}^+ c_{j\sigma} - \sum_{i,j,\sigma} J^{(d)}(R_i, R_j) \langle S^z \rangle_{\sigma} d_{i\sigma}^+ d_{j\sigma} \quad (4-3)$$

onde foi admitida a forma mais geral das integrais de intercâmbio (a dependência em  $k$  e  $k'$ ).

Finalmente, vamos considerar que, para os elétrons na banda  $d$ , a diferença do valor da repulsão Coulombiana intra-atômica entre os átomos da matriz e a impureza introduz uma importante fonte de espalhamento. Então este termo será descrito por:

$$\mathcal{L}_{cc} = \Delta U n_{o\uparrow}^{(d)} n_{o\downarrow}^{(d)} \quad \text{onde} \quad \Delta U = U_{imp} - U_{matriz} \quad (4-4)$$

O problema definido pela Hamiltoniana  $H_0 + H_{ch} + H_{ex}$ , já foi discutido anteriormente [35], e o nosso objetivo é o de estudar, incluindo o termo  $H_{cc}$ , os efeitos de  $\Delta U$  neste problema de polarização de spin. Então a Hamiltoniana assumida para este capítulo será dada por:

$$H = H_0 + H_{ch} + H_{cc} + H_{ex} \quad (4-5)$$

*b) Equações de movimento (Aproximação Hartree-Fock)*

Para o cálculo das magnetizações induzidas pelo momento localizado nós necessitamos dos propagadores  $G_{ij}^{dd}(\omega) = \langle\langle d_{i\sigma}; d_{j\sigma}^+ \rangle\rangle_{\omega}$  e  $G_{ij}^{ss}(\omega) = \langle\langle c_{i\sigma}; c_{j\sigma}^+ \rangle\rangle_{\omega}$  calculados em ordem zero e primeira ordem nos parâmetros da interação de troca. Como a Hamiltoniana do problema (4-5) envolve termos de correlação Coulombiana nós necessitamos de algum método de apro

ximação para desacoplar as equações de movimento. Neste capítulo nós usaremos a aproximação Hartree-Fock, que nos permite a comparação com resultados obtidos anteriormente [16]. Então usando a Hamiltoniana (4-5) e a aproximação Hartree-Fock, as equações de movimento para o propagador "d", serão escritas como:

$$\begin{aligned} \omega G_{ij}^{dd}(\omega) = & \frac{1}{2\pi} \delta_{ij} + \sum_{\ell} T_{i\ell}^{(d)} G_{\ell j}^{dd}(\omega) + \delta_{i0} V_{dd} G_{0j}^{dd}(\omega) + \delta_{i0} \Delta U \langle n_{0-\sigma}^{(d)} \rangle G_{0j}^{dd}(\omega) \\ & + \delta_{i0} V_{ds} G_{0j}^{sd}(\omega) - \sum_{\ell} J^{(d)}(R_i, R_{\ell}) \langle S^z \rangle G_{\ell j}^{dd}(\omega) \end{aligned} \quad (4-6a)$$

e

$$\omega G_{ij}^{sd}(\omega) = \sum_{\ell} T_{i\ell}^{(s)} G_{\ell j}^{sd}(\omega) + \delta_{i0} V_{sd} G_{0j}^{dd}(\omega) - \sum_{\ell} J^{(s)}(R_i, R_{\ell}) \langle S^z \rangle_{\sigma} G_{\ell j}^{sd}(\omega) \quad (4-6b)$$

Da mesma maneira obtemos as equações para o propagador "s":

$$\begin{aligned} \omega G_{ij}^{ss}(\omega) = & \frac{1}{2\pi} \delta_{ij} + \sum_{\ell} T_{i\ell}^{(s)} G_{\ell j}^{ss}(\omega) + \delta_{i0} V_{sd} G_{0j}^{ds}(\omega) - \\ & - \sum_{\ell} J^{(s)}(R_i, R_{\ell}) \langle S^z \rangle_{\sigma} G_{\ell j}^{ss}(\omega) \end{aligned} \quad (4-7a)$$

$$\begin{aligned} \omega G_{ij}^{ds}(\omega) = & \sum_{\ell} T_{i\ell}^{(d)} G_{\ell j}^{ds}(\omega) + \delta_{i0} V_{dd} G_{0j}^{ds}(\omega) + \delta_{i0} \Delta U \langle n_{0-\sigma}^{(d)} \rangle_{\sigma} G_{0j}^{ds}(\omega) \\ & + \delta_{i0} V_{ds} G_{0j}^{ss}(\omega) - \sum_{\ell} J^{(d)}(R_i, R_{\ell}) \langle S^z \rangle_{\sigma} G_{\ell j}^{ds}(\omega) \end{aligned} \quad (4-7b)$$

As equações (4-6) e (4-7) são válidas em qualquer ordem nas perturbações  $J^{(s)}$  e  $J^{(d)}$ . Como queremos calcular a polarização de spin (resposta, em primeira ordem à presença do momento localizado), nós precisamos obter as soluções em primeira ordem e em ordem zero destas equações.

c) Propagadores em ordem zero

Transformando Fourier as equações (4-6), na ausência dos acoplamentos de troca, nós obtemos:

$$(\omega - \epsilon_k^{(d)}) G_{kk'}^{dd(0)}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \delta_{kk'} + V_{dd} \sum_{k''} G_{k''k'}^{dd(0)}(\omega) + V_{ds} \sum_{k''} G_{k''k'}^{sd(0)}(\omega) \quad (4-8a)$$

$$(\omega - \epsilon_k^{(s)}) G_{kk'}^{sd(0)}(\omega) = V_{sd} \sum_{k''} G_{k''k'}^{dd(0)}(\omega) \quad (4-8b)$$

Na equação (4-8a) definimos o potencial Hartree-Fock localizado  $V_{dd}^\sigma$ , que será determinado autoconsistentemente através do propagador  $G_{kk'}^{dd(0)}(\omega)$ :

$$V_{dd}^\sigma = V_{dd} + \Delta U \langle n_{0-\sigma}^{(d)} \rangle^{(0)} = V_{dd} + \Delta U \sum_{k,q} F_\omega \left\{ G_{k+q,k}^{dd(0)}(\omega) \right\} \quad (4-8c)$$

onde o símbolo  $F_\omega$  é definido por:

$$F_\omega \{G(\omega)\} = \lim_{\delta \rightarrow 0} i \int d\omega \left[ G(\omega + i\delta) - G(\omega - i\delta) \right]$$

Para resolver o par de equações (4-8a) e (4-8b), vamos introduzir as seguintes funções auxiliares (válidas em qualquer ordem de perturbação):

$$g_{k'k}^{dd}(\omega) = \sum_{k''} G_{k''k'}^{dd}(\omega) \quad \text{e} \quad g_{k'k}^{sd}(\omega) = \sum_{k''} G_{k''k'}^{sd}(\omega); \quad \text{desta maneira teremos:}$$

$$G_{kk'}^{dd(o)}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \frac{1}{\omega - \epsilon_k^{(d)}} + \frac{1}{\omega - \epsilon_k^{(d)}} V_{dd}^{\sigma} g_{k'}^{dd(o)}(\omega) + \frac{1}{\omega - \epsilon_k^{(d)}} V_{ds} g_{k'}^{sd(o)}(\omega) \quad (4-9a)$$

$$G_{kk'}^{sd(o)}(\omega) = \frac{1}{\omega - \epsilon_k^{(s)}} V_{sd} g_{k'}^{dd(o)}(\omega) \quad (4-9b)$$

Somando em  $k$  estas equações, e introduzindo as seguintes definições:

$$F^{(d)}(\omega) = \sum_k \frac{1}{\omega - \epsilon_k^{(s)}} \quad \text{e} \quad F^{(s)}(\omega) = \sum_k \frac{1}{\omega - \epsilon_k^{(s)}}$$

resolve-se facilmente este sistema para  $g_{k'k}^{dd(o)}$  e  $g_{k'k}^{sd(o)}$ ; obtem-se:

$$g_{k'k}^{dd(o)}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \frac{1}{1 - V_{dd}^{\sigma} F^{(d)}(\omega) - |V_{sd}|^2 F^{(s)}(\omega) F^{(d)}(\omega)} \frac{1}{\omega - \epsilon_{k'}^{(d)}} \quad (4-9c)$$

e

$$g_{k'k}^{sd(o)}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \frac{V_{sd} F^{(s)}(\omega)}{1 - V_{dd}^{\sigma} F^{(d)}(\omega) - |V_{sd}|^2 F^{(s)}(\omega) F^{(d)}(\omega)} \frac{1}{\omega - \epsilon_{k'}^{(d)}} \quad (4-9d)$$

Substituindo-se, então, as equações (4-9c) e (4-9d) em (4-9a) e (4-9b), obtém-se a solução em ordem zero. É útil escrever esta solução em termos de "matrizes T de espalhamento", definidas da seguinte maneira:

$$T_{\sigma}^{dd}(\omega) = \frac{V_{dd}^{\sigma} + |V_{sd}|^2 F^{(s)}(\omega)}{1 - V_{dd}^{\sigma} F^{(d)}(\omega) - |V_{sd}|^2 F^{(s)}(\omega) F^{(d)}(\omega)} \quad (4-10a)$$

$$T_{\sigma}^{sd}(\omega) = \frac{V_{sd}}{1 - V_{dd}^{\sigma} F^{(d)}(\omega) - |V_{sd}|^2 F^{(s)}(\omega) F^{(d)}(\omega)} \quad (4-10b)$$

Então, usando estas definições os propagadores em ordem zero serão escritos como:

$$G_{kk';\sigma}^{dd(o)}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \left\{ \frac{1}{\omega - \epsilon_k^{(d)}} \delta_{kk'} + \frac{1}{\omega - \epsilon_k^{(d)}} T_{\sigma}^{dd}(\omega) \frac{1}{\omega - \epsilon_{k'}^{(d)}} \right\} \quad (4-10c)$$

$$G_{kk';\sigma}^{sd(o)}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \frac{1}{\omega - \epsilon_k^{(s)}} T_{\sigma}^{sd}(\omega) \frac{1}{\omega - \epsilon_{k'}^{(d)}} \quad (4-10d)$$

As equações (4-10) especificam completamente os propagadores em ordem zero. Entretanto resta-nos ainda o problema autoconsistente definido pela equação



(4-8c). Substituindo-se a equação (4-10c) em (4-8c) nós obtemos a seguinte equação de autoconsistência:

$$\begin{aligned}
 V_{dd}^{\sigma} &= V_{dd} + \Delta U \sum_{k,q} F_{\omega} \left\{ \frac{\delta_{q,0}}{\omega - \epsilon_k^{(d)}} + \frac{1}{\omega - \epsilon_{k+q}^{(d)}} T_{\sigma}^{dd}(\omega, V_{dd}^{\sigma}) \frac{1}{\omega - \epsilon_k^{(d)}} \right\} \\
 &= V_{dd} + \Delta U \sum_k f(\epsilon_k^{(d)}) + \Delta U \sum_{k,q} F_{\omega} \left\{ \frac{1}{\omega - \epsilon_{k+q}^{(d)}} T_{\sigma}^{dd}(\omega, V_{dd}^{\sigma}) \frac{1}{\omega - \epsilon_k^{(d)}} \right\} \\
 &= V_{dd} + \Delta U \sum_k f(\epsilon_k^{(d)}) + \Delta U F_{\omega} \left\{ [F^{(d)}(\omega)]^2 T^{dd}(\omega, V_{dd}^{\sigma}) \right\} \quad (4-11)
 \end{aligned}$$

Daqui por diante assumiremos que a solução autoconsistente de (4-11) corresponde ao caso paramagnético, isto é  $V_{dd}^{\uparrow} = V_{dd}^{\downarrow} = \tilde{V}_{dd}$ . Consequentemente na solução do problema em primeira ordem, que discutiremos a seguir, vamos supor que os propagadores  $G_{kk'}^{dd(0)}(\omega)$  e  $G_{kk'}^{sd(0)}(\omega)$ , assim como as matrizes de espalhamento, são independentes do spin, com  $\tilde{V}_{dd} = V_{dd} + \Delta U \langle n_0^{(d)} \rangle^{(0)}$ .

Da mesma maneira que obtivemos os propagadores "d", podemos calcular os propagadores "s" a partir da equação (4-7). Desta forma temos:

$$G_{kk'}^{ss(0)}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \left\{ \frac{\delta_{kk'}}{\omega - \epsilon_k^{(s)}} + \frac{1}{\omega - \epsilon_k^{(s)}} T^{ss}(\omega) \frac{1}{\omega - \epsilon_{k'}} \right\} \quad (4-12a)$$

e

$$G_{kk'}^{ds(o)}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \frac{1}{\omega - \epsilon_k^{(d)}} T^{ds}(\omega) \frac{1}{\omega - \epsilon_{k'}^{(s)}} \quad (4-12b)$$

onde as matrizes de espalhamento foram definidas por:

$$T^{ss}(\omega) = \frac{|V_{sd}|^2 F^{(d)}(\omega)}{1 - \tilde{V}_{dd} F^{(d)}(\omega) - |V_{sd}|^2 F^{(s)}(\omega) F^{(d)}(\omega)} \quad (4-12c)$$

$$T^{ds}(\omega) = \frac{V_{ds}}{1 - \tilde{V}_{dd} F^{(d)}(\omega) - |V_{sd}|^2 F^{(s)}(\omega) F^{(d)}(\omega)} \quad (4-12d)$$

d) Cálculo dos propagadores em primeira ordem

Transformando Fourier as equações (4-6) e colecionando os termos em primeira ordem nos parâmetros de troca, obtemos:

$$\begin{aligned} (\omega - \epsilon_k^{(d)}) G_{kk'}^{dd(1)}(\omega) &= V_{dd} \sum_{k''} G_{k''k'}^{dd(1)}(\omega) + \Delta U \Delta n_{0-\sigma}^{(d)} \sum_{k''} G_{k''k'}^{dd(o)}(\omega) + \\ &+ V_{ds} \sum_{k''} G_{k''k'}^{sd(1)}(\omega) - \sum_{k''} J^{(d)}(k, k'') \langle S^z \rangle_{\sigma} G_{k''k'}^{dd(o)}(\omega) \end{aligned} \quad (4-13a)$$

e

$$(\omega - \epsilon_k^{(s)}) G_{kk'}^{sd(1)}(\omega) = V_{sd} \sum_{k''} G_{k''k'}^{dd(1)}(\omega) - \sum_{k''} J^{(s)}(k, k'') \langle S^z \rangle_{\sigma} G_{k''k'}^{sd(o)}(\omega) \quad (4-13b)$$

Na equação (4-13a)  $\Delta n_{0-\sigma}^{(d)}$  é a variação em primeira ordem, da ocupação do sítio de impureza, induzida pelas perturbações "externas"  $J^{(s)}$  e  $J^{(d)}$ .

Para resolver estas equações usamos novamente as funções  $g_k^{dd}(\omega)$  e  $g_k^{sd}(\omega)$ , definidas anteriormente, para os propagadores em ordem zero e primeira ordem. Desta maneira somando em  $k$  as equações (4-13) obtemos:

$$g_{k'}^{dd(1)}(\omega) = \tilde{V}_{dd} F^{(d)}(\omega) g_{k'}^{dd(1)}(\omega) + V_{ds} F^{(d)}(\omega) g_{k'}^{sd(1)}(\omega) + \Delta U \Delta n_{0-\sigma}^{(d)} F^{(d)}(\omega) g_{k'}^{dd(0)}(\omega) + \sum_k \frac{1}{\omega - \epsilon_k^{(d)}} \gamma_{kk'}^{dd}(\omega) \quad (4-14a)$$

$$g_{k'}^{sd(1)}(\omega) = V_{sd} F^{(s)}(\omega) g_{k'}^{dd(1)}(\omega) + \sum_k \frac{1}{\omega - \epsilon_k^{(s)}} \gamma_{kk'}^{sd}(\omega) \quad (4-14b)$$

Os últimos termos nas equações (4-14a) e (4-14b) são conhecidos, uma vez que  $\gamma_{kk'}^{dd}(\omega)$  e  $\gamma_{kk'}^{sd}(\omega)$  são definidas por:

$$\gamma_{kk'}^{dd}(\omega) = \sum_{k''} J^{(d)}(k, k'') \langle S^z \rangle_{\sigma} G_{k''k'}^{dd(0)}(\omega) \quad (4-15a)$$

$$\gamma_{kk'}^{sd}(\omega) = \sum_{k''} J^{(s)}(k, k'') \langle S^z \rangle_{\sigma} G_{k''k'}^{sd(0)}(\omega) \quad (4-15b)$$

Resolvendo as equações acopladas (4-14a) e (4-14b), obtemos:

$$g_{k'}^{dd(1)}(\omega) = \frac{\Delta U \Delta n_{0-\sigma}^{(d)} F^{(d)}(\omega) g_{k'}^{dd(0)}(\omega) + \gamma_{k'}^{dd}(\omega) + V_{ds} F^{(d)}(\omega) \gamma_{k'}^{sd}(\omega)}{1 - \tilde{V}_{dd} F^{(d)}(\omega) - |V_{sd}|^2 F^{(s)}(\omega) F^{(d)}(\omega)} \quad (4-16a)$$

$$g_{k'}^{sd(1)}(\omega) = \frac{\Delta U \Delta n_{0-\sigma}^{(d)} V_{sd} F^{(s)}(\omega) F^{(d)}(\omega) g_{k'}^{dd(0)}(\omega) + V_{sd} F^{(s)}(\omega) \gamma_{k'}^{dd}(\omega) + (1 - \tilde{V}_{dd} F^{(d)}(\omega)) \gamma_{k'}^{sd}(\omega)}{1 - \tilde{V}_{dd} F^{(d)}(\omega) - |V_{sd}|^2 F^{(s)}(\omega) F^{(d)}(\omega)} \quad (4-16b)$$

Onde definimos:

$$\gamma_{k'}^{dd}(\omega) = \sum_k \frac{1}{\omega - \epsilon_k^{(d)}} \gamma_{kk'}^{dd}(\omega) \quad (4-17a)$$

$$\gamma_{k'}^{sd}(\omega) = \sum_k \frac{1}{\omega - \epsilon_k^{(s)}} \gamma_{kk'}^{sd}(\omega) \quad (4-17b)$$

Finalmente o propagador  $G_{kk'}^{dd(1)}(\omega)$  é obtido combinando-se as equações (4-16a), (4-16b) e (4-13a), então usando as definições (4-10a) e (4-10b), este propagador será escrito da seguinte maneira:

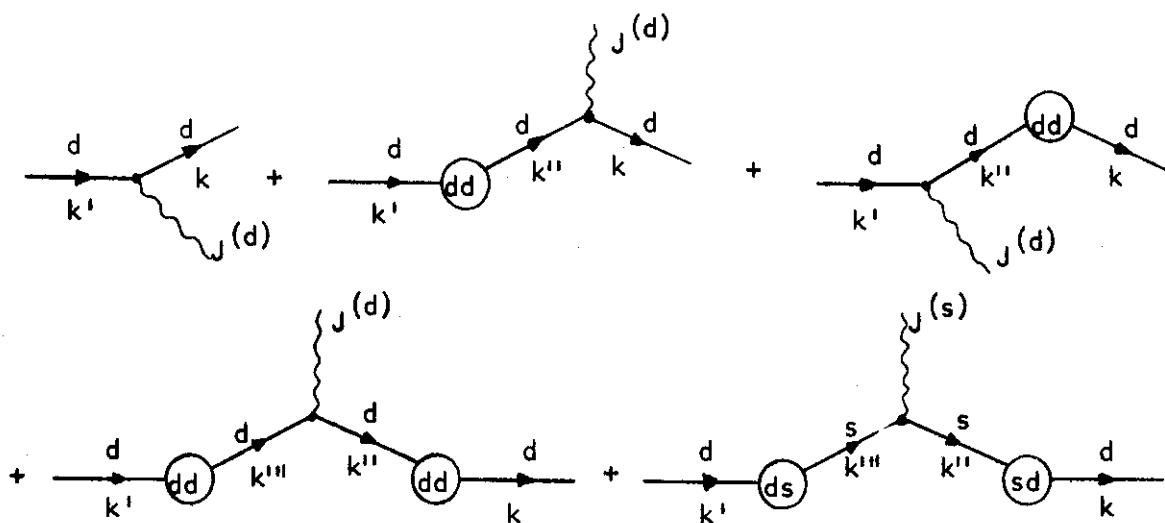
$$\begin{aligned}
 G_{kk'}^{dd(1)}(\omega) &= \frac{1}{\omega - \epsilon_k^{(d)}} \gamma_{kk'}^{dd}(\omega) + \frac{1}{\omega - \epsilon_k^{(d)}} T^{dd}(\omega) \gamma_{k'}^{dd}(\omega) + \frac{1}{\omega - \epsilon_k^{(d)}} T^{ds}(\omega) \gamma_{k'}^{sd}(\omega) \\
 &+ \frac{1}{\omega - \epsilon_k^{(d)}} \Delta U \Delta n_{0-\sigma}^{(d)} \sum_{k''} G_{k''k'}^{dd(0)}(\omega) + \\
 &+ \frac{1}{\omega - \epsilon_k^{(d)}} T^{dd}(\omega) F^{(d)}(\omega) \Delta U \Delta n_{0-\sigma}^{(d)} \sum_{k''} G_{k''k'}^{dd(0)}(\omega) \quad (4-18)
 \end{aligned}$$

Nesta equação os três primeiros termos não envolvem a correlação  $\Delta U$ , e correspondem ao espalhamento simultâneo produzidos pelo momento localizado e o potencial de um elétron no sítio da impureza. Usando as definições (4-17a), (4-15a) e os resultados (4-10c) e (4-10d), podemos escrever estes resultados de uma maneira mais explícita:

$$\begin{aligned}
 & - \frac{1}{2\pi} \frac{1}{\omega - \epsilon_k^{(d)}} J^{(d)}(k, k') \langle S^Z \rangle_{\sigma} \frac{1}{\omega - \epsilon_{k'}^{(d)}} \\
 & - \frac{1}{2\pi} \frac{1}{\omega - \epsilon_k^{(d)}} \sum_{k''} J^{(d)}(k, k'') \langle S^Z \rangle_{\sigma} \frac{1}{\omega - \epsilon_{k''}^{(d)}} T^{dd}(\omega) \frac{1}{\omega - \epsilon_{k'}^{(d)}} \\
 & - \frac{1}{2\pi} \frac{1}{\omega - \epsilon_k^{(d)}} T^{dd}(\omega) \sum_{k''} \frac{1}{\omega - \epsilon_{k''}^{(d)}} J^{(d)}(k'', k') \frac{1}{\omega - \epsilon_{k'}^{(d)}} \\
 & - \frac{1}{2\pi} \frac{1}{\omega - \epsilon_k^{(d)}} T^{dd}(\omega) \sum_{k'', k'''} \frac{1}{\omega - \epsilon_{k''}^{(d)}} J^{(d)}(k'', k''') \frac{1}{\omega - \epsilon_{k'''}^{(d)}} T^{dd}(\omega) \frac{1}{\omega - \epsilon_{k'}^{(d)}} \quad \text{cont.}
 \end{aligned}$$

$$-\frac{1}{2\pi} \frac{1}{\omega - \epsilon_k^{(d)}} T^{ds}(\omega) \sum_{k'', k'''} \frac{1}{\omega - \epsilon_{k''}^{(s)}} J^{(s)}(k'', k''') \frac{1}{\omega - \epsilon_{k'''}^{(s)}} T^{sd}(\omega) \frac{1}{\omega - \epsilon_{k'}^{(d)}} \quad (4-19a)$$

Uma representação pictórica dos processos envolvidos em (4-19a), é dada por:



onde:  $\sim$  representa os acoplamentos  $J^{(d)}$  e  $J^{(s)}$ .

$(dd)$ ,  $(ds)$ ,  $(sd)$ , as matrizes de espalhamento  $T^{dd}$ ,  $T^{sd}$  e  $T^{ds}$  respectivamente. Os dois últimos termos da equação (4-18), que envolvem  $\Delta U$ , são escritos explicitamente da seguinte maneira:

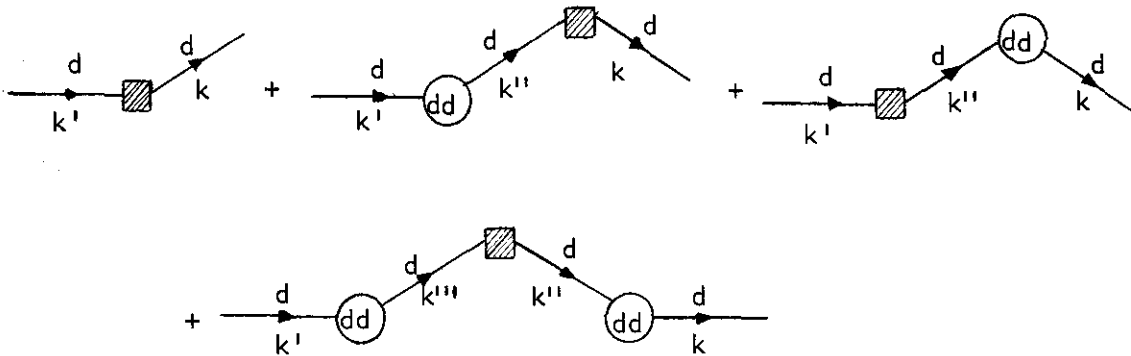
$$\frac{1}{2\pi} \frac{1}{\omega - \epsilon_k^{(d)}} \Delta U \Delta n_{0-\sigma}^{(d)} \frac{1}{\omega - \epsilon_{k'}^{(d)}} + \frac{1}{\omega - \epsilon_k^{(d)}} \Delta U \Delta n_{0-\sigma}^{(d)} \sum_{k''} \frac{1}{\omega - \epsilon_{k''}^{(d)}} T^{dd}(\omega) \frac{1}{\omega - \epsilon_{k'}^{(d)}} +$$

$$+ \frac{1}{\omega - \epsilon_k^{(d)}} T^{dd}(\omega) \sum_{k''} \frac{1}{\omega - \epsilon_{k''}^{(d)}} \Delta U \Delta n_{0-\sigma}^{(d)} \frac{1}{\omega - \epsilon_{k'}^{(d)}} +$$

cont.

$$+ \frac{1}{\omega - \epsilon_k^{(d)}} T^{dd}(\omega) \sum_{k''} \frac{1}{\omega - \epsilon_{k''}^{(d)}} \Delta U \Delta n_{0-\sigma}^{(d)} \sum_{k'''} \frac{1}{\omega - \epsilon_{k'''}^{(d)}} T^{dd}(\omega) \frac{1}{\omega - \epsilon_{k'}^{(d)}} \quad (4-19b)$$

e correspondem aos seguintes processos:



onde representamos  $\Delta U \Delta n_{0-\sigma}^{(d)}$  por

Uma aproximação conveniente é desprezarmos a dependência em  $k$  e  $k'$  das integrais de troca, isto é,  $J^{(\lambda)}(k, k') = J^{(\lambda)}$ , ( $\lambda = s, d$ ). Neste caso a equação (4-9a) simplifica-se ao se executar as somas em  $k''$  e  $k'''$  (usando as definições de  $F^{(d)}(\omega)$  e  $F^{(s)}(\omega)$ ):

$$- \frac{1}{2\pi} \frac{1}{\omega - \epsilon_k^{(d)}} J^{(d)} \langle S^z \rangle_\sigma \left\{ 1 + 2F^{(d)}(\omega) T^{dd}(\omega) + [F^{(d)}(\omega)]^2 [T^{dd}(\omega)]^2 \right\} \frac{1}{\omega - \epsilon_{k'}^{(d)}} - \frac{1}{2\pi} \frac{1}{\omega - \epsilon_k^{(d)}} J^{(s)} \langle S^z \rangle_\sigma \left\{ [F^{(s)}(\omega)]^2 T^{ds}(\omega) T^{sd}(\omega) \right\} \frac{1}{\omega - \epsilon_{k'}^{(d)}} \quad (4-20a)$$

A equação (4-19b) também pode ser simplificada:

$$\frac{1}{2\pi} \frac{1}{\omega - \epsilon_k^{(d)}} \Delta U \Delta n_{0-\sigma}^{(d)} \left\{ 1 + 2F^{(d)}(\omega) T^{dd}(\omega) + (F^{(d)}(\omega))^2 (T^{dd}(\omega))^2 \right\} \frac{1}{\omega - \epsilon_{k'}^{(d)}} \quad (4-20b)$$

Então somando as equações (4-20a), (4-20b) e usando as identidades:

$$\begin{aligned} & \left\{ 1 + 2F^{(d)}(\omega) T^{dd}(\omega) + [F^{(d)}(\omega)]^2 [T^{dd}(\omega)]^2 \right\} = \\ & = \left\{ 1 + F^{(d)}(\omega) T^{dd}(\omega) \right\}^2 = \frac{1}{[1 + \tilde{V}_{dd} F^{(d)}(\omega) - |V_{sd}|^2 F^{(s)}(\omega) F^{(d)}(\omega)]^2} \end{aligned} \quad (4-21a)$$

e

$$[F^{(s)}(\omega)]^2 T^{ds}(\omega) T^{sd}(\omega) = \frac{|V_{sd}|^2 [F^{(s)}(\omega)]^2}{[1 + \tilde{V}_{dd} F^{(d)}(\omega) - |V_{sd}|^2 F^{(s)}(\omega) F^{(d)}(\omega)]^2} \quad (4-21b)$$

o propagador  $G_{kk'}^{dd(1)}$  será dado simplesmente por:

$$\begin{aligned} G_{kk'}^{dd(1)}(\omega) &= \\ &= \frac{1}{2\pi} \frac{1}{\omega - \epsilon_k^{(d)}} \frac{-J^{(d)} \langle S^z \rangle_{\sigma} - J^{(s)} \langle S^z \rangle_{\sigma} |V_{sd}|^2 [F^{(s)}(\omega)]^2 + \Delta U \Delta n_{0-\sigma}^{(d)}}{[1 - \tilde{V}_{dd} F^{(d)}(\omega) - |V_{sd}|^2 F^{(s)}(\omega) F^{(d)}(\omega)]^2} \frac{1}{\omega - \epsilon_{k'}^{(d)}} \end{aligned} \quad (4-22)$$



O propagador "s" é obtido usando-se exatamente o mesmo procedimento, sendo dado por:

$$\begin{aligned}
 G_{kk'}^{ss(i)}(\omega) &= \frac{1}{\omega - \epsilon_k^{(s)}} \gamma_{kk'}^{ss}(\omega) + \frac{1}{\omega - \epsilon_k^{(s)}} T^{ss}(\omega) \gamma_{k'}^{ss}(\omega) + \\
 &+ \frac{1}{\omega - \epsilon_k^{(s)}} T^{sd}(\omega) \gamma_{k'}^{ds}(\omega) + \frac{1}{\omega - \epsilon_k^{(s)}} T^{sd}(\omega) F^{(d)}(\omega) \Delta U \Delta n_{0-\sigma}^{(d)} g_{k'}^{ds}(\omega)
 \end{aligned}
 \tag{4-23a}$$

onde usamos as seguintes definições:

$$\gamma_{k'}^{ss}(\omega) = \sum_{k''} \frac{\gamma_{k''k'}^{ss}(\omega)}{\omega - \epsilon_{k''}^{(d)}} = - \sum_{k''} \frac{1}{\omega - \epsilon_{k''}^{(s)}} \sum_{k'''} J^{(s)}(k'', k''') \langle S^z \rangle_{\sigma} G_{k''k'}^{ss(o)}(\omega)
 \tag{4-23b}$$

$$\gamma_{k'}^{ds}(\omega) = \sum_{k''} \frac{\gamma_{k''k'}^{ds}(\omega)}{\omega - \epsilon_{k''}^{(d)}} = - \sum_{k''} \frac{1}{\omega - \epsilon_{k''}^{(d)}} \sum_{k'''} J^{(d)}(k'', k''') \langle S^z \rangle_{\sigma} G_{k''k'}^{ds(o)}(\omega)
 \tag{4-23c}$$

Novamente os três primeiros termos não envolvem a correlação, e são escritos de uma maneira mais explícita como:

$$- \frac{1}{2\pi} \frac{1}{\omega - \epsilon_k^{(s)}} T^{(s)}(k, k') \langle S^z \rangle_{\sigma} \frac{1}{\omega - \epsilon_{k'}^{(s)}} \quad \text{cont.}$$

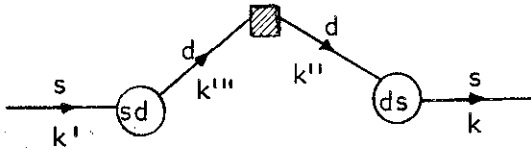
$$\begin{aligned}
 & - \frac{1}{2\pi} \frac{1}{\omega - \epsilon_k^{(s)}} \sum_{k''} J^{(s)}(k, k'') \langle S^Z \rangle_{\sigma} \frac{1}{\omega - \epsilon_{k''}^{(s)}} T^{ss}(\omega) \frac{1}{\omega - \epsilon_{k'}^{(s)}} \\
 & - \frac{1}{2\pi} \frac{1}{\omega - \epsilon_k^{(s)}} T^{ss}(\omega) \sum_{k''} \frac{1}{\omega - \epsilon_{k''}^{(s)}} J^{(s)}(k'', k') \langle S^Z \rangle_{\sigma} \frac{1}{\omega - \epsilon_{k'}^{(s)}} \\
 & - \frac{1}{2\pi} \frac{1}{\omega - \epsilon_k^{(s)}} T^{ss}(\omega) \sum_{k'', k'''} \frac{1}{\omega - \epsilon_{k''}^{(s)}} J^{(s)}(k'', k''') \langle S^Z \rangle_{\sigma} \frac{1}{\omega - \epsilon_{k'''}^{(s)}} T^{ss}(\omega) \frac{1}{\omega - \epsilon_{k'}^{(s)}} \\
 & - \frac{1}{2\pi} \frac{1}{\omega - \epsilon_k^{(s)}} T^{sd}(\omega) \sum_{k'', k'''} \frac{1}{\omega - \epsilon_{k''}^{(d)}} J^{(d)}(k'', k''') \langle S^Z \rangle_{\sigma} \frac{1}{\omega - \epsilon_{k'''}^{(d)}} T^{ds}(\omega) \frac{1}{\omega - \epsilon_{k'}^{(s)}}
 \end{aligned}
 \tag{4-24a}$$

Os processos envolvidos na equação (4-24a) tem como correspondentes aqueles descritos para os eletrons "d", dados na equação (4-19a) e no diagrama seguinte, trocando-se somente d por s e s por d respectivamente.

O último termo da equação (4-23a) corresponde ao seguinte processo:

$$\frac{1}{\omega - \epsilon_k^{(s)}} T^{sd}(\omega) \sum_{k''} \frac{1}{\omega - \epsilon_{k''}^{(d)}} \Delta U \Delta n_{0-\sigma}^{(d)} \sum_{k'''} \frac{1}{\omega - \epsilon_{k'''}^{(d)}} T^{ds}(\omega) \frac{1}{\omega - \epsilon_{k'}^{(s)}}
 \tag{4-24b}$$

e é pictoriamente representado por:



Desprezando-se a dependência em  $k$  e  $k'$  de  $J^{(s)}$  e  $J^{(d)}$ , obtém-se também uma versão simplificada para o propagador "s", dada por:

$$G_{kk'}^{ss(1)}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \frac{1}{\omega - \epsilon_k^{(s)}} \left\{ \frac{1}{|1 - \tilde{V}_{dd} F^{(d)}(\omega) - |V_{sd}|^2 F^{(s)}(\omega) F^{(d)}(\omega)|^2} \right\} \times$$

$$\left\{ - J^{(s)} \langle S^z \rangle_{\sigma} [1 - \tilde{V}_{dd} F^{(d)}(\omega)]^2 - J^{(d)} \langle S^z \rangle_{\sigma} |V_{sd}|^2 [F^{(d)}(\omega)]^2 + \right.$$

$$\left. + \Delta U \Delta n_{o-\sigma}^{(d)} |V_{sd}|^2 [F^{(d)}(\omega)]^2 \right\} \frac{1}{\omega - \epsilon_{k'}^{(s)}} \quad (4-25)$$

## II - POLARIZAÇÃO DE SPIN

### a) Cálculo da magnetização

Neste parágrafo vamos calcular, usando os resultados (4-22) e (4-25) a polarização de spin induzida pelo momento localizado.

Usando a expressão usual do método das funções de Green:

$$\Delta n_{q\sigma}^{(\alpha)} = \sum_k F_{\omega} \left\{ G_{k+q, k; \sigma}^{\alpha\alpha(1)}(\omega) \right\} \quad \alpha = s, d \quad (4-26)$$

e usando as seguintes definições de susceptibilidades:

$$\chi^{dd}(q) = \frac{-1}{2\pi} \sum_k F_\omega \left\{ \frac{1}{\omega - \epsilon_{k+q}^{(d)}} \frac{1}{\left[ 1 - \tilde{V}_{dd} F^{(d)}(\omega) - |V_{sd}|^2 F^{(s)}(\omega) F^{(d)}(\omega) \right]^2} \frac{1}{\omega - \epsilon_k^{(d)}} \right\} \quad (4-27a)$$

$$\chi^{ds}(q) = \frac{-1}{2\pi} \sum_k F_\omega \left\{ \frac{1}{\omega - \epsilon_{k+q}^{(d)}} \frac{|V_{sd}|^2 [F^{(s)}(\omega)]^2}{\left[ 1 - \tilde{V}_{dd} F^{(d)}(\omega) - |V_{sd}|^2 F^{(s)}(\omega) F^{(d)}(\omega) \right]^2} \frac{1}{\omega - \epsilon_k^{(d)}} \right\} \quad (4-27b)$$

A variação em primeira ordem da ocupação dos eletrons "d" será dada, usando a equação (4-22), por:

$$\Delta n_{q\sigma}^{(d)} = J^{(d)} \langle S^z \rangle_\sigma \chi^{dd}(q) + J^{(s)} \langle S^z \rangle_\sigma \chi^{ds}(q) - \Delta U \Delta n_{0-\sigma}^{(d)} \chi^{dd}(q) \quad (4-28)$$

As susceptibilidades definidas em (4-27a) e (4-27b) são modificadas em relação ao metal puro (como está discutido na referência [35]) devido ao espalhamento dos eletrons de condução no sítio da impureza pelos potenciais  $\tilde{V}_{dd}$  e  $|V_{sd}|^2$ . Na equação (4-28) resta-nos ainda determinar  $\Delta n_{0-\sigma}^{(d)}$ . Usando a expressão  $\Delta n_{0\sigma}^{(d)} = \sum_q \Delta n_{q\sigma}^{(d)}$ , da equação (4-28) temos:

$$\Delta n_{0\sigma}^{(d)} = J^{(d)} \langle S^Z \rangle_{\sigma} \chi_0^{dd} + J^{(s)} \langle S^Z \rangle_{\sigma} \chi_0^{ds} - \Delta U \Delta n_{0-\sigma}^{(d)} \chi_0^{dd} \quad (4-29a)$$

onde definimos  $\chi_0^{\alpha\beta} = \sum_q \chi^{\alpha\beta}(q)$   $\alpha, \beta = d, s$ . Como  $\Delta n_{0-\sigma}^{(d)} = -\Delta n_{0\sigma}^{(d)}$ , a expressão final para  $\Delta n_{0\sigma}^{(d)}$  será:

$$\Delta n_{0\sigma}^{(d)} = \frac{J^{(d)} \langle S^Z \rangle_{\sigma} \chi_0^{dd} + J^{(s)} \langle S^Z \rangle_{\sigma} \chi_0^{ds}}{1 - \Delta U \chi_0^{dd}} \quad (4-29b)$$

Combinando as equações (4-29b) e (4-28) obtemos:

$$\Delta n_{q\sigma}^{(d)} = J^{(d)} \langle S^Z \rangle_{\sigma} \frac{\chi^{dd}(q)}{1 - \Delta U \chi_0^{dd}} + J^{(s)} \langle S^Z \rangle_{\sigma} \left\{ \chi^{ds}(q) + \chi^{dd}(q) \frac{\Delta U}{1 - \Delta U \chi_0^{dd}} \chi_0^{ds} \right\} \quad (4-30a)$$

e a magnetização induzida é dada, então, por:

$$m_q^{(d)} = 2J^{(d)} \langle S^Z \rangle_{\sigma} \frac{\chi^{dd}(q)}{1 - \Delta U \chi_0^{dd}} + 2J^{(s)} \langle S^Z \rangle_{\sigma} \left\{ \chi^{ds}(q) + \chi^{dd}(q) \frac{\Delta U}{1 - \Delta U \chi_0^{dd}} \chi_0^{ds} \right\} \quad (4-30b)$$

A magnetização "s" é calculada a partir da equação (4-25), usando-se (4-26):

$$\Delta n_{q\sigma}^{(s)} = J^{(s)} \langle S^Z \rangle_{\sigma} \chi^{ss}(q) + J^{(d)} \langle S^Z \rangle_{\sigma} \chi^{sd}(q) - \Delta U \Delta n_{0-\sigma}^{(d)} \chi^{sd}(q) \quad (4-31a)$$

onde usamos as seguintes definições:

$$\chi^{ss}(q) = - \sum_k F_\omega \left\{ \frac{1}{\omega - \epsilon_k(s)} \frac{[1 - \tilde{V}_{dd} F^{(d)}(\omega)]^2}{[1 - \tilde{V}_{dd} F^{(d)}(\omega) - |V_{sd}|^2 F^{(s)}(\omega) F^{(d)}(\omega)]^2} \frac{1}{\omega - \epsilon_k(s)} \right\} \quad (4-31b)$$

$$\chi^{sd}(q) = - \sum_k F_\omega \left\{ \frac{1}{\omega - \epsilon_{k+q}(s)} \frac{|V_{sd}|^2 [F^{(d)}(\omega)]^2}{[1 - \tilde{V}_{dd} F^{(d)}(\omega) - |V_{sd}|^2 F^{(s)}(\omega) F^{(d)}(\omega)]^2} \frac{1}{\omega - \epsilon_k(s)} \right\} \quad (4-31c)$$

Substituindo-se na equação (4-31a) o resultado obtido autoconsistentemente para  $\Delta n_{0-\sigma}^{(d)}$  (equação (4-29b)), a magnetização "s" é dada por:

$$m_q^{(s)} = 2J^{(s)} \langle S^z \rangle \left\{ \chi^{ss}(q) + \chi^{sd}(q) \frac{\Delta U}{1 - \Delta U \chi_0^{dd}} \chi_0^{ds} \right\} + 2J^{(d)} \langle S^z \rangle \frac{\chi^{sd}(q)}{1 - \Delta U \chi_0^{dd}} \quad (4-32)$$

*b) Discussão do resultado obtido*

As magnetizações "s" e "d" obtidas anteriormente na ausência de correlações Coulombianas [35] eram dadas pelas seguintes expressões:

$$m_q^{(d)} = \chi^{dd}(q) 2J^{(d)} \langle S^z \rangle + \chi^{ds}(q) 2J^{(s)} \langle S^z \rangle \quad (4-33a)$$

$$m_q^{(s)} = \chi^{ss}(q) 2J^{(s)} \langle S^z \rangle + \chi^{sd}(q) 2J^{(d)} \langle S^z \rangle \quad (4-33b)$$

onde as "susceptibilidades modificadas" (pelo espalhamento dos potenciais à um elétron no sítio da impureza) são as mesmas (trocando-se  $\tilde{V}_{dd}$  por  $V_{dd}$ ) definidas nas expressões (4-27a), (4-27b), (4-31b) e (4-31c). Das equações (4-30b) e (4-32) podemos notar que mesmo em presença das correlações Coulombianas no sítio da impureza, as magnetizações "s" e "d" podem ser escritas em termos de "susceptibilidades parciais". De fato temos:

$$m_q^{(d)} = \bar{\chi}^{dd}(q) 2J^{(d)} \langle S^z \rangle + \bar{\chi}^{ds}(q) 2J^{(s)} \langle S^z \rangle \quad (4-34a)$$

$$m_q^{(s)} = \bar{\chi}^{ss}(q) 2J^{(s)} \langle S^z \rangle + \bar{\chi}^{sd}(q) 2J^{(d)} \langle S^z \rangle \quad (4-34b)$$

onde definimos:

$$\bar{\chi}^{dd}(q) = \frac{\chi^{dd}(q)}{1 - \Delta U \chi_0^{dd}} \quad (4-35a)$$

$$\bar{\chi}^{sd}(q) = \frac{\chi^{dd}(q)}{1 - \Delta U \chi_0^{dd}} \quad (4-35b)$$

$$\bar{\chi}^{ss}(q) = \chi^{ss}(q) + \chi^{sd}(q) \frac{\Delta U}{1 - \Delta U \chi_0^{dd}} \chi_0^{sd} \quad (4-35c)$$

$$\bar{\chi}^{ds}(q) = \chi^{ds}(q) + \chi^{dd}(q) \frac{\Delta U}{1 - \Delta U \chi_o^{dd}} \chi_o^{ds} \quad (4-35d)$$

As equações (4-35) mostram claramente os efeitos de  $\Delta U$ : as susceptibilidades que dão a resposta ao acoplamento  $J^{(d)}$  são aumentadas ou reduzidas (dependendo do sinal de  $\Delta U$ ), pelo fator  $1/(1 - \Delta U \chi_o^{dd})$ , e as susceptibilidades associadas a  $J^{(s)}$  são corrigidas pela adição (ou subtração) de um "fator de espalhamento" ligado a  $\Delta U$ .

É interessante discutir também o caso em que as bandas estão desacopladas, isto é, o caso em que a hibridização induzida pela impureza é desprezada. Neste caso  $\chi^{ds}$  e  $\chi^{sd}$  se anulam e as equações (4-34a) e (4-34b) simplificam-se da seguinte maneira:

$$m_q^{(d)} = \frac{\chi^{dd}(q)}{1 - \Delta U \chi_o^{dd}} 2J^{(d)} \langle S^z \rangle \quad (4-36a)$$

$$m_q^{(s)} = \chi^{ss}(q) 2J^{(s)} \langle S^z \rangle \quad (4-36b)$$

sendo que  $\chi^{ss}(q)$  se reduz neste limite à susceptibilidade  $s$  do metal puro. A expressão (4-36a) pode ser comparada com a susceptibilidade obtida por Mills e Lederer [16] no caso da resposta, dos elétrons de condução, a um campo magnético de vetor de onda  $q'$ , na presença de uma impureza que introduz um potencial de carga e uma correlação  $\Delta U$  no seu sítio. Esta susceptibilidade é dada por:



$$\chi(q, q') = \bar{\chi}(q, q') + \sum_{q''} \bar{\chi}(q, q'') \frac{\Delta U}{1 - \Delta U \tilde{\chi}_0} \sum_q \bar{\chi}(q'', q') \quad (4-37)$$

onde  $\tilde{\chi}_0 = \sum_{q, q'} \bar{\chi}(q, q')$  e  $\bar{\chi}(q, q')$  é a susceptibilidade modificada pelo potencial de carga [16].

Como o acoplamento de troca independe de  $k$  e  $k'$  pode ser interpretado como um campo magnético agindo somente na origem, nós somamos em  $q'$  a expressão (4-37) a fim de compararmos com o nosso resultado (equação (4-36a)):

$$\chi(q) = \tilde{\chi}(q) + \tilde{\chi}(q) \frac{\Delta U}{1 - \Delta U \tilde{\chi}_0} \tilde{\chi}_0 = \frac{\tilde{\chi}(q)}{1 - \Delta U \tilde{\chi}_0} \quad (4-38a)$$

onde

$$\tilde{\chi}(q) = \sum_{q'} \bar{\chi}(q, q') \quad (4-38b)$$

A equação (4-38a) é formalmente idêntica à susceptibilidade obtida da equação (4-36a).

◊ ◊ ◊

## CAPÍTULO 5

### *SUSCEPTIBILIDADE ESTÁTICA EM PRESENÇA DE PERTURBAÇÕES LOCALIZADAS*

Neste capítulo vamos discutir a resposta dos elétrons de condução a um campo magnético estático de vetor de onda  $q'$ , em presença de uma impureza. A matriz será descrita por um modelo a duas bandas (s e d), sendo que na banda d será levada em conta a correlação Coulombiana intra-atômica. Consideremos que a impureza introduz dois tipos de perturbações: potenciais a um elétron devido a diferença de carga entre a matriz e a impureza e perturbações introduzidas pelo fato de que a repulsão Coulombiana no sítio da impureza é diferente dos demais sítios do metal.

O campo magnético será considerado como uma pequena perturbação ao sistema e a magnetização será obtida como a resposta em primeira ordem nos parâmetros do campo, ao passo que o espalhamento introduzido pela impureza não será tratado em teoria de perturbações.

Este capítulo se divide em duas seções, na primeira apresentamos a Hamiltoniana e obtemos os propagadores em ordem zero e primeira ordem no campo magnético, usando a aproximação Hartree-Fock e a hipótese de que a blindagem do excesso de carga é feita no sítio de impureza (blindagem localizada). Na segunda seção, resolvemos o problema auto-consistente e obtemos as susceptibilidades d-d, d-s, s-d, e s-s em termos de uma série de potências de ordem N (N arbitrário). Algumas situações limites são discutidas.

I - FORMULAÇÃO DO PROBLEMA

a) *Hamiltoniana do sistema*

Consideramos que a matriz tipo metal de transição é descrita por duas bandas superpostas: uma banda *s*, tipo elétron livre, e uma banda *d* correlacionada; dadas pela seguinte Hamiltoniana:

$$H_0 = \sum_{i,j,\sigma} T_{ij}^{(s)} c_{i\sigma}^+ c_{j\sigma} + \sum_{i,j,\sigma} T_{ij}^{(d)} d_{i\sigma}^+ d_{j\sigma} + I \sum_i n_{i\uparrow}^{(d)} n_{i\downarrow}^{(d)} \quad (5-1)$$

onde por simplicidade desprezamos os efeitos de misturas entre as bandas *s* e *d*.

A impureza introduz, na origem, dois tipos de perturbações:

i) Supomos que a diferença de carga introduz um potencial extra localizado no sítio da impureza, e que a blindagem do excesso de carga é feita principalmente pelos elétrons na banda *d*. Este potencial também induz uma hibridização, sobre o sítio da impureza, entre as bandas *s* e *d*. Estes efeitos são descritos pela seguinte Hamiltoniana  $\tilde{H}$  um elétron:

$$H_{ch} = \sum_{\sigma} V_{dd} n_{0\sigma}^{(d)} + \sum_{\sigma} \left\{ V_{sd} c_{0\sigma}^+ d_{0\sigma} + V_{ds} d_{0\sigma}^+ c_{0\sigma} \right\} \quad (5-2)$$

Este termo será considerado como a perturbação mais importante do sistema, e por isso será tratado fora da teoria de perturbações.

ii) A diferença entre as correlações no sítio da impureza e os demais sítios da matriz introduz também uma importante perturbação. Se definirmos  $\Delta I = I_{\text{imp}} - I_{\text{mat}}$ , a variação da correlação d-d no sítio da impureza é dada por:

$$\mathcal{H}_{cc} = \Delta I n_{0\uparrow}^{(d)} n_{0\downarrow}^{(d)} \quad (5-3)$$

A Hamiltoniana total será dada então pela soma de (5-1), (5-2) e (5-3).

Para calcularmos a susceptibilidade do sistema definido acima introduzimos um campo magnético externo que se acopla aos estados de condução através de:

$$\mathcal{H}_m = -h_0^{(s)} \sum_{i,\sigma} n_{i\sigma}^{(s)} e^{-iq \cdot R_i} - h_0^{(d)} \sum_{i,\sigma} n_{i\sigma}^{(d)} e^{-iq \cdot R_i} \quad (5-4)$$

Consideraremos aqui somente campos estáticos, mas a dependência na frequência da função resposta pode ser incluída em um tratamento similar.

Finalmente adotaremos a seguinte Hamiltoniana:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_{cc} + \mathcal{H}_m \quad (5-5)$$

o campo magnético será considerado como uma pequena perturbação uma vez que estamos interessados em calcular a magnetização como uma resposta linear ao campo.

b) Equações de movimento em geral (aproximação Hartree-Fock)

Para calcular a magnetização  $d$ , usaremos o método das funções de Green; e trataremos as correlações eletron-eletron na aproximação Hartree-Fock.

Da Hamiltoniana (5-5) obtemos as equações de movimento para os propagadores:  $G_{ij}^{dd}(\omega) = \langle\langle d_{i\sigma}; d_{j\sigma}^+ \rangle\rangle_{\omega}$ ; estes satisfazem ao seguinte sistema de equações:

$$G_{ij,\sigma}^{dd}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \delta_{ij} + \sum_{\ell} T_{i\ell}^{(d)} G_{\ell j,\sigma}^{dd}(\omega) + | \langle n_{o-\sigma}^{(d)} \rangle G_{ij,\sigma}^{dd}(\omega) +$$

$$+ \delta_{io} \Delta I \langle n_{o-\sigma}^{(d)} \rangle G_{oj,\sigma}^{dd}(\omega) + \delta_{io} V_{dd} G_{oj,\sigma}^{dd}(\omega) + \delta_{io} V_{ds} G_{oj,\sigma}^{sd}(\omega) -$$

$$- h_o^{(d)\sigma} e^{-iq' \cdot R_i} G_{ij,\sigma}^{dd}(\omega) \quad (5-6a)$$

$$\omega G_{ij,\sigma}^{sd}(\omega) = \sum_{\ell} T_{i\ell}^{(s)} G_{\ell j,\sigma}^{sd}(\omega) + \delta_{io} V_{sd} G_{oj,\sigma}^{dd}(\omega) - h_o^{(s)\sigma} e^{-iq' \cdot R_i} G_{ij,\sigma}^{sd}(\omega) \quad (5-6b)$$

onde usamos:  $G_{ij,\sigma}^{sd}(\omega) = \langle\langle c_{i\sigma}; d_{j\sigma}^+ \rangle\rangle_{\omega}$ , e fizemos o seguinte desacoplamento que corresponde à aproximação Hartree-Fock:

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

nos termos proporcionais a correlação Coulombiana.

As equações (5-6) definem exatamente (dentro da aproximação Hartree-Fock) o propagador  $G_{ij,\sigma}^{dd}(\omega)$ . O próximo passo é calcular as contribuições em ordem zero e primeira ordem nos parâmetros do campo magnético.

*c) Propagadores em ordem zero*

Na ausência do campo magnético as equações (5-6) são escritas da seguinte maneira:

$$\begin{aligned} G_{ij}^{dd(0)}(\omega) &= \frac{1}{2\pi} \delta_{ij} + \sum_{\ell} T_{i\ell}^{(d)} G_{\ell j}^{dd(0)}(\omega) + I \langle n_{o-\sigma}^{(d)} \rangle^{(0)} G_{ij}^{dd(0)}(\omega) + \\ &+ \delta_{io} \Delta I \langle n_{o-\sigma}^{(d)} \rangle^{(0)} G_{oj}^{dd}(\omega) + \delta_{io} V_{dd} G_{oj}^{dd(0)}(\omega) + \delta_{io} V_{ds} G_{oj}^{sd(0)}(\omega) \end{aligned} \quad (5-7a)$$

$$\omega G_{ij}^{sd}(\omega) = \sum_{\ell} T_{\ell i}^{(s)} G_{\ell j}^{sd(0)}(\omega) + \delta_{io} V_{sd} G_{oj}^{dd(0)}(\omega) \quad (5-7b)$$

Se assumirmos que a matriz é paramagnética a ocupação em ordem zero é dada por:

$$\langle n_{i\sigma}^{(d)} \rangle^{(0)} = \langle n^{(d)} \rangle + \Delta n_{i-\sigma}^{(d)} \quad (5-8)$$

onde  $\langle n^{(d)} \rangle = \langle n_{\uparrow}^{(d)} \rangle = \langle n_{\downarrow}^{(d)} \rangle$  é a ocupação  $d$  na matriz pura, e  $\Delta n_{i-\sigma}^{(o)}$  é a flutuação da ocupação  $d$  induzida pelos potenciais associados à impureza.

Neste ponto faremos a hipótese de que a blindagem do excesso de carga é feita inteiramente no sítio da impureza. Esta aproximação é descrita por:

$$\Delta n_{i-\sigma}^{(o)} = \delta_{i0} \Delta n_{0-\sigma}^{(o)} \quad (5-9)$$

É interessante notar que  $\Delta n_{i-\sigma}^{(o)}$  poderia ser determinado usando teoria de perturbações [18] ou no esquema proposto por Demangeat e Gautier [14], se quiséssemos estender os efeitos da perturbação aos próximos vizinhos. Entretanto por simplicidade usaremos a aproximação (5-9), que descreve razoavelmente os efeitos de fortes perturbações [29].

Então definindo o "potencial Hartree-Fock localizado" :

$$V_{HF}^{\sigma} = V_{dd} + I \Delta n_{0-\sigma}^{(o)} + \Delta I \langle n_{0-\sigma} \rangle^{(o)} \quad (5-10)$$

a equação (5-7a) é reescrita em uma forma mais condensada:

$$\begin{aligned} \omega G_{ij}^{dd(o)}(\omega) &= \frac{1}{2\pi} \delta_{ij} + \sum_{\ell} T_{i\ell}^{(d)} G_{\ell j}^{dd(o)}(\omega) + I \langle n^{(d)} \rangle G_{ij}^{dd(o)}(\omega) + \\ &+ \delta_{i0} V_{HF}^{\sigma} G_{0j}^{dd(o)} + \delta_{i0} V_{ds} G_{0j}^{sd(o)}(\omega) \end{aligned} \quad (5-11)$$

Transformando Fourier as equações (5-11) e (5-7b), obtemos:

$$(\omega - E_k^{(d)}) G_{kk'}^{dd(o)}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \delta_{kk'} + V_{HF} \sum_{k''} G_{k''k'}^{dd(o)}(\omega) + V_{ds} \sum_{k''} G_{k''k'}^{sd(o)}(\omega) \quad (5-12a)$$

$$(\omega - \epsilon_k^{(s)}) G_{kk'}^{sd(o)}(\omega) = V_{sd} \sum_{k''} G_{k''k'}^{dd(o)}(\omega) \quad (5-12b)$$

onde  $E_k^{(d)} = \epsilon_k^{(d)} + | \langle n^{(d)} \rangle |$  é a energia d renormalizada da matriz, dentro da aproximação Hartree-Fock.

O par de equações (5-12) será agora resolvido introduzindo-se as seguintes funções auxiliares:

$$g_{k'}^{dd(o)}(\omega) = \sum_{k''} G_{k''k'}^{dd(o)}(\omega) \quad \text{e} \quad g_{k'}^{sd(o)}(\omega) = \sum_{k''} G_{k''k'}^{sd(o)}(\omega) \quad (5-13)$$

Usando esta notação as equações (5-12) serão dadas por:

$$G_{kk'}^{dd(o)}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \frac{\delta_{kk'}}{\omega - E_k^{(d)}} + \frac{1}{\omega - E_k^{(d)}} V_{HF} g_{k'}^{dd(o)}(\omega) + \frac{1}{\omega - E_k^{(d)}} V_{ds} g_{k'}^{sd(o)}(\omega) \quad (5-14a)$$

$$G_{kk'}^{sd(o)}(\omega) = \frac{1}{\omega - \epsilon_k^{(s)}} V_{sd} g_{k'}^{dd(o)}(\omega) \quad (5-14b)$$



Somando em  $k$  as equações (5-14a) e (5-14b) nós obtemos um sistema de equações para  $g_{k'}^{dd(o)}(\omega)$  e  $g_{k'}^{sd(o)}(\omega)$ , cuja a solução é dada por:

$$g_{k'}^{dd(o)}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \frac{1}{1 - V_{HF}^{\sigma} F^{(d)}(\omega) - |V_{sd}|^2 F^{(s)}(\omega) F^{(d)}(\omega)} \frac{1}{\omega - E_{k'}^{(d)}} \quad (5-15a)$$

$$g_{k'}^{sd(o)}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \frac{V_{sd} F^{(s)}(\omega)}{1 - V_{HF}^{\sigma} F^{(d)}(\omega) - |V_{sd}|^2 F^{(s)}(\omega) F^{(d)}(\omega)} \frac{1}{\omega - E_{k'}^{(d)}} \quad (5-15b)$$

onde definimos:

$$F^{(s)}(\omega) = \sum_k \frac{1}{\omega - \epsilon_k^{(s)}} \quad \text{e} \quad F^{(d)}(\omega) = \sum_k \frac{1}{\epsilon - E_k^{(d)}} \quad (5-16)$$

Substituindo os resultados (5-15a) e (5-15b) nas equações (5-14a) e (5-14b), nós obtemos a solução exata (envolve todas as ordens de perturbações) para os propagadores  $G_{kk'}^{dd(o)}(\omega)$  e  $G_{kk'}^{sd(o)}(\omega)$ :

$$G_{kk'}^{dd(o)}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \left\{ \frac{\delta_{kk'}}{\omega - E_k^{(d)}} + \frac{1}{\omega - E_k^{(d)}} T^{dd}(\omega) \frac{1}{\omega - E_{k'}^{(d)}} \right\} \quad (5-17a)$$

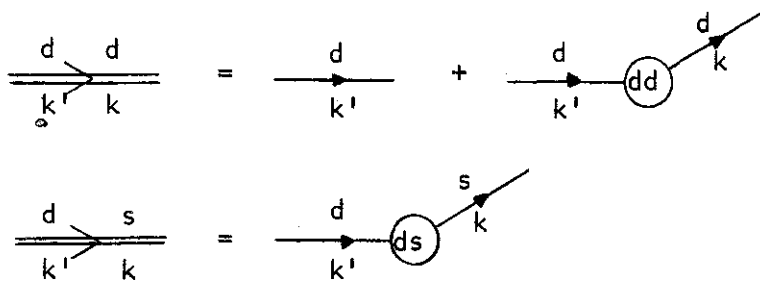
$$G_{kk'}^{sd(o)}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \frac{1}{\omega - \epsilon_k^{(s)}} T^{sd}(\omega) \frac{1}{\omega - E_k^{(d)}} \quad (5-17b)$$

onde definimos as "matrizes T de espalhamento" como:

$$T^{dd}(\omega) = \frac{V_{HF}^\sigma + |V_{sd}| F^{(s)}(\omega)}{1 - V_{HF}^\sigma F^{(d)}(\omega) - |V_{sd}|^2 F^{(s)}(\omega) F^{(d)}(\omega)} \quad (5-18a)$$

$$T^{sd}(\omega) = \frac{V_{sd}}{1 - V_{HF}^\sigma F^{(d)}(\omega) - |V_{sd}|^2 F^{(s)}(\omega) F^{(d)}(\omega)} \quad (5-18b)$$

De uma maneira pictórica a solução (5-17), é representada por.



d) Autoconsistência em ordem zero

Os propagadores em ordem zero (vide equações (5-17)) envolvem as ocupações  $\langle n^{(d)} \rangle$  e  $\Delta n_{0-\sigma}^{(o)}$  (através do potencial  $V_{HF}^\sigma$ ); a primeira é su-

posta conhecida da solução da matriz pura em fase paramagnética; a última po-  
de ser calculada autoconsistentemente do termo de espalhamento do propagador  
d-d. Como a flutuação ocorre somente na origem, nós necessitamos apenas do  
propagador  $G_{00}^{dd(0)}(\omega)$ , que é dado por  $G_{00}^{dd(0)}(\omega) = \sum_{k,k'} G_{kk'}^{(0)}(\omega)$ . Então a  
variação de ocupação no sítio da impureza é calculada através de:

$$\Delta n_{0\sigma}^{(0)} = F_{\omega} \left\{ \delta G_{00}^{dd}(\omega) \right\} = \frac{1}{2\pi} \sum_{k,k'} F_{\omega} \left\{ \frac{1}{\omega - E_k^{(d)}} T_{\sigma}^{dd}(\omega) \frac{1}{\omega - E_{k'}^{(d)}} \right\}$$

ou usando a definição (5-16), por:

$$\Delta n_{0\sigma}^{(0)} = \frac{1}{2\pi} F_{\omega} \left\{ T_{\sigma}^{dd}(\omega, \Delta n_{0-\sigma}^{(0)}) \left[ F^{(d)}(\omega) \right]^2 \right\} \quad (5-19)$$

A equação (5-19) é a condição autoconsistente para se determinar  $\Delta n_{0-\sigma}^{(d)}$  em  
termos da estrutura de banda, dos parâmetros de repulsão Coulombiana ( $\Delta$  e  
 $I$ ) e dos potenciais da impureza ( $V_{dd}$  e  $|V_{sd}|^2$ ).

*e) Resultados em primeira ordem no campo magnético*

Voltando à equação (5-6) e colecionando os termos em primeira ordem  
nos parâmetros do campo magnético, temos:

$$\omega G_{ij}^{dd(1)}(\omega) = \sum_{\ell} T_{i\ell}^{(d)} G_{\ell j}^{dd(1)}(\omega) + I \langle n^{(d)} \rangle G_{ij}^{dd(1)}(\omega) + \delta_{i0} V_{HF} G_{0j}^{dd(1)}(\omega) +$$

cont.

$$\begin{aligned}
 & + \delta_{i0} V_{ds} G_{0j}^{sd(1)}(\omega) + I \Delta n_{i-\sigma}^{(1)} G_{ij}^{(0)}(\omega) + \delta_{i0} \Delta I \Delta n_{0-\sigma}^{(1)} G_{0j}^{dd(0)}(\omega) - \\
 & - h_0^{(d)\sigma} e^{-iq' \cdot R_i} G_{ij}^{dd(0)}(\omega)
 \end{aligned} \tag{5-20a}$$

$$\begin{aligned}
 \omega G_{ij}^{sd(1)}(\omega) = \sum_{\ell} T_{i\ell}^{(s)} G_{\ell j}^{sd(1)}(\omega) + \delta_{i0} V_{sd} G_{0j}^{dd(1)}(\omega) - h_0^{(s)\sigma} e^{-iq' \cdot R_i} G_{ij}^{sd(0)}(\omega)
 \end{aligned} \tag{5-20b}$$

(Na equação (5-20a) nós usamos a definição (5-8) e a aproximação (5-9) para as ocupações em ordem zero, e também definição de  $V_{HF}^{\sigma}$ . A notação  $\Delta n_{i-\sigma}^{(1)} = \langle n_{i-\sigma}^{(d)} \rangle^{(1)}$  foi introduzida com o propósito de enfatizar a variação na ocupação d induzida pelo campo magnético externo.

Neste ponto vamos introduzir a seguinte hipótese: a ocupação sobre o sítio da impureza, na ausência de campo magnético, calculada autoconsistentemente pela equação (5-19), é independente do spin; isto implica que  $V_{HF}^{\uparrow} = V_{HF}^{\downarrow} = V_{HF}$ , e que as matrizes de espalhamento associadas à impureza também não dependem do spin. Então, transformando Fourier as equações(5-20) obtemos:

$$\begin{aligned}
 (\omega - E_k^{(d)}) G_{kk'}^{dd(1)}(\omega) = V_{HF} \sum_{k''} G_{k''k'}^{dd(1)}(\omega) + V_{ds} \sum_{k''} G_{k''k'}^{sd(1)}(\omega) + \\
 + I \sum_{k''} \Delta n_{kk''}^{-\sigma(1)} G_{k''k'}^{dd(0)}(\omega) + \Delta I \Delta n_{0-\sigma}^{(0)} \sum_{k''} G_{k''k'}^{dd(0)}(\omega) - h_0^{(d)\sigma} G_{k-q',k'}^{dd(0)}(\omega)
 \end{aligned} \tag{5-21a}$$

$$(\omega - \epsilon_k^{(s)}) G_{kk'}^{sd(1)}(\omega) = V_{sd} \sum_{k''} G_{k''k'}^{dd(1)}(\omega) - h_0^{(s)\sigma} G_{k-q',k'}^{sd(0)}(\omega) \quad (5-21b)$$

Este par de equações podem ser resolvidas da mesma maneira que em ordem zero, introduzindo-se as funções auxiliares:

$$g_{k'}^{dd(1)}(\omega) = \sum_k G_{kk'}^{dd(1)}(\omega) \quad \text{e} \quad g_{k'}^{sd(1)}(\omega) = \sum_k G_{kk'}^{sd(1)}(\omega) \quad (5-22)$$

Estas funções satisfazem (usando (5-21a) e (5-21b) as seguintes equações:

$$g_{k'}^{dd(1)}(\omega) = V_{HF} F^{(d)}(\omega) g_{k'}^{dd(1)}(\omega) + V_{ds} F^{(d)}(\omega) g_{k'}^{sd(1)}(\omega) + \gamma_{k'}^{dd}(\omega) \quad (5-23a)$$

$$g_{k'}^{sd(1)}(\omega) = V_{sd} F^{(s)}(\omega) g_{k'}^{dd(1)}(\omega) + \gamma_{k'}^{sd}(\omega) \quad (5-23b)$$

onde definimos:

$$\begin{aligned} \gamma^{dd}(\omega) = & I \sum_k \frac{1}{\omega - E_k^{(d)}} \sum_{k''} \Delta n_{kk''}^{-\sigma(1)}(\omega) G_{k''k'}^{dd(0)}(\omega) + \\ & + \Delta I \Delta n_{0\sigma}^{(1)} \sum_k \frac{1}{\omega - E_k^{(d)}} \sum_{k''} G_{k''k'}^{dd(0)}(\omega) - h_0^{(d)\sigma} \sum_k \frac{1}{\omega - E_k^{(d)}} G_{k-q',k'}^{dd(0)}(\omega) \end{aligned} \quad (5-24a)$$

$$\gamma_{k'}^{sd}(\omega) = -h_0^{(s)} \sum_k \frac{1}{\omega - \epsilon_k^{(s)}} G_{k-q',k'}^{sd(0)}(\omega) \quad (5-24b)$$

Podemos notar que as funções  $\gamma_{k'}^{dd}(\omega)$  e  $\gamma_{k'}^{sd}(\omega)$  envolvem somente os propagadores em ordem zero, supostos conhecidos das equações (5-17a) e (5-17b), e flutuações em primeira ordem que serão calculadas auto-consistentemente na próxima secção.

Resolvendo as equações (5-23), temos as seguintes expressões para as funções  $g_{k'}^{dd(1)}(\omega)$  e  $g_{k'}^{sd(1)}(\omega)$ .

$$g_{k'}^{dd(1)}(\omega) = \frac{\gamma_{k'}^{dd}(\omega) + V_{ds} F^{(d)}(\omega) \gamma_{k'}^{sd}(\omega)}{1 - V_{HF} F^{(d)}(\omega) - |V_{sd}|^2 F^{(s)}(\omega) F^{(d)}(\omega)} \quad (5-25a)$$

$$g_{k'}^{sd(1)}(\omega) = \frac{V_{sd} F^{(s)}(\omega) \gamma_{k'}^{dd}(\omega) + [1 - V_{HF} F^{(d)}(\omega)] \gamma_{k'}^{sd}(\omega)}{1 - V_{HF} F^{(d)}(\omega) - |V_{sd}|^2 F^{(s)}(\omega) F^{(d)}(\omega)} \quad (5-25b)$$

Combinando este resultado com a equação (5-21a) o propagador d-d em primeira ordem será dado por:

$$G_{kk'}^{dd(1)}(\omega) = \frac{1}{\omega - E_k^{(d)}} \frac{V_{HF}}{1 - V_{HF} F^{(d)}(\omega) - |V_{sd}|^2 F^{(s)}(\omega) F^{(d)}(\omega)} \left\{ \gamma_{k'}^{dd}(\omega) + V_{ds} F^{(d)}(\omega) \gamma_{k'}^{sd}(\omega) \right\}$$

cont.

$$\begin{aligned}
 & + \frac{1}{\omega - E_k^{(d)}} \frac{V_{ds}}{1 - V_{HF} F^{(d)}(\omega) - |V_{sd}|^2 F^{(s)}(\omega) F^{(d)}(\omega)} \left\{ V_{sd} F^{(s)}(\omega) \gamma_{k'}^{dd}(\omega) \right. \\
 & \left. + \left[ 1 - V_{HF} F^{(d)}(\omega) \right] \gamma_{k'}^{sd}(\omega) \right\} - h_o^{(d)\sigma} \frac{1}{\omega - E_k^{(d)}} G_{k-q',k'}^{dd(o)} + \\
 & + 1 \frac{1}{\omega - E_k^{(d)}} \sum_{k''} \Delta n_{kk''}^{-\sigma(1)} G_{k''k'}^{dd(o)}(\omega) + \Delta I \frac{1}{\omega - E_k^{(d)}} \Delta n_{o-\sigma}^{(1)} \sum_{k''} G_{k''k'}^{dd(o)}(\omega)
 \end{aligned} \tag{5-26}$$

Nesse ponto é interessante mudarmos de variáveis trocando  $k$  por  $k+q$  e  $k'$  por  $k$ ; usando as definições das matrizes de espalhamento obtemos:

$$\begin{aligned}
 G_{k+q,k}^{dd(1)}(\omega) & = - h_o^{(d)\sigma} \frac{1}{\omega - E_{k+q}^{(d)}} G_{k+q-q',k}^{dd(o)}(\omega) + 1 \frac{1}{\omega - E_{k+q}^{(d)}} \sum_{k''} \Delta n_{k+q,k''}^{-\sigma(1)} G_{k''k}^{dd(o)}(\omega) \\
 & + \Delta I \frac{1}{\omega - E_{k+q}^{(d)}} \Delta n_{o-\sigma}^{(1)} \sum_{k''} G_{k''k}^{dd(o)}(\omega) + \frac{1}{\omega - E_{k+q}^{(d)}} T^{dd}(\omega) \gamma_k^{dd}(\omega) \\
 & + \frac{1}{\omega - E_{k+q}^{(d)}} T^{ds}(\omega) \gamma_k^{sd}(\omega)
 \end{aligned} \tag{5-27}$$

A menos do problema de auto-consistente envolvido na determinação da variação

do número de ocupação, a equação (5-27) determina completamente o propagador d-d em primeira ordem.

Finalmente vamos escrever de uma maneira mais explícita a equação (5-27), usando as definições (5-24a) e (5-24b). Vamos também colecionar se paradamente os termos proporcionais ao campo magnético, à correlação  $l$  e  $\Delta l$  respectivamente. Estes termos mostrarão claramente os processos de espalhamentos envolvidos na equação (5-27).

i) termos proporcionais a  $h_o^{(d)}$  e  $h_o^{(s)}$

$$\begin{aligned}
 & - h_o^{(d)} \sigma \left\{ \frac{1}{\omega - E_{k+q}^{(d)}} G_{k+q-q', k}^{dd(o)}(\omega) + \frac{1}{\omega - E_{k+q}^{(d)}} T^{dd}(\omega) \sum_{k''} \frac{1}{\omega - E_{k''}^{(d)}} G_{k''-q', k}^{dd(o)}(\omega) \right\} \\
 & - h_o^{(s)} \sigma \left\{ \frac{1}{\omega - E_{k+q}^{(d)}} T^{ds}(\omega) \sum_{k''} \frac{1}{\omega - E_{k''}^{(s)}} G_{k''-q', k}^{sd(o)}(\omega) \right\}
 \end{aligned}$$

Usando ainda os resultados (5-17a) e (5-17b) temos:

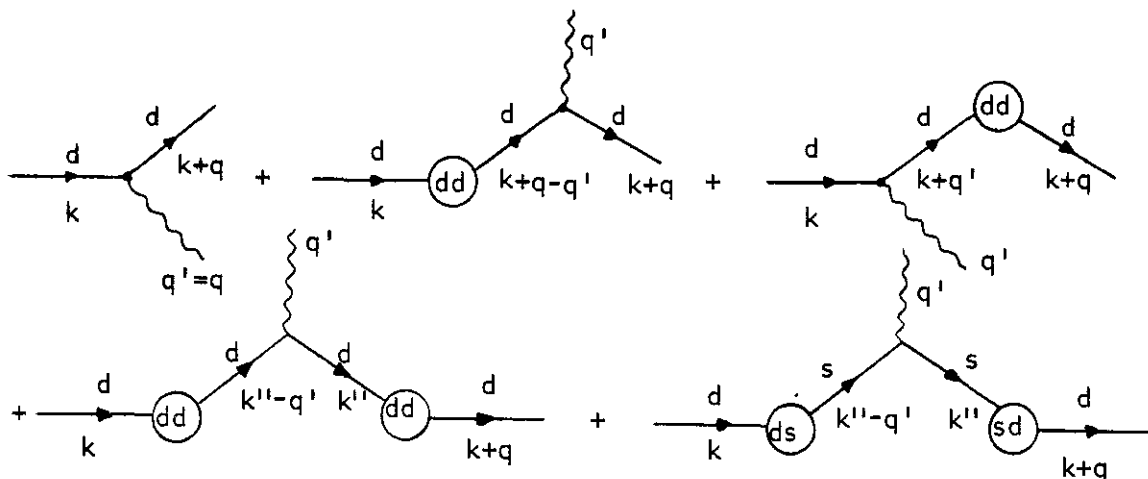
$$\begin{aligned}
 & - h_o^{(d)} \sigma \frac{1}{2\pi} \left\{ \frac{1}{\omega - E_{k+q}^{(d)}} \frac{1}{\omega - E_k^{(d)}} \delta_{qq'} + \frac{1}{\omega - E_{k+q}^{(d)}} \frac{1}{\omega - E_{k+q-q'}^{(d)}} T^{dd}(\omega) \frac{1}{\omega - E_k^{(d)}} \right. \\
 & \left. + \frac{1}{\omega - E_{k+q}^{(d)}} T^{dd}(\omega) \frac{1}{\omega - E_{k+q}^{(d)}} \frac{1}{\omega - E_k^{(d)}} + \right.
 \end{aligned}$$

cont.



$$\begin{aligned}
 & + \frac{1}{\omega - E_{k+q}^{(d)}} T^{dd}(\omega) \left\{ \sum_{k''} \frac{1}{\omega - E_{k''}^{(d)}} \frac{1}{\omega - E_{k''-q'}^{(d)}} T^{dd}(\omega) \frac{1}{\omega - E_k^{(d)}} \right\} \\
 & - h_0^{(s)} \sigma \frac{1}{2\pi} \left\{ \frac{1}{\omega - E_{k+q}^{(d)}} T^{ds}(\omega) \sum_{k''} \frac{1}{\omega - E_{k''}^{(s)}} \frac{1}{\omega - E_{k''-q'}^{(s)}} T^{sd} \frac{1}{\omega - E_k^{(d)}} \right\} \quad (5-28)
 \end{aligned}$$

Esquemáticamente estes termos correspondem aos seguintes processos:



onde  $\sim$  corresponde ao "espalhamento" pelo campo magnético e  $(dd)$ ,  $(ds)$  e  $(sd)$  correspondem às matrizes de espalhamento. É interessante notar que em uma aproximação tipo de Born (primeiro termo na expansão da matriz  $T$ ) as matrizes de espalhamento são substituídas simplesmente pelo potencial correspondente.

ii) termos proporcionais à correlação 1 da matriz

$$\begin{aligned}
 & 1 \frac{1}{\omega - E_{k+q}^{(d)}} \sum_{k''} \Delta n_{k+q, k''}^{-\sigma(1)} G_{k'' k}^{dd(o)}(\omega) + \\
 & + 1 \frac{1}{\omega - E_{k+q}^{(d)}} T^{dd}(\omega) \sum_{k''} \frac{1}{\omega - E_{k''}^{(d)}} \sum_{k'''} \Delta n_{k'', k'''}^{-\sigma(1)} G_{k''' k}^{dd(o)}(\omega)
 \end{aligned}$$

Lembrando que  $\Delta n_{kk'}^{-\sigma(1)}$  depende apenas de  $k-k'$ , isto é:

$$\Delta n_{k,k'}^{-\sigma} = \sum_i \Delta n_{i,-\sigma} e^{i(k-k')} = \Delta n_{k-k'}^{-\sigma}$$

e trocando-se as variáveis mudas, obtemos:

$$I \sum_{k''} \Delta n_{k''}^{-\sigma(1)} \left\{ \frac{1}{\omega - E_{k+q}^{(d)}} G_{k+q-k'',k}^{dd(0)}(\omega) + \frac{1}{\omega - E_{k+q}^{(d)}} T^{dd}(\omega) \sum_{k'''} \frac{1}{\omega - E_{k'''}^{(d)}} G_{k'''-k'',k}^{dd(0)}(\omega) \right\}$$

Então usando o resultado (5-17a), os termos proporcionais à  $I$  são escritos da seguinte maneira:

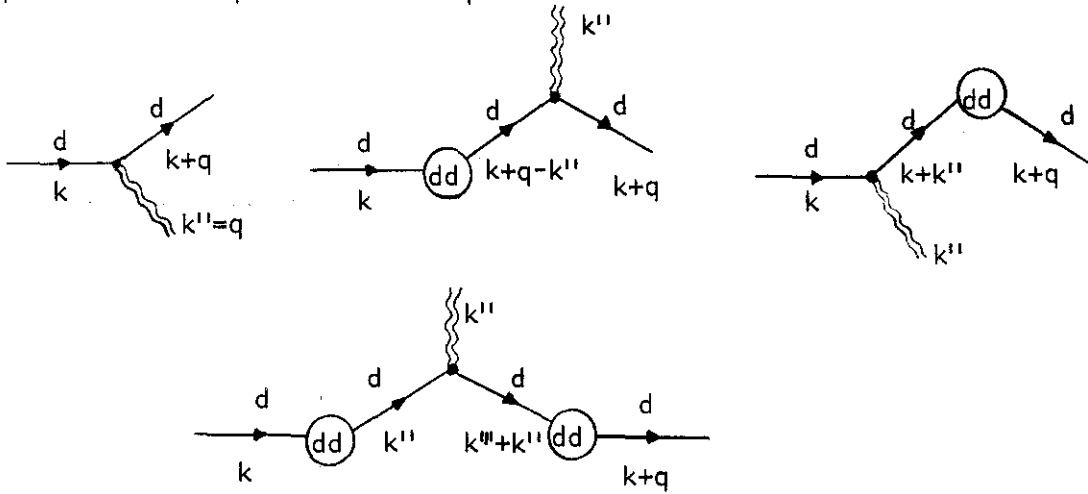
$$I \sum_{k''} \Delta n_{k''}^{-\sigma(1)} \frac{1}{2\pi} \left\{ \frac{1}{\omega - E_{k+q}^{(d)}} \frac{1}{\omega - E_k^{(d)}} \delta_{k'',q} + \frac{1}{\omega - E_{k+q}^{(d)}} \frac{1}{\omega - E_{k+q-k''}^{(d)}} T^{dd}(\omega) \frac{1}{\omega - E_k^{(d)}} \right.$$

$$+ \frac{1}{\omega - E_{k+q}^{(d)}} T^{dd}(\omega) \frac{1}{\omega - E_{k+k''}^{(d)}} \frac{1}{\omega - E_k^{(d)}} +$$

$$\left. + \frac{1}{\omega - E_{k+q}^{(d)}} T^{dd}(\omega) \sum_{k'''} \frac{1}{\omega - E_{k'''+k''}^{(d)}} \frac{1}{\omega - E_{k'''}^{(d)}} T^{dd}(\omega) \frac{1}{\omega - E_k^{(d)}} \right\} \quad (5-29)$$

Interpretando-se  $I \Delta n_{k''}^{-\sigma(1)}$  como um "campo magnético" de vetor de onda  $k''$ , agindo somente nos eletrons "d", os processos envolvidos em (5-29) são re-

presentados esquematicamente por:



Podemos ver que na equação (5-29) nós temos exatamente os mesmos processos de espalhamento que na equação (5-28), a não ser pelo fato de que o "campo externo" tem um vetor de onda  $k''$  e age somente nos elétrons "d".

iii) *têrmos proporcionais a  $\Delta I$*

$$\Delta I \Delta n_{0-\sigma}^{(1)} \left\{ \frac{1}{\omega - E_{k+q}^{(d)}} \sum_{k''} G_{k''k}^{dd(0)}(\omega) + \frac{1}{\omega - E_{k+q}^{(d)}} T^{dd}(\omega) \sum_{k''} \frac{1}{\omega - E_{k''}^{(d)}} \sum_{k'} G_{k''k'}^{dd(0)}(\omega) \right\}$$

Da equação (5-17a) e usando a definição (5-16) nós temos:

$$\sum_{k''} G_{k''k}^{dd(0)}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \frac{1}{\omega - E_k^{(d)}} + \frac{1}{2\pi} F^{(d)}(\omega) T^{dd}(\omega) \frac{1}{\omega - E_k^{(d)}}$$

Então o termo entre parênteses na equação anterior será escrito como:

$$\frac{1}{2\pi} \left\{ \frac{1}{\omega - E_{k+q}^{(d)}} \frac{1}{\omega - E_k^{(d)}} + \frac{1}{\omega - E_{k+q}^{(d)}} F^{(d)}(\omega) T^{dd}(\omega) \frac{1}{\omega - E_k^{(d)}} + \right. \\ \left. + \frac{1}{\omega - E_{k+q}^{(d)}} T^{dd}(\omega) F^{(d)}(\omega) \frac{1}{\omega - E_k^{(d)}} + \frac{1}{\omega - E_{k+q}^{(d)}} [F^{(d)}(\omega)]^2 [T^{dd}(\omega)]^2 \frac{1}{\omega - E_k^{(d)}} \right\}$$

Ou, de uma forma mais compacta, como:

$$\frac{1}{2\pi} \frac{1}{\omega - E_{k+q}^{(d)}} \left[ 1 + F^{(d)}(\omega) T^{dd}(\omega) \right]^2 \frac{1}{\omega - E_k^{(d)}} \quad (5-30a)$$

Ou, finalmente, usando a definição da matriz d-d, como:

$$\frac{1}{2\pi} \frac{1}{\omega - E_{k+q}^{(d)}} \left\{ \frac{1}{1 - V_{HF} F^{(d)}(\omega) - V_{sd} F^{(s)}(\omega) F^{(d)}(\omega)} \right\}^2 \frac{1}{\omega - E_k^{(d)}} \quad (5-30b)$$

## II - CÁLCULO DAS SUSCEPTIBILIDADES

### a) Problema da auto-consistência

A variação do número de ocupação dos elétrons "d" induzida pelo campo magnético será calculada através de:

$$\Delta n_q^{\sigma(1)} = \sum_k F_\omega \left\{ G_{k+q, k}^{dd(1)}; \sigma(\omega) \right\} \quad (5-31)$$

onde  $F_{\omega}\{G(\omega)\}$  é o salto da função de Green definido anteriormente. Introduzindo-se então as seguintes definições:

$$X_0(q) = - \sum_k \frac{1}{2\pi} F_{\omega} \left\{ \frac{1}{\omega - E_{k+q}^{(d)}} \frac{1}{\omega - E_k^{(d)}} \right\} = \sum_k \frac{f(E_k^{(d)}) - f(E_{k+q}^{(d)})}{E_{k+q}^{(d)} - E_k^{(d)}} \quad (5-32a)$$

$$Y_0(q, q') = - \frac{1}{2\pi} \sum_k F_{\omega} \left\{ \frac{1}{\omega - E_{k+q}^{(d)}} \frac{1}{\omega - E_{k+q-q'}^{(d)}} T^{dd}(\omega) \frac{1}{\omega - E_k^{(d)}} + \right. \\ \left. + \frac{1}{\omega - E_{k+q}^{(d)}} T^{dd}(\omega) \frac{1}{\omega - E_{k+q'}^{(d)}} \frac{1}{\omega - E_k^{(d)}} + \right. \\ \left. + \frac{1}{\omega - E_{k+q}^{(d)}} T^{dd}(\omega) \sum_{k''} \frac{1}{\omega - E_{k''+q'}^{(d)}} \frac{1}{\omega - E_{k''}^{(d)}} T^{dd}(\omega) \frac{1}{\omega - E_k^{(d)}} \right\} \quad (5-32b)$$

$$Z_0(q, q') = - \frac{1}{2\pi} \sum_k F_{\omega} \left\{ \frac{1}{\omega - E_{k+q}^{(d)}} T^{ds}(\omega) \sum_{k''} \frac{1}{\omega - E_{k''+q'}^{(s)}} \frac{1}{\omega - E_{k''}^{(s)}} T^{sd}(\omega) \frac{1}{\omega - E_k^{(d)}} \right\} \quad (5-32c)$$

Os termos proporcionais ao campo magnético contribuem com:

$$h_0^{(d)\sigma} \chi_0(q) \delta_{qq'} + h_0^{(d)\sigma} \gamma_0(q, q') + h_0^{(s)\sigma} z_0(q, q') \quad (5-33a)$$

da equação (5-29) os termos proporcionais a  $I$  contribuem com:

$$-I \Delta n_q^{-\sigma(1)} \chi_0(q) - I \sum_{k''} \Delta n_{k''}^{-\sigma(1)} \gamma_0(q, k'') \quad (5-33b)$$

e finalmente usando a identidade:

$$- \sum_{q'} \left\{ \chi_0(q) \delta_{qq'} + \gamma_0(q, q') \right\} = \sum_k \frac{1}{2\pi} F_\omega \left\{ \frac{1}{\omega - E_{k+q}^{(d)}} \left[ 1 + T^{dd}(\omega) F^{(d)} \right]^2 \frac{1}{\omega - E_k^{(d)}} \right\}$$

os termos proporcionais a  $\Delta I$ , darão:

$$- \Delta I \Delta n_{0-\sigma}^{(1)} \chi_0(q) - \Delta I \Delta n_{0-\sigma}^{(1)} \sum_{q'} \gamma_0(q, q') \quad (5-33c)$$

Então, em termos das definições (5-32), a variação da ocupação será dada por:

$$\Delta n_q^{\sigma(1)} = h_0^{(d)\sigma} \chi_0(q) \delta_{qq'} + h_0^{(d)\sigma} \gamma_0(q, q') + h_0^{(s)\sigma} z_0(q, q') - I \Delta n_q^{-\sigma(1)} \chi_0(q) - I \sum_{k''} \Delta n_{k''}^{-\sigma(1)} \gamma_0(q, k'') - \Delta I \Delta n_{0-\sigma}^{(1)} \chi_0(q) - \Delta I \Delta n_{0-\sigma}^{(1)} \sum_{q'} \gamma_0(q, q') \quad (5-34a)$$

Finalmente, usando o fato de que  $\Delta n_q^{\sigma(1)} = -\Delta n_q^{-\sigma(1)}$ , obtemos a seguinte equação integral:

$$\begin{aligned} \Delta n_q^{\sigma(1)} = & h_o^{(d)\sigma} \frac{\chi_o(q)}{1 - |\chi_o(q)|} \delta_{qq'} + h_o^{(d)\sigma} \frac{Y_o(q, q')}{1 - |\chi_o(q)|} + h_o^{(s)\sigma} \frac{Z_o(q, q')}{1 - |\chi_o(q)|} \\ & + \Delta I \Delta n_{o\sigma}^{(1)} \frac{\chi_o(q)}{1 - |\chi_o(q)|} + \Delta I \Delta n_{o\sigma}^{(1)} \sum_{q'} \frac{Y_o(q, q')}{1 - |\chi_o(q)|} + \\ & + I \frac{1}{1 - |\chi_o(q)|} \sum_{k''} Y_o(q, k'') \Delta n_{k''}^{\sigma(1)} \quad (5-34b) \end{aligned}$$

A equação integral (5-34b) define o problema de determinar autoconsistentemente a flutuação  $\Delta n_q^{\sigma(1)}$  em termos da estrutura de banda e dos parâmetros do problema ( $I$ ,  $\Delta I$ ,  $V_{dd}$  e  $|V_{sd}|^2$ ).

*b) Soluções exatas em situações limites*

Em primeiro lugar vamos desprezar as correlações na matriz ( $I=0$ ), restando somente a variação da repulsão Coulombiana no sítio da impureza. Então nesse caso, definindo-se as susceptibilidades:

$$\begin{aligned} \tilde{\chi}_{qq'}^{dd} &= \chi_o(q) \delta_{qq'} + Y_o(q, q') \\ \tilde{\chi}_{qq'}^{ds} &= Z_o(q, q') \end{aligned} \quad (5-35)$$

a equação (5-34b) se escreverá simplesmente como:

$$\Delta n_q^{\sigma(1)} = h_o^{(d)\sigma} \tilde{\chi}_{qq'}^{dd} + h_o^{(s)\sigma} \tilde{\chi}_{qq'}^{ds} + \Delta l \Delta n_{o\sigma}^{(1)} \sum_{q'} \tilde{\chi}_{qq'}^{dd} \quad (5-36)$$

Esta equação pode ser facilmente resolvida, da seguinte maneira: Somando em q (5-36) obtemos:

$$\Delta n_{o\sigma}^{(1)} = h_o^{(d)\sigma} \sum_q \tilde{\chi}_{qq'}^{dd} + h_o^{(s)\sigma} \sum_q \tilde{\chi}_{qq'}^{ds} + \Delta l \Delta n_{o\sigma}^{(1)} \sum_{q_1, q_2} \tilde{\chi}_{q_1 q_2}^{dd} \quad (5-37)$$

e substituindo-se a solução de (5-37) para  $\Delta n_{o\sigma}^{(1)}$  em (5-36), finalmente obteremos:

$$\Delta n_q^{\sigma(1)} = \left\{ \tilde{\chi}_{qq'}^{dd} + \sum_{q_1, q_2} \tilde{\chi}_{qq_1}^{dd} \frac{\Delta l}{1 - \Delta l \tilde{\chi}_o^{dd}} \tilde{\chi}_{q_2 q'}^{dd} \right\} h_o^{(d)} +$$

$$+ \left\{ \tilde{\chi}_{qq'}^{ds} + \sum_{q_1, q_2} \tilde{\chi}_{qq_1}^{dd} \frac{\Delta l}{1 - \Delta l \tilde{\chi}_o^{dd}} \tilde{\chi}_{q_2 q'}^{ds} \right\} h_o^{(s)\sigma} \quad (5-38)$$

onde definimos:  $\tilde{\chi}_o^{dd} = \sum_{q_1, q_2} \tilde{\chi}_{q_1 q_2}^{dd}$ .

A equação (5-38) pode ser comparada com o resultado obtido no capí-



tulo anterior para a polarização de spin. Uma vez que o acoplamento com o momento magnético localizado independente de  $k$  e  $k'$  (aproximação feita no capítulo 4) pode ser interpretado como um campo magnético agindo somente na origem, para comparar os dois resultados basta somar em  $q'$  a equação (5-38); obtem-se:

$$\Delta n_{q\sigma}^{(1)} = \frac{\bar{\chi}^{dd}(q)}{1 - \Delta I \tilde{\chi}_0^{dd}} h_0^{(d)\sigma} + \left\{ \bar{\chi}^{ds}(q) + \bar{\chi}^{dd}(q) \frac{\Delta I}{1 - \Delta I \tilde{\chi}_0^{dd}} \bar{\chi}_0^{ds} \right\} h_0^{(s)\sigma} \quad (5-39)$$

onde:

$$\bar{\chi}^{dd}(q) = \sum_{q'} \tilde{\chi}_{qq'}^{dd}, \quad \bar{\chi}^{ds}(q) = \sum_{q'} \chi_{q,q'}^{ds}, \quad \text{e} \quad \bar{\chi}_0^{ds} = \sum_{q,q'} \tilde{\chi}_{qq'}^{ds} \quad (5-40)$$

este resultado é o mesmo obtido no capítulo anterior, as susceptibilidades  $\bar{\chi}^{dd}(q)$  e  $\bar{\chi}^{ds}(q)$  correspondem exatamente às definidas em (4-27a), (4-27b).

Nós podemos, também, desprezar a mistura induzida pela impureza na equação (5-38), então nesse caso  $\tilde{\chi}_{qq'}^{ds} = 0$ , e a susceptibilidade "d" é dada por:

$$\chi(q, q') = \tilde{\chi}_{qq'}^{dd} + \sum_{q_1, q_2} \tilde{\chi}_{qq_1}^{dd} \frac{\Delta I}{1 - \Delta I \tilde{\chi}_0^{dd}} \tilde{\chi}_{q_2 q'}^{dd} \quad (5-41)$$

que é formalmente idêntica ao resultado obtido por Mills e Lederer [16].

Outro caso interessante corresponde à desprezar, para impurezas isoeletrônicas a matriz, os potenciais a um elétron  $V_{HF}$  e  $|V_{sd}|^2$  (em par

particular os efeitos de nós são desprezados). Nesse caso as matrizes de espalhamento se anulam e conseqüentemente  $Y_0(q, q') = 0$  e  $Z_0(q, q') = 0$ . Então a equação (5-34b) é dada simplesmente por:

$$\Delta n_q^{(1)} = h_{0\sigma}^{(d)} \chi(q) \delta_{qq'} + \Delta I \Delta n_{0\sigma}^{(1)} \chi(q) \quad (5-42)$$

onde  $\chi(q) = \frac{\chi_0(q)}{1 - I \chi_0(q)}$  é a susceptibilidade "aumentada de exchange".

Somando em  $q$  a equação (5-42) e definindo  $\chi = \sum_q \chi(q)$ ; a ocupação na origem é dada por:

$$\Delta n_{0\sigma}^{(1)} = h_0^{(d)} \sigma \frac{\chi(q')}{1 - \Delta I \chi} \quad (5-43)$$

Combinando as equações (5-43) e (5-42), obtemos:

$$\Delta n_{q\sigma}^{(1)} = h_0^{(d)} \sigma \chi(q) \delta_{qq'} + h_0^{(d)} \sigma \chi(q) \frac{\Delta I}{1 - \Delta I \chi} \chi(q') \quad (5-44)$$

e a susceptibilidade, neste caso, será dada por:

$$\chi(q, q') = \chi(q) \delta_{qq'} + \chi(q) \frac{\Delta I}{1 - \Delta I \chi} \chi(q') \quad (5-45)$$

A equação (5-45) é idêntica ao resultado obtido por Lederer e Mills [17].

c) Solução do caso geral por iteração

A equação (5-34) será resolvida usando-se um procedimento iterativo no termo proporcional a  $\Delta n_{k''\sigma}^{(1)}$ . Vamos escolher a solução em ordem zero, como sendo aquele em que os potenciais a um elétron da impureza se anulam, isto é:

$$\Delta n_{k''\sigma}^{(1)}(0) = h_o^{(d)\sigma} \frac{\chi_o(q')}{1 - |\chi_o(q')|} \delta_{k'',q'} + \Delta l \Delta n_{o\sigma}^{(1)} \frac{\chi_o(k'')}{1 - |\chi_o(k'')|} \quad (5-46)$$

A iteração em primeira ordem é obtida substituindo-se (5-46) em (5-34b); então temos:

$$\begin{aligned} \Delta n_q^{\sigma(1)}(1) &= h_o^{(d)\sigma} \frac{\chi_o(q)}{1 - |\chi_o(q)|} \delta_{qq'} + h_o^{(d)\sigma} \frac{Y_o(q,q')}{1 - |\chi_o(q)|} + h_o^{(s)\sigma} \frac{Z_o(q,q')}{1 - |\chi_o(q)|} \\ &+ \Delta n_{o\sigma}^{(1)} \Delta l \left\{ \frac{\chi_o(q)}{1 - |\chi_o(q)|} + \sum_{q'} \frac{Y_o(q,q')}{1 - |\chi_o(q)|} \right\} \\ &+ \frac{1}{1 - |\chi_o(q)|} \sum_{k''} Y_o(q,k'') \left\{ h_o^{(d)\sigma} \frac{\chi_o(q')}{1 - |\chi_o(q')|} \delta_{k'',q'} + \Delta l \Delta n_{o\sigma}^{(1)} \frac{\chi_o(k'')}{1 - |\chi_o(k'')|} \right\} \end{aligned} \quad (5-47a)$$

A equação (5-47a) pode ser rearranjada de maneira a obtermos:

$$\Delta n_{\sigma}^{(1)} = h_o^{(d)\sigma} \left\{ \frac{\chi_o(q)}{1 - |\chi_o(q)|} \delta_{qq'} + \frac{\gamma_o(q, q')}{1 - |\chi_o(q)|} \left[ 1 + \frac{|\chi_o(q')|}{1 - |\chi_o(q')|} \right] \right\} +$$

$$+ h_o^{(s)\sigma} \frac{Z_o(q, q')}{1 - |\chi_o(q)|} + \Delta n_{o\sigma}^{(1)} \Delta l \left\{ \frac{\chi_o(q)}{1 - |\chi_o(q)|} + \right.$$

$$\left. + \sum_{q'} \frac{\gamma_o(q, q')}{1 - |\chi_o(q)|} \left[ 1 + \frac{|\chi_o(q')|}{1 - |\chi_o(q')|} \right] \right\}$$

Então usando a identidade:  $1 + |\chi_o(q')|/(1 - |\chi_o(q')|) = 1/(1 - |\chi_o(q')|)$

obtemos:

$$\Delta n_{\sigma}^{(1)} = h_o^{(d)\sigma} \left\{ \frac{\chi_o(q)}{1 - |\chi_o(q)|} \delta_{qq'} + \frac{1}{1 - |\chi_o(q)|} \gamma_o(q, q') \frac{1}{1 - |\chi_o(q')|} \right\} +$$

$$+ h_o^{(s)\sigma} \frac{Z_o(q, q')}{1 - |\chi_o(q)|} + \Delta n_{o\sigma}^{(1)} \sum_{q'} \left\{ \frac{\chi_o(q)}{1 - |\chi_o(q)|} \delta_{qq'} + \right.$$

$$\left. + \frac{1}{1 - |\chi_o(q)|} \gamma_o(q, q') \frac{1}{1 - |\chi_o(q')|} \right\}$$

(5-47b)

A expressão (5-47b) sugere as seguintes definições das susceptibilidades em primeira ordem:

$$\chi_{q,q'}^{dd(1)} = \frac{\chi_0(q)}{1 - |\chi_0(q)|} \delta_{qq'} + \frac{1}{1 - |\chi_0(q)|} Y_0(q,q') \frac{1}{1 - |\chi_0(q')|} \quad (5-48a)$$

$$\chi_{qq'}^{ds(1)} = \frac{Z_0(q,q')}{1 - |\chi_0(q)|} \quad (5-48b)$$

Então a iteração em primeira ordem é dada por:

$$\Delta n_{q\sigma}^{(1)} = h_0^{(d)\sigma} \chi_{qq'}^{dd(1)} + h_0^{(s)\sigma} \chi_{qq'}^{ds(1)} + \Delta l \Delta n_{0\sigma}^{(1)} \sum_{q_1} \chi_{qq_1}^{dd(1)} \quad (5-49)$$

A iteração em segunda ordem é obtida substituindo-se a equação (5-47b) em (5-34b):

$$\Delta n^{\sigma(1)}(2) = \Delta n^{\sigma(1)}(1) +$$

$$+ \frac{1}{1 - |\chi_0(q)|} \sum_{k''} Y_0(q,k'') \left\{ \frac{1}{1 - |\chi_0(k'')|} Y_0(k'',q') \frac{1}{1 - |\chi_0(q')|} h_0^{(d)\sigma} \right.$$

cont.

$$+ h_0^{(s)} \sigma \left. \frac{Z_0(k'', q')}{1 - | \chi_0(k'')|} + \Delta n_{0\sigma}^{(1)} \Delta l \sum_{q'} \frac{1}{1 - | \chi_0(k'')|} Y_0(k'', q') \frac{1}{1 - | \chi_0(q')|} \right\} \quad (5-50)$$

O segundo termo de (5-50) é somado às definições das susceptibilidades, de maneira que obtemos:

$$\begin{aligned} \chi_{qq'}^{dd}(2) = & \frac{\chi_0(q)}{1 - | \chi_0(q)|} \delta_{qq'} + \frac{1}{1 - | \chi_0(q)|} Y_0(q, q') \frac{1}{1 - | \chi_0(q')|} + \\ & + \frac{1}{1 - | \chi_0(q)|} \sum_{k''} Y_0(q, k'') \frac{1}{1 - | \chi_0(k'')|} Y_0(k'', q') \frac{1}{1 - | \chi_0(q')|} \end{aligned} \quad (5-51a)$$

e

$$\chi_{qq'}^{ds}(2) = \frac{Z_0(q, q')}{1 - | \chi_0(q')|} + \frac{1}{1 - | \chi_0(q)|} \sum_{k''} Y_0(q, k'') \frac{1}{1 - | \chi_0(k'')|} Z_0(k'', q') \quad (5-51b)$$

E a segunda interação é dada por:

$$\Delta n_q^{(1)}(2) = h_0^{(d)} \sigma \chi_{qq'}^{dd}(2) + h_0^{(s)} \sigma \chi_{qq'}^{ds}(2) + \Delta l \Delta n_{0\sigma}^{(1)} \sum_{q_1} \chi_{qq_1}^{dd}(2) \quad (5-52)$$

Para a terceira ordem de perturbação nós temos:

$$\begin{aligned} \Delta n_{q\sigma}^{(1)}(3) = & \Delta n_{q\sigma}^{(1)}(2) + \\ & + \frac{1}{1 - \chi_0(q)} \sum_{k''} Y_0(q, k'') \left\{ h_0^{(d)} \frac{1}{1 - \chi_0(k'')} \sum_{k'''} Y_0(k'', k''') \frac{1}{1 - \chi_0(k''')} \right. \\ & \times Y_0(k''', q') \frac{1}{1 - \chi_0(q')} + h_0^{(s)} \frac{1}{1 - \chi_0(k'')} \sum_{k'''} Y_0(k'', k''') \frac{1}{1 - \chi_0(k''')} Z_0(k''', q') \\ & \left. + \Delta I \Delta n_{\sigma\sigma}^{(1)} \sum_{q'} \frac{1}{1 - \chi_0(k'')} \sum_{k'''} Y_0(k'', k''') \frac{1}{1 - \chi_0(k''')} Y_0(k''', q') \frac{1}{1 - \chi_0(q')} \right\} \end{aligned}$$

Da equação (5-53) temos as seguintes susceptibilidades em terceira ordem:

$$\begin{aligned} \chi_{qq'}^{dd}(3) = & \chi_{qq'}^{dd}(2) + \frac{1}{1 - \chi_0(q)} \left\{ \sum_{k'', k'''} Y_0(q, k'') \frac{1}{1 - \chi_0(k'')} Y_0(k'', k''') \times \right. \\ & \left. \times \frac{1}{1 - \chi_0(k''')} Y_0(k''', q') \frac{1}{1 - \chi_0(q')} \right\} \end{aligned} \quad (5-54a)$$

$$\chi_{qq'}^{dd(3)} = \chi_{qq'}^{ds(2)} + \frac{1}{1-l \chi_0(q)} \left\{ \sum_{k'', k'''} Y_0(q, k'') \frac{1}{1-l \chi_0(k'')} Y_0(k'', k''') \times \right. \\ \left. \times \frac{1}{1-l \chi_0(k''')} Z_0(k''', q') \right\} \quad (5-54b)$$

Estes resultados sugerem a seguinte generalização para a ordem "n" do processo iterativo:

$$\Delta n_{q\sigma}^{(1)}(n) = h_0^{(d)\sigma} \chi_{qq'}^{dd}(n) + h_0^{(s)\sigma} \chi_{qq'}^{ds}(n) + \Delta l \Delta n_{o\sigma}^{(1)} \sum_q \chi_{qq}^{dd}(n) \quad (5-55a)$$

onde as susceptibilidades em ordem n são dadas por:

$$\chi_{q,q'}^{dd}(n) = \frac{\chi_0(q)}{1-l \chi_0(q)} \delta_{qq'} + \frac{1}{1-l \chi_0(q)} Y_0(q, q') \frac{1}{1-l \chi_0(q')} + \\ + \frac{1}{1-l \chi_0(q)} \sum_{k_1} Y_0(q, k_1) \frac{1}{1-l \chi_0(k_1)} Y_0(k_1, q') \frac{1}{1-l \chi_0(q')} + \dots + \\ \frac{1}{1-l \chi_0(q)} \sum_{k_1, k_2, \dots, k_{n-1}} Y_0(q, k_1) \frac{1}{1-l \chi_0(k_1)} Y_0(k_1, k_2) \frac{1}{1-l \chi_0(k_2)} \dots$$

cont.



$$\dots Y_0(k_{n-2}, k_{n-1}) \frac{1}{1-l \chi_0(k_{n-1})} Y_0(k_{n-1}, q') \frac{1}{1-l \chi_0(q')} \quad (5-55b)$$

e

$$\begin{aligned} \chi_{qq'}^{ds}(n) = & \frac{Z_0(q, q')}{1-l \chi_0(q)} + \frac{1}{1-l \chi_0(q)} \sum_{k''} Y_0(q, k'') \frac{1}{1-l \chi_0(k'')} Z_0(k'', q') + \dots \\ & + \frac{1}{1-l \chi_0(q)} \sum_{k_1, k_2, \dots, k_{n-1}} Y_0(q, k_1) \frac{1}{1-l \chi_0(k_1)} Y_0(k_1, k_2) \dots Y_0(k_{n-2}, k_{n-1}) \times \\ & \times \frac{1}{1-l \chi_0(k_{n-1})} Z_0(k_{n-1}, q') \quad (5-55c) \end{aligned}$$

Usando as próprias equações (5-55) podemos mostrar, dentro do mesmo procedimento anterior, que essas expressões valem para  $\Delta n_q^{\sigma(1)}(n+1)$ . Então o problema auto-consistente é escrito da seguinte maneira:

$$\Delta n_{q\sigma}^{(1)} = h_0^{(d)} \sigma \tilde{\chi}_{qq'}^{dd} + h_0^{(s)} \tilde{\chi}_{qq'}^{ds} + \Delta l \Delta n_{o\sigma}^{(1)} \sum_{q'} \tilde{\chi}_{qq'}^{dd} \quad (5-56a)$$

onde as "susceptibilidades parciais"  $\tilde{\chi}_{qq'}^{dd}$  e  $\tilde{\chi}_{qq'}^{ds}$  são definidas através das expansões:

$$\begin{aligned} \chi_{qq'}^{dd} &= \frac{\chi_0(q)}{1-l \chi_0(q)} \delta_{qq'} + \frac{1}{1-l \chi_0(q)} \gamma_0(q, q') \frac{1}{1-l \chi_0(q')} \\ &+ \sum_{n=1}^N \frac{l^n}{1-l \chi_0(q)} \left\{ \sum_{k_1, \dots, k_n} \gamma_0(q, k_1) \frac{1}{1-l \chi_0(k_1)} \dots \right. \\ &\left. \dots \frac{1}{1-l \chi_0(k_n)} \gamma_0(k_n, q') \frac{1}{1-l \chi_0(q')} \right\} \end{aligned} \quad (5-56b)$$

$$\begin{aligned} \tilde{\chi}_{qq'}^{ds} &= \frac{z_0(q, q')}{1-l \chi_0(q)} \sum_{n=1}^N \frac{l^n}{1-l \chi_0(q)} \left\{ \sum_{k_1, \dots, k_n} \gamma_0(q, k_1) \frac{1}{1-l \chi_0(k_1)} \dots \right. \\ &\left. \dots \gamma_0(k_{n-1}, k_n) \frac{1}{1-l \chi_0(k_n)} z_0(k_n, q') \right\} \end{aligned} \quad (5-56c)$$

Em (5-56b) e (5-56c)  $N$  pode ser *arbitrariamente grande*, e define o grau de precisão da solução.

Com a equação (5-56a) estamos em condição de resolver o problema da auto-consistência; somando em  $q$  nós temos:

$$\Delta n_{0\sigma}^{(1)} = h_0^{(d)\sigma} \sum_{q_1} \tilde{\chi}_{q_1, q_1}^{dd} + h_0^{(s)\sigma} \sum_{q_1} \tilde{\chi}_{q_1, q_1}^{ds} + \Delta l \Delta n_{0\sigma}^{(1)} \sum_{q_1, q_2} \tilde{\chi}_{q_1, q_2}^{dd} \quad (5-57a)$$

ou introduzindo-se  $\tilde{\chi}_{dd} = \sum_{q_1, q_2} \tilde{\chi}_{q_1, q_2}^{dd}$ , temos:

$$\Delta n_{0\sigma}^{(1)} = \frac{h_0^{(d)\sigma}}{1 - \Delta l \tilde{\chi}_{dd}} \sum_{q_1} \tilde{\chi}_{q_1, q_1}^{dd} + \frac{h_0^{(s)\sigma}}{1 - \Delta l \tilde{\chi}_{dd}} \sum_{q_1} \tilde{\chi}_{q_1, q_1}^{ds} \quad (5-57b)$$

Finalmente obtemos a solução auto-consistente substituindo (5-57b) em (5-56a):

$$\begin{aligned} \Delta n_{q\sigma}^{(1)} = & h_0^{(d)\sigma} \left\{ \tilde{\chi}_{qq'}^{dd} + \sum_{q_1, q_2} \tilde{\chi}_{qq_1}^{dd} \frac{\Delta l}{1 - \Delta l \tilde{\chi}_{dd}} \tilde{\chi}_{q_2, q'}^{dd} \right\} \\ & + h_0^{(s)\sigma} \left\{ \tilde{\chi}_{qq'}^{ds} + \sum_{q_1, q_2} \tilde{\chi}_{qq_1}^{dd} \frac{\Delta l}{1 - \Delta l \tilde{\chi}_{dd}} \tilde{\chi}_{q_2, q'}^{ds} \right\} \quad (5-58) \end{aligned}$$

e as "susceptibilidades parciais" são dadas por:

$$\chi^{dd}(q, q') = \tilde{\chi}_{qq'}^{dd} + \sum_{q_1, q_2} \tilde{\chi}_{qq_1}^{dd} \frac{\Delta l}{1 - \Delta l \tilde{\chi}_{dd}} \tilde{\chi}_{q_2, q'}^{dd} \quad (5-59a)$$

$$\chi^{ds}(q, q') = \tilde{\chi}_{qq'}^{ds} + \sum_{q_1, q_2} \tilde{\chi}_{qq_1}^{dd} \frac{\Delta l}{1 - \Delta l \tilde{\chi}_{dd}} \tilde{\chi}_{q_2, q'}^{ds} \quad (5-59b)$$

d) Cálculo da magnetização "s"

Usando-se a Hamiltoniana (5-5) as equações de movimento em geral (válidas para qualquer ordem de perturbação), que definem o propagador s-s são:

$$\omega G_{ij}^{ss}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \delta_{ij} + \sum_{\ell} T_{i\ell}^{(s)} G_{\ell j}^{ss}(\omega) + \delta_{i0} V_{sd} G_{0j}^{ds}(\omega) - h_0^{(s)} \sigma e^{-iq \cdot R_i} G_{ij}^{ss}(\omega) \quad (5-60a)$$

$$\omega G_{ij}^{ds}(\omega) = \sum_{\ell} T_{i\ell}^{(d)} G_{\ell j}^{ds}(\omega) + I \langle n_{i-\sigma}^{(d)} \rangle G_{ij}^{ds}(\omega) + \delta_{i0} \Delta I \langle n_{0-\sigma}^{(d)} \rangle G_{0j}^{ds}(\omega) + \delta_{i0} V_{dd} G_{0j}^{ds}(\omega) + \delta_{i0} V_{ds} G_{0j}^{ss}(\omega) - h_0^{(d)} \sigma e^{-iq \cdot R_i} G_{ij}^{ds}(\omega) \quad (5-60b)$$

Na ausência de campo magnético externo este par de equações podem ser resolvido da mesma maneira que foi feito para o propagador d-d, e nós obtemos as seguintes soluções:

$$G_{kk'}^{ss(0)}(\omega) = \frac{1}{\omega - \epsilon_k^{(s)}} \delta_{kk'} + \frac{1}{\omega - \epsilon_k^{(s)}} T^{ss}(\omega) \frac{1}{\omega - \epsilon_{k'}^{(s)}} \quad (5-61a)$$

$$G_{kk'}^{ds(0)}(\omega) = \frac{1}{\omega - \epsilon_k^{(d)}} T^{ds}(\omega) \frac{1}{\omega - \epsilon_{k'}^{(s)}} \quad (5-61b)$$

onde as "matrizes de espalhamento", são definidas como:

$$T^{ss}(\omega) = \frac{|V_{sd}|^2 F^{(d)}(\omega)}{1 - V_{HF} F^{(d)}(\omega) - |V_{sd}|^2 F^{(s)}(\omega) F^{(d)}(\omega)} \quad (5-62a)$$

$$T^{ds}(\omega) = \frac{V_{ds}}{1 - V_{HF} F^{(d)}(\omega) - |V_{sd}|^2 F^{(s)}(\omega) F^{(d)}(\omega)} \quad (5-62b)$$

Por outro lado, colecionando os termos em primeira ordem em (5-60a) e (5-60b), e transformando Fourier obtemos:

$$(\omega - \epsilon_k^{(s)}) G_{kk'}^{ss(1)}(\omega) = V_{sd} \sum_{k''} G_{k''k'}^{ds(1)}(\omega) - h_o^{(s)\sigma} G_{k-q',k'}^{ss(0)}(\omega) \quad (5-63a)$$

$$\begin{aligned} (\omega - \epsilon_k^{(d)}) G_{kk'}^{ds(1)}(\omega) &= V_{HF} \sum_{k''} G_{k''k'}^{ds(1)}(\omega) + V_{ds} \sum_{k''} G_{k''k'}^{ss(1)}(\omega) \\ + I \sum_{k''} \Delta n_{kk''}^{-\sigma(1)} G_{k''k'}^{ds(0)}(\omega) &+ \Delta I \Delta n_{o-\sigma}^{(d)} \sum_{k''} G_{k''k'}^{ds(0)}(\omega) - h_o^{(d)\sigma} G_{k-q',k'}^{ds(0)}(\omega) \end{aligned} \quad (5-63b)$$

Estas equações são resolvidas, usando-se funções auxiliares, da mes ma maneira que o problema d-d. Então se definirmos as quantidades:

$$\gamma_{k'}^{ss}(\omega) = -h_0^{(s)\sigma} \sum_k \frac{1}{\omega - \epsilon_k^{(s)}} G_{k-q', k'}^{ss(0)}(\omega) \quad (5-64a)$$

$$\begin{aligned} \gamma_{k'}^{ds}(\omega) = & 1 \sum_k \frac{1}{\omega - E_k^{(d)}} \sum_{k''} \Delta n^{-\sigma(1)} G_{k''k'}^{ds(0)}(\omega) + \\ & + \Delta l \Delta n_{0-\sigma}^{(d)} \sum_k \frac{1}{\omega - E_k^{(d)}} \sum_{k''} G_{k''k'}^{ds(0)}(\omega) - h_0^{(d)\sigma} \sum_k \frac{1}{\omega - E_k^{(d)}} G_{k-q', k'}^{ds(0)}(\omega) \end{aligned} \quad (5-64b)$$

O propagador s-s é escrito da seguinte maneira:

$$\begin{aligned} G_{kk'}^{ss(1)}(\omega) = & \frac{1}{\omega - \epsilon_k^{(s)}} T^{ss}(\omega) \gamma_{k'}^{ss}(\omega) + \frac{1}{\omega - \epsilon_k^{(s)}} T^{sd}(\omega) \gamma_{k'}^{ds}(\omega) - \\ & - h_0^{(s)\sigma} \frac{1}{\omega - \epsilon_k^{(s)}} G_{k-q', k'}^{ss(0)}(\omega) \end{aligned} \quad (5-65)$$

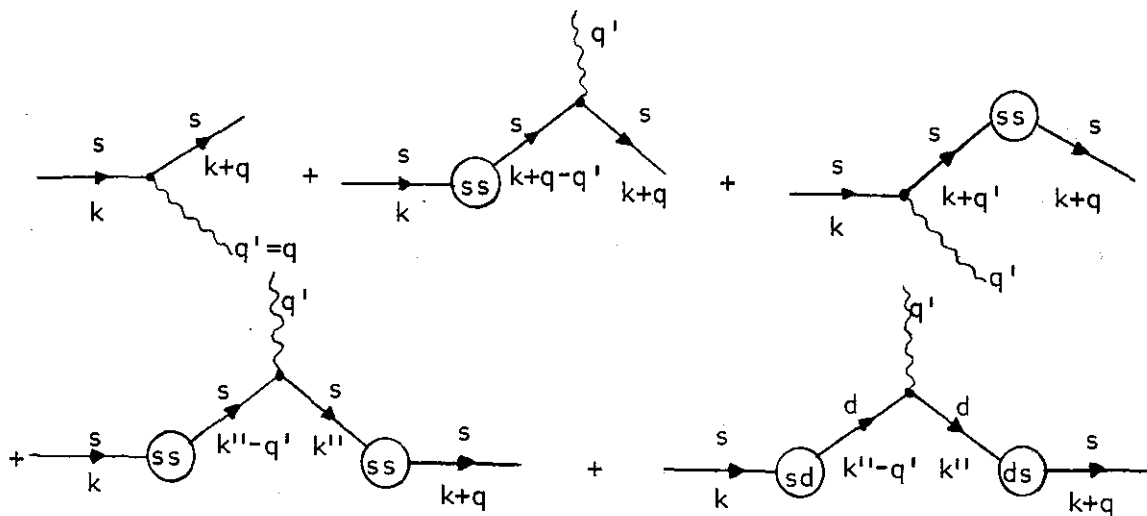
Vamos discutir agora os processos de espalhamento envolvidos na equação (5-65), fazendo a seguinte mudança de variáveis  $k \rightarrow k+q$  e  $k' \rightarrow k$ , e separando os termos proporcionais aos diversos parâmetros obtemos:

i) *Termos proporcionais ao campo magnético*

$$\begin{aligned}
 & - h_0^{(s)\sigma} \frac{1}{2\pi} \left\{ \frac{1}{\omega - \epsilon_{k+q}^{(s)}} \frac{1}{\omega - \epsilon_k^{(s)}} \delta_{qq'} + \frac{1}{\omega - \epsilon_{k+q}^{(s)}} \frac{1}{\omega - \epsilon_{k+q-q'}^{(s)}} T^{ss}(\omega) \frac{1}{\omega - \epsilon_k^{(s)}} \right. \\
 & + \frac{1}{\omega - \epsilon_{k+q}^{(s)}} T^{ss}(\omega) \frac{1}{\omega - \epsilon_{k+q'}^{(s)}} \frac{1}{\omega - \epsilon^{(s)}} + \\
 & \left. + \frac{1}{\omega - \epsilon_{k+q}^{(s)}} T^{ss}(\omega) \sum_{k''} \frac{1}{\omega - \epsilon_{k''}^{(s)}} \frac{1}{\omega - \epsilon_{k''-q'}^{(s)}} T^{ss}(\omega) \frac{1}{\omega - \epsilon_k^{(s)}} \right\} - \\
 & - h_0^{(d)\sigma} \frac{1}{2\pi} \left\{ \frac{1}{\omega - \epsilon_{k+q}^{(s)}} T^{sd}(\omega) \sum_{k''} \frac{1}{\omega - \epsilon_{k''+q'}^{(d)}} \frac{1}{\omega - \epsilon_{k''}^{(d)}} T^{ds}(\omega) \frac{1}{\omega - \epsilon_k^{(s)}} \right\}
 \end{aligned}$$

(5-66a)

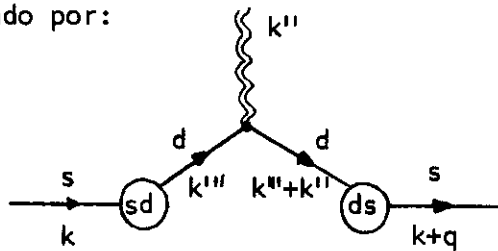
Estes t\u00e9rmos s\u00e3o representados pictoricamente por:



ii) Termo proporcional à correlação da Matriz I

$$\sum_{k''} |\Delta n_{k''}^{-\sigma(1)}| \left\{ \frac{1}{\omega - \epsilon_{k+q}} T^{sd}(\omega) \sum_{k'''} \frac{1}{\omega - E_{k'''+k''}^{(d)}} \frac{1}{\omega - E_{k'''}^{(d)}} T^{ds}(\omega) \frac{1}{\omega - \epsilon_k^{(s)}} \right\} \quad (5-66b)$$

que é representado por:



Em (5-66b) o termo entre parênteses é idêntico, trocando  $k''$  por  $q'$ , ao último termo do campo magnético.

ii) Termo proporcional à  $\Delta I$

$$\Delta I \Delta n_{0-\sigma}^{(1)} \left\{ \frac{1}{\omega - \epsilon_{k+q}^{(s)}} T^{sd}(\omega) F^{(d)}(\omega) F^{(d)}(\omega) T^{ds}(\omega) \frac{1}{\omega - \epsilon_k^{(s)}} \right\}$$

ou em uma forma mais compacta:

$$\Delta I \Delta n_{0-\sigma}^{(1)} \left\{ \frac{1}{\omega - \epsilon_{k+q}^{(s)}} |T^{sd}(\omega)|^2 (F^{(d)}(\omega))^2 \frac{1}{\omega - \epsilon_k^{(s)}} \right\} \quad (5-66c)$$



O próximo passo será calcular as magnetizações "s", com esse objetivo vamos definir as susceptibilidades:

$$\begin{aligned} \overline{\chi}_{qq'}^{ss} = & -\frac{1}{2\pi} \sum_k F_\omega \left\{ \frac{1}{\omega - \epsilon_{k+q}^{(s)}} \frac{1}{\omega - \epsilon_k^{(s)}} \delta_{qq'} + \right. \\ & + \frac{1}{\omega + \epsilon_{k+q}^{(s)}} \frac{1}{\omega - \epsilon_{k+q-q'}^{(s)}} T^{ss}(\omega) \frac{1}{\omega - \epsilon_k^{(s)}} + \frac{1}{\omega - \epsilon_{k+q}^{(s)}} T^{ss}(\omega) \frac{1}{\omega - \epsilon_{k+q'}^{(s)}} \frac{1}{\omega - \epsilon_k^{(s)}} \\ & \left. + \frac{1}{\omega - \epsilon_{k+q}^{(s)}} T^{ss}(\omega) \sum_{k''} \frac{1}{\omega - \epsilon_{k''+q'}^{(s)}} \frac{1}{\omega - \epsilon_{k''}^{(s)}} T^{ss}(\omega) \frac{1}{\omega - \epsilon_k^{(s)}} \right\} \quad (5-67a) \end{aligned}$$

$$\overline{\chi}_{qq'}^{sd} = -\frac{1}{2\pi} \sum_k F_\omega \left\{ \frac{1}{\omega - \epsilon_{k+q}^{(s)}} T^{sd}(\omega) \sum_{k''} \frac{1}{\omega - \epsilon_{k''+q'}^{(d)}} \frac{1}{\omega - \epsilon_{k''}^{(d)}} T^{ds}(\omega) \frac{1}{\omega - \epsilon_k^{(s)}} \right\} \quad (5-67b)$$

Então da equação (5-65) obtemos a flutuação, induzida pelo campo magnético, no número de ocupação dos elétrons "s":

$$\Delta n_{q\sigma}^{(1)s} = h_o^{(s)\sigma} \overline{\chi}_{qq'}^{ss} + h_o^{(d)\sigma} \overline{\chi}_{qq'}^{sd} + \sum_{k''} \overline{\chi}_{qk''}^{sd} | \Delta n_{k''\sigma}^{(1)d} + \Delta I \Delta n_{o\sigma}^{(1)} \sum_{q''} \overline{\chi}_{qq''}^{sd} \quad (5-68)$$

Na equação (5-68) todas as quantidades envolvidas são conhecidas, em particular a mudança na ocupação "d" já foi calculada no parágrafo precedente. Usando então o resultado anterior (equações (5-57b) e (5-58)) a resposta dos elétrons "s" é dada por:

$$\begin{aligned} \Delta n_{q\sigma}^{(1)s} = & h_0^{(s)\sigma} \left\{ \bar{\chi}_{qq'}^{ss} + \left| \sum_{k''} \bar{\chi}_{qk''}^{sd} \left[ \tilde{\chi}_{k'',q'}^{ds} + \sum_{q_1, q_2} \tilde{\chi}_{k''q_1}^{dd} \frac{\Delta I}{1 - \Delta I \tilde{\chi}_{dd}} \tilde{\chi}_{q_2 q'}^d \right] \right. \right. \\ & + \left. \sum_{q_1} \bar{\chi}_{qq_1}^{sd} \frac{\Delta I}{1 - \Delta I \tilde{\chi}_{dd}} \sum_{q_2} \tilde{\chi}_{q_2, q'}^{ds} \right\} + h_0^{(d)\sigma} \left\{ \bar{\chi}_{qq'}^{sd} + \left| \sum_{k''} \bar{\chi}_{qk''}^{sd} \left[ \tilde{\chi}_{k''q'}^{dd} \right. \right. \right. \\ & + \left. \left. \sum_{q_1, q_2} \tilde{\chi}_{k''q_1}^{dd} \frac{\Delta I}{1 - \Delta I \tilde{\chi}_{dd}} \tilde{\chi}_{q_2 q'}^{dd} \right] \right. + \left. \sum_{q_1} \bar{\chi}_{qq_1}^{sd} \frac{\Delta I}{1 - \Delta I \tilde{\chi}_{dd}} \sum_{q_2} \tilde{\chi}_{q_2 q'}^{dd} \right\} \quad (5-69) \end{aligned}$$

E as susceptibilidades parciais são dadas por:

$$\begin{aligned} \chi^{ss}(q, q') = & \bar{\chi}_{qq'}^{ss} + \left| \sum_{k''} \bar{\chi}_{qk''}^{sd} \left[ \tilde{\chi}_{k'',q'}^{ds} + \sum_{q_1, q_2} \tilde{\chi}_{k''q_1}^{dd} \frac{\Delta I}{1 - \Delta I \tilde{\chi}_{dd}} \tilde{\chi}_{q_2 q'}^{ds} \right] \right. \\ & + \left. \sum_{q_1} \bar{\chi}_{qq_1}^{sd} \frac{\Delta I}{1 - \Delta I \tilde{\chi}_{dd}} \sum_{q_2} \tilde{\chi}_{q_2 q'}^{ds} \right. \quad (5-70a) \end{aligned}$$

$$\chi^{sd}(q, q') = \bar{\chi}_{qq'}^{sd} + \sum_{k''} \bar{\chi}_{qk''}^{sd} \left[ \tilde{\chi}_{k''q'}^{dd} + \sum_{q_1, q_2} \tilde{\chi}_{k''q_1}^{dd} \frac{\Delta l}{1 - \Delta l \tilde{\chi}_{dd}} \tilde{\chi}_{q_2 q'}^{dd} \right] + \sum_{q_1} \bar{\chi}_{qq_1}^{sd} \frac{\Delta l}{1 - \Delta l \tilde{\chi}_{dd}} \sum_{q'} \tilde{\chi}_{q_2 q'}^{dd} \quad (5-70b)$$

e) *Discussão do resultado obtido*

O cálculo da variação da ocupação dos elétrons "s" e "d", induzida pelo campo magnético (equação (5-58) e (5-69)) mostram que mesmo em presença simultânea das correlações (na matriz e  $\Delta l$  no sítio da impureza) e dos potenciais de carga, a resposta é dada em termos de "susceptibilidades parciais":  $\chi^{dd}(q, q')$ ,  $\chi^{ds}(q, q')$ ,  $\chi^{ss}(q, q')$  e  $\chi^{sd}(q, q')$  (definições (5.59a), (5-59b), (5-70a) e (5-70b) respectivamente).

Os efeitos dos potenciais à um elétron, devidos à diferença de carga entre a impureza e a matriz, estão incluídos nas definições de  $Z_0(q, q')$ ,  $Y_0(q, q')$ ,  $\bar{\chi}^{ss}(q, q')$  e  $\bar{\chi}^{sd}(q, q')$  (expressões (5-32b), (5-32c), (5-67a) e (5-67b) respectivamente) através das matrizes "T" de espalhamento. Estas matrizes em princípio descrevem corretamente (a menos da aproximação da blindagem localizada) os efeitos da diferença de carga, e são determinadas pela solução auto-consistente, na ausência de campo magnético, conforme discutimos na secção 1-d.

Os efeitos da correlação na matriz estão incluídos nas definições de  $\tilde{\chi}^{dd}(q, q')$  e  $\tilde{\chi}^{ds}(q, q')$ , (5-56b) e (5-56c) respectivamente. Estas susceptibilidades são dadas em termos de uma série de potências envolvendo a correlação  $l$  e as susceptibilidades à um elétron modificadas, citadas acima.

Os efeitos de  $\Delta l$  são os mesmos que no caso de  $l=0$ , conforme podemos ver, comparando o resultado final e o obtido na secção II-b, ou com o resultado do capítulo anterior.

O grau de precisão da resposta obtida, depende do número de termos  $N$  incluídos nas susceptibilidades  $\tilde{\chi}^{dd}(q, q')$  e  $\tilde{\chi}^{ds}(q, q')$ ; é claro que esta precisão está comprometida com a dificuldade de se computar estas quantidades. Além da dificuldade envolvida no cálculo das funções  $Y_0(q, q')$  e  $Z_0(q, q')$  que envolvem uma árdua integração no espaço dos " $k$ ", temos ainda que executar uma integração nos vetores  $k$  intermediários para obtermos a resposta final, e tudo isso depende ainda de assumirmos que não existem problemas de convergência.

Então o resultado mais interessante deste cálculo é exibir a estrutura de solução, que mostra que os efeitos da correlação na matriz são incorporados nas susceptibilidades parciais, mantendo a mesma estrutura de  $l=0$ .

◊ ◊ ◊

REFERÊNCIAS

1. S. Hufner and J.H. Wernick, Phys.Rev. 173, 448 (1968).
2. A. Oppelt, E.Dormann and K.H.J. Buschow, Phys.Sta.Sol. (b) 51, 275(1972).
3. R.E. Watson and A.J. Freeman, Phys.Rev. 152, 566(1966).
4. R.E.Watson and A.J. Freeman, Phys.Rev. 178, 725 (1969).
5. R.E. Watson, A.J. Freeman and S. Koide, Phys.Rev. 186, 625 (1969).
6. B. Giovannini, M. Peter and J.R. Schrieffer, Phys.Rev. Letters 12,  
736 (1964).
7. L. Hodges, H. Ehrenreich and N.D. Lang, Phys.Rev. 152, 505 (1966).
8. X.A. da Silva and A.A. Gomes, Notas de Física vol. XX nº 9 (1973).
9. A. Troper and A.A. Gomes, Notas de Física vol. XX nº 14 (1973).
10. J.O. Dimmock and A.J. Freeman, Phys.Rev.Letters 13, 750 (1964).  
A.J. Freeman, in Magnetic Properties of Rare Earth Metals, Ed.R.J. Elliot,  
(Plenum Press) p.p. 245-333 (1972).
11. A.A. Gomes and A.P. Guimarães, Notas de Física vol XIX nº 7 (1973).  
e J.Phys. F 4, 1454 (1974).  
J.A. B. de Carvalho, Tese de Mestrado, PUC-GB, (1974).
12. H. Bernas and A.A. Gomes, Phys.Letters 39A, 202 (1972).  
A. Blandin and I.A. Campbell Phys.Rev.Letters 31, 51 (1973).
13. J. Friedel, F. Gautier, A.A. Gomes and P.Lenglart, in Quantum Theory of  
Atoms, Molecules and the Solid State, (Academic Press) (1966).

14. C. Demangeat and F. Gautier, J.Phys.C. (Supplement), 291 (1970).
15. M. Peter, J. Dupraz and H.Cottet, Helv.Phys. Acta 40, 301 (1967).
16. D.L. Mills and Pascal Lederer, Phys.Rev. 160, 590 (1967).
17. Pascal Lederer and D.L. Mills, Phys.Rev. 165, 837 (1968).
18. H. Yamada and M. Shimizu, J.Phys.Soc.Jap. 28, 327 (1970).  
J.Phys.Soc.Jap. 28, 327 (1970).
19. J.Hubbard, Proc.R.Soc.A. 281, 401 (1964).
20. L.M. Roth, Phys.Rev. 184, 451 (1969).
21. K. Sawada, Prog. Theor.Phys. 43, 1199 (1970).
22. R. Kishore and S.K. Joshi, Phys.Rev. B 2, 1411 (1970).
23. J. Hubbard, Proc.R.Soc.A. 276, 238 (1963).
24. P.W. Anderson, Phys.Rev. 124, 41 (1961).
25. P.G. de Gennes and J. Friedel, J.Phys.Chem.Solids 4, 71 (1958).
26. J. Kondo, Solid State Physics vol. 23, Ed. F. Seitz, D. Turnbull and  
H. Ehrenreich (Academic Press) p.p. 184-280 (1969).
27. S.H. Liu, Phys.Rev. 121, 451 (1961).
28. P.G. de Gennes, Compt.Rend. 247, 1836 (1958).
29. I.A. Campell and A.A. Gomes, Proc.Phys.Soc. 91, 319 (1967).
30. D.N. Zubarev, Usp.Tiz.Nauk. 71, 71 (1960). (Soviet.Phys.Usp. 3,  
320 (1960)).

31. X.A. da Silva and A.A. Gomes, Notas de Física vol. XVIII n° 19 (1972) e a ser publicado. Nesta referência estão omitidos termos associados à quebra de simetria de translação, termos estes definidos em (2-7b) e (2-7c).
32. L.C. Lopes and A.A. Gomes, Notas de Física vol. XVIII n° 3 (1971).  
B.H. Faulkner e J.W. Schweitzer, J.Phys.Chem. Solids 33, 1685 (1972).
33. J.W. Schweitzer and Julian D. Maynard Jr., Phys.Rev.B 3, 2357 (1971).
34. L.C. Lopes, Tese de Mestrado, C.B.P.F. (1974).
35. A. Troper and A.A. Gomes, Notas de Física XXI n° 12 (1973).
36. J. Hubbard and K.P. Jain, J.Phys.C (Proc.Soc.Soc.) 1, 1650 (1968).

\* \* \*