

R\$ 600,00

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE FÍSICA

UM MODELO TEÓRICO PARA VALÊNCIA  
INTERMEDIÁRIA NA REPRESENTAÇÃO IÔNICA \*

Acirete Souza da Rosa Simões

Dissertação realizada sob a orientação do Dr. José Roberto Iglesias e apresentada ao Instituto de Física da UFRGS, em preenchimento parcial dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Física.

\* Trabalho parcialmente financiado pelas seguintes instituições: Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP).

Porto Alegre  
1982

Dedico a meus pais,

Arlindo Edíllo da Rosa

e Ceny Souza da Rosa

AGRADEÇO A

José Roberto Iglesias, orientador e amigo,  
pela segurança transmitida;

Tiago, "velho" companheiro, pelo apoio e ca-  
rinho constantes;

Nelson Porras, pelas proveitosas discussões  
no decorrer deste trabalho;

Irene Aveline, pelo estímulo e a solicitude  
dos esclarecimentos;

Marco Fronchetti, pela cuidadosa datilografia;

Juca, pelo material utilizado na execução dos  
desenhos;

A todos os colegas e amigos, pelo interesse  
demonstrado.



## R E S U M O

Neste trabalho obtemos as funções de Green, bem como as densidades de estado e números de ocupação para um sistema de valência intermediária. Ao invés dos usuais operadores de fermions, usamos operadores que criam e destroem estados iônicos. O sistema é então descrito como uma rede de ions que podem existir em diferentes estados de valência, no nosso caso, com 1 ou 2 elétrons e energias  $E_0$  e  $2E_0+U$  respectivamente, sendo  $U$  a repulsão Coulombiana entre dois elétrons de um mesmo íon. Consideramos também uma banda de condução que se hibridiza com os estados iônicos e ainda incluimos a repulsão Coulombiana,  $G$ , entre elétrons da banda e dos íons.

O termo em  $G$  é tratado na aproximação Hartree-Fock e a interação  $U$ , devido à álgebra destes novos operadores, é tratada exatamente.

Analizamos os casos em que  $U$  é finito e tendendo a infinito para diferentes valores de  $G$ . Com  $G$  da ordem da semilargura de banda,  $W$ , a transição do elétron iônico para a banda é descontínua tanto para  $U$  finito como para  $U \rightarrow \infty$ , e contínua para valores menores de  $G$ . Estes resultados confirmam cálculos prévios baseados na aproximação de Hubbard I para  $U$  finito [3] e  $U$  infinito [17].



## A B S T R A C T

The Green's functions, the densities of states and the occupation numbers are obtained for an intermediate valence system. Instead of the conventional Fermi field operators, we apply ion states creation and annihilation operators. Then, the system can be described by a lattice of ions in different valence states, in our case, with 1 or 2 electrons with energies  $E_0$  and  $2E_0 + U$  respectively, being  $U$  the Coulomb interaction between two electrons at the same ion.

We consider a conduction band hybridized with the ionic states and also a Coulomb interaction,  $G$ , between ion and band states is included. The  $G$  interaction is decoupled in the Hartree-Fock approximation but the  $U$  interaction is treated exactly due to the definition of these new operators.

We analyze the case of finite  $U$  and the limit  $U \rightarrow \infty$  for different values of  $G$ . For  $G \sim W$  ( $W$  being the half band width), the electronic transition is a discontinuous one for both finite and infinite  $U$ , and is continuous for  $G < W$ . Those results agree with previous calculation based in the Hubbard I approximation, both for finite [3] and infinite  $U$  [17].

# I N D I C E

I - INTRODUÇÃO .....	1
II - FUNÇÕES DE GREEN E OPERADORES DE IMPUREZAS ....	4
II.1 - Introdução .....	4
II.2 - Funções de Green .....	5
II.3 - Operadores de Impurezas .....	13
II.3.1 - Propriedades .....	14
II.3.2 - Modelo para um Sistema com Valência Mista .....	18
II.3.3 - O Hamiltoniano .....	25
III - CÁLCULO DAS FUNÇÕES DE GREEN PARA O HAMILTO- NIANO DE DUAS BANDAS .....	29
III.1 - Introdução .....	29
III.2 - Formulação do Problema .....	29
III.3 - Cálculo das Funções de Green .....	31
III.4 - Hamiltoniano com termo de repulsão Coulombiana .....	53
III.5 - Limite U Infinito .....	58
IV - DETERMINAÇÃO DO NÚMERO DE OCUPAÇÃO E DENSIDADES DE ESTADOS; RESULTADOS NUMÉRICOS .....	61
IV.1 - Introdução .....	61
IV.2 - Densidades de Estados .....	61
IV.3 - Número de Ocupação e Probabilidades de Estados .....	71



IV.4 - Resultados .....	76
IV.4.1 - Caso U finito .....	77
IV.4.2 - Caso $U \rightarrow \infty$ .....	93
IV.5 - Discussão e Conclusões .....	103
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	105



## I - INTRODUÇÃO

A série dos terras raras se caracteriza pelo preenchimento sucessivo da camada 4f. Devido ao fato destes elétrons serem bastante localizados, as propriedades dos elementos terras raras são determinadas pelos seus elétrons mais externos: 5d e 6s, e são bastante similares ao longo da série.

Também a localização dos elétrons 4f determina o aparecimento de um momento magnético em cada íon que em geral se ajusta ao valor previsto pelas regras de Hund.

A configuração normal dos terras raras é do tipo  $4f^n 5d^1 6s^2$  com  $n = 1$  para o Ce, 2 para o Pr, etc. Os três elétrons externos possuem orbitais relativamente deslocalizados e os íons destes elementos apresentam, normalmente, a valência 3+ e suas propriedades químicas são portanto bastante semelhantes.

Entretanto, certos terras raras, ditos "anormais", apresentam valência diferente de três, em particular o  $Ce^{4+}$  no início da série,  $Sm^{2+}$  e  $Eu^{2+}$  no meio da série e o  $Tm^{2+}$  e  $Yb^{2+}$  no fim da série. Os estados

de valência  $2+$  e  $4+$  em alguns destes terras raras, são energeticamente mais favoráveis que o estado trivalente, porém transições de um estado de valência para outro podem ocorrer por variação das condições externas como a temperatura, a pressão ou a composição química no caso de ligas. Em geral a transição leva o sistema para outro estado em que a valência é não inteira [33]. Este estado é dito de "valência mista" ou "valência intermediária" e nesta situação muitas das propriedades das substâncias correspondentes, termodinâmicas [30,33] (calor específico, susceptibilidade magnética, compressibilidade) e cinéticas [30,33] (propriedades ópticas, condutividade elétrica, etc.), são anômalas. O comportamento anômalo dos terras raras "anormais" tem despertado bastante interesse na última década e muito trabalho experimental e teórico tem sido desenvolvido para explicar tais propriedades.

Neste trabalho abordamos o problema equacionando um sistema de valência mista descrito por um Hamiltoniano que contém um termo de hibridização, o Hamiltoniano de Anderson [1], mas usando operadores, propostos por Foglio [13,12], que destroem e criam impurezas ao invés dos usuais operadores de fermions. O modelo, com o uso destes novos operadores, se baseia numa representação iônica para os estados  $f$  e o sistema é descrito como uma rede de íons que podem existir em dois estados de valência mais uma banda de condução.



Este modelo foi usado por Foglio et al [14, 15] e um dos mēritos desta representaçāo foi mostrar qualitativamente o aparecimento do aumento da susceptibilidade na configuraçāo magnētica, que ē uma das caracterīsticas marcantes das propriedades magnēticas dos compostos de valēncia intermediāria. Os operadores de impurezas ainda tem a vantagem de incluir de forma exata a correlaçāo entre os elētrons  $f$ .

No capītulo II fazemos uma revisāo da teoria de funçōes de Green de uma partīcula e de alguns aspectos experimentais mais relevantes das transiçōes de valēncia no Ce e nos monocalcogenetos de Sm. Apresentamos ainda um resumo da teoria e uso dos operadores introduzidos por Foglio [13,12].

No capītulo III ē apresentado o modelo usando operadores de impurezas e calculadas as funçōes de Green para o caso  $U$  finito e no limite  $U$  infinito. E, finalmente, no capītulo IV apresentamos os resultados numēricos, discussāo e conclusāo deste trabalho.



## II - FUNÇÕES DE GREEN E OPERADORES DE IMPUREZAS

### II.1 - Introdução

Na resolução de problemas do tipo apresentado neste trabalho, o formalismo usual é o método das funções de Green no qual as densidades de estado e o número de ocupação são facilmente derivados. Neste capítulo fazemos uma breve exposição sobre a técnica das funções de Green de dois tempos introduzidas por Zubarev [38] (seção II.2).

Em vez dos operadores de campo convencionais usados para descrever estados de fermions (ou bosons)[10], utilizaremos operadores de criação (e destruição) de estados iônicos por resolverem de forma mais precisa as propriedades de íons com elétrons localizados, como seriam os elétrons 4f das terras raras.

Estes operadores de impurezas não possuem regras simples de comutação e produto. Faremos na seção II.3 uma exposição mais detalhada da teoria e álgebra destes operadores seguida de um exemplo do seu uso na construção de um Hamiltoniano adequado ao problema de valência intermediária (seção II.4).

## II.2 - Funções de Green

Define-se as funções de Green de dois tempos [33,34]

$$G_R(t, t') = \langle\langle A(t); B(t') \rangle\rangle_R = -i\theta(t-t') \langle [A(t), B(t')] \rangle_n \quad (\text{II.1a})$$

$$G_A(t, t') = \langle\langle A(t); B(t') \rangle\rangle_A = i\theta(t'-t) \langle [A(t), B(t')] \rangle_n \quad (\text{II.1b})$$

$$G_C(t, t') = \langle\langle A(t); B(t') \rangle\rangle_C = -i \langle T A(t) B(t') \rangle \quad (\text{II.1c})$$

onde R, A, C refere-se às funções de Green retardada, a vançada e causal, T  $\bar{e}$  o operador ordenamento temporal

$$T A(t) B(t') = \theta(t-t') A(t) B(t') + n\theta(t'-t) B(t') A(t)$$

e  $n = \pm 1$  dependendo se tratamos com fermions ( $n = + 1$ ) ou bosons ( $n = - 1$ ). No caso de operadores de fermions omitiremos o  $n$  e usaremos o símbolo do anticomutador em (II.1) {...}.

Os operadores  $A(t)$  e  $B(t)$  estão escritos na representação de Heisenberg, ou seja,

$$A(t) = e^{iHt} A e^{-iHt}$$

( $\bar{e}$  usado um sistema de unidades em que  $\hbar = 1$ ).



Observa-se ainda de (II.1) que as funções de Green da mecânica estatística,  $G_A$  e  $G_R$ , diferem das de teoria de campo,  $G_C$ , somente pelo modo como as médias são feitas. Ao invés de fazer as médias no mais baixo estado do sistema (vácuo), se faz sobre o ensemble gran canônico, aparecendo portanto, além da dependência temporal, a dependência com a temperatura. Neste breve resumo nos deteremos nas funções de Green retardadas e omitiremos o índice R.

Os operadores  $A(t)$  e  $B(t)$  satisfazem equações de movimento da forma

$$i \frac{dA}{dt} = AH - HA = [A, H] \quad (II.2)$$

Diferenciando a função  $G_R$  com relação a  $t$ , temos

$$i \frac{d}{dt} \langle\langle A(t); B(t') \rangle\rangle = \frac{d}{dt} \theta(t-t') \langle\{A(t), B(t')\}\rangle + \theta(t-t') \langle\{\frac{d}{dt} A(t), B(t')\}\rangle \quad (II.3)$$

Levando em conta a relação entre a função de Heaveside  $\theta(t)$ , a distribuição delta [10]

$$\delta(t) \rightarrow \theta(t) = \int_{-\infty}^t \delta(t') dt' \quad (II.4)$$



e a equação (II.2), podemos escrever a equação de movimento para G como:

$$\begin{aligned}
 i \frac{d}{dt} G &= i \frac{d}{dt} \langle\langle A(t); B(t') \rangle\rangle \\
 &= \delta(t-t') \langle\{A(t), B(t')\}\rangle + \langle\langle [A(t), H]; B(t') \rangle\rangle
 \end{aligned}
 \tag{II.5}$$

As funções de Green a direita na expressão (II.5) são, em geral, de ordem mais alta que a função inicial. Obtemos então uma cadeia de equações acopladas para a função de Green que, com algumas técnicas de aproximação, pode ser desacoplada num sistema finito de equações que podem ser resolvidas.

A transformada de Fourier da equação (II.5) é calculada considerando-se que, se o sistema estiver em equilíbrio, a função de Green  $\langle\langle A(t); B(t') \rangle\rangle$  será função só de  $t-t'$ . Define-se, então,

$$\langle\langle A; B \rangle\rangle_{\omega} = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \langle\langle A(t); B(t') \rangle\rangle e^{i\omega(t-t')} dt
 \tag{II.6}$$

Usando esta definição e a equação (II.5) temos

$$\omega \langle\langle A; B \rangle\rangle_{\omega} = \frac{1}{2\pi} \langle\{A, B\}\rangle + \langle\langle [A, H]; B \rangle\rangle_{\omega}
 \tag{II.7}$$

que é a equação de movimento para a transformada de Fourier de  $\langle\langle A(t); B(t') \rangle\rangle$ . Como é do nosso interesse o cálculo de valores médios (por exemplo o nº de ocupação), define-se as funções de correlação [ 37 ]:

$$F_{AB}(t, t') = \langle A(t), B(t') \rangle$$

$$F_{BA}(t, t') = \langle B(t'), A(t) \rangle$$
(II.8)

que estão relacionadas à probabilidade de ocorrência de B num tempo  $t'$  enquanto A ocorre em  $t$  ou vice-versa. No equilíbrio térmico estas funções dependem só da diferença  $t-t'$  :

$$F_{AB}(0) = \langle A(t) B(t) \rangle = \langle A(0) B(0) \rangle = \langle AB \rangle$$
(II.9)

A transformada de Fourier,  $J(\omega)$ , é definida pela equação

$$F_{BA}(t, t') = \int_{-\infty}^{\infty} J(\omega) e^{-i\omega(t-t')} d\omega$$
(II.10)

analogamente,

$$F_{BA}(t', t) = \int_{-\infty}^{\infty} J'(\omega) e^{-i\omega(t-t')} d\omega$$
(II.11)



Usando a representação em que  $H$  é diagonal,  $\langle n|H|m\rangle = E_n \delta_{nm}$ , e fazendo alguns cálculos tem-se, [37]

$$J(\omega) = \frac{1}{Q} \sum_{nm} \langle n|B|m\rangle \langle m|A|n\rangle e^{-\beta E_n} \delta(\omega - E_n + E_m) \quad (\text{II.12})$$

onde  $Q$  é a função partição  $Q = \text{Tr} e^{-\beta H}$  (O potencial químico foi tomado como o zero de energia e  $\beta = (kT)^{-1}$ ).

Do mesmo modo,

$$J'(\omega) = \frac{1}{Q} \sum_{nm} \langle n|B|m\rangle \langle m|A|n\rangle e^{-\beta E_m} \delta(\omega - E_n + E_m) \quad (\text{II.13})$$

e de (II.12) e (II.13) encontra-se:

$$J'(\omega) = J(\omega) e^{\beta\omega} \quad (\text{II.14})$$

Deste modo, a representação espectral da transformada de Fourier da função de Green retardada ou adiantada pode ser escrita como

$$\langle\langle A;B \rangle\rangle_{\pm}^E = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} (e^{\beta\omega} + 1) J(\omega) \frac{d\omega}{E - \omega \pm i\epsilon} \quad (\text{II.15})$$

onde se considerou

$$\theta(t) = e^{-\epsilon t} \quad (\epsilon \rightarrow 0^+) \quad \text{para } t > 0$$

$$\theta(t) = 0 \quad \text{para } t < 0$$

A função (II.15) é uma função analítica de  $z = E + i\epsilon$  no semiplano superior e de  $z = E - i\epsilon$  no semiplano inferior, com singularidade no eixo real.

Utilizando-se a identidade

$$\frac{1}{z \pm i\epsilon} = \frac{1}{E \pm i\epsilon} = P(E^{-1}) \pm i\pi\delta(E) \quad (\text{II.16})$$

tem-se de (II.15) que:

$$(e^{\beta\omega} + 1) J(\omega) = -i \lim_{\epsilon \rightarrow 0} [G(\omega + i\epsilon) - G(\omega - i\epsilon)] \quad (\text{II.17})$$

e no limite  $T = 0$ , que é o que usaremos, a função correlação será expressa por

$$J(\omega) = i \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} [G(\omega + i\epsilon) - G(\omega - i\epsilon)] \quad (\text{II.18})$$

Substituindo na equação (II.10) e tomando  $t \rightarrow t'$ , obtemos a função correlação:

$$\begin{aligned} \langle BA \rangle &= i \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \int_{-\infty}^0 [G(\omega + i\epsilon) - G(\omega - i\epsilon)] d\omega \\ &= -2 \int_{-\infty}^0 \text{Im } G(\omega + i\epsilon) d\omega \end{aligned} \quad (\text{II.19})$$



onde se usou a propriedade que satisfaz a função de Green,  $G(z^*) = [G(z)]^*$  [29], exceto no eixo real.

Estes resultados são aplicados às grandezas físicas de nosso interesse: número médio de elétrons por átomo e densidades de estado. Estas funções de correlação estão relacionadas à transformada de Fourier das funções de Green retardadas por:

$$G_{\alpha\beta}(z) = \langle\langle a_{\alpha\sigma}; a_{\beta\sigma}^+ \rangle\rangle \quad (\text{II.20})$$

onde  $a_{\beta\sigma}^+$  ( $a_{\alpha\sigma}$ ) cria (destrói) um elétron no estado  $|\beta\sigma\rangle$  ( $|\alpha\sigma\rangle$ );  $\alpha$  e  $\beta$  podem ser tanto estados  $\underline{k}$  da banda de condução como estados dos sítios  $i$  ou  $j$ .

O número médio de elétrons por átomo, com spin  $\sigma$ , é definido como

$$\langle n_{\sigma} \rangle = \frac{1}{N} \sum_j \langle a_{j\sigma}^+ a_{j\sigma} \rangle \quad (\text{II.21})$$

$j$  é um sítio da rede. De acordo com (II.19) pode-se escrever [9]

$$\langle n_{\sigma} \rangle = \frac{i}{N} \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \sum_j \int_{-\infty}^{+\infty} [G_{jj}(\omega+i\epsilon) - G_{jj}(\omega-i\epsilon)] d\omega$$

ou

$$\langle n_{\sigma} \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \frac{i}{N} \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \sum_j [G_{jj}(\omega+i\epsilon) - G_{jj}(\omega-i\epsilon)] d\omega \quad (\text{II.22})$$

Como se mede  $\omega$  a partir do nível de Fermi  $E_F$ ,

$$\langle n_\sigma \rangle = \int_{-\infty}^{E_F} \rho_\sigma(\omega) d\omega \quad (T=0) \quad (\text{II.23})$$

concluimos de (II.23) e (II.22) que

$$\rho_\sigma(\omega) = \frac{i}{N} \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} [G_{jj}^\sigma(\omega+i\epsilon) - G_{jj}^\sigma(\omega-i\epsilon)] \quad (\text{II.24})$$

é a densidade de estados por átomo com spin  $\sigma$ .

A função de Green  $G_{ij}^\sigma$  é representada no espaço dos  $\underline{k}$  através da função  $G_{\underline{k}}^\sigma(z)$  definida [39,21] por:

$$G_{ij}^\sigma(z) = \frac{1}{N} \sum_{\underline{k}} e^{i\underline{k} \cdot (\underline{R}_i - \underline{R}_j)} G_{\underline{k}}^\sigma(z) \quad (\text{II.25})$$

para  $i = j$ :

$$\sum_j G_{jj}^\sigma(z) = \sum_{\underline{k}} G_{\underline{k}}^\sigma(z) \quad (\text{II.26})$$

A expressão para  $\rho_\sigma(\omega)$  no espaço dos  $\underline{k}$  fica

$$\rho_\sigma(\omega) = -\frac{2}{N} \sum_{\underline{k}} \text{Im} G_{\underline{k}}^\sigma(\omega+i\epsilon) \quad (\text{II.27})$$



### II.3 - Operadores de Impurezas

Os operadores de estados de impureza, introzuidos por Foglio [12,11], partem da caracterização de cada íon da rede pelo seu estado iônico (nº de elétrons J, L, S, etc.). A configuração dos estados iônicos da rede define um "estado" do sistema, incluindo impurezas, estados excitados ou diferentes configurações eletrônicas, que é o que interessa no estudo de sistemas de valência mista. Chamaremos de impureza qualquer alteração do estado iônico em relação a um certo estado fundamental e os operadores correspondentes, seguindo a denominação de Foglio [13,12], operadores de criação e destruição de impurezas (CAOI).

Estes operadores transformam o vetor que representa (no espaço de Fock) um estado do sistema referência (o cristal substrato) noutro vetor representando um estado de outro sistema, no qual um dos íons do sistema referência é substituído por outro diferente.

Como se vê, o sistema físico é descrito como uma rede de íons que supomos, pode existir em diferentes estados de valência. Para o caso de SmS, que analisaremos no cap. IV, a subrede de íons Sm poderia existir em dois estados:  $4f^6$  que corresponderia ao SmS semicondutor ou  $4f^5 + 1$  elétron de condução.

Define-se então o operador de criação

(destruição)  $B_{jn}^+$  ( $B_{jn}$ ) para o estado iônico  $n$  no sítio  $j$ . É suposto que o sistema iônico inicial pertença a um substrato adequado cujo estado fundamental não degenerado é representado por um singleto  $|0\rangle$ .

Analogamente aos operadores de campo, estes operadores de impurezas possuem propriedades algébricas especiais do tipo das regras de comutação de fermions e bosons. A diferença básica entre os operadores de fermions e o de impurezas é que, enquanto num mesmo sítio se pode criar dois fermions em estados diferentes o mesmo não ocorre com a impureza. A criação de um íon num dos possíveis estados de um sítio proíbe a posterior criação de outro íon no mesmo sítio. Para que se possa trocar um estado iônico por outro, o primeiro deve ser destruído antes do segundo ser criado. Este argumento é usado para encontrar a álgebra própria dos operadores iônicos.

### II.3.1 - Propriedades

Consideremos uma rede com  $N$  sítios, ocupados por íons substratos e uma matriz. Quando não houver impurezas presentes, suporemos que a matriz se encontre num estado não degenerado  $|00\dots00\rangle = |0\rangle$ .

Definimos  $B_{jn}^+$  o operador linear que cria uma impureza no estado  $n$  do sítio  $j$ ,  $|00\dots jn\dots\rangle = |jn\rangle$ ,



pela relação

$$B_{jn}^+ |0\rangle = |jn\rangle \quad (\text{II.28})$$

$B_{jn}^+$  troca o íon substrato em  $j$  por uma impureza no estado  $|n\rangle$ . Como s̄o uma impureza pode existir num dado sítio  $j$ , qualquer  $B_{jn}^+$  atuando sobre qualquer estado de impureza  $|jk\rangle$  d̄a o vetor nulo.

$$B_{jn}^+ |jk\rangle = 0 \quad (\text{II.29})$$

Do mesmo modo,

$$B_{jn} |jk\rangle = \delta_{nk} |0\rangle \quad (\text{II.30})$$

pois s̄o se a impureza estiver no estado  $|jn\rangle$  poder̄a ser levada ao estado  $|0\rangle$  por  $B_{jn}$ . Similarmente teremos,

$$B_{jn} |0\rangle = 0 \quad (\text{II.31})$$

Com as definições acima concluimos que  $B_{jn}^+$  e  $B_{jn}$  s̄o hermitianos conjugados e as seguintes regras podem ser deduzidas [11],

$$B_{jk} B_{jn} = B_{jk}^+ B_{jn}^+ = 0 \quad (\text{operador nulo}) \quad (\text{II.32})$$

$$B_{jk} B_{jn}^+ = B_{jk} B_{jk}^+ \delta_{nk} \quad (\text{II.33})$$

$$B_{jn}^+ B_{jk} B_{jk}^+ = B_{jn}^+ \quad (\text{II.34})$$

$$B_{jk} B_{jk}^+ B_{jn} = B_{jn} \quad (\text{II.35})$$

com as seguintes propriedades:

$$1. [B_{jk}^+ B_{jk}, B_{jn}^+ B_{jn}] = 0 \quad (\text{II.36})$$

$$2. \sum_k B_{jk}^+ B_{jk} + B_{jn}^+ B_{jn} = I \quad (\text{operador identidade}) \quad (\text{II.37})$$

$$3. \exp \left( \sum_k \lambda_k B_{jk}^+ B_{jk} \right) = B_{jn}^+ B_{jn} + \sum_k B_{jk}^+ B_{jk} \exp(\lambda_k) \quad (\text{II.38})$$

onde  $\sum_k$  é sobre os estados de impurezas.

Qualquer produto dos operadores de impurezas pode ser obtido das expressões (II.32,33,34,35) e (II.37), resultando numa álgebra definida por estas relações.

Lembremos, ainda, que os diferentes estados de um mesmo sítio têm uma certa probabilidade de



ocorrência e a soma destas probabilidades, naturalmente, deve dar um (1), ou seja,

$$1 = P_0 + \sum_n P_n \quad (\text{II.39})$$

onde  $P_0$  é a probabilidade que o estado fundamental  $|0\rangle$  esteja ocupado e  $P_n$  o estado iônico  $|jn\rangle$ . Deste modo, o sistema físico pode ser descrito como a combinação linear de todos os possíveis estados,

$$|\alpha\rangle = P_0 |0\rangle + \sum_n P_n |jn\rangle \quad (\text{II.40})$$

Assim

$$B_{jk} B_{jk}^+ |\alpha\rangle = P_0 |0\rangle \quad (\text{II.41})$$

$$B_{jk}^+ B_{jk} |\alpha\rangle = \sum_n P_n \delta_{kn} |jn\rangle = P_k |jk\rangle$$

ou ainda [13],

$$\langle B_{jk} B_{jk}^+ \rangle = P_0 \quad (\text{II.42})$$

$$\langle B_{jk}^+ B_{jk} \rangle = P_k \quad (\text{II.43})$$

Como hipótese de trabalho, estabelecemos que a conexão entre quaisquer dois operadores de impurezas agindo em sítios diferentes está dada pelas regras [11,13]:

$$[B_{jn}, B_{lm}]_{\pm} = [B_{jn}, B_{lm}^+]_{\pm} = [B_{jn}^+, B_{lm}] = 0 \quad (\text{II.44})$$

e as regras de comutação entre os operadores de impurezas e os de fermions, por:

$$[B_{jn}, a_{k\sigma}]_{\pm} = [B_{jn}^+, a_{k\sigma}]_{\pm} = [B_{jn}, a_{k\sigma}^+]_{\pm} = [B_{jn}^+, a_{k\sigma}^+]_{\pm} = 0 \quad (\text{II.45})$$

onde será usado o sinal + (anticomutador) quando o operador de impurezas mudar o número de elétrons do íon em  $j$  numa quantidade ímpar e sinal - (comutador) se for par.

### II.3.2 - Modelo para um Sistema com Valência Mista

Como exemplo do uso destes operadores de impurezas, veremos como aplicá-los para descrever um sistema de valência intermediária. Faremos primeiro uma rápida descrição destes sistemas; os mais estudados são os do Ce e monocalcogenetos de Sm: SmS, SmTe e SmSe.



Céριο: Vemos na Figura II.1 o diagrama de fases p-v do Ce metálico [26,18,16]. As fases  $\gamma$  e  $\alpha$  têm uma estrutura cúbica de face centrada (fcc). A temperatura ambiente ocorre uma transição de 1ª ordem entre ambas a uma pressão de 7,5 kbar com considerável histerese. A transição de fase é acompanhada por uma variação abrupta do volume (15%) e de alterações notáveis nas propriedades magnéticas, elétricas, etc. Na fase  $\gamma$  o Ce é praticamente trivalente ( $\text{Ce}^{3+}$ ) e possui um momento magnético correspondente a configuração  $F_{5/2}$ , o que indica a presença de um elétron 4f.

A fase  $\alpha$ , entretanto, não corresponde ao  $\text{Ce}^{4+}$ . Da diminuição do parâmetro de rede ( $a = 5.16 \text{ \AA}$  para  $a = 4.85 \text{ \AA}$ ), da resistividade elétrica e da susceptibilidade magnética que decrescem abruptamente [22,27], ver Fig.II.2, pode-se inferir que o número de elétrons f em cada átomo é menor que um e maior que zero. Assim, os dados indicam que a transição  $\gamma$ - $\alpha$  é devida ao salto de elétrons 4f até a banda de condução e que a valência dos átomos de Ce varia desde  $\text{Ce}^{3+}$  ( $4f^1$ ) até um valor intermediário entre este e o  $\text{Ce}^{4+}$  ( $4f^0$ ).

Figura II.1 - Diagrama de fase do Ce metálico como função de pressão (P) e temperatura (T) [26].

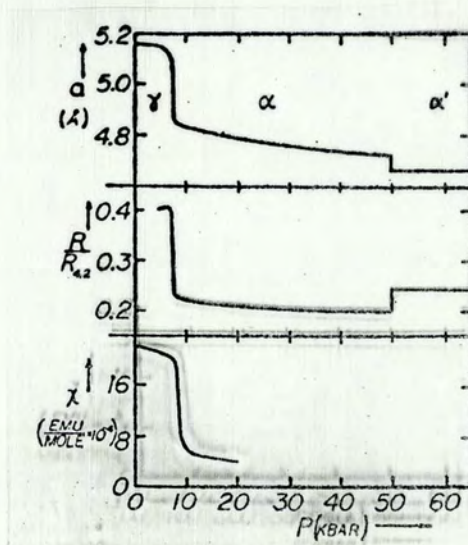


Figura II.2 - Constante da rede  $a$  [16], resistividade elétrica  $R$  relativa a seu valor a  $4.2^{\circ}\text{K}$  [40] e susceptibilidade magnética  $\chi$  [27] do Ce como função de pressão aplicada à temperatura ambiente.



Outros experimentos indicam que a valência dos átomos de Ce na fase  $\alpha$  é intermediária entre os valores 3 e 4; a constante de rede na fase  $\alpha$  é cerca de 33% maior que o valor esperado se o raio iônico dos átomos de Ce fosse aquele do íon  $\text{Ce}^{4+}$ . Esta observação sugere uma valência de 3.67 para o Ce [16].

O coeficiente de calor específico é outro dado experimental importante que na fase  $\alpha$  do Ce é muito grande ( $\sim 12 \text{ mJ/mole-K}^2$ ) [30], enquanto que para outros metais tetravalentes é bem menor ( $\sim 2.4 \text{ mJ/mole-K}^2$ ). Isto indica que o nível 4f está muito próximo do nível de Fermi tal que as transições eletrônicas entre os estados 4f e de condução são energeticamente possíveis.

Em termos das configurações iônicas isto implica que, na fase  $\alpha$ , as duas configurações  $4f^0 + 1$  elétron de condução e  $4f^1$  são energeticamente muito próximas. Isto pode visualizar-se na Figura II.3 onde se mostra um diagrama de níveis de energia para um terra rara de valência normal (Fig. II.3a) em que só um estado é estável energeticamente e uma fase de valência intermediária (Fig. II.3b) onde duas configurações coexistem [20]. Uma situação similar é encontrada nos monocálcogenetos de Sm.

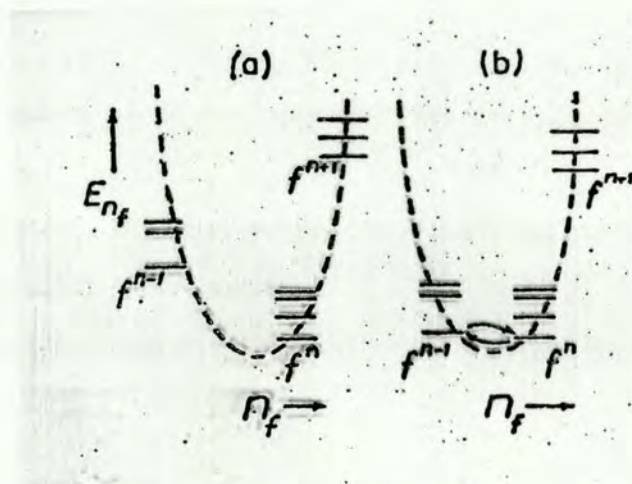


Figura II.3 - Diagrama de níveis de energia para uma terra rara. Caso (a) ilustra estabilidade configuracional de  $f^n$ . Caso (b) ilustra passagem de configuração de  $f^n$  para  $f^{n-1}$ .

Monocalcogenetos de Sm [23,36,35] : Em condições normais o SmS é um semicondutor com uma estreita banda proibida [4],  $E_g \approx 0.06 - 0.25$  eV. Nesta fase o Sm é bivalente ( $\text{Sm}^{2+}$ ). Uma transição de 1ª ordem ocorre a pressão de 6.5 kbar com uma diminuição de 13% do volume, enquanto a estrutura cristalina do tipo NaCl é mantida [6,24]. Visualmente o SmS muda a cor, de preto no estado semicondutor a baixa pressão até o dourado no estado metálico.

Transições semicondutor-metal também são observadas no SmSe e SmTe (Fig. II.4); a cor também muda nestas transições que, a temperatura ambiente, são



contínuas.

A dependência com a temperatura da susceptibilidade magnética destes compostos é mostrada na Fig.II.5 sendo um caso típico do paramagnetismo de Van Vleck. Isto significa que o estado fundamental dos íons de Sm é não magnético. O íon  $\text{Sm}^{2+}$  tem a configuração  $4f^6$  e o estado fundamental é o nível não magnético  $^7F_0$ . A susceptibilidade constante abaixo de  $T = 100^{\circ}\text{K}$  resulta parcialmente do estado magnético excitado  $^7F_1$ . O ligeiro aumento [4] das susceptibilidades perto de  $T = 0^{\circ}\text{K}$  é provavelmente devido a impurezas  $\text{Sm}^{3+}$ .

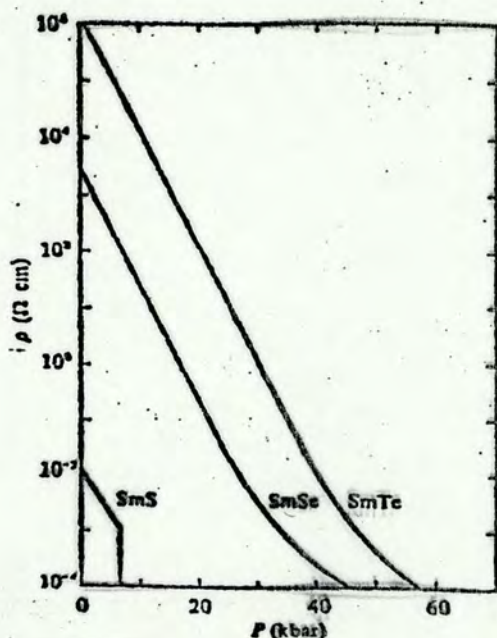


Figura II.4 - Resistividade,  $\rho$ , em função da pressão  $P$  para os monocalcogenetos de Sm [25].

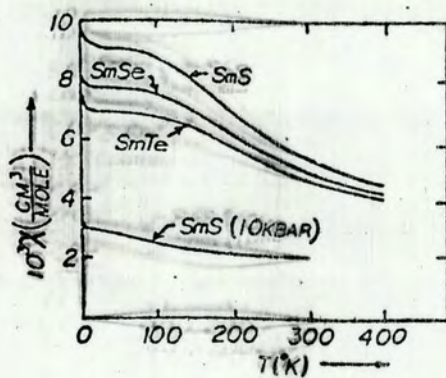


Figura II.5 - Susceptibilidade magnética  $\chi$  em função da temperatura  $T$  do SmS, SmSe e SmTe à pressão zero [4] e do SmS com valência mista a 10 kbar [20].

Próximo à transição, a valência do SmS é  $\sim 2,7$  e aumenta ligeiramente com a pressão. Este valor é deduzido de médias do parâmetro da rede, deslocamento isomérico Mossbauer, efeito Hall, etc. [6,7,19].

Como no caso do Ce, na fase metálica coexistem dois estados iônicos do Sm,  $4f^6$  e  $4f^5 + 1$  elétron de condução.

Tentaremos, a seguir, usando os CAOI, construir um Hamiltoniano apropriado à descrição destes sistemas.



### II.3.3 - O Hamiltoniano

A aplicação dos CAOI para o caso do Ce foi desenvolvida por Foglio [13] para sistemas do tipo  $\text{CePd}_3$  onde o Ce se encontra num estado de valência intermediária.

Toma-se como estado referência aquele em que os íons de Ce estão no estado fundamental de valência  $4+ (4f^0)$  com um elétron de condução por íon na banda. O operador de criação  $B_{jn}^+$  trocará o estado com  $\text{Ce}^{4+}$  para o estado de  $\text{Ce}^{3+}$ , o que corresponde a passar da configuração  $4f^0$  para a  $4f^1$ . O Hamiltoniano deste sistema pode ser descrito por:

$$H = \sum_{jn} E_n B_{jn}^+ B_{jn} + \sum_{\underline{k}\sigma} E_{\underline{k}\sigma} a_{\underline{k}\sigma}^+ a_{\underline{k}\sigma} + \sum_{jn\sigma} (V_{n\sigma} B_{jn}^+ a_{j\sigma} + V_{n\sigma}^* a_{j\sigma}^+ B_{jn}) \quad (\text{II.46})$$

Os dois primeiros termos de (II.46) dão o Hamiltoniano do sistema sem hibridização:  $E_n$  é a energia necessária para transformar o  $\text{Ce}^{4+}$  no estado  $|jn\rangle$  do  $\text{Ce}^{3+}$  e  $E_{\underline{k}}$  é a energia de um elétron no estado  $|\underline{k}\sigma\rangle$  da banda. O termo restante (hibridização) mistura estados do  $\text{Ce}^{3+}$  com do  $\text{Ce}^{4+} + 1$  elétron, de modo que a carga to

tal seja conservada.

Neste modelo considera-se que o estado  $|0\rangle$  e o estado  $|n\rangle$  do íon tenham energias muito próximas. Um Hamiltoniano mais elaborado pode ser construído tomando como estados base:

$|0\rangle$  : íon "vazio" (estado  $4f^0$  do Ce ou  $4f^4$  do Sm)

$|+\rangle, |-\rangle$ : íon com 1 elétron de spin "up" ou "down" (estado  $4f^1$  do Ce ou  $4f^5$  do Sm)

$|2\rangle$  : íon com 2 elétrons (estado  $4f^2$  do Ce ou  $4f^6$  do Sm)

O índice  $n$  em (II.46) é pois  $+$ ,  $-$  ou  $2$  e o Hamiltoniano do sistema é reescrito como,

$$H = \sum_j E_j B_{j+}^+ B_{j+} + \sum_j E_j B_{j-}^+ B_{j-} + \sum_j (E_+ + E_- + U) B_{j2}^+ B_{j2} +$$

$$\sum_{\underline{k}\sigma} E_{\underline{k}} a_{\underline{k}\sigma} a_{\underline{k}\sigma} + V \sum_j (B_{j+}^+ a_{j+} + B_{j-}^+ a_{j-} + B_{j2}^+ B_{j+} a_{j-} + B_{j2}^+ B_{j-} a_{j+}) +$$

(II.47)

complexo conjugado

onde foi suposto que por conservação de spin



$$V_{+\uparrow} = V_{++} = V_{-\uparrow} = V_{-\downarrow} = V = V^*$$

$E_+$  e  $E_-$  são as energias necessárias para criar os estados iônicos  $|+\rangle$  e  $|-\rangle$  a partir do estado  $|0\rangle$  pelo acréscimo de um elétron da banda ao íon. O parâmetro  $U$  é a correlação devido a repulsão Coulombiana entre o primeiro e o segundo elétron acrescentados ao íon e determina fisicamente qual o par de estados de carga com mínima energia. No caso do Sm ( $E_+ + E_- + U$ ) é da ordem de  $E_k$ , por esse motivo as configurações  $4f^5 + 1$  elétron de condução ou  $4f^6$  são próximas energeticamente. No caso de Ce o estado  $4f^2$  é energeticamente muito instável e se considera normalmente o limite  $U \rightarrow \infty$ , pois se pode assumir que a ocupação dupla tem probabilidade zero.

Supomos que o estado  $|+\rangle$  ou  $|-\rangle$  não tem correlação de spin com o estado fundamental  $|0\rangle$ , ou seja

$$E_+ = E_- = E_0 \quad (\text{II.48})$$

Isto é exato para o Ce onde  $|0\rangle$  corresponde a  $4f^0$  e aproximado para Sm no SmS. Supomos que o estado  $4f^4$  possui dois spins "up" e dois "down", então o operador  $B_{j\sigma}^+$  cria o íon  $4f^5$  com um elétron adicional de spin  $\sigma$  e  $B_{j2}^+$  cria o íon  $4f^6$  com dois elétrons  $+$  e  $-$  (a configuração  $4f^6$  tem o estado fundamental  $J = |L-S| = 0$ ).

No próximo capítulo calculamos as funções de Green, relacionadas as médias procuradas, tanto para o caso do  $C_e$  ( $U \rightarrow \infty$ ) como o do  $S_m$  ( $U$  finito).



### III - CÁLCULO DAS FUNÇÕES DE GREEN PARA O HAMILTONIANO DE DUAS BANDAS

#### III.1 - Introdução

Neste capítulo usamos o modelo descrito na seção II.4 do capítulo II para descrever um composto terra-rara com Sm ou Ce. Calculamos primeiro, seção III.2, as funções de Green sem considerar a interação Coulombiana repulsiva entre a banda de condução e os íons do sistema. Em seguida, seção III.3, incluímos no Hamiltoniano do sistema esta interação repulsiva, e calculamos as funções de Green correspondentes. Por fim, fazemos o limite  $U \rightarrow \infty$ ; este caso corresponde ao Ce metálico uma vez que o estado  $4f^2$  é energeticamente instável.

#### III.2 - Formulação do Problema

O Hamiltoniano que usaremos para descrever o sistema é:

$$\begin{aligned}
H = & \sum_{j\sigma} E_0 B_{j\sigma}^+ B_{j\sigma} + \sum_j (2E_0 + U) B_{j2}^+ B_{j2} + \sum_{\underline{k}\sigma} E_{\underline{k}} a_{\underline{k}\sigma}^+ a_{\underline{k}\sigma} + \\
& \frac{V}{\sqrt{N}} \sum_{\underline{j}\underline{k}\sigma} e^{i\underline{k}\cdot\underline{R}_j} [B_{j\sigma}^+ a_{\underline{k}\sigma} + B_{j2}^+ B_{j\sigma} a_{\underline{k}-\sigma}] + \\
& \frac{V}{\sqrt{N}} \sum_{\underline{j}\underline{k}\sigma} e^{-i\underline{k}\cdot\underline{R}_j} [a_{\underline{k}\sigma}^+ B_{j\sigma} + a_{\underline{k}-\sigma}^+ B_{j\sigma}^+ B_{j2}] \quad (\text{III.1})
\end{aligned}$$

Este sistema se constitui de uma banda de condução cujos elétrons têm energias  $E_{\underline{k}}$  e de dois estados iônicos com energias  $E_0$  e  $(2E_0 + U)$  correspondentes respectivamente ao íon com 1 elétron e íon com 2 elétrons.

A energia  $E_{\underline{k}}$  dos elétrons da banda tem a transformada de Fourier [21]

$$T_{ij} = \frac{1}{N} \sum_{\underline{k}} E_{\underline{k}} e^{i\underline{k}\cdot(\underline{R}_i - \underline{R}_j)} \quad (\text{III.2})$$

que  $\bar{e}$  é a amplitude de probabilidade de um elétron passar do sítio  $i$  ao sítio  $j$ .  $E_0$  é a energia necessária para criar um íon no estado  $|j\sigma\rangle$  pela adição de um elétron e  $(2E_0 + U)$  a energia necessária para adicionar 2 elétrons ao íon.  $U$  é o termo de repulsão Coulombiana entre o 1º e o 2º elétron adicionado. Os dois últimos termos do Hamiltoniano descrevem efeitos de Hibridização entre a banda de condução e os estados iônicos com 1 e



2 elétrons onde  $V$  é o parâmetro desta mistura que neste caso é suposto constante.

Passamos agora ao cálculo das funções de Green usando o método definido no capítulo II.

### III.3 - Cálculo das Funções de Green

As funções de Green que nos interessam são:

$$\langle\langle B_{j\sigma}; B_{j',\sigma}^+ \rangle\rangle$$

$$\langle\langle B_{j2}; B_{j',2}^+ \rangle\rangle$$

$$\langle\langle a_{\underline{k}\sigma}; a_{\underline{k}',\sigma}^+ \rangle\rangle$$

$$\langle\langle B_{j\sigma}; a_{\underline{k}',\sigma}^+ \rangle\rangle$$

$$\langle\langle a_{\underline{k}\sigma}; B_{j',\sigma}^+ \rangle\rangle \quad (\text{III.3})$$

Não incluímos funções do tipo  $\langle\langle a_{\underline{k}\sigma}; B_{j2}^+ \rangle\rangle$  e  $\langle\langle B_{j\sigma}; B_{j',2}^+ \rangle\rangle$  porque não conservam o número de partículas.

Estas funções obedecem a equação de movimento

$$\omega \langle\langle A; B \rangle\rangle = \frac{1}{2\pi} \langle\{A, B\}\rangle + \langle\langle [A, H]; B \rangle\rangle \quad (\text{III.4})$$

Calculamos explicitamente a função de Green  $\langle\langle B_{j\sigma}; B_{j'\sigma}^+ \rangle\rangle$ , para mostrar a forma de operar com os operadores de impurezas.

Aplicando (III.4) teremos

$$\omega \langle\langle B_{j\sigma}; B_{j'\sigma}^+ \rangle\rangle = \frac{1}{2\pi} \langle\{B_{j\sigma}, B_{j'\sigma}^+\}\rangle + \langle\langle [B_{j\sigma}, H]; B_{j'\sigma}^+ \rangle\rangle \quad (\text{III.5})$$

onde

$$\begin{aligned} \text{i) } \langle\{B_{j\sigma}, B_{j'\sigma}^+\}\rangle &= \langle B_{j\sigma} B_{j'\sigma}^+ \rangle + \langle B_{j'\sigma}^+ B_{j\sigma} \rangle \\ &= (P_0 + P_\sigma) \delta_{jj'} \end{aligned} \quad (\text{III.6})$$

por (II.30), (II.37) e (II.38)

$$\begin{aligned} \text{ii) } [B_{j\sigma}, H] &= \sum_{j'\sigma'} E_0 [B_{j\sigma}, B_{j'\sigma'}^+ B_{j'\sigma'}] + \\ &\sum_{j'} (2E_0 + U) [B_{j\sigma}, B_{j'2}^+ B_{j'2}] + \sum_{\underline{k}\sigma'} E_{\underline{k}} [B_{j\sigma}, a_{\underline{k}\sigma'}^+ a_{\underline{k}\sigma'}] + \\ &\frac{V}{\sqrt{N}} \sum_{j'} \sum_{\underline{k}\sigma'} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_{j'}} \{ [B_{j\sigma}, B_{j'\sigma'}^+ a_{\underline{k}\sigma'}] + [B_{j\sigma}, B_{j'2}^+ B_{j'\sigma'} a_{\underline{k}-\sigma'}] + \\ &\frac{V}{\sqrt{N}} \sum_{j'} \sum_{\underline{k}\sigma'} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_{j'}} \{ [B_{j\sigma}, a_{\underline{k}\sigma'}^+ B_{j'\sigma'}] + [B_{j\sigma}, a_{\underline{k}-\sigma'}^+ B_{j'\sigma'}^+ B_{j'2}] \} \end{aligned} \quad (\text{III.7})$$



onde,

$$ii-1) [B_{j\sigma}, B_{j'\sigma}^+, B_{j'\sigma}] = B_{j\sigma} B_{j'\sigma}^+ B_{j'\sigma} - B_{j'\sigma}^+ B_{j'\sigma} B_{j\sigma}$$

Para sítios diferentes,  $j \neq j'$ , as relações de anticomutação (II.39) podem ser usadas e teremos

$$[B_{j\sigma}, B_{j'\sigma}^+, B_{j'\sigma}] = -B_{j'\sigma}^+ B_{j\sigma} B_{j'\sigma} + B_{j'\sigma}^+ B_{j\sigma} B_{j'\sigma} = 0.$$

Para sítios iguais,  $j = j'$ , as relações (II.29), (II.30) e (II.31) podem ser usadas, e

$$B_{j\sigma} B_{j\sigma}^+ B_{j\sigma} = B_{j\sigma}^+ B_{j\sigma} B_{j\sigma} \delta_{\sigma\sigma} = B_{j\sigma}^+ \delta_{\sigma\sigma}$$

e  $B_{j\sigma}^+ B_{j\sigma} B_{j\sigma} = 0$  pois não podemos destruir duas impurezas sucessivamente no mesmo sítio.

Deste modo, resulta

$$[B_{j\sigma}, B_{j'\sigma}^+, B_{j'\sigma}] = B_{j\sigma}^+ \delta_{\sigma\sigma} \delta_{jj'} \quad (III.8)$$

$$ii-2) [B_{j\sigma}, B_{j,2}^+, B_{j,2}] = 0 \text{ tanto para mesmos sítios}$$

( $j = j'$ ) como sítios diferentes ( $j \neq j'$ ). Para  $j \neq j'$  este comutador se anula de modo análogo ao de (ii-1) e, para  $j = j'$ , se anula quando a rela-

ção (II.30) for aplicada porque temos estados diferentes ( $\sigma \neq 2$ ).

$$\text{ii-3) } [B_{j\sigma}, a_{\underline{k}\sigma'}^+, a_{\underline{k}\sigma'}] = 0 \quad \text{pelas relações de anticomutação (II.40) entre } a_{\underline{k}\sigma'} \text{ e } B_{j\sigma}.$$

$$\begin{aligned} \text{ii-4) } [B_{j\sigma}, B_{j'\sigma'}^+, a_{\underline{k}\sigma'}] &= B_{j\sigma} B_{j'\sigma'}^+ a_{\underline{k}\sigma'} - B_{j'\sigma'}^+ a_{\underline{k}\sigma'} B_{j\sigma} \\ &= (B_{j\sigma} B_{j'\sigma'}^+ + B_{j'\sigma'}^+ B_{j\sigma}) a_{\underline{k}\sigma'} \end{aligned}$$

pois  $a_{\underline{k}\sigma'}$  e  $B_{j\sigma}$  anticomutam.

Para  $j \neq j'$  este comutador dá zero pelas relações de anticomutação entre  $B_{j'\sigma'}^+$  e  $B_{j\sigma}$ . Para  $j = j'$ , usamos (II.30) e obtemos

$$[B_{j\sigma}, B_{j'\sigma'}^+, a_{\underline{k}\sigma'}] = (B_{j\sigma} B_{j'\sigma'}^+ + B_{j'\sigma'}^+ B_{j\sigma}) a_{\underline{k}\sigma'} \delta_{jj'} \delta_{\sigma\sigma'}$$

(III.9)

$$\text{ii-5) } [B_{j\sigma}, B_{j'\sigma'}^+, B_{j'\sigma'} a_{\underline{k}\sigma'}] = (B_{j\sigma} B_{j'\sigma'}^+ B_{j'\sigma'} + B_{j'\sigma'}^+ B_{j'\sigma'} B_{j\sigma}) a_{\underline{k}\sigma'}$$

Para  $j \neq j'$ , com o uso das relações de anticomutação (II.39) e (II.40), este comutador se anula pelo cancelamento dos produtos de B's. Para  $j = j'$  também dá zero de maneira análoga a do comutador



em (i-2).

$$\begin{aligned} \text{ii-6)} [B_{j\sigma}, a_{\underline{k}\sigma}^+, B_{j'\sigma'}] &= B_{j\sigma} a_{\underline{k}\sigma}^+ B_{j'\sigma'} - a_{\underline{k}\sigma}^+ B_{j'\sigma'} B_{j\sigma} \\ &= - (B_{j\sigma} B_{j'\sigma'} + B_{j'\sigma'} B_{j\sigma}) a_{\underline{k}\sigma}^+ \end{aligned}$$

Este comutador se anula para  $j \neq j'$  pela aplicação imediata das relações de anticomutação (II.30) e (II.40) e para  $j = j'$ , se anula porque (II.29) previne a não destruição sucessiva de duas impurezas no mesmo sítio.

$$\text{ii-7)} [B_{j\sigma}, a_{\underline{k}-\sigma}^+, B_{j'\sigma'}^+, B_{j'2}] = (-B_{j\sigma} B_{j'\sigma'}^+ B_{j'2} - B_{j'\sigma'}^+ B_{j'2} B_{j\sigma}) a_{\underline{k}-\sigma}^+$$

Por (II.39) e (II.40) este comutador se anula para sítios diferentes ( $j \neq j'$ ); para mesmos sítios ( $j = j'$ ) por (II.29), (II.30) e (II.31) temos

$$[B_{j\sigma}, a_{\underline{k}-\sigma}^+, B_{j'\sigma'}^+, B_{j'2}] = B_{j2} a_{\underline{k}-\sigma}^+ \delta_{jj'} \delta_{\sigma\sigma'} \quad (\text{III.10})$$

A expressão para o comutador  $[B_{j\sigma}, H]$  em (III.7) fica,

$$[B_{j\sigma}, H] = E_0 B_{j\sigma} + \frac{V}{\sqrt{N}} \sum_{\underline{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_j} (B_{j\sigma} B_{j\sigma}^+ + B_{j\sigma}^+ B_{j\sigma}) a_{\underline{k}\sigma}^+ +$$

$$\frac{V}{\sqrt{N}} \sum_{\underline{k}\sigma} e^{-i\underline{k}\cdot\underline{R}_j} B_{j2} a_{\underline{k}-\sigma} \quad (\text{III.11})$$

Substituindo (III.6) e (III.11) na equação de movimento (III.5) para  $\langle\langle B_{j\sigma}; B_{j'\sigma}^+ \rangle\rangle$  resulta

$$\begin{aligned} (\omega - E_0) \langle\langle B_{j\sigma}; B_{j'\sigma}^+ \rangle\rangle &= \frac{1}{2\pi} \delta_{jj'} (P_0 + P_\sigma) + \\ &\frac{V}{\sqrt{N}} \sum_{\underline{k}} e^{i\underline{k}\cdot\underline{R}_j} \langle\langle (B_{j\sigma} B_{j\sigma}^+ + B_{j\sigma}^+ B_{j\sigma}) a_{\underline{k}\sigma}; B_{j'\sigma}^+ \rangle\rangle - \\ &\frac{V}{\sqrt{N}} \sum_{\underline{k}} e^{-i\underline{k}\cdot\underline{R}_j} \langle\langle B_{j2} a_{\underline{k}-\sigma}^+; B_{j'\sigma}^+ \rangle\rangle \quad (\text{III.12}) \end{aligned}$$

Agora, fazemos uso de uma aproximação do tipo Hartree-Fock para desacoplar termos da forma:

$$\begin{aligned} \langle\langle (B_{j\sigma}^+ B_{j\sigma} + B_{j\sigma} B_{j\sigma}^+) a_{\underline{k}\sigma}; B_{j'\sigma}^+ \rangle\rangle &\cong \langle B_{j\sigma}^+ B_{j\sigma} + B_{j\sigma} B_{j\sigma}^+ \rangle \langle\langle a_{\underline{k}\sigma}; B_{j'\sigma}^+ \rangle\rangle \\ &= (P_\sigma + P_0) \langle\langle a_{\underline{k}\sigma}; B_{j'\sigma}^+ \rangle\rangle \end{aligned}$$

A equação (III.12) pode ser reescrita como

$$\begin{aligned} (\omega - E_0) \langle\langle B_{j\sigma}; B_{j'\sigma}^+ \rangle\rangle &= \frac{1}{2\pi} \delta_{jj'} (P_0 + P_\sigma) + \\ &\frac{V}{\sqrt{N}} (P_0 + P_\sigma) \sum_{\underline{k}} e^{i\underline{k}\cdot\underline{R}_j} \langle\langle a_{\underline{k}\sigma}; B_{j'\sigma}^+ \rangle\rangle - \end{aligned}$$



$$\frac{V}{\sqrt{N}} \sum_{\underline{k}} e^{-i\underline{k} \cdot \underline{R}_j} \langle\langle B_{j2} a_{\underline{k}-\sigma}^+; B_{j',\sigma}^+ \rangle\rangle \quad (\text{III.13})$$

O último termo do lado direito de (III.13) será calculado explicitamente.

As outras funções de Green em (III.3) são calculadas de maneira análoga. Deste modo, podemos escrever

$$(\omega - 2E_0 - U) \langle\langle B_{j2}; B_{j',2}^+ \rangle\rangle = \frac{1}{2\pi} \delta_{jj'} (P_0 + P_2) +$$

$$\frac{V}{\sqrt{N}} \sum_j e^{-i\underline{k} \cdot \underline{R}_j} \langle\langle B_{j\sigma} a_{\underline{k}-\sigma}; B_{j',2}^+ \rangle\rangle \quad (\text{III.14})$$

$$(\omega - E_{\underline{k}}) \langle\langle a_{\underline{k}\sigma}; a_{\underline{k}',\sigma}^+ \rangle\rangle = \frac{1}{2\pi} \delta_{\underline{k}\underline{k}'} +$$

$$\frac{V}{\sqrt{N}} \sum_j e^{-i\underline{k} \cdot \underline{R}_j} [\langle\langle B_{j\sigma}; a_{\underline{k}',\sigma}^+ \rangle\rangle + \langle\langle B_{j-\sigma}^+ B_{j2}; a_{\underline{k}',\sigma}^+ \rangle\rangle] \quad (\text{III.15})$$

As funções de Green, devido a hibridização, são escritas como:

$$\begin{aligned}
 (\omega - E_0) \langle\langle B_{j\sigma}; a_{\underline{k}, \sigma}^+ \rangle\rangle &= \frac{V}{\sqrt{N}} \sum_{\underline{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_j} (P_0 + P_\sigma) \langle\langle a_{\underline{k}\sigma}; a_{\underline{k}, \sigma}^+ \rangle\rangle - \\
 &\frac{V}{\sqrt{N}} \sum_{\underline{k}} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_j} \langle\langle B_{j2} a_{\underline{k}-\sigma}^+; a_{\underline{k}, \sigma}^+ \rangle\rangle
 \end{aligned}
 \tag{III.16}$$

$$\begin{aligned}
 (\omega - E_{\underline{k}}) \langle\langle a_{\underline{k}\sigma}; B_{j, \sigma}^+ \rangle\rangle &= \frac{V}{\sqrt{N}} \sum_j e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_j} [\langle\langle B_{j\sigma}; B_{j, \sigma}^+ \rangle\rangle + \\
 &\langle\langle B_{j-\sigma}^+ B_{j2}; B_{j, \sigma}^+ \rangle\rangle]
 \end{aligned}
 \tag{III.17}$$

A seguir, calculamos as equações de movimento para as funções de Green de ordem superior que aparecem nas equações (III.13), (III.14), (III.15), (III.16) e (III.17). São elas,

$$\begin{aligned}
 \langle\langle B_{j2} a_{\underline{k}-\sigma}^+; B_{j, \sigma}^+ \rangle\rangle, & \quad \langle\langle B_{j-\sigma}^+ B_{j2}; a_{\underline{k}, \sigma}^+ \rangle\rangle, \\
 \langle\langle B_{j-\sigma}^+ B_{j2}; B_{j, \sigma}^+ \rangle\rangle, & \quad \langle\langle B_{j\sigma} a_{\underline{k}-\sigma}; B_{j, 2}^+ \rangle\rangle, \\
 \langle\langle B_{j2} a_{\underline{k}-\sigma}^+; a_{\underline{k}, \sigma}^+ \rangle\rangle & \tag{III.18}
 \end{aligned}$$



Note-se que todas elas conservam o número de partículas e o spin, como era de esperar. As equações de movimento para estas funções de Green são:

$$\begin{aligned}
 (\omega - 2E_0 - U + E_{\underline{k}}) \langle\langle B_{j2} a_{\underline{k}-\sigma}^+; B_{j',\sigma}^+ \rangle\rangle = \\
 - \frac{V}{\sqrt{N}} \sum_{\underline{k}''\sigma'} e^{i\underline{k} \cdot \underline{R}_j} \langle\langle B_{j\sigma} a_{\underline{k}\sigma}^+ a_{\underline{k}'',-\sigma'}; B_{j',\sigma}^+ \rangle\rangle \\
 - \frac{V}{\sqrt{N}} \sum_{i \neq j} e^{i\underline{k} \cdot \underline{R}_j} \langle\langle B_{i-\sigma}^+ B_{j2}; B_{j',\sigma}^+ \rangle\rangle
 \end{aligned}
 \tag{III.19}$$

$$\begin{aligned}
 (\omega - E_0 - E_{\underline{k}}) \langle\langle B_{j\sigma} a_{\underline{k}-\sigma}; B_{j',2}^+ \rangle\rangle = \\
 \frac{V}{\sqrt{N}} \sum_{\underline{k}'} e^{i\underline{k}' \cdot \underline{R}_j} \langle\langle (B_{j\sigma}^+ B_{j\sigma} + B_{j\sigma} B_{j\sigma}^+) a_{\underline{k}',\sigma} a_{\underline{k}-\sigma}^+; B_{j',2}^+ \rangle\rangle + \\
 \frac{V}{\sqrt{N}} \sum_{i \neq j} e^{-i\underline{k} \cdot \underline{R}_i} [\langle\langle B_{j\sigma} B_{i-\sigma}; B_{j',2}^+ \rangle\rangle + \langle\langle B_{j\sigma} B_{i-\sigma}^+ B_{i2}; B_{j',2}^+ \rangle\rangle] + \\
 \frac{V}{\sqrt{N}} \sum_{\underline{k}} e^{i\underline{k}' \cdot \underline{R}_j} \langle\langle a_{\underline{k}-\sigma} a_{\underline{k}',-\sigma}^+ B_{j2}; B_{j',2}^+ \rangle\rangle
 \end{aligned}
 \tag{III.20}$$

$$(\omega - E_0 - U) \langle\langle B_{j-\sigma}^+ B_{j2}; B_{j',\sigma}^+ \rangle\rangle =$$

$$\frac{V}{\sqrt{N}} \sum_{\underline{k}} e^{i\underline{k} \cdot \underline{R}_j} \langle\langle (B_{j\sigma}^+ B_{j-\sigma} + B_{j2}^+ B_{j2}) a_{\underline{k}\sigma}; B_{j',\sigma}^+ \rangle\rangle$$

$$- \frac{V}{\sqrt{N}} \sum_{\underline{k}} e^{-i\underline{k} \cdot \underline{R}_j} \langle\langle a_{\underline{k}-\sigma}^+ B_{j2}; B_{j',\sigma}^+ \rangle\rangle \quad (\text{III.21})$$

A equação para  $\langle\langle B_{j-\sigma}^+ B_{j2}; a_{\underline{k},\sigma}^+ \rangle\rangle$  é análoga a equação (III.21) apenas trocando-se  $B_{j',\sigma}^+$  por  $a_{\underline{k},\sigma}^+$ . Do mesmo modo, a de  $\langle\langle B_{j2} a_{\underline{k}-\sigma}^+; a_{\underline{k},\sigma}^+ \rangle\rangle$  é análoga a (III.19) trocando-se  $B_{j',\sigma}^+$  por  $a_{\underline{k},\sigma}^+$ .

Os propagadores de ordem mais alta que aparecem nas equações anteriores, (III.19), (III.20) e (III.21), são desacoplados novamente numa aproximação tipo Hartree-Fock, ou seja,

$$\begin{aligned} \text{a) } \langle\langle (B_{j-\sigma}^+ B_{j-\sigma} + B_{j2}^+ B_{j2}) a_{\underline{k}\sigma}; B_{j',\sigma}^+ \rangle\rangle &\cong \langle B_{j-\sigma}^+ B_{j-\sigma} + B_{j2}^+ B_{j2} \rangle \langle\langle a_{\underline{k}\sigma}; B_{j',\sigma}^+ \rangle\rangle \\ &= (P_{-\sigma} + P_2) \langle\langle a_{\underline{k}\sigma}; B_{j',\sigma}^+ \rangle\rangle \end{aligned}$$



$$\begin{aligned}
 \text{b) } \sum_{\sigma'} \langle\langle B_{j\sigma} a_{\underline{k}\sigma}^+ a_{\underline{k}''-\sigma'}; B_{j'\sigma}^+ \rangle\rangle &\cong \sum_{\sigma'} \langle a_{\underline{k}\sigma}^+ a_{\underline{k}''-\sigma'} \rangle \langle\langle B_{j\sigma}; B_{j'\sigma}^+ \rangle\rangle \\
 &= [ \langle a_{\underline{k}\sigma}^+ a_{\underline{k}''-\sigma} \rangle + \langle a_{\underline{k}\sigma}^+ a_{\underline{k}''\sigma} \rangle ] \langle\langle B_{j\sigma}; B_{j'\sigma}^+ \rangle\rangle \\
 &\cong \langle a_{\underline{k}\sigma}^+ a_{\underline{k}''\sigma} \rangle \langle\langle B_{j\sigma}; B_{j'\sigma}^+ \rangle\rangle
 \end{aligned}$$

(supomos que não hã correlação entre elêtrons de spins opostos, por isso  $\langle a_{\underline{k}\sigma}^+ a_{\underline{k}''-\sigma} \rangle \cong 0$ )

$$\begin{aligned}
 \text{c) } \langle\langle a_{\underline{k}-\sigma} a_{\underline{k}'-\sigma}^+ B_{j2}; B_{j'2}^+ \rangle\rangle &\cong \langle a_{\underline{k}-\sigma} a_{\underline{k}'-\sigma}^+ \rangle \langle\langle B_{j2}; B_{j'2}^+ \rangle\rangle \\
 &= [ 1 - \langle a_{\underline{k}'-\sigma}^+ a_{\underline{k}-\sigma} \rangle ] \langle\langle B_{j2}; B_{j'2}^+ \rangle\rangle
 \end{aligned}$$

Para facilitar os cálculos e levando em conta que a energia de hibridização  $V$  é pequena, eliminamos termos que originem outros de ordem superior a  $V^2$  nas equações iniciais (III.13), (III.14) e (III.15). Fazendo isto eliminamos todas as somas sobre  $i \neq j$  nas equações (III.19), (III.20), (III.21) e análogas.

Com estas aproximações obtemos:

$$\begin{aligned}
 (\omega - 2E_0 - U + E_{\underline{k}}) \langle\langle B_{j2} a_{\underline{k}-\sigma}^+; B_{j'\sigma}^+ \rangle\rangle &= \\
 - \frac{V}{\sqrt{N}} \sum_{\underline{k}''} e^{i\underline{k}'' \cdot \underline{R}_j} \langle a_{\underline{k}-\sigma}^+ a_{\underline{k}''-\sigma} \rangle \langle\langle B_{j\sigma}; B_{j'\sigma}^+ \rangle\rangle & \quad \text{(III.22)}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
(\omega - E_0 - E_{\underline{k}}) \langle\langle B_{j\sigma} a_{\underline{k}-\sigma}; B_{j,2}^+ \rangle\rangle = \\
\frac{V}{\sqrt{N}} (P_0 + P_\sigma) \sum_{\underline{k}''} e^{i\underline{k}'' \cdot \underline{R}_j} \langle\langle a_{\underline{k}''\sigma} a_{\underline{k}-\sigma}; B_{j,2}^+ \rangle\rangle + \\
\frac{V}{\sqrt{N}} \sum_{\underline{k}''} e^{-i\underline{k}'' \cdot \underline{R}_j} [1 - \langle a_{\underline{k}''\sigma}^+ a_{\underline{k}-\sigma} \rangle] \langle\langle B_{j2}; B_{j,2}^+ \rangle\rangle
\end{aligned}
\tag{III.23}$$

$$\begin{aligned}
(\omega - E_0 - U) \langle\langle B_{j-\sigma}^+ B_{j2}; B_{j,\sigma}^+ \rangle\rangle = \\
\frac{V}{\sqrt{N}} (P_{-\sigma} + P_2) \sum_{\underline{k}''} e^{i\underline{k}'' \cdot \underline{R}_j} \langle\langle a_{\underline{k}''\sigma}; B_{j,\sigma}^+ \rangle\rangle - \\
\frac{V}{\sqrt{N}} \sum_{\underline{k}''} e^{-i\underline{k}'' \cdot \underline{R}_j} \langle\langle B_{j2} a_{\underline{k}''-\sigma}^+; B_{j,\sigma}^+ \rangle\rangle
\end{aligned}
\tag{III.24}$$

A equação para  $\langle\langle B_{j2} a_{\underline{k}-\sigma}^+; a_{\underline{k},\sigma}^+ \rangle\rangle$  é análoga à (III.22) e para  $\langle\langle B_{j-\sigma}^+ B_{j2}; B_{j,\sigma}^+ \rangle\rangle$  à (III.24). Substituindo a expressão (III.22) em (III.16) e (III.24) em (III.17) temos:



$$\left( \omega - E_0 - \frac{V^2}{N} \sum_{\underline{k}'' \underline{k}} \frac{e^{i(\underline{k}-\underline{k}'') \cdot \underline{R}_j} \langle a_{\underline{k}-\sigma}^+ a_{\underline{k}''-\sigma} \rangle}{(\omega - 2E_0 - U + E_{\underline{k}'})} \right) \langle \langle B_{j\sigma}; a_{\underline{k},\sigma}^+ \rangle \rangle =$$

$$\frac{V}{\sqrt{N}} \sum_{\underline{k}''} e^{i\underline{k}'' \cdot \underline{R}_j} (P_0 + P_\sigma) \langle \langle a_{\underline{k}''\sigma}; a_{\underline{k},\sigma}^+ \rangle \rangle$$

(III.25)

Na representação de Wannier [17,7] os operadores de criação (destruição) são escritos como:

$$a_{j-\sigma}^+ = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\underline{k}} e^{i\underline{k} \cdot \underline{R}_j} a_{\underline{k}-\sigma}^+$$

(III.26)

$$a_{j-\sigma} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\underline{k}} e^{-i\underline{k} \cdot \underline{R}_j} a_{\underline{k}-\sigma}$$

então,

$$\langle n_{j-\sigma} \rangle = \frac{1}{N} \sum_j \langle a_{j-\sigma}^+ a_{j-\sigma} \rangle = \frac{1}{N} \sum_{\underline{k} \underline{k}'} e^{i(\underline{k}-\underline{k}') \cdot \underline{R}_j} \langle a_{\underline{k}-\sigma}^+ a_{\underline{k}'-\sigma} \rangle$$

(III.27)

supondo que a rede possui simetria translacional, o número médio de elétrons por sítio, estatisticamente, independe do sítio.

Assim,

$$\langle n_{j-\sigma} \rangle = \langle n_{-\sigma} \rangle \quad (\text{III.28})$$

(hipótese que foi usada implicitamente ao escrever  $P_0$ ,  $P_\sigma$  e  $P_2$  independentes do sítio) e (III.25) pode ser reescrita:

$$\left( \omega - E_0 - \frac{V^2 \langle n_{-\sigma} \rangle}{\omega - 2E_0 - U + E_{\underline{k}}} \right) \langle \langle B_{j\sigma}; a_{\underline{k}'\sigma}^+ \rangle \rangle =$$

$$\frac{V}{\sqrt{N}} \sum_{\underline{k}''} e^{i\underline{k}'' \cdot \underline{R}_j} (P_0 + P_\sigma) \langle \langle a_{\underline{k}''\sigma}; a_{\underline{k}'\sigma}^+ \rangle \rangle$$

(III.29)

e,

$$\left( \omega - E_{\underline{k}} - \frac{V^2 (P_{-\sigma} + P_2)}{\omega - E_0 - U} \right) \langle \langle a_{\underline{k}\sigma}; B_{j'\sigma}^+ \rangle \rangle =$$

$$\frac{V}{\sqrt{N}} \sum_j e^{-i\underline{k} \cdot \underline{R}_j} \langle \langle B_{j\sigma}; B_{j'\sigma}^+ \rangle \rangle -$$

$$\frac{V^2}{\omega - E_0 - U} \frac{1}{N} \sum_{j\underline{k}'} e^{-i(\underline{k}' + \underline{k}) \cdot \underline{R}_j} \langle \langle B_{j2} a_{\underline{k}'-\sigma}^+; B_{j'\sigma}^+ \rangle \rangle$$

(III.30)



O último termo da expressão acima é desprezado pois quando substituído em (III.12) dá origem a um termo proporcional a  $V^3$ .

Substituindo finalmente (III.29), (III.30), (III.22), (III.23), (III.24) nas equações iniciais (III.12), (III.13) e (III.14) teremos as funções de Green procuradas, que são:

$$\left( \omega - E_0 - \frac{V^2 (P_0 + P_\sigma)}{\omega - E_{\underline{k}} - \frac{V^2 (P_{-\sigma} + P_2)}{\omega - E_0 - U}} - \frac{V^2 \langle n_{-\sigma} \rangle}{\omega - 2E_0 - U + E_{\underline{k}}} \right) \langle\langle B_{j\sigma}; B_{j'\sigma}^+ \rangle\rangle =$$

$$\frac{1}{2\pi} \delta_{jj'} (P_0 + P_\sigma) \quad (\text{III.31})$$

$$\left( \omega - 2E_0 - U - \frac{V^2 (2 - \langle n \rangle)}{\omega - E_0 - E_{\underline{k}}} \right) \langle\langle B_{j2}; B_{j'2}^+ \rangle\rangle =$$

$$\frac{1}{2\pi} \delta_{jj'} (P_0 + P_2) \quad (\text{III.32})$$

$$\left( \omega - E_{\underline{k}} - \frac{V^2 (P_0 + P_\sigma)}{\omega - E_0 - \frac{V^2 \langle n_{-\sigma} \rangle}{\omega - 2E_0 - U + E_{\underline{k}}}} - \frac{V^2 (P_{-\sigma} + P_2)}{\omega - E_0 - U} \right) \langle\langle a_{\underline{k}}; a_{k'\sigma}^+ \rangle\rangle =$$

$$\frac{1}{2\pi} \delta_{kk'} \quad (\text{III.33})$$

Fazendo a transformada de Fourier das expressões acima e definindo as funções de Green:

$$\begin{aligned} G_S^\sigma(\underline{k}) &= \langle\langle a_{\underline{k}\sigma}; a_{\underline{k}\sigma}^+ \rangle\rangle \\ G_1^\sigma(\underline{k}) &= \langle\langle B_{\underline{k}\sigma}; B_{\underline{k}\sigma}^+ \rangle\rangle \\ G_2^0(\underline{k}) &= \langle\langle B_{\underline{k}2}; B_{\underline{k}2}^+ \rangle\rangle \end{aligned} \quad (\text{III.34})$$

relacionadas às anteriores através de expressões como:

$$\langle\langle B_{j\sigma}; B_{j'\sigma}^+ \rangle\rangle = \frac{1}{N} \sum_{\underline{k}} e^{i\underline{k} \cdot (\underline{R}_j - \underline{R}_{j'})} \langle\langle B_{\underline{k}\sigma}; B_{\underline{k}\sigma}^+ \rangle\rangle$$

Temos finalmente:

$$G_S^\sigma(\underline{k}) = \frac{1}{2\pi} \left( \omega - E_{\underline{k}} - \frac{V^2 (P_0 + P_\sigma)}{\omega - E_0 - \frac{V^2 \langle n_{-\sigma} \rangle}{\omega - 2E_0 - U + E_{\underline{k}}}} - \frac{V^2 (P_{-\sigma} + P_2)}{\omega - E_0 - U} \right)^{-1}$$

(III.35)



$$G_1^\sigma(\underline{k}) = \frac{P_0 + P_\sigma}{2\pi} \left( \omega - E_0 - \frac{V^2 (P_0 + P_\sigma)}{\omega - E_{\underline{k}} - \frac{V^2 (P_{-\sigma} + P_2)}{\omega - E_0 - U}} - \frac{V^2 \langle n_{-\sigma} \rangle}{\omega - 2E_0 - U + E_{\underline{k}}} \right)^{-1}$$

(III.36)

$$G_2^0(\underline{k}) = \frac{P_0 + P_2}{2\pi} \left( \omega - 2E_0 - U - \frac{V^2 (2 - \langle n \rangle)}{\omega - E_0 - E_{\underline{k}}} \right)^{-1}$$

(III.37)

onde  $\langle n \rangle = \langle n_{-\sigma} \rangle + \langle n_\sigma \rangle$  (III.38)

As equações acima podem ser fatoradas de modo a ficarem em função explícita de suas raízes. Assim,

$$G_2^0(\underline{k}) = \frac{P_0 + P_2}{2\pi(\omega - 2E_0 - U)} \frac{\omega - E_0 - E_{\underline{k}}}{\omega - E_0 - \frac{V^2 (2 - \langle n \rangle)}{\omega - 2E_0 - U} - E_{\underline{k}}}$$

$$= \frac{P_0 + P_2}{2\pi(\omega - 2E_0 - U)} \left( \frac{\omega - E_0}{\omega_1 - E_{\underline{k}}} - \frac{E_{\underline{k}}}{\omega_1 - E_{\underline{k}}} \right)$$

(III.39)

onde

$$\omega_1 = \omega - E_0 - \frac{V^2 (2 - \langle n \rangle)}{\omega - 2E_0 - U} \quad (\text{III.40})$$

$$G_1^\sigma(\underline{k}) = \frac{\frac{P_0 + P_\sigma}{2\pi} (\omega - 2E_0 - U + E_{\underline{k}}) \left( \omega - E_{\underline{k}} - \frac{V^2 (P_{-\sigma} + P_2)}{\omega - E_0 - U} \right)}{\left( \omega - E_{\underline{k}} - \frac{V^2 (P_{-\sigma} + P_2)}{\omega - E_0 - U} \right) [(\omega - E_0)(\omega - 2E_0 - U + E_{\underline{k}}) - V^2 \langle n_{-\sigma} \rangle] - V^2 (P_0 + P_\sigma)(\omega - 2E_0 - U + E_{\underline{k}})}$$

(III.41)

Dividindo por  $-(\omega - E_0)$  e isolando  $E_{\underline{k}}$

$$G_1^\sigma(\underline{k}) = \frac{P_0 + P_\sigma}{2\pi (\omega - E_0)} \left( \frac{E_{\underline{k}}^2 + E_{\underline{k}} \left[ -2E_0 - U + \frac{V^2 (P_{-\sigma} + P_2)}{\omega - E_0 - U} \right] - (\omega - 2E_0 - U) \left[ \omega - \frac{V^2 (P_{-\sigma} + P_2)}{\omega - E_0 - U} \right]}{D} \right)$$

onde

$$D = E_{\underline{k}}^2 + E_{\underline{k}} \left[ -2E_0 - U + V^2 \frac{\omega - E_0 - U (P_0 + P_\sigma)}{(\omega - E_0 - U)(\omega - E_0)} - \frac{V^2 \langle n_{-\sigma} \rangle}{\omega - E_0} \right] +$$

$$V^2 \left[ \frac{[\omega - E_0 - U(P_0 + P_\sigma)] (\omega - 2E_0 - U) - V^2 \langle n_{-\sigma} \rangle}{(\omega - E_0) (\omega - E_0 - U)} \right] -$$

$$\omega \left( \omega - 2E_0 - U - \frac{V^2 \langle n_{-\sigma} \rangle}{\omega - E_0} \right) \quad (\text{III.42})$$

ou

$$D = (E_1^f - E_{\underline{k}}) (E_2^f - E_{\underline{k}}) \quad (\text{III.43})$$

e,

$$\frac{1}{D} = \frac{1}{(E_1^f - E_{\underline{k}})(E_2^f - E_{\underline{k}})} = \frac{1}{E_1^f - E_2^f} \left[ \frac{1}{E_2^f - E_{\underline{k}}} - \frac{1}{E_1^f - E_{\underline{k}}} \right] \quad (\text{III.44})$$

onde

$$E_{1,2}^f = \frac{P_f}{2} \pm \Delta_f ; \quad \Delta_f = \sqrt{\frac{P_f^2}{4} - Q_f} \quad (\text{III.45})$$



com,

$$P_f = -2E_0 - U - \frac{V^2 \langle n_{-\sigma} \rangle}{\omega - E_0} + V^2 \frac{\omega - E_0 - U(P_0 + P_\sigma)}{(\omega - E_0)(\omega - E_0 - U)}$$

(III.46)

$$Q_f = -\omega \left( \omega - 2E_0 - U - \frac{V^2 \langle n_{-\sigma} \rangle}{\omega - E_0} \right) + V^2 \frac{[\omega - E_0 - U(P_0 + P_\sigma)](\omega - 2E_0 - U) - V^2 \langle n_{-\sigma} \rangle}{(\omega - E_0)(\omega - E_0 - U)}$$

(III.47)

e

$$E_1^f - E_2^f = 2\Delta_f$$

(III.48)

$G_0^\sigma(\underline{k})$  pode ser escrita então, como:

$$G_1^\sigma(\underline{k}) = \frac{P_0 + P_\sigma}{2\pi(-E_0)} \frac{1}{2\Delta_f} \left[ E_{\underline{k}}^2 + E_{\underline{k}} \left( \frac{V^2(P_{-\sigma} + P_2)}{\omega - E_0 - U} - 2E_0 - U \right) - (\omega - 2E_0 - U) \left( \omega - \frac{V^2(P_{-\sigma} + P_2)}{\omega - E_0 - U} \right) \right]$$

$$\times \left[ \frac{1}{E_2^f - E_{\underline{k}}} - \frac{1}{E_1^f - E_{\underline{k}}} \right]$$

(III.49)

Para  $G_S^\sigma(\underline{k})$  temos,

$$G_S^\sigma(\underline{k}) = \frac{1}{2\pi} \frac{(\omega - E_0 - U) \left[ \omega - E_0 - \frac{V^2 \langle n_{-\sigma} \rangle}{\omega - 2E_0 - U + E_{\underline{k}}} \right]}{\left( \omega - E_0 - \frac{V^2 \langle n_{-\sigma} \rangle}{\omega - 2E_0 - U + E_{\underline{k}}} \right) \left[ (\omega - E_{\underline{k}})(\omega - E_0 - U) - V^2 (P_{-\sigma} + P_2) \right] - V^2 (P_0 + P_\sigma)(\omega - E_0 - U)}$$

(III.50)

Multiplicando e dividindo a expressão anterior por  $-(\omega - E_0)(\omega - E_0 - U)$ , teremos

$$G_S^\sigma(\underline{k}) = \frac{1}{2\pi} \frac{\frac{V^2 \langle n_{-\sigma} \rangle}{\omega - E_0} - (\omega - 2E_0 - U) - E_{\underline{k}}}{D}$$

(III.51)

com,

$$D = E_{\underline{k}}^2 + E_{\underline{k}} \left[ -2E_0 - U - \frac{V^2 \langle n_{-\sigma} \rangle}{\omega - E_0} + V^2 \frac{-E_0 - U (P_0 + P_\sigma)}{(\omega - E_0)(\omega - E_0 - U)} \right] +$$

$$\frac{V^2}{(\omega - E_0)(\omega - E_0 - U)} \left[ [\omega - E_0 - U (P_0 + P_\sigma)] (\omega - 2E_0 - U) - V^2 \langle n_{-\sigma} \rangle (P_{-\sigma} + P_2) \right] -$$

$$\omega \left( \omega - 2E_0 - U - \frac{V^2 \langle n_{-\sigma} \rangle}{\omega - E_0} \right)$$

(III.52)

ou

$$D = (E_1^S - E_{\underline{k}}) (E_2^S - E_{\underline{k}})$$

$$\frac{1}{D} = \frac{1}{(E_1^S - E_{\underline{k}})(E_2^S - E_{\underline{k}})} = \frac{1}{E_1^S - E_2^S} \left[ \frac{1}{E_2^S - E_{\underline{k}}} - \frac{1}{E_1^S - E_{\underline{k}}} \right]$$

(III.53)

onde,

$$E_{1,2}^S = -\frac{P_S}{2} \pm \Delta_S ; \quad \Delta_S = \sqrt{\frac{P_S^2}{4} - Q_S} \quad \text{(III.54)}$$

$$E_1^S - E_2^S = 2\Delta_S \quad \text{(III.55)}$$

$$P_S = -2E_0 - U - \frac{V^2 \langle n_{-\sigma} \rangle}{\omega - E_0} + \frac{V^2 [\omega - E_0 - U (P_0 + P_\sigma)]}{(\omega - E_0) (\omega - E_0 - U)} \quad \text{(III.56)}$$

$$Q_S = \frac{V^2}{(\omega - E_0)(\omega - E_0 - U)} \left[ [\omega - E_0 - U(P_0 + P_\sigma)](\omega - 2E_0 - U) - V^2 \langle n_{-\sigma} \rangle (P_{-\sigma} + P_2) \right] -$$

$$\omega \left( \omega - 2E_0 - U - \frac{V^2 \langle n_{-\sigma} \rangle}{\omega - E_0} \right) \quad \text{(III.57)}$$



Deste modo,  $G_S(\underline{k})$  fica

$$G_S^\sigma(\underline{k}) = \frac{1}{2\pi} \frac{1}{2\Delta_S} \left[ \frac{V^2 \langle n_{-\sigma} \rangle}{\omega - E_0} - (\omega - 2E_0 - U) - E_{\underline{k}} \right] \left[ \frac{1}{E_2^S - E_{\underline{k}}} - \frac{1}{E_1^S - E_{\underline{k}}} \right]$$

(III.58)

#### III.4 - Hamiltoniano com termo de repulsão Coulombiana

Estendemos aqui o modelo apresentado na seção anterior incluindo no Hamiltoniano a repulsão Coulombiana na G. Nosso interesse de introduzir G foi para tornar o modelo mais realista e produzir transições abruptas [2, 3].

$$H_G = G \sum_{j\sigma\sigma'} B_{j\sigma}^+ B_{j\sigma} a_{j\sigma'}^+ a_{j\sigma'} + 2G \sum_{j\sigma} B_{j2}^+ B_{j2} a_{j\sigma}^+ a_{j\sigma}$$

(III.59)

O primeiro termo de  $H_G$  descreve a repulsão entre os elétrons da banda e os íons com 1 elétron, G é a energia de repulsão entre eles. O 2º termo descreve a interação repulsiva entre os elétrons da banda e os íons com 2 elétrons; como há dois elétrons no íon,

o termo de repulsão entre elétrons de condução e íon com 2 elétrons será  $2G$ .

Por simplicidade, este  $H_G$  é tratado numa aproximação de campo médio (MFA) [34,39], ou seja,

$$H_G = \frac{1}{2} G \sum_{\sigma} \langle a_{j\sigma}^+ a_{j\sigma} \rangle \sum_j B_{j\sigma}^+ B_{j\sigma} + \frac{1}{2} G \sum_{j\sigma} \langle B_{j\sigma}^+ B_{j\sigma} \rangle \sum_{\sigma'} a_{j\sigma'}^+ a_{j\sigma'} +$$

$$2G \sum_{j\sigma} \left[ \frac{1}{2} \langle B_{j2}^+ B_{j2} \rangle a_{j\sigma}^+ a_{j\sigma} + \frac{1}{2} \langle a_{j\sigma}^+ a_{j\sigma} \rangle B_{j2}^+ B_{j2} \right]$$

(III.60)

e fazendo uso das expressões (II.37) e (II.19), temos

$$H_G = \frac{G}{2} \langle n \rangle \sum_{j\sigma} B_{j\sigma}^+ B_{j\sigma} + (P_{\sigma} + P_{-\sigma}) \frac{G}{2} \sum_{j\sigma'} a_{j\sigma'}^+ a_{j\sigma'} +$$

$$G \langle n \rangle [B_{j2}^+ B_{j2} + P_2 \sum_{j\sigma'} a_{j\sigma'}^+ a_{j\sigma'}]$$

(III.61)

Supomos que,  $P_{\sigma} = P_{-\sigma}$ , a probabilidade que os estados  $|j\sigma\rangle$  e  $|j-\sigma\rangle$  estejam ocupados é a mesma e expressamos os operadores dos elétrons de condução,  $a_{j\sigma}^+$  e  $a_{j\sigma}$ , na representação  $\underline{k}$ .

$$\begin{aligned} \sum_{j\sigma} a_{j\sigma}^+ a_{j\sigma} &= \sum_{j\sigma} \sum_{\underline{k}\underline{k}'} e^{i(\underline{k}-\underline{k}') \cdot \underline{R}_j} a_{\underline{k}\sigma}^+ a_{\underline{k}\sigma} \\ &= \sum_{\underline{k}\sigma} a_{\underline{k}\sigma}^+ a_{\underline{k}\sigma} \end{aligned}$$

Deste modo,  $H_G$  é reescrito como

$$H_G = G(P_\sigma + P_2) \sum_{\underline{k}\sigma} a_{\underline{k}\sigma}^+ a_{\underline{k}\sigma} + G\langle n \rangle \sum_j \left[ \frac{1}{2} \sum_\sigma B_{j\sigma}^+ B_{j\sigma} + B_{j2}^+ B_{j2} \right] \quad (\text{III.62})$$

e o Hamiltoniano total fica,

$$\begin{aligned} H &= \sum_{j\sigma} (E_0 + \frac{G}{2}\langle n \rangle) B_{j\sigma}^+ B_{j\sigma} + \sum_j (2E_0 + U + G\langle n \rangle) B_{j2}^+ B_{j2} + \\ &\sum_{\underline{k}\sigma} [E_{\underline{k}} + G(P_\sigma + P_2)] a_{\underline{k}\sigma}^+ a_{\underline{k}\sigma} + \\ &\frac{V}{\sqrt{N}} \sum_{j\underline{k}\sigma} e^{i\underline{k} \cdot \underline{R}_j} (B_{j\sigma}^+ a_{\underline{k}\sigma} + B_{j2}^+ B_{j\sigma} a_{\underline{k}-\sigma}) + \\ &\frac{V}{\sqrt{N}} \sum_{j\underline{k}\sigma} e^{-i\underline{k} \cdot \underline{R}_j} (a_{\underline{k}\sigma}^+ B_{j\sigma} + a_{\underline{k}-\sigma}^+ B_{j\sigma}^+ B_{j2}) \end{aligned}$$

(III.63)



Como se observa, de (III.62), o efeito da inclusão de  $G$  no Hamiltoniano é o de renormalizar as energias, tanto da banda de condução ( $E_{\underline{k}} \rightarrow E_{\underline{k}} + G(P_{\sigma} + P_2)$ ) como dos estados iônicos localizados ( $E_0 \rightarrow E_0 + \frac{G}{2} \langle n \rangle$ ).

As funções de Green para este caso são calculadas usando o mesmo procedimento anterior ou a partir dos resultados obtidos na seção III.3, renormalizando as energias. Teremos, pois, que as funções de Green, levando em conta a interação Coulombiana repulsiva  $G$ , serão:

$$G_S^{\sigma}(\underline{k}) = \frac{1}{2\pi} \left( \omega - E_{\underline{k}} - G(P_{\sigma} + P_2) - \frac{V^2 (P_{-\sigma} + P_2)}{\omega - E_0 - U - \frac{G}{2} \langle n \rangle} - \frac{V^2 (P_0 + P_{\sigma})}{\omega - E_0 - \frac{G}{2} \langle n \rangle - \frac{V^2 \langle n_{-\sigma} \rangle}{\omega - 2E_0 - U + E_{\underline{k}} - G(\langle n \rangle - P_{\sigma} - P_2)}} \right)^{-1}$$

(III.64)

$$G_1^\sigma(\underline{k}) = \frac{P_0 + P_\sigma}{2\pi} \left( \omega - E_0 - \frac{G}{2} \langle n \rangle - \frac{V^2 \langle n_{-\sigma} \rangle}{\omega - 2E_0 - U + E_{\underline{k}} - G(\langle n \rangle - P_\sigma - P_2)} \right)$$

$$- \frac{V^2 (P_0 + P_\sigma)}{\omega - E_{\underline{k}} - G(P_\sigma + P_2) - \frac{V^2 (P_{-\sigma} + P_2)}{\omega - E_0 - U - \frac{G}{2} \langle n \rangle}} \right)^{-1}$$

(III.65)

$$G_2^0(\underline{k}) = \frac{P_0 + P_2}{2\pi} \left( \omega - 2E_0 - U - G \langle n \rangle \right)$$

$$- \frac{V^2 (2 - \langle n \rangle)}{\omega - E_0 - E_{\underline{k}} - G(\langle n \rangle + P_\sigma + P_2)} \right)^{-1}$$

(III.66)

### III.5 - Limite U Infinito

Se a interação Coulombiana  $U$  entre os elétrons de um mesmo íon for muito forte, nos permite concluir que  $U$  é maior que os outros parâmetros de energia do Hamiltoniano e podemos considerar as funções de Green para o limite  $U \rightarrow \infty$ .

Chamaremos

$$\lim_{U \rightarrow \infty} G_{\alpha}^{\beta} = g, \text{ onde } \alpha = s, 1, 2 \text{ e } \beta = o, \sigma \quad (\text{III.67})$$

e de (III.63), (III.64) e (III.65) temos,

$$g_s^{\sigma}(\underline{k}) = \frac{1}{2\pi} \left( \omega - E_{\underline{k}} - G(P_{-\sigma} + P_2) - \frac{V^2 (P_o + P_{\sigma})}{\omega - E_o - \frac{G}{2}\langle n \rangle} \right)^{-1} \quad (\text{III.68})$$

$$g_1^{\sigma}(\underline{k}) = \frac{P_o + P_{\sigma}}{2\pi} \left( \omega - E_o - \frac{G}{2}\langle n \rangle - \frac{V^2 (P_o + P_{\sigma})}{\omega - E_{\underline{k}} - G(P_{\sigma} + P_2)} \right)^{-1} \quad (\text{III.69})$$

$$g_2^o(\underline{k}) = 0 \quad (\text{III.70})$$



Este limite  $U \rightarrow \infty$  ilustra bem o caso do Ce em que o estado  $4f^2 \bar{e}$  é de energia muito alta e neste limite a probabilidade de dupla ocupação é anulada. Deste modo,  $P_2 = 0$  e as funções  $g_S^\sigma(\underline{k})$  e  $g_0^\sigma(\underline{k})$  são reescritas como

$$g_S^\sigma(\underline{k}) = \frac{1}{2\pi} \frac{1}{\omega - GP_\sigma - \frac{V^2(P_0 + P_\sigma)}{\omega - E_0 - \frac{G}{2}\langle n \rangle} - E_{\underline{k}}} = \frac{1}{2\pi} \frac{1}{E_1 - E_{\underline{k}}}$$

(III.71)

e,

$$g_1^\sigma(\underline{k}) = \frac{P_0 + P_\sigma}{2\pi(\omega - E_0 - \frac{G}{2}\langle n \rangle)} \cdot \frac{\omega - GP_\sigma - E_{\underline{k}}}{\omega - GP_\sigma - \frac{V^2(P_0 + P_\sigma)}{\omega - E_0 - \frac{G}{2}\langle n \rangle} - E_{\underline{k}}}$$

$$= \frac{P_0 + P_\sigma}{2(\omega - E_0 - \frac{G}{2}\langle n \rangle)} \cdot (\omega - GP_\sigma - E_{\underline{k}}) g_S^\sigma(\underline{k})$$

(III.72)

onde,

$$E_1 = \omega - GP_\sigma - \frac{V^2 (P_0 + P_\sigma)}{\omega - E_0 - \frac{G}{2}\langle n \rangle}$$

(III.73)

No próximo capítulo obtemos as densidades de estado, número e probabilidade de ocupação a partir das funções de Green obtidas nos limites  $U$  finito e infinito.

## IV. DETERMINAÇÃO DO NÚMERO DE OCUPAÇÃO E DENSIDADES DE ESTADOS; RESULTADOS NUMÉRICOS

### IV.1 - Introdução

Neste capítulo apresentamos os detalhes dos cálculos numéricos para obtenção das densidades de estados, número de ocupação e probabilidades de estados usando as funções de Green calculadas nos capítulo III. A seguir apresentamos os resultados numéricos bem como a discussão dos mesmos.

### IV.2 - Densidades de Estados

Partindo da equação (III.27), as densidades para os estados da banda de condução  $s$  e estados iônicos com 1 e 2 elétrons podem ser escritas como

$$\rho_S^\sigma(\omega) = -\frac{2}{N} \lim_{\delta \rightarrow 0^+} \sum_{\underline{k}} \text{Im} G_S^\sigma(\omega, E_{\underline{k}}) \quad (\text{IV.1})$$



onde  $\omega = E + i\delta$

Por analogia com a densidade de estados da banda, chamamos de densidade de estados iônicos às densidades de probabilidades. Assim,

$$\rho_2^0(\omega) = -\frac{2}{N} \lim_{\delta \rightarrow 0^+} \sum_{\underline{k}} \text{Im} G_2^0(\omega, E_{\underline{k}}) \quad (\text{IV.2})$$

$$\rho_1^\sigma(\omega) = -\frac{2}{N} \lim_{\delta \rightarrow 0^+} \sum_{\underline{k}} \text{Im} G_1^\sigma(\omega, E_{\underline{k}}) \quad (\text{IV.3})$$

onde  $G_s^\sigma$ ,  $G_2^0$  e  $G_1^\sigma$  são as funções de Green calculadas no cap. III.

Definimos, primeiro, a relação de dispersão da banda s de condução,  $\alpha(\underline{k})$ , através da sua densidade de estado por átomo, que é,

$$\begin{aligned} \rho_s(\omega) &= \frac{1}{N} \sum_{\underline{k}} \delta(\omega - E_{\underline{k}}) \\ &= \frac{1}{N} \sum_{\underline{k}} \delta(\omega - E_B - \alpha(\underline{k})) \\ &= \rho_s^0(\omega - E_B) \end{aligned} \quad (\text{IV.4})$$

com 
$$\rho_S^0(x) = \frac{1}{N} \sum_{\underline{k}} (x - \alpha(\underline{k})) \quad (\text{IV.5})$$

onde  $E_B$  é o baricentro da banda de condução.

Deste modo, a densidade  $\rho_S^\sigma$  pode ser reescrita como,

$$\begin{aligned} \rho_S^\sigma(\omega) &= -\frac{2}{N} \sum_{\underline{k}} \text{Im} \int G_S^\sigma(\omega, E) \delta(E - E_{\underline{k}}) dE \\ &= -2 \text{Im} \int G_S^\sigma(\omega, E) \frac{1}{N} \sum_{\underline{k}} \delta(E - E_B - \alpha(\underline{k})) dE \\ &= -2 \text{Im} \int \rho_S^0(E - E_B) G_S^\sigma(\omega, E) dE \end{aligned} \quad (\text{IV.6})$$

As expressões para  $\rho_2^0$  e  $\rho_1^\sigma$  são análogas,

$$\rho_2^0(\omega) = -2 \text{Im} \int \rho_S^0(E - E_B) G_2^0(\omega, E) dE \quad (\text{IV.7})$$

$$\rho_1^\sigma(\omega) = -2 \text{Im} \int \rho_S^0(E - E_B) G_1^\sigma(\omega, E) dE \quad (\text{IV.8})$$

Para facilitar os cálculos das expressões anteriores, escolhemos uma forma simples para a densidade de estados da banda de condução descrita por [3],

$$\rho_S^0(E) = \begin{cases} \frac{3}{4W} [1 - (E/W)^2], & |E| \leq W \\ 0 & , |E| > 0 \end{cases} \quad (\text{IV.9})$$

onde  $W$  é a semilargura de banda.

As funções de Green, como visto no cap.III, podem ser escritas na forma

$$\frac{1}{E(\omega) - E_{\underline{k}}}, \frac{E_{\underline{k}}}{E(\omega) - E_{\underline{k}}}, \frac{E_{\underline{k}}^2}{E(\omega) - E_{\underline{k}}} \quad (\text{IV.10})$$

Substituindo em (IV.6), (IV.7) e (IV.8) obtemos integrais do tipo

$$i) \int_{-W}^W \frac{\rho_S^0(E)}{E(\omega) - E_B - E} dE = F(E(\omega) - E_B) \quad (\text{IV.11})$$



com  $F(\omega) = \int_{-W}^W \frac{\rho_S^0(E)}{\omega - E} dE$  uma função complexa de  $z$ .

$$\begin{aligned}
 \text{ii)} \int_{-W}^W \frac{\rho_S^0(E) (E+E_B)}{E(\omega) - E_B - E} dE &= (E(\omega) - E_B) F(E(\omega) - E_B) - 1 + \\
 &E_B F(E(\omega) - E_B) \\
 &= E(\omega) F(E(\omega) - E_B) - 1
 \end{aligned}$$

(IV.12)

$$\begin{aligned}
 \text{iii)} \int_{-W}^W \frac{\rho_S^0(E) (E+E_B)^2}{E(\omega) - E_B - E} dE &= (E(\omega) - E_B)^2 F(E(\omega) - E_B) - (E(\omega) - E_B) + \\
 &2E_B [(E(\omega) - E_B) F(E(\omega) - E_B) - 1] + E_B^2 F(E(\omega) - E_B) \\
 &= E^2(\omega) F(E(\omega) - E_B) - (E(\omega) + E_B)
 \end{aligned}$$

(IV.13)

A função complexa  $F(\omega)$ , usando (IV.9), é:

$$F(\omega) = \frac{3}{4W^3} \left[ 2\omega W - (W^2 - \omega^2) \ln \frac{\omega + W}{\omega - W} \right]$$

(IV.14)

As densidades de estados  $\rho_S^\sigma$ ,  $\rho_2^0$  e  $\rho_1^\sigma$ , usando as definições desta seção e as funções de Green (III.39), (III.49) e (III.58), teremos,

$$\begin{aligned} \rho_S^\sigma(\omega) &= -\frac{1}{\pi} \operatorname{Im} \frac{1}{2\Delta_S} \int_{-W}^W \left[ \frac{V^2 \langle n_{-\sigma} \rangle}{\omega - E_0} - \omega + 2E_0 + U - E_B - E \right] \cdot \left[ \frac{1}{E_2^S - E_B - E} - \right. \\ &\quad \left. \frac{1}{E_1^S - E_B - E} \right] \rho_S^0(E) dE \\ &= -\frac{1}{\pi} \operatorname{Im} \frac{1}{2\Delta_S} \left\{ \left[ \frac{V^2 \langle n_{-\sigma} \rangle}{\omega - E_0} - U + 2E_0 + U \right] \cdot \left[ F(E_2^S - E_B) - F(E_1^S - E_B) \right] - \right. \\ &\quad \left. E_2^S F(E_2^S - E_B) - E_1^S F(E_1^S - E_B) \right\} \end{aligned}$$

ou

$$\begin{aligned} \rho_S^\sigma(\omega) &= -\frac{1}{\pi} \operatorname{Im} \frac{1}{2\Delta_S} \left\{ \left[ \frac{V^2 \langle n_{-\sigma} \rangle}{\omega - E_0} - \omega + 2E_0 + U - E_S^2 \right] F(E_2^S - E_B) - \right. \\ &\quad \left. \frac{V^2 \langle n_{-\sigma} \rangle}{\omega - E_0} - \omega + 2E_0 + U - E_S^1 \right] F(E_1^S - E_B) \right\} \end{aligned}$$

(IV.15)

onde  $E_{1,2}^S$  e  $\Delta_s$  são dados pelas expressões (III.54) e (III.55).

$$\begin{aligned} \rho_2^0(\omega) &= -\frac{(P_0+P_2)}{\pi} \operatorname{Im} \int_{-W}^W \left[ \frac{\omega - E_0}{\omega_1 - E_B - E} \quad \frac{E + E_B}{\omega_1 - E_B - E} \right] \rho_S^0(E) dE \\ &= -\frac{(P_0+P_2)}{\pi} \operatorname{Im} \left[ (\omega - E_0) F(\omega_1 - E_B) - \omega_1 F(\omega_1 - E_B) + 1 \right] \end{aligned} \quad (\text{IV.16})$$

$$\text{onde } \omega_1 = \omega - E_0 - V^2 \left( \frac{2 - \langle n \rangle}{\omega - 2E_0 - U} \right)$$

Portanto,

$$\rho_2^0(\omega) = -\frac{(P_0+P_2)}{\pi} \operatorname{Im} \left[ V^2 \left( \frac{2 - \langle n \rangle}{\omega - 2E_0 - U} \right) F(\omega_1 - E_B) + 1 \right] \quad (\text{IV.17})$$

e,

$$\begin{aligned} \rho_1^\sigma(\omega) &= -\frac{(P_0+P_\sigma)}{\pi} \operatorname{Im} \frac{1}{2\Delta_f(\omega-E_0)} \int_{-W}^W \left\{ (E+E_B)^2 + (E+E_B) \left[ \frac{V^2(P_{-\sigma}+P_2)}{\omega - E_0 - U} - 2E_0 - U \right] - \right. \\ &\quad \left. (\omega - 2E_0 - U) \left( \omega - \frac{V^2(P_{-\sigma}+P_2)}{\omega - E_0 - U} \right) \right\} \left[ \frac{1}{E_2^f(\omega) - E_B - E} \quad \frac{1}{E_1^f(\omega) - E_B - E} \right] \rho_S^0(E) dE \end{aligned}$$



$$\begin{aligned}
&= -\frac{(P_0 + P_\sigma)}{\pi} \operatorname{Im} \frac{1}{2\Delta_f(\omega - E_0)} \left\{ (E_2^f(\omega))^2 F(E_2^f(\omega) - E_B) - \right. \\
&(E_1^f(\omega))^2 F(E_1^f(\omega) - E_B) - (E_2^f(\omega) - E_1^f(\omega)) + \\
&\left. \left( \frac{V^2(P_{-\sigma} + P_2)}{\omega - E_0 - U} - 2E_0 - U \right) \left[ E_2^f(\omega) F(E_2^f(\omega) - E_B) - E_1^f(\omega) F(E_1^f(\omega) - E_B) \right] - \right. \\
&\left. (\omega - 2E_0 - U) \left( \omega - \frac{V^2(P_{-\sigma} + P_2)}{\omega - E_0 - U} \right) \left[ F(E_2^f(\omega) - E_B) - F(E_1^f(\omega) - E_B) \right] \right\} \\
&\hspace{15em} \text{(IV.18)}
\end{aligned}$$

onde  $E_{1,2}^f(\omega)$  e  $\Delta_f$  são dados por (III.45), (III.46) e (III.47) e  $E_1^f(\omega) - E_2^f(\omega) = 2\Delta_f$ .

Portanto,

$$\begin{aligned}
\rho_1^\sigma(\omega) &= -\frac{(P_0 + P_\sigma)}{\pi} \operatorname{Im} \frac{1}{2\Delta_f(\omega - E_0)} \left\{ \left[ (E_2^f(\omega))^2 + \left( \frac{V^2(P_{-\sigma} + P_2)}{\omega - E_0 - U} - 2E_0 - \right. \right. \right. \\
&\left. \left. \left. U \right) E_2^f(\omega) - (\omega - 2E_0 - U) \left( \omega - \frac{V^2(P_{-\sigma} + P_2)}{\omega - E_0 - U} \right) \right] F(E_2^f(\omega) - E_B) - \right.
\end{aligned}$$

$$\left[ (E_1^f(\omega))^2 + \frac{V^2(P_{-\sigma} + P_2)}{\omega - E_0 - U} - 2E_0 - U \right] E_1^f(\omega) - (\omega - 2E_0 - U)(\omega -$$

$$\frac{V^2(P_{-\sigma} + P_2)}{\omega - E_0 - U} \left] F (E_1^f(\omega) - E_B) + 2\Delta_f$$

(IV.19)

As densidades obtidas em (IV.17), (IV.18) e (IV.19) não levam em conta a repulsão Coulombiana  $G$ . Quando esta interação é incluída no Hamiltoniano, as densidades de estados devem ser calculadas com as funções de Green (III.64), (III.65) e (III.66) ou, como se viu na seção III.4, as energias devem ser renormalizadas na forma:

$$E_0 \rightarrow E_0 + G \frac{\langle n \rangle}{2}$$

$$E_\alpha \rightarrow E_\alpha + G(P_\sigma + P_2)$$

onde  $E_\alpha = E_1^f, E_2^f, E_1^s, E_2^s$  ou  $\omega_1$

Caso  $U \rightarrow \infty$ :

Para o limite  $U \rightarrow \infty$  as densidades de estados são obtidas de maneira análoga usando as correspondentes funções de Green com  $U \rightarrow \infty$ , ou seja,

De (III.71) e (IV.3),

$$\begin{aligned} \rho_S^\sigma(\omega) &= -\frac{1}{\pi} \int_{-W}^W \frac{\rho_S^0(E) dE}{E_1(\omega) - E_B - E} \\ &= -\frac{1}{\pi} \text{Im} F(E_1(\omega) - E_B) \end{aligned} \quad (\text{IV.20})$$

onde

$$E_1(\omega) = \omega - GP_\sigma - \frac{V^2(P_0 - P_\sigma)}{\omega - E_0 - G \frac{\langle n \rangle}{2}} \quad (\text{IV.21})$$

e, de (III.72) e (IV.3):

$$\begin{aligned} \rho_1^\sigma(\omega) &= -\frac{1}{\pi} \text{Im} \frac{(P_0 + P_\sigma)}{\omega - E_0 - G \frac{\langle n \rangle}{2}} \int_{-W}^W \frac{\omega - GP_\sigma - E_B - E}{E_1(\omega) - E_B - E} dE \\ &= -\frac{(P_0 + P_\sigma)}{\pi} \text{Im} \frac{1}{\omega - E_0 - G \frac{\langle n \rangle}{2}} \left[ \frac{V^2 (P_0 + P_\sigma)}{(\omega - E_0 - G \frac{\langle n \rangle}{2})} F(E_1(\omega) - E_B) + 1 \right] \end{aligned} \quad (\text{IV.22})$$



### IV.3 - Número de Ocupação e Probabilidades de Estados

O número médio de ocupação de elétrons por átomo foi definido em (II.23) a temperatura zero ( $T = 0$ ) e as probabilidades de ocupação dos estados iônicos,  $P_k = \langle B_{jk}^+ B_{jk} \rangle$ , podem ser definidas de maneira similar.

Temos então,

$$\langle n_\sigma \rangle = \frac{1}{N} \sum_j \langle a_{j\sigma}^+ a_{j\sigma} \rangle = \int_{-\infty}^{E_F} \rho_S^\sigma(\omega) d\omega \quad (\text{IV.23})$$

$$P_1 = P_\sigma = \langle B_{j\sigma}^+ B_{j\sigma} \rangle = \int_{-\infty}^{E_F} \rho_1^\sigma(\omega) d\omega \quad (\text{IV.24})$$

$$P_2 = \langle B_{j2}^+ B_{j2} \rangle = \int_{-\infty}^{E_F} \rho_2^0(\omega) d\omega \quad (\text{IV.25})$$

as quais são resolvidas autoconsistentemente com  $E_F$  determinado pelo número total de elétrons, que é assumido igual a dois. Deste modo, podemos calcular o número de ocupação da banda, probabilidades de ocorrência de estados iônicos com 1 e 2 elétrons e, portanto, a valência do Sm e Ce.

Como se viu de (IV.15), (IV.17) e (IV.18), as densidades de estados podem ser escritas na forma:

$$\rho_{\mu}(z) = -\frac{1}{\pi} \operatorname{Im} f_{\mu}(z) \quad (\text{IV.26})$$

onde  $\mu = s, 1$  e  $2$  e  $f_{\mu}(z)$  é uma função complexa de  $z$  com  $z = E + i\delta$ ,  $\delta \rightarrow 0^+$ .

As integrais em (IV.23), (IV.24) e (IV.25) podem ser escritas, em forma geral, como:

$$-\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{E_F} \operatorname{Im} f_{\mu}(z) dz = \lim_{L \rightarrow \infty} \left[ -\frac{1}{\pi} \int_L f_{\mu}(z) dz \right] \quad (\text{IV.27})$$

onde  $L$  é o percurso definido na figura IV.1.

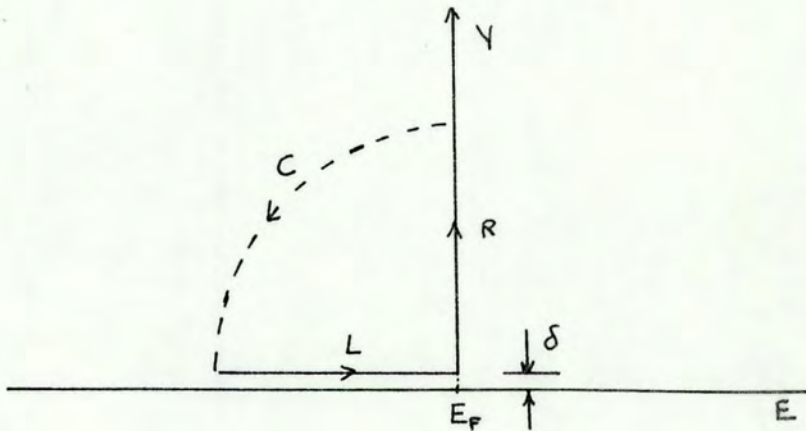


Figura IV.1 - Caminho de integração no plano complexo.

A integração neste caminho fechado  $\bar{c}$  é definido por:

$$\oint = \int_L + \int_R + \int_C$$

Como não há polos dentro deste contorno,  $\oint = 0$  e,

$$\int_L f_\mu(z) dz = - \int_R f_\mu(z) dz - \int_C f_\mu(z) dz \quad (\text{IV.28})$$

No limite em que  $C \rightarrow \infty$ ,  $f_\mu(z) \frac{A_\mu}{z} \rightarrow$  onde,

$$A_S = 1, A_1 = P_0 + P_\sigma \text{ e } A_2 = P_0 + P_2.$$

Tomando  $z = e^{i\theta}$ , temos

$$- \int_C f_\mu(z) dz = - \int_{\pi/2}^{\pi} \frac{i \rho e^{i\theta}}{\rho e^{i\theta}} d\theta = - \frac{i\pi}{2} \quad (\text{IV.29})$$

e,

$$- \int_R f_\mu(z) dz = -i \int_\delta^\infty f_\mu(E_F + iy) dy \quad (\text{IV.30})$$



Assim procedendo, teremos para (IV.28)

$$\int_L f_{\mu}(z) dz = \frac{1}{2} + \frac{1}{\pi} \int_{\delta}^{\infty} \operatorname{Re} f_{\mu}(E_F + iy) dy \quad (\text{IV.31})$$

Esta equação é calculada numericamente e para isso a decompomos em

$$\int_{\delta}^{\infty} \operatorname{Re} f_{\mu}(E_F + iy) dy = \operatorname{Re} \int_{\delta}^{z_M} f_{\mu}(E_F + iy) dy + \operatorname{Re} \int_{z_M}^{\infty} f_{\mu}(E_F + iy) dy \quad (\text{IV.32})$$

onde  $z_M$  é o limite numérico de integração. Se o valor de  $z_M$  for suficientemente grande, a última integral em (IV.32) pode ser facilmente integrada ao se considerar o comportamento assintótico da parte real das funções de Green para  $y$  grande, ou seja,

$$f_{\mu}(z) \rightarrow \frac{1}{z} = \frac{1}{E_F + iy} = \frac{E_F - iy}{E_F^2 + y^2} \quad (\text{IV.33})$$

Para  $y$  grande

$$\operatorname{Re} f_{\mu}(z) = \frac{E_F}{E_F^2 + y^2} \cong \frac{E_F}{y^2} \quad (\text{IV.34})$$

e,

$$\operatorname{Re} \int_{z_M}^{\infty} f_{\mu}(z) dz \cong E_F \int_{z_M}^{\infty} \frac{dy}{y^2} = \frac{E_F}{z_M} = \operatorname{Re} f_{\mu}(z_M) z_M \quad (\text{IV.35})$$

resultando,

$$\int_L f_{\mu}(z) dz = \frac{1}{2} + \frac{1}{\pi} \operatorname{Re} \int_{\delta}^{z_M} f_{\mu}(E_F+iy) dy + \frac{1}{\pi} \operatorname{Re} f_{\mu}(z_M) z_M \quad (\text{IV.36})$$

ou, explicitando,

$$\langle n_{\sigma} \rangle = \frac{1}{2} + \frac{1}{\pi} \operatorname{Re} \int_{\delta} f_s(E_F+iy) dy + \frac{1}{\pi} \operatorname{Re} f_s(z_M) z_M \quad (\text{IV.37})$$

$$P_2 = \frac{P_0+P_2}{2} + \frac{1}{\pi} \operatorname{Re} \int_{\delta} f_2(z_M+iy) dy + \frac{1}{\pi} \operatorname{Re} f_2(z_M) z_M \quad (\text{IV.38})$$

$$P_1 = \frac{P_0+P_1}{2} + \frac{1}{\pi} \operatorname{Re} \int_{\delta} f_1(z_M+iy) dy + \frac{1}{\pi} \operatorname{Re} f_1(z_M) z_M \quad (\text{IV.39})$$

De modo similar temos que no limite  $U \rightarrow \infty$ :

$$\langle n_{\sigma} \rangle = \frac{1}{2} + \frac{1}{\pi} \operatorname{Re} \int_{\delta}^{z_M} f_s(E_F + iy) dy + \frac{1}{\pi} \operatorname{Re} f_s(z_M) z_M \quad (\text{IV.40})$$

$$P_1 = \frac{P_0 + P_{\sigma}}{2} + \frac{1}{\pi} \operatorname{Re} \int_{\delta}^{z_M} f_1(E_F + iy) dy + \frac{1}{\pi} \operatorname{Re} f_1(z_M) z_M \quad (\text{IV.41})$$

#### IV.4 - Resultados

As equações (IV.37), (IV.38) e (IV.39) foram resolvidas autoconsistentemente para determinar  $\langle n_{\sigma} \rangle$ ,  $P_1$  e  $P_2$  em função da posição relativa da banda de condução com relação aos estados iônicos. O nível de Fermi é fixado pela condição de conservação do número total de elétrons do sistema.

Como nos interessam transições de valência em que o sistema inicialmente esteja num estado iônico com 2 elétrons e uma banda de condução vazia, ou seja, um semicondutor, tomamos, no caso  $U$  finito, o número total de elétrons como sendo igual a dois. Este caso corresponde aos monocalcogenetos de Sm, que são semicondutores à pressão normal.



No limite  $U \rightarrow \infty$  o estado iônico com dois elétrons é energeticamente inatingível e só encontramos um estado iônico com 1 elétron; tomamos então o nº total de elétrons como sendo igual a 1, que corresponderia a fase  $\gamma$  do Ce metálico (não considerando os elétrons de condução).

Os parâmetros do modelo são: as energias dos estados iônicos com 1 e 2 elétrons, respectivamente  $E_0$  e  $2E_0+U$ ; o baricentro da banda de condução  $E_B$ ; a semi-largura da banda,  $W = 1$ , usada como unidade de energia; a energia de hibridização  $V$ ; a repulsão Coulombiana  $U$  entre o 1º e o 2º elétron do íon e a repulsão Coulombiana  $G$  entre a banda de condução e os íons.

Nestes cálculos, consideramos, ainda, que a probabilidade do sistema estar num estado iônico com 1 elétron de spin "up" ou "down" é a mesma, ou seja,  $P_{\sigma} = P_{-\sigma}$ . Também supomos  $\langle n_{\sigma} \rangle = \langle n_{-\sigma} \rangle$ . Estas duas hipóteses restringem nossas soluções ao caso não magnético.

#### IV.4.1 - Caso U finito

Antes de resolver numericamente as equações autoconsistentes (IV.37, 38 e 39), vamos estudar o caso  $V = 0$ , que pode ser resolvido analiticamente.

a) Limite Atômico:

Considerando hibridização nula ( $V = 0$ ), tentaremos comparar nossos resultados com o limite atômico já conhecido. As funções de Green para os estados iônicos com 1 e 2 elétrons ficam (para  $G = 0$ ),

$$G_1^\sigma = \frac{1}{2\pi} \frac{P_0 + P_\sigma}{\omega - E_0} \quad (\text{IV.42})$$

$$G_2^0 = \frac{1}{2\pi} \frac{P_0 + P_2}{\omega - 2E_0 - U} \quad (\text{IV.43})$$

$$G_s^\sigma = \frac{1}{2\pi} \frac{1}{\omega - E_{\underline{k}}} \quad (\text{IV.44})$$

A última função de Green corresponde a uma banda com relação de dispersão  $E_{\underline{k}}$  não hibridizada com os estados iônicos. Com relação a  $G_1$  e  $G_2$  sabemos que:

$$P_0 + P_\sigma = 1 - P_{-\sigma} - P_2$$

$$P_0 + P_2 = 1 - P_{-\sigma} - P_{-\sigma} \quad (\text{IV.45})$$

então,

$$G_1^\sigma = \frac{1}{2\pi} \frac{1 - P_{-\sigma} - P_2}{\omega - E_0} \quad (\text{IV.46})$$

$$G_2^0 = \frac{1}{2\pi} \frac{1 - P_{-\sigma} - P_2}{\omega - 2E_0 - U} \quad (\text{IV.47})$$

A função de Green, no limite atômico, na notação de Hubbard [21] é,

$$G^\sigma(E) = \frac{1}{2\pi} \left[ \frac{1 - \langle n_{-\sigma} \rangle}{\omega - E_0} + \frac{\langle n_{-\sigma} \rangle}{\omega - 2E_0 - U} \right] \quad (\text{IV.48})$$

onde  $\langle n_{-\sigma} \rangle$  corresponde ao número médio de elétrons  $f$  por sítio e a densidade de estados correspondentes é:

$$\rho^\sigma(E) = (1 - \langle n_{-\sigma} \rangle) \delta(E - E_0) + \langle n_{-\sigma} \rangle \delta(E - 2E_0 - U) \quad (\text{IV.49})$$

que tem soluções autoconsistentes se o nº total de elétrons por sítio for  $\langle n \rangle = 0, 1$  ou  $2$ .

Se  $\langle n \rangle = 1$ , qualquer combinação de  $\langle n_{\sigma} \rangle$  e  $\langle n_{-\sigma} \rangle$  é solução e o nível de Fermi coincide com  $E_0$ . Se  $\langle n \rangle = 2$ , o íon está na energia  $2E_0 + U$ .



No nosso caso, se  $\langle n \rangle = 1 \rightarrow P_2 = 0$  e,

$$G_1^\sigma = \frac{1}{2\pi} \frac{1 - P_{-\sigma}}{\omega - E_0} \quad (\text{IV.50})$$

$$G_2^0 = \frac{1}{2\pi} \frac{1 - P_{-\sigma} - P_\sigma}{\omega - 2E_0 - U} = \frac{1 - \langle n \rangle}{\omega - 2E_0 - U} = 0 \quad (\text{IV.51})$$

A contribuição do nível  $2E_0 + U$  vai a zero e fica um elétron em  $E_0$  com qualquer combinação de  $\langle n_\sigma \rangle$  e  $\langle n_{-\sigma} \rangle$ , o que coincide com o limite atômico.

Se  $\langle n \rangle = 2$ ,  $P_\sigma = P_{-\sigma} = 0$  e  $P_2 = 1$

Assim,

$$G_1^\sigma = 0 \quad (\text{IV.52})$$

$$G_2^0 = \frac{1}{2\pi} \frac{1}{\omega - 2E_0 - U} \quad (\text{IV.53})$$

que também corresponde ao limite atômico, logo as funções obtidas na seção IV.3 reproduzem corretamente o limite atômico, o que serve como verificação adicional.

#### b) Número de Ocupação

Os parâmetros usados no cálculo numérico foram:

$$\frac{V}{W} = 0.2$$

$$\frac{U}{W} = 3.0$$

(IV.54)

$$\frac{G}{W} = 0, 0.5, 1.0$$

$$\frac{E_0}{W} = - 2.0$$

Supomos que tanto  $E_0$  como  $2E_0 + U$  são estáveis em relação ao estado com o elétron  $f$ , que é tomado como o zero de energia. A escolha do zero é arbitrária mas deve-se cuidar que a diferença entre  $E_0$  e  $2E_0 + U$  corresponda a uma separação em energia da ordem de  $W$ , valor que se espera da interação Coulombiana entre os elétrons  $4f$  [ 2 ]. Nesta caso,  $(2E_0+U) - E_0 = W$ .

Os valores de  $G$  são escolhidos entre 0 e  $W$ . No caso de  $U$  finito, com  $\langle n \rangle = 2$ , foram resolvidas autoconsistentemente as equações (IV.37, 38 e 39) e obtidos os valores médios de  $P_1$ ,  $P_2$  e  $\langle n \rangle$ . O número médio de elétrons  $4f$  por átomo é obtido considerando que  $P_1 = P_\sigma = P_{-\sigma}$  e que  $P_2$  corresponde a íons com 2 elétrons  $4f$ .

Portanto,

$$\langle n_f \rangle = 2 \langle P_1 \rangle + 2 \langle P_2 \rangle \quad (\text{IV.55})$$

e,

$$\begin{aligned} \langle n \rangle &= \langle n_{\sigma} \rangle + \langle n_{-\sigma} \rangle = 2 \langle n_{\sigma} \rangle \\ &= 2 - \langle n_f \rangle \end{aligned} \quad (\text{IV.56})$$

Quando a banda se encontra por cima de  $2E_0 + U + W$ , o sistema é um semicondutor. O efeito da pressão é simulado aproximando a banda dos níveis localizados. Uma transferência de elétrons é induzida, então, do estado iônico para a banda de condução.

Na figura IV.2 mostramos o nº de elétrons 4f em função da posição relativa da banda,  $E_B$ , para  $E_0 = -2$  e  $2E_0 + U = -1$  com  $G/W = 0, 0.5$  e  $1$ . Como se observa, temos transições contínuas e descontínuas dependendo do valor  $G/W$ .

Para o máximo valor de  $G/W$  usado, a transição é descontínua e contínua para valores menores. A transição ocorre na medida em que a banda é "puxada" para baixo (região de energias mais baixas que a dos estados iônicos), como se observa da figura IV.2, começa a ocorrer antes quanto menor for  $G$  e a inclinação de uma curva de transição eletrônica é maior quanto menor for  $G$ . Em  $\frac{E_B}{W} \cong -0.9$  já houve a transição completa de um elétron e se a pressão fosse aumentada, o segundo elétron que ficou ainda localizado, também seria transferido.



Devido à hibridização, o número de elétrons  $f$  não é exatamente 1 após a transição, mas o estado obtido não pode ser caracterizado como de valência intermediária. Comentaremos este ponto nas conclusões. Para analisar o comportamento semicondutor ou metálico do sistema vamos examinar as curvas de densidade de estados.

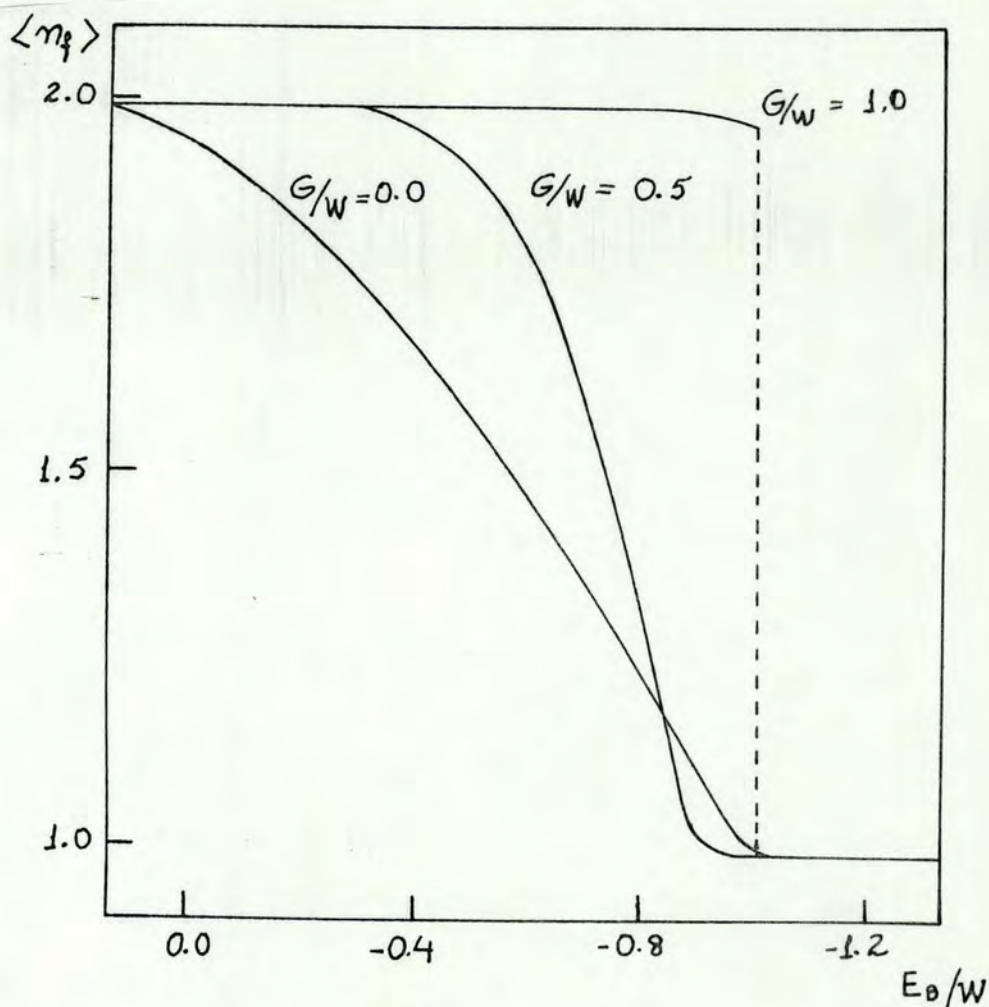


Figura IV.2 - Valor médio do número de ocupação de elétrons  $f$  em função de  $E_B/W$  para  $G/W = 0, 0.5$  e  $1.0$ , com  $U/W = 3.0$  e  $E_0/W = -2.0$ .

### c) Densidade de Estados

Nas figuras IV.3 são representadas as densidades de estados para diferentes valores de  $E_B$  com  $G = 0$ . Com  $E_B = 0.2$  (fig. IV.3(a)) temos um máximo de  $\rho_2$  perto de  $E = -1.0$  que corresponde a um grande número de íons com dois elétrons. Existe um pequeno número de elétrons de condução e o sistema é semimetálico já para  $E_B = -0.7$  (ver fig. IV.2), figura IV.3(b), temos um alto número de estados de condução no nível de Fermi; o sistema é um metal. Percebemos um aumento de  $\rho_1$  e um decréscimo de  $\rho_2$ . O pico da densidade de estados é devido à hibridização como também os "gaps".

Finalmente na IV.3(c) o estado metálico é claramente caracterizado e desaparece a densidade  $\rho_2$ , o sistema possui um elétron  $f$  (em  $-2$ ) e um elétron de condução. Uma situação análoga é observada para  $G/W = 0.5$ , fig. IV.4(a, b e c). A contribuição dos estados de condução no nível de Fermi é muito pequena para  $E_B = -0.2$ ,  $\rho_1 \cong 0.0$  (fig. IV.4(a)) e caracteriza um estado metálico, com  $\rho_2 \cong 0$ , para  $E_B = -0.9$  (fig. IV.4(b)).

No caso de transição descontínua,  $G/W = 1$ , observam na figura IV.5(a) um estado semimetálico para  $E_B = -0.8$ , imediatamente antes da transição e um estado metálico para  $E_B = -1.2$ , na fig. IV.5(b) logo após a transição.

Em resumo, o sistema passa de um estado semimetálico a um estado metálico nos três casos analisados.



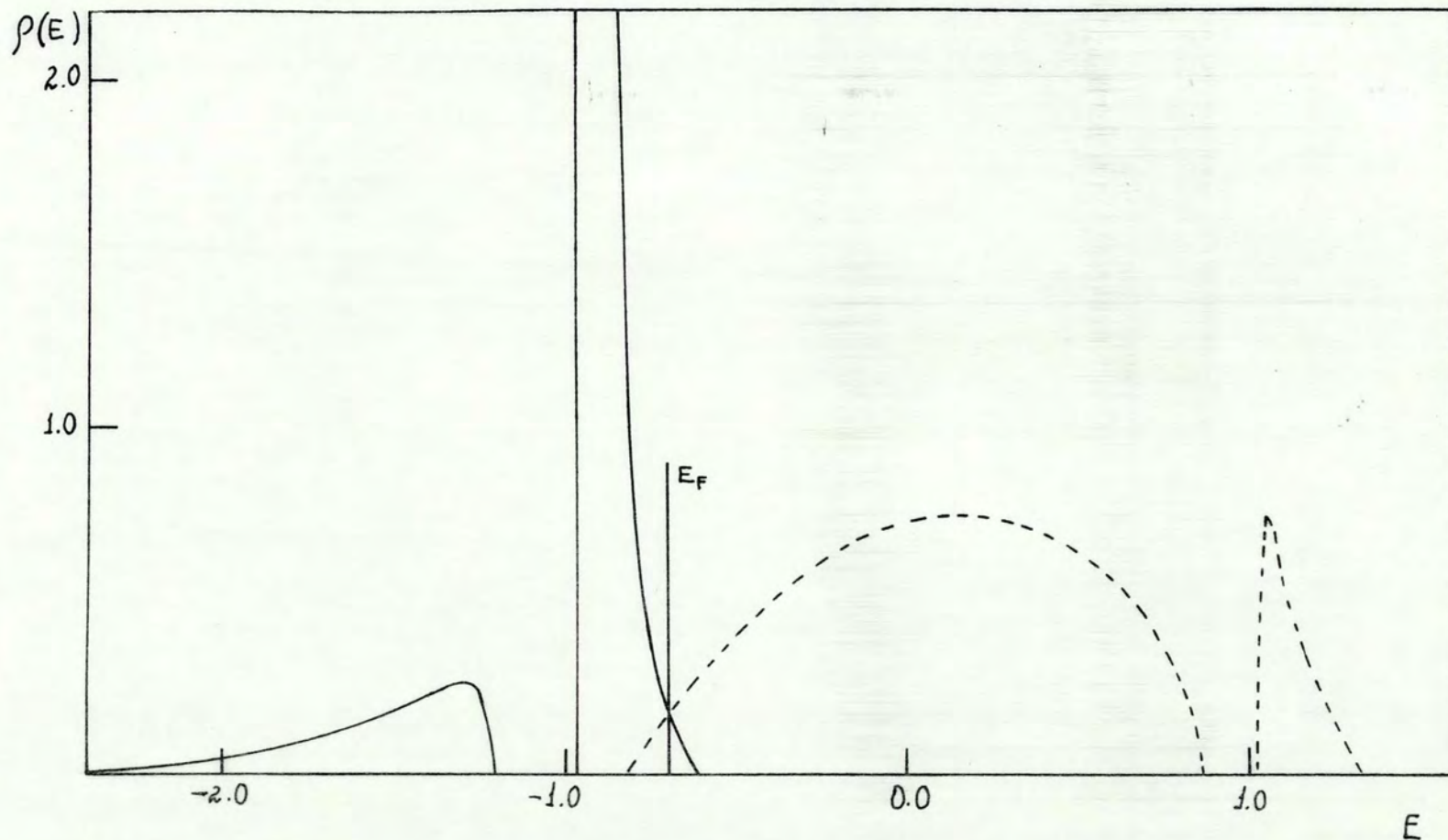


Figura IV.3(a) - Densidade de estados iônicos com 2 elétrons (linha cheia) e estados da banda (linha tracejada) em função da energia , para  $G/W = 0$ ,  $U/W = 3.0$  e  $E_B/W = 0.2$  .



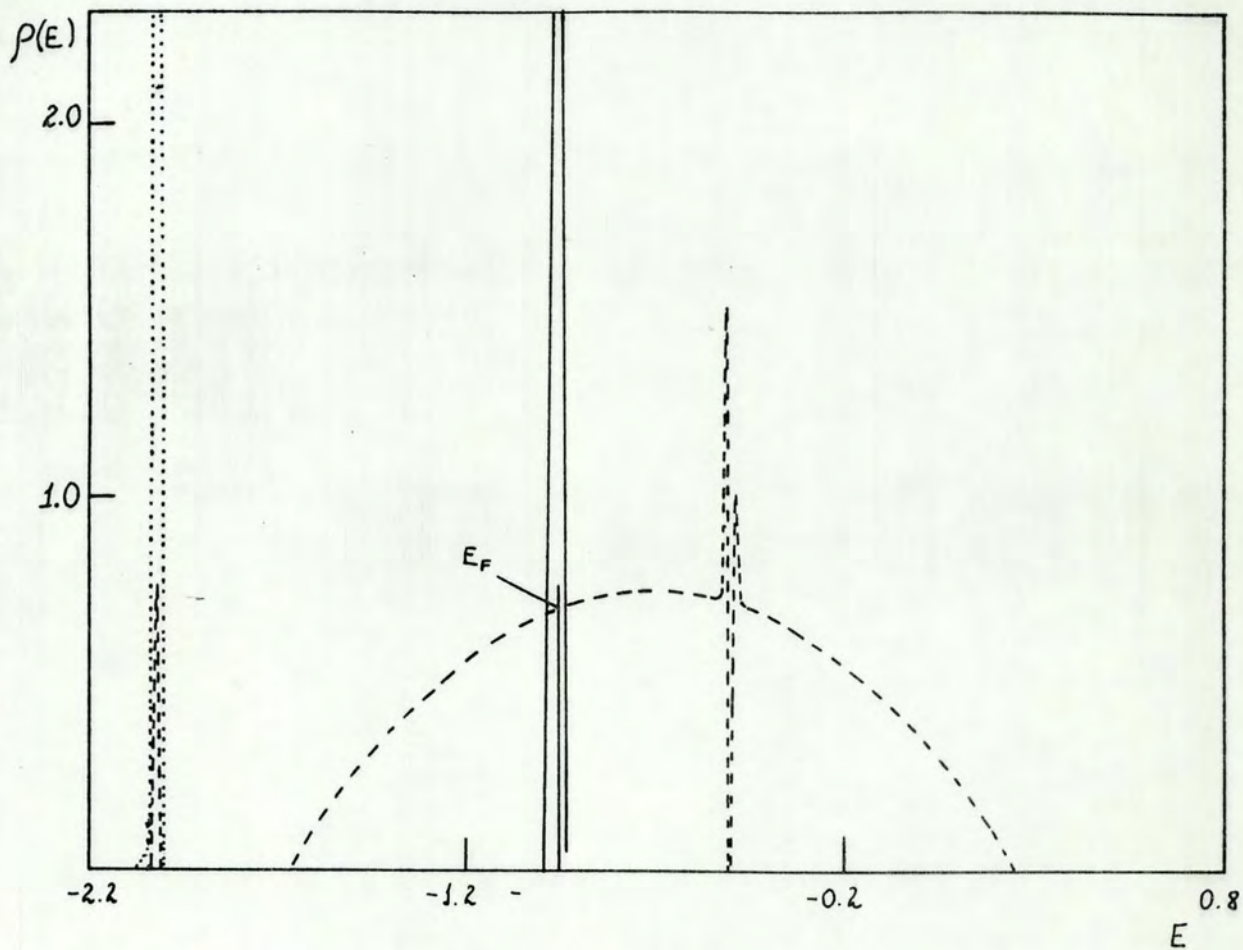


Figura IV.3(b) - Densidades de estados iônicos com 2 elétrons (linha cheia), com 1 elétron (linha pontilhada) e estados da banda (linha tracejada) em função da energia, para  $G/W = 0$ ,  $U/W = 3.0$  e  $E_B/W = -0.7$ .

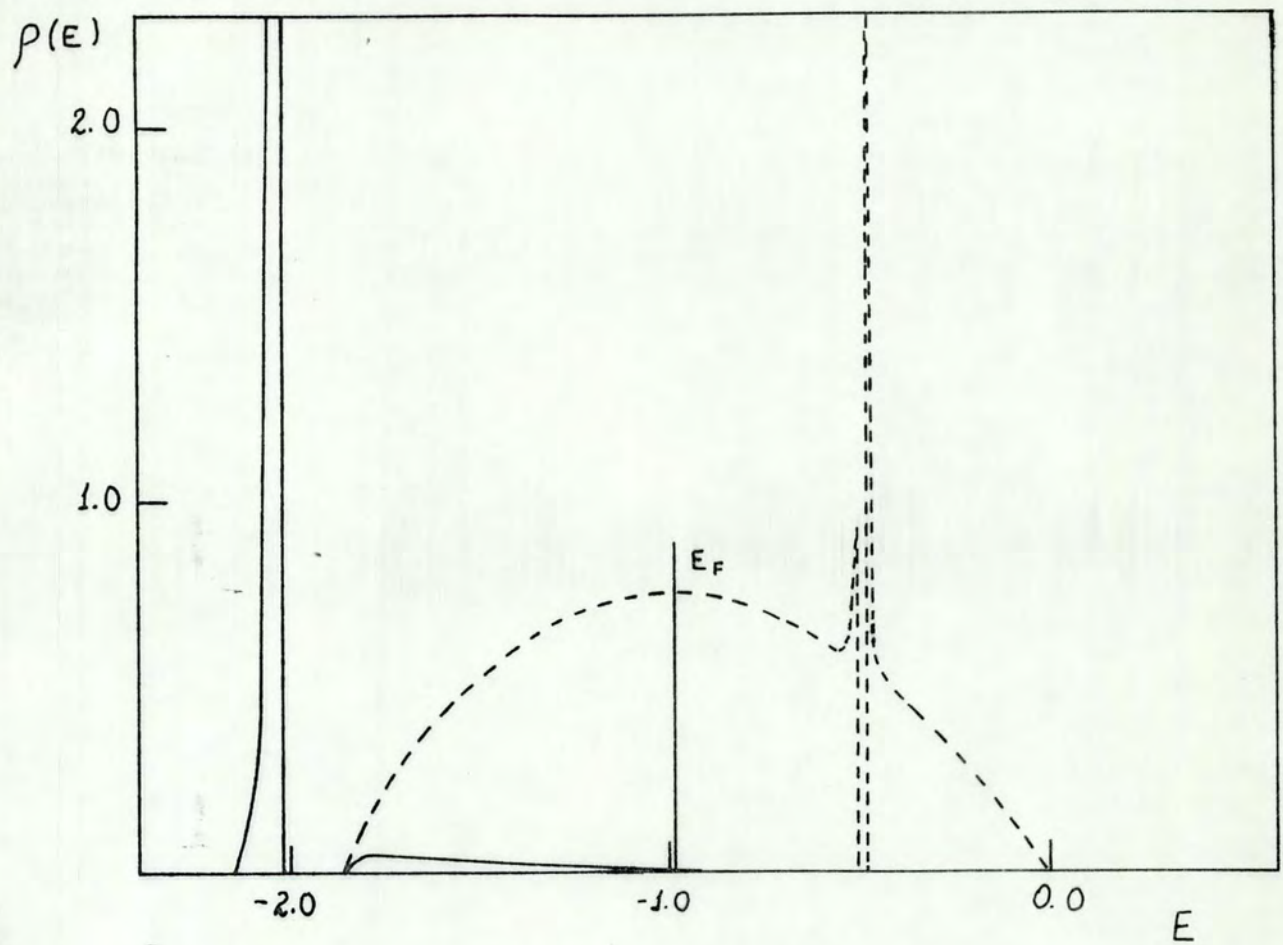


Figura IV.3(c) - Densidade de estados iônicos com 1 elétron (linha cheia) e estados da banda (linha traçada) em função da energia, com  $G/W = 0$ ,  $U/W = 3.0$  e  $E_B/W = -1.0$ .

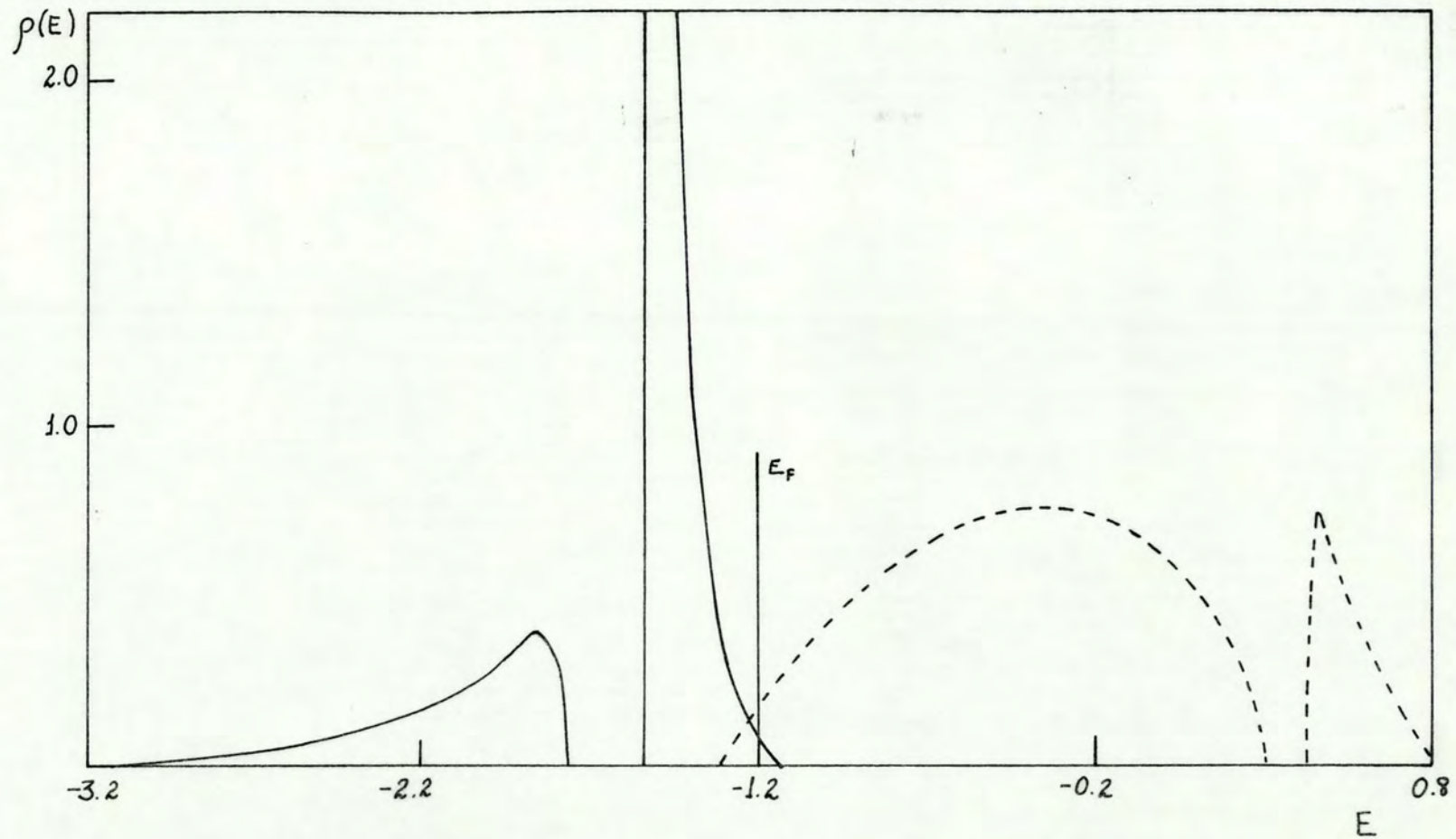


Figura IV.4(a) - Densidade de estados iônicos com 2 elétrons (linha cheia) e da banda (linha tracejada) em função da energia, para  $G/W = 0.5$ ,  $U/W = 3.0$  e  $E_B/W = -0.2$ .



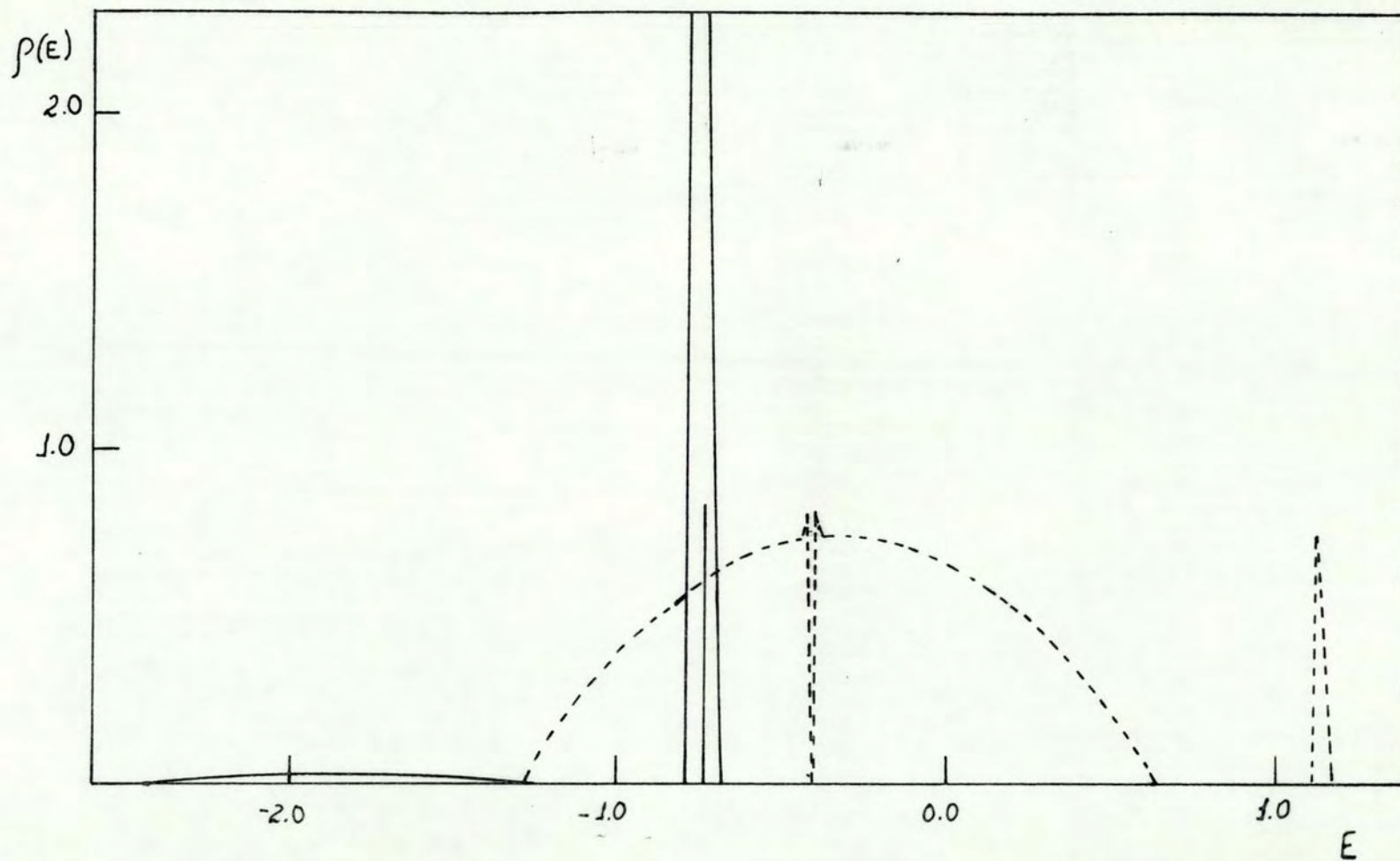


Figura IV.4(b) - Densidade de estados iônicos com 2 elétrons (linha cheia) e da banda (linha tracejada) em função da energia, com  $G/W = 0.5$ ,  $U/W = 3.0$  e  $E_B/W = -0.7$ .

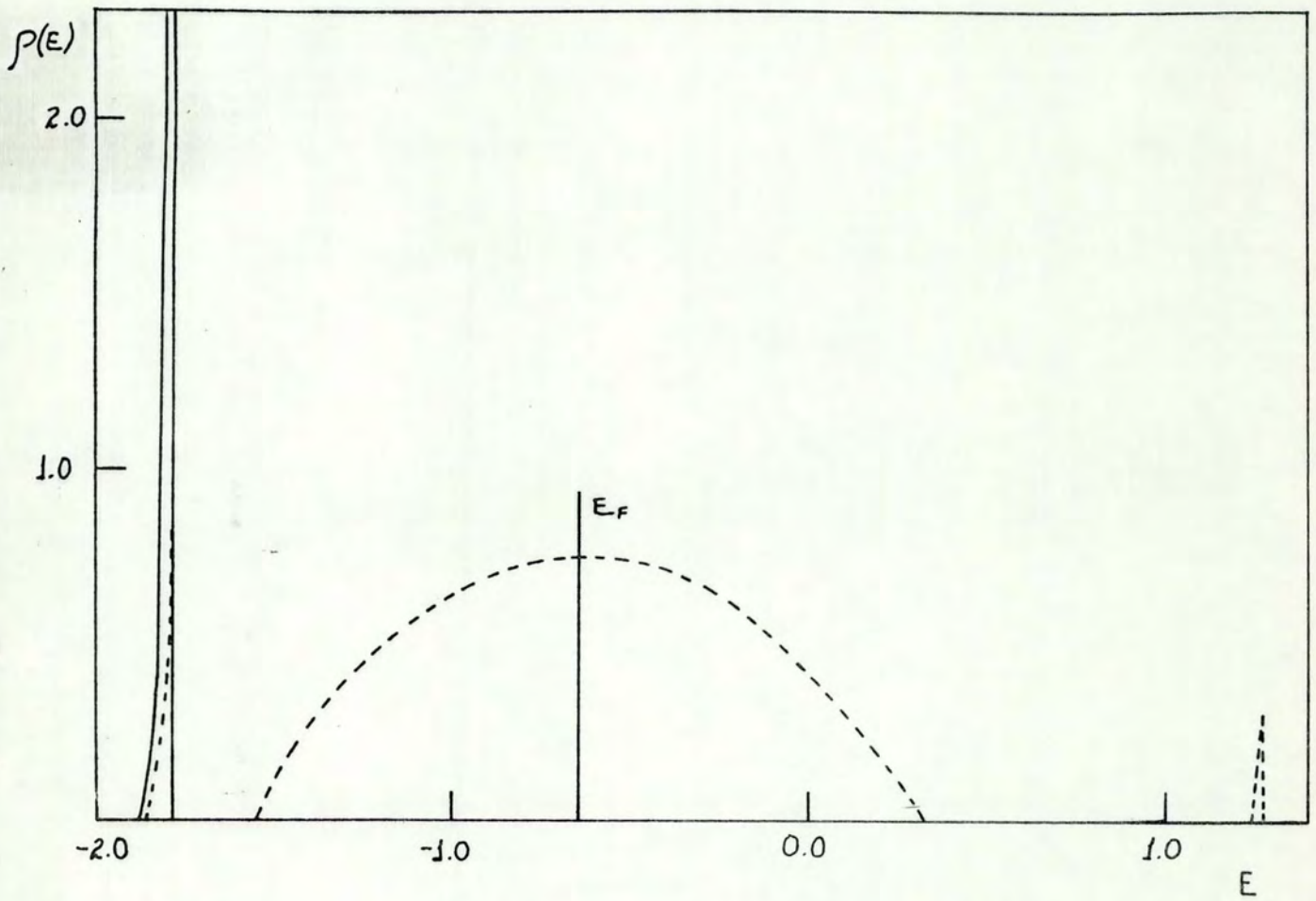


Figura IV.4(c) - Densidade de estados iônicos com 1 elétron (linha cheia) e de estados da banda (linha tracejada) em função da energia, com  $G/W = 0.5$ ,  $U/W = 3.0$  e  $E_B/W = -0.9$ .

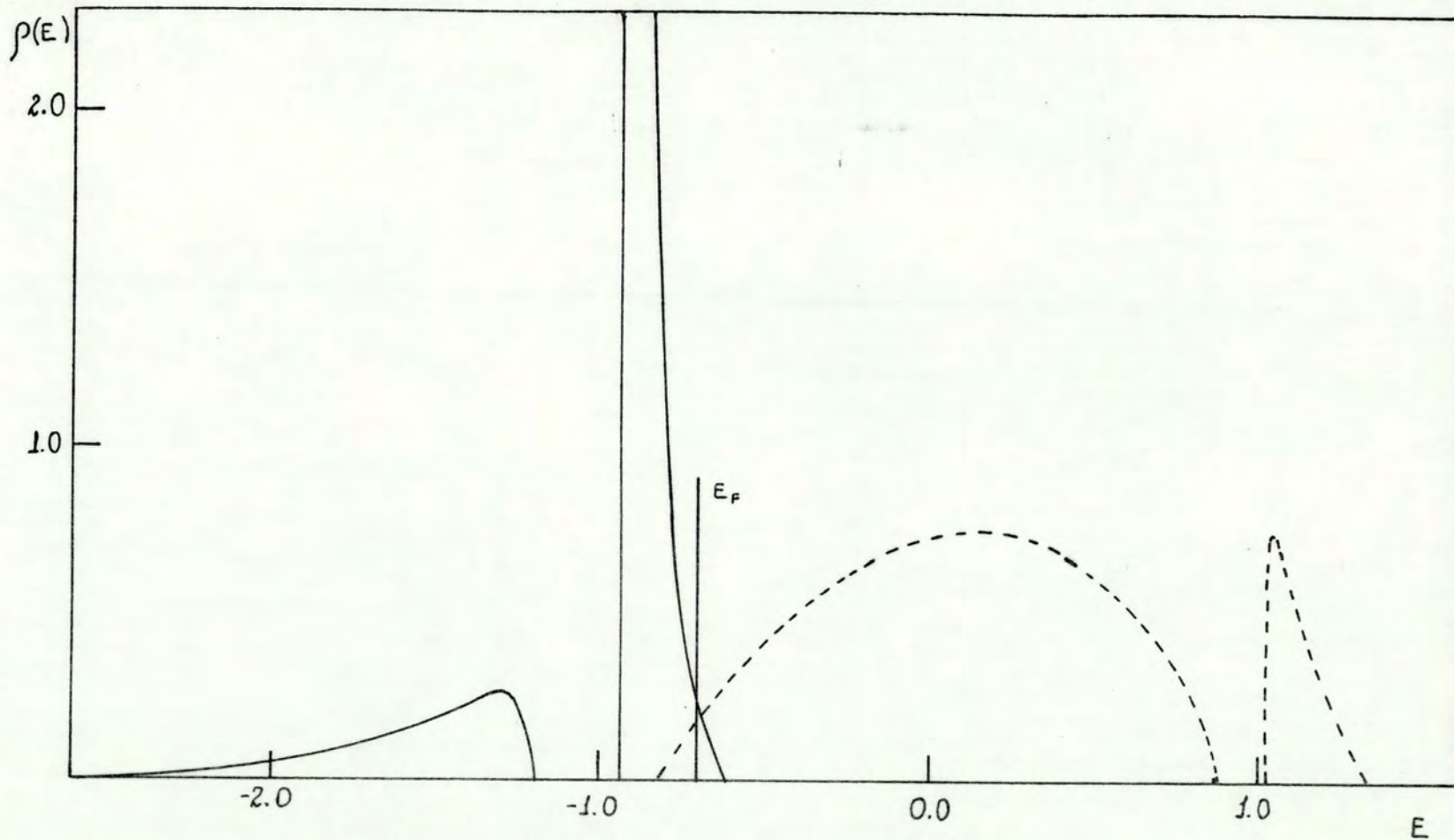


Figura IV.5(a) - Densidade de estados iônicos com 2 elétrons (linha cheia) e da banda (linha tracejada) em função da energia, com  $G/W = 1.0$ ,  $U/W = 3.0$  e  $E_B/W = -0.8$ .



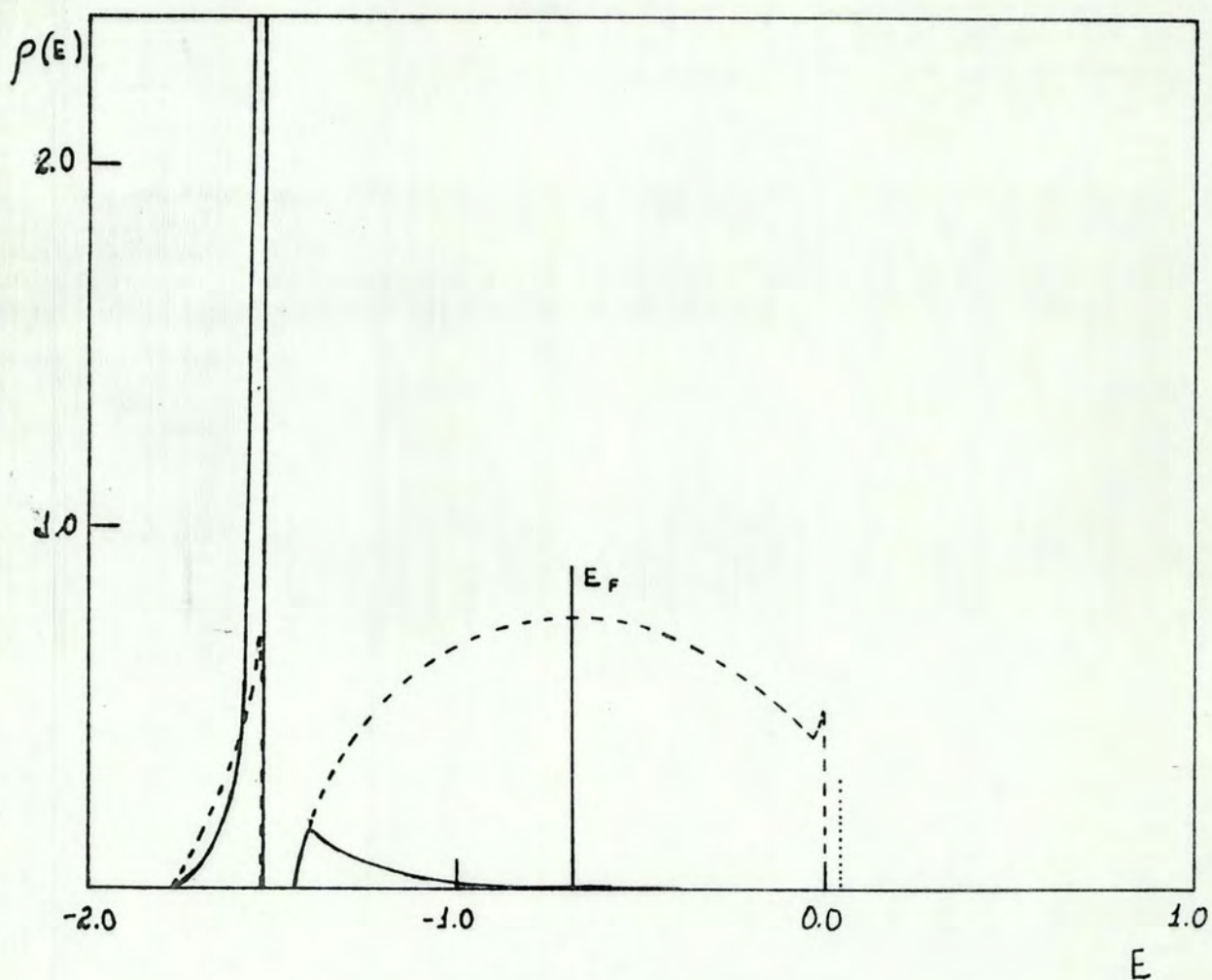


Figura IV.5(b) - Densidade de estados iônicos com 1 elétron (linha cheia), com 2 elétrons (linha pontilhada) e estados da banda (linha tracejada) em função da energia, com  $G/W = 1.0$ ,  $U/W = 3$  e  $E_B/W = -1.2$ .

IV.4.2 - Caso  $U \rightarrow \infty$ 

Para o caso  $U \rightarrow \infty$  devemos integrar autoconsis\_tentemente as equações (IV.37, 38 e 39) com a hipótese  $P_\sigma = P_{-\sigma}$  o que resulta

$$P_0 = 1 - 2P_1 \quad (\text{IV.57})$$

e, obviamente,

$$P_2 = 0$$

O número total de elétrons é fixado em um, e o efeito da pressão é simulado da mesma forma que na seção anterior.

Nas figuras IV.6 representamos o número de elétrons  $f$  em função de  $E_B$  para  $G/W = 0, 0.5, 1$  e  $2$ . Para  $G = 0$  e  $G = 0.5W$  temos, como no caso anterior, transições contínuas para  $\langle n_f \rangle \sim 0$ . Para  $G = W$  foi impossível obter convergência na região de transição o que indica que estamos no limite da região de transições contínuas, a linha tracejada simplesmente une os pontos limites obtidos. Com  $G = 2W$  aparece a transição claramente descontínua. Neste caso o número de elétrons  $f$  muda num curto intervalo ( $E_B \cong 1.6$  a  $E_B \cong -2.2$ ) de 1 para 0 enquanto que para  $G = 0$  essa mudança é gradual sobre um intervalo maior.

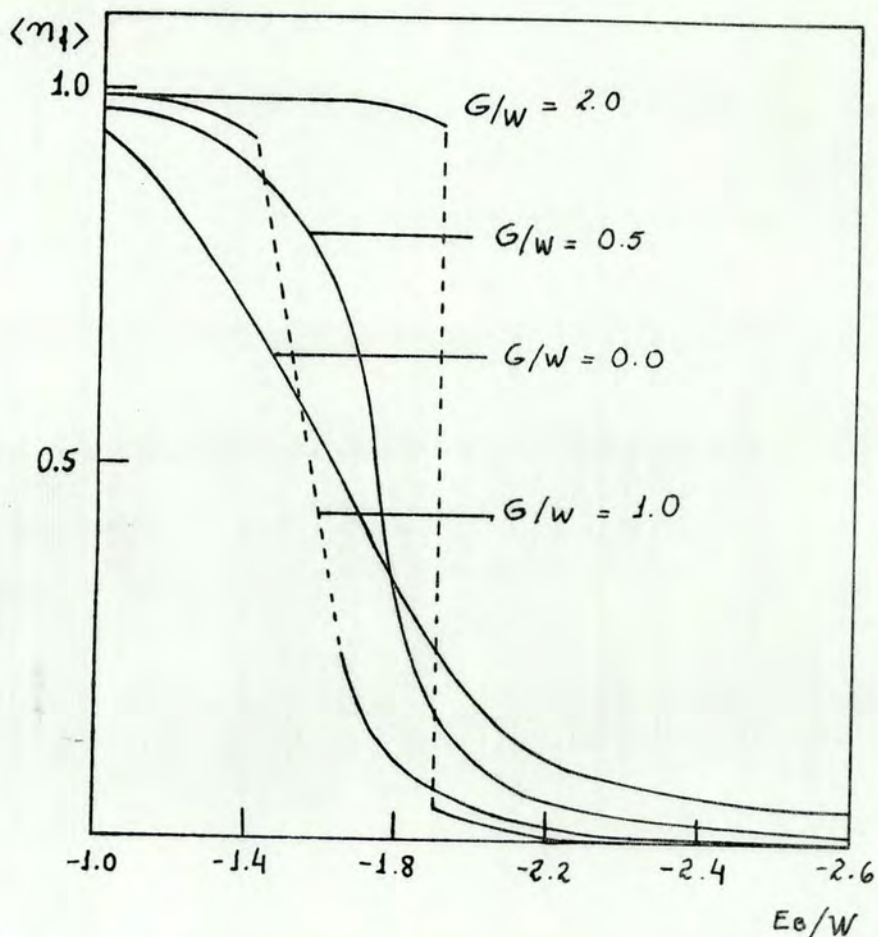


Figura IV.6 - Número médio de elétrons  $f$  em função de  $E_B/W$  para  $\frac{G}{W} = 0, 0.5, 1.0$  e  $2.0$ , no limite  $U \rightarrow \infty$ .

### Densidade de Estados

As figuras IV.7 ( $G = 0$ ), IV.8 ( $G/W = 0.5$ ) e IV.9) ( $G/W = 2.0$ ) mostram as densidades de estados para diferentes valores de  $E_B$ . Em todos os casos é clara a mudança de um sistema semiconductor para um metal. Na fig.IV.7(b) ( $G = 0$ ) e IV.8(b) ( $G/W = 0.5$ ) nota-se o re-



gime contínuo da transição com a passagem do estado  $f$  pelo nível de Fermi, com uma alta densidade de estados no nível de Fermi enquanto que no caso  $G/W = 2.0$  a banda "pula" de cima para baixo do nível  $f$  antes ( $E_B = -2.2$ ) e depois ( $E_B = -1.6$ ) da transição.

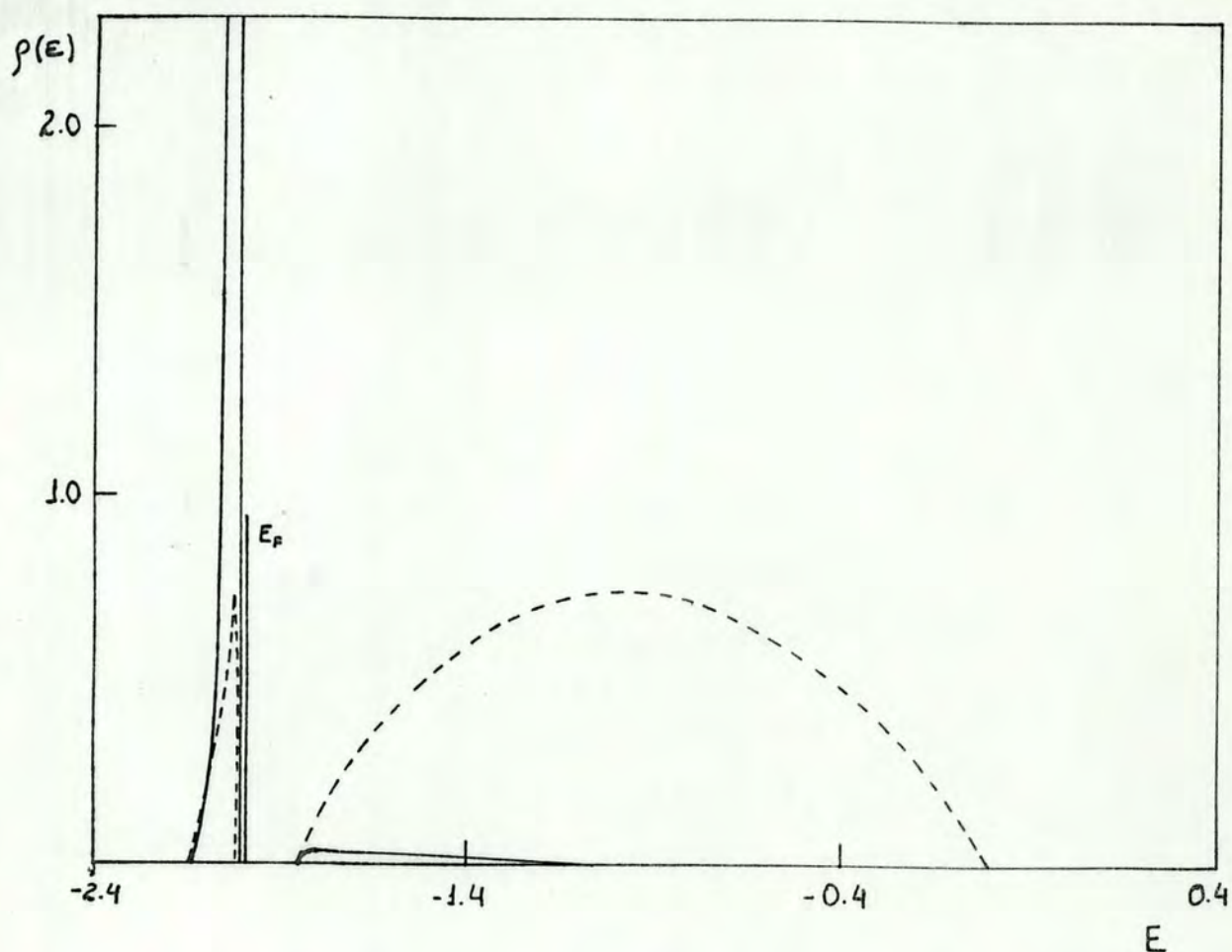


Figura IV.7(a) - Densidade de estados da banda (linha tracejada) e iônicos com 1 elétron (linha cheia) em função da energia, para  $G = 0$ ,  $E_B/W = -1.0$  e  $U \rightarrow \infty$ .

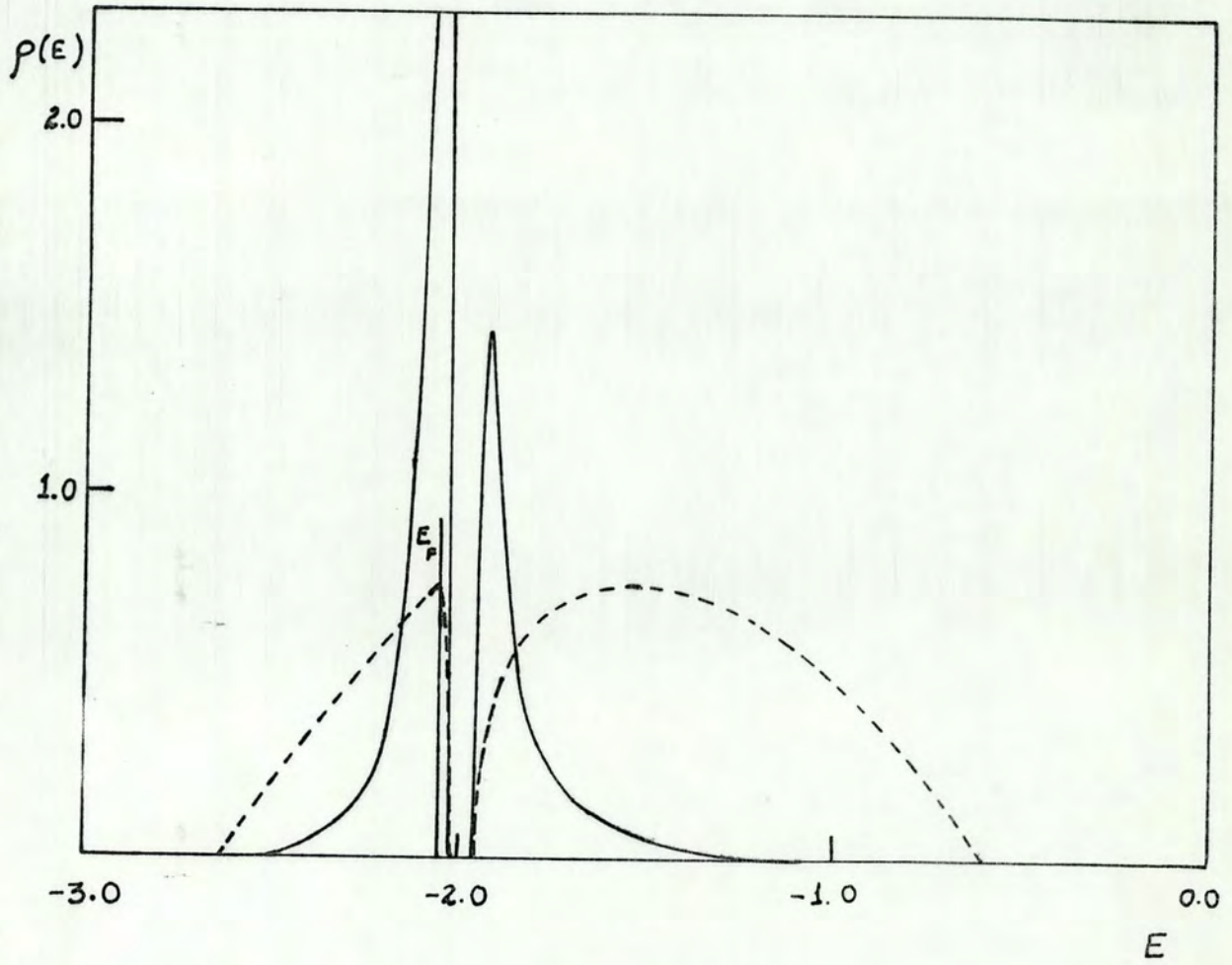


Figura IV.7(b) - Densidade de estados iônicos com 1 elétron (linha cheia) e da banda (linha tracejada) em função da energia, para  $G = 0$ ,  $E_B/W = -1.6$  e  $U \rightarrow \infty$ .

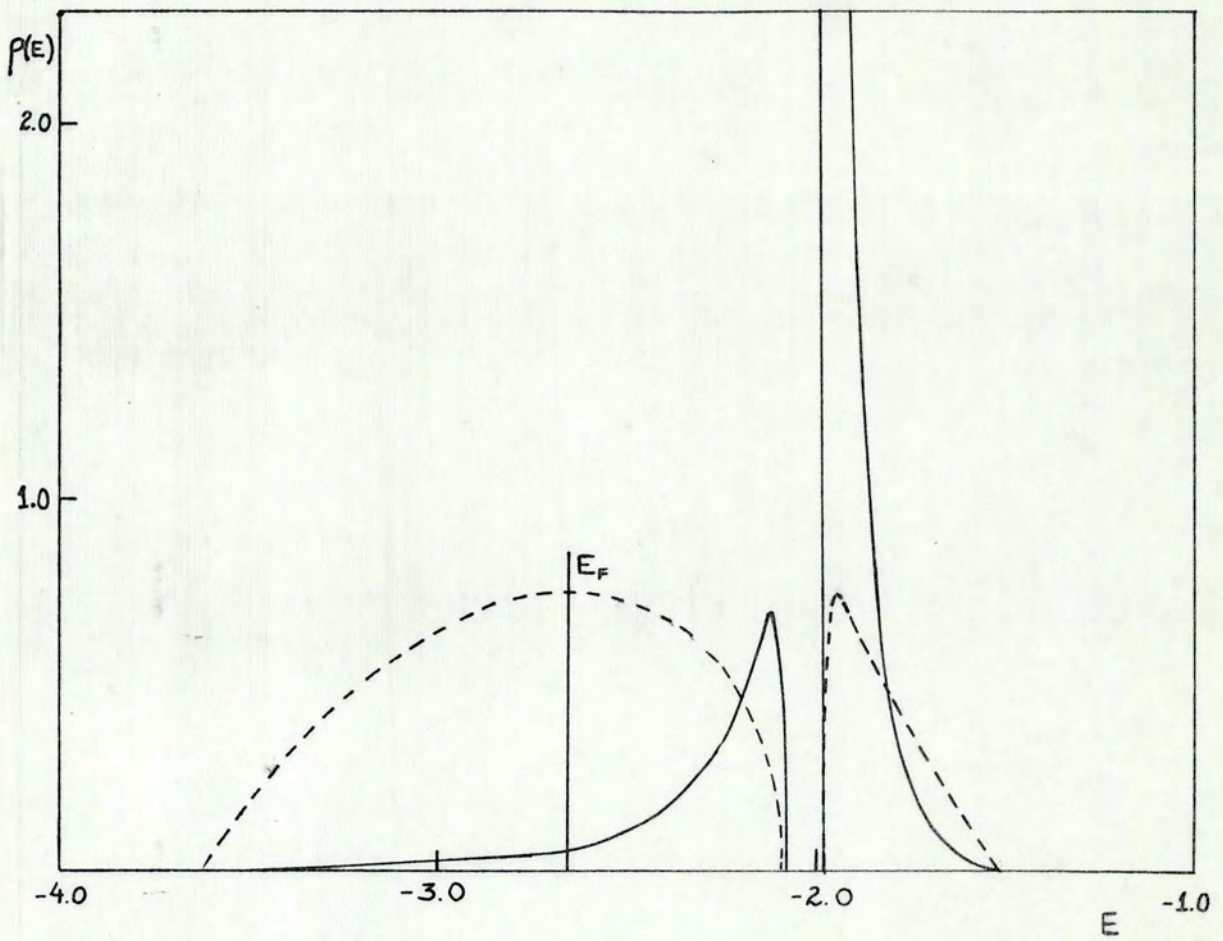


Figura IV.7(c) - Densidade de estados iônicos com 1 elétron (linha cheia) e estados da banda (linha tracejada) em função da energia, com  $G = 0$ ,  $E_B/W = -2.6$  com  $U \rightarrow \infty$ .



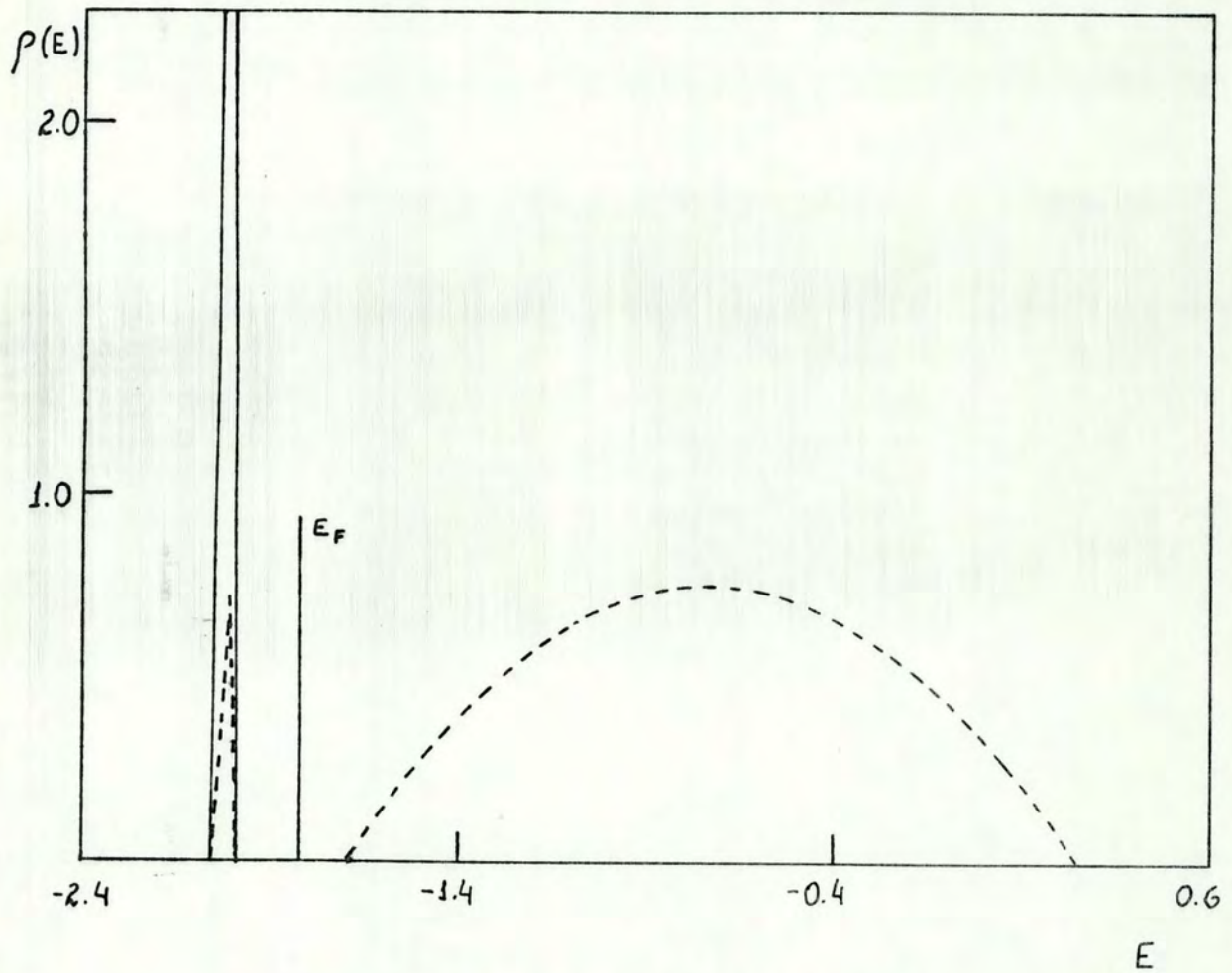


Figura IV.8(a) - Densidade de estados iônicos com 1 elétron (linha cheia) e da banda (linha tracejada) em função da energia, com  $G/W = 0.5$ ,  $E_B/W = -1$  e  $U \rightarrow \infty$ .

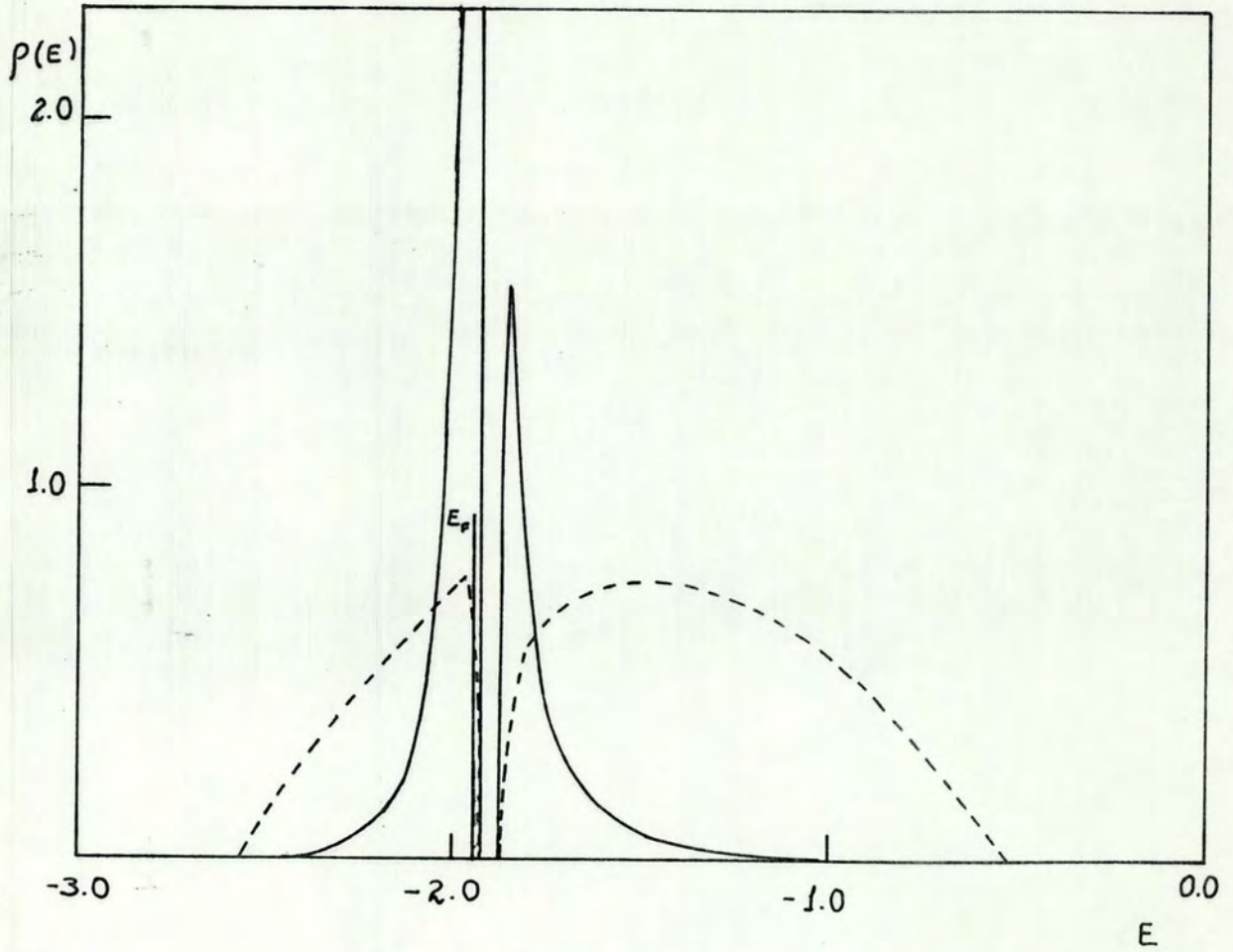


Figura IV.8(b) - Densidade de estados iônicos com 1 elétron (linha cheia) e da banda (linha tracejada) em função da energia, para  $G/W = 0.5$ ,  $E_B/W = -1.7$  e  $U \rightarrow \infty$ .

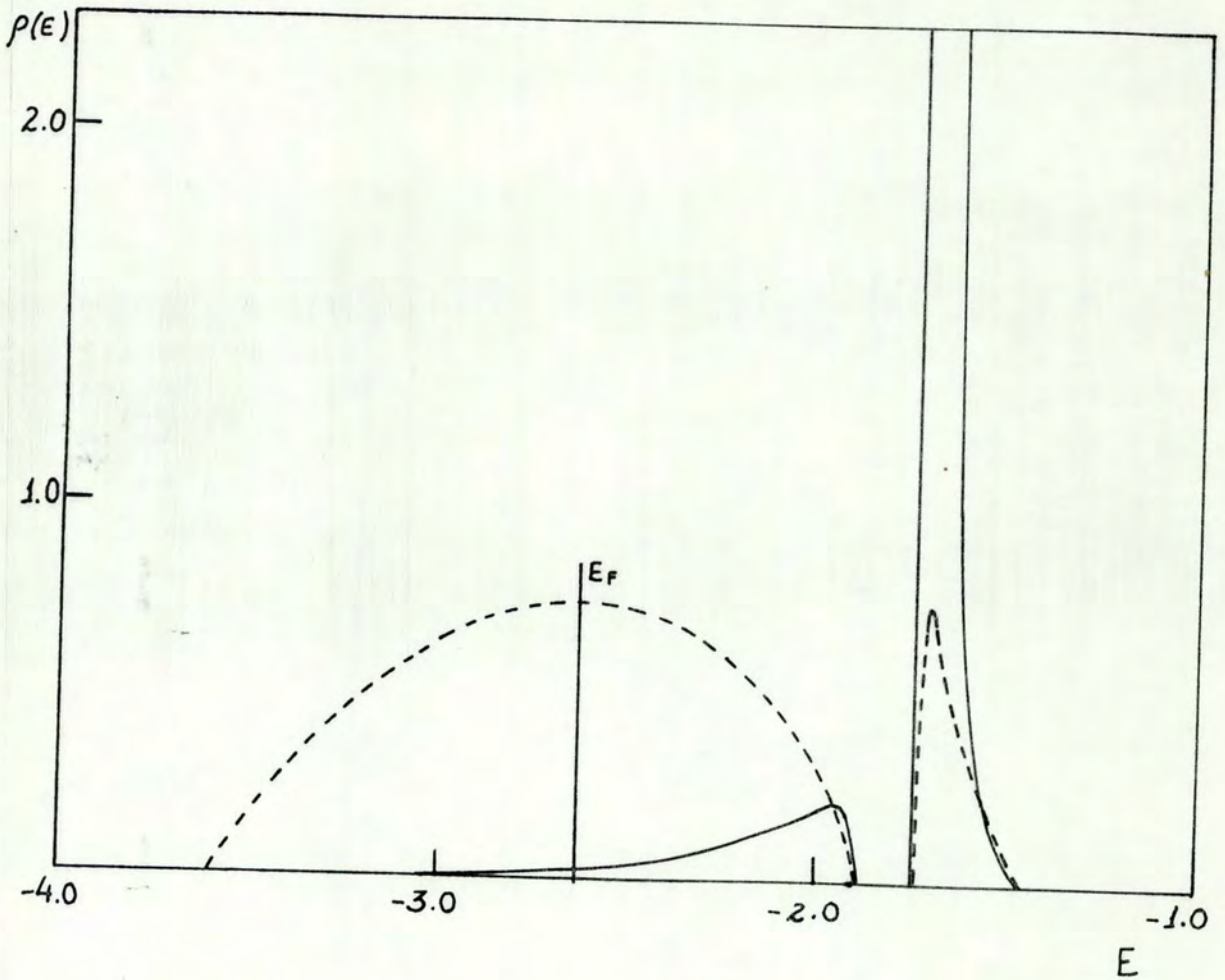


Figura IV.8(c) - Densidade de estados iônicos com 1 elétron (linha cheia) e da banda (linha tracejada) em função da energia, com  $G/W = 0.5$ ,  $E_B/W = -2.6$  e  $U \rightarrow \infty$ .



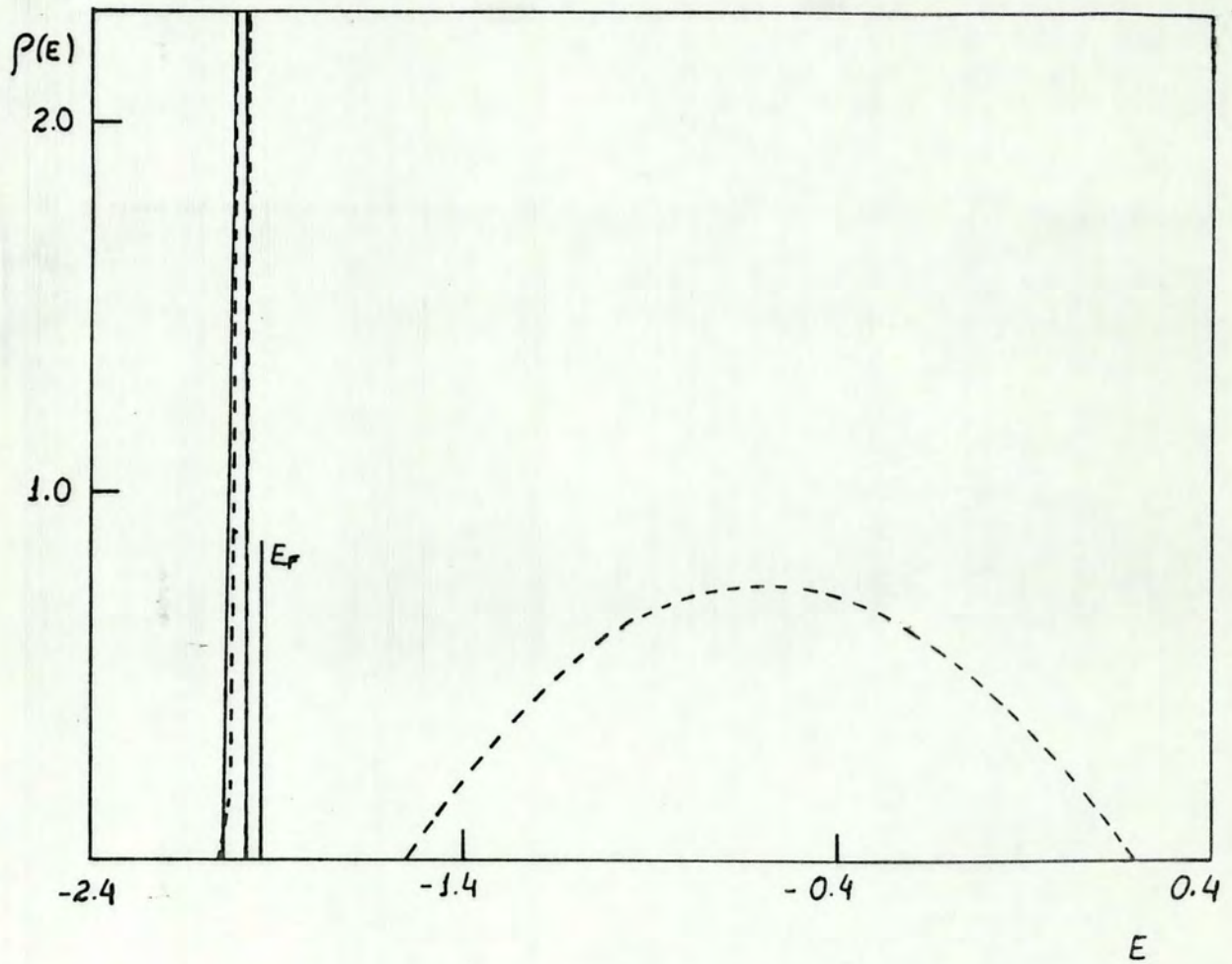


Figura IV.9(a) - Densidade de estados iônicos com 1 elétron (linha cheia) e da banda (linha tracejada) em função da energia, com  $G/W = 2$ ,  $E_B/W = -1.6$  e  $U \rightarrow \infty$ .

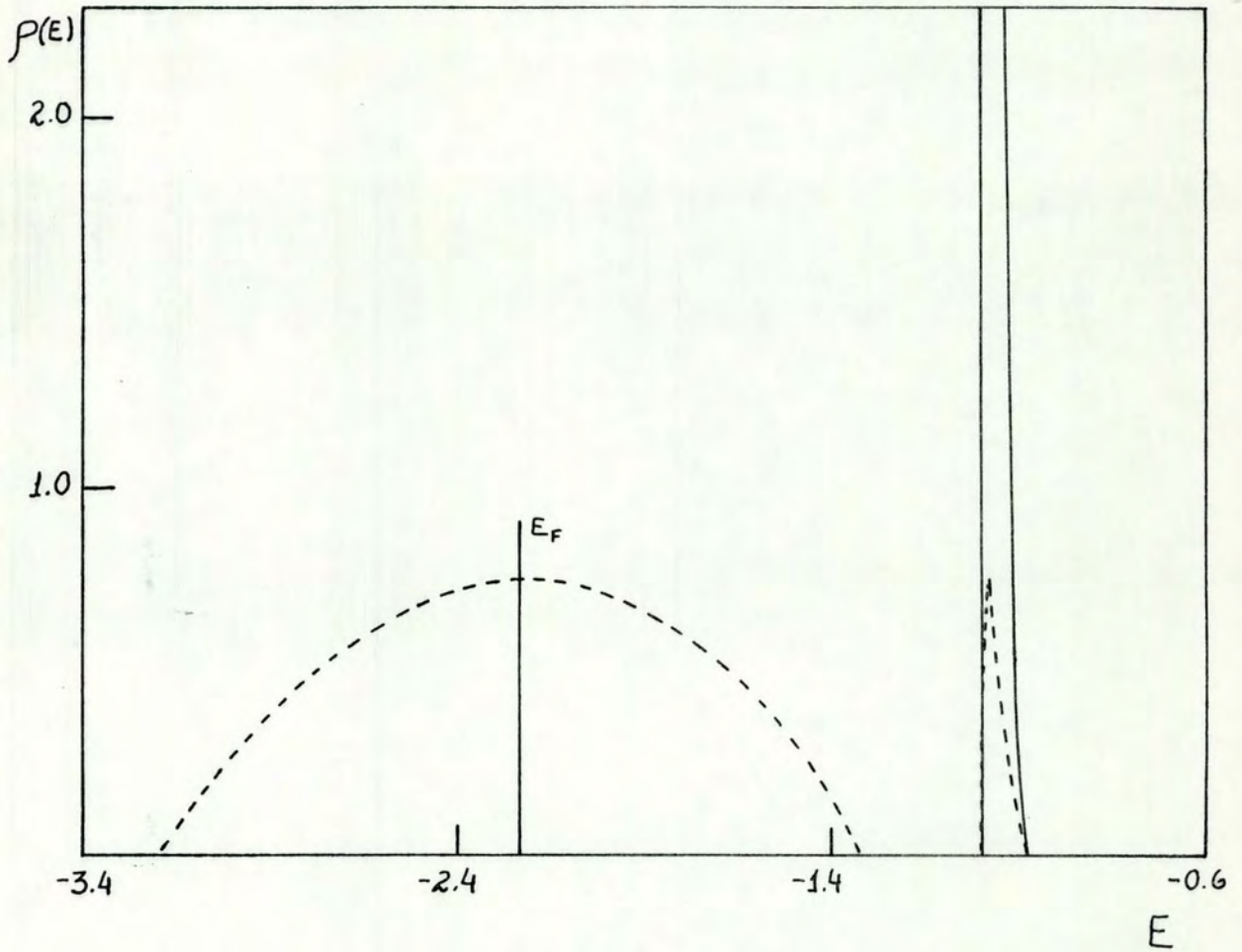


Figura IV.9(b) - Densidade de estados iônicos com 1 elétron (linha cheia) e da banda (linha tracejada) em função da energia, com  $G/W = 2.0$ ,  $E_B/W = -2.2$  no limite  $U \rightarrow \infty$ .



#### IV.5 - Discussão e Conclusões

Este trabalho é o primeiro em que se usou a representação iônica para o Hamiltoniano RFK completo.

Este tipo de operadores, que apresentam a vantagem de incluir as correlações intra-iônicas nas autoenergias dos estados iônicos, possuem, também, regras de produto mais complexas que os operadores de bosons ou fermions. Para determinar a conveniência do uso destes operadores, vamos comparar os resultados obtidos no presente trabalho com cálculos baseados da representação "tradicional" (fermions) e usando a aproximação chamada Hubbard I [21]. Não compararemos com cálculos em que  $U$  é tratado em Hartree-Fock porque esta aproximação não reproduz o limite atômico.

Podemos observar que os resultados apresentados confirmam cálculos prévios de Aveline e Iglesias [3] baseados na aproximação Hubbard I para  $U$  finito e de Gonçalves da Silva e Falicov [17] para  $U$  infinito.

A partir das figuras IV.2 e IV.6 vemos que com  $G = 0$  obtemos uma mudança contínua de um estado semicondutor para metálico, e que a inclusão de um termo com  $G \neq 0$ , tratado na aproximação de Hartree-Fock, como nas referências citadas [3, 17] gera transições descontínuas para  $G \sim W$ .



Também, como em [3], o número de elétrons  $4f$  varia entre valores praticamente inteiros, o que não impede que uma fração dos mesmos, como se pode ver nas figuras IV.7(b) e (c), possa contribuir aos processos de condução.

A diferença entre as densidades de estados aqui apresentadas (para  $U$  finito) e as previamente obtidas [3] deve ser colocado na conta do tratamento dado ao termo de hibridização que, quando expresso por operadores de fermions, pode ser desacoplado, o que não é possível na representação iônica.

Se a Aproximação Hubbard I para  $U$  reproduz corretamente o limite atômico [21], a concordância entre os resultados dessa aproximação e o presente tratamento confirma a validade da aproximação para bandas estreitas ( $U \gg W_f$ ) já que na representação iônica as correlações estão incluídas nos termos diagonais do Hamiltoniano.

Como conclusão podemos dizer que o uso de operadores de estados iônicos para o cálculo das Funções de Green de uma partícula não apresenta grande diferença com o resultado da aproximação Hubbard I no tratamento das correlações. Vendo a álgebra destes operadores, mais complexa devido especialmente à hibridização, parece natural o tratamento do Hamiltoniano RFK na mencionada aproximação que resulta, por sua vez, confirmada na sua validade.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ANDERSON, P.W. Phys.Rev., 124: 41, 1961.
2. AVELINE, I.M.S. Propriedades Eletrônicas dos Monocalcogenetos de Sm e de Ligas do tipo  $Sm_{1-x}M_xS$ . Porto Alegre, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Física, 1982. Tese de Doutorado.
3. AVELINE, I & IGLESIAS-SICARDI, J.R. Sol.Stat.Comm. 36: 19, 1981.
4. BUCHER, E; NARAYANAMURT, V. & JARAYAMAN, A.J. J. Appl. Phys., 42: 1741, 1971.
5. CHATTERJE, A.; SINGH, A.K. & JARAYAMAN, A. Phys. Rev.B, 6: 2285, 1972.
6. COEY, J.M.D.; GAHTAK, S.K. & HOLTZBERG, F. AIP Conf. Proc., 29: 394, 1976.
7. COEY, J.M.D.; GHATAK, S.K.; AGIGNON, M. & HOLTZBERG, F. Phys.Rev. B, 14: 1744, 1976.
8. DONIACH, S. & SONDMER, E.H. Green's Functions for Solid State Physicists. Massachusetts, W.A. Benjamin, Inc., 1974.
9. ECONOMOU, E.N. Green's Functions in Quantum Physics. Berlin, Springer-Verlag, 1979.



10. FETTER, A. & WALECKA, J.D. Quantum theory of many particle systems. San Francisco, McGraw-Hill - 1970. p.111.
11. FOGLIO, M.E. Phys.Stat.Solid (a), 86: 459, 1978.
12. FOGLIO, M.E. Phys.Stat.Solid (b), 87: 87, 1978.
13. FOGLIO, M.E. J.Phys.C: Sol.St.Phys., 11: 4171 , 1978.
14. FOGLIO, M.E. & FALICOV, L.M. Phys.Rev.B, 20:4554, 1979.
15. FOGLIO, M.E.; BALSEIRO, C.A. & FALICOV, L.M. Phys. Rev.B, 20: 4560, 1979.
16. FRANCESCHI, E. & OSCERE, G. Phys.Rev.Lett., 22: 1299, 1969.
17. GONÇALVES DA SILVA, C.E.T. & FALICOV, L.M. Sol. Stat.Comm., 17: 1521, 1975.
18. GSCHNEIDER Jr., K.A.; ELLIOT, R.D. & McDONALD, R.R. J.Phys.Chem.Solids, 23: 555, 1962.
19. GSCHNEIDER Jr., K.A. & SMOLUCHOWISKI, R. J.Less-Common Met., 5: 374, 1963.
20. HIRST, L.L. In: GRAHAN Jr., C.D. ed. Magnetism and Magnetic Materials, 1974.
21. HUBBARD, J. Proc.Roy.Soc.A, 276: 238, 1963.



22. JAYARAMAN, A. Phys.Rev.A, 137: 179, 1965.
23. JAYARAMAN, A.; DERNIER, P.D. & LONGINOTTI, L.D.  
High Temp. High Pressure, 7: 1, 1975.
24. JAYARAMAN, A.; SINGH, A.K.; CHATTERJE, A. & USHA DEVI,  
S. Phys.Rev.B, 9: 2513, 1074.
25. JAYARAMAN, A.; NARAYNAMURTI, V.; BUCHER, E. & MAINES,  
R.G. Phys.Rev.Lett., 25: 368, 1970.
26. KING, E.; LEE, J.A.; HARRIS, I.R. & SMITH, T.F.  
Phys.Rev.B, 1: 1380, 1970
27. MACPHERSON, M.R.; EVERETT, G.E.; WOHLLEBEN, D. & MAPLE,  
M.B. Phys.Rev.Lett., 26: 30, 1971.
28. MAPLE, M.B. & WOHLLEBEN, D. Phys. Rev. Lett., 27:  
511, 1971.
29. NOZIÈRES, P. Theory of Interacting Fermi Systems.  
New York, Benjamin, 1964, p.345.
30. PARKS, R.D. ed. Valence Instabilities and Related  
Narrow Band Phenomene. Rochester, Plenum, 1977.
31. PHILLIPS, N.E.; HO, J.C. & SMITH, T.F, Phys.Lett.  
A, 27: 49, 1968.
32. RAMIREZ, R.; FALICOV, L.M. & KIMBALL, J.C. Phys.Rev.  
B, 2: 3883, 1970.
33. ROBINSON, J.M. Phys.Reports, 51: 1, 1979.

34. SMART, S.J. Effective Field Theories of Magnetism.  
Philadelphia, W.B.Saunders, 1966.
35. SMIRNOV, A. & OSKOT-SKII, V.S. Sov.Phys.Usp., 21:  
117, 1978.
36. SURYANARAYANAN, R. Phys.Status Solidi B, 85: 9,  
1978.
37. ZUBAREV, D.N. Sov.Phys.Usp., 3: 320, 1960.
38. ZUBAREV, D.N. Nonequilibrium Statistical Thermo-  
dynamics. New York, Plenum, 1974.
39. WHITE, R.M. Quantum Theory of Magnetism. New  
York, McGraw-Hill, 1970. p.111.
40. WITTIG, J. Phys.Rev.Lett., 21: 1250, 1968.