

EFEITOS DA ESTRUTURA DE BANDA NO PROBLEMA
DE IMPUREZA EM METÁIS

TESE DE DOUTORADO

defendida por

XIMENES ALEXANDRINO DA SILVA

no Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas

Orientador: Prof. Affonso Augusto Guidão Gomes

em 28 de Novembro de 1973.

perante a banca integrada pelos senhores professores

Affonso Augusto Guidão Gomes
Professor Titular do C.B.P.F.

Jacques Abulafia Danon
Professor Titular do C.B.P.F.

Alberto Passos Guimarães Filho
Professor Adjunto do C.B.P.F.

José Israel Vargas
Professor Titular da U.F.M.G.

José Galvão de Pisapia Ramos
Professor Livre Docente da UNICAMP

AGRADECIMENTOS

Sou grato a todos aqueles que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

Ao Afonso A. G. Gomes pela orientação, ajuda e estímulo que me proporcionou no dia a dia do laboratório.

Ao Professor Jacques Danon pelo seu constante apoio ao estudo das ligas diluídas pelo efeito Mossbauer, desde o período 1964-66 quando, sob sua orientação, realizamos o estudo experimental das ligas Fe-Pd e do efeito da hidrogenação.

A Roberto Moreira, Lucio Iannarella e Alberto Guimarães, amigos antigos do laboratório, pelas críticas, estímulos e sugestões.

Ao Dr. F. E. Wagner da Universidade Técnica de Muni que por ter tornado acessível, antes de sua publicação, os dados da Fig. 1.

Agradeço enfim a Morgana Tavares pela dedicação com que realizou o trabalho datilográfico.

RESUMO

Neste trabalho dois aspectos do problema de impureza em metais são objeto de estudo.

- I. O rearranjo dos estados de condução devido a substituição de um átomo do metal puro pelo átomo da impureza.
- II. A polarização dos estados de condução de uma banda híbrida s-d, induzida pela existência de um spin localizado, levando-se em conta os efeitos da correlação na banda d.

Na formulação de I duas etapas estão sempre presentes:

- a) A descrição da estrutura eletrônica da matriz, ou seja do metal que hospeda a impureza, em princípio através de um cálculo de bandas.
- b) A determinação auto-consistente do potencial de impureza em função da diferença de estrutura eletrônica entre os átomos da matriz e da impureza. A perturbação original introduzida pela impureza provoca um potencial de reação associado ao rearranjo dos elétrons de condução em torno da impureza. Este rearranjo blinda a perturbação introduzida, restabelecendo o equilíbrio de potencial elétrico no metal.

No caso de matrizes normais, onde a estrutura de banda tem uma descrição simples em DPW (*orthogonalized plane waves*), nos foi possível formular o problema de impureza, usando o método do pseudo potencial, atendendo as prescrições a) e b). Associada a presença da impureza obtemos uma expressão para a variação da densidade eletrônica que permite uma análise

se da blindagem da impureza em termos dos mecanismos físicos envolvidos. A extensão às matrizes nobres é comentada.

O nosso interesse no problema da blindagem foi inicialmente motivado pela existência de dados experimentais que revelam um comportamento sistemático do deslocamento isomérico do Efeito Mössbauer de impurezas diluídas em metais nobres e de transição. Neste trabalho propomos que a interpretação da sistemática observada deve partir da análise do rearranjo eletrônico em torno da impureza.

O nosso objetivo na questão II é o de determinar o efeito da estrutura de banda e da correlação Coulombiana na polarização induzida, via mecanismos de *exchange*, por um spin localizado nos estados de condução.

Partindo de uma estrutura de banda tipo metal de transição, supostamente válida também para metais de terras raras e compostos intermetálicos contendo terras raras, calculamos em primeira ordem nos parâmetros de *exchange* as magnetizações induzidas *s* e *d*. Na descrição da estrutura de bandas usamos um modelo de bandas hibridizadas *s* e *d*. Os efeitos da correlação Coulombiana, considerados importantes na banda *d*, são tratados na aproximação Hartree-Fock. O efeito da estrutura de banda e da correlação Coulombiana se traduz no aparecimento de parâmetros de intercâmbio efetivos.

* * *

INTRODUÇÃO GERAL

PLANO DA TESE

INTRODUÇÃO

O efeito Mössbauer nos oferece uma espectroscopia cujo poder de resolução é tal que o deslocamento da linha de ressonância pode ser detectado em uma parte em $10^{12} - 10^{13}$. O núcleo Mössbauer, sendo sensível a perturbações locais desta ordem de grandeza, constituiu-se em oportuna ponta de prova a ser empregado no estudo das propriedades dos sólidos.

Entretanto o aspecto não clássico, associado a sonda Mössbauer enquanto instrumento de medida, tem que ser necessariamente levado em consideração. No estudo dos metais este aspecto é particularmente notável: o átomo Mössbauer colocado no seio do metal perturba sua estrutura eletrônica; os parâmetros Mössbauer (o resultado da medida) estarão irremediavelmente comprometidos com esta perturbação.

Do ponto de vista experimental o uso de uma variedade de átomos Mössbauer, diluídos como impureza, em diversas matrizes metálicas pode fornecer uma sistemática dos parâmetros espectroscópicos que permita separar os efeitos da perturbação induzidos pela impureza das características eletrônicas das matrizes puras.

A busca desta sistemática, assistida por uma formulação teórica que tome em conta a interação impureza-matriz e a estrutura eletrônica da impureza e da matriz, constitui-se em um programa que visa a melhor compreensão, não apenas do problema de impureza como dos próprios metais puros.

Dois aspectos da perturbação introduzida pelo corpo de prova e que afetam os parâmetros Mössbauer são de interesse neste trabalho.

1. Modificações introduzidas na densidade eletrônica da matriz metálica em torno da impureza, isto é,

$$|\psi_{M X}^{\dagger}(\vec{r})|^2 - |\psi_M^0(\vec{r})|^2$$

onde $\psi_{M X}^{\dagger}(\vec{r})$ é a função de onda resultante do espalhamento da função de onda do metal puro M, $\psi_M^0(\vec{r})$, devido ao potencial da impureza X.

Esta grandeza se relaciona diretamente ao deslocamento isomérico do efeito Mössbauer do núcleo do elemento X, diluído na matriz metálica M, medido em relação ao metal X.

2. A auto-polarização induzida na banda de condução por um átomo Mössbauer que porta um spin localizado. Por interação de intercâmbio ("exchange") os elétrons de condução adquirem uma polarização. O valor desta polarização sobre o núcleo Mössbauer constitui a auto-polarização. Seu estudo é de interesse no caso dos metais de terras raras e nos compostos intermetálicos [1] contendo terras raras. A polarização resultante da auto-polarização somada à polarização do caroco e a polarização transferida (originada dos demais átomos de terra rara, que não a sonda) da origem ao campo hiperfino que é a grandeza medida.

Inspirado nos aspectos da interação hiperfina acima mencionados este trabalho se divide em duas partes.

Inicialmente nossa atenção se focaliza na questão da sistemática do deslocamento isomérico observada em ligas diluídas a base de metais nobre e de

transição |1-3|. Procedede-se a uma discussão qualitativa da variação do deslocamento isomérico de uma dada impureza ao longo das séries 3, 4 e 5d ("efeito de carga") com base nos resultados da teoria de impureza em bandas estreitas. A variação do deslocamento isomérico ao longo das colunas da tabela periódica ("efeito de n₀s") é atribuída a diferenças na estrutura eletrônica dos átomos da impureza e da matriz: a existência de uma camada fechada d a mais (ou a menos) entre os átomos da matriz e da impureza é o parâmetro relevante que determina o potencial de impureza.

No caso das matrizes de transição, descritas na aproximação de ligações fortes ("tight binding"), sugerimos que diferenças de estabilidade e extensão espacial dos níveis d constituem fatores importantes responsáveis pela variação do número de ocupação d sobre o sítio da impureza ao longo das diversas colunas da tabela periódica.

Para os metais nobres, descritos na aproximação OPW ("orthogonalized plane waves"), o efeito de n₀s é discutido de forma mais rigorosa. A descrição OPW, envolvendo explicitamente os estados internos, permite uma formulação natural do efeito de n₀s. A primeira parte deste trabalho termina com a formalização do problema de impureza, para matrizes descritas pelo método do pseudo potencial (OPW), levando-se em conta efeitos de carga e de n₀s.

Na segunda parte da Tese estudamos o problema da polarização dos elétrons de condução devido à interação de intercâmbio ("exchange") com um spin localizado.

Em metais, ligas e intermetálicos de terras raras, a magnetização associada a camada 4f das terras raras polariza os elétrons de condução. Em

consequência ocorre um acoplamento magnético dos íons de terras raras via esta polarização. O tipo de ordem magnética que se estabelece depende, a parte da estrutura cristalina dos íons magnéticos, dos mecanismos de "exchange" envolvidos e da estrutura eletrônica da banda de condução.

A partir do cálculo de banda de Dimmock e Freeman [4] acredita-se que os metais de terra rara e mesmo seus compostos intermetálicos [5] possuam uma estrutura de banda semelhante a dos metais de transição: densidade de estados descrita por uma banda estreita d e uma banda s extensa que se hibridam nas vizinhanças do nível de Fermi.

O problema da polarização da banda de condução envolve então:

1. Mecanismos de "exchange" para bandas s e d .
2. O efeito de hibridização $s-d$.
3. O efeito da correlação Coulombiana na banda d .

Nossa contribuição nesta segunda parte consiste no cálculo das polarizações s e d , induzidas pela interação de intercâmbio com um spin localizado associado a camada $4f$ do átomo da terra rara. Não entramos no mérito dos mecanismos de "exchange" [6] referidos acima e tratamos o efeito da correlação Coulombiana na aproximação Hartree-Fock.

O efeito da estrutura de banda no cálculo da polarização dos elétrons de condução pode ser importante na análise do campo hiperfino medido em núcleos de terras raras de ligas e metais de terras raras.

O estudo da variação do campo hiperfino em função da composição da liga pode dar indicações sobre o campo hiperfino transferido [5,7]. A parte restante do campo hiperfino tem origem na auto-polarização de caráter d ,

que afeta a polarização do caroço, e na auto-polarização s.

A possibilidade de se obter um cálculo de primeiros princípios das polarizações d e s pode dar indicações mais realistas sobre os valores e sinais das diversas contribuições ao campo hiperfino.

SISTEMÁTICA DO DESLOCAMENTO
ISOMÉRICO DE IMPUREZAS MÖSSBAUER
DILUIDAS EM MATRIZES NOBRES E
DE TRANSIÇÃO

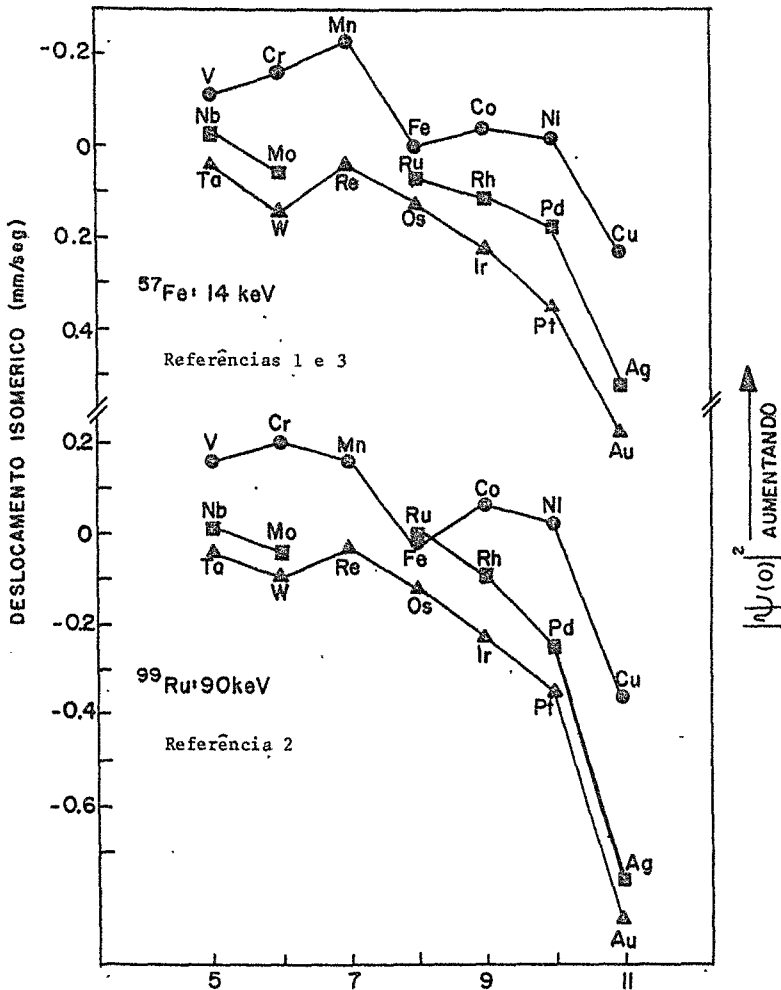


Fig. 1

O deslocamento isomérico de um dado nuclídeo A_{XZ} , isto é, a posição do centro de gravidade do espectro Mössbauer em relação a origem de velocidades (para uma dada combinação fonte-absorvedor) relaciona-se com a densidade eletrônica s , $|\Psi(0)|^2$, no núcleo de A_{XZ} , através da relação

$$\delta = \alpha |\Psi(0)|^2 + \text{const.}$$

onde α depende da variação do volume nuclear durante a transição nuclear [8].

No que se segue, estamos interessados no deslocamento isomérico medido em uma impureza X diluído em uma matriz M . Estes deslocamentos são medidos em relação ao metal X .

No período 1967-72, medidas do deslocamento isomérico do ^{57}Fe , ^{99}Ru , ^{193}Ir , ^{195}Pt e ^{197}Au diluídos em metais nobres e de transição revelaram características sistemáticas, fig. 1,

- 1 - Para todas as impurezas estudadas, a densidade eletrônica $|\Psi(0)|^2$ aumenta ao se passar de um metal 5d, via 4d, ao metal 3d numa mesma coluna da tabela periódica (por exemplo indo da Pt via Pd, ao Ni). Desvios desta regra, observados na coluna do Sc e Ti, são todavia incertos devido a problemas metalúrgicos na preparação das amostras. Excessões na coluna do Fe coincidem com mudanças no tipo da rede cristalina:

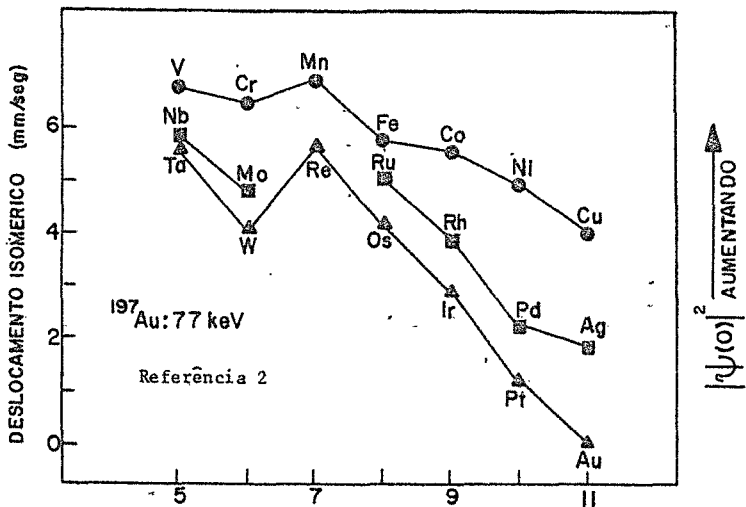
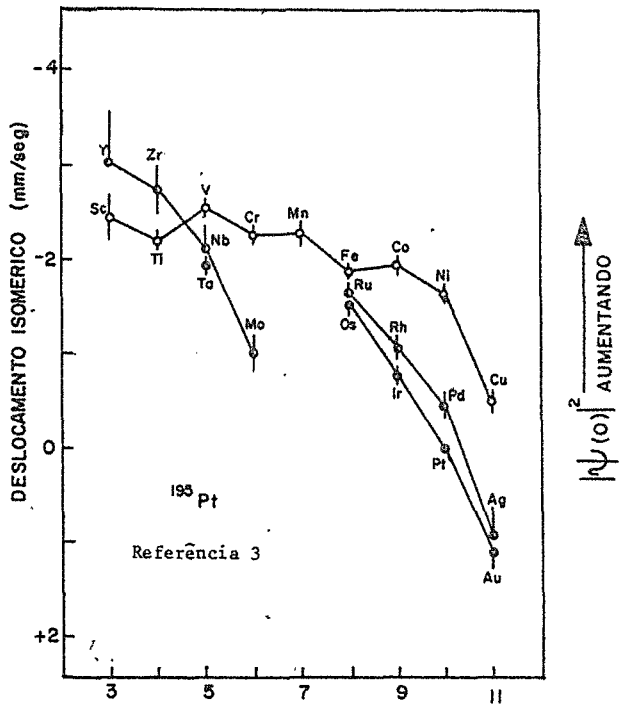


Fig. 1

Os(hcp), Ru(hcp). e Fe(bcc) [2].

No que se segue usaremos a expressão *efeito de nós* ao nos referirmos à variação do deslocamento isomérico ao longo das colunas da tabela periódica.

- 2 - $|\psi(0)|^2$ sobre o núcleo das impurezas descrece de forma mais ou menos monótona à medida que se avança ao longo da série de transição (número de elétrons d crescendo), nas séries 4d e 5d. Variações na série 3d são menos pronunciadas. Anomalias neste comportamento ocorrem nos elementos de meio de série (Mn, Re). Notável variação do deslocamento isomérico ocorre na passagem dos últimos elementos de transição (Ni, Pd e Pt) aos metais nobres.

No que se segue usaremos a expressão *efeito de carga* ao nos referirmos à variação do deslocamento isomérico ao longo das linhas da tabela periódica.

A interpretação do deslocamento isomérico medido em impurezas Mossbauer em diversas matrizes metálicas depende de duas questões:

- 1 - Como os elétrons da banda de condução (s, p e d) são perturbados pela impureza e qual o valor desta perturbação sobre a impureza.
- 2 - Como os elétrons s mais internos da impureza (1s, 2s e 3s no caso do Fe) são perturbados quando a impureza é diluída em diversas matrizes metálicas.

Sobre a questão 2) são oportunos os seguintes considerandos, devidos

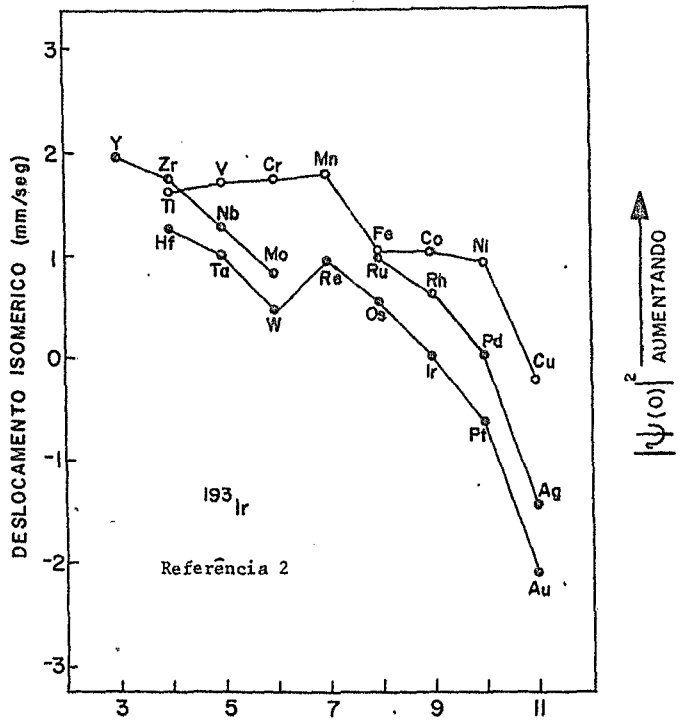


Fig. 1

a Ingalls [9].

No caso do Fe, baseando-se no comportamento das funções de onda para várias configurações do Fe atômico, foi possível concluir:

a - A densidade eletrônica, no núcleo do Fe, dos eletrons 1s, 2s, e 3s é relativamente insensível à amplitude dos eletrons 4s presentes.

b - As densidades eletrônicas 1s e 2s são insensíveis a modificações na densidade 3d.

c - A densidade 3s, sobre o núcleo é sensível a modificações na densidade 3d:

um aumento no caráter d corresponde a um decréscimo da amplitude $|\psi_{3s}(0)|^2$.

É razoável admitir que para os demais elementos de transição, mutatis mutandi, as mesmas conclusões se verifiquem.

A questão 1) ou seja o problema da impureza em metais envolve dois aspectos distintos.

Inicialmente é necessário ter uma descrição da estrutura eletrônica da matriz, em princípio através de um cálculo de bandas.

Em segundo lugar a solução auto-consistente do problema de espalhamento, definido pelo Hamiltoniano da matriz e pelo potencial da impureza, deve ser obtida em função dos parâmetros que diferenciam os átomos da matriz e da impureza. Estes parâmetros são definidos a partir da posição relativa, na tabela periódica, dos átomos da matriz e da impureza. Consideremos dois casos limites:

- 1 - Os átomos da impureza e da matriz pertencem a diferentes colunas da tabela periódica, mas estão numa mesma linha. Ao ser introduzida no metal, a impureza porta consigo uma diferença de carga ΔZ em relação ao átomo da matriz. O campo elétrico associado a ΔZ provoca um rearranjo dos elétrons da matriz em torno da impureza. Esta modificação na densidade de carga gera um potencial de reação que compensa o potencial diretamente associado a ΔZ : a carga suplementar introduzida pela impureza é blindada. A carga total (da matriz) deslocada pela impureza é $-\Delta Z$.
- 2 - Os átomos da matriz e da impureza pertencem a linhas diferentes da tabela periódica, mas estão na mesma coluna. Há neste caso uma diferença de toda uma camada eletrônica entre os átomos da matriz e da impureza. A diluição da impureza na matriz acrescenta (ou retira) uma nova camada eletrônica. Diferenças de estabilidade energética e de extensão espacial, entre a camada eletrônica introduzida (ou retirada) pela impureza e a existente na matriz, dão origem a um potencial efetivo que atua na banda de condução da matriz. O rearranjo da distribuição eletrônica da matriz é tal que a carga eletrônica total deslocada é zero.

Duas situações limites são extensamente discutidas na literatura:

- a) Matrizes cuja estrutura eletrônica é descrita na aproximação dos elétrons livres e o potencial de impureza é representado por um poço de potencial. O problema de impureza é reduzido a um problema de espalhamento auto-consistente e a condição de neutralidade de carga é usada na determinação dos parâme-

tros que definem o potencial de impureza [10]. Alternativamente, para o caso de impurezas de transição em metais normais, tem-se o modelo de Anderson [11]. Diversas propriedades (térmicas, magnéticas, de transporte) são explicadas em termos de estados virtuais ligados que aparecem naturalmente na teoria.

- b) Matrizes cuja estrutura eletrônica é descrita na aproximação de ligações fortes ("*tight binding*"). Inicialmente o problema foi tratado assumindo-se um potencial localizado que é determinado de forma auto-consistente [12]. Soluções com estados ligados (*bound states*) são importantes, por exemplo, na discussão das propriedades magnéticas [13]. Uma generalização ao caso em que o potencial se estende aos primeiros vizinhos foi feita por Gautier [14]. No mesmo trabalho, Gautier faz referência a um potencial de período, porém localizado sobre o sítio de impureza. A questão do alcance do potencial está ligada à densidade de estados da matriz pura. Na aproximação Thomas-Fermi, o alcance diminui com a densidade de estado. Portanto para um metal de transição (caracterizado pela existência de uma banda *d*, não cheia, de largura estreita e alta densidade de estados, que coexiste com uma banda larga *s*, nas proximidades do nível de Fermi) a blindagem será predominantemente *d*. Excessões devem ocorrer nas matrizes de meio de série (Mn, Re), onde a densidade de estados *s* compete em importância com a *d*.

Da comparação entre as larguras ^{de bandas} dos metais de transição

das séries 3, 4 e 5d [15], conclue-se que a densidade de estados 3d predomina sobre a 4d e esta sobre a 5d. Em consequência a blindagem de uma impureza em matrizes 3d será mais localizada do que em matrizes 4 ou 5d.

Com base no que foi dito acima uma análise do deslocamento isomérico deve começar tratando de forma diferente as matrizes de transição (descrição em *tight binding*) das matrizes nobres (descritas na aproximação de elétrons livres ou OPW).

Nas matrizes de transição as variações do deslocamento isomérico de uma dada impureza em função das matrizes onde foi diluída devem ser principalmente atribuídas as variações da blindagem d , em torno da impureza, ao passarmos de uma matriz a outra (um aumento de caráter d sobre o sítio da impureza acarreta um decrescimento de $|\Psi(0)|^2$). Excessões devem ocorrer no caso do Re e Mn (elementos de meio de série) onde esperamos que os elétrons s tenham um papel importante na blindagem.

A questão a ser respondida em cada caso é a seguinte: *qual a variação no número de ocupação d sobre o sítio da impureza X , diluída na matriz M , em relação ao número de ocupação d sobre o sítio de X em X .*

É de se notar que no caso extremo em que a blindagem d ocorra de forma inteiramente localizada sobre a impureza não haverá variação do deslocamento isomérico. De fato, tomemos a situação em que o elemento X está a direita (na tabela periódica) de M . O metal X tem em sua banda de condução um maior número de elétrons de condução d do que o metal M . Na qualidade de impureza, X , ao ser diluído em M é portador de uma diferença de

carga; X é pois uma impureza atrativa para os eletrons d de M . Se a blindagem se localiza *inteiramente* sobre X , o número de eletrons d de X em \underline{M} é o mesmo que o número de eletrons d de X em \underline{X} .

Assim a variação do deslocamento isomérico ao longo das linhas da tabela periódica (3, 4 e 5d) deve dar uma indicação sobre o grau de localização (ou extensão) da blindagem d em torno da impureza (e também da importância da blindagem s).

A sistemática disponível (fig. 1) [I-3] indica, em geral, que ao longo das séries 4d e 5d as variações do deslocamento isomérico são mais marcadas do que ao longo da série 3d (excessões feitas para o Mn e Re), o que está em acordo com o que dissemos anteriormente sobre a extensão da blindagem nas séries 3, 4 e 5d.

O aspecto mais notável da sistemática (fig. 1) é sem dúvida o *efeito de nós* (vide início do capítulo). Daí deduzimos que o número de ocupação d sobre o sítio da impureza diluída em matrizes na mesma coluna da tabela periódica aumenta ao passarmos das matrizes 3d, via 4d, a 5d. Ou seja a uma impureza md diluída em uma matriz nd (impureza e matriz pertencentes a mesma coluna da tabela periódica) está associado um *potencial efetivo atrativo* (repulsivo) para eletrons d da matriz se $m < n$ ($m > n$).

A dedução desse *potencial efetivo de nós* dentro de um contexto *tight binding* comprova o *efeito de nós* acima descrito:

Seja uma matriz da série md , na qual se diluiu uma impureza nd da mesma coluna da tabela periódica. A função de onda do problema de impureza tem a forma

$$\psi_k^+(r) = \sum_{\lambda} a_{\lambda}(k) \phi_{\lambda}(r) \quad (1)$$

sendo

$$\phi_{\lambda}(r) = \begin{cases} \phi_{nd}(r-R_0) & \text{se } \lambda = R_0 \\ \phi_{md}(r-R_{\lambda}) & \text{se } \lambda \neq R_0 \end{cases}$$

onde $\phi_{md}(r-R_{\lambda})$ representa o orbital atômico md centrado em R_{λ} . $a_{\lambda}(k)$ são determinados pela equação

$$(T + V) \psi_k^+(r) = E_k \psi_k^+(r) \quad (2)$$

onde $V(r)$ é o potencial do metal md contendo a impureza nd na posição R_0

sendo

$$V(r) = \sum_{\lambda} U_{\lambda}(r)$$

$$U_{\lambda}(r) = \begin{cases} U_{nd}(r-R_0) & \text{se } \lambda = R_0 \\ U'_{md}(r-R_{\lambda}) & \text{se } \lambda \neq R_0 \end{cases}$$

$U'_{md}(r-R_{\lambda})$ é o potencial atômico (Hartree-Fock) que atua no orbital md, centrado no sítio R_{λ} .

Queremos definir um potencial efetivo associado a impureza que espalhe os elétrons da band md, de forma a obter as mesmas soluções de (2).

Definindo

$$\tilde{\psi}_k^+(r) = \sum_{\lambda} a_{\lambda}(k) \phi_{md}(r-R_{\lambda})$$

onde os $a_{\lambda}(k)$ são os mesmos de (1), nos propomos a achar V_{ef} de forma que

$$\langle \psi_k^+(r) | T+V | \psi_k^+(r) \rangle \equiv \langle \tilde{\psi}_k^+(r) | H_0 + V_{ef} | \tilde{\psi}_k^+(r) \rangle$$

onde H_0 é o Hamiltoniano *tight binding* da matriz md, Desta exigência

resulta

$$\langle \lambda | V_{\text{ef}} | \lambda' \rangle = \delta_{\lambda\lambda'} \delta_{\lambda 0} (E_{nd} - E_{md})$$

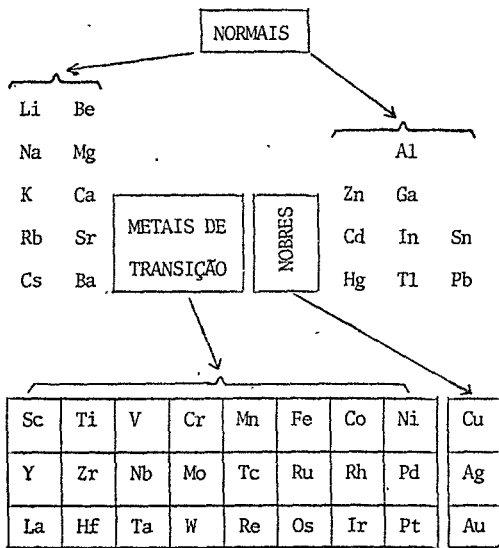
como termo dominante. Este resultado, que coincide com o mencionado por Gautier [14], tem as características sugeridas pelo *efeito de nós* da sistemática do deslocamento isomérico: uma impureza nd (suponhamos $n < m$, portanto $E_n < E_m$ diluída em uma matriz $m \times m$ é atrativa para elétrons d.

Nas matrizes nobres, o *efeito de nós* é particularmente notável (fig. 1). A busca de um *potencial efetivo de nós* deve, neste caso, emergir da descrição OPW que, devidamente generalizada [16], se aplica aos metais nobres.

A formalização do problema de impureza para o caso de matrizes descritas pelo método OPW usual, levando-se em conta *efeito de nós* e *de carga* é o tema do próximo capítulo.

CAPÍTULO II

FORMULAÇÃO PELO MÉTODO DO
PSEUDO POTENCIAL DO PROBLEMA
DE IMPUREZA EM METAIS NORMAIS



Este capítulo, que se apoia em [17], tem por objetivo formular o problema de impureza em metais normais. Estes correspondem ao extremo oposto em relação aos metais de transição; os metais nobres representando a situação intermediária.

A diferença essencial entre metais normais, por um lado, e nobres e de transição, por outro, reside na existência (para os nobres e de transição de uma banda *d* estreita (cheia no caso dos metais nobres e parcialmente ocupada para os metais de transição) que recobre uma banda *s* larga, nas vizinhanças do nível de Fermi (fig. 2, pg. 22).

Um metal normal é constituído de camadas eletrônicas completas (orbitais de tipo atômico) que envolvem o núcleo, chamadas de *estados do caroço* (*core states*) do ion. Estes estados não participam dos fenômenos de transporte. Os demais eletrons formam um gás de eletrons, de energia bem separada dos estados do caroço (fig. 2).

Nos metais nobres a banda *d* recobre a banda *s*, mas em um intervalo de energia abaixo do nível de Fermi (fig. 2). Do ponto de vista das propriedades eletrônicas nas quais intervenham apenas os eletrons do nível de Fermi não há distinção entre os metais nobres e normais, no modelo que trata as bandas *d* e *s* como entidades separadas. A hibridação das bandas *s* e *d*, no entanto, podem fazer com que os estados do nível de Fermi passem a ter, ao lado de um caráter *s* dominante, também algum caráter *d*.

Por fim nos metais de transição, a banda *d* recobre a banda *s* nas vizinhanças do nível de Fermi (fig. 2). Neste caso os estados de energia próxima

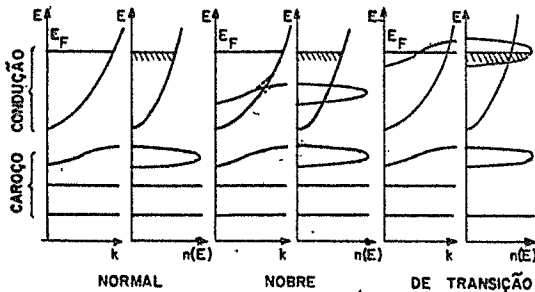


Fig. 2

ao nível de Fermi são, na sua maioria de caráter d. Estes estados tem papel dominante na blindagem de uma impureza diluída num metal de transição, fato este usado na discussão da sistemática do deslocamento isomérico de impurezas em matrizes de transição (capítulo anterior).

Como ponto de partida para uma análise mais detalhada da sistemática do deslocamento isomérico nos metais nobres é natural que se comece pelos metais normais, onde os efeitos introduzidos pela hibridação s-d estão ausentes.

A descrição da estrutura eletrônica dos metais normais em OPW (*orthogonalized plane waves*) inclui explicitamente os estados de caroço de forma tal que a ortogonalidade entre estes e os estados de condução é automaticamente satisfeita.

O efeito de nós, no problema de impureza, está fundamentalmente associado a diferença de estados de caroço, entre a matriz e a impureza (vide capítulo anterior).

A descrição OPW (ou em pseudo potencial) explicitando o papel dos estados do caroço, permite definir de forma natural o problema de impureza de maneira que os estados de caroço da matriz e da impureza sejam automaticamente incorporados.

O programa a ser seguido é o seguinte:

Inicialmente formula-se o problema de espalhamento (*scattering*) para a função de onda "verdadeira", em termos de um potencial de impureza auto-consistente "verdadeiro", que deve ser determinado no fim do cálculo.

A seguir, e este é o ponto crucial do programa, obtém-se uma equação de espalhamento equivalente para uma pseudo função de onda convenientemente definida. Esta equação é obtida definindo-se a pseudo função de onda espalhada de tal maneira que a "verdadeira" função de onda espalhada seja automaticamente ortogonal aos estados do caroço do metal contendo a impureza. Exige-se ainda que quando o potencial de impureza for removido, a verdadeira função de onda se reduza ao limite do metal puro.

Quando as soluções da equação equivalente são obtidas, o problema da auto-consistência é resolvido através do cálculo da variação da densidade eletrônica (cf. eq. (7)).

I. FORMULAÇÃO DO PROBLEMA

A. METAL PURO (RESULTADOS PRINCIPAIS DO MÉTODO DO PSEUDO POTENCIAL)

A fim de introduzir a notação e a idéia básica do método do pseudo potencial, vamos resumir alguns resultados principais.

Seja $V(\vec{r})$ o potencial do metal (auto-consistente), a um elétron, que

admitimos conhecido. Os estados a um elétron (estados de caroço e de condução) satisfazem as seguintes equações:

$$(T + V) |\alpha\rangle = E_\alpha |\alpha\rangle, \quad (1a)$$

$$(T + V) |\psi_{\vec{k}}\rangle = E_{\vec{k}} |\psi_{\vec{k}}\rangle, \quad (1b)$$

os estados de caroço $|\alpha\rangle$ sendo ortogonais aos estados de condução $|\psi_{\vec{k}}\rangle$. As pseudofunções de onda $|\phi_{\vec{k}}\rangle$ sendo definidas por

$$|\psi_{\vec{k}}\rangle = (1 - \sum_{\alpha} |\alpha\rangle\langle\alpha|) |\phi_{\vec{k}}\rangle, \quad (2)$$

de maneira que a existência de ortogonalidade é automaticamente satisfeita.

Substituindo-se (2) em (1b) verifica-se que a pseudo função de onda satisfaz

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_0^P |\phi_{\vec{k}}\rangle &= \left[T + V + \sum_{\alpha} (E_{\vec{k}} - E_{\alpha}) |\alpha\rangle\langle\alpha| \right] |\phi_{\vec{k}}\rangle \\ &= E_{\vec{k}} |\phi_{\vec{k}}\rangle. \end{aligned} \quad (3)$$

Uma vez obtidas as soluções de (3), obtém-se, usando (2), os estados de condução $|\psi_{\vec{k}}\rangle$.

Devemos ressaltar que a equação (3) depende do conhecimento de $V(r)$, E_{α} e $|\alpha\rangle$. Estas grandezas dependem de maneira auto-consistente de (1a). O natural é começar com os resultados do ion livre para $|\alpha\rangle$ e ir introduzindo correções, que afetam $V(\vec{r})$, até que a auto-consistência é atingida.

B. DEFINIÇÃO DO PROBLEMA DE IMPUREZA

A substituição de um átomo da matriz pura por um átomo da impureza introduz na formulação acima duas modificações essenciais:

i) Aparece na equação (1-b) um potencial de impureza auto-consistente $U(r)$, que deve ser determinado pela regra de Friedel.

ii) Os estados de condução espalhados devem ser ortogonais aos estados de caroço do metal contendo a impureza. A fim de descrever estes estados de caroço introduziremos a seguinte notação

$$|\bar{\alpha}\rangle = |R_{\lambda}^{\rightarrow}, l, m, n\rangle. \quad (4)$$

Na expressão (4), $R_{\lambda}^{\rightarrow}$ denota a posição do λ -ésimo átomo, o conjunto $\{l, m, n\}$ representa os números quânticos usuais associados aos estados de caroço. Se a impureza está localizada na origem ($\vec{R}_0 = 0$), é conveniente separar os estados de caroço do metal contendo a impureza em dois grupos:

- a) No sítio da impureza, pode-se ter, associado ao estado de caroço $|\alpha\rangle$, números quânticos $\{l, m, n\}$ que não aparecem no metal puro. Isto ocorre quando a impureza e a matriz pertencem a diferentes linhas da tabela periódica. No caso da impureza estar na mesma linha da tabela periódica, tem-se, para $\vec{R}_0 = 0$, o mesmo número quântico angular que no caso dos estados de caroço do metal puro; no entanto a parte radial é diferente.
- b) Para $\vec{R}_0 \neq 0$ tem-se o mesmo número quântico angular que na matriz pura, mas a parte radial pode estar ainda modificada. Para gran

des valores de $|\vec{R}_\lambda^+\rangle$ os estados de caroço não são muito perturbados pela presença da impureza: $|\vec{\alpha}\rangle \approx |\alpha\rangle$.

Finalmente falta discutir a natureza dos estados de condução e a determinação auto-consistente do potencial de impureza.

A Hamiltoniana do problema de impureza sendo

$$\mathcal{H} = T + V + U, \quad (5a)$$

definimos os estados espalhados $|\psi_{\vec{k}}^+\rangle$ como as soluções emergentes (*outgoing*) da equação de Schrödinger.

$$(T + V + U)|\psi_{\vec{k}}^+\rangle = E_{\vec{k}}|\psi_{\vec{k}}^+\rangle. \quad (5b)$$

Os estados de condução $|\psi_{\vec{k}}^+\rangle$, além disso, devem satisfazer a condição

$$\langle \vec{\alpha} | \psi_{\vec{k}}^+ \rangle = 0 \quad (5c)$$

para todos os $|\vec{\alpha}\rangle$.

A partir das soluções da equação (5b) e usando a função de onda da matriz-pura (1b), calculamos a variação da densidade eletrônica dada por

$$\Delta\rho(\vec{r}) = \sum_{k_{oc}} \left[|\langle \vec{r} | \psi_{\vec{k}}^+ \rangle|^2 - |\langle \vec{r} | \psi_{\vec{k}}^- \rangle|^2 \right], \quad (6)$$

Na aproximação de Hartree, usando-se o teorema de Poisson, obtemos a equação

$$q^2 U(\vec{q}) = 4\pi [Z + \Delta\rho(\vec{q})]. \quad (7)$$

Na Eq. (7), $U(q)$ e $\Delta\rho(q)$ representam a transformada de Fourier de $U(\vec{r})$ e $\Delta\rho(\vec{r})$ e Z é a diferença de carga entre os átomos da matriz e da

impureza. Assim, formalmente as equações (5b), (5c) e (7) definem completamente o potencial de impureza.

*C. DETERMINAÇÃO AUTO-CONSISTENTE DOS ESTADOS DE CAROÇO DO METAL
CONTENDO A IMPUREZA*

Na seção anterior a prescrição proposta para a determinação dos estados de condução espalhados $|\psi_k^+\rangle$ depende dos estados de caroço $|\bar{\alpha}\rangle$ do problema de impureza, Eq. (5c).

Assim é necessário se ter, no problema de impureza, o correspondente da Eq. (1a), no caso do metal puro, a fim de que a formulação fique completa.

Começamos por definir os estados $|\bar{\alpha}\rangle$ como soluções de uma equação de Schrodinger de "tipo atômica"

$$(T + \bar{V})|\bar{\alpha}\rangle = \bar{E}_{\bar{\alpha}}|\bar{\alpha}\rangle, \quad (8a)$$

o potencial \bar{V} sendo definido por.

$$\bar{V}(\lambda) = V + \delta V(\lambda) \quad (8b)$$

A dependência em λ (a posição do átomo na rede) indica que os estados de caroço, soluções de (8a), no sítio da impureza são diferentes das centradas nos átomos vizinhos.

$\bar{V}(\lambda)$ será definido da seguinte maneira:

- i) No sítio da impureza ($\lambda = 0$)

$$\bar{V}(0) = V - V_h^{\text{ion}} + V_i^{\text{ion}} + V_{\text{blindagem}} \quad (9a)$$

ou (comparando com (8b))

$$\delta V(0) = V_i^{\text{ion}} - V_h^{\text{ion}} + V_{\text{blindagem}} \quad (9b)$$

onde V_i^{ion} e V_h^{ion} são respectivamente os potenciais atômicos dos ions da impureza e da matriz. $V_{\text{blindagem}}$ satisfaz $\nabla^2 V_{\text{blindagem}} = 4\pi\Delta\rho(\vec{r})$.

$$\text{ii) Para } \lambda \neq 0, \delta V(\lambda) = V_{\text{blindagem}} \quad (9c)$$

Portanto as Eqs. (9b) e (9c) juntamente com (8a) e (8b) definem completamente as soluções $|\bar{\alpha}\rangle$ e $\bar{E}_{\bar{\alpha}}$.

Terminamos esta seção calculando $(T + V)|\bar{\alpha}\rangle$ que será de utilidade na próxima seção.

Introduzimos, para este fim, as seguintes definições

$$\begin{aligned} E_{\bar{\alpha}} &= \langle \bar{\alpha} | T + V | \bar{\alpha} \rangle = \langle \bar{\alpha} | T + \bar{V} | \bar{\alpha} \rangle - \langle \bar{\alpha} | \delta V | \bar{\alpha} \rangle \\ &= \bar{E}_{\bar{\alpha}} - \langle \bar{\alpha} | \delta V | \bar{\alpha} \rangle; \end{aligned} \quad (10a)$$

$$\Delta(\lambda) |\bar{\alpha}\rangle = \delta V(\lambda) |\bar{\alpha}\rangle - \langle \bar{\alpha} | \delta V(\lambda) | \bar{\alpha} \rangle |\bar{\alpha}\rangle. \quad (10b)$$

Em termos de $E_{\bar{\alpha}}$ e $\Delta(\lambda) |\bar{\alpha}\rangle$, obtemos

$$(T + V) |\bar{\alpha}\rangle = E_{\bar{\alpha}} |\bar{\alpha}\rangle - \Delta(\lambda) |\bar{\alpha}\rangle \quad (11)$$

D. DEFINIÇÃO DA PSEUDO FUNÇÃO DE ONDA E DA EQUAÇÃO EQUIVALENTE

Definimos a pseudo função de onda espalhada $|\phi_k^+\rangle$ a partir da relação

$$|\psi_k^+\rangle = (1 - \sum_{\alpha} |\bar{\alpha}\rangle\langle\bar{\alpha}|) |\phi_k^+\rangle, \quad (12a)$$

$|\psi_k^+\rangle$ sendo a função de onda "verdadeira" espalhada, definida em (5b).

Em consequência a condição de ortogonalidade (5c) é automaticamente satisfeita

$$\langle \bar{\alpha}' | \psi_k^+ \rangle = \langle \bar{\alpha}' | \phi_k^+ \rangle - \sum_{\alpha} \langle \bar{\alpha}' | \phi_k^+ \rangle \delta_{\bar{\alpha}\alpha'} = 0. \quad (12b)$$

O próximo passo é obter a equação de espalhamento para $|\phi_k^+\rangle$.

Substituindo (12a) em (5b) obtém-se

$$\begin{aligned} (T + V) |\phi_k^+\rangle - \sum_{\alpha} (T + V) |\bar{\alpha}\rangle\langle\bar{\alpha}| \phi_k^+\rangle \\ + U(1 - \sum_{\alpha} |\bar{\alpha}\rangle\langle\bar{\alpha}|) |\phi_k^+\rangle \\ = E_k |\phi_k^+\rangle - \sum_{\alpha} E_{\bar{\alpha}} |\bar{\alpha}\rangle\langle\bar{\alpha}| \phi_k^+\rangle \end{aligned} \quad (13)$$

usando a expressão (11), o membro esquerdo de (13) pode ser escrito

$$\begin{aligned} (T + V) |\phi_k^+\rangle - \sum_{\alpha} E_{\bar{\alpha}} |\bar{\alpha}\rangle\langle\bar{\alpha}| \phi_k^+\rangle \\ + \sum_{\alpha} \Delta(\lambda) |\bar{\alpha}\rangle\langle\bar{\alpha}| \phi_k^+\rangle \\ + U(1 - \sum_{\alpha} |\bar{\alpha}\rangle\langle\bar{\alpha}|) |\phi_k^+\rangle \end{aligned} \quad (14a)$$

Somando-se e subtraindo-se $\sum_{\alpha} E_{\alpha} |\alpha\rangle\langle\alpha| \phi_{\vec{k}}^{+}$, $|\alpha\rangle$ sendo o estado de caroço do metal puro, temos

$$\begin{aligned} & (T + V - \sum_{\alpha} E_{\alpha} |\alpha\rangle\langle\alpha|) |\phi_{\vec{k}}^{+}\rangle + (\sum_{\alpha} E_{\alpha} |\alpha\rangle\langle\alpha| \\ & - \sum_{\alpha} E_{\alpha} |\bar{\alpha}\rangle\langle\bar{\alpha}|) |\phi_{\vec{k}}^{+}\rangle + \sum_{\alpha} \Delta(\lambda) |\bar{\alpha}\rangle\langle\bar{\alpha}| \phi_{\vec{k}}^{+}\rangle \\ & + U(1 - \sum_{\alpha} |\bar{\alpha}\rangle\langle\bar{\alpha}|) |\phi_{\vec{k}}^{+}\rangle. \end{aligned} \quad (14b)$$

De maneira semelhante o membro direito de (13) pode ser transformado

$$\begin{aligned} & E_{\vec{k}} |\phi_{\vec{k}}^{+}\rangle - \sum_{\alpha} E_{\vec{k}} |\alpha\rangle\langle\alpha| \phi_{\vec{k}}^{+}\rangle + (E_{\vec{k}} \sum_{\alpha} |\alpha\rangle\langle\alpha| \\ & - E_{\vec{k}} \sum_{\alpha} |\bar{\alpha}\rangle\langle\bar{\alpha}|) |\phi_{\vec{k}}^{+}\rangle. \end{aligned} \quad (14c)$$

Introduzindo a pseudo Hamiltoniana do metal puro

$$\mathcal{H}_0^P = T + V + \sum_{\alpha} (E_{\vec{k}} - E_{\alpha}) |\alpha\rangle\langle\alpha|,$$

e definindo o potencial de impureza efetivo (não local) U^P

$$\begin{aligned} U^P &= U(1 - \sum_{\alpha} |\bar{\alpha}\rangle\langle\bar{\alpha}|) \\ &+ (\sum_{\alpha} E_{\alpha} |\alpha\rangle\langle\alpha| - \sum_{\alpha} E_{\alpha} |\bar{\alpha}\rangle\langle\bar{\alpha}|) \\ &- E_{\vec{k}} (\sum_{\alpha} |\alpha\rangle\langle\alpha| - \sum_{\alpha} |\bar{\alpha}\rangle\langle\bar{\alpha}|) \\ &+ \sum_{\alpha} \Delta(\lambda) |\bar{\alpha}\rangle\langle\bar{\alpha}|, \end{aligned} \quad (14d)$$

obtem-se, igualando (14b) e (14c)

$$(E_{\vec{k}} - \mathcal{H}_0^D) |\phi_{\vec{k}}^+\rangle = U^P |\phi_{\vec{k}}^+\rangle . \quad (15a)$$

Esta é a equação equivalente para a pseudo função de onda espalhada. Corresponde a equação (3) do metal puro.

Falta ainda incorporar as condições

$$\lim |\phi_{\vec{k}}^+\rangle = |\phi_{\vec{k}}\rangle \text{ quando } U \rightarrow 0 \text{ e } |\bar{\alpha}\rangle \rightarrow |\alpha\rangle , \quad (15b)$$

onde $|\phi_{\vec{k}}\rangle$ é a solução da equação (3).

Isto se consegue, se no lugar de (15a), escrevemos

$$|\phi_{\vec{k}}^+\rangle = |\phi_{\vec{k}}\rangle + (E_{\vec{k}} - \mathcal{H}_0^D + i\varepsilon)^{-1} U^P |\phi_{\vec{k}}^+\rangle . \quad (16)$$

A equação (16) é a equação de Lippman-Schwinger para a pseudo função de onda.

No que se segue vamos escrever (16) no espaço de coordenadas e introduzir as amplitudes de transição.

Vamos admitir que os estados de caroço $|\alpha\rangle$ do metal puro são tais que nos seja permitido representar $|\phi_{\vec{k}}\rangle$ por uma única onda plana. Embora não essencial, esta hipótese simplifica os cálculos que se seguem.

Multiplicando (16) por $|\vec{r}\rangle$, definindo o potencial efetivo no espaço de coordenadas como $U^P(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \langle \vec{r}_1 | U^P | \vec{r}_2 \rangle$, e lembrando que as ondas planas formam um conjunto completo ($\sum_{\vec{t}} |\vec{t}\rangle \langle \vec{t}| = 1$), obtemos

$$\begin{aligned} \phi_{\vec{k}}^+(\vec{r}) = & e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} + \int \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \int \frac{dt}{(2\pi)^3} \frac{e^{i\vec{t}\cdot(\vec{r}-\vec{r}_1)}}{E_{\vec{k}} - E_{\vec{t}} + i\varepsilon} \\ & \times U^P(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \phi_{\vec{k}}^+(\vec{r}_2) . \end{aligned} \quad (17)$$

Definindo-se a amplitude de transição da maneira habitual

$$f(\vec{k}', \vec{k}) = (-1/4\pi) \iiint d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 e^{-i\vec{k}' \cdot \vec{r}_1} \times U^P(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \phi_{\vec{k}}^+(\vec{r}_2) . \quad (18)$$

obtemos

$$\phi_{\vec{k}}^+(\vec{r}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} - 4\pi \int \frac{d\vec{t}}{(2\pi)^3} \frac{f(\vec{t}, \vec{k}) e^{i\vec{t} \cdot \vec{r}}}{E_{\vec{k}} - E_{\vec{t}} + i\epsilon} , \quad (19)$$

Desta forma vemos que a amplitude de transição específica completamente a função espalhada. Falta pois obter a equação que permita calcular a amplitude de transição $f(k', k)$. Neste ponto é conveniente introduzir a matriz T , cujos elementos de matriz calculados usando-se ondas planas, fornece diretamente as amplitudes de transição.

A matriz T é definida por

$$T|\vec{k}\rangle = U^P|\phi_{\vec{k}}^+\rangle . \quad (20)$$

Desta definição e de (18), a conexão entre $\langle k'|T|k\rangle$ e $f(k', k)$ se estabelece

$$\begin{aligned} T(\vec{k}', \vec{k}) &= \langle \vec{k}' | T | \vec{k} \rangle = \langle \vec{k}' | U^P | \phi_{\vec{k}}^+ \rangle \\ &= \iiint d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \langle \vec{k}' | \vec{r}_1 \rangle U^P(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \phi_{\vec{k}}^+(\vec{r}_2) \\ &= -4\pi f(\vec{k}', \vec{k}) . \end{aligned} \quad (21)$$

A equação integral para os elementos de matriz de T é facilmente obtida a partir da equação de Lippman-Schwinger (16).

Usando (16) obtem-se

$$\begin{aligned} \langle \vec{k}' | U^P | \phi_{\vec{k}}^+ \rangle &= \langle \vec{k}' | U^P | \vec{k} \rangle \\ &+ \langle \vec{k}' | U^P (E_{\vec{k}} - E_0^P + i\epsilon)^{-1} U^P | \phi_{\vec{k}}^+ \rangle . \end{aligned} \quad (22)$$

Usando-se a definição (20) e $\sum_{\vec{t}} |t\rangle \langle \vec{t}| = 1$, e definindo a notação $U^P(\vec{k}', \vec{k}) = \langle \vec{k}' | U^P | \vec{k} \rangle$, obtem-se

$$\begin{aligned} T(\vec{k}', \vec{k}) &= U^P(\vec{k}', \vec{k}) \\ &+ \int \frac{d\vec{t}}{(2\pi)^3} U^P(\vec{k}', \vec{t}) \frac{1}{E_{\vec{k}} - E_{\vec{t}} + i\epsilon} T(\vec{t}, \vec{k}) . \end{aligned} \quad (23)$$

Estas equações, em princípio, devem ser resolvidas numericamente usando-se o potencial U^P definido em (14d). Uma outra alternativa é usar um potencial modelo para U^k , com vistas a obter soluções exatas (vide apêndice B da Ref. 17.).

Dispondo-se das soluções (23), obtem-se usando (12a) a "verdadeira" função de onda espalhada. A expressão formal para $|\psi_{\vec{k}}^+\rangle$ exprime-se de maneira mais conveniente reescrevendo-se (19) na notação de Dirac.

$$|\phi_{\vec{k}}^+\rangle = |\vec{k}\rangle - 4\pi \int \frac{d\vec{t}}{(2\pi)^3} \frac{f(\vec{t}, \vec{k}) |\vec{t}\rangle}{E_{\vec{k}} - E_{\vec{t}} + i\epsilon} . \quad (24)$$

Substituindo-se (24) em (12a) obtem-se

$$\begin{aligned}
|\psi_{\vec{k}}^{\dagger}\rangle &= |\vec{k}\rangle - \sum_{\vec{\alpha}} \langle \vec{\alpha} | \vec{k} \rangle |\vec{\alpha}\rangle - 4\pi \int \frac{d\vec{t}}{(2\pi)^3} \frac{f(\vec{t}, \vec{k}) |t\rangle}{E_{\vec{k}} - E_{\vec{t}} + i\epsilon} \\
&+ 4\pi \sum_{\vec{\alpha}} |\vec{\alpha}\rangle \int \frac{d\vec{t}}{(2\pi)^3} \frac{f(\vec{t}, \vec{k}) \langle \vec{\alpha} | t \rangle}{E_{\vec{k}} - E_{\vec{t}} + i\epsilon} .
\end{aligned} \tag{25}$$

Finalmente, introduzindo a notação $\psi_{\vec{\alpha}}(\vec{r}) = \langle \vec{r} | \vec{\alpha} \rangle = \langle \vec{r} | \vec{\alpha} \rangle$ para os estados de caroço do problema de impureza, tem-se

$$\begin{aligned}
\psi_{\vec{k}}^{\dagger}(\vec{r}) &= e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} - \sum_{\vec{\alpha}} \langle \vec{\alpha} | \vec{k} \rangle \psi_{\vec{\alpha}}(\vec{r}) \\
&- 4\pi \int \frac{d\vec{t}}{(2\pi)^3} \frac{f(\vec{t}, \vec{k}) e^{i\vec{t}\cdot\vec{r}}}{E_{\vec{k}} - E_{\vec{t}} + i\epsilon} \\
&+ 4\pi \sum_{\vec{\alpha}} \psi_{\vec{\alpha}}(\vec{r}) \int \frac{d\vec{t}}{(2\pi)^3} \frac{f(\vec{t}, \vec{k}) \langle \vec{\alpha} | t \rangle}{E_{\vec{k}} - E_{\vec{t}} + i\epsilon} .
\end{aligned} \tag{26}$$

De (26) é óbvio que

$$\lim_{\vec{k} \rightarrow \vec{\alpha}} \psi_{\vec{k}}^{\dagger}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} - \sum_{\alpha} \langle \alpha | \vec{k} \rangle \psi_{\alpha}(\vec{r})$$

quando $U \rightarrow 0$, $|\vec{\alpha}\rangle \rightarrow |\alpha\rangle$,

que é a "verdadeira" função de onda do metal puro.

E. VARIACÃO DE DENSIDADE ELETRÔNICA E O PROBLEMA DA AUTO-CONSISTÊNCIA

A solução do problema de espalhamento definido pela equação (23) depende de maneira auto-consistente do potencial de impureza U. Como anteriormente foi mencionado, para uma dada diferença de carga Z, o potencial U é definido auto-consistentemente, pela equação (7), em termos da dependência de U da variação da densidade de carga (definida em (6)).

No que se segue damos uma expressão explícita para $\Delta\rho(\vec{r})$, partindo da solução (26) do problema de espalhamento que depende explicitamente de U através da amplitude de transição $f(k, k')$. Os detalhes do cálculo são dados no apêndice.

$$\Delta\rho(\vec{r}) = \sum_{\vec{k}_{oc}} \Delta\rho_{\vec{k}}(\vec{r}) = \Delta\rho^{ort}(\vec{r}) + \Delta\rho^{livre}(\vec{r}) + \Delta\rho^{livre + ort}(\vec{r}) \quad (27)$$

onde as diversas contribuições são definidas da seguinte maneira

$$\begin{aligned} \Delta\rho^{ort}(\vec{r}) = & 2 \operatorname{Re} \sum_{\vec{k}_{oc}} \left(e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} \sum_{\alpha} \psi_{\alpha}(\vec{r}) \langle \alpha | \vec{k} \rangle \right. \\ & - \left. \sum_{\alpha} \psi_{\alpha}(\vec{r}) \langle \alpha | \vec{k} \rangle \right) + \sum_{\vec{k}_{oc}} \left(\sum_{\alpha, \alpha'} \psi_{\alpha}(\vec{r}) \psi_{\alpha'}^*(\vec{r}) \right. \\ & \left. \times \langle \alpha | \vec{k} \rangle \langle \vec{k} | \alpha' \rangle \right. \\ & \left. - \sum_{\alpha, \alpha'} \psi_{\alpha}(\vec{r}) \psi_{\alpha'}(\vec{r}) \langle \alpha | \vec{k} \rangle \langle \vec{k} | \alpha' \rangle \right) \quad (28) \end{aligned}$$

Note-se que na contribuição $\Delta\rho^{\text{ort}}(\vec{r})$ as amplitudes de transição estão ausentes; comparecem apenas termos envolvendo diferenças de estados de caroço. Esta contribuição deve ser pequena no caso em que a matriz e a impureza pertençam a mesma linha da tabela periódica.

A seguir tem-se

$$\Delta\rho^{\text{livre}}(r) = \sum_{\vec{k}_{\text{oc}}} \{-2 \operatorname{Re} [e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} F(\vec{k}, \vec{r})] + |F(\vec{k}, \vec{r})|^2\}$$

onde

$$F(\vec{k}, \vec{r}) = 4\pi \int \frac{d\vec{t}}{(2\pi)^3} \frac{f(\vec{k}, \vec{t}) e^{i\vec{t}\cdot\vec{r}}}{E_{\vec{k}} - E_{\vec{t}} + i\epsilon} \quad (29)$$

Esta contribuição de "eletrons-livres" corresponde formalmente a variação na densidade eletrônica devido ao espalhamento de eletrons livres por um potencial determinado pela amplitude de transição $f(k, k')$.

Finalmente, temos os "termos de interferência" $\Delta\rho^{\text{livre} + \text{ort}}(r)$ que descreve como a exigência da ortogonalidade afeta o espalhamento dos eletrons livres.

$$\begin{aligned} \Delta\rho^{\text{livre} + \text{ort}}(\vec{r}) = & 2\operatorname{Re} \sum_{\vec{k}_{\text{oc}}} \left(\sum_{\vec{\alpha}} \psi_{\vec{\alpha}}(\vec{r}) e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} \langle \vec{\alpha} | F(\vec{k}) \rangle \right) + 2\operatorname{Re} \sum_{\vec{k}_{\text{oc}}} \left(\sum_{\vec{\alpha}} |\vec{k}\rangle \psi_{\vec{\alpha}}^*(\vec{r}) F(\vec{k}, \vec{r}) \right) \\ & - 2\operatorname{Re} \sum_{\vec{k}_{\text{oc}}} \left(\sum_{\vec{\alpha}} \psi_{\vec{\alpha}}(\vec{r}) F^*(\vec{k}, \vec{r}) \langle \vec{\alpha} | F(\vec{k}) \rangle \right) - 2\operatorname{Re} \sum_{\vec{k}_{\text{oc}}} \left(\sum_{\vec{\alpha}, \vec{\alpha}'} \langle \vec{k} | \vec{\alpha} \rangle \psi_{\vec{\alpha}}^*(\vec{r}) \psi_{\vec{\alpha}'}(\vec{r}) \langle \vec{\alpha}' | F(\vec{k}) \rangle \right) \\ & + \sum_{\vec{k}_{\text{oc}}} \left(\sum_{\vec{\alpha}, \vec{\alpha}'} \psi_{\vec{\alpha}}(\vec{r}) \psi_{\vec{\alpha}'}^*(\vec{r}) \langle \vec{\alpha} | F(\vec{k}) \rangle \langle F(\vec{k}) | \vec{\alpha}' \rangle \right). \quad (30) \end{aligned}$$

O problema da auto-consistência é resolvido pelas equações (6) e (7).

II. CONCLUSÕES

Como foi mencionado na introdução, o tratamento habitual do problema de impureza em metais normais consiste na solução do problema de espalhamento de um gás de elétrons livres por um poço de potencial. A profundidade do poço é determinada de maneira que a exigência da neutralidade de carga seja satisfeita (através da regra de soma de Friedel).

Na formulação desenvolvida em I, a equação (14d), complementada por (16), é também uma equação de "scattering" para elétrons livres. Agora entretanto, os efeitos da estrutura eletrônica da matriz estão presentes em E_k e U^P . Além disso U^P inclui efeitos de carga e de nãos, o que fica claro ao separarmos em U^P dois termos de natureza distinta.

$$\sum_{\alpha} \Delta(\lambda) |\bar{\alpha}\rangle\langle\bar{\alpha}| + (\sum_{\alpha} E_{\alpha} |\alpha\rangle\langle\alpha|$$

$$i) \quad - \sum_{\alpha} E_{\alpha} |\bar{\alpha}\rangle\langle\bar{\alpha}| - E_k (\sum_{\alpha} |\alpha\rangle\langle\alpha| - \sum_{\alpha} |\bar{\alpha}\rangle\langle\bar{\alpha}|)$$

que descreve como a exigência da ortogonalização (entre os estados de condução "verdadeiros" e os estados de caroço) se traduz por um potencial efetivo, envolvendo explicitamente os estados de caroço.

$$ii) \quad U(1 - \sum_{\alpha} |\bar{\alpha}\rangle\langle\bar{\alpha}|)$$

que representa o potencial de impureza U reduzido pelo fator de ortogonalização $(1 - \sum_{\alpha} |\bar{\alpha}\rangle\langle\bar{\alpha}|)$. Em ii) estão incorporados o potencial de reação e o potencial associado a diferença de carga Z .

No caso em que $Z = 0$ (impureza e matriz na mesma coluna da tabela periódica), o significado de potencial de reação de ii) é claro: o potencial descrito em i) provoca um rearranjo dos elétrons da matriz, violando

a neutralidade de carga. O papel do termo ii) \bar{e} é de recompensar este rearranjo de maneira que a carga total deslocada seja zero.

* * *

APÊNDICE

O cálculo de $\Delta\rho(\vec{r})$, expressão (6), é aqui explicitado usando-se as expressões (2) e (26) respectivamente para $\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ e $\psi_{\vec{k}}^+(\vec{r})$.

A densidade eletrônica associada a $\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ é dada por

$$\begin{aligned}
 |\psi_{\vec{k}}(\vec{r})|^2 &= \left[e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} - \sum_{\alpha} \psi_{\alpha}^*(\vec{r}) \langle \vec{k} | \alpha \rangle \right] \\
 &\quad \times \left[e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} - \sum_{\alpha} \psi_{\alpha}(\vec{r}) \langle \alpha | \vec{k} \rangle \right], \\
 |\psi_{\vec{k}}(\vec{r})|^2 &= 1 - 2 \operatorname{Re} \sum_{\alpha} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} \psi_{\alpha}(\vec{r}) \langle \alpha | \vec{k} \rangle \\
 &\quad + \sum_{\alpha, \alpha'} \psi_{\alpha}^*(\vec{r}) \psi_{\alpha'}(\vec{r}) \langle \alpha | \vec{k} \rangle \langle \alpha' | \vec{k} \rangle
 \end{aligned} \tag{A1}$$

Para o problema de impureza temos

$$\begin{aligned}
 |\psi_{\vec{k}}^+(\vec{r})|^2 &= \left| e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} - \sum_{\alpha} \langle \alpha | \vec{k} \rangle \psi_{\alpha}(\vec{r}) \right. \\
 &\quad - 4\pi \int \frac{d\vec{t}}{(2\pi)^3} \frac{f(\vec{t}, \vec{k}) e^{i\vec{t}\cdot\vec{r}}}{E_{\vec{k}} - E_{\vec{t}} + i\epsilon} \\
 &\quad \left. + 4\pi \sum_{\alpha} \frac{\psi_{\alpha}(\vec{r})}{\alpha} \int \frac{d\vec{t}}{(2\pi)^3} \frac{f(\vec{t}, \vec{k}) \langle \alpha | \vec{t} \rangle}{E_{\vec{k}} - E_{\vec{t}} + i\epsilon} \right|^2
 \end{aligned} \tag{A2}$$

Em (A2) aparecem três tipos de termos:

- a) termos que incluem apenas os estados de caroço $\psi_{\vec{\alpha}}(r)$
 b) termos que incluem apenas as amplitudes de transição
 c) termos mixtos a) e b).

Colecionando os termos de (A2) conforme a classificação acima sugerida,

temos

$$\begin{aligned}
 |\psi_{\vec{k}}^{\dagger}(\vec{r})|^2 = & 1 - 2 \operatorname{Re} \sum_{\vec{\alpha}} \langle \vec{\alpha} | \vec{k} \rangle \psi_{\vec{\alpha}}(\vec{r}) e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} \\
 & + \sum_{\vec{\alpha}, \vec{\alpha}'} \langle \vec{\alpha} | \vec{k} \rangle \langle \vec{k} | \vec{\alpha}' \rangle \psi_{\vec{\alpha}}(\vec{r}) \psi_{\vec{\alpha}'}^*(\vec{r}) - 8\pi \operatorname{Re} \left(e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} \left[\frac{d\vec{t}}{(2\pi)^3} \frac{f(\vec{t}, \vec{k}) e^{i\vec{t} \cdot \vec{r}}}{E_{\vec{k}} - E_{\vec{t}} + i\epsilon} \right] \right) \\
 & + (4\pi)^2 \left| \left[\frac{d\vec{t}}{(2\pi)^3} \frac{f(\vec{t}, \vec{k}) e^{i\vec{t} \cdot \vec{r}}}{E_{\vec{k}} - E_{\vec{t}} + i\epsilon} \right]^2 + 8\pi \operatorname{Re} \sum_{\vec{\alpha}} \psi_{\vec{\alpha}}(\vec{r}) e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} \left[\frac{d\vec{t}'}{(2\pi)^3} \frac{f(\vec{t}', \vec{k}) \langle \vec{\alpha} | \vec{k} \rangle}{E_{\vec{k}} - E_{\vec{t}'} + i\epsilon} \right] \right| \\
 & + 8\pi \operatorname{Re} \sum_{\vec{\alpha}} \langle \vec{k} | \vec{\alpha} \rangle \psi_{\vec{\alpha}}^*(\vec{r}) \left[\frac{d\vec{t}}{(2\pi)^3} \frac{f(\vec{t}, \vec{k}) e^{i\vec{t} \cdot \vec{r}}}{E_{\vec{k}} - E_{\vec{t}} + i\epsilon} \right] \\
 & - 8\pi \operatorname{Re} \sum_{\vec{\alpha}, \vec{\alpha}'} \langle \vec{k} | \vec{\alpha} \rangle \psi_{\vec{\alpha}}^*(\vec{r}) \psi_{\vec{\alpha}'}(\vec{r}) \left[\frac{d\vec{t}}{(2\pi)^3} \frac{f(\vec{t}, \vec{k}) \langle \vec{\alpha}' | \vec{t} \rangle}{E_{\vec{k}} - E_{\vec{t}} + i\epsilon} \right] \\
 & + (4\pi)^2 \sum_{\vec{\alpha}, \vec{\alpha}'} \psi_{\vec{\alpha}}(\vec{r}) \psi_{\vec{\alpha}'}^*(\vec{r}) \left[\frac{d\vec{t}}{(2\pi)^3} \frac{f(\vec{t}, \vec{k}) \langle \vec{\alpha} | \vec{t} \rangle}{E_{\vec{k}} - E_{\vec{t}} + i\epsilon} \right] \left[\frac{d\vec{t}'}{(2\pi)^3} \frac{f(\vec{t}', \vec{k}) \langle \vec{t}' | \vec{\alpha}' \rangle}{E_{\vec{k}} - E_{\vec{t}'} - i\epsilon} \right] \\
 & - 2(4\pi)^2 \operatorname{Re} \sum_{\vec{\alpha}} \psi_{\vec{\alpha}}(\vec{r}) \left[\frac{d\vec{t}}{(2\pi)^3} \frac{f(\vec{t}, \vec{k}) \langle \vec{\alpha} | \vec{t} \rangle}{E_{\vec{k}} - E_{\vec{t}} + i\epsilon} \right] \left[\frac{d\vec{t}'}{(2\pi)^3} \frac{f^*(\vec{t}', \vec{k}) e^{-i\vec{t}' \cdot \vec{r}}}{E_{\vec{k}} - E_{\vec{t}'} - i\epsilon} \right] \cdot \quad (A3)
 \end{aligned}$$

À fim de simplificar a notação, as seguintes definições são introduzidas

$$F(\vec{k}, \vec{r}) = 4\pi \int \frac{d\vec{t}}{(2\pi)^3} \frac{f(\vec{t}, \vec{k}) e^{i\vec{t} \cdot \vec{r}}}{E_{\vec{k}} - E_{\vec{t}} + i\epsilon}, \quad (\text{A4a})$$

$$|F(\vec{k})\rangle = 4\pi \int \frac{d\vec{t}}{(2\pi)^3} \frac{f(\vec{t}, \vec{k}) |\vec{t}\rangle}{E_{\vec{k}} - E_{\vec{t}} + i\epsilon}. \quad (\text{A4b})$$

De (A1) e (A3) segue-se

$$\begin{aligned} \Delta\rho_{\vec{k}}(\vec{r}) &= |\psi_{\vec{k}}^*(\vec{r})|^2 - |\psi_{\vec{k}}(\vec{r})|^2 \\ &= \Delta\rho_{\vec{k}}^{\text{ort}}(\vec{r}) + \Delta\rho_{\vec{k}'}^{\text{livre}}(\vec{r}) \\ &\quad + \Delta\rho_{\vec{k}'}^{\text{livre+ort}}(\vec{r}), \end{aligned} \quad (\text{A5a})$$

$$\begin{aligned} \Delta\rho_{\vec{k}}^{\text{ort}}(\vec{r}) &= 2 \operatorname{Re} \left[e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} \left(\sum_{\alpha} \psi_{\alpha}(\vec{r}) \langle \alpha | \vec{k} \rangle \right. \right. \\ &\quad \left. \left. - \sum_{\alpha} \frac{\psi_{\alpha}(\vec{r}) \langle \bar{\alpha} | \vec{k} \rangle}{\alpha} \right) \right] \\ &\quad + \sum_{\alpha, \alpha'} \frac{\psi_{\alpha}(\vec{r}) \psi_{\alpha'}^*(\vec{r}) \langle \bar{\alpha} | \vec{k} \rangle \langle \alpha | \vec{k}' \rangle}{\alpha, \alpha'} \\ &\quad - \sum_{\alpha, \alpha'} \psi_{\alpha}(\vec{r}) \psi_{\alpha'}^*(\vec{r}) \langle \alpha | \vec{k} \rangle \langle \bar{\alpha}' | \alpha' \rangle \end{aligned} \quad (\text{A5b})$$

$$\Delta\rho_{\vec{k}}^{\text{livre}}(\vec{r}) = 2 \operatorname{Re} \left[e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} F(\vec{k}, \vec{r}) \right] + |F(\vec{k}, \vec{r})|^2, \quad (\text{A5c})$$

$$\begin{aligned} \Delta\rho_{\vec{k}}^{\text{livre+ort}}(\vec{r}) = & 2 \operatorname{Re} \left(\sum_{\vec{\alpha}} \frac{\psi_{\vec{\alpha}}(\vec{r})}{\alpha} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} \langle \vec{\alpha} | F(\vec{k}) \rangle \right) \\ & + 2 \operatorname{Re} \left(\sum_{\vec{\alpha}} \frac{\langle \vec{\alpha} | \psi_{\vec{\alpha}}^*(\vec{r}) F(\vec{k}, \vec{r}) \rangle}{\alpha} \right) \\ & - 2 \operatorname{Re} \left(\sum_{\vec{\alpha}} \frac{\psi_{\vec{\alpha}}(\vec{r})}{\alpha} F^*(\vec{k}, \vec{r}) \langle \vec{\alpha} | F(\vec{k}) \rangle \right) \\ & - 2 \operatorname{Re} \left(\sum_{\vec{\alpha}, \vec{\alpha}'} \frac{\langle \vec{\alpha} | \psi_{\vec{\alpha}}^*(\vec{r}) \psi_{\vec{\alpha}'}(\vec{r}) \rangle \langle \vec{\alpha}' | F(\vec{k}) \rangle}{\alpha, \alpha'} \right) \\ & + \sum_{\vec{\alpha}, \vec{\alpha}'} \frac{\psi_{\vec{\alpha}}(\vec{r})}{\alpha} \frac{\psi_{\vec{\alpha}'}^*(\vec{r}) \langle \vec{\alpha} | F(\vec{k}) \rangle \langle F(\vec{k}) | \vec{\alpha}' \rangle}{\alpha, \alpha'}. \quad (\text{A5d}) \end{aligned}$$

EXTENSÃO AO CASO DAS MATRIZES NOBRES: BREVES COMENTÁRIOS

Como no caso dos metais normais, a formulação do problema de impureza deve partir da descrição da estrutura eletrônica das matrizes nobres puros.

A teoria do pseudo potencial, inicialmente desenvolvida para metais normais [18], foi estendida por Harrison aos metais nobres e de transição [16].

Nesta extensão a equação (2) da lugar a equação

$$\begin{aligned}
 |\psi_k\rangle = & (1 - \sum_{\alpha} |\alpha\rangle\langle\alpha| - \sum_d |d\rangle\langle d|) |\phi_k\rangle \\
 & + \sum_d \frac{|d\rangle\langle d\Delta|}{E_d - E_k} |\phi_k\rangle \quad (2')
 \end{aligned}$$

onde $\Delta|d\rangle = \delta V|d\rangle - \langle d|V|d\rangle|d\rangle$ e $V = V_a - V$, V_a e V sendo respectivamente o potencial atômico (que atua no orbital) e o potencial do cristal.

Seguindo as mesmas linhas do tratamento do problema de impureza em metais normais, faremos corresponder à equação (12a) a seguinte

$$|\psi_k\rangle = (1 - \sum_{\alpha} |\alpha\rangle\langle\alpha|) |\phi_k^+\rangle + \sum_{d,i} a_{d,i}^{(+)} |d'\rangle, \quad (12'a)$$

para o problema de impureza em matrizes nobres.

O próximo passo é a busca de uma equação equivalente (correspondente a (15a))

$$(E_k - H_{\text{nobres}}^P) |\phi_k^+\rangle = U^P |\phi_k^+\rangle \quad (15'a)$$

Este programa foi desenvolvido em detalhe na referência 19, para o caso em que os efeitos de carga são dominantes. As expressões para H_{nobres}^P e U^k (correspondentes às equações (22) e (27) de [19]) são

$$\begin{aligned}
 & \left(T + V + \sum_{\alpha} (E_{\alpha} - E_{\alpha}) |\alpha\rangle\langle\alpha| \right. \\
 & + \sum_d (E_{\alpha} - E_d) |d\rangle\langle d| + \sum_d \Delta|d\rangle\langle d| \\
 & \left. + \sum_d |d\rangle\langle d|\Delta + \sum_d \frac{\Delta|d\rangle\langle d|\Delta}{E_{\alpha} - E_d} \right) |\phi_k^+\rangle = U_{\text{nob}}^P |\phi_k^+\rangle.
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
U^P = & U \left(1 - \sum_{\alpha} |\alpha\rangle\langle\alpha| - \sum |d\rangle\langle d| \right) + \sum_d \frac{U |d\rangle\langle d| \Delta}{E_d - E_{\vec{k}}} + \sum_d \frac{(E_{\vec{k}} - E_d - \Delta + U) |d\rangle\langle d| U (1 - \sum_{\alpha} |\alpha\rangle\langle\alpha|)}{E_{\vec{k}} - E_d} \\
& + \sum_d \frac{(E_{\vec{k}} - E_d - \Delta + U) |d\rangle\langle d| U}{(E_d - E_{\vec{k}}) [1 - \bar{U}F(E_{\vec{k}})]} \left(- \sum_{d'} |d'\rangle\langle d'| + \sum_{d'} \frac{|d'\rangle\langle d'| \Delta}{E_{d'} - E_{\vec{k}}} + \sum_{d'} \frac{|d'\rangle\langle d'| U (1 - \sum_{\alpha} |\alpha\rangle\langle\alpha|)}{E_{\vec{k}} - E_{d'}} \right).
\end{aligned}$$

SEGUNDA PARTE .

POLARIZAÇÃO DE SPIN EM BANDAS
HIBRIDIZADAS s-d
EFEITO DA CORRELAÇÃO COULOMBIANA
NA BANDA d

I. INTRODUÇÃO E FORMULAÇÃO DO PROBLEMA

O nosso interesse no problema da polarização de spin dos estados de condução foi indicado na introdução.

A estrutura eletrônica aqui considerada é do tipo metal de transição. A Hamiltoniana de partida inclui pois a descrição de bandas s e d e o termo de hibridização s-d.

Na notação de número de ocupação e usando a representação de Wannier

$$H_0 = \sum_{i,j,\sigma} T_{ij}^{(s)} c_i^\dagger c_j + \sum_{i,j,\sigma} T_{ij}^{(d)} d_{i\sigma}^\dagger d_{j\sigma} + \sum_{i,j,\sigma} \{V_{sd}(R_i - R_j) c_{i\sigma}^\dagger d_{j\sigma} + V_{ds}(R_i - R_j) d_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma}\} \quad (1)$$

O terceiro termo, o da hibridização, foi introduzido por Kishore e Joshi [20] e corresponde a uma generalização do potencial de hibridização do problema de impureza Anderson [11].

A seguir adicionamos o termo

$$H_{\text{Coul}} = I \sum_i n_{i\uparrow}^{(d)} n_{i\downarrow}^{(d)} \quad (2)$$

H_{Coul} descreve a repulsão Coulombiana intra-atômica de intensidade I entre elétrons d de spin opostos.

O segundo termo de (1) somado a H_{Coul} constitui a Hamiltoniana Hubbard e tem sido na literatura ponto de partida do estudo de critérios de aparecimento de ordem magnética [25].

A seguir admitimos que um spin localizado se acople com as bandas d

e s através de mecanismos de "exchange".

$$H_{imp} = - \sum_{i,j,\sigma} J^{(s)}(R_i, R_j) < S^z > \sigma c_i^+ c_j - \sum_{i,j,\sigma} J^{(d)}(R_i, R_j) < S^z > \sigma d_{i\sigma}^+ d_{j\sigma} \quad (3)$$

Em metais de terras raras e sistemas intermetálicos (contendo terras raras), a origem, dependência espacial e sinais de $J^{(s)}$ e $J^{(d)}$ são amplamente discutidos na literatura [6, 21].

A Hamiltoniana completa é então

$$H = H_0 + H_{coul} + H_{imp} \quad (4)$$

No que se segue estamos interessados em calcular a polarização induzida pela interação de "exchange" (3) nas bandas s e d.

Usaremos a notação

$$\Delta n_i^{\sigma(d)} = < n_i^{(d)} > - < n_i^{\sigma} >$$

para denotar a variação do número de ocupação d, $< n_i^d >$, do problema Hubbard hibridizado (equação (4)) sem o termo de "exchange" devido a presença da interação de "exchange"; $< n_i^{\sigma(d)} >$ sendo o novo número de ocupação d associada a Hamiltoniana completa (4).

A dependência em i reflete a quebra de simetria de translação devido a presença da impureza que porta o spin localizado.

A seguir exporemos o cálculo de $\Delta n_i^{\sigma(d)}$ e $\Delta n_i^{\sigma(s)}$ em primeira ordem nos parâmetros de "exchange".

O método de cálculo a ser empregado é baseado na técnica da função de

Green de Zubarev [22]. A fim de estabelecer a notação, na seção seguinte, apresentaremos as definições principais e as equações básicas do método.

II. O MÉTODO DAS FUNÇÕES DE GREEN

Seja X um operador qualquer. Define-se

$$\langle X \rangle = Z^{-1} \text{tr} \{ X e^{-\beta(H-\mu N)} \}, \quad Z = \text{tr} \{ e^{-\beta(H-\mu N)} \}, \quad (5)$$

onde H é a Hamiltoniana do Sistema e μ o potencial químico.

Sejam $A(t) = e^{iHt} A(0) e^{-iHt}$ e $B(t')$ dois operadores.

As funções de Green retardada (+) e avançada (-) são definidas por

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

onde $[A, B]_{\eta} = A - \eta B$, $\eta = \pm 1$ e $\Theta(x)$ é a função de Heaviside

$$\Theta(x) = \begin{cases} 1 & \text{se } x > 0 \\ 0 & \text{se } x < 0 \end{cases}$$

As funções de Green (6) satisfazem a equação

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

Como $\langle\langle A(t); B(t') \rangle\rangle$ são funções apenas de $t - t'$, pode-se definir para E real a transformada de Fourier

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

No caso da função de Green retardada (+) a integral (8) converge também para valores complexos de E (desde que $\text{Im } E > 0$). Assim $\langle\langle A; B \rangle\rangle_E^+$ pode ser definida de maneira regular na parte superior do plano complexo E. De maneira análoga $\langle\langle A; B \rangle\rangle_E^-$ é regular na parte inferior do plano complexo E.

Introduzindo a definição

$$\langle\langle A; B \rangle\rangle_E = \begin{cases} \langle\langle A; B \rangle\rangle_E^{(+)} & \text{se } \text{Im } E > 0 \\ \langle\langle A; B \rangle\rangle_E^{(-)} & \text{se } \text{Im } E < 0 \end{cases} \quad (9)$$

A partir de (7) e (8) obtém-se

$$E \langle\langle A; B \rangle\rangle_E = 1/2\pi \langle[A, B]_{\eta}\rangle + \langle\langle [A, H]; B \rangle\rangle_E. \quad (10)$$

e finalmente a relação fundamental

$$\langle B(t') A(t) \rangle = i \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \int_{-\infty}^{\infty} \left[\langle\langle A; B \rangle\rangle_{E+i\sigma} - \langle\langle A; B \rangle\rangle_{E-i\epsilon} \right] \frac{e^{-iE(t-t')}}{e^{\beta(E-\mu)} - 1} dE. \quad (11)$$

O resultado (11) será abreviado por

$$\langle BA \rangle = F_E \left[\langle\langle A; B \rangle\rangle_E \right]$$

(Ver a referência Zubarev [22] para os detalhes da dedução de (10) e (11).

(10) e (11) definem a essência do método Zubarev.

Como o nosso objetivo é a determinação dos números de ocupação

$\langle n_{i\sigma}^{(d)} \rangle \approx \langle d_{i\sigma}^+ d_{i\sigma} \rangle$, e $\langle n_{i\sigma}^{(s)} \rangle \approx \langle c_{i\sigma}^+ c_{i\sigma} \rangle$, as funções de Green (ou propagadores) de interesse são fundamentalmente

$$G_{ij}^{SS}(\omega) = \langle\langle c_{i\sigma}; c_{j\sigma}^+ \rangle\rangle_{\omega}$$

e

$$G_{ij}^{dd}(\omega) = \langle\langle d_{i\sigma}; d_{j\sigma}^+ \rangle\rangle_{\omega}$$

III. EQUAÇÕES DE MOVIMENTO PARA $G_{ij}^{SS}(\omega)$ e $G_{ij}^{dd}(\omega)$ NA APROXIMAÇÃO HARTREE-FOCK
Usando a equação (10), com a Hamiltoniana (4), tem-se

$$\begin{aligned} \omega G_{ij}^{SS}(\omega) &= \frac{\delta_{ij}}{2\pi} + \sum_{\ell} T_{i\ell}^{(s)} G_{\ell j}^{SS}(\omega) + \sum_{\ell} V_{sd}(R_i - R_{\ell}) G_{\ell j}^{ds}(\omega) \\ &- \langle S^Z \rangle \sigma \sum_{\ell} J^{(s)}(R_i, R_{\ell}) G_{\ell j}^{SS} \end{aligned} \quad (12)$$

onde o propagador $G_{ij}^{ds}(\omega) = \langle\langle d_{i\sigma}; c_{j\sigma}^+ \rangle\rangle_{\omega}$ satisfaz na aproximação Hartree-Fock, a equação

$$\begin{aligned} \omega G_{ij}^{ds}(\omega) &= \sum_{\ell} T_{i\ell}^{(d)} G_{\ell j}^{ds}(\omega) + I \langle n_{i-\sigma} \rangle G_{ij}^{ds}(\omega) + \sum_{\ell} V_{ds}(R_i - R_{\ell}) G_{\ell j}^{SS}(\omega) \\ &- \langle S^Z \rangle \sigma \sum_{\ell} J^{(d)}(R_i, R_{\ell}) G_{\ell j}^{ds}(\omega) \end{aligned} \quad (13)$$

Na obtenção de (12) e (13) usamos as relações

$$[c_{i\sigma}, H]_- = \sum_{\ell} T_{i\ell}^{(s)} c_{\ell\sigma} + \sum_{\ell} V_{sd}(R_i - R_{\ell}) d_{\ell\sigma} - \langle S^Z \rangle \sigma \sum_{\ell} J^{(s)}(R_i, R_{\ell}) c_{\ell\sigma}$$

$$\begin{aligned} [d_{i\sigma}, H]_- &= \sum_{\ell} T_{i\ell}^{(d)} d_{\ell\sigma} + \sum_{\ell} V_{ds}(R_i - R_{\ell}) c_{\ell\sigma} + I d_{i-\sigma}^+ d_{i-\sigma} d_{i\sigma} \\ &- \langle S^Z \rangle \sigma \sum_{\ell} J^{(d)}(R_i, R_{\ell}) d_{\ell\sigma} \end{aligned}$$

e a aproximação Hartree-Fock

$$\langle\langle d_{i-\sigma}^+ d_{i-\sigma} d_{i\sigma}; c_{j\sigma}^+ \rangle\rangle_{\omega} \approx \langle d_{i-\sigma}^+ \rangle \langle\langle d_{i\sigma}; c_{j\sigma}^+ \rangle\rangle_{\omega} = \langle n_{i-\sigma} \rangle G_{ij}^{ds}(\omega)$$

As equações acopladas (12) e (13) determinam completamente o propagador $G_{ij}^{SS}(\omega)$. Analogamente para o propagador $G_{ij}^{dd}(\omega)$ temos

$$\omega G_{ij}^{dd}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \delta_{ij} + \sum_{\ell} T_{i\ell}^{(d)} G_{\ell j}^{dd}(\omega) + I \langle n_{i-\sigma}^{(d)} \rangle G_{ij}^{dd}(\omega) + \sum_{\ell} V_{ds}(R_i - R_{\ell}) G_{\ell j}^{sd}(\omega) \\ < S^Z > \sigma J^{(d)}(R_i, R_{\ell}) G_{\ell j}^{dd}(\omega) \quad (14)$$

onde $G_{ij}^{sd}(\omega) = \langle\langle c_{i\sigma}; d_{j\sigma}^+ \rangle\rangle$, satisfaz

$$\omega G_{ij}^{sd}(\omega) = \sum_{\ell} T_{i\ell}^{(s)} G_{\ell j}^{sd}(\omega) + \sum_{\ell} V_{sd}(R_i - R_{\ell}) G_{\ell j}^{dd}(\omega) - < S^Z > \sigma \sum_{\ell} J^{(s)}(R_i, R_{\ell}) G_{\ell j}^{sd}(\omega) \quad (15)$$

IV. SOLUÇÕES DE $G_{ij}^{SS}(\omega)$ e $G_{ij}^{dd}(\omega)$ EM ORDEM ZERO

Nesta seção determinamos os propagadores $G_{ij}^{SS}(\omega)$ e $G_{ij}^{dd}(\omega)$ da matriz pura e que serão necessários na determinação em primeira ordem (nos parâmetros de "exchange") dos propagadores $G_{ij}^{SS}(\omega)$ e $G_{ij}^{dd}(\omega)$.

Na matriz pura, devido a simetria de translação, temos

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

Se nos restringimos ao caso de matrizes paramagnéticas

$$\langle n_{-\sigma}^d \rangle = \langle n^d \rangle$$

Transformando Fourier as equações de 12 a 15 e pondo $j^{(d)} = j^{(s)} = 0$, te-

mos

$$(\omega - \epsilon_k^{(s)}) g_k^{ss}(\omega) = \frac{1}{2\pi} + V_{sd}(k) g_k^{ds}(\omega) \quad (16a)$$

$$(\omega - E_k^{(d)}) g_k^{ds}(\omega) = V_{ds}(k) g_k^{ss}(\omega), \quad E_k^{(d)} = \epsilon_k^{(d)} + I < n_d > \quad (16b)$$

$$(\omega - E_k^{(d)}) g_k^{dd}(\omega) = \frac{1}{2\pi} + V_{ds}(k) g_k^{sd}(\omega) \quad (16c)$$

$$(\omega - \epsilon_k^{(s)}) g_k^{sd}(\omega) = V_{sd}(k) g_k^{dd}(\omega) \quad (16d)$$

onde usamos as seguintes definições:

$$G_{kk}^{\alpha\beta}(\omega) = \sum_{ij} e^{ikR_i} e^{-ik'R_j} G_{ij}^{\alpha\beta}(\omega); \quad \alpha, \beta = s, d$$

$$(c_{k\sigma} = \sum_i e^{ik \cdot R_i} c_{i\sigma}; \quad c_{k^+\sigma} = \sum_j e^{-ik \cdot R_j} c_{j\sigma}^+)$$

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

$$T_{ij} = \sum_k \epsilon_k e^{-ik \cdot (R_i - R_j)} \quad (\epsilon_k = \sum_i T_{i0} e^{ik \cdot R_i})$$

e usamos g no lugar de G para enfatizar as soluções de ordem zero.

Das equações (16) obtemos

$$g_k^{ss}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \frac{\omega - E_k^{(d)}}{(\omega - \epsilon_k^{(s)})(\omega - E_k^{(d)}) - |V_{sd}(k)|^2} = \frac{1}{2\pi} \bar{g}_k^{ss}(\omega) \quad (17a)$$

$$g_k^{dd}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \frac{\omega - \epsilon_k^{(s)}}{(\omega - \epsilon_k^{(s)})(\omega - E_k^{(d)}) - |V_{sd}(k)|^2} = \frac{1}{2\pi} \frac{dd}{g_k}(\omega) \quad (17b)$$

$$g_k^{ds}(\omega) = \frac{V_{ds}(k)}{\omega - E_k^{(d)}} g_k^{ss}(\omega) \quad e \quad g_k^{sd}(\omega) = \frac{V_{sd}(k)}{\omega - \epsilon_k^{(s)}} g_k^{dd}(\omega) \quad (17c)$$

Das equações (17) vemos que para uma dada estrutura de banda ($\epsilon_k^{(s)}$ e $\epsilon_k^{(d)}$) e um dado potencial de hibridização $V_{sd}(k)$, os propagadores estão completamente especificados (a parte a determinação auto-consistente de $\langle n^d \rangle$).

V. SOLUÇÕES DE $G_{ij}^{ss}(\omega)$ e $G_{ij}^{dd}(\omega)$ EM PRIMEIRA ORDEM NOS PARÂMETROS DE "EXCHANGE"

Consideraremos inicialmente o propagador $G_{ij}^{dd}(\omega)$. Transformando Fourier as equações (14) e (15) obtemos

$$(\omega - E_k^{(d)}) G_{kk}^{dd(1)}(\omega) = V_{ds}(k) G_{kk}^{sd(1)}(\omega) + I \Delta n_{kk}^{-\sigma(d)} g_{k'}^{dd}(\omega) + \\ - \langle S^Z \rangle \sigma J^{(d)}(k, k') g_{k'}^{dd}(\omega) \quad (18a)$$

$$(\omega - \epsilon_k^{(s)}) G_{kk}^{sd(1)}(\omega) = V_{sd}(k) G_{kk}^{dd(1)}(\omega) - \langle S^Z \rangle \sigma J^{(s)}(k, k') g_{k'}^{sd}(\omega) \quad (18b)$$

onde usamos as definições

$$J(k, k') = \sum_{i, \ell} J(R_i, R_\ell) e^{ik \cdot R_i} e^{-ik' \cdot R_\ell}$$

$$\Delta n_{kk'}^{\sigma}(d) = \sum_i \Delta n_i^{\sigma}(d) e^{i(k-k') \cdot R_i}$$

$$\Delta n_{kk'}^{\sigma}(d) = \Delta n_{k-k'}^{\sigma}(d).$$

As equações (18) foram obtidas a partir das equações (14) e (15), tomando-se os termos de primeira ordem nos parâmetros de "exchange". Em outras palavras expandimos $G_{ij}^{\alpha\beta}(\omega)$ da seguinte forma

$$G_{ij}^{\alpha\beta}(\omega) = G_{ij}^{\alpha\beta(0)} + G_{ij}^{\alpha\beta(1)}(\omega)$$

onde $G_{ij}^{\alpha\beta(0)}(\omega) = g_{ij}^{\alpha\beta}(\omega)$ (equações (17) são obtidas de (14) e (15) fazendo-se $J_s = J_d = 0$ (o que implica $\Delta n_{i\sigma} = 0$), $G_{ij}^{\alpha\beta(1)}(\omega)$ contém apenas termos de primeira ordem (em J e $\Delta n_{i\sigma}$).

Combinando as equações (18) e usando (17) obtemos

$$\left\{ \omega - E_k^{(d)} - \frac{|V_{sd}(k)|^2}{\omega - \epsilon_k^{(s)}} \right\} G_{kk'}^{dd(1)}(\omega) = \frac{(-1)}{2\pi} \langle S^z \rangle \sigma J^{(d)}(k, k') \bar{g}_{k'}^{dd}(\omega) +$$

$$+ \frac{1}{2\pi} I \Delta n_{kk'}^{-\sigma}(d) \bar{g}_{k'}^{dd}(\omega) - \frac{1}{2\pi} V_{ds}(k) \frac{1}{\omega - \epsilon_k^{(s)}} J^{(s)}(k, k') \langle S^z \rangle \sigma \frac{1}{\omega - \epsilon_{k'}^{(s)}} V_{sd}(k') \bar{g}_{k'}^{dd}(\omega)$$

(19)

Trocando-se os índices k e k' segundo a prescrição

$$k \longrightarrow k+q$$

$$k' \longrightarrow k$$

obtem-se finalmente a correção em primeira ordem

$$\begin{aligned} G_{k+q,k}^{dd(1)}(\omega) &= \frac{(-1)}{2} \bar{g}_{k+q}^{dd}(\omega) J^{(d)}(k+q,k) \langle S^Z \rangle \sigma \bar{g}_k^{dd}(\omega) + \frac{1}{2\pi} \bar{g}_{k+q}^{dd}(\omega) I \Delta n_q^{-\sigma(d)} \bar{g}_k^{dd}(\omega) \\ &- \frac{1}{2\pi} \bar{g}_{k+q}^{dd}(\omega) V_{ds}(k+q) \frac{1}{\omega - \epsilon_{k+q}^{(s)}} J^{(s)}(k+q,k) \langle S^Z \rangle \sigma \frac{1}{\omega - \epsilon_k^{(s)}} V_{sd}(k) \bar{g}_k^{dd}(\omega) \quad (20) \end{aligned}$$

A expressão de $G_{k+q,k}^{dd(1)}(\omega)$ será necessária no cálculo auto-consistente de $\Delta n_q^{\sigma(d)}$, o que será feito na seção VI.

De maneira análoga ao procedimento usado na obtenção de $G_{k+q,k}^{dd(1)}(\omega)$, podemos obter $G_{k+q,k}^{SS(1)}(\omega)$.

Assim tomando os termos de primeira ordem em (12) e (13) obtemos

$$(\omega - \epsilon_k^{(s)}) G_{kk'}^{SS(1)}(\omega) = V_{sd}(k) G_{kk'}^{ds(1)}(\omega) - \langle S^Z \rangle \sigma J^{(s)}(k,k') g_{kk'}^{SS}(\omega) \quad (21a)$$

$$(\omega - \epsilon_k^{(d)}) G_{kk'}^{ds(1)}(\omega) = V_{ds}(k) G_{kk'}^{SS(1)}(\omega) - \left\{ J^{(d)}(k,k') \langle S^Z \rangle \sigma - I \Delta n_{kk'}^{-\sigma(d)} \right\} g_{kk'}^{ds}(\omega) \quad (21b)$$

Combinando (21) com (17), tem-se

$$\begin{aligned} G_{k+q,k}^{SS(1)}(\omega) &= \frac{(-1)}{2\pi} \bar{g}_{k+q}^{SS}(\omega) J^{(s)}(k+q,k) \langle S^Z \rangle \sigma \bar{g}_k^{SS}(\omega) + \\ &- \frac{1}{2\pi} \bar{g}_{k+q}^{SS}(\omega) V_{sd}(k+q) \frac{1}{\omega - \epsilon_{k+q}^{(d)}} \left\{ J^{(d)}(k+q,k) \langle S^Z \rangle \sigma - I \Delta n_q^{-\sigma(d)} \right\} \frac{1}{\omega - \epsilon_k^{(d)}} V_{ds}(k) \bar{g}_k^{SS}(\omega) \quad (22) \end{aligned}$$

As expressões (20) e (22) descrevem os processos de espalhamento que sofrem os estados \underline{d} e \underline{s} respectivamente.

Assim, o propagador $G_{k+q,k}^{dd(1)}(\omega)$, equação (20), pode ser lido da seguinte forma

O primeiro termo descreve o espalhamento de um eletrão d cujo vetor de onda passa de k a $k+q$. Esta variação de momento sendo induzida pelo acoplamento do eletrão d com o spin localizado via o mecanismo de "exchange" J^d .

No segundo termo o espalhamento é associado a uma flutuação do número de ocupação de comprimento de onda q , induzido pela repulsão Coulombiana.

O último termo descreve como o mecanismo de hibridização permite que os eletrões d sintam o acoplamento J^d .

A equação (22) pode ser lida de maneira análoga.

Na próxima seção obteremos de forma auto-consistente a flutuação do número de ocupação de comprimento de onda q , Δn_q^σ , que determina a magnetização induzida na banda de condução.

VI. SOLUÇÃO AUTO-CONSISTENTE DAS MAGNETIZAÇÕES s E d

Da definição

$$\Delta n_q^\sigma(d) = \sum_i \Delta n_i(d) e^{iq \cdot R_i} \quad (\text{página } \overline{54}_1)$$

onde $\Delta n_i^{\sigma(d)} = \langle n_{i\sigma}^d \rangle - \langle n_{i\sigma}^d \rangle^{(1)} = \langle n_{i\sigma}^d \rangle^{(1)}$ usando a relação

$$\langle n_{i\sigma}^d \rangle^{(1)} = \langle d_{i\sigma}^+ d_{i\sigma} \rangle^{(1)} = F_{\omega} \left[\langle \langle d_{i\sigma}^+ ; d_{i\sigma}^+ \rangle \rangle^{(1)} \right]$$

Portanto

$$\Delta n_q^{\sigma(d)} = \sum_{k_1 k_2} \left(\sum_i e^{i(q-k_1+k_2) \cdot R_i} \right) F_{\omega} \left[G_{k_1 k_2}^{dd(1)}(\omega) \right]$$

Finalmente, obtemos

$$\Delta n_q^{\sigma(d)} = \sum_k F_{\omega} \left[G_{k+q, k}^{dd(1)}(\omega) \right] \quad (23a)$$

Analogamente

$$\Delta n_q^{\sigma(s)} = \sum_k F_{\omega} \left[G_{k+q, k}^{ss(1)}(\omega) \right] \quad (23b)$$

Introduzindo as seguintes definições

$$\chi_{(o)}^{(d)}(k, q) = \frac{(-1)}{2\pi} F_{\omega} \left\{ \bar{g}_{k+q}^{dd}(\omega) \bar{g}_k^{dd}(\omega) \right\}; \quad \chi_{(o)}^{(d)}(q) = \sum_k \chi_{(o)}^{(d)}(k, q) \quad (24a)$$

$$\chi_{(o)}(k, q) = \frac{(-1)}{2\pi} F \left\{ \bar{g}_{k+q}^{dd}(\omega) \frac{1}{\omega - \epsilon_{k+q}} \frac{1}{\omega - \epsilon_k} \bar{g}_k^{dd}(\omega) \right\} \quad (24b)$$

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

$$\chi^{(s)}(k, q) = \frac{(-1)}{2\pi} F_{\omega} \left\{ \bar{g}_{k+q}^{ss}(\omega) \bar{g}_k^{ss}(\omega) \right\} \quad (24c)$$

(o cálculo das "susceptibilidades" $\chi_0^d(q)$, $\chi_0^s(q)$ e $\chi_0(q)$ sendo explicitado no Apêndice, em termos da estrutura de banda e do parâmetro de hibridização).

Usando a definição (23) obtemos a partir de (20)

$$\Delta n_q^{\sigma(d)} = -I \chi_{(0)}^{(d)}(q) \Delta n_q^{-\sigma(d)} + \langle S^z \rangle \sigma \left\{ \sum_k J^{(d)}(k+q, k) \chi_{(0)}^{(d)}(k, q) + \right. \\ \left. + \sum_k J^{(s)}(k+q, k) V_{ds}(k+q) V_{sd}(k) \chi_{(0)}(k, q) \right\} = -I \chi_{(0)}^{(d)}(q) \Delta n_q^{-\sigma(d)} + \langle S^z \rangle \sigma M(q)$$

$$\text{onde } M(q) = \sum_k \left\{ J^{(d)}(k, q, k) \chi_{(0)}^{(d)}(k, q) + J^{(s)}(k+q, k) V_{ds}(k+q) V_{sd}(k) \chi_{(0)}(k, q) \right\}$$

Trocando σ por $-\sigma$, tem-se

$$\Delta n_q^{-\sigma(d)} = -I \chi_{(0)}^{(d)}(q) \Delta n_q^{\sigma(d)} - \langle S^z \rangle \sigma M(q) \quad (25b)$$

Tem-se

$$\Delta n_q^{\sigma(d)} = \sigma \langle S^z \rangle \frac{M(q)}{1 - I \chi_{(0)}^{(d)}(q)} \quad (26)$$

De (26) temos finalmente a magnetização d induzida

$$m_q^{(d)} = 2 \frac{\langle S^z \rangle}{1 - I \chi_{(0)}^{(d)}(q)} \sum_k \left\{ J^{(d)}(k+q, k) \chi_{(0)}^{(d)}(k, q) \right. \\ \left. + J^{(s)}(k+q, k) V_{ds}(k+q) V_{sd}(k) \chi_{(0)}(k, q) \right\} \quad (27)$$

A expressão (27) pode ser usada como ponto de partida para definirmos um acoplamento de "exchange" efetivo.

Reescrevemos (27) como

$$m_q^{(d)} = 2 \langle S^z \rangle \sum_k J^{(d)}(k+q, k) \left\{ 1 + \frac{J^{(s)}(k+q, k)}{J^{(d)}(k+q, k)} \cdot V_{ds}(k+q) V_{sd}(k) \frac{\chi_{(0)}^{(d)}(k, q)}{\chi_{(0)}^{(d)}(k, q)} \right\} \frac{\chi_{(0)}^{(d)}(k, q)}{1 - \chi_{(0)}^{(d)}(q)} \quad (28)$$

A equação (28) sugere a seguinte definição

$$J_{ef}^{(d)}(k+q, k) = J^{(d)}(k+q, k) \left\{ 1 + \frac{J^{(s)}(k+q, k)}{J^{(d)}(k+q, k)} V_{ds}(k+q) V_{sd}(k) \frac{\chi_{(0)}^{(d)}(k, q)}{\chi_{(0)}^{(d)}(k, q)} \right\} \quad (29)$$

Definindo a "susceptibilidade" (*exchange enhanced susceptibility*)

$$\chi^{(d)}(k, q) = \frac{\chi_{(0)}^{(d)}(k, q)}{1 - \chi_{(0)}^{(d)}(q)}$$

Tem-se finalmente

$$m_q^{(d)} = 2 \langle S^z \rangle \sum_k J_{ef}^{(d)}(k+q, k) \chi^{(d)}(k, q) \quad (30)$$

Analogamente, com a finalidade de obter a magnetização induzida s , partimos de (22), usando (23) e (24), para obter

$$\Delta n_q^{\sigma(s)} = \langle S^z \rangle \sigma \sum_k J^{(s)}(k+q, k) \chi^{(s)}(k, q) + \sum_k \left\{ J^{(d)}(k+q, k) \langle S^z \rangle \sigma - I \Delta n_q^{-\sigma(d)} \right\} V_{sd}(k+q) V_{ds}(k) \chi^{(o)}(k, q) \quad (31)$$

Usando a relação (26) temos

$$J^{(d)}(k+q, k) \langle S^z \rangle \sigma - I \Delta n_q^{-\sigma(d)} = \langle S^z \rangle \sigma \left\{ J^{(d)}(k+q, k) + I \sum_{k'} J_{ef}^{(d)}(k'+q, k') \chi^{(d)}(k', q) \right\} \quad (32a)$$

Temos

$$J^{(d)}(k+q, k) \langle S^z \rangle \sigma I \Delta n_q^{-\sigma(d)} = \langle S^z \rangle \sigma \bar{J}^{(d)}(k+q, k) \quad (32b)$$

$$\bar{J}^{(d)}(k+q, k) = J^{(d)}(k+q, k) \left\{ 1 + I \sum_{k'} \frac{J^{(d)}(k'+q, k')}{J^{(d)}(k+q, k)} \left[1 + \frac{J^{(s)}(k'+q, k')}{J^{(d)}(k'+q, k')} V_{ds}(k'+q) V_{sd}(k') \frac{X_o(k', q)}{X_{(o)}^{(d)}(k', q)} \right] X^{(d)}(k', q) \right\} \quad (33)$$

obtem-se pois

$$m_q^{(s)} = 2 \langle S^z \rangle \sum_k \left\{ J^{(s)}(k+q, k) X^{(s)}(k, q) + \bar{J}^{(d)}(k+q, k) \overset{V_{sd}(k+q)}{V_{ds}(k)} X_{(o)}^{(d)}(k, q) \right\} \quad (34)$$

A equação (34) sugere a definição

$$J_{ef}^{(s)}(k+q, k) = J^{(s)}(k+q, k) \left\{ 1 + \frac{\bar{J}^{(d)}(k+q, k)}{J^{(s)}(k+q, k)} V_{sd}(k+q) V_{ds}(k) \frac{X_{(o)}^{(d)}(k, q)}{X^{(s)}(k, q)} \right\} \quad (35)$$

A magnetização s induzida é pois,

$$m_q^{(s)} = 2 \langle S^z \rangle \sum_k J_{ef}^{(s)}(k+q, k) X^{(s)}(k, q) \quad (36)$$

Combinando (30) e (36), a magnetização induzida total é

$$m_q = 2 \langle S^z \rangle \sum_k \left\{ J_{ef}^{(s)}(k+q, k) X^{(s)}(k, q) + J_{ef}^{(d)}(k+q, k) X^{(d)}(k, q) \right\} \quad (37)$$

Esta expressão se reduz no caso de ausência de hibridização a

$$m_q^{(0)} = 2 \langle S^z \rangle \sum_k \left\{ J^{(s)}(k+q) \chi^{(s)}(k, q) + J^{(d)}(k+q, k) \chi^{(d)}(k, q) \right\}$$

onde $J^{(s)}$ e $J^{(d)}$ são os parâmetros de "exchange" de partida.

CONCLUSÕES

A expressão (37) mostra que a magnetização induzida em uma banda híbrida da s-d é ainda dada, quando comparada ao caso em que não há hibridização, pela soma de contribuições s e d. Entretanto os parâmetros de "exchange" são, no caso híbrido, parâmetros de intercâmbio efetivos que incluem os efeitos de hibridização é da estrutura de banda (através das "susceptibilidades" $\chi^{(d)}(q)$, $\chi^{(s)}(q)$ e $\chi(q)$).

É interessante comparar a importância relativa das correções que devemos aplicar aos intercâmbios $J^{(d)}$ e $J^{(s)}$ de forma a obter os correspondentes intercâmbios efetivos.

Comparando as equações (29) e (35) constatamos que a correção a $J^{(d)}$ é da ordem de

$$(J^{(s)}/J^{(d)}) (\chi_{(0)}/\chi_d)$$

enquanto a correção a $J^{(s)}$ é da ordem de

$$(J^{(d)}/J^{(s)}) (\chi_{(0)}/\chi_{(s)})$$

No caso em que a estrutura eletrônica da banda de interesse é do tipo metal de transição

$$\chi_d \gg \chi_s \quad \text{e} \quad J^{(d)} > J^{(s)}$$

Portanto é de se esperar uma correção maior a ser aplicada a $J^{(s)}$ do que a $J^{(d)}$.

Seria interessante efetuar um cálculo numérico, envolvendo a estrutura de banda, a partir das expressões (29) e (35), a fim de obter a dependência dos intercâmbios efetivos em função de q .

APÊNDICE

CÁLCULO DAS "SUSCEPTIBILIDADES" (Eq. 24).

$$\text{De (24)} \quad \chi_{(0)}^{(d)}(k, q) = \frac{(-1)}{2\pi} F_{\omega} \left\{ \frac{\omega - \epsilon_{k+q}^{(s)}}{(\omega - E_{k+q}^{(1)})(\omega - E_{k+q}^{(2)})} \times \frac{\omega - \epsilon_d^{(s)}}{(\omega - E_k^{(1)})(\omega - E_k^{(2)})} \right\} \quad (A1)$$

onde as energias $E_k^{(1)}$ e $E_k^{(2)}$ são as raízes da equação

$$(\omega - \epsilon_k^{(s)})(\omega - E_k^{(d)}) - |V_{sd}(k)|^2 = 0 \quad (A2)$$

É conveniente reescrever (A1) da seguinte forma

$$\chi_{(0)}^{(d)}(k, q) = - \sum_{\mu, \nu=1}^2 (-1)^{\mu+\nu} F_{\omega} \left\{ \frac{(\omega - \epsilon_{k+q}^{(s)})(\omega - \epsilon_k^{(s)})}{(E_{k+q}^{(1)} - E_{k+q}^{(2)})(E_k^{(1)} - E_k^{(2)})(E_{k+q}^{(\mu)} - E_k^{(\nu)})} \frac{1}{2\pi} \left[\frac{1}{\omega - E_{k+q}^{(\mu)}} - \frac{1}{\omega - E_k^{(\nu)}} \right] \right\} \quad (A3)$$

O cãículo explícito da operação F_{ω} dá o resultado

$$\chi_{(0)}^{(d)}(k,q) = - \sum_{\mu, \nu=1}^2 (-1)^{\mu+\nu} \frac{(E_{k+q}^{(u)} - \epsilon_{k+q}^{(s)})(E_{k+q}^{(u)} - \epsilon_k^{(s)}) f(E_{k+q}^{(u)}) - (E_k^{(v)} - \epsilon_{k+q}^{(s)})(E_k^{(v)} - \epsilon_k^{(s)}) f(E_k^{(v)})}{(E_{k+q}^{(1)} - E_{k+q}^{(2)})(E_k^{(1)} - E_k^{(2)})(E_{k+q}^{(u)} - E_k^{(v)})} \quad (A4)$$

Uma expressão análoga para $\chi_{(0)}^{(s)}(k,q)$, pode ser obtida de (A4) trocando s por d.

Finalmente, usando-se o mesmo método utilizado na obtenção de (A4), tem-se

$$\chi_{(0)}(k,q) = - \sum_{\mu, \nu=1}^2 (-1)^{\mu+\nu} \frac{f(E_{k+q}^{(\mu)}) - f(E_k^{(\nu)})}{(E_{k+q}^{(1)} - E_{k+q}^{(2)})(E_k^{(1)} - E_k^{(2)})(E_{k+q}^{(\mu)} - E_k^{(\nu)})} \quad (A5)$$

onde $f(E_k)$ é a função de Fermi (vide (11)).

As expressões (A4), (A5) e (A2) relacionam as "susceptibilidades" a estrutura de banda.

COMENTÁRIOS SOBRE A APROXIMAÇÃO HARTREE-FOCK

Na obtenção das equações (12) e (13) usamos o desacoplamento

$$\langle\langle d_{-i\sigma}^+ d_{-i\sigma} d_{i\sigma}; d_{j\sigma}^+ \rangle\rangle_{\omega} = \langle n_{i-\sigma} \rangle G_{ij}^{dd}(\omega)$$

As mesmas equações (13) e (12) seriam obtidas se no lugar de (2) tivessemos usado a interação Coulombiana linearizada.

$$I \langle n_{i-\sigma} \rangle n_{i\sigma} + I \langle n_{i\sigma} \rangle n_{i-\sigma} \quad (2')$$

A equação (2') corresponde portanto a aproximação Hartree-Fock, aplicável quando a interação Coulombiana I for pequena em relação a largura de banda Δ .

O limite oposto, $I \gg \Delta$, invalidaria a aproximação (2').

Se o efeito da correlação é importante, é necessário estudar a dinâmica de

$$\langle \langle n_{i-\sigma} d_{i\sigma}; d_{j\sigma}^+ \rangle \rangle_{\omega} = G_{ij}^{21}(\omega)$$

A equação de movimento (10) de $G_{ij}^{21}(\omega)$ contém termos envolvendo

$$\langle \langle n_{i-\sigma} d_{l\sigma}; d_{j\sigma}^+ \rangle \rangle, \langle \langle d_{i-\sigma}^+ d_{l-\sigma} d_{i\sigma}; d_{j\sigma}^+ \rangle \rangle$$

e

$$\langle \langle n_{i-\sigma}^{(d)} c_{i\sigma}; d_{j\sigma} \rangle \rangle$$

A aproximação Hubbard, aplicável ao caso em que $I \gg \Delta$ consiste no seguinte desacoplamento, válido para $i \neq l$

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

$$\langle \langle d_{i-\sigma}^+ d_{l-\sigma} d_{i\sigma}; d_{j\sigma}^+ \rangle \rangle_{\omega} = \langle d_{i-\sigma}^+ \rangle d_{l-\sigma} G_{ij}^{dd}(\omega)$$

$$\langle \langle n_{i-\sigma} c_{i\sigma}; d_{j\sigma} \rangle \rangle_{\omega} = \langle n_{i-\sigma} \rangle G_{ij}^{sd}(\omega)$$

A aproximação Hubbard se reduz, no limite atômico ($T_{ij} = T_{ij} \delta_{ij}$), ao resultado exato [23]. Entretanto a aplicação desta aproximação ao estudo do ferro magnetismo conduz a instabilidades [24].

O uso da aplicação Hubbard no estudo da instabilidade de ordem magnética em matrizes paramagnéticas tem sido, na literatura, objeto de diversos trabalhos [25, 26].

O cálculo da polarização induzida em bandas híbridadas seguindo o mesmo esquema de cálculo que o usado na aproximação Hartree-Fock, foi estendido a aproximação Hubbard na referência 27.

REFERENCIAS

1. S. M. Quaim - Proc. Phys. Soc. 90,1065(1967). Os dados de deslocamento isomérico do ^{57}Fe , apresentados na Fig. 1, são os do grupo de Munique.
2. F. E. Wagner et-al. - Phys. Lett. 42A,483(1973).
3. Estes dados nos foram comunicados pelo Professor F. E. Wagner durante sua estadia no Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, agosto-outubro 1973, pelo acordo CBPF - Technische Universität München.
4. J. O. Dimmock e A. J. Freeman. - Phys. Rev. Lett. 13,750(1964).
5. A. P. Guimarães e A. A. Gomes - Phys. Stat. Sol. (b) 55,361(1973).
6. R. E. Watson, S. Koide, M. Peter e A. J. Freeman - Phys. Rev. 139A, 167(1965).
R. E. Watson, A. J. Freeman e S. Koide - Phys. Rev. 186,625(1964).
R. E. Watson, A. J. Freeman - Phys. Rev. 152,566(1966).
7. S. Hüfner e J. H. Wernick - Phys. Rev. 173,448(1968).
8. Ver qualquer livro sobre Efeito Mössbauer. Para uma referencia recente ver C. Janot, L'effet Mössbauer et ses Applications, Masson et C^{ie} Editeurs (1972).

9. R. Ingalls - Phys. Rev. 155,157(1967).
10. J. Friedel - Adv. Phys. 3,446(1954).
- Nuovo Cimento, Suplemento 7, 287(1958).
A. Blandin - J. Phys. 22,507(1961).
11. P. W. Anderson - Phys. Rev. 124,41(1961).
12. J. Friedel, F. Gantier, A. A. Gomes e P. Lengart - Quantum Theory of Atoms, Molecules and the Solid State, Academic Press, 1966.
13. I. A. Campbell e A. A. Gomes - Proc. Phys. Soc., 91,319(1967).
14. C. Demangeat e F. Gautier - J. Phys.: C (suplemento), 291(1970).
15. F. Ducastelle, F. Cyrot e Lackmann - J. Phys. Chem. Sol., 32,285(1971).
16. W. A. Harrison - Phys. Rev. 181,1036(1969).
17. X. A. da Silva, A. A. Gomes e J. Danon - Phys. Rev. 4B,1161(1971).
18. W. A. Harrison - Pseudopotentials in the Theory of Metals, Benjamin, New York, 1966.
19. X. A. da Silva, A. A. Gomes e J. Danon - Phys. Rev. 4B,1168(1971).

20. R. Kishore e S. K. Joshi - Phys.-Rev. B2, 1411(1970).
21. R. E. Watson e A. J. Freeman - Phys. Rev. - 178, 725(1969).
22. D. N. Zubarev --Usp. Fiz. Nauk. 71, 71(1960).
(Soviet Phys. - Usp., 3, 320(1960))
23. J. Hubbard - Proc. Roy. Soc. (London), A276, 238(1963).
24. L. M. Roth. - Phys.-Rev. 184, 451(1969).
25. J. Hubbard e J. K. Jain - J. Phys.-C, 4, 757(1971).
26. W. Brandt - Z. Physik 256, 349(1972).
27. X. A. da Silva e A. A. Gomes --Notas de Física, Vol. XVIII, Nº 19
(1972).

REFERENCIAS GERAIS SOBRE O PROBLEMA DE IMPUREZA EM METAIS

1. Metallic Solid Solutions - J. Friedel e A. Guinier; New York, 1963.
2. Quantum Theory of Solids - (Capítulo 18) - C. Kittel, Wiley, 1963.
3. Theory of Magnetism in Transition Metals - Proceeding of the Interna
tional School of Physics Enrico Fermi (Course XXXVII) - 1966.

4. Propriétés. Electroniques des Metaux et Alliages, Masson e C^{ie} Editeurs (1973) -- École D'ete. de Royan, Setembro (1971). O capítulo 4, F. Gautier, apresenta uma exposição didática do problema de impureza em metais normais. O mesmo pode ser dito do Capítulo 5, F. Gautier, em relação a descrição da estrutura eletrônica dos metais de transição e das ligas diluídas a base de metais de transição.

ÍNDICE

	Página
RESUMO	1
INTRODUÇÃO GERAL.....	3
<i>1.^a parte</i>	
CAPÍTULO I - SISTEMÁTICA DO DESLOCAMENTO ISOMÉRICO DE IMPUREZAS MÖSS-BAUER DILUIDAS EM MATRIZES NOBRES E DE TRANSIÇÃO	10
CAPÍTULO II - FORMULAÇÃO PELO MÉTODO DO PSEUDO POTENCIAL DO PROBLEMA DE IMPUREZA EM METAIS NORMAIS	20
I. FORMULAÇÃO DO PROBLEMA	23
A. METAL PURO (RESULTADOS PRINCIPAIS DO MÉTODO DO PSEUDO POTENCIAL)	23
B. DEFINIÇÃO DO PROBLEMA DE IMPUREZA	25
C. DETERMINAÇÃO AUTO-CONSISTENTE DOS ESTADOS DE CAROÇO DO METAL CONTENDO A IMPUREZA	27
D. DEFINIÇÃO DA PSEUDO FUNÇÃO DE ONDA E DA EQUAÇÃO EQUIVALENTE	29
E. VARIAÇÃO DE DENSIDADE ELETRÔNICA E O PROBLEMA DA AUTO-CONSISTÊNCIA	35
II. CONCLUSÕES	37
APÊNDICE	38
EXTENSÃO AO CASO DAS MATRIZES NOBRES: BREVES COMENTÁRIOS	41
<i>2.^a parte¹</i>	
POLARIZAÇÃO DE SPIN EM BANDAS HIBRIDIZADAS s-d. EFEITO DA CORRELAÇÃO COULOMBIANA NA BANDA d	45

I.	INTRODUÇÃO E FORMULAÇÃO DO PROBLEMA	46
II.	O MÉTODO DAS FUNÇÕES DE GREEN	48
III.	EQUAÇÕES DE MOVIMENTO PARA $G_{ij}^{ss}(\omega)$ E $G_{ij}^{dd}(\omega)$ NA APROXIMAÇÃO HARTREE-FOCK	50
IV.	SOLUÇÕES DE $G_{ij}^{ss}(\omega)$ E $G_{ij}^{dd}(\omega)$ EM ORDEM ZERO	51
V.	SOLUÇÕES DE $G_{ij}^{ss}(\omega)$ E $G_{ij}^{dd}(\omega)$ EM PRIMEIRA ORDEM NOS PARÂMETROS DE "EXCHANGE"	53
VI.	SOLUÇÃO AUTO-CONSISTENTE DAS MAGNETIZAÇÕES s e d	56
	CONCLUSÕES	61
	APÊNDICE - CÁLCULO DAS "SUSCEPTIBILIDADES" (Eq. 24)	62
	COMENTÁRIOS SOBRE A APROXIMAÇÃO HARTREE-FOCK	63
	REFERÊNCIAS	66