

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE FÍSICA

SOLUÇÃO DIAGRAMÁTICA DE UM HAMILTONIANO
DE VALÊNCIA INTERMEDIÁRIA E DA
REDE KONDO*

Acirete Souza da Rosa Simões

Tese realizada sob a orientação do
Prof. Dr. José Roberto Iglesias e
apresentada ao Instituto de Física
da UFRGS em preenchimento final
dos requisitos para a obtenção do
Grau de Doutor em Ciências.

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

Porto Alegre
1986

UFRGS
Instituto de Física
Biblioteca

Dedico a meus pais,

Ceny e Arlindo

e a meus filhos,

Julia e Camilo

Agradeço

ao Dr. José Roberto Iglesias pela orientação e segurança transmitida, e ao amigo Roberto pela paciência e estímulo no decorrer deste trabalho;

ao Dr. Enrique V. Anda e ao Dr. Blas Alascio por sugestões e discussões esclarecedoras;

ao meu companheiro Tiago, pelo apoio e estímulo que sempre me deu;

ao Dr. Paulo Machado Mors, companheiro de trabalho, pela colaboração e discussões proveitosas.

à Dra. Rejane M. Ribeiro Teixeira pelo estímulo;

à Zuleica Santos, pela disposição e cuidadosa datilografia;

ao Sr. Cleto Tartarelli, pela confecção dos gráficos;

e a todos os colegas que me apoiaram.

Porto Alegre, dezembro de 1986.

Alex S. Simões

RESUMO

Neste trabalho, é feito um estudo de sistemas de valência intermediária e sistemas Kondo, utilizando um método diagramático para calcular as funções de Green, necessárias ao cálculo das densidades de estado, para estes sistemas. A hibridização e o termo de transferência, entre elétrons localizados-f e de condução-d, são tratados perturbativamente no caso da valência intermediária (incluindo as repulsões Coulombianas intra-atômicas f - f , U e d - f , G , exatamente), enquanto no caso Kondo, V é incluído exatamente ($G = 0$, $U \rightarrow \infty$).

Tratou-se a temperatura zero e finita, o caso da valência intermediária, para diferentes valores dos parâmetros do sistema. Obtivemos transições descontínuas só a $T = 0$, dependendo do valor de G . Tanto a $T = 0$ como a $T \neq 0$, ficou clara a existência de um pico na densidade de estados na energia $E_0 + G$, que seria responsável por um estado estável de valência intermediária e, possivelmente pelo espectro de fot emissão do Ce metálico.

Com relação ao caso Kondo, a hibridização V foi incluída exatamente na parte do Hamiltoniano cujas soluções

exatas conhecemos, e obtivemos os picos Kondo na densidade de estados. As funções de Green foram calculadas pela representação espectral, para o caso de um átomo, e extendidas para o caso em que haja transferência eletrônica entre sítios diferentes, pelo método diagramático. A solução obtida exhibe, além do pico Kondo, um espectro similar aos obtidos experimentalmente, permitindo explicar um sistema de rede Kondo, e servindo como base para estudar sistemas de fermions pesados.

Em apêndices se discute o caso de uma impureza e a solução, pela técnica diagramática, do Hamiltoniano de Hubbard.

ABSTRACT

We studied intermediate valence and Kondo systems using a diagrammatic technique to calculate the Green functions. The hybridization and the hopping term between localised f-electrons and conduction d-electrons are treated as perturbation terms in the intermediate valence case. The f-f Coulomb repulsion, U , and the d-f Coulomb repulsion, G , are included in an exact way. In the Kondo case, the hybridization V is included in the exact solution, with $G=0$ and $U \rightarrow \infty$.

The $T = 0$ and $T \neq 0$ situation were analysed for the intermediate valence systems for different values of the parameters of the system. We obtained discontinuous valence transitions, only at $T = 0$, depending on the G value. Both at $T = 0$ and $T \neq 0$ it is clear the existence of a peak of the density of states at the energy $E_0 + G$, responsible for the stable intermediate valence state and possibly, for the peaks in the photoemission spectrum of metallic cerium.

In the Kondo case, the hybridization V was included in the exactly soluble part of the Hamiltonian and

Agradeço

ao Dr. José Roberto Iglesias pela orientação e segurança transmitida, e ao amigo Roberto pela paciência e estímulo no decorrer deste trabalho;

ao Dr. Enrique V. Anda e ao Dr. Blas Alascio por sugestões e discussões esclarecedoras;

ao meu companheiro Tiago, pelo apoio e estímulo que sempre me deu;

ao Dr. Paulo Machado Mors, companheiro de trabalho, pela colaboração e discussões proveitosas.

à Dra. Rejane M. Ribeiro Teixeira pelo estímulo;

à Zuleica Santos, pela disposição e cuidadosa datilografia;

ao Sr. Cleto Tartarelli, pela confecção dos gráficos;

e a todos os colegas que me apoiaram.

Porto Alegre, dezembro de 1986.

Aurek S. Ribeiro

RESUMO

Neste trabalho, é feito um estudo de sistemas de valência intermediária e sistemas Kondo, utilizando um método diagramático para calcular as funções de Green, necessárias ao cálculo das densidades de estado, para estes sistemas. A hibridização e o termo de transferência, entre elétrons localizados-f e de condução-d, são tratados perturbativamente no caso da valência intermediária (incluindo as repulsões Coulombianas intra-atômicas f - f , U e d - f , G , exatamente), enquanto no caso Kondo, V é incluído exatamente ($G = 0$, $U \rightarrow \infty$).

Tratou-se a temperatura zero e finita, o caso da valência intermediária, para diferentes valores dos parâmetros do sistema. Obtivemos transições descontínuas só a $T = 0$, dependendo do valor de G . Tanto a $T = 0$ como a $T \neq 0$, ficou clara a existência de um pico na densidade de estados na energia $E_0 + G$, que seria responsável por um estado estável de valência intermediária e, possivelmente pelo espectro de fot emissão do Ce metálico.

Com relação ao caso Kondo, a hibridização V foi incluída exatamente na parte do Hamiltoniano cujas soluções

exatas conhecemos, e obtivemos os picos Kondo na densidade de estados. As funções de Green foram calculadas pela representação espectral, para o caso de um átomo, e extendidas para o caso em que haja transferência eletrônica entre sítios diferentes, pelo método diagramático. A solução obtida exhibe, além do pico Kondo, um espectro similar aos obtidos experimentalmente, permitindo explicar um sistema de rede Kondo, e servindo como base para estudar sistemas de fermions pesados.

Em apêndices se discute o caso de uma impureza e a solução, pela técnica diagramática, do Hamiltoniano de Hubbard.

ABSTRACT

We studied intermediate valence and Kondo systems using a diagrammatic technique to calculate the Green functions. The hybridization and the hopping term between localised f-electrons and conduction d-electrons are treated as perturbation terms in the intermediate valence case. The f-f Coulomb repulsion, U , and the d-f Coulomb repulsion, G , are included in an exact way. In the Kondo case, the hybridization V is included in the exact solution, with $G=0$ and $U \rightarrow \infty$.

The $T = 0$ and $T \neq 0$ situation were analysed for the intermediate valence systems for different values of the parameters of the system. We obtained discontinuous valence transitions, only at $T = 0$, depending on the G value. Both at $T = 0$ and $T \neq 0$ it is clear the existence of a peak of the density of states at the energy $E_0 + G$, responsible for the stable intermediate valence state and possibly, for the peaks in the photoemission spectrum of metallic cerium.

In the Kondo case, the hybridization V was included in the exactly soluble part of the Hamiltonian and

ABSTRACT

We studied intermediate valence and Kondo systems using a diagrammatic technique to calculate the Green functions. The hybridization and the hopping term between localised f-electrons and conduction d-electrons are treated as perturbation terms in the intermediate valence case. The f-f Coulomb repulsion, U , and the d-f Coulomb repulsion, G , are included in an exact way. In the Kondo case, the hybridization V is included in the exact solution, with $G=0$ and $U \rightarrow \infty$.

The $T = 0$ and $T \neq 0$ situation were analysed for the intermediate valence systems for different values of the parameters of the system. We obtained discontinuous valence transitions, only at $T = 0$, depending on the G value. Both at $T = 0$ and $T \neq 0$ it is clear the existence of a peak of the density of states at the energy $E_0 + G$, responsible for the stable intermediate valence state and possibly, for the peaks in the photoemission spectrum of metallic cerium.

In the Kondo case, the hybridization V was included in the exactly soluble part of the Hamiltonian and

we obtained a Kondo peak in the density of states. The Green functions were calculated using the spectral representation for the isolated atom, and extended for the lattice by means of the diagrammatic method. The solution shows, besides the Kondo peak, a similar structure to that of the Kondo lattice systems, and constitute an adequate basis for the study of Heavy Fermions system.

In two appendixes we discussed the one impurity case and the application of the method to the Hubbard Hamiltonian.

ÍNDICE

INTRODUÇÃO	10
I. SISTEMAS DE TERRAS-RARAS	14
I.1 - Características gerais	14
I.2 - Sistemas de valência intermediária	18
I.2.1 - Aspectos experimentais	19
I.2.1.a - Cério	19
I.2.1.b - Monocalcogenetos de Sm	24
I.2.1.c - TmSe	29
I.2.2 - Modelos teóricos	31
I.3 - Anomalias tipo Kondo	35
I.3.1 - Aspectos experimentais de sistemas Kondo	39
I.3.2 - Modelos teóricos para sistemas Kondo	43
II. O MODELO DE DUAS BANDAS E O SEU TRATAMENTO DIAGRAMÁTICO	47
II.1 - Modelo de duas bandas	50
II.2 - Método diagramático para o problema de duas bandas	51
III. MÉTODO DIAGRAMÁTICO PARA VALÊNCIA INTERMEDIÁRIA...	64
III.1 - Cálculo das densidades de estado e número de ocupação	74
III.2 - Cálculo a $T = 0$	77
III.2.1 - Aproximação adicional e resultados numéricos.	80
III.2.2 - Cálculo exato das médias a $T = 0$	89
III.3 - Cálculo a $T \neq 0$	90
III.4 - Conclusões e comparação com compostos de Sm ...	98

IV. SOLUÇÃO DIAGRAMÁTICA DA REDE KONDO	99
IV.1 - Hamiltoniano do problema	100
IV.2 - Representação espectral das funções de Green ...	104
IV.3 - Funções de Green atômicas	110
IV.4 - Funções de Green do sistema com interação	119
IV.5 - Resultados e discussão	122
V. COMENTÁRIOS E CONCLUSÕES	129
APÊNDICE A - ESTUDO DE UMA IMPUREZA DE ANDERSON NUMA CADEIA LINEAR	132
A.1 - Hibridização local	133
A.2 - Resultados numéricos	139
A.3 - Conclusões	145
APÊNDICE B - SOLUÇÃO DIAGRAMÁTICA DO HAMILTONIANO DE HUBBARD	149
REFERÊNCIAS	154

INTRODUÇÃO

Os elementos terras-raras ocupam uma posição especial na tabela periódica, devido ao preenchimento sucessivo da camada eletrônica 4f. Quando átomos terras-raras são ligados formando metais puros ou participam de ligas ou compostos, seus elétrons mais externos (5d, 6s) podem se deslocar e formar uma banda de condução, como é o caso, por exemplo, do La Gd, ou serem capturados por íons eletronegativos como é o caso do SGd, mas a configuração 4f é geralmente inalterada. Portanto, um íon terra-rara tem usualmente uma valência química estável (2^+ ou 3^+) e um momento magnético fixado pelas regras de Hund. Existem porém, um certo número de compostos terras-raras (com Ce, Yb, Sm, Tm, Eu), nos quais os íons terras-raras apresentam uma valência não inteira, por exemplo, o Ce metálico, os monocalcogenetos de Sm: SmS, SmSe, SmTe e os compostos TmSe e SmB₆. Neste caso, o sistema em questão apresenta uma série de propriedades anômalas. Para uma variação das condições externas (como temperatura, pressão, composição química, etc.), frequentemente sofrem transições de natureza eletrônica, envolvendo uma variação no preenchimento dos níveis

eletrônicos. Como regra, estas transições são isomórficas (não mudam a simetria da rede); em muitos casos estas transições mudam o comportamento elétrico de isolante para metal. Simultaneamente a estas variações, as propriedades magnéticas podem variar abruptamente (os momentos magnéticos localizados desaparecem como é o caso do Ce e Sm). As transições podem ser de um estado magnético para um não magnético, como é o caso da transição γ - α do Ce ou ambos não magnéticos como nos monocalcogenetos do Sm, ou ambos magnéticos como o TmSe. Os estados de valência intermediária mostram anomalias em praticamente todas as medidas experimentais características: nas propriedades de rede (compressibilidade anômala), no calor específico (coeficiente linear do calor específico anormalmente grande), na susceptibilidade magnética, e nas características de transporte em especial a condutividade elétrica.

É assumido que em sistemas de valência intermediária, duas configurações iônicas $4f^n$ e $4f^{n-1}$ são energeticamente degeneradas ou muito próximas, o elétron que falta é promovido para a banda de condução.

Porém, há uma outra classe de compostos de terras-raras anômalas, chamados de sistemas Kondo, ou "redes Kondo" que se distinguem, por exemplo, por medidas de resistividade elétrica (o sistema Kondo apresenta um mínimo na resistividade à baixas temperaturas). Numa rede Kondo os íons terras-raras tem uma valência quase inteira (~ 3), mas algumas de suas propriedades típicas (susceptibilidade magnética, resistividade ...) são contudo, muito semelhantes às dos sistemas de va-

lência intermediária. Do ponto de vista teórico, não há em princípio, diferença entre o fenômeno de valência intermediária e de rede Kondo, estes seriam manifestações do mesmo mecanismo físico básico em diferentes regimes.

Um dos modelos teóricos usados para descrever sistemas com as características de valência intermediária e rede Kondo, é o Hamiltoniano de Anderson periódico. Este Hamiltoniano é uma extensão do Hamiltoniano de Hubbard para duas bandas, o qual é conveniente para descrever a banda estreita 4f das terras-raras "anormais" e a banda de condução (5d6s).

Neste trabalho, tratamos o Hamiltoniano de Anderson periódico para estudar as transições semicondutor-metal dos sistemas de valência intermediária bem como para analisar o comportamento tipo Kondo nas densidades de estados dos elétrons 4f, em rede de Kondo, mediante uma técnica diagramática para calcular as funções de Green desse Hamiltoniano.

No capítulo I apresentamos uma breve revisão teórico-experimental de sistemas de valência intermediária e sistemas Kondo.

No capítulo II a técnica diagramática para tratar modelos de duas bandas é apresentada e no capítulo III, esta técnica é aplicada à um sistema de valência intermediária descrito por um Hamiltoniano modelo.

No capítulo IV descrevemos uma rede Kondo para a qual calculamos as soluções atômicas (supondo átomos "desacoplados" na cadeia) onde a hibridização entre átomos diferentes foi incluída exatamente, e a solução considerando átomos "aco-

plados" foi tratada pelo método diagramático exposto no capítulo II.

Finalmente, no capítulo V apresentamos comentários e conclusões do trabalho bem como possíveis extensões.

I. SISTEMAS DE TERRAS-RARAS

I.1 - Características Gerais

Os elementos terras-raras exibem uma configuração do tipo $4f^n 5d^1 6s^2$, onde a camada incompleta 4f é preenchida sucessivamente de 0 (Lantano no início da série) a 14 (Lutécio no fim da série). A característica básica dos elementos terras-raras em compostos metálicos é que os elétrons 4f são fortemente localizados. Esta localização permite tratá-los como se estivessem no íon livre ⁽¹⁾. O carácter fortemente localizado dos elétrons 4f determina o aparecimento de um momento magnético em cada íon, em geral ajustado pelas regras de Hund. Nestes compostos metálicos de terras-raras ditos 'normais', as propriedades químicas são bastante semelhantes e os elementos tem um número inteiro de elétrons 4f num estado iônico bem definido, correspondendo usualmente a uma valência 3⁺.

Entretanto, alguns terras-raras apresentam uma configuração eletrônica diferente da normal quando o nível eletrônico $4f$ está próximo do nível de Fermi. Nesta situação muitas das propriedades das substâncias correspondentes, tanto termodinâmicas (calor específico, susceptibilidade magnética, compressibilidade, etc.) como cinéticas (propriedades ópticas, condutividade, etc.) são anômalas. Em particular isto ocorre com o Ce (início da série), Eu e Sm (meio da série) Tm e Yb (fim da série), no estado puro ou dentro de compostos e ligas.

Neste estado anômalo a terra-rara pode apresentar uma valência diferente de 3^+ , variando entre 2^+ e 4^+ com as condições externas como temperatura, pressão, composição química (nas ligas) ou estequiométricas (nos compostos). Esta transição de valência pode ocorrer de forma contínua ou abrupta; pode ocorrer também que num certo intervalo de temperatura ou pressão, o material persista numa fase com valência não inteira, caracterizando-se então o estado de valência mista ou de valência intermediária (2,3,4,5).

Por outro lado, os íons terras-raras podem produzir anomalias do tipo Kondo (5,6) nas propriedades de sistemas de terras-raras metálicos diluídos ou concentrados. Neste caso a terra-rara apresenta uma valência próxima de 3^+ e das propriedades físicas em que transparecem anomalias tipo Kondo, inclui-se a resistividade elétrica que diminui a uma dada temperatura, o poder termoelétrico e o calor específico. Estas anomalias dependem de uma temperatura característica T_K , chamada

de temperatura Kondo, acima da qual os sistemas de terras-raras comportam-se magneticamente e abaixo, não magneticamente. Este comportamento foi observado em ligas diluídas de Cério como o LaCe, YCe, CeAl₂ e CeAl₃; nos compostos de PrSn₃⁽⁹⁾ e nas ligas AnYb e LaSmSn₃.

Temos portanto, dois tipos de fenômenos diferentes apresentados por ligas ou compostos de terras-raras anômalas: sistemas de Valência Intermediária e Sistemas Kondo. A distinção entre ambos não está bem definida e ainda que em certos casos seja claramente um ou outro fenômenos, os compostos Kondo estão próximos de uma valência intermediária do mesmo modo que os compostos de valência intermediária apresentam frequentemente um comportamento Kondo.

A caracterização de um sistema de terras-raras anômalas como sendo um sistema Kondo ou de Valência Intermediária, a partir da posição relativa do nível localizado 4f, com energia E_0 , e do nível de Fermi E_F , pode ser visualizado tomando como modelo aproximado, o Hamiltoniano de Anderson na aproximação de Hartree-Fock^(7,8). Neste modelo, as propriedades que variam rapidamente com a pressão, como a densidade de estados eletrônicos, $\rho(E)$, dependem unicamente da posição relativa do nível localizado e do nível de Fermi na banda de condução. Devido a hibridização dos elétrons f e d, forma-se um estado virtual 4f, ligado na banda de condução, cuja largura é $\Delta = \pi \rho(E_F) \langle V_{df}^2 \rangle$; $\rho(E_F)$ é a densidade de estados de condução por direção de spin no nível de Fermi e V_{df} é o parâmetro de hibridização. No caso Kondo, Fig. I.1a⁽¹⁰⁾ temos $|E_0 - E_F| \gg \Delta$, o nível virtual 4f está praticamente cheio e a valência é

próxima de 3. Considerando ainda que o Hamiltoniano de Anderson não degenerado quando submetido a uma transformação de Schrieffer e Wolff ⁽⁷⁾ é equivalente a um Hamiltoniano de troca s-f, conclui-se que o caso Kondo tem uma valência próxima de 3 e uma interação ressonante de natureza antiferromagnética ^(6,9).

No caso de valência intermediária, Fig. I.1b ⁽¹⁰⁾, temos $|E_0 - E_F| \ll \Delta$. Para o modelo de Anderson na aproximação de Hartree-Fock, resulta numa forte contribuição de elétrons 4f no nível de Fermi e numa valência intermediária entre 2 e 3. A fig. I.1 foi tomada da ref. (10).

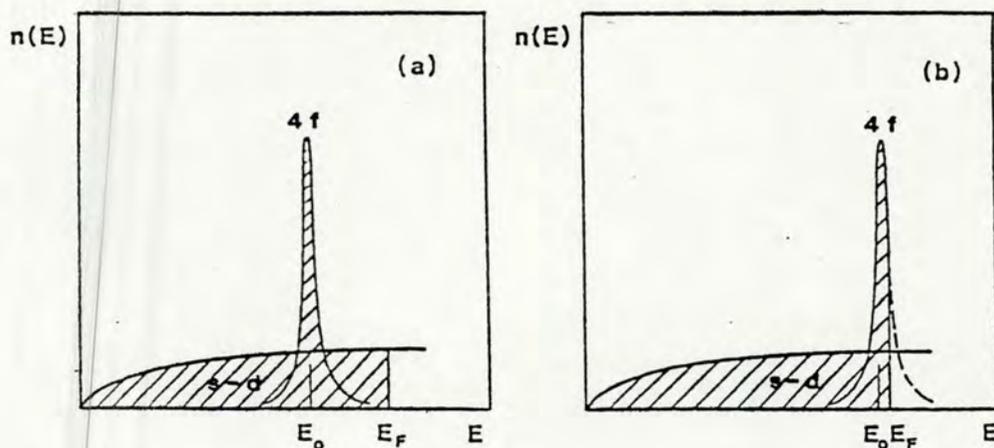


Figura I.1 - (a) Sistemas Kondo
(b) Sistemas de valência intermediária

Como já dito anteriormente, a separação entre sistemas Kondo e de valência intermediária não é clara, a passagem de um a outro regime pode se dar pela variação de um parâmetro físico, como a pressão por exemplo.

Nas seções seguintes apresentaremos uma breve exposição das propriedades experimentais para sistemas de valência intermediária e sistemas Kondo e discutiremos tentativas de explicação teórica para estes sistemas.

I.2 - Sistemas de Valência Intermediária

A característica fundamental para se ter um estado de valência intermediária é a de que dois estados ligados, $4f^n(5d6s)^m$ e $4f^{n-1}(5d6s)^{m+1}$, da terra-rara sejam quase degenerados em energia. Esta ressonância torna possível transições entre as diferentes configurações e o número médio de elétrons por átomo torna-se não inteiro. Por exemplo, o Sm tem as configurações, $4f^6(J=0)$ e $4f^5(J=5/2)$, próximas em energia, sendo a $4f^6$ a mais estável, por causa das regras de Hund. No início e no fim da série a tendência a esvaziar (ou completar) a camada $4f$ determina também estados de valência mista no Ce, Tm e Yb.

Nos ocuparemos aqui dos sistemas que apresentam valência intermediária homogênea $(4,5)$ ou seja, os dois estados iônicos diferentes, $4f^n$ e $4f^{n-1}$, coexistem em cada sítio da terra-rara de modo que todos os átomos são equivalentes.

Das terras-raras anômalas que apresentam valência intermediária, as mais estudadas são o Ce e seus compostos bem como os monocalcogenetos de Sm: SmS, SmTe, SmSe e SmB₆.

Um outro composto particularmente interessante que apresenta valência intermediária é o $TmSe$, onde a valência varia com a estequiometria.

I.2.1 - Aspectos experimentais

I.2.1.a - Cério

O Ce é um dos mais interessantes elementos da tabela periódica ⁽¹¹⁾ tanto pelo seu comportamento puro como em composto ou ligas; e é usado como exemplo padrão das instabilidades de valência.

Foi constatado para o Ce puro a existência de uma série de fases, isto está mostrado no diagrama de fases PV da fig. I.2.

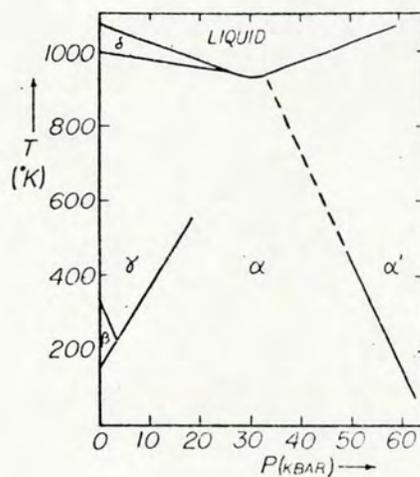


Figura I.2 - Diagrama de fases do Ce metálico ⁽¹²⁾ como função da pressão (P) e temperatura (T).

Em condições normais de temperatura e pressão, o Ce metálico existe numa fase fcc, chamada fase γ , com um parâmetro de rede $a = 5,15 \text{ \AA}$, formando carôços iônicos de Ce^{3+} e três elétrons de condução por átomo. Mediante a aplicação de pressão externa ocorre uma transição da fase γ para a fase α , acompanhada de uma variação abrupta do parâmetro de rede para $a=4,85 \text{ \AA}$ na pressão crítica de $\sim 7 \text{ kbar}$, sem contudo variar a simetria da rede. A susceptibilidade magnética e a resistividade elétrica também decrescem abruptamente nesta transição ^(12,13,14) (ver fig. I.3).

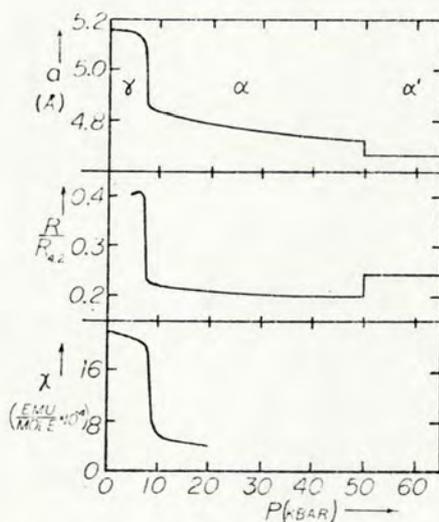


Figura I.3 - Constante de rede a ⁽¹³⁾, resistividade elétrica R relativa a seu valor à 4.2°K ⁽¹²⁾ e susceptibilidade magnética χ ⁽¹⁴⁾ do Ce, como funções da pressão P aplicada à temperatura ambiente.

A aplicação de pressão na fase γ do Ce (γ - Ce) com estrutura trivalente $4f^1(5d6s)^3$, favorece a estrutura tetravalente $4f^0(5d6s)^4$; entretanto, a fase α do Ce (α - Ce) não apresenta valência 4. A partir de medidas do parâmetro de rede e outras propriedades físicas, Gschneidner e Smoluckowski⁽¹⁵⁾ chegaram aos seguintes valores de valência: 3.06 para o γ - Ce a temperatura ambiente e pressão atmosférica e 3.67 para o α - Ce a temperatura de 116°K e pressão atmosférica. Medidas mais recentes de absorção de L_{III} , feitas por Bauchspiess et al⁽¹¹⁾, sobre uma classe de compostos de Ce mostraram que a valência do Ce é bem menor ($Ce^{3.3^+}$) que a obtida por medidas do parâmetro de rede. Os dados indicam que a transição γ - α é devida ao salto de elétrons 4f para a banda de condução; esta evidência originou inúmeros modelos teóricos chamados modelos de promoção eletrônica^(7,16). Na tabela I.1 temos uma lista de compostos de Ce com suas respectivas valências, a uma dada temperatura e pressão, obtidos de dados de parâmetro de rede, expansão térmica e módulo de compressão.

As fases γ e α são separadas por uma linha de transição descontínua que termina num ponto crítico $T_c \sim 480^\circ K$ e $P_c \sim 14.5$ kbar. As outras regiões do diagrama correspondem a uma fase δ - bcc, uma fase β - dhcp e nas regiões de altas pressões, a uma fase α' que tem aparentemente a estrutura ortorrômbica⁽¹⁷⁾. A transição α - α' se dá a uma pressão de ~ 50 kbar; próximo do contorno desta transição a fase α é supercondutora com baixos valores na temperatura crítica ($T_c \sim 20 - 40$ mk⁽¹⁸⁾). A fase α' é supercondutora com temperatura

Tabela I.1 ⁽⁵⁾ - Valência $z(T)$ deduzida de dados de constante de rede e expansão térmica

Composto	$z(0)$	$z(300)$	$z(800)$	10^{-3} kbar
α - Ce		3.67		2 - 8
γ - Ce		3.06		5 - 10
CeAl ₂	3.0	3.0		0.8
CeAl ₃	3.0	3.0		2
CeBe ₁₃	3.25	3.2		
CeCu ₂ Si ₂		3.0		
CeIn ₃	3.0	3.0		
CeN	3.6	3.6	3.6	2.2
CePd ₃	3.5	3.4		1.0
CeRn ₂		3.6		
CeSn ₃	3.3	3.15		2.3

crítica $\sim 1.5^\circ - 2^\circ\text{K}$ ⁽¹⁸⁾.

Nas fases α e β o Ce é magnético e nestas fases, em que sua valência é próxima do 3, tem um comportamento Kondo. Portanto, o Ce passa sob pressão, de uma fase metálica com valência ~ 3 e um comportamento Kondo, para uma fase α em que é um sistema de valência intermediária e depois passa para uma fase metálica e supercondutora e altas pressões, onde é tetravalente.

Um diagrama de energias, baseado no modelo de Copblin - Blandin (7) para as fases γ , α e α' do Ce metálico é mostrado na fig. I.4; observamos que a transição de fase em energia no Ce é do tipo metal-metal.

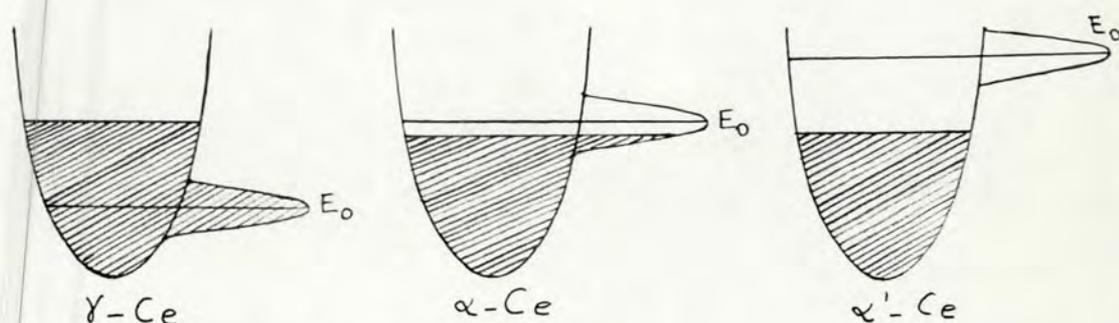


Figura I.4 - Esquema do espectro de energia do Ce em diferentes fases. Os estados ocupados estão hachurados.

Quanto ao comportamento magnético, o Ce e seus compostos não apresentam ordenamento magnético. Aliás, uma característica dos sistemas de valência intermediária é que seus estados fundamentais são não magnéticos, a exceção de alguns compostos de Tm que apresentam ordem magnética nesta fase. A susceptibilidade magnética do Ce metálico é do tipo Curie-Weiss a altas temperaturas e um paramagneto de Pauli, não divergente, quando $T \rightarrow 0$ (19), indicando que os momentos dos íons Ce^{3+} são blindados pelas flutuações de valência. O coeficiente de calor específico é outro dado experimental importante que na fase α do Ce é muito grande ($\sim 12 \text{ mJ/mol.K}^2$) enquanto para ou

tros metais tetravalentes é bem menor ($\sim 2.4 \text{ mJ/mol.K}^2$)⁽²⁰⁾. Isto evidencia a proximidade do nível 4f com o nível de Fermi, tornando as transições eletrônicas entre os estados 4f e os de condução energeticamente possíveis.

I.2.1.b - Monocalcogenetos de Sm

Os monocalcogenetos de Sm, SmS, SmSe e SmTe são sólidos iônicos de estrutura tipo NaCl e em condições normais de temperatura e pressão são semicondutores com bandas de energia proibidas 0.2 eV, 0.46 eV e 0.69 eV respectivamente⁽²¹⁾.

A baixas pressões o SmS está numa fase em que é um semicondutor, divalente $[4f^6(5d6s)^2]$ e apresenta a cor preta (B-SmS). Quando submetido a pressão externa sofre uma transição de fase. Na pressão crítica de ~ 6.5 kbar a transição é descontínua para uma fase metálica onde a cor do material torna-se dourada. Ao contrário do SmS, no SmSe e SmTe esta transição semicondutor-metal é contínua mas também é acompanhada de uma variação da cor preta no estado semicondutor para marrom (SmSe) e púrpura (SmTe) no estado metálico. Este aumento de reflectividade é resultante dos elétrons de condução presentes na fase metálica.

No SmS o volume cai abruptamente em 13% durante sua transição sem variar a simetria da rede enquanto que o SmSe

e SmTe sofrem uma mudança contínua no volume. Nestes compostos a resistividade elétrica também decresce com a transição. A fig. I.5 mostra a variação da resistividade ⁽²¹⁾ e do volume do cristal ⁽²²⁾ com a pressão.

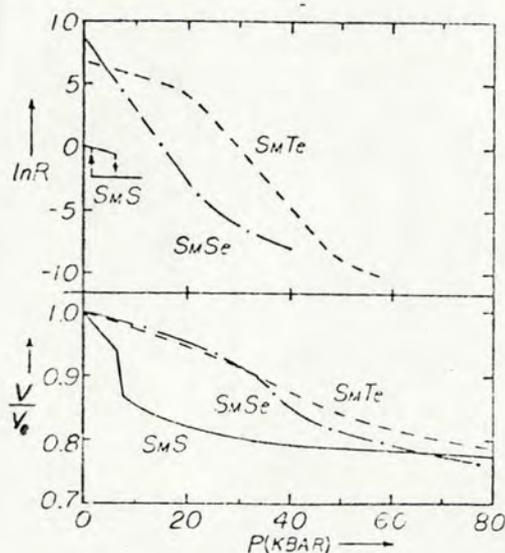


Figura I.5 - Logarítmo da resistividade elétrica R ⁽²¹⁾, relativa à do SmS à pressão zero, e volume relativo V/V_0 ⁽²²⁾, em função de P , para SmS, SmSe e SmTe.

Na fase colapsada (altas pressões) os parâmetros de rede são 30% maiores que os esperados se a variação de valência fosse do Sm^{2+} para o Sm^{3+} . Nesta fase foram obtidos os valores de valência seguintes: 2.75 para o SmS, 2.76 para o SmSe e 2.66 para o SmTe ⁽²³⁾. Evidências para a valência fracionária do Sm são dadas por medidas de deslocamento isomérico Mössbauer ⁽²⁴⁾ e experimentos de fotoemissão de raios-X (XPS) ^(25,26,27) sobre vários compostos binários com Sm ou ainda em compostos de Sm co-

lapsados por ligá-los a um terceiro elemento.

A susceptibilidade magnética do SmS na fase dourada (M-SmS) em função da temperatura ⁽²⁸⁾ é mostrada na fig. I.6(a). Abaixo de $\sim 200^\circ\text{K}$ a dependência de χ com a temperatura é fraca e satura a um valor constante abaixo de $\sim 40^\circ\text{K}$ sem apresentar ordenamento magnético. Para compostos normais de Sm como o SmPd_3 e Sm_2In_3 , mostrados na fig. I.6(b), χ diverge a baixas temperaturas (há ordenamento magnético). Já o SmB_6 , na mesma figura I.6(b), mostra uma χ fracamente dependente da temperatura, análogo ao M-SmS. Também o calor específico do SmB_6 e M-SmS são comparáveis ⁽²⁹⁾, há uma contribuição eletrônica anormalmente alta para o coeficiente de calor específico a baixas temperaturas, $\sim 145 \text{ mJ/mol.K}^2$, que é umas 15 vezes maior que o de uma terra-rara normal. Historicamente esta foi a indicação de uma densidade de estados bastante alta no nível de Fermi, devido a formação de uma estreita banda 4f, a chamada ressonância de Abrikosov-Suhl ^(61,62). A resistividade elétrica do SmB_6 e SmS é crescente com o abaixamento da temperatura. Abaixo de 3°K a resistividade do SmB_6 satura a um valor que pode ser 10^4 vezes o valor a temperatura ambiente ^(30,31). Medidas de NMR ⁽³²⁾, tunelamento de elétrons ^(33,34) e medidas de calor específico a baixas temperaturas ⁽³³⁾ são consistentes com a existência de uma estreita banda proibida para estes compstos, 3meV (SmB_6) e 1 meV (SmS), indicando que estes compostos são semicondutores a baixas temperaturas, ver Iglesias-Mors ⁽³⁶⁾, e metais "pobre" a altas temperaturas, mesmo na fase colapsada. Na fig. I.7 temos algumas medidas recentes de resisitividade elétrica do SmB_6 sob pressão ⁽³⁵⁾.

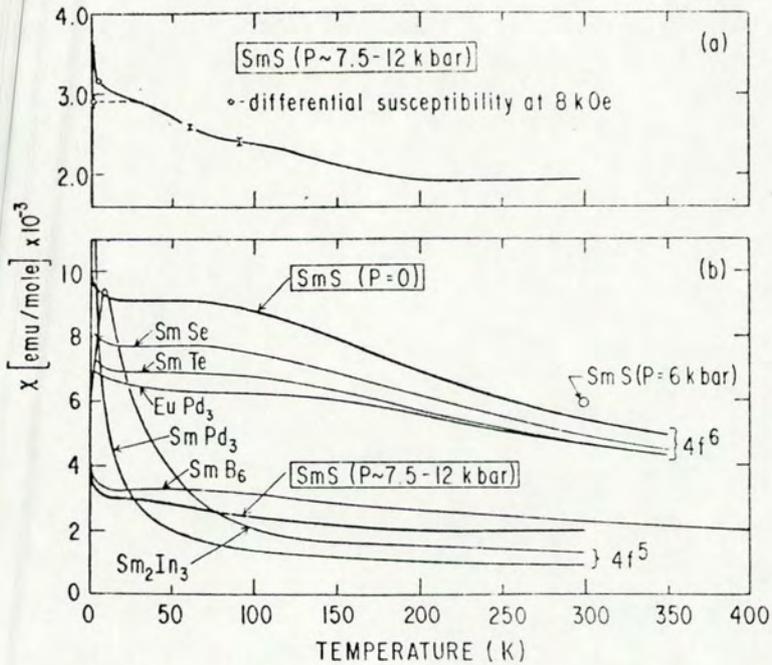


Figura 1.6 - (a) Susceptibilidade magnética em função da temperatura para o SmS na fase colapsada de altas pressões.

(b) Comparação de susceptibilidade magnética para íons nas configurações $4f^6$ e $4f^5$ do SmS e SmB₆ (28).

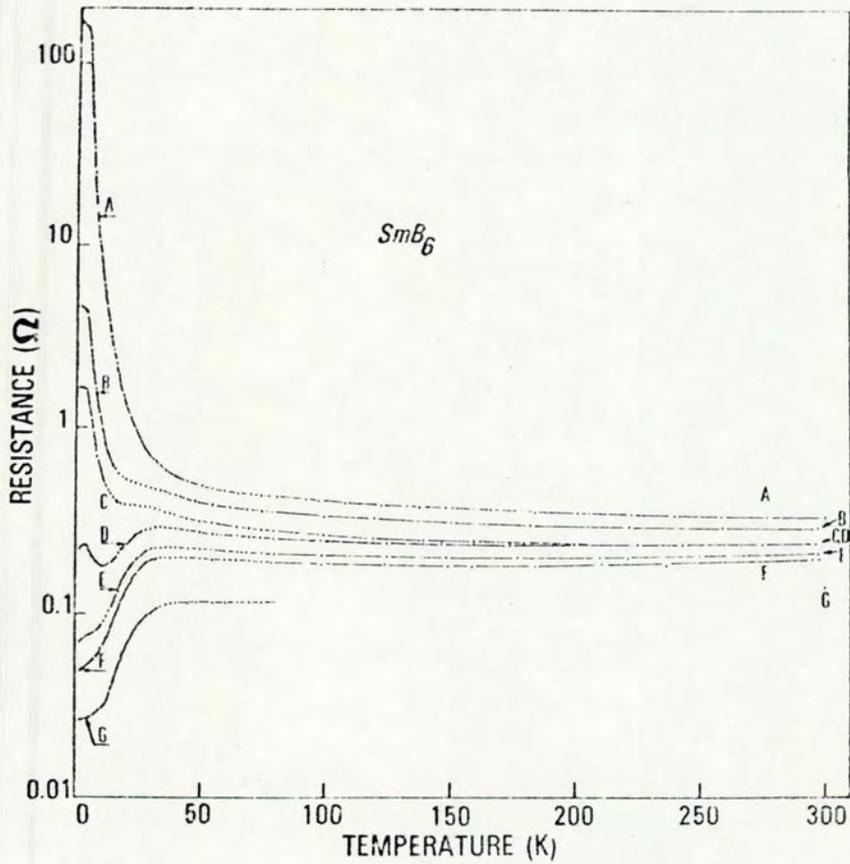


Figura I.7 - Resistividade em função da temperatura para o SmB_6 a várias pressões ⁽³⁵⁾ (A - 18 kbar, B - 33 kbar, C - 47 kbar, D - 62 kbar, E - 75 kbar e G - 145 kbar).

I.2.1.c - TmSe

Este composto difere de todos os outros compostos, até aqui estudados, por apresentar uma ordem magnética na fase de valência intermediária. Medidas por difração de neutrons ⁽³⁷⁾ mostram um ordenamento antiferromagnético a baixas temperaturas ($\sim 3.2^\circ\text{K}$). Isto parece estar relacionado ao fato que ambas as configurações do Tm, Tm^{2+} ($J = 7/2$) e Tm^{3+} ($J = 6$), são magnéticas enquanto as do Ce, Ce^{3+} ($J = 5/2$) e Ce^{4+} ($J = 0$) e do Sm, Sm^{2+} ($J = 0$) e Sm^{3+} ($J = 5/2$) apenas uma delas é magnética. A pressões normais o TmSe apresenta valência intermediária com valor próximo de 2.5 ⁽³⁸⁾, podendo a mesma variar com a estequiometria do composto.

A baixas temperaturas a resistividade das ligas Tm_xSe aumenta consideravelmente na fase antiferromagnética quando se aproxima da estequiometria, isto é mostrado na fig. I.8 ⁽³⁹⁾. Este comportamento da resistividade na fase antiferromagnética se deve ao comportamento semicondutor quando x tende a 1 na liga Tm_xSe , o qual por sua vez, é originado pelo "gap" de hibridização ⁽⁹¹⁾ que se forma devido a intersecção das bandas 4f e de condução. O TmSe tem despertado muito interesse não só pelo seu comportamento magnético na fase de valência intermediária como por ser o primeiro caso claro onde é observado um "gap" de hibridização ⁽⁴⁰⁾.

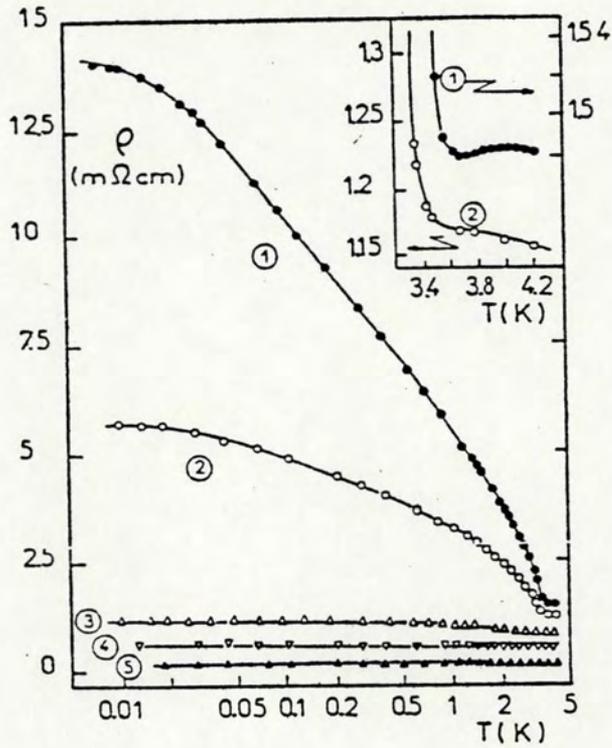


Figura I.8 - Resistividade das ligas Tm_xSe em função da temperatura para vários valores de x : (1) $x = 0.993$, (2) $x = 0.991$, (3) $x = 0.97$, (4) $x = 0.935$ e (5) $x = 0.79$.

1.3 - Modelos teóricos

Apresentaremos nesta seção uma breve exposição de alguns modelos chaves usados para descrever sistemas de valência intermediária.

Como vimos nas seções anteriores, um sistema de valência intermediária usualmente surge quando ocorre uma transição de fase eletrônica em compostos de terras-raras em que o nível eletrônico da terra-rara está próximo do nível de Fermi. Por que esta transição ocorre e quais os fatores que fixam o nível 4f próximo do nível de Fermi, são algumas das questões fundamentais do problema de valência intermediária.

As transições de fase eletrônicas, observadas no Ce e monocalcogenetos de Sm se devem, acredita-se, a mecanismos mediados por elétrons e pela rede. Este fato levou a proposição de modelos eletrônicos e modelos de rede para explicar o mecanismo de transição da fase, onde a idéia central é supor que uma fração dos elétrons localizados 4f é promovida para a banda de condução, devido à sua proximidade com o nível de Fermi. Nos modelos de rede a variação do volume do cristal é vista como responsável pela transição de valência. O efeito da interação elétron-rede foi primeiro discutida por Coqblin e Blandin ⁽⁷⁾ que introduziram um mecanismo de compressão para descrever a transição $\alpha - \gamma$ do Ce. Neste modelo a energia elástica é de importância fundamental no estabelecimento da ordem de transição, e a posição do nível 4f tem uma dependência em volume. Extensões deste modelo de rede bem como outros são en-

contrados na literatura (41,42,43) e não serão discutidos aqui.

Quanto a teoria eletrônica da transição de fase, o seu arquétipo deve a Ramirez, Falicov e Kimball^(44,45). O modelo considera dois tipos de estados: estados tipo atômico fortemente localizados (os elétrons 4f), e estados de condução (elétrons d-itinerantes). Os elétrons localizados e de condução interagem localmente via uma repulsão Coulombiana G , que neste modelo é considerada a responsável pela transição de valência. Este modelo considera que apenas um elétron 4f pode estar localizado, isto equivale a considerar a repulsão Coulombiana U , entre elétrons-f localizados, no limite $U \rightarrow \infty$. O Hamiltoniano que descreve este modelo, conhecido como modelo RFK, é o seguinte:

$$H = \sum_{i\sigma} E_0 f_{i\sigma}^\dagger f_{i\sigma} + \sum_{k\sigma} E_k d_{k\sigma}^\dagger d_{k\sigma} + G \sum_{i\sigma\sigma'} f_{i\sigma}^\dagger f_{i\sigma} d_{i\sigma'}^\dagger d_{i\sigma'} \quad (I.1)$$

onde E_0 é a energia do nível 4f; E_k é a energia dos elétrons-d da banda de condução no estado de Bloch $|k\sigma\rangle$ e $f^\dagger(f)$ e $d^\dagger(d)$ são operadores de criação (destruição) na representação de Wannier (sítios) e de Bloch (nº de onda k). O Hamiltoniano (I.1) foi originalmente tratado na aproximação de Hartree-Fock⁽⁴⁶⁾ (teoria de campo médio) e foi encontrado, para o Ce metálico, tanto um comportamento isolante como metálico bem como transições de valência de 1ª e 2ª ordem. O modelo RFK dá uma boa explicação da fronteira entre as fases $\gamma - \alpha$ do diagrama de fases do Ce (fig. I.2), porém apresenta limitações e seus resultados fo

ram considerados como decorrentes da aproximação empregada. Plischke (47) e Ghosh (48) trataram o Hamiltoniano RFK na aproximação de potencial coerente (CPA) e não encontraram transições de 1ª ordem. Enquanto Plischke obteve as fases metálica e isolante, Ghosh só encontrou a fase metálica, resultado este que foi confirmado por Mazzaferro e Ceva (49), usando a aproximação Hubbard I, que é superior a aproximação Hartree-Fock porém não tão realista como a CPA.

Posteriormente o modelo RFK foi "incrementado", por outros autores, de modo a torná-lo mais realístico. Avignon e Ghatak (50) consideraram o efeito da hibridização sobre o modelo RFK, a qual é dada por:

$$H_h = \frac{1}{N} \sum_{k, i\sigma} \left[V_{fd} e^{i k \cdot R_i} d_{k\sigma}^\dagger f_{i\sigma} + c. c. \right] \quad (I.2)$$

e obtiveram, numa aproximação Hartree-Fock, transições contínuas e descontínuas em função da diminuição do gap de energia entre os estados localizado e da banda de condução. Gonçalves da Silva e Falicov (51) consideraram (em Hartree-Fock), além de hibridização, um termo de repulsão Coulombiana U , entre os elétrons-f localizados;

$$H_u = \frac{U}{2} \sum_{i\sigma} f_{i\sigma}^\dagger f_{i\sigma} f_{i\sigma'}^\dagger f_{i\sigma'} \quad (I.3)$$

Quando o modelo RFK é entendido pelos termos de hibridização e repulsão Coulombiana intra-atômica entre os elétrons-f, é também uma generalização do modelo de Anderson periódico. O modelo de Anderson periódico, ou rede de Anderson, é por sua vez uma generalização do modelo de Anderson para uma impureza magnética numa rede, que é definido:

$$H = \sum_{\sigma} \epsilon_0 n_{\sigma}^f + \sum_{\underline{k}\sigma} \epsilon_{\underline{k}} n_{\underline{k}\sigma}^d + \frac{U}{2} \sum_{\sigma} n_{\sigma}^f n_{\sigma}^f + \frac{1}{N} \sum_{\underline{k}\sigma} V_{fd} [d_{\underline{k}\sigma}^{\dagger} f_{\sigma} + c.c.] \quad (I.4)$$

por considerar uma impureza magnética em cada sítio da rede. Baek e Czycholl⁽⁵²⁾ trataram em CPA o modelo RFK estendido e não encontraram transições descontínuas; Mors e Iglesias⁽⁵⁵⁾ trataram na aproximação de Hubbard III no limite $U \rightarrow \infty$ e também não obtiveram transições descontínuas, ao contrário de Ueda⁽⁵³⁾, que as obteve por considerar uma desordem efetiva da interação G só para os elétrons de condução. Outros tratamentos, combinando por exemplo, aproximação Hartree-Fock para G e Hubbard I para U ^(54,56), forneceram transições descontínuas. Czycholl⁽⁵⁷⁾ acredita que a transição não seja um efeito causado só pela interação G , mas seja causada pelos efeitos combinados das interações G (interação RFK) e U (interação Hubbard⁽⁵⁸⁾), baseado nos resultados das referências (59) e (60), que são parte desta tese, e que tratam o modelo RFK estendido uma aproximação tipo Hubbard I, analisada no próximo capítulo.

I.4 - Anomalias tipo Kondo

É bem conhecido, do estudo de impurezas magnéticas em metais não magnéticos, que as interações dos momentos localizados das impurezas com os elétrons de condução são as responsáveis pelo aparecimento do efeito Kondo (6,9). Experimentalmente o efeito Kondo corresponde a um mínimo na resistividade elétrica e anomalias no comportamento do poder termoelétrico, susceptibilidade magnética, calor específico, etc. Estas anomalias ocorrem numa escala característica de temperatura T_K , a temperatura Kondo, abaixo da qual o sistema não apresenta característica magnética. Talvez o melhor exemplo experimental de momentos magnéticos localizados em metais seja dado por sistemas metálicos, diluídos ou concentrados, contendo íons de terras-raras. Como visto nas seções anteriores, o momento magnético de íons terras-raras é causado pela camada incompleta 4f a qual é bastante localizada, mesmo quando num composto.

A temperatura Kondo T_K praticamente separa duas regiões, uma de altas temperaturas ($T \gg T_K$) onde a resistividade varia linearmente com o logaritmo de T , e a outra região, de baixas temperaturas ($T \ll T_K$), onde a resistividade satura num certo valor quando $T \rightarrow 0$. susceptibilidade magnética tem uma dependência do tipo Curie-Weiss com a temperatura na região de $T \gg T_K$, aproximando-se de um valor finito quando $T \rightarrow 0$. O calor específico e o poder termoelétrico apresentam um máximo como função da temperatura cujo pico está na proximidade de T_K .

A interação de troca J entre os elétrons localizados $4f$ e os de condução, responsável pelo efeito Kondo, provoca o aparecimento de uma estreita ressonância, chamada de ressonância de Abrikosov-Suhl ^(61,62), na proximidade do nível de Fermi E_F a baixas temperaturas ($T \ll T_K$). A transição de um estado magnético ($T \gg T_K$) da impureza Kondo para um estado não magnético ($T \rightarrow 0$) está ligado a formação desta ressonância próximo de E_F . Para uma impureza magnética isolada de terra-rara a amplitude de ressonância é $g^R(E_F) = (\pi \Delta)^{-1}$ onde Δ é a largura do nível $4f$ devido a hibridização V_{df} , enquanto a largura de ressonância é determinada pela temperatura Kondo T_K . Na fig. I.9 é mostrado a largura de ressonância ^(63,64) e na fig. I.10 a supressão desta ressonância com a temperatura.

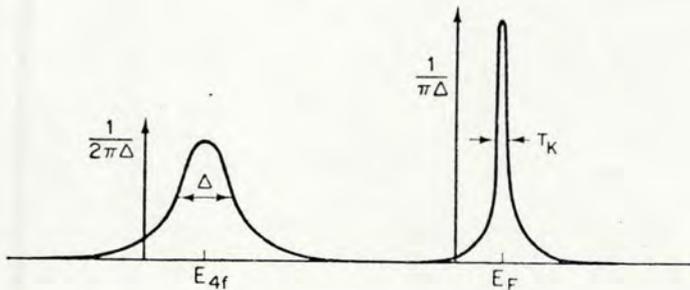


Figura I.9 - Picos de densidade de estados para impureza Kondo no estado não magnético a $T \ll T_K$ ⁽⁶³⁾.

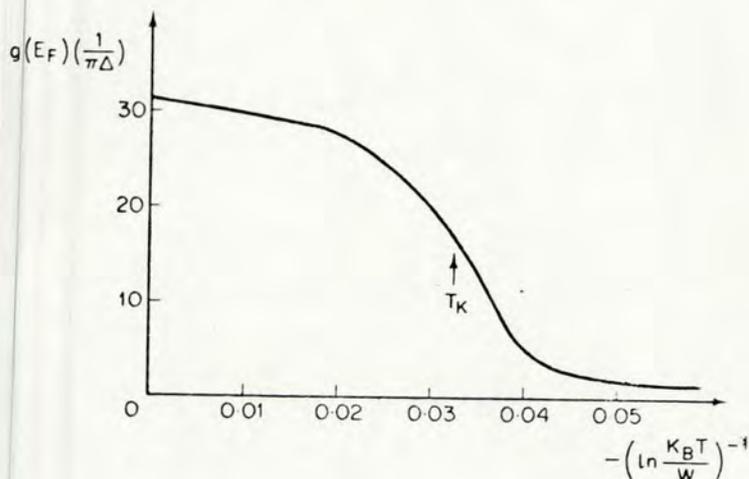


Figura I.10 - Variação da densidade de estados em $E = E_F$ com a temperatura (63).

Uma impureza Kondo apresenta uma temperatura característica $T_K \sim 0.1 - 10^\circ\text{K}$ (9) e portanto uma ressonância de largura muito pequena se comparada à largura W , da banda de condução ou o nível de Fermi, $W \sim E_F \sim 1 - 10 \text{ eV} = 10^4 - 10^5 \text{ }^\circ\text{K}$. Entretanto, é possível aumentar a amplitude de ressonância se o número de impurezas $4f$ do sistema for aumentado, neste caso teremos um sistema Kondo concentrado. Ainda, segundo Doniach (65), teremos uma rede Kondo se em cada sítio do cristal houver a interação de troca entre o spin local e a banda de condução. Os sistemas Kondo concentrados e diluídos são qualitativamente similares e a despeito da maior simplicidade em tratar os sistemas Kondo diluídos, os sistemas concentrados dão uma visão totalmente nova do fenômeno tipo Kondo. Medidas experi-

mentais indicam uma forte correlação entre sistemas Kondo concentrados e sistemas com valência intermediária. No caso de um sistema Kondo concentrado, além dos processos Kondo que tendem a diminuir o momento magnético $4f$ do íon terra-rara localizado, há uma interação indireta entre os íons de sítios vizinhos, mediada pelos elétrons da banda de condução, a interação RKKY (Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida), que tende a ordenar os momentos magnéticos. Estas duas interações, Kondo e RKKY, competem entre si e isto explica a variação das propriedades magnéticas com o termo de acoplamento Kondo constante J . Se T_M é a temperatura de transição magnética para o caso em que não haja efeito Kondo em cada átomo de terra-rara na rede, T_{RKKY} é uma temperatura que mede a intensidade da interação RKKY, $T_{RKKY} \sim \frac{J}{W}$ e T_K a temperatura Kondo, na figura I.11 mostramos as diferentes dependências de T_K e T_{RKKY} sobre J (6).

Compostos com grandes valores de J e $T_K \gg T_{RKKY}$ são os chamados sistemas Kondo concentrados (SKC) não magnéticos, que incluem compostos como $CeCu_2Si_2$, $CeAl_3$, $YbCuAl$ e $CeSi_x$. A situação intermediária $T_K \approx T_{RKKY}$ e $T_M \neq 0$ corresponde ao estado fundamental magnético, modificado por causa da compensação Kondo dos momentos magnéticos localizados dos íons terras-raras. Neste caso o abaixamento da temperatura leva ao efeito Kondo. Para $T_K < T_{RKKY}$ a interação de troca indireta domina a interação Kondo e estes compostos representam os metais- $4f$ magnéticos ordinários.

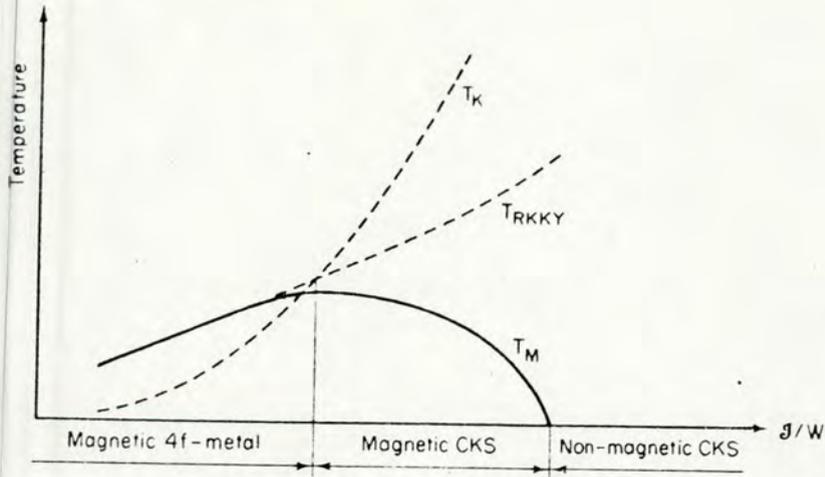


Figura I.11 - Classificação dos sistemas Kondo concentrados (CKS) pela relação entre duas temperaturas características: T_K e T_{RKKY} , T_M é a temperatura de transição magnética.

I.4.1 - Aspectos experimentais de sistemas Kondo

Abordaremos aqui algumas características experimentais de compostos Kondo de Ce. Na literatura podem ser encontrados trabalhos aprofundados de sistemas Kondo diluídos e concentrados de íons terras-raras (Ce, Sm, Yb, Eu, Tm)^(3,6,15,66).

O comportamento, à baixas temperaturas, para compostos e ligas diluídas Kondo, é analisado através de transições entre o regime de impureza Kondo para rede Kondo, por substituir os íons terras-raras em redes Kondo baseadas em Ce, Sm,

Eu, Tm e Yb, por elementos sem momentos magnéticos compensados e adequados à troca. Por exemplo, nas redes Kondo de CeCu_2Si_2 e CeAl_3 , a substituição do Ce por La torna possível a transição contínua desde o metal normal (LaCu_2Si_2 , LaAl_3) para a rede Kondo não magnética (CeCu_2Si_2 , CeAl_3), através da solução sólida de $\text{Ce}_x\text{La}_{1-x}\text{Cu}_2\text{Si}_2$ e $\text{Ce}_x\text{La}_{1-x}\text{Al}_3$ com $0 \ll x \ll 1$. Podemos ver na figura I.12 ⁽⁶⁾ a variação térmica da resistividade das ligas de $\text{Ce}_x\text{La}_{1-x}\text{Al}_3$ ⁽⁶⁷⁾ e ainda a passagem de um regime Kondo diluído para concentrado.

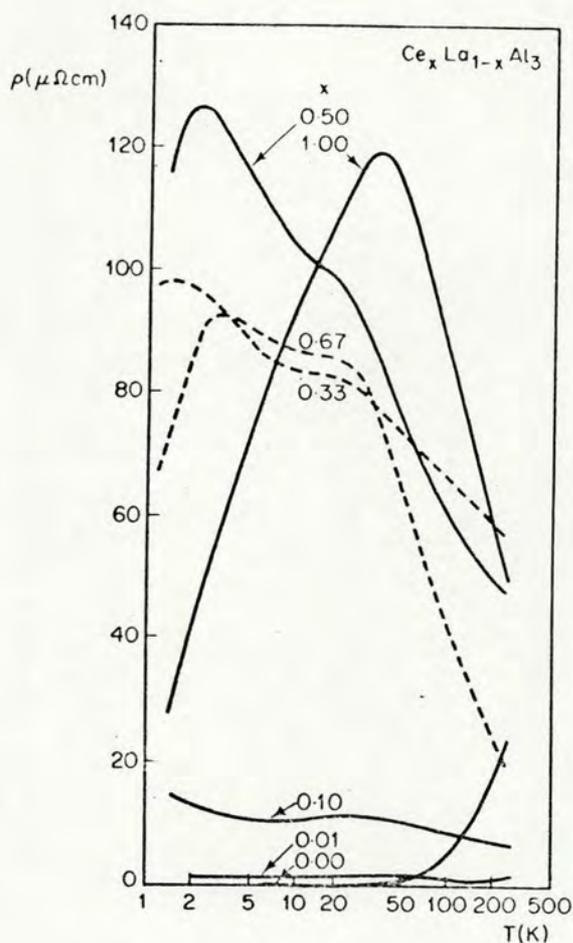


Figura I.12 - Resistividade do $\text{Ce}_x\text{La}_{1-x}\text{Al}_3$ como função do $\ln T$. Os valores de $\rho(T)$ para $x \neq 0$ são os valores medidos diminuídos pelos correspondentes valores do LaAl_3 .

Da fig. I.12 observa-se que a resistividade máxima, à baixa temperatura, se desloca para uma região de temperatura mais alta quando a concentração de Ce é aumentada e portanto a temperatura Kondo T_K da liga $Ce_xLa_{1-x}Al_3$ aumenta quando $x \rightarrow 1$. A transição de um regime de impureza Kondo para Kondo concentrado pode ser visto como o aparecimento de um máximo na resistividade elétrica à baixas temperaturas. Este máximo pode ser atribuído ⁽⁶⁾ a interações magnéticas entre as impurezas ou a um comportamento de líquido de Fermi devido a formação de estreitas bandas a $T \rightarrow 0$.

Como mencionado antes, certos compostos Kondo apresentam, à baixas temperaturas, uma ordem magnética como o $CeAl_2$, uma ordem não magnética como o $CeAl_3$ ou ainda, duas diferentes transições de ordem magnética em diferentes temperaturas como é o caso do Ce_3Al_{11} .

O $CeAl_2$ e o $CeMg_3$ se ordenam antiferromagneticamente abaixo de $T = 3.8^\circ K$ e a modulação de seus momentos magnéticos, à temperaturas muito baixas, implica na existência de um estado fundamental singlete ⁽⁶⁸⁾. Isto pode ser considerado como uma demonstração experimental do fenômeno de compensação do momento magnético do Ce por causa do efeito Kondo. O calor específico do $CeAl_2$ (bem como do $CeMg_3$) apresenta uma anomalia tipo λ (típica de uma transição de 2ª ordem) com máximo em $3.8^\circ K$ (para o $CeMn_3$ está em $4.1^\circ K$ ⁽⁶⁹⁾), o que está diretamente ligado a ordem magnética. A resistividade magnética do $CeAl_2$ apresenta dois máximos. Um ocorre na região de temperaturas muito baixas e é devido a diminuição com o $\log T$, típico

do efeito Kondo. O segundo máximo ocorre à uma temperatura da ordem da distância, em energia, entre os estados dubleto e quadrupleto, e é também atribuído a diminuição com $\log T$ (70). Na fig. I.13 é mostrado a variação da resistividade magnética com a temperatura e a diferentes pressões, para o $CeAl_2$.

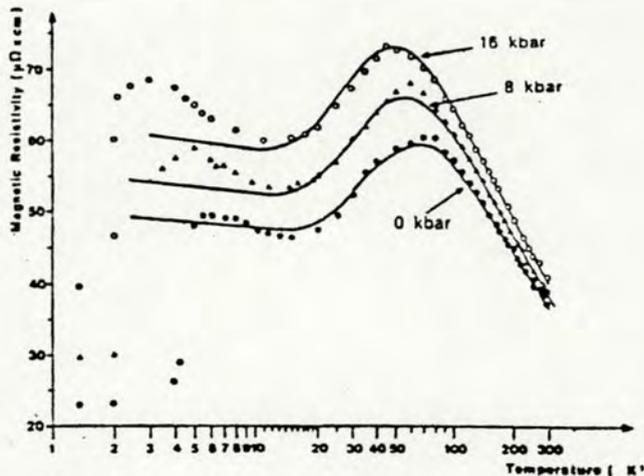


Figura I.13 - Variação de resistividade magnética do $CeAl_2$ em função do $\log T$. O efeito da pressão é devido a presença do Ce.

Quanto a susceptibilidade magnética χ , obedece a uma lei de Curie-Weiss a altas temperaturas e apresenta um máximo próximo de temperatura de ordenamento.

Dos compostos que apresentam ordenamento não magnético a baixas temperaturas o $CeAl_3$ (71,72) é o exemplo mais citado. É um sistema Kondo concentrado com $T_K \approx 5^\circ\text{K}$ (73). As medidas de susceptibilidade magnética e calor específico no $CeAl_3$, a temperaturas baixas, não mostram anomalias do tipo λ , característica de compostos com ordenamento magnético. A cons

tante eletrônica γ , do calor específico eletrônico à baixas temperaturas $T \sim 0.015^\circ\text{K} - 0.15^\circ\text{K}$, é muito grande ($\gamma \sim 1,6 \text{ J/mol.K}^2$) se comparada com os metais normais ($\gamma \sim 1 \text{ mJ/mol K}^2$). Este comportamento é típico de um líquido de Fermi com uma massa efetiva muito grande. Os compostos com esta característica, um coeficiente de calor específico muito alto próximo ao nível de Fermi indicando a presença de elétrons com massa efetiva grande, são chamados também de sistemas de fermions pesados. (74,75)

Um exemplo deste tipo de composto é o CeCu_2Si_2 , onde medidas de calor específico mostram um valor de γ entre $0.7-1.3 \text{ J/mol.K}^2$ (75). Por outro lado, inúmeras propriedades (como resistividade, susceptibilidade ...) evidenciam um comportamento Kondo para o CeCu_2Si_2 , similares as do CeAl_3 . Ambos são compostos que não se ordenam magneticamente e a baixas temperaturas o CeAl_3 ainda é não magnético enquanto o CeCu_2Si_2 torna-se um supercondutor.

I.4.2 - Modelos teóricos para sistemas Kondo

O problema Kondo, como visto, consiste de uma impureza magnética, idealizada por um spin $\frac{1}{2}$, acoplada a um gas de elétrons (banda de condução) através de uma interação de troca J . O primeiro modelo teórico para explicar o aumento logarítmico de resistividade com a temperatura foi dado por Kondo (76), e neste modelo a interação de troca antiferromagnética $J < 0$, é considerada no Hamiltoniano:

$$H_{d-f} = \sum_{\mathbf{k}\sigma} E_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k}\sigma} + J \sum_{\substack{\mathbf{k}\mathbf{k}' \\ \sigma\sigma'}} \vec{S} \cdot \vec{S} c_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k}'\sigma'} \quad (I.5)$$

onde $c_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger}$ ($c_{\mathbf{k}\sigma}$) são operadores de criação (aniquilação) na representação de nº de onda \mathbf{k} e \vec{S} e \vec{S} são respectivamente os operadores de spin para a impureza magnética e o elétron de banda de condução, dados pelas matrizes Pauli $\{\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z\}$. Kondo tratou esta interação perturbativamente na aproximação de Born incluindo correções de segunda ordem. Porém, sua teoria é divergente a temperaturas da ordem de $T \rightarrow T_K \sim T_F \exp\left(-\frac{1}{g(E_F)J}\right)$, onde $g(E_F)$ é a densidade, de estados no nível de Fermi e não pode ser aplicada para encontrar a dependência da resistividade com T quando $T \rightarrow T_K$. Esta divergência é devido a formação da, já mencionada, ressonância de Abrikosov-Suhl ($\sim K_B T_K$) próximo do nível de Fermi a baixas temperaturas $T \ll T_K$. Trabalhos recentes de Wiegmann (77), Tsvetlick (78,66) e Andrei (79) mostram uma solução exata do problema Kondo usando o anatz de Bethe. A solução de Wiegmann e Andrei é válida para todo o intervalo de temperatura, desde $T \gg T_K$ até $T \ll T_K$, e contém resultados prévios (61,62,76,80,81) aplicados a intervalos limitados de temperatura.

Já no caso de rede de Kondo, deve-se a Doniach (65), a primeira descrição teórica quantitativa de competição entre o efeito Kondo e a ordem magnética. Num tratamento por campo médio, Doniach obteve uma transição de 2ª ordem entre um estado fundamental antiferromagnético para pequenos valores de $|J|$,

e um estado Kondo onde os momentos $4f$ são compensados pelos valores fortes de $|J|$. Estes resultados foram posteriormente confirmados por Jullien et al usando um tratamento de grupo de renormalização.

O modelo desenvolvido por Doniach corresponde a uma versão simplificada do Hamiltoniano Kondo em uma dimensão, chamado colar de Kondo:

$$H = -J \sum_i \vec{S}_i \cdot \vec{\tau}_i + t \sum_i [\tau_i^x \tau_{i+1}^x + \tau_i^y \tau_{i+1}^y] \quad (I.6)$$

\vec{S}_i e $\vec{\tau}_i$ são os operadores dos estados localizados e de condução, e t é a interação entre dois elétrons vizinhos na banda. A solução deste Hamiltoniano mostrou que a transição ocorre a um valor crítico $|J/t|_c = 1.0$. Jullien et al ⁽⁸¹⁾, usando o método do grupo de renormalização, encontraram o valor crítico $|J/W|_c \approx 0.4$, onde consideraram o nº de elétrons em cada sítio como sendo igual a 2. Posteriormente Lacroix e Cyrot ⁽⁸²⁾ estudaram uma rede Kondo pelo método da integral funcional, na aproximação de Hartree-Fock, e calcularam o estado fundamental à $T = 0$ como função da ocupação da banda de condução. Obtiveram, para um valor de $|J/W| < 1$ ($W =$ meia largura da banda de condução) e com um número de elétrons de condução por átomo ≈ 0.2 , uma transição de um estado magnético em direção a um estado não magnético tipo Kondo. O modelo de Kondo (I.5) para uma impureza pode ser deduzido do Hamiltoniano de Anderson ⁽⁸⁾

com a ajuda de uma transformação de Schrieffer-Wolff⁽⁸³⁾, no limite de hibridização pequena. Esta equivalência é utilizada para estudar o limite Kondo nas propriedades de ligas Kondo. No caso da rede, parte-se do Hamiltoniano de uma rede de Anderson e pela transformação de Schrieffer-Wolff, obtem-se o Hamiltoniano de rede Kondo. Em todo o caso, são características comuns à impureza e à rede Kondo, o pico de Abrikosov-Suhl, ou seja uma alta densidade de estados no nível de Fermi.

No caso da rede Kondo a mistura de estados $d-f$ pode provocar um gap de hibridização, e neste caso pode-se obter, como discutido por Jullien et al⁽⁸¹⁾, um isolante Kondo. Voltaremos sobre estes pontos no capítulo IV.

II. O MODELO DE DUAS BANDAS E O SEU TRATAMENTO DIAGRAMÁTICO

A estrutura eletrônica dos sólidos, como é sabido, é descrita por dois métodos. Um deles se baseia na teoria de elétron único e nos leva ao modelo de bandas de Bloch. Neste modelo as interações entre os elétrons são consideradas por meio de um campo autoconsistente e as outras correlações entre elétrons diferentes são desprezadas. Este esquema de bandas é bastante satisfatório para descrever a banda de condução de metais normais e semicondutores.

Há outros casos, entretanto, onde uma descrição mais adequada dos elétrons é feita em termos de estados localizados. Isto corresponde a usar a aproximação de Heitler-London, ou modelo de elétrons localizados, que nada mais é que a descrição puramente atômica do sólido. Naturalmente esta aproximação se aplica quando a correlação intereletrônica é forte; este é o caso de muitos isolantes e dos elétrons 4f de metais terras-raras.

A equivalência destes dois métodos é total quando as camadas eletrônicas estão cheias mas não quando estão par

cialmente preenchidas, como é o caso particular, dos estados d e f parcialmente preenchidos dos metais de transição e de terras-raras, bem como dos actinídeos e seus compostos.

Como já descrito no capítulo anterior, os metais e compostos de terras-raras apresentam elétrons $4f$ extremamente localizados; suas camadas eletrônicas tem comportamento do tipo atômico. As terras-raras anômalas, porém, embora apresentando camadas $4f$ com características atômicas, têm estados com número de elétrons f diferentes muito próximos em energia. Esta ressonância permite o surgimento de transições entre configurações diferentes e os elétrons f adquirem um carácter de banda. Temos então um sistema com estados tanto localizados como coletivos. Uma descrição adequada, usando a teoria de correlação, para determinar um balanço entre funções de onda do tipo atômico e do tipo banda tornou-se então necessária, uma vez que as correlações entre elétrons em movimento são desprezadas no modelo de bandas. Estas correlações são particularmente importantes em bandas estreitas onde o comportamento atômico é mais pronunciado a exemplo da banda dos metais de transição e dos elétrons f das terras-raras anômalas.

Hubbard ⁽⁵⁸⁾ desenvolveu um modelo simples e hoje clássico para tratar correlações em bandas estreitas. O Hamiltoniano aproximado, conhecido como o modelo de Hubbard é:

$$H = \sum_{ij\sigma} T_{ij} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + \frac{U}{2} \sum_{i\sigma} n_{i\sigma} n_{i\bar{\sigma}} \quad (\text{II.1})$$

onde $c_{i\sigma}^+$ ($c_{j\sigma}$) é o operador de criação (aniquilação), na representação de Wannier, para um elétron do sítio i com spin σ . U é o termo de repulsão Coulombiana entre dois elétrons do mesmo sítio e T_{ij} é a transformada de Fourier, $T_{ij} = \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}} E_{\vec{k}} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_i - \vec{R}_j)}$, das energias dos estados de Bloch, representa a transferência de um elétron do sítio i para o sítio j . Da simplicidade deste modelo surgem as limitações da sua aplicabilidade a sistemas reais. Hubbard ⁽⁵⁸⁾ apresentou uma solução exata do Hamiltoniano (II.1) no limite atômico (largura de banda nula: $T_{ij} = T_0$) e uma solução aproximada, conhecida como aproximação Hubbard I, para o caso de largura de banda finita. Num trabalho posterior o próprio Hubbard introduziu correções de ordem superior à aproximação I, chamadas correções de espalhamento e de alargamento de ressonância; esta nova aproximação é conhecida como a aproximação Hubbard III ou da analogia de liga.

No caso das terras-raras, o Hamiltoniano de Hubbard seria apropriado para tratar da banda estreita (no caso os elétrons 4f). Porém, é necessário também uma banda de largura finita, correspondente aos estados d (banda de condução) e que permite uma ocupação não inteira dos elétrons f removidos de camada 4f, bem como considerar as interações de partícula única e de duas partículas, entre os elétrons localizados- f e os da banda- d . O modelo mais simples é o que leva em conta apenas a degenerescência de spin dos estados d e f (Coqblin e Blandin ⁽⁷⁾ consideraram degenerescências).

II.1 - Modelo de duas bandas

Um Hamiltoniano modelo para descrever sistemas de valência intermediária, pode ser obtido à partir de uma generalização do modelo de Hubbard ⁽⁵⁸⁾ para duas bandas.

$$H = \sum_{i\sigma} \left\{ \sum_m \left[E_{oi}^{(m)} n_{i\sigma}^{(m)} + \frac{U}{2} n_{i\sigma}^{(m)} n_{i\bar{\sigma}}^{(m)} \right] + G \sum_{\sigma'} n_{i\sigma}^f n_{i\sigma'}^d \right\} + \sum_{m,n} \sum_{i \neq j, \sigma} T_{ij}^{(m)(n)} a_{i\sigma}^{(m)\dagger} a_{j\sigma}^{(n)} \quad (\text{II.2})$$

onde os índices i, j são sítios e os índices (m) e (n) representam as bandas, no caso $m, n = d$ ou f . Os dois primeiros termos de (II.2) descrevem os elétrons (m) localizados nos níveis de energia $E_{oi}^{(m)}$, sendo $n_{i\sigma}^{(m)} = a_{i\sigma}^{(m)\dagger} a_{i\sigma}^{(m)}$, onde $a_{i\sigma}^{(m)\dagger}$ ($a_{i\sigma}^{(m)}$) são operadores fermiônicos que criam (aniquilam) um elétron tipo (m) no sítio i com spin σ e com repulsão Coulombiana $U^{(m)}$ para dois elétrons m no mesmo sítio. O 3º termo representa a interação Coulombiana direta entre elétrons d e f localizados no sítio i , por simplicidade é suposto uma interação de curto alcance cujo coeficiente constante é G . Finalmente, o 4º termo representa a interação de partícula única entre elétrons (m) e/ou (n) onde $T_{ij}^{(m)(n)}$ são os elementos da matriz transferência entre os elétrons (m) e/ou (n) nos sítios i e j .

O problema equacionado em (II.2) é estudado, segundo a literatura ^(16,58,84,85), através de vários métodos e técnicas diferentes. Nossa proposta para estudá-lo se baseia

num método diagramático à partir de um trabalho de Anda⁽⁸⁶⁾ que é uma generalização de um método proposto por Robert et al⁽⁸⁷⁾.

II.2 - Método diagramático para o problema de duas bandas

Como ponto de partida, separamos o Hamiltoniano (II.2) num Hamiltoniano local H_0 , que inclui todos os termos de correlação (interações de duas partículas), e um Hamiltoniano H_I , que contém todos os termos de transferência do sistema. A idéia central está em resolver o termo não perturbado H_0 , cujas funções de Green locais podem ser obtidas exatamente, e em considerar H_I como um termo de perturbação, tratado num método diagramático aproximado. Temos então:

$$H = H_0 + H_I \quad (\text{II.3})$$

$$H_0 = \sum_{i\sigma} \left\{ \sum_m \left[E_{0i}^{(m)} n_{i\sigma}^{(m)} + \frac{U}{2} n_{i\sigma}^{(m)} n_{i\bar{\sigma}}^{(m)} \right] + G \sum_{\sigma'} n_{i\sigma}^f n_{i\sigma'}^d \right\} \quad (\text{II.4})$$

$$H_I = \sum_{m,n} \sum_{i \neq j, \sigma} T_{ij}^{(m)(n)} a_{i\sigma}^{(m)} a_{j\sigma}^{(n)} \quad (\text{II.5})$$

As funções de Green deste sistema são definidas por:

$$G_{ij\sigma}^{(m)(n)}(t_1, -t_2) = \langle T_{\tau} a_{i\sigma}^{(m)}(t_1) a_{j\sigma}^{(n)}(t_2) \rangle \quad (\text{II.6})$$

onde T_τ é o operador de ordenamento temporal. De acordo com o procedimento padrão (Matsubara ⁽⁸⁸⁾, Abrikosov ⁽⁸⁹⁾), as funções de Green podem ser expandidas, a temperatura $T = 0$, como:

$$G_{ij,r}^{(m)(n)}(t_1, t_2) = -i \frac{\langle T_\tau a_{i,r}^{(m)}(t_1) a_{j,r}^{\dagger(n)}(t_2) S(-\infty, \infty) \rangle}{\langle S(-\infty, \infty) \rangle} \quad (\text{II.7})$$

onde,

$$S(-\infty, \infty) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-i)^n}{n!} \int_{-\infty}^{\infty} dt'_1 \int_{-\infty}^{\infty} dt'_2 \cdots \int_{-\infty}^{\infty} dt'_n H_I(t'_1) H_I(t'_2) \cdots H_I(t'_n) \quad (\text{II.8})$$

e para $T \neq 0$ ⁽⁸⁹⁾ com $t = i\tau$ e $0 < \tau < \beta = (k_B T)^{-1}$:

$$G_{ij,r}^{(m)(n)}(\tau_1, \tau_2) = \frac{\langle T_\tau a_{i,r}^{(m)}(\tau_1) a_{j,r}^{\dagger(n)}(\tau_2) S(\beta) \rangle_0}{\langle S(\beta) \rangle_0} \quad (\text{II.9})$$

onde,

$$S(\beta) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} \int_0^\beta dz'_1 \int_0^\beta dz'_2 \cdots \int_0^\beta dz'_n H_I(z'_1) H_I(z'_2) \cdots H_I(z'_n) \quad (\text{II.10})$$

Faremos uma análise do caso a $T \neq 0$. Sua extensão para $T = 0$ é imediata uma vez que isto é considerado no cálculo das médias térmicas. As médias canônicas em (II.9) são tomadas em relação a H_0 e os operadores $a_{i,r}^{(m)}(\tau)$ são expressos na repre

sentação de interação, ou seja,

$$a_{i\sigma}^{(m)}(\tau) = e^{H_0\tau} a_{i\sigma}^{(m)} e^{-H_0\tau} \quad (\text{II.11})$$

Expandindo $e^{H_0\tau}$ (90),

$$a_{i\sigma}^{(m)}(\tau) = a_{i\sigma}^{(m)} + [H_0, a_{i\sigma}^{(m)}] \tau + \frac{1}{2!} [H_0, [H_0, a_{i\sigma}^{(m)}]] \tau^2 + \dots \quad (\text{II.12})$$

Se as soluções de H_0 forem conhecidas, devemos ter que a relação,

$$[H_0, a_{i\sigma}^{(m)}] = \text{const. } a_{i\sigma}^{(m)} \quad (\text{II.13})$$

é satisfeita e deste modo o operador $a_{i\sigma}^{(m)}(\tau)$, na representação de interação, pode ser escrito como:

$$a_{i\sigma}^{(m)}(\tau) = e^{-E_m\tau} a_{i\sigma}^{(m)} \quad (\text{II.14})$$

onde E_m são as autoenergias de H_0 . Porém, o Hamiltoniano H_0 , definido em (II.4), contém interações de duas partículas (correlações eletrônicas, e as relações (II.13) e (II.14) não se verificam. Deste modo, o teorema de Wick ⁽⁹⁰⁾ não pode ser aplicado.

Anda ⁽⁸⁶⁾ propôs um método, para resolver H_0 exatamente no limite atômico usando projetores como Robert e Stevens ⁽⁸⁷⁾. Este método começa por definir novos operadores de

fermions, à partir dos já conhecidos $A_{i\sigma}^{(m)}$, e resolver as funções de Green do Hamiltoniano não perturbado, H_0 , exatamente. Estes novos operadores são definidos por:

$$A_{i\sigma}^{\alpha\beta\gamma(m)} = A_{i\sigma}^{(m)} \eta_{i\bar{\sigma}}^{(m)\alpha} \eta_{i\sigma}^{(n)\beta} \eta_{i\bar{\sigma}}^{(n)\gamma} \quad (\text{II.15})$$

onde $\alpha, \beta, \gamma = 1, 2$ (II.16a)

e,

$$\eta_{i\sigma}^{(m)1} = \eta_{i\sigma}^{(m)} \quad (\text{II.16b})$$

$$\eta_{i\sigma}^{(m)2} = 1 - \eta_{i\sigma}^{(m)} \quad (\text{II.16c})$$

com $m, n = d$ ou f .

Os operadores $A_{i\sigma}^{\alpha\beta\gamma(m)}$ verificam as seguintes propriedades:

$$\sum_{\alpha\beta\gamma} A_{i\sigma}^{\alpha\beta\gamma(m)} = A_{i\sigma}^{(m)} \quad (\text{II.17})$$

e

$$[A_{i\sigma}^{\alpha\beta\gamma(m)}, H_0] = E_{\alpha\beta\gamma}^{(m)} A_{i\sigma}^{\alpha\beta\gamma(m)} \quad (\text{II.18})$$

onde

$$E_{\alpha\beta\gamma}^{(m)} = E_0^{(m)} + (2 - \alpha) U^{(m)} + (4 - \beta - \gamma) G \quad (\text{II.19})$$

Usando a relação (II.17), o operador $a_{i\sigma}^{(m)}(\tau)$ na representação de interação (II.14), pode agora ser expresso por:

$$a_{i\sigma}^{(m)}(\tau) = \sum_{\alpha\beta\gamma} e^{-E_{\alpha\beta\gamma}\tau} a_{i\sigma}^{(m)\alpha} \eta_{i\sigma}^{(m)\beta} \eta_{i\sigma}^{(m)\gamma} \quad (II.20)$$

Voltando a expansão da função de Green, na eq. (II.9), e considerando apenas os diagramas conectados, teremos

$$G_{ij\sigma}^{(m)(n)}(\tau_1, \tau_2) = - \sum_n \frac{(-1)^n}{n!} \int_0^\beta d\tau_1' \int_0^\beta d\tau_2' \dots \int_0^\beta d\tau_n' \langle T_\tau [a_{i\sigma}^{(m)}(\tau_1) a_{j\sigma}^{\dagger(m)}(\tau_2) \dots H_I(\tau_1') \dots H_I(\tau_n')] \rangle_{\text{conec.}} \quad (II.21)$$

$$= - \sum_n \frac{(-1)^n}{n!} \int_0^\beta d\tau_1' \int_0^\beta d\tau_2' \dots \int_0^\beta d\tau_n' T_n \left\{ e^{-\beta H_0} T_\tau [a_{i\sigma}^{(m)}(\tau_1) a_{j\sigma}^{\dagger(m)}(\tau_2) H_I(\tau_1') H_I(\tau_2') \dots H_I(\tau_n')] \right\}_{\text{conec.}} \quad (II.22)$$

com $\tau_1' > \tau_2' > \dots > \tau_n'$.

O cálculo das médias, em (II.22), é simplificado pela aplicação do teorema de Wick o qual estabelece que o valor esperado, no estado fundamental não perturbado, do produto de operadores ordenados no tempo é a soma de todos os possíveis produtos de contrações. Deste modo, as médias em (II.22) terão a forma típica,

$$\langle T_\tau a_{i\sigma}^{(m)}(\tau_1) a_{j\sigma}^{\dagger(m)}(\tau_2) a_{i\sigma}(\tau_1') a_{j\sigma}(\tau_2') \dots a_{n\sigma}(\tau_n') \rangle \quad (II.23)$$

onde $\alpha_{n\sigma_n}(z'_n)$ representa um operador, de criação ou aniquilação, para o elétron localizado no sítio i_n com spin σ_n .

Substituindo os operadores $a_{i\sigma}^{(m)}(z)$ por uma expressão em termos dos operadores $A_{i\sigma}^{\alpha\beta\gamma}(z)$, definidos em (II.15)

$$a_{i\sigma}^{(m)}(z) = \sum_{\alpha\beta\gamma} A_{i\sigma}^{\alpha\beta\gamma}(z) = \sum_{\alpha\beta\gamma} a_{i\sigma}^{(m)}(z) \eta_{i\sigma}^{(m)\alpha}(z) \eta_{i\sigma}^{(m)\beta}(z) \eta_{i\sigma}^{(m)\gamma}(z) \quad (\text{II.24})$$

e usando o procedimento usual de derivação do teorema de Wick generalizado ⁽⁹⁰⁾, teremos (supondo um ordenamento em τ).

$$\begin{aligned} & \text{Tr} \left\{ e^{-\beta H_0} A_{i\sigma}^{\alpha\beta\gamma}(z_1) \alpha_{i\sigma_1}(z'_1) \alpha_{2\sigma_2}(z'_2) \cdots \alpha_{n\sigma_n}(z'_n) \right\} = \\ & = \text{Tr} \left\{ e^{-\beta H_0} \left[A_{i\sigma}^{\alpha\beta\gamma}(z_1), a_{j\sigma}^{\dagger(n)}(z_2) \right]_+ \alpha_{i\sigma_1}(z'_1) \alpha_{2\sigma_2}(z'_2) \cdots \alpha_{n\sigma_n}(z'_n) \right\} - \\ & \text{Tr} \left\{ e^{-\beta H_0} a_{j\sigma}^{\dagger(n)}(z_2) \left[A_{i\sigma}^{\alpha\beta\gamma}(z_1), \alpha_{i\sigma_1}(z'_1) \right]_+ \alpha_{2\sigma_2}(z'_2) \cdots \alpha_{n\sigma_n}(z'_n) \right\} + \cdots \\ & \cdots - \text{Tr} \left\{ e^{-\beta H_0} a_{j\sigma}^{\dagger(n)}(z_2) \alpha_{i\sigma_1}(z'_1) \alpha_{2\sigma_2}(z'_2) \cdots \alpha_{n\sigma_n}(z'_n) A_{i\sigma}^{\alpha\beta\gamma}(z_1) \right\} \end{aligned}$$

(II.25)

Pelas propriedades cíclicas do traço (Tr), o último termo de (II.25) pode ser reescrito como

$$\begin{aligned} & \text{Tr} \left\{ e^{-\beta H_0} \dagger^{(n)} a_{j\sigma}(\tau_2) \alpha_{1\sigma_1}(\tau_1') \alpha_{2\sigma_2}(\tau_2') \cdots \alpha_{n\sigma_n}(\tau_n') A_{i\sigma}(\tau_1) \right\} = \\ & \text{Tr} \left\{ e^{-\beta H_0} e^{\beta H_0} \alpha_{i\sigma}(\tau_1) e^{-\beta H_0} \dagger^{(n)} a_{j\sigma}(\tau_2) \alpha_{1\sigma_1}(\tau_1') \alpha_{2\sigma_2}(\tau_2') \cdots \alpha_{n\sigma_n}(\tau_n') \right\} \end{aligned} \quad (\text{II.26})$$

Diferenciando $e^{\beta H_0} \alpha_{i\sigma}(\tau) e^{-\beta H_0}$ em relação a $\beta = (k_B T)^{-1}$,

$$\frac{d}{d\beta} \left[e^{\beta H_0} \alpha_{i\sigma}(\tau) e^{-\beta H_0} \right] = -e^{\beta H_0} [H_0, \alpha_{i\sigma}(\tau)] e^{-\beta H_0} \quad (\text{II.27})$$

e substituindo (II.18) em (II.27), teremos

$$\frac{d}{d\beta} \left[e^{\beta H_0} \alpha_{i\sigma}(\tau) e^{-\beta H_0} \right] = e^{\beta H_0} \alpha_{i\sigma}(\tau) e^{-\beta H_0} E_{\alpha_{i\sigma}}^{(m)} \quad (\text{II.28})$$

ou ainda,

$$e^{\beta H_0} \alpha_{i\sigma}(\tau) e^{-\beta H_0} = \alpha_{i\sigma}(\tau) e^{-\beta E_{\alpha_{i\sigma}}^{(m)}} \quad (\text{II.29})$$

A expressão (II.25) pode então ser reescrita na forma:

$$\begin{aligned} & \text{Tr} \left\{ e^{-\beta H_0} \alpha_{i\sigma}(\tau_1) a_{j\sigma}(\tau_2) \alpha_{1\sigma_1}(\tau_1') \alpha_{2\sigma_2}(\tau_2') \cdots \alpha_{n\sigma_n}(\tau_n') \right\} = \\ & \frac{1}{1 + e^{-\beta E_{\alpha_{i\sigma}}^{(m)}}} \left\{ \text{Tr} \left\{ e^{-\beta H_0} \left[\alpha_{i\sigma}(\tau_1), a_{j\sigma}(\tau_2) \right] \alpha_{1\sigma_1}(\tau_1') \alpha_{2\sigma_2}(\tau_2') \cdots \alpha_{n\sigma_n}(\tau_n') \right\} + \cdots \right. \\ & \left. \cdots + (-1)^n \text{Tr} \left\{ e^{-\beta H_0} \dagger^{(n)} a_{j\sigma}(\tau_2) \alpha_{1\sigma_1}(\tau_1') \alpha_{2\sigma_2}(\tau_2') \cdots \alpha_{n-1\sigma_{n-1}}(\tau_{n-1}') \left[\alpha_{i\sigma}(\tau_1), \alpha_{n\sigma_n}(\tau_n') \right] \right\} \right\} \end{aligned} \quad (\text{II.30})$$

Somando a expressão (II.34) sobre α, β, γ e definindo os operadores presentes nas contrações, $[A_{i\sigma}^{\alpha\beta\gamma(m)}(z), \dots]$, na representação de Heisenberg, resulta:

$$\langle T_z A_{i\sigma}^{(m)}(\tau_1) a_{j\sigma}^{\dagger(n)}(\tau_2) \alpha_{i\sigma}(\tau_1') \alpha_{2\sigma_2}(\tau_2') \dots \alpha_{n\sigma_n}(\tau_n') \rangle =$$

$$\langle [G_{i\sigma}^{(m)}(\tau_1 - \tau_2), a_{j\sigma}^{\dagger(n)}(\tau_2)]_+ \alpha_{i\sigma}(\tau_1') \alpha_{2\sigma_2}(\tau_2') \dots \alpha_{n\sigma_n}(\tau_n') \rangle + \dots$$

$$\dots + (-1)^n \langle a_{j\sigma}^{\dagger(n)}(\tau_2) \alpha_{i\sigma}(\tau_1') \alpha_{2\sigma_2}(\tau_2') \dots \alpha_{n-1\sigma_{n-1}}(\tau_{n-1}') [G_{i\sigma}^{(m)}(\tau_1 - \tau_n), \alpha_{n\sigma_n}(\tau_n')]_+ \rangle$$

(II.31)

onde o operador $G_{i\sigma}^{(m)}(\tau_1 - \tau_2)$ é definido por

$$G_{i\sigma}^{(m)}(\tau_1 - \tau_2) = \sum_{\alpha\beta\gamma} e^{-E_{\alpha\beta\gamma}^{(m)}(\tau_1 - \tau_2)} \frac{A_{i\sigma}^{(m)} \eta_{i\bar{\sigma}}^{(m)\alpha} \eta_{i\sigma}^{(m)\beta} \eta_{i\bar{\sigma}}^{(m)\gamma}}{1 + e^{-\beta E_{\alpha\beta\gamma}^{(m)}}}$$

(II.32)

com $m \neq n$ e $n, m = d$ ou f .

As contrações em (II.31) são diferentes de zero somente para operadores do mesmo tipo, ou seja, para $m = n$. Portanto,

$$\left[\frac{G_{i\sigma}^{(m)}(\tau_1 - \tau_2)}{1 + e^{-\beta E_{\alpha\beta\gamma}^{(m)}}}, a_{j\sigma}^{\dagger(n)} \right] = \underbrace{A_{i\sigma}^{(m)}(\tau_1)} a_{j\sigma}^{\dagger(n)}(\tau_2) = \sum_{\alpha\beta\gamma} e^{-\beta E_{\alpha\beta\gamma}^{(m)}} \frac{\eta_{i\bar{\sigma}}^{(m)\alpha} \eta_{i\sigma}^{(m)\beta} \eta_{i\bar{\sigma}}^{(m)\gamma}}{1 + e^{-\beta E_{\alpha\beta\gamma}^{(m)}}}$$

(II.33)

Como podemos observar, a contração (II.33) não é um número (c-number) mas sim um operador; isto vem do fato de considerarmos as correlações eletrônicas incluídas no Hamiltoniano H_0 . Se estas correlações não existissem, $G = 0$ e $U^{(m)} = 0$, os anticomutadores em (II.31) seriam números e esta relação poderia ser aplicada de forma iterativa para a obtenção das médias térmicas, como sendo o produto de locadores (funções de Green localizadas) e propagadores (elementos não diagonais originados pelo termo H_I). Neste caso um teorema de Wick generalizado seria obtido.

Entretanto, como incluímos correlações eletrônicas em H_0 , os anticomutadores (II.33) resultam em operadores e o teorema de Wick generalizado não é mais válido, ou seja, a expansão diagramática para a obtenção das funções de Green do Hamiltoniano total (II.3), não é aplicável. Para que a técnica de expansão diagramática possa ser usada, é imposto que os anticomutadores do tipo (II.33) são números por fazermos a seguinte aproximação nos operadores :

$$G_{i\bar{i}}^{(m)}(\tau_1, \tau_2) \approx A_{i\bar{i}}^{(m)} \sum_{\alpha\beta\gamma} \frac{\langle \eta_{i\bar{i}}^{(m)\alpha} \eta_{i\bar{i}}^{(m)\beta} \eta_{i\bar{i}}^{(m)\gamma} \rangle}{1 + e^{-\beta E_{\alpha\beta\gamma}^{(m)}}}$$

(II.34)

onde a média térmica em (II.34) é tomada sobre o Hamiltoniano total $H = H_0 + H_I$. Neste ponto as aproximações de Ando⁽⁸⁶⁾ e Robert et al⁽⁸⁷⁾ diferem; estes tomam as médias em (II.34) sobre as autofunções do Hamiltoniano não perturbado H_0 . A aproximação aqui utilizada, (II.34), leva qualquer produto de operadores locais, ordenados em τ , a uma série de fatorizações que tem a forma do teorema de Wick.

As funções de Green locais, $g_{i\sigma}^{(m)}(\tau)$, que são soluções do Hamiltoniano H_0 , são definidas pelas contrações

$$g_{i\sigma}^{(m)}(\tau_1 - \tau_2) = \left[\frac{G_{i\sigma}^{(m)}(\tau_1 - \tau_2), a_{j\sigma}^{\dagger(m')}}{1 + e^{-\beta E_{\alpha\beta\sigma}^{(m)}}} \right] = \sum_{\alpha\beta\gamma} \frac{\langle \eta_{i\sigma}^{(m)\alpha} \eta_{i\sigma}^{(m)\beta} \eta_{i\sigma}^{(m)\gamma} \rangle}{1 + e^{-\beta E_{\alpha\beta\sigma}^{(m)}}} e^{-E_{\alpha\beta\sigma}^{(m)}(\tau_1 - \tau_2)} \delta_{m,m'} \delta_{i,j} \quad (\text{II.35})$$

cuja transformada de Fourier é definida por:

$$g_{i\sigma}^{(m)}(\omega_\nu) = \int_0^\beta g_{i\sigma}^{(m)}(\tau) e^{i\omega_\nu \tau} d\tau \quad (\text{II.36})$$

onde ω_ν são as frequências de Matsubara⁽⁸⁸⁾

$$\omega_\nu = (2\nu + 1)\pi k_B T, \quad \nu = 0, \pm 1, \pm 2 \dots \quad (\text{II.37})$$

De (II.36) obtemos

$$g_{i\sigma}^{(m)}(\omega_\nu) = \sum_{\alpha\beta\gamma} \frac{\langle \eta_{i\sigma}^{(m)\alpha} \eta_{i\sigma}^{(m)\beta} \eta_{i\sigma}^{(m)\gamma} \rangle}{i\omega_\nu - E_{\alpha\beta\sigma}^{(m)}} \quad (\text{II.38})$$

Uma análise diagramática do problema inicial, definido em (II.3), torna-se agora simples e é análoga ao caso de um sistema num campo externo onde os gráficos podem ser somados exatamente. A equação diagramática de Dyson ⁽⁴⁶⁾ para este caso pode ser escrita como:

$$G_{ij,\sigma}^{(m)(n)}(\omega_\nu) = g_{ij,\sigma}^{(m)}(\omega_\nu) \delta_{ij} \delta_{mn} + g_{i\sigma}^{(m)}(\omega_\nu) \sum_p \sum_q T_{ip}^{(m)(l)} G_{pj,\sigma}^{(l)(n)}(\omega_\nu) \quad (\text{II.39})$$

onde $g_{i\sigma}^{(m)}(\omega_\nu)$ são os locadores (funções de Green locais) e $T_{ip}^{(m)(l)}$ os propagadores.

Numa visão pictórica da expansão diagramática, teremos

$$G_{ij,\sigma}^{(m)(n)}(\omega_\nu) = \left| \begin{array}{c} i^{(m)} \\ \vdots \\ j^{(n)} \end{array} \right| \quad , \quad (\text{II.40a})$$

$$g_{i\sigma}^{(m)}(\omega_\nu) = \bullet i^{(m)} \quad (\text{II.40b})$$

e

$$T_{ij}^{(m)(n)} = \left| \begin{array}{c} i^{(m)} \\ \vdots \\ j^{(n)} \end{array} \right| \quad (\text{II.40c})$$

Somando estes "gráficos" resulta

$$\begin{array}{c} i^{(m)} \\ ||| \\ j^{(n)} \end{array} = \bullet \delta_{ij} \delta_{mn} + \begin{array}{c} \bullet i^{(m)} \\ | p(l) \\ ||| \\ j^{(n)} \end{array} \quad (\text{II.40d})$$

Se o sistema em estudo tem simetria translacional, podemos fazer a transformada de Fourier de (II.39), resultando

$$G_{kr}^{(m)(n)}(\omega_\nu) = \left(g_\sigma^{-1(r)}(\omega_\nu) \delta_{mn} - T_k^{(r)(s)} \right) D_{kr}^{-1}(\omega_\nu) \quad (\text{II.41})$$

$s \neq n$
 $r \neq m$

onde

$$D_{kr}(\omega_\nu) = \left(g_\sigma^{-1(d)}(\omega_\nu) - T_k^{(d)(d)} \right) \left(g_\sigma^{-1(f)}(\omega_\nu) - T_k^{(f)(f)} \right) - \left(T_k^{(d)(f)} \right)^2 \quad (\text{II.42})$$

A equação de $g_\sigma^{(m)}(\omega_\nu)$ envolve o conhecimento de valores médios do tipo $\langle \eta_{i\bar{r}}^{(m)\alpha} \eta_{i\bar{\sigma}}^{(n)\beta} \eta_{i\bar{\sigma}}^{(n)\gamma} \rangle$, o que requer o cálculo de funções de Green de ordens mais altas, no caso, de segunda e terceira ordem. Estas funções de Green de ordens mais altas são definidas por

$$\Gamma_{ij, \beta\sigma, \sigma}^{(m)(m')}(\omega_\nu) = \langle \langle \eta_{i\bar{r}}^{(m)\beta} \eta_{i\bar{\sigma}}^{(n)\gamma} a_{i\bar{\sigma}}^{(m)} ; a_{j\bar{\sigma}}^{(m')} \rangle \rangle \quad (\text{II.43})$$

Da mesma forma que foi obtida uma equação diagramática para a função de Green de uma partícula, em (II.39), obtemos para a função de Green (II.43)

$$\Gamma_{ij,\beta r,\sigma}^{(m)(m')}(\omega_\nu) = \Gamma_{ij,\beta r,\sigma}^{(m)0}(\omega_\nu) \delta_{ij} \delta_{mm'} + \Gamma_{ij,\beta r,\sigma}^{(m)0}(\omega_\nu) \sum_p T_{ip}^{(m)(\ell)} G_{pj,\sigma}^{(\ell)(m')}(\omega_\nu) \quad (\text{II.44a})$$

onde

$$\Gamma_{ij,\beta r,\sigma}^{(m)0}(\omega_\nu) = \sum_\alpha \frac{\langle n_{i\bar{\sigma}}^{(m)} n_{i\sigma}^{(n)\beta} n_{i\bar{\sigma}}^{(n)\gamma} \rangle}{i\omega_\nu - E_{\alpha\beta r}^{(m)}} \quad (\text{II.44b})$$

Os valores médios em (II.38) e (II.44b) são calculados por re solver autoconsistentemente as equações:

$$\langle n_{i\sigma}^{(m)} \rangle = k_B T \sum_\nu e^{i\omega_\nu \eta} G_{ii,\sigma}^{(m)(m)}(\omega_\nu) \quad (\text{II.45a})$$

$$\langle n_{i\bar{\sigma}}^{(m)} n_{i\sigma}^{(n)\beta} n_{i\bar{\sigma}}^{(n)\gamma} \rangle = k_B T \sum_\nu e^{i\omega_\nu \eta} \Gamma_{ii,\beta r,\sigma}^{(m)(m)}(\omega_\nu) \quad (\text{II.45b})$$

definidas de acordo com Matsubara (88).

Uma observação da equação (II.42) nos mostra que quando o elemento de matriz de transferência entre elétrons diferentes for zero (hibridização nula), esta equação corresponde a aproximação Hubbard-I (58) para duas bandas desacopladas. Neste caso, com $T_k^{df} = 0$, temos uma extensão da aproximação Hubbard-I.

Usaremos, no capítulo seguinte, este método diagramático para calcular as densidades de estado de um sistema de valência intermediária.

III. MÉTODO DIAGRAMÁTICO PARA VALÊNCIA INTERMEDIÁRIA

Usaremos agora o método diagramático descrito no capítulo anterior, para calcular o número de ocupação e densidade de estados de um sistema de valência intermediária, descrito por um Hamiltoniano de duas bandas.

O Hamiltoniano do sistema que nos propomos a estudar é descrito ⁽⁶⁰⁾ por:

$$H = H_0 + H_I \quad (\text{III.1})$$

$$H = \sum_{i\sigma} \left[E_0 f_{i\sigma}^\dagger f_{i\sigma} + E_B d_{i\sigma}^\dagger d_{i\sigma} + \frac{1}{2} U f_{i\sigma}^\dagger f_{i\sigma} f_{i\sigma}^\dagger f_{i\sigma} \right. \\ \left. + G \sum_{\sigma'} f_{i\sigma}^\dagger f_{i\sigma} d_{i\sigma'}^\dagger d_{i\sigma'} \right] \quad (\text{III.2})$$

$$H_I = \sum_{\substack{i \neq j \\ \sigma}} T_{ij} d_{i\sigma}^\dagger d_{j\sigma} + V \sum_{i\sigma} \left[d_{i\sigma}^\dagger f_{i\sigma} + f_{i\sigma}^\dagger d_{i\sigma} \right] \quad (\text{III.3})$$

onde $f_{i\sigma}^+$ ($d_{i\sigma}^+$) é o operador de campo que cria um estado f (condução) no sítio i com spin σ , E_0 é a energia dos elétrons- f localizados, E_B a energia dos elétrons de condução, U é o termo de repulsão Coulombiana entre elétrons f num mesmo sítio da rede, G é o termo de repulsão Coulombiana entre elétrons- f e de condução- d num mesmo sítio, T_{ij} é o elemento de matriz transferência entre elétrons de condução e V é a hibridização local entre elétrons- f e- d .

Seguindo o procedimento do cap. II, definimos novos operadores em termos dos usuais $f^+(f)$ e $d^+(d)$:

$$F_{i\sigma}^{\alpha\beta\gamma} = f_{i\sigma}^{\alpha} n_{i\bar{\sigma}}^{\beta} n_{i\sigma}^{\gamma} n_{i\bar{\sigma}}^{\delta} \quad (\text{III.4a})$$

$$D_{i\sigma}^{\alpha\beta\gamma} = d_{i\sigma}^{\alpha} n_{i\bar{\sigma}}^{\beta} n_{i\sigma}^{\gamma} n_{i\bar{\sigma}}^{\delta}, \quad \alpha, \beta, \gamma = 1, 2 \quad (\text{III.4b})$$

onde

$$n_{i\sigma}^{f(d)\alpha} = \begin{cases} n_{i\sigma}^{f(d)} & , \alpha = 1 \\ 1 - n_{i\sigma}^{f(d)} & , \alpha = 2 \end{cases} \quad (\text{III.4c})$$

A propriedades verificadas por $F_{i\sigma}^{\alpha\beta\gamma}$ e $D_{i\sigma}^{\alpha\beta\gamma}$ são:

$$f_{i\sigma} = \sum_{\alpha\beta\gamma} F_{i\sigma}^{\alpha\beta\gamma} \quad (\text{III.5a})$$

$$d_{i\sigma} = \sum_{\alpha\beta\gamma} D_{i\sigma}^{\alpha\beta\gamma} \quad (\text{III.5b})$$

$$[f_{i\sigma}, H_0] = E_{\alpha\beta\gamma}^f F_{i\sigma}^{\alpha\beta\gamma} \quad (\text{III.6a})$$

$$[d_{i\sigma}, H_0] = E_{\alpha\beta\gamma}^d D_{i\sigma}^{\alpha\beta\gamma} \quad (\text{III.6b})$$

onde

$$E_{\alpha\beta\gamma}^f = E_0 + (2-\alpha)U + (4-\beta-\gamma)G \quad (\text{III.7a})$$

$$E_{\alpha\beta\gamma}^d = E_B + (4-\beta-\gamma)G \quad (\text{III.7b})$$

ou

$$E_{222}^f = E_0 \quad ; \quad E_{221}^f = E_{212}^f = E_0 + G \quad ;$$

$$E_{122}^f = E_0 + U \quad ; \quad E_{112}^f = E_{121}^f = E_0 + U + G \quad ; \quad (\text{III.8a})$$

$$E_{211}^f = E_0 + 2G \quad ; \quad E_{111}^f = E_0 + U + 2G$$

$$E_{222}^d = E_{122}^d = E_B$$

$$E_{112}^d = E_{121}^d = E_{212}^d = E_{221}^d = E_B + G \quad (\text{III.8b})$$

$$E_{111}^d = E_{211}^d = E_B + 2G$$

As energias $E_{\alpha\beta\gamma}^f$ e $E_{\alpha\beta\gamma}^d$ correspondem aos estados eletrônicos seguintes: E_0 corresponde a energia de um elétron f num sítio do cristal; $E_0 + U$ à energia de um elétron f num sítio que tenha outro elétron f e um elétron d , e $E_0 + U + 2G$ à energia de um elétron f num sítio com dois elétrons d e outro elétron f . Do mesmo modo, E_D corresponde a energia de um elétron d num sítio do cristal, $E_D + G$ a energia de um elétron d num sítio que tenha um elétron f e $E_D + 2G$, à energia de um elétron d num sítio que tenha dois elétrons f com spins opostos.

Com isto o Hamiltoniano local H_0 pode ser resolvido exatamente em termos dos novos operadores. As funções de Green atômicas correspondentes são:

$$g_{i\bar{i}}^f(\omega) = \sum_{\alpha\beta\gamma} \frac{\langle n_{i\bar{i}}^{f\alpha} n_{i\bar{i}}^{d\beta} n_{i\bar{i}}^{d\gamma} \rangle}{\omega - E_{\alpha\beta\gamma}^f} \quad (\text{III.9a})$$

$$g_{i\bar{i}}^d(\omega) = \sum_{\alpha\beta\gamma} \frac{\langle n_{i\bar{i}}^{d\alpha} n_{i\bar{i}}^{f\beta} n_{i\bar{i}}^{f\gamma} \rangle}{\omega - E_{\alpha\beta\gamma}^d} \quad (\text{III.9a})$$

ou mais explicitamente:

$$\begin{aligned}
g_{i\sigma}^f(\omega) = & \frac{1}{\omega - E_{222}^f} \left[1 - \langle n_{i\sigma}^f \rangle - \langle n_{i\sigma}^d \rangle - \langle n_{i\sigma}^d \rangle + \langle n_{i\sigma}^f n_{i\sigma}^d \rangle + \right. \\
& \left. + \langle n_{i\sigma}^f n_{i\sigma}^d \rangle + \langle n_{i\sigma}^d n_{i\sigma}^d \rangle - \langle n_{i\sigma}^f n_{i\sigma}^d n_{i\sigma}^d \rangle \right] + \\
& \frac{1}{\omega - E_{221}^f} \left[\langle n_{i\sigma}^d \rangle + \langle n_{i\sigma}^d \rangle - \langle n_{i\sigma}^f n_{i\sigma}^d \rangle - \langle n_{i\sigma}^f n_{i\sigma}^d \rangle - 2 \langle n_{i\sigma}^d n_{i\sigma}^d \rangle + \right. \\
& \left. + 2 \langle n_{i\sigma}^f n_{i\sigma}^d n_{i\sigma}^d \rangle \right] + \frac{1}{\omega - E_{121}^f} \left[\langle n_{i\sigma}^f n_{i\sigma}^d \rangle + \langle n_{i\sigma}^f n_{i\sigma}^d \rangle - 2 \langle n_{i\sigma}^f n_{i\sigma}^d n_{i\sigma}^d \rangle \right] + \\
& \frac{1}{\omega - E_{122}^f} \left[\langle n_{i\sigma}^f n_{i\sigma}^d n_{i\sigma}^d \rangle - \langle n_{i\sigma}^f n_{i\sigma}^d \rangle - \langle n_{i\sigma}^f n_{i\sigma}^d \rangle + \langle n_{i\sigma}^f \rangle \right] + \\
& \frac{1}{\omega - E_{211}^f} \left[\langle n_{i\sigma}^d n_{i\sigma}^d \rangle - \langle n_{i\sigma}^f n_{i\sigma}^d n_{i\sigma}^d \rangle \right] + \frac{\langle n_{i\sigma}^f n_{i\sigma}^d n_{i\sigma}^d \rangle}{\omega - E_{111}^f} \quad (\text{III. 10a})
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
g_{i\sigma}^d(\omega) = & \frac{1}{\omega - E_{222}^d} \left[1 - \langle n_{i\sigma}^f \rangle - \langle n_{i\sigma}^f \rangle + \langle n_{i\sigma}^f n_{i\sigma}^f \rangle \right] + \\
& \frac{1}{\omega - E_{221}^d} \left[\langle n_{i\sigma}^f \rangle + \langle n_{i\sigma}^f \rangle - \langle n_{i\sigma}^f n_{i\sigma}^f \rangle \right] + \\
& \frac{1}{\omega - E_{211}^d} \left[\langle n_{i\sigma}^f n_{i\sigma}^f \rangle \right] \quad (\text{III. 10b})
\end{aligned}$$

onde as freqüências ω são valores contínuos para $T = 0$ e são as freqüências de Matsubara ⁽⁸⁸⁾ $\omega_\nu = (2\nu + 1)\pi k_B T$, para $T \neq 0$ (Ver § 3). Os valores médios que aparecem nas equações (III.9a) e (III.9b) são calculados autoconsistentemente por equações análogas às (II.39) e (II.44). Como estamos supondo que o sistema seja um invariante translacional, isto é, $\langle n_{i\sigma} \rangle = \langle n_\sigma \rangle$, equação (II.41) pode ser aplicada e teremos o seguinte conjunto de equações:

$$G_{k\sigma}^{dd}(\omega) = g_\sigma^d(\omega) \left[1 + (E_k - E_B) G_{k\sigma}^{dd}(\omega) + V G_{k\sigma}^{fd}(\omega) \right] \quad (\text{III.11})$$

$$G_{k\sigma}^{ff}(\omega) = g_\sigma^f(\omega) + g_\sigma^f(\omega) V G_{k\sigma}^{df}(\omega) \quad (\text{III.12})$$

$$G_{k\sigma}^{fd}(\omega) = g_\sigma^f(\omega) V G_{k\sigma}^{dd}(\omega) \quad (\text{III.13})$$

$$G_{k\sigma}^{df}(\omega) = g_\sigma^d(\omega) \left[(E_k - E_B) G_{k\sigma}^{df}(\omega) + V G_{k\sigma}^{ff}(\omega) \right] \quad (\text{III.14})$$

onde

$$E_k = \frac{1}{N} \sum_{ij} T_{ij} e^{-ik \cdot (R_i - R_j)} \quad (\text{III.15})$$

Com isto obtemos:

$$G_{k\sigma}^{dd}(\omega) = \left[g_{\sigma}^{-1d}(\omega) - v^2 g_{\sigma}^f(\omega) + \epsilon_B - \epsilon_k \right] \quad (\text{III.16})$$

$$G_{k\sigma}^{ff}(\omega) = g_{\sigma}^f(\omega) \left[g_{\sigma}^{-1d}(\omega) + \epsilon_B - \epsilon_k \right] G_{k\sigma}^{dd}(\omega) \quad (\text{III.17})$$

As funções de Green de ordem mais alta, relacionadas às médias de produtos de operadores número, ver (II.43) - (II.44b), são também calculadas por equações de Dyson análogas as anteriores. Distinguimos aqui as funções de Green de 2ª ordem, relacionada às médias do produto de dois operadores número e as funções de Green de 3ª ordem, relacionadas às médias do produto de três operadores número, por defini-las:

$$\Lambda_{i\sigma}^{(m)(n)}(\omega) = \langle\langle n_{i\sigma}^{(m)} a_{i\sigma}^{(n)} ; a_{i\sigma}^{\dagger(n)} \rangle\rangle \quad m, n = d \text{ ou } f \quad (\text{III.18a})$$

$$\Gamma_{i\sigma}^{(n)}(\omega) = \langle\langle n_{i\sigma}^{(m)} n_{i\sigma}^{(m)} a_{i\sigma}^{(n)} ; a_{i\sigma}^{\dagger(n)} \rangle\rangle \quad (\text{III.18b})$$

$m \neq n ; m, n = d \text{ ou } f$

onde

$$a_{i\sigma}^{(n)} = \begin{cases} d_{i\sigma} & , n = d \\ f_{i\sigma} & , n = f \end{cases} \quad (\text{III.18c})$$

As funções de Green $\Lambda_{i\sigma}$ e $\Gamma_{i\sigma}$ são obtidas por meio das equações de Dyson:

$$\tilde{\Lambda} = \tilde{\Lambda}^{(0)} + \tilde{\Lambda}^{(0)} \tilde{W} \tilde{G} \quad (\text{III.19a})$$

$$\tilde{\Gamma} = \tilde{\Gamma}^{(0)} + \tilde{\Gamma}^{(0)} \tilde{W} \tilde{G} \quad (\text{III.19b})$$

onde as expressões explícitas para as funções atômicas de ordem mais alta, $\Lambda_{\sigma}^{(0)}$ e $\Gamma_{\sigma}^{(0)}$ são:

$$\tilde{\Lambda}^{(0)} = \begin{pmatrix} \Lambda_{is}^{ff(0)} & \Lambda_{is}^{fd(0)} \\ \Lambda_{is}^{df(0)} & \Lambda_{is}^{dd(0)} \end{pmatrix} = \sum_{\beta r} \begin{pmatrix} \langle n_{\bar{c}}^f n_{\bar{c}}^{d\beta} n_{\bar{c}}^{d\sigma} \rangle & \langle n_{\bar{c}}^{d\beta} n_{\bar{c}}^{fr} n_{\bar{c}}^f \rangle \\ \langle n_{\bar{c}}^{d\beta} n_{\bar{c}}^{fr} n_{\bar{c}}^f \rangle & \langle n_{\bar{c}}^d n_{\bar{c}}^{\beta} n_{\bar{c}}^{f\sigma} \rangle \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \omega - E_{i\beta r}^f \\ \omega - E_{i\beta r}^d \end{pmatrix} \quad (\text{III.20})$$

$$\tilde{\Gamma}^{(0)} = \begin{pmatrix} \Gamma_{\sigma}^{f(0)} & 0 \\ 0 & \Gamma_{\sigma}^{d(0)} \end{pmatrix} = \sum_{\alpha} \begin{pmatrix} \langle n_{\bar{c}}^{f\alpha} n_{\bar{c}}^d n_{\bar{c}}^d \rangle & 0 \\ 0 & \langle n_{\bar{c}}^{d\alpha} n_{\bar{c}}^f n_{\bar{c}}^f \rangle \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \omega - E_{\alpha 11}^f \\ \omega - E_{\alpha 11}^d \end{pmatrix} \quad (\text{III.21})$$

com

$$\tilde{W} = \begin{pmatrix} 0 & V \\ V & E_{\bar{c}} - E_B \end{pmatrix} \quad (\text{III.22})$$

e

$$\tilde{G} = \begin{pmatrix} G_{kr}^{tt} & G_{kr}^{td} \\ G_{kr}^{dt} & G_{kr}^{dd} \end{pmatrix} \quad (\text{III.23})$$

Obtemos então,

$$\Lambda_{kr}^{tt}(\omega) = \Lambda_r^{tt(0)}(\omega) \left[1 + V^2 g_r^f(\omega) G_{kr}^{dd}(\omega) \right] \quad (\text{III.24})$$

$$\Lambda_{kr}^{dd}(\omega) = \Lambda_r^{dd(0)}(\omega) \left[1 + (\epsilon_k - \epsilon_B + V^2 g_r^f(\omega)) G_{kr}^{dd}(\omega) \right] \quad (\text{III.25})$$

$$\Lambda_{kr}^{df}(\omega) = \Lambda_r^{df(0)}(\omega) \left[1 + (\epsilon_k - \epsilon_B + V^2 g_r^f(\omega)) G_{kr}^{dd}(\omega) \right] \quad (\text{III.26})$$

$$\Gamma_{kr}^f(\omega) = \Gamma_r^{f(0)}(\omega) \left[1 + V^2 g_r^f(\omega) G_{kr}^{dd}(\omega) \right] \quad (\text{III.27})$$

$$\Gamma_{kr}^d(\omega) = \Gamma_r^{d(0)}(\omega) \left[1 + (\epsilon_k - \epsilon_B + V^2 g_r^f(\omega)) G_{kr}^{dd}(\omega) \right] \quad (\text{III.28})$$

As médias, à qualquer temperatura, são definidas segundo Zubarev (92), como:

$$\langle a^\dagger a \rangle = -\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \langle\langle a; a^\dagger \rangle\rangle_{\omega} f(\omega) d\omega \quad (\text{III.29})$$

onde $f(\omega)$ é a função distribuição de Fermi-Dirac, $f(\omega) = [1 + \exp(\omega - \mu)\beta]^{-1}$ e $\mu = \mu(T)$ é o potencial químico. Teremos pois, tomando por exemplo, $\langle n^\dagger \rangle$, $\langle n_\sigma^\dagger n_\sigma^\dagger \rangle$ e $\langle n_\sigma^\dagger n_\sigma^d n_\sigma^d \rangle$, as seguintes relações:

$$\langle n_\sigma^\dagger \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} G_\sigma^f(\omega) f(\omega) d\omega \quad , \quad (\text{III.30a})$$

$$\langle n_\sigma^\dagger n_\sigma^\dagger \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \Lambda_\sigma^{ff}(\omega) f(\omega) d\omega \quad (\text{III.30b})$$

e

$$\langle n_\sigma^\dagger n_\sigma^d n_\sigma^d \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \Gamma_\sigma^f(\omega) f(\omega) d\omega \quad (\text{III.30c})$$

onde $G_\sigma^f(\omega)$, $\Lambda_\sigma^{ff}(\omega)$ e $\Gamma_\sigma^f(\omega)$ são as densidades de estado ⁽⁹²⁾ por átomo com spin σ :

$$G_\sigma^f(\omega) = -\frac{1}{N} \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \sum_{\mathbf{k}} \text{Im} G_{\mathbf{k}\sigma}^{ff}(\omega + i\epsilon) \quad (\text{III.31a})$$

$$\Lambda_\sigma^{ff}(\omega) = -\frac{1}{N} \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \sum_{\mathbf{k}} \text{Im} \Lambda_{\mathbf{k}\sigma}^{ff}(\omega + i\epsilon) \quad (\text{III.31b})$$

$$\Gamma_\sigma^f(\omega) = -\frac{1}{N} \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \sum_{\mathbf{k}} \text{Im} \Gamma_{\mathbf{k}\sigma}^f(\omega + i\epsilon) \quad (\text{III.31c})$$

onde N é o número de átomos do cristal.

III.1 - Cálculo das densidades de estados e número de ocupação

Para o cálculo das funções de Green precisamos definir uma relação de dispersão para a banda de condução d , $E_{\mathbf{k}} = E^d(\vec{k})$, o que faremos através da sua densidade de estados não hibridizada:

$$\rho_d^0(E) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \delta(E - E^d(\mathbf{k})) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \delta(E - E_B - \alpha(\mathbf{k})) \quad (\text{III.32})$$

onde E_B é o baricentro da banda de condução, ou seja, em (III.3) seria $E_B = T_{ii} = T_{ij} \delta_{ij}$. Supomos que esta densidade de estados, para a banda de condução não hibridizada, é descrita por uma banda parabólica:

$$\rho_d^0(E) = \begin{cases} \frac{3}{4W} \left[1 - E^2/W^2 \right] & \text{se } |E| \leq W \\ 0 & \text{se } |E| > W \end{cases} \quad (\text{III.33})$$

com W a meia largura de banda. Deste modo as densidades em (III.31) podem ser escritas como,

$$G_r^f(\omega) = -\frac{1}{N} \sum_k \int_{\text{Im}} \int G_0^{ff}(\omega, E) \delta(E - E_k) dE \quad (\text{III.34})$$

$$= -\int_{\text{Im}} \int G_0^{ff}(\omega, E) \frac{1}{N} \sum_k \delta(E - E_B - \alpha(k)) dE ,$$

ou

$$G_r(\omega) = - \int_{\text{Im}} \int \rho_d^0(E - E_B) G_0^{ff}(\omega, E) dE \quad (\text{III.35a})$$

$$\Lambda_r^{ff}(\omega) = - \int_{\text{Im}} \int \rho_d^0(E - E_B) \Lambda_0^{ff}(\omega, E) dE \quad (\text{III.35b})$$

$$\Gamma_r^f(\omega) = - \int_{\text{Im}} \int \rho_d^0(E - E_B) \Gamma_r^f(\omega, E) dE \quad (\text{III.35c})$$

As funções de Green (III.16), (III.17) e (III.24) e (III.28) podem ser escritas na forma

$$\frac{1}{\zeta(\omega) - E_k} \quad , \quad \frac{E_k}{\zeta(\omega) - E_k} \quad , \quad \frac{E_k^2}{\zeta(\omega) - E_k} \quad (\text{III.36})$$

Portanto, nas densidades de estados do tipo (III.35) teremos integrais do tipo:

$$F(\zeta) = \int_{-W}^W \frac{\rho_d^0(E)}{\zeta(\omega) - E} dE \quad (\text{III.37})$$

$$H(\zeta) = \int_{-W}^W \frac{E \rho_d^{\circ}(E)}{\zeta(\omega) - E} dE \quad (\text{III.38})$$

$$J(\zeta) = \int_{-W}^W \frac{E^2 \rho_d^{\circ}(E)}{\zeta(\omega) - E} dE \quad (\text{III.39})$$

$F(\zeta)$, $H(\zeta)$ e $J(\zeta)$ são funções complexas que com $\rho_d^{\circ}(E)$, dado por (III.34), tomam a seguinte forma analítica

$$F(\zeta) = \frac{3}{4W^3} \left[2\zeta W + (W^2 - \zeta^2) \ln \frac{\zeta+W}{\zeta-W} \right] \quad (\text{III.40})$$

$$H(\zeta) = \zeta F(\zeta) - J \quad (\text{III.41})$$

$$J(\zeta) = \zeta^2 F(\zeta) - \zeta \quad (\text{III.42})$$

Finalmente, as densidades de estado $G_{\sigma}^m(\omega)$, $\Lambda_{\sigma}^{mn}(\omega)$, $\Gamma_{\sigma}^m(\omega)$, com $m, n = d$ e/ou f , são expressas por:

$$G_{\sigma}^d(\omega) = F(\zeta) \quad , \quad (\text{III.43})$$

$$G_{\sigma}^f(\omega) = g_{\sigma}^f(\omega) \left[1 + v^2 g_{\sigma}^f(\omega) F(\zeta) \right] \quad , \quad (\text{III.44})$$

$$\Lambda_{\sigma}^{ff}(\omega) = \Lambda_{\sigma}^{ff(0)}(\omega) [1 + V^2 g_{\sigma}^f(\omega) F(\zeta)] \quad (\text{III.45})$$

$$\Lambda_{\sigma}^{dd}(\omega) = \Lambda_{\sigma}^{dd(0)}(\omega) g_{\sigma}^{-1d}(\omega) F(\zeta) \quad (\text{III.46})$$

$$\Lambda_{\sigma}^{df}(\omega) = \Lambda_{\sigma}^{df(0)}(\omega) g_{\sigma}^{-1d}(\omega) F(\zeta) \quad (\text{III.47})$$

$$\Gamma_{ir}^f(\omega) = \Gamma_{ir}^{f(0)}(\omega) [1 + V^2 g_{\sigma}^f(\omega) F(\zeta)] \quad (\text{III.48})$$

$$\Gamma_{ir}^d(\omega) = \Gamma_{ir}^{d(0)}(\omega) g_{\sigma}^{-1d}(\omega) F(\zeta) \quad (\text{III.49})$$

com

$$\zeta(\omega) = g_{\sigma}^{-1d}(\omega) - V^2 g_{\sigma}^f(\omega) + E_B \quad (\text{III.50})$$

III.2 - Cálculo a $T = 0$

Para $T = 0$ a função de Fermi-Dirac é

$$f(\omega) = \begin{cases} 1 & \text{para } \omega < E_F \\ 0 & \text{para } \omega > E_F \end{cases} \quad \text{e os valores médios, como definido}$$

em (III.29), ficam:

$$\langle a^+ a \rangle = - \frac{\text{Im}}{\pi} \int_{-\infty}^{E_F} \langle\langle a; a^+ \rangle\rangle_{\omega} d\omega \quad (\text{III.51})$$

onde E_F é o nível de Fermi. As médias, neste caso, tomando $\langle n_{\epsilon}^f \rangle$ como exemplo, ficam definidas

$$\langle n_{\epsilon}^f \rangle = - \frac{\text{Im}}{\pi} \int_{-\infty}^{E_F} G_{\epsilon}^f(z) dz \quad (\text{III.52})$$

com

$$z = \omega + i\epsilon, \quad \epsilon \rightarrow 0^+$$

A integral do tipo (III.52) é calculada no plano complexo ⁽⁵⁶⁾, da forma seguinte: Seja $\rho(z)$ uma função densidade de estado, tal que:

$$\rho(z) = - \frac{1}{\pi} \text{Im} g(z) \quad (\text{III.53})$$

com $g(z)$ uma função complexa do tipo $g(z) = \frac{A}{z - B}$, $z = \omega + i\epsilon$, $\epsilon \rightarrow 0^+$. Então

$$- \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{E_F} \text{Im} g(z) dz = \text{Im} \lim_{L \rightarrow \infty} \left[- \frac{1}{\pi} \int_L^{E_F} g(z) dz \right] \quad (\text{III.54})$$

onde L é o percurso definido pela figura III.1) abaixo:

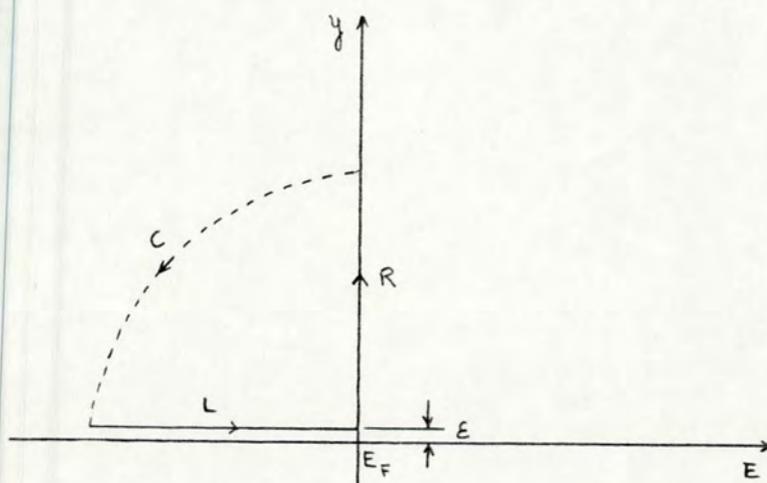


Figura III.1 - Caminho de integração no plano complexo

Assim,

$$\int_L g(z) dz = - \int_R g(z) dz - \int_C g(z) dz \quad (\text{III.55})$$

No limite em que $C \rightarrow \infty$, $g(z) \rightarrow \frac{A}{z}$.

Tomando $z = E_F + iy = \rho e^{i\theta}$ temos

$$\int_C g(z) dz = -A \int_{-\pi/2}^{\pi/2} \frac{i \rho e^{i\theta}}{\rho e^{i\theta}} d\theta = -i \frac{\pi}{2} A \quad (\text{III.56})$$

e,

$$\int_R g(z) dz = i \int_{\epsilon \rightarrow 0^+}^{\infty} g(E_F + iy) dy \quad (\text{III.57})$$

Portanto, o número de ocupação $\langle n \rangle$ definido por

$$\langle n \rangle = \int \rho(z) dz = -\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{E_F} \text{Im} g(z) dz \quad (\text{III.58})$$

fica,

$$\langle n \rangle = \frac{A}{2} + \frac{1}{\pi} \int_{\varepsilon \rightarrow 0^+}^{\infty} \text{Re} g(z) dz \quad (\text{III.59})$$

onde a integral em (III.59) é calculada numericamente. A vantagem deste método, como a integração é feita no plano complexo, está no fato de incluir naturalmente os picos da função densidade de estados (os estados ligados), o que não seria possível numa integração usual no eixo real.

III.2.1 - Aproximação adicional e resultados numéricos

Embora as médias em (III.30) possam ser calculadas de forma rigorosa, numa primeira discussão, aproximamos a média do produto como o produto das médias^(59,60), ou seja:

$$\langle \eta_{i\sigma}^{f\alpha} \eta_{i\sigma}^{d\beta} \eta_{i\sigma}^{dr} \rangle \simeq \langle \eta_{i\sigma}^{f\alpha} \rangle \langle \eta_{i\sigma}^{d\beta} \rangle \langle \eta_{i\sigma}^{dr} \rangle \quad (\text{III.60})$$

por simplicidade numérica. Neste caso, os únicos valores médios a serem calculados são $\langle n_{\sigma}^f \rangle$, $\langle n_{\sigma}^d \rangle$, $\langle n_{\sigma}^d \rangle$ e $\langle n_{\sigma}^d \rangle$:

$$\langle n_c^f \rangle = \frac{1}{2} + \frac{1}{\pi} \int_{\varepsilon \rightarrow 0^+}^{\infty} \text{Re } G_c^f(E_F + iy) dy \quad (\text{III.61})$$

$$\langle n_c^d \rangle = \frac{1}{2} + \frac{1}{\pi} \int_{\varepsilon \rightarrow 0^+}^{\infty} \text{Re } G_c^d(E_F + iy) dy \quad (\text{III.62})$$

Os números de ocupação das camadas - f e -d ($\langle n^f \rangle$ e $\langle n^d \rangle$) são calculados como uma função da posição relativa de E_0 (nível f) e E_B (baricentro da banda de condução). O parâmetro de variação $(E_0 - E_B)/W$ simula o efeito da pressão aplicada. O nível de Fermi E_F é determinado pelas equações autoconsistentes (III.61) e (III.62), por um número de dois elétrons por átomo. Isto garante, para $E_0 + U < E_B + W$, um estado semiconductor, como é o caso dos monocalcogenetos de Sm a pressão normal. Neste cálculo, consideramos dois valores para o parâmetro de hibridização V e quatro para a repulsão Coulombiana interatômica G , com $U/W = 2.0$. Na figura III.2 mostramos o número de ocupação da camada f como uma função de E_0/W ($E_B = 0$) com $V/W = 0.2$ e para os valores de G/W , 0.0, 0.5, 1.0 e 1.5^(*). Como evidencia a figura, há uma transição de valência, contínua nos casos (a) e (b), descontínua nos casos (c) e (d). Pode-se ver também, que no caso (b) e mais claramente em (c), o nível f tem uma ocupação intermediária. Este comportamento corresponde ao fato de que quando a banda de condução começa a ser preenchi-

(*) O cálculo autoconsistente nos mostrou que o sistema é não magnético, isto é $\langle n_{\uparrow}^f \rangle = \langle n_{\downarrow}^f \rangle$ e $\langle n_{\uparrow}^d \rangle = \langle n_{\downarrow}^d \rangle$.

da, o resíduo do polo $(E_0 + G)$ em g_{σ}^f (eq. (III.9a)) é diferente de zero. Quando $(E_0 + G)$ entra na banda de condução, uma segunda transição começa a ocorrer para um valor de $\langle n^f \rangle \sim 1$. A valência intermediária não aparece no caso (a) porque $G = 0$, e em (d) porque $E_0 + G$ está próximo de $E_0 + U$, e está dentro da banda para $E_0 \sim -1$. Na figura III.3, consideramos um valor maior para a hibridização; $V/W = 0.4$, com os mesmos valores de G . Neste caso, as transições descontínuas não ocorrem, mas a valência intermediária ainda está presente. Isto sugere que o tipo de transição é determinada pela razão G/V . Observamos ainda que para $G/W = 1.0$ e 1.5 , $\langle n^f \rangle$ não se estabiliza no valor $\langle n^f \rangle \sim 1$, porque o nível $E_0 \sim -1$ está fortemente misturado com a banda de condução.

O comportamento da densidade de estados, para uma certa pressão aplicada (simulada por E_0), também é interessante. Mostramos nas figuras III.4, III.5 e III.6, as densidades dos estados d e f para os valores de $V/W = 0.4$, $G/W = 1.0$, $V/W = 2.0$ e $E_0/W: -3.0$ (antes da transição), -1.6 (o estado de valência intermediária) e -1.0 ($\langle n^f \rangle \sim 1$). A fig. III.4 mostra a densidade de estados para $E_0 = -3$, ou seja, quando $\langle n^f \rangle \sim 2$. Há um pico na densidade de estados f em $E_0 + U \sim 1$. Os estados d são separados numa banda de condução maior centrada em $E_B + 2G = 2$, e picos pequenos centrados em $E_B + G$ e $E_0 + U$. Dentro da precisão dos cálculos numéricos, encontramos o nível de Fermi no gap entre $E_0 + U$ e $E_0 + G$. Quando $E_0/W = -1.6$, uma fração de elétrons f no nível $E_0 + U$ é transferida para a banda de condução como mostrado na fi-

gura III.5. Todos os picos da densidade de estados f aparecem claramente, e E_0 e $E_0 + G$ estão abaixo da banda de condução, que se separa em três sub-bandas, centradas em E_B , $E_B + G$ e $E_B + 2G$. O nível de Fermi está na segunda sub-banda e o sistema é um metal. Finalmente, a figura III.6 mostra a densidade de estados para $E_0/W = -1$ com $\langle n^f \rangle \sim 1$. Este é um caso especial onde há uma simetria elétron-buraco, e o nível de Fermi está no gap. Este gap é devido a hibridização entre o nível f e $E_0 + U$ e a banda d em $E_B + 2G$. Entretanto, pequenas variações de E_0 forçam o nível de Fermi para fora do gap.

Observamos que a banda f sempre se separa em seis sub-bandas estreitas, como no limite atômico ($V = 0$), no nosso cálculo numérico alguns níveis coincidem. Esta separação em sub-bandas é devido ao pequeno valor de V , o parâmetro de de hibridização.

Nosso método é equivalente a aproximação Hubbard I (84), para pequenos valores de G os gaps entre as sub-bandas de condução em E_B , $E_B + G$ e $E_B + 2G$, poderiam ser induzidos pela aproximação. Contudo, eles não são essenciais, na nossa descrição, uma vez que o gap da fase semicondutora é de natureza diferente.

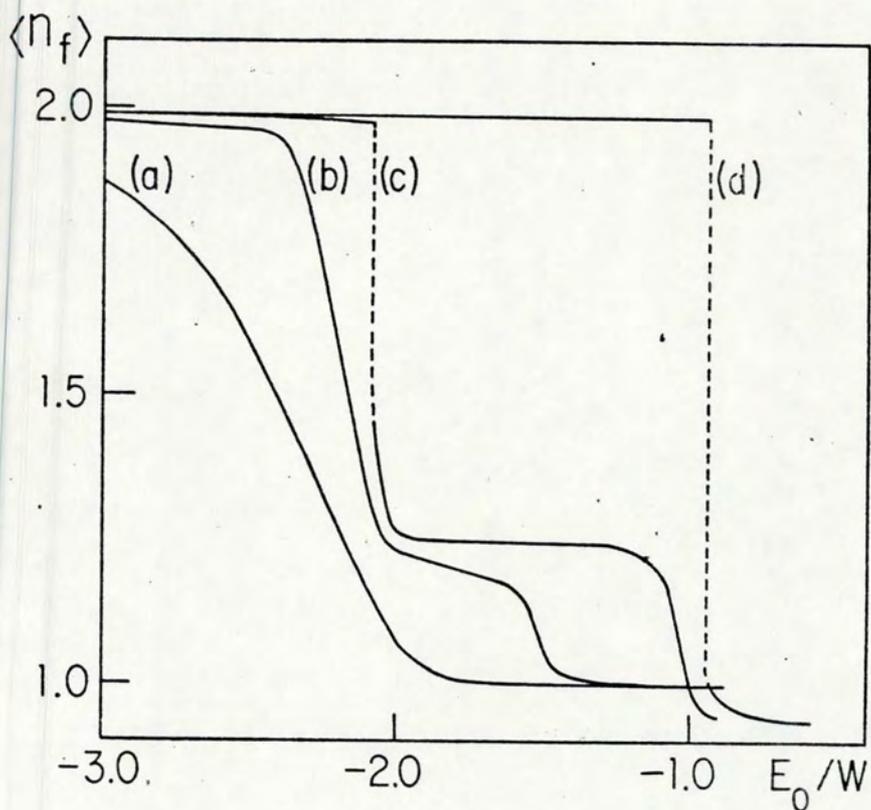


Figura III.2 - Número médio de elétrons f como função de E_0/W relativa a $E_B = 0$, com $V/W = 0.2$, $V/W = 2.0$, e (a) $G/W = 0$; (b) 0.5; (c) 1.0 e (d) 1.5.

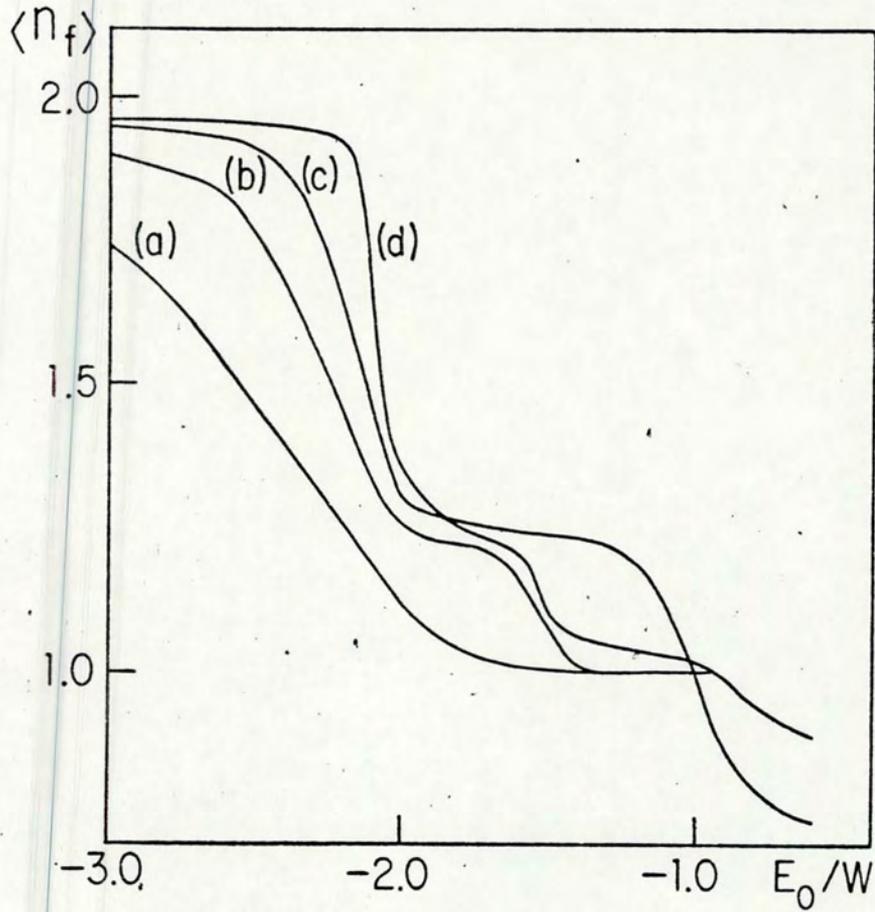


Figura III.3 - O mesmo que a fig. III.2, para $V/W = 0.4$

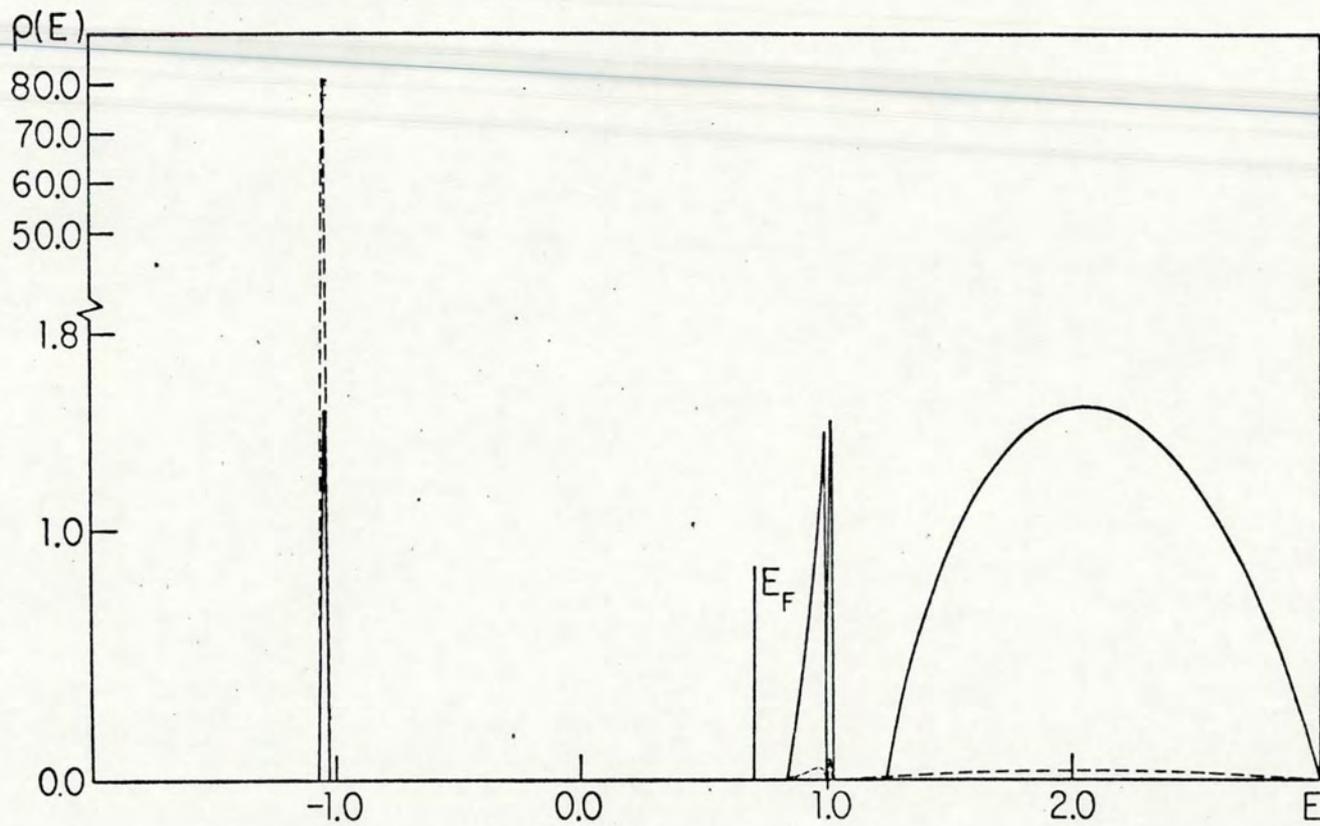


Figura III.4 - Densidade de estados d (linha contínua) e f (linha tracejada) para $V/W=0.4$, $U/W = 2.0$ e $G/W = 1.0$ para $E_0/N = -3.0$.

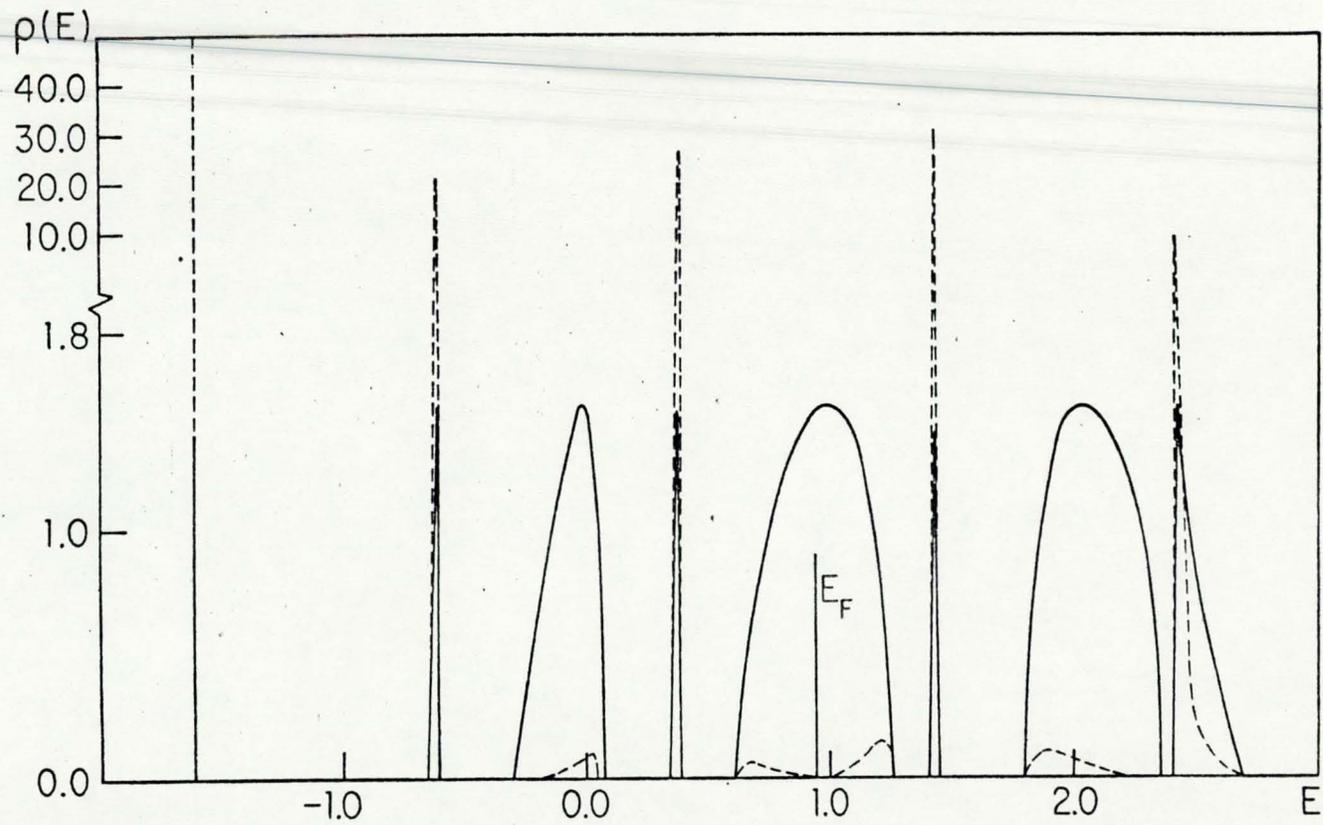


Figura III.5 - Mesmo que a fig. III.4 para $E_0/W = 1.6$

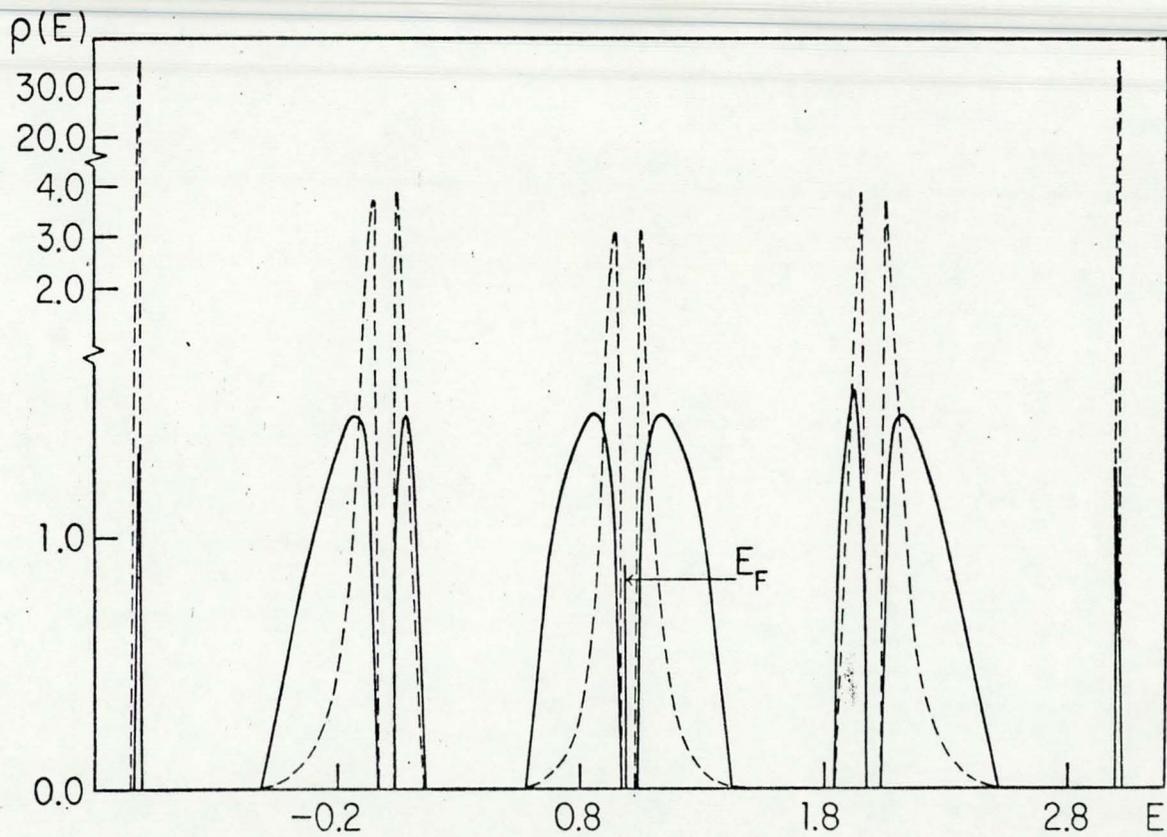


Figura III.6 - Mesmo que a fig. III.4 para $E_0/W = -1.0$

III.2.2 - Cálculo exato das médias a $T = 0$

Calculamos agora os valores médios do tipo $\langle n_{i\sigma}^{f\alpha} n_{i\sigma}^{d\beta} n_{i\sigma}^{d\gamma} \rangle$, autoconsistentemente por meio das equações (III.30) e (III.31). As integrais do tipo (III.59), a serem calculadas são:

$$\langle n_{\sigma}^f \rangle = \frac{1}{2} + \frac{1}{\pi} \int_{\epsilon \rightarrow 0^+}^{\infty} \text{Re } G_{\sigma}^f(E_F + iy) dy \quad (\text{III.63})$$

$$\langle n_{\sigma}^d \rangle = \frac{1}{2} + \frac{1}{\pi} \int_{\epsilon \rightarrow 0^+}^{\infty} \text{Re } G_{\sigma}^d(E_F + iy) dy \quad (\text{III.64})$$

$$\langle n_{\sigma}^f n_{\sigma}^f \rangle = \frac{\langle n_{\sigma}^f \rangle}{2} + \frac{1}{\pi} \int_{\epsilon \rightarrow 0^+}^{\infty} \text{Re } \Lambda_{\sigma}^{ff}(E_F + iy) dy \quad (\text{III.65})$$

$$\langle n_{\sigma}^d n_{\sigma}^d \rangle = \frac{\langle n_{\sigma}^d \rangle}{2} + \frac{1}{\pi} \int_{\epsilon \rightarrow 0^+}^{\infty} \text{Re } \Lambda_{\sigma}^{dd}(E_F + iy) dy \quad (\text{III.66})$$

$$\langle n_{\sigma}^d n_{\sigma}^f \rangle = \frac{\langle n_{\sigma}^f \rangle}{2} + \frac{1}{\pi} \int_{\epsilon \rightarrow 0^+}^{\infty} \text{Re } \Lambda_{\sigma}^{df}(E_F + iy) dy \quad (\text{III.67})$$

$$\langle n_{\sigma}^f n_{\sigma}^d \rangle = \frac{\langle n_{\sigma}^d \rangle}{2} + \frac{1}{\pi} \int_{\epsilon \rightarrow 0^+}^{\infty} \text{Re } \Lambda_{\sigma}^{fd}(E_F + iy) dy \quad (\text{III.68})$$

$$\langle n_{\sigma}^f n_{\sigma}^d n_{\sigma}^d \rangle = \frac{\langle n_{\sigma}^d n_{\sigma}^d \rangle}{2} + \frac{1}{\pi} \int_{\epsilon \rightarrow 0^+}^{\infty} \text{Re } \Gamma_{\sigma}^f(E_F + iy) dy \quad (\text{III.69})$$

$$\langle n_{\sigma}^d n_{\bar{\sigma}}^{\dagger} n_{\sigma}^{\dagger} \rangle = \frac{\langle n_{\sigma}^{\dagger} n_{\bar{\sigma}}^{\dagger} \rangle}{2} + \frac{1}{\pi} \int_{\epsilon \rightarrow 0^+}^{\infty} \text{Re} \Gamma_{\sigma}^d(\epsilon + i\eta) d\eta \quad (\text{III.70})$$

Os resultados a $T = 0$ serão mostrados na próxima seção, junto com os resultados a $T \neq 0$ ⁽⁹⁷⁾.

III.3 - Cálculo a $T \neq 0$

A temperatura finita um valor médio $\langle n \rangle$ é definido como vimos em (III.29), por

$$\langle n \rangle = - \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} G(\omega) f(\omega) d\omega \quad (\text{III.71})$$

onde $f(\omega) = [e^{\beta(\omega - \mu)} + 1]^{-1}$ é a função distribuição de Fermi-Dirac. A função $f(\omega)$ possui polos para os valores de ω :

$$\omega_{\nu} = \mu + i\pi(2\nu + 1)k_B T, \quad \nu = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (\text{III.72})$$

e a média em (III.71) pode ser expressa pela definição de Matsubara ⁽⁸⁸⁾,

$$\langle n \rangle = k_B T \sum_{\substack{\omega_{\nu} \\ \eta \rightarrow 0^+}} e^{i\omega_{\nu}\eta} G(\omega_{\nu}) \quad (\text{III.73})$$

Para $\eta = 0$, a soma em (III.73) diverge como é claro da defi-

nição da função de Green $G(\omega)$. Se η for muito pequeno mas finito, a soma converge. Então, usando a propriedade da função de Green ⁽⁸⁹⁾, $G(\omega_\nu) = G^*(-\omega_\nu)$, escrevemos (III.73)

$$\langle n \rangle = 2k_B T \sum_{\omega_\nu \geq 0} e^{i\omega_\nu \eta} G(\omega_\nu) \quad (\text{III.74})$$

ou,

$$\langle n \rangle = 2k_B T \sum_{\omega_\nu \geq 0} \text{Re } G(\omega_\nu) \cos(\omega_\nu \eta) + 2k_B T \sum_{\omega_\nu \geq 0} \text{Im } G(\omega_\nu) \text{Sen}(\omega_\nu \eta) \quad (\text{III.75})$$

onde os termos com $\omega_\nu = 0$ são tomados com peso $\frac{1}{2}$.

No limite quando $\omega_\nu \rightarrow \infty \Rightarrow G \sim A/i\omega_\nu$ e $\text{Re } G(\omega_\nu) \rightarrow 0$ mais rápido que $\frac{1}{\omega_\nu}$ quando $\omega_\nu \rightarrow \infty$, logo, pode-se fazer $\eta = 0$ na primeira soma de (III.75). Na segunda soma de (III.75), a contribuição maior ocorre quando $\omega_\nu \eta \rightarrow 1$, isto corresponde a valores grandes de ω_ν quando $\eta \rightarrow 0$. A soma sobre ω_ν pode ser substituída por uma integral, $k_B T \sum_{\omega_\nu} \dots \rightarrow \frac{1}{2\pi} \int \dots$, onde usando o valor assintótico para $G(\omega_\nu)$ teremos:

$$\begin{aligned} 2k_B T \sum_{\omega_\nu \geq 0} \text{Im } G(\omega_\nu) \text{Sen}(\omega_\nu \eta) &= \frac{A}{\pi} \int_0^\infty \frac{\text{Sen}(\omega_\nu \eta)}{\omega_\nu} d\omega_\nu \\ &= \frac{A}{2} \text{sinal}(\eta) \end{aligned} \quad (\text{III.76})$$

Portanto, teremos a seguinte expressão para o cálculo da soma a $T \neq 0$:

$$\langle \eta \rangle = 2 k_B T \sum_{\omega_\nu \gg 0} \text{Re } G(\omega_\nu) + \frac{A}{2} \text{ sinal}(\gamma) \quad (\text{III.77})$$

e as médias para o nosso problema, a serem calculadas de forma autoconsistente, são (lembrando que $\eta \rightarrow 0^+$)

$$\langle n_\sigma^f \rangle = 2 k_B T \sum_{\omega_\nu \gg 0} \text{Re } G_\sigma^f(\omega_\nu) + \frac{1}{2} \quad (\text{III.78a})$$

$$\langle n_\sigma^d \rangle = 2 k_B T \sum_{\omega_\nu \gg 0} \text{Re } G_\sigma^d(\omega_\nu) + \frac{1}{2} \quad (\text{III.78b})$$

$$\langle n_\sigma^f n_\sigma^f \rangle = 2 k_B T \sum_{\omega_\nu \gg 0} \text{Re } \Lambda_\sigma^{ff}(\omega_\nu) + \frac{\langle n_\sigma^f \rangle}{2} \quad (\text{III.78c})$$

$$\langle n_\sigma^d n_\sigma^d \rangle = 2 k_B T \sum_{\omega_\nu \gg 0} \text{Re } \Lambda_\sigma^{dd}(\omega_\nu) + \frac{\langle n_\sigma^d \rangle}{2} \quad (\text{III.78d})$$

$$\langle n_\sigma^d n_\sigma^f \rangle = 2 k_B T \sum_{\omega_\nu \gg 0} \text{Re } \Lambda_\sigma^{df}(\omega_\nu) + \frac{\langle n_\sigma^f \rangle}{2} \quad (\text{III.78e})$$

$$\langle n_\sigma^f n_\sigma^d \rangle = 2 k_B T \sum_{\omega_\nu \gg 0} \text{Re } \Lambda_\sigma^{fd}(\omega_\nu) + \frac{\langle n_\sigma^d \rangle}{2} \quad (\text{III.78f})$$

$$\langle n_{\sigma}^f n_{\sigma}^d n_{\sigma}^d \rangle = 2 k_B T \sum_{\omega_{\nu} > 0} \text{Re} \Gamma_{\sigma}^f(\omega_{\nu}) + \frac{\langle n_{\sigma}^d n_{\sigma}^d \rangle}{2} \quad (\text{III.78g})$$

$$\langle n_{\sigma}^d n_{\sigma}^f n_{\sigma}^f \rangle = 2 k_B T \sum_{\omega_{\nu} > 0} \text{Re} \Gamma_{\sigma}^d(\omega_{\nu}) + \frac{\langle n_{\sigma}^f n_{\sigma}^f \rangle}{2} \quad (\text{III.78h})$$

Dentro deste esquema calculamos as médias (III.78) e as densidades de estado G_{σ}^f , Λ_{σ}^{ff} , Γ_{σ}^f ... (ver (III.31)), como função dos parâmetros E_0 , U , G , V e da temperatura T . Como na seção anterior usamos uma banda parabólica para a densidade de estados da banda de condução não hibridizada e para os seguintes valores dos parâmetros do Hamiltoniano (III.3), normalizados a meia largura de banda W :

$$E_B = 0, \quad U = 2W, \quad G = W \quad \text{e} \quad V = 0.2W.$$

Na figura III.7 ilustramos o número total de elétrons f como função do nível de Fermi E_F , do nível localizado E_0 , e da temperatura T . Supomos que $W = 5$ eV. Quando E_0 e $E_0 + U$ estão abaixo da base da banda de condução, o sistema apresenta uma valência normal e é um semiconductor. Quando $E_0/W = -2$, $E_0 + U$ está dentro da banda de condução mas $E_0 + G$ está fora (93), há uma fração de elétrons f em E_0 e $E_0 + G$, tal que o número total é fracionário, $\langle n^f \rangle \approx 1.42$, e o estado de valência intermediária é estável num grande intervalo de energia. Finalmente, uma nova transição ocorre quando $E_0 + G$ entra na banda de condução, para $E_0 \approx -1$. A temperaturas finitas, a transição de um estado semiconductor para um estado de

valência intermediária é contínua para todos os valores de T calculados (começando com $T = 50^\circ\text{K}$), e quando $T > 1000^\circ\text{K}$, a transição não se estabiliza num estado de valência intermediária. Como também podemos ver, o número de elétrons f diminui como função da temperatura (para um E_0 fixo), e quando $-2.7 < E_0 < -2$, uma transição semicondutor-metal ocorre quando a temperatura aumenta.

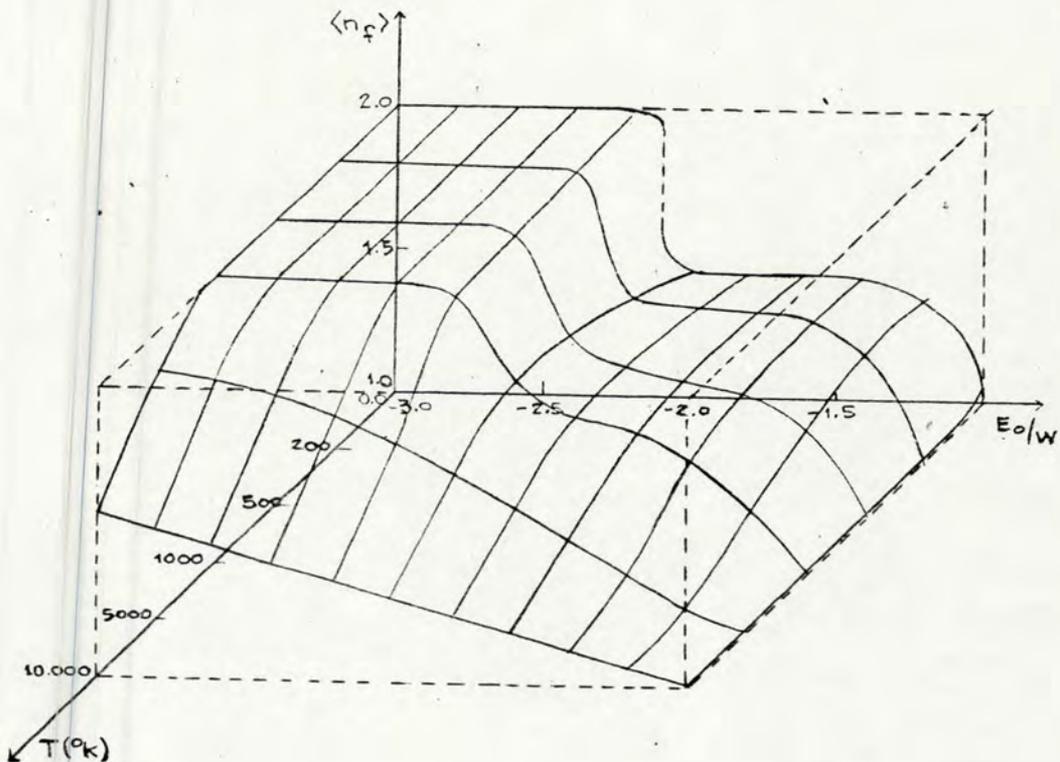


Figura III.7 - Número total de elétrons f em função da temperatura e do nível E_0 , para $U = 2W$, $G = W$ e $V = 0.2W$

A transição semicondutor-metal é melhor ilustrada num gráfico da densidade de estados. Como os valores médios que aparecem em (III.10) dependem da temperatura, a densidade de estados também depende. A figura III.8 mostra a densidade de estados d e f para $E_0 = -2.6$. A $T = 0^\circ\text{K}$, há quatro picos na densidade de estados f abaixo do nível de Fermi, em E_0 , $E_0 + G$, $E_0 + U$ e $E_0 + U + G = E_0 + 2G$. A banda de condução é separada numa pequena banda centrada em $E_B + G$, e outra em $E_B + 2G$ (isto porque $\eta^f \sim 2.0$). Ambas as sub-bandas estão vazias e o sistema é um semicondutor. Quando a temperatura aumenta, ($\langle n^f \rangle$ diminui) outro pico na densidade de estados- f aparece, acima do nível de Fermi, em $E_0 + U + 2G$, e a largura da sub-banda em $E_B + G$ aumenta. Quando $T = 5000^\circ\text{K}$, uma sub-banda centrada em E_B é evidente e quando $T = 1000^\circ\text{K}$, o nível de Fermi está dentro da banda de condução e o sistema é um metal. Na temperatura em que $\langle n^f \rangle \approx 1.46$, o sistema é metálico e com valência intermediária. Como discutida na ref. (93) e (94), a interação Coulombiana introduz uma desordem que pode destruir o gap semicondutor quando a temperatura aumenta. Na figura III.9 mostramos as densidades de estados d e f para $E_0/W = -2.0$. A banda de condução está ainda separada em duas sub-bandas centradas em $E_B + G$ e $E_B + 2G$ onde aparecem picos da densidade de estados- f , devido aos pesos dos polos $E_0 + U + G$ e $E_0 + U + 2G$. O sistema é um condutor a $T = 0^\circ\text{K}$ e a medida que a temperatura aumenta, o sistema não sofre transição para uma nova fase e, não se percebe grandes modificações na densidade de estados.

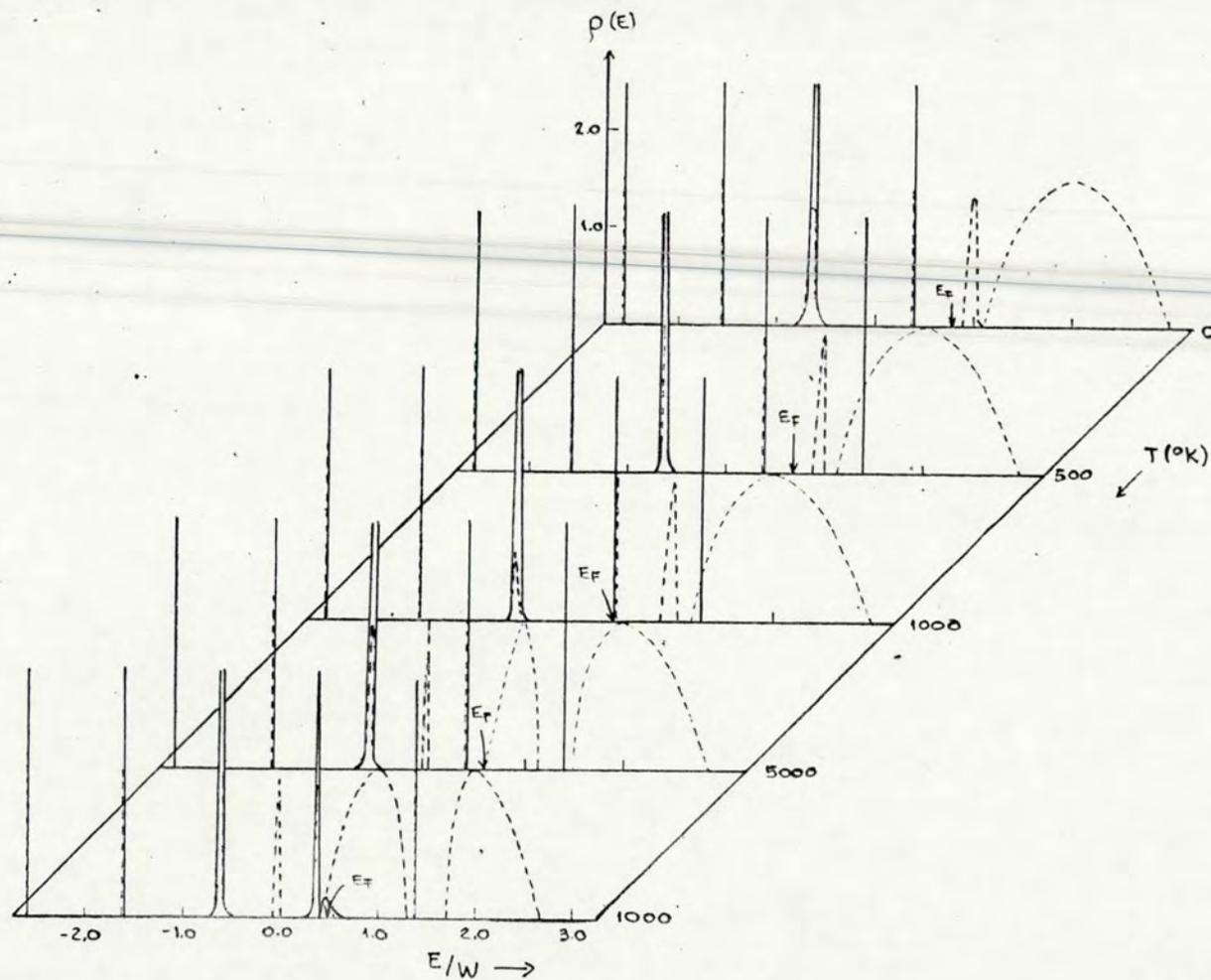


Figura III.8 - Densidade de estados f (linha contínua) e d (linha tracejada), em unidades arbitrárias, como função da temperatura T e da energia E , para os parâmetros $U/W=2.0$, $G/W = 1.0$, $V/W = 0.2$ e $E_0/W = -2.6$.

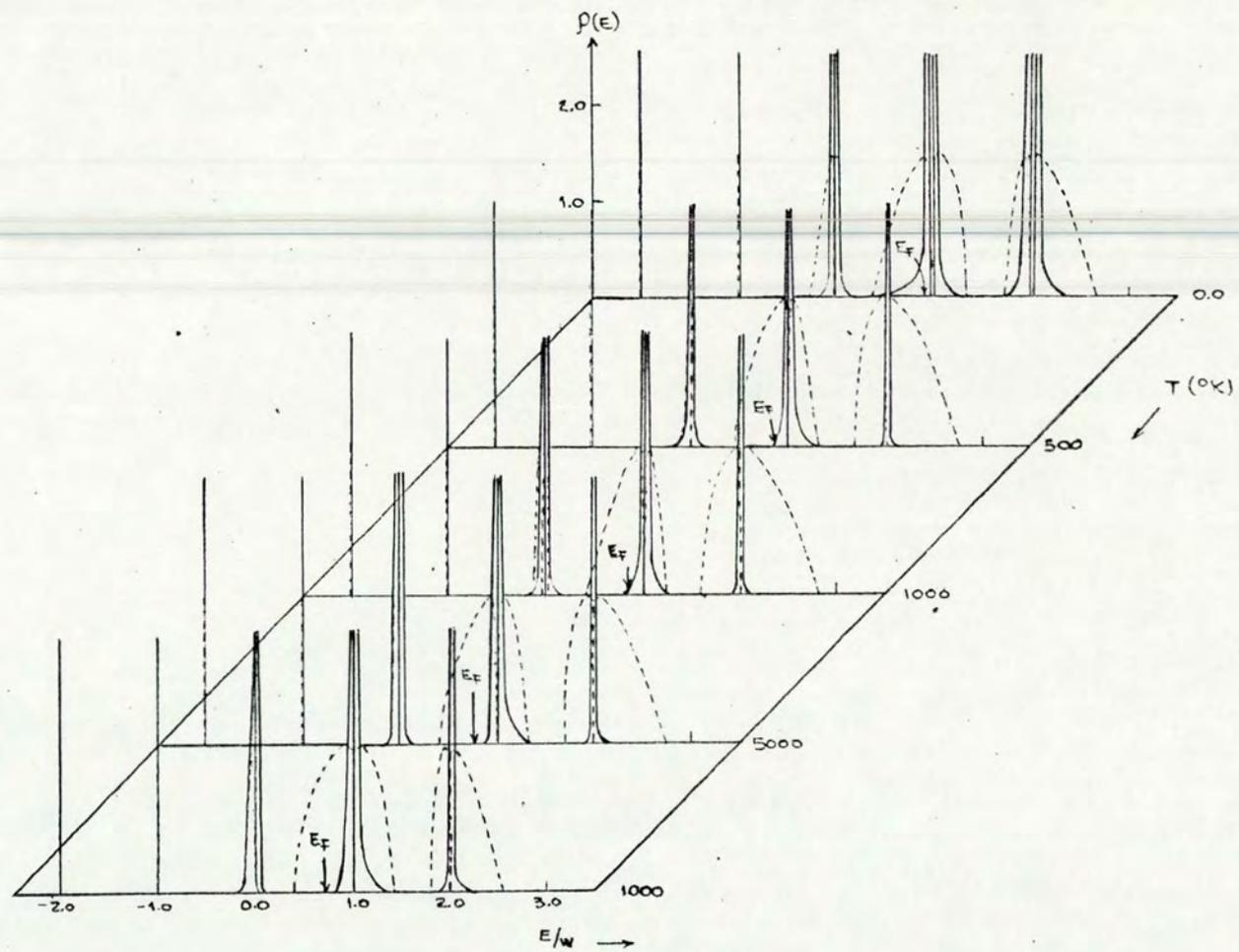


Figura III.9 - Densidade de estados f (linha contínua) e d (linha tracejada), como função de t e E , para os parâmetros: $U/W = 2.0$, $G/W = 1.0$, $V/W = 0.2$ e $E_0/W = -2.0$.

III.4 - Conclusões e comparação com compostos de Sm

Resumindo os resultados obtidos nas seções anteriores, vemos que os mesmos explicam de modo qualitativo as transições de valência nos compostos de Sm: SmS, SmSe e SmTe, bem como o estado de valência intermediária, estável para certos valores da pressão aplicada. Também a ordem da transição ficou evidenciada; no nosso cálculo a $T = 0^\circ\text{K}$ a transição é descontínua, para certos valores de G/V (ver fig. III.2) desce de uma fase semicondutora para uma fase metálica, como a transição do SmS da fase negra em que é semicondutor para a fase "dourada" metálica. As transições contínuas se aplicam ao SmSe e SmTe. Outro dado de comprovação experimental do nosso modelo é a fase de valência intermediária, representada nas fig. (III.2) e (III.7) pelo patamar, estável num certo intervalo de pressão. Com a aproximação feita na seção (III.2.1) e a $T = 0^\circ\text{K}$, o valor da valência intermediária obtida foi ~ 2.76 enquanto que sem aproximar foi ~ 2.47 a $T=0^\circ\text{K}$, ~ 2.56 a $T = 50^\circ\text{K}$ e ~ 2.5 a $T = 400^\circ\text{K}$. Nosso cálculo auto-consistente partiu da suposição que o sistema poderia ser magnético porém, o cálculo convergiu a soluções não magnéticas, como é o caso do SmS e SmSe. Um outro resultado que se parece ao comportamento do TmSe é o mostrado na fig.(III.9), em que se tem um estado de valência intermediária na fase semicondutora porém não magnético.

IV. SOLUÇÃO DIAGRAMÁTICA DA REDE KONDO

Neste capítulo utilizamos o método diagramático, apresentado no cap. II, para calcular as densidades de estado de uma rede Kondo (*). Incluímos porém, a hibridização entre os elétrons localizados-f e de condução-d, na solução exata das funções de Green localizadas. O caso tratado anteriormente no cap. III, incluiu a hibridização como um termo perturbativo e os resultados obtidos não indicaram evidências de um efeito Kondo ou um pico Kondo nas densidades de estados. Aliás, este é um resultado comum, segundo a literatura (16, 51, 54, 93, 96), quando aproximações semelhantes são usadas para tratar a hibridização (é o caso de aproximações Hartree-Fock, analogia de liga ou Hubbard I). Outros tipos de tratamento obtiveram efeito Kondo ou pico Kondo, mas todos usando algum tipo de aproximação na hibridização. Por exemplo, Lacroix (98) usando teoria de perturbação até termos em terceira ordem de

(*) Antes deste cálculo foi realizada uma tentativa de estudar uma única impureza pelo método de dizimação (95). Não foi obtido pico Kondo, mas foi realizado um estudo sistemático da magnetização (Ver Apêndice B).

V, obteve pico Kondo; numa outra aproximação ⁽⁶⁴⁾ foi definida uma hibridização fictícia, calculada autoconsistentemente, com bons resultados ⁽⁹⁹⁾.

Enfatizamos novamente que nosso método inclui a hibridização de forma exata, ao contrário dos usuais, e tratamos as transferências de elétrons entre diferentes sítios de modo perturbativo.

IV.1 - Hamiltoniano do problema

Como já foi dito na seção I.4.2, o estudo de uma rede Kondo pode ser feito à partir do Hamiltoniano de uma rede de Anderson ⁽⁸⁾, o qual mostrou ser equivalente ao de uma rede Kondo ⁽⁹⁷⁾, quando submetido a uma transformação de Schrieffer-Wolff ⁽⁸³⁾.

O Hamiltoniano do problema que nos propomos a estudar é descrito por:

$$H = \sum_i (H_0^i) + H_I \quad (\text{IV.1})$$

com

$$H_0^i = \sum_{\sigma} \left[E_0^f f_{i\sigma}^{\dagger} f_{i\sigma} + E_B d_{i\sigma}^{\dagger} d_{i\sigma} + \frac{U}{2} n_{i\sigma}^f n_{i\sigma}^d + \right. \\ \left. V (f_{i\sigma}^{\dagger} d_{i\sigma} + d_{i\sigma}^{\dagger} f_{i\sigma}) \right] \quad (\text{IV.2})$$

onde $f_{i\sigma}^+$ ($d_{i\sigma}^+$) cria um elétron-f (d) no sítio i com spin σ e energia E_0^f (E_B); U é a interação Coulombiana repulsiva entre os elétrons f do mesmo sítio com spins opostos, e V é a hybridização entre os elétrons d e f .

o termo que representa a banda de condução é dado por H_I .

$$H_I = \sum_{i \neq j, \sigma} T_{ij} d_{i\sigma}^+ d_{j\sigma} \quad (\text{IV.3})$$

onde T_{ij} é o elemento de matriz transferência para os elétrons- d entre os sítios i e j . Supomos aqui que a transferência entre os estados- f e a interação Coulombiana repulsiva entre os estados d - d e entre os d - f , são zero. Como vimos no capítulo anterior, a repulsão Coulombiana d - f joga um papel relevante na transferência de cargas (isto é, transição de valência). Nosso interesse aqui no entanto, é encontrar, mediante o tratamento exato de V , características tipo Kondo. Estas não são afetadas pela escolha de $G = 0$.

Nosso problema então consiste em considerar uma parte do sistema localizada H_0^i , que contém as características essenciais de um sistema de valência intermediária e/ou rede Kondo, e outra parte delocalizada H_I , tratada como uma perturbação ao sistema local e que permite estudar propriedades de banda do sistema.

No limite em que a interação Coulombiana repulsiva é muito grande, $U \rightarrow \infty$, Alascio et al ⁽¹⁰⁰⁾ obtiveram

os autoestados e as autoenergias para o Hamiltoniano H_0^i . No caso $U \rightarrow \infty$ o sistema descrito por (IV.2) tem autoestados de zero, uma, duas e três partículas com suas respectivas autoenergias (degeneradas ou não). Estes estados e suas respectivas energias são relacionados na tabela IV⁽¹⁰⁰⁾, de acordo com o número total N de elétrons e do spin total S do estado. Os parâmetros que entram na definição das autofunções e autovalores de (IV.2) são E_B , E_0^f e V . A temperatura zero o número de partículas é dado pelo estado de mais baixa energia, no caso, corresponde ao estado $|9\rangle$, com duas partículas e com energia

$$(E_B + E_0^f)/2 - \sqrt{[(E_B + E_0^f)/2]^2 + 2V^2}$$

Estamos interessados em calcular, não apenas as soluções para um átomo, mas para uma coleção de N átomos os quais podem estar, independentemente, ocupados com 0, 1, 2 e 3 elétrons. A solução para este sistema de N átomos, cujas soluções individuais conhecemos, é dada pela função de Green local do Hamiltoniano (IV.2). Como queremos discutir o problema Kondo, consideraremos o sistema com um número médio de dois elétrons por átomo. Mas isto não significa que o estado fundamental do sistema seja o estado $|9\rangle$. Supomos que para esta coleção de N átomos, N_0 estão no estado de zero partículas ($|1\rangle$), N_1 no estado de uma partícula ($|2\rangle$ ou $|3\rangle$), N_2 no estado

Tabela IV

Autoestados	Energias	N	S
$ 1\rangle = 0\rangle$	0	0	0
$ 2\rangle = (\cos\varphi f_{\downarrow}^{\dagger} - \sin\varphi d_{\downarrow}^{\dagger}) 0\rangle$	$(E_B + E_0^f)/2 - \sqrt{(E_B - E_0^f)^2 + V^2}$	1	1/2
$ 3\rangle = (\cos\varphi f_{\uparrow}^{\dagger} - \sin\varphi d_{\uparrow}^{\dagger}) 0\rangle$	$(E_B + E_0^f)/2 - \sqrt{(E_B - E_0^f)^2 + V^2}$	1	1/2
$ 4\rangle = (\sin\varphi f_{\downarrow}^{\dagger} + \cos\varphi d_{\downarrow}^{\dagger}) 0\rangle$	$(E_B + E_0^f)/2 + \sqrt{(E_B - E_0^f)^2 + V^2}$	1	1/2
$ 5\rangle = (\sin\varphi f_{\uparrow}^{\dagger} + \cos\varphi d_{\uparrow}^{\dagger}) 0\rangle$	$(E_B + E_0^f)/2 + \sqrt{(E_B - E_0^f)^2 + V^2}$	1	1/2
$ 6\rangle = d_{\downarrow}^{\dagger} f_{\downarrow}^{\dagger} 0\rangle$	$E_B + E_0$	2	1
$ 7\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (d_{\downarrow}^{\dagger} f_{\uparrow}^{\dagger} + d_{\uparrow}^{\dagger} f_{\downarrow}^{\dagger}) 0\rangle$	$E_B + E_0$	2	1
$ 8\rangle = d_{\uparrow}^{\dagger} f_{\uparrow}^{\dagger} 0\rangle$	$E_B + E_0$	2	1
$ 9\rangle = \left[\frac{\cos\lambda}{\sqrt{2}} (d_{\downarrow}^{\dagger} f_{\uparrow}^{\dagger} - d_{\uparrow}^{\dagger} f_{\downarrow}^{\dagger}) - \sin\lambda d_{\downarrow}^{\dagger} d_{\uparrow}^{\dagger} \right] 0\rangle$	$(E_B + E_0^f)/2 - \sqrt{(E_B - E_0^f)^2 + 2V^2}$	2	0
$ 10\rangle = \left[\frac{\sin\lambda}{\sqrt{2}} (d_{\downarrow}^{\dagger} f_{\uparrow}^{\dagger} - d_{\uparrow}^{\dagger} f_{\downarrow}^{\dagger}) + \cos\lambda d_{\downarrow}^{\dagger} d_{\uparrow}^{\dagger} \right] 0\rangle$	$(E_B + E_0^f)/2 + \sqrt{(E_B - E_0^f)^2 + 2V^2}$	2	0
$ 11\rangle = d_{\downarrow}^{\dagger} d_{\uparrow}^{\dagger} f_{\downarrow}^{\dagger} 0\rangle$	$E_0^f + 2E_B$	3	1/2
$ 12\rangle = d_{\downarrow}^{\dagger} d_{\uparrow}^{\dagger} f_{\uparrow}^{\dagger} 0\rangle$	$E_0^f + 2E_B$	3	1/2

com $\tan\varphi = V / [-\Delta/2 + \sqrt{(\Delta/2)^2 + V^2}]$
 $\tan\lambda = \sqrt{2}V / [-\Delta/2 + \sqrt{(\Delta/2)^2 + 2V^2}]$

onde foi definido:

$$\Delta = E_B - E_0$$

de duas partículas ($|9\rangle$), e N_3 no estado de três partículas ($|11\rangle$ ou $|12\rangle$). Definimos também o peso relativo de cada estado fundamental por:

$$P_m = \frac{N_m}{N} \quad (\text{IV.4})$$

onde N_m é o nº de átomos no estado de m partículas e P_m a probabilidade deste estado ser encontrado. Então, a função de Green atômica média (calculada nas próximas seções) para a coleção de N átomos, distribuídos de acordo com (IV.4), será:

$$g_0 = \sum_m P_m g_{0,m} \quad (\text{IV.5})$$

onde $g_{0,m}$ é a função de Green do estado com m partículas.

IV.2 - Representação espectral das funções de Green

Definimos, nesta seção, as funções de Green retardadas e sua representação espectral ⁽⁹²⁾ que é o modo pelo

qual calculamos as funções de Green atômicas.

A função de Green retardada é definida por:

$$G_R(t, t') = \langle\langle A(t); B(t') \rangle\rangle_{\eta} = -i\theta(t-t') \langle [A(t), B(t')]_{\eta} \rangle \quad (\text{IV.6})$$

onde A e B são operadores definidos em tempos t e t' , η assume valores $+1$ (férmions) ou -1 (bósons) e $\theta(t)$ é a função de Heaveside,

$$\theta(t) = \begin{cases} 1 & t > 0 \\ 0 & t < 0 \end{cases} \quad (\text{IV.7})$$

Como o nosso problema trata de férmions, em (IV.6) temos um anticomutador,

$$G_R(t, t') = -i\theta(t-t') [\langle A(t)B(t') \rangle + \langle B(t')A(t) \rangle] \quad (\text{IV.8})$$

e as médias são feitas sobre o ensemble gran canônico à uma temperatura T , ou seja

$$\langle A \rangle = \frac{\text{Tr}[A e^{-\beta \mathcal{K}}]}{\text{Tr} e^{-\beta \mathcal{K}}} \quad (\text{IV.9a})$$

$$\text{com } \mathcal{K} = H - \mu N \quad \text{e} \quad \beta = (k_B T)^{-1} \quad (\text{IV.9b})$$

sendo H o operador Hamiltoniano independente do tempo, μ o potencial químico e k_B a constante de Boltzman. Se o Hamiltoniano H do sistema tem um conjunto completo de autoestados $|n\rangle$, então

$$H |n\rangle = E_n |n\rangle \quad (\text{IV.10})$$

e as médias em (IV.8) podem ser escritas por (IV.9), como

$$\langle B(t')A(t) \rangle = \frac{1}{Z} \sum_n \langle n|B(t')A(t)|n\rangle e^{-\beta E_n} \quad (\text{IV.11})$$

onde Z é a função de partição:

$$Z = \text{Tr} e^{-(\beta H - \mu N)} \quad (\text{IV.12})$$

Levando em conta a completicidade das funções $|n\rangle$, a eq.(IV.11) por ser reescrita na forma

$$\langle B(t')A(t) \rangle = \frac{1}{Z} \sum_{m,n} \langle n|B(t')|m\rangle \langle m|A(t)|n\rangle e^{-\beta E_n} \quad (\text{IV.13})$$

Expressando $A(t)$ e $B(t')$ na representação de Heisenberg e fazendo

$$A(t)|n\rangle = e^{iHt} A e^{-iHt} |n\rangle = e^{iHt} A e^{-iE_n t} |n\rangle \quad (\text{IV.14})$$

resulta

$$\langle B(t') A(t) \rangle = \frac{1}{Z} \sum_{m,n} \langle n | B | m \rangle \langle m | A | n \rangle e^{-\beta E_n} e^{-i(E_n - E_m)(t-t')} \quad (\text{IV.15})$$

De modo análogo obtemos

$$\langle A(t) B(t') \rangle = \frac{1}{Z} \sum_{m,n} \langle n | A | m \rangle \langle m | B | n \rangle e^{-\beta E_m} e^{-i(E_n - E_m)(t'-t)} \quad (\text{IV.16})$$

Se trocarmos os índices m, n da soma, temos

$$\langle A(t) B(t') \rangle = \frac{1}{Z} \sum_{m,n} \langle n | B | m \rangle \langle m | A | n \rangle e^{-\beta E_n} e^{-i(E_n - E_m)(t-t')} \quad (\text{IV.17})$$

Fazendo a transformada de Fourier de $\langle A(t) B(t') \rangle$ e definindo-a como $J_1(\omega)$,

$$\begin{aligned} J_1(\omega) &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \langle A(t) B(t') \rangle e^{i\omega(t-t')} d(t-t') \\ &= \frac{1}{2\pi} \frac{1}{Z} \sum_{m,n} \langle n | B | m \rangle \langle m | A | n \rangle e^{-\beta E_n} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i(E_n - E_m)(t-t')} d(t-t') \\ &= \frac{1}{Z} \sum_{m,n} \langle n | B | m \rangle \langle m | A | n \rangle e^{-\beta E_n} \delta(E_m - E_n + \omega) \end{aligned} \quad (\text{IV.18})$$

Analogamente,

$$\begin{aligned}
 J_2(\omega) &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \langle B(t') A(t) \rangle e^{i\omega(t-t')} d(t-t') \\
 &= \frac{1}{Z} \sum_{m,n} \langle n|B|m \rangle \langle m|A|n \rangle e^{-\beta E_m} \delta(E_m - E_n + \omega)
 \end{aligned}
 \tag{IV.19}$$

Como a função δ em (IV.18) e (IV.19) é diferente de zero só para $\omega = E_n - E_m$, comparando (IV.18) e (IV.19) vemos que:

$$J_1(\omega) = e^{\beta\omega} J_2(\omega) \tag{IV.20}$$

Portanto, as médias $\langle A(t)B(t') \rangle$ e $\langle B(t')A(t) \rangle$ podem ser escritas, em termos de $J_1(\omega)$ e $J_2(\omega)$, como

$$\langle A(t)B(t') \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} J_1(\omega) e^{-i\omega(t-t')} d\omega = \int_{-\infty}^{\infty} J_2(\omega) e^{\beta\omega} e^{-i\omega(t-t')} d\omega
 \tag{IV.21a}$$

e

$$\langle B(t')A(t) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} J_2(\omega) e^{-i\omega(t-t')} d\omega \tag{IV.21b}$$

A função de Green retardada, definida em (IV.8), fica

$$G_R(t) = -i\theta(t) \int_{-\infty}^{\infty} (1 + e^{\beta\omega}) J_2(\omega) \frac{d\omega}{2\pi} \quad (\text{IV.22})$$

Transformando em Fourier a $G_R(t)$ e usando a definição da função de Heaveside,

$$\theta(t) = \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \int_{-\infty}^t e^{\epsilon t'} \delta(t') dt' = \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \frac{i}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-ixt}}{x+i\epsilon} dx \quad (\text{IV.23})$$

teremos,

$$\begin{aligned} G_R(\omega) &= \int_{-\infty}^{\infty} G_R(t) e^{i\omega t} dt \\ &= -i \int_{-\infty}^{\infty} (1 + e^{\beta\omega'}) J_2(\omega') \frac{d\omega'}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i(\omega-\omega')t} \theta(t) dt \\ &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} (1 + e^{\beta\omega'}) J_2(\omega') \frac{d\omega'}{\omega - \omega' + i\epsilon} \end{aligned} \quad (\text{IV.24})$$

Definindo $\omega = \omega + i\epsilon$ e substituindo $J_2(\omega')$ em (IV.24), resulta

$$G_R(\omega) = \frac{1}{Z} \sum_{m,n} (e^{-\beta E_m} + e^{-\beta E_n}) \frac{\langle n|B|m\rangle \langle m|A|n\rangle}{\omega - (E_n - E_m)} \quad (\text{IV.25})$$

que é a função de Green retardada na representação espectral.

A $T = 0$, da expressão (IV.20) vemos que $J_1 \neq 0$ só para $\omega > 0$ e $J_2 \neq 0$ só para $\omega < 0$; isto resulta que só os termos com $m = 0$ sobrevivem, na 1ª soma de (IV.25) e com $n = 0$ na 2ª soma, onde E_0 aqui significa a energia do estado fundamental. Portanto, a $T = 0$ temos:

$$G_R(\omega) = \sum_n \left[\frac{\langle n|B|0\rangle\langle 0|A|n\rangle}{\omega - (E_n - E_0)} + \frac{\langle 0|B|n\rangle\langle n|A|0\rangle}{\omega - (E_0 - E_n)} \right] \quad (\text{IV.26})$$

Mostramos no apêndice B, como um exemplo da aplicação deste método, a conhecida solução de Hubbard ⁽⁸⁴⁾ para um Hamiltoniano de uma banda.

IV.3 - Funções de Green atômicas

As funções de Green atômicas que queremos calcular, para os estados de 0, 1, 2 e 3 partículas, de acordo com a expressão (IV.26) são definidas por:

$$g_{fir}^f = \langle\langle f_{ir}; f_{ir}^\dagger \rangle\rangle = \sum_n \left[\frac{|\langle n|f_{ir}^\dagger|0\rangle|^2}{\omega - (E_n - E_0)} + \frac{|\langle 0|f_{ir}^\dagger|n\rangle|^2}{\omega - (E_0 - E_n)} \right], \quad (\text{IV.27a})$$

$$g_{dir}^d = \langle\langle d_{ir}; d_{ir}^\dagger \rangle\rangle = \sum_n \left[\frac{|\langle n|d_{ir}^\dagger|0\rangle|^2}{\omega - (E_n - E_0)} + \frac{|\langle 0|d_{ir}^\dagger|n\rangle|^2}{\omega - (E_0 - E_n)} \right] \quad (\text{IV.27b})$$

$$g_{dir}^{df} = \langle\langle dir; fir^{\dagger} \rangle\rangle = \sum_n \left[\frac{\langle n|fir|0\rangle \langle 0|dir|n\rangle}{\omega - (E_n - E_0)} + \frac{\langle 0|fir|n\rangle \langle n|dir|0\rangle}{\omega - (E_0 - E_n)} \right]$$

(IV.27c)

onde $|0\rangle$ e E_0 são respectivamente o estado fundamental e a energia do mesmo. Então, a função de Green atômica de um certo estado de partícula é obtida por se calcular todas as possíveis transições eletrônica, dadas pelos denominadores das eqs. (IV.27), à partir do estado fundamental deste estado de partícula. Da tabela IV, podemos ver que H_0^i tem seis possíveis estados fundamentais, dependendo do número total de elétrons: o estado $|1\rangle$ se não há nenhum elétron, os estados $|2\rangle$ e $|3\rangle$ (degenerados) se há um elétron, o estado $|9\rangle$ se há dois elétrons, e os estados $|10\rangle$ e $|11\rangle$ (degenerados) se há três elétrons. Para os casos degenerados, o sistema pode ocupar um ou outro estado degenerado com diferentes probabilidades. Suporemos, por simplicidade, que estas probabilidades são iguais; (isto nos restringe a soluções não magnética).

Como estamos interessados em discutir o problema Kondo, nos deteremos nas soluções do sistema que tenham um número médio de dois elétrons por átomo.

Então, a função de Green atômica média (IV.5) g_0^{σ} , para uma coleção de átomos é dada por:

$$g_0^{\sigma} = \sum_m P_m g_{0,m}^{\sigma} \quad (IV.28)$$

onde $g_{0,m}$ é a função de Green atômica para o estado com m elétrons (omitimos o índice i porque as funções atômicas independem de sítio, e o índice de spin σ porque as soluções são não magnéticas) e P_m a probabilidade relativa do estado atômico de m elétrons. As funções $g_{0,m}$ são calculadas pelas equações (IV.27) onde os estados fundamentais são $|0\rangle = |m\rangle$.

Para simplificar a notação escrevemos:

$$\alpha = \frac{E_0^f - E_B}{2} \quad (\text{IV.29a})$$

$$\beta = \sqrt{\alpha^2 + V^2} \quad (\text{IV.29b})$$

e

$$\gamma = \sqrt{\alpha^2 + 2V^2} \quad (\text{IV.29c})$$

a) Estado fundamental de zero partículas.

Se o átomo tem zero elétrons obtemos:

$$g_{0,0}^{ff}(\omega) = \frac{\cos^2 \varphi}{\omega - (\alpha - \beta)} + \frac{\sin^2 \varphi}{\omega - (\alpha + \beta)} \quad (\text{IV.30a})$$

$$g_{0,0}^{dd}(\omega) = \frac{\sin^2 \varphi}{\omega - (\alpha - \beta)} + \frac{\cos^2 \varphi}{\omega - (\alpha + \beta)} \quad (\text{IV.30b})$$

e

$$g_{0,0}^{df}(\omega) = \cos\varphi \sin\varphi \left[\frac{1}{\omega - (\alpha + \beta)} + \frac{1}{\omega - (\alpha - \beta)} \right] \quad (\text{IV.30c})$$

b) Estado fundamental de uma partícula.

Se o átomo tem 1 elétron, obtemos:

$$g_{0,1}^{ff}(\omega) = \frac{3}{2} \frac{\sin^2\varphi}{\omega - (\alpha + \beta)} + \frac{1}{2} \frac{\sin^2\varphi \cos^2\lambda}{\omega - (\beta - \gamma)} +$$

$$\frac{1}{2} \frac{\sin^2\varphi \sin^2\lambda}{\omega - (\beta + \gamma)} + \frac{\cos^2\varphi}{\omega - (\alpha - \beta)} \quad (\text{IV.31a})$$

e

$$g_{0,1}^{dd}(\omega) = \frac{3}{2} \frac{\cos^2\varphi}{\omega - (\alpha + \beta)} + \frac{\left(\frac{1}{\sqrt{2}} \cos\lambda \cos\varphi + \sin\varphi \sin\lambda \right)^2}{\omega - (\beta - \gamma)} +$$

$$\frac{\left(\sin\varphi \cos\lambda - \frac{1}{\sqrt{2}} \cos\varphi \sin\lambda \right)^2}{\omega - (\beta + \gamma)} + \frac{\sin^2\varphi}{\omega - (\alpha - \beta)} \quad (\text{IV.31b})$$

$$g_{0,1}^{df}(\omega) = \frac{3}{2} \frac{\cos\varphi \sin\varphi}{\omega - (\alpha + \beta)} - \frac{\sin\varphi \cos\lambda}{\sqrt{2}} \frac{\left(\frac{1}{\sqrt{2}} \cos\varphi \cos\lambda + \sin\varphi \sin\lambda \right)}{\omega - (\beta - \gamma)}$$

$$- \frac{\sin\varphi \sin\lambda}{\sqrt{2}} \frac{\left(\frac{1}{\sqrt{2}} \cos\varphi \sin\lambda - \sin\varphi \cos\lambda \right)}{\omega - (\beta + \gamma)} - \frac{\cos\varphi \sin\varphi}{\omega - (\alpha - \beta)} \quad (\text{IV.31c})$$

c) Estado fundamental de duas partículas.

Para o caso de dois elétrons, temos:

$$g_{0,2}^{ff}(\omega) = \frac{\sin^2 \lambda}{\omega - (\alpha + \beta)} + \frac{1}{2} \frac{\sin^2 \varphi \cos^2 \lambda}{\omega - (\beta - \gamma)} + \frac{1}{2} \frac{\cos^2 \varphi \cos^2 \lambda}{\omega + (\beta + \gamma)} \quad , \quad (\text{IV.32a})$$

$$g_{0,2}^{dd}(\omega) = \frac{1}{2} \frac{\cos^2 \lambda}{\omega - (\alpha + \gamma)} + \frac{\left(\frac{1}{\sqrt{2}} \cos \lambda \cos \varphi + \sin \lambda \sin \varphi \right)^2}{\omega - (\beta - \gamma)} + \frac{\left(\cos \varphi \sin \lambda - \frac{1}{\sqrt{2}} \cos \lambda \sin \varphi \right)^2}{\omega + (\beta + \gamma)} \quad (\text{IV.32b})$$

e

$$g_{0,2}^{df}(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{\sin \lambda \cos \lambda}{\omega - (\alpha + \beta)} - \frac{\cos \lambda \sin \varphi}{\sqrt{2}} \frac{\left(\frac{1}{\sqrt{2}} \cos \varphi \cos \lambda + \sin \varphi \sin \lambda \right)}{\omega - (\beta - \gamma)} - \frac{\cos \varphi \cos \lambda}{\sqrt{2}} \frac{\left(\cos \varphi \sin \lambda - \frac{1}{\sqrt{2}} \cos \lambda \sin \varphi \right)}{\omega + (\beta + \gamma)} \quad (\text{IV.32c})$$

d) Estado fundamental de três partículas.

Finalmente, se o átomo tem três elétrons:

$$g_{0,3}^{ff}(\omega) = \frac{\sin^2 \lambda}{\omega - (\alpha + \gamma)} + \frac{\cos^2 \lambda}{\omega - (\alpha - \gamma)} \quad , \quad (\text{IV.33a})$$

$$g_{0,3}^{dd}(\omega) = \frac{\sin^2 \lambda}{\omega - (\alpha + \gamma)} + \frac{\cos^2 \lambda}{\omega - (\alpha - \gamma)} \quad (\text{IV.33b})$$

e

$$g_{0,3}^{df}(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} \sin \lambda \cos \lambda \left[\frac{1}{\omega - (\alpha + \gamma)} - \frac{1}{\omega - (\alpha - \gamma)} \right] \quad (\text{IV.33c})$$

As funções de Green atômicas médias, g_0 , são portanto:

$$g_0^{ff} = P_0 g_{0,0}^{ff} + P_1 g_{0,1}^{ff} + P_2 g_{0,2}^{ff} + P_3 g_{0,3}^{ff} \quad , \quad (\text{IV.34a})$$

$$g_0^{dd} = P_0 g_{0,0}^{dd} + P_1 g_{0,1}^{dd} + P_2 g_{0,2}^{dd} + P_3 g_{0,3}^{dd} \quad (\text{IV.34b})$$

e

$$g_0^{df} = P_0 g_{0,0}^{df} + P_1 g_{0,1}^{df} + P_2 g_{0,2}^{df} + P_3 g_{0,3}^{df} \quad (\text{IV.34c})$$

onde

$$g_{0,m}^{fd} = g_{0,m}^{df} \quad e \quad g_0^{df} = g_0^{fd}$$

Os níveis de energia das funções de Green atômicas são mostradas na figura IV.1 ($E_B = 0$, $E < 0$, $V \neq 0$). Os pesos P_m , colocados à direita da figura, indicam que o pólo é um termo da função de Green de um estado de m elétrons.

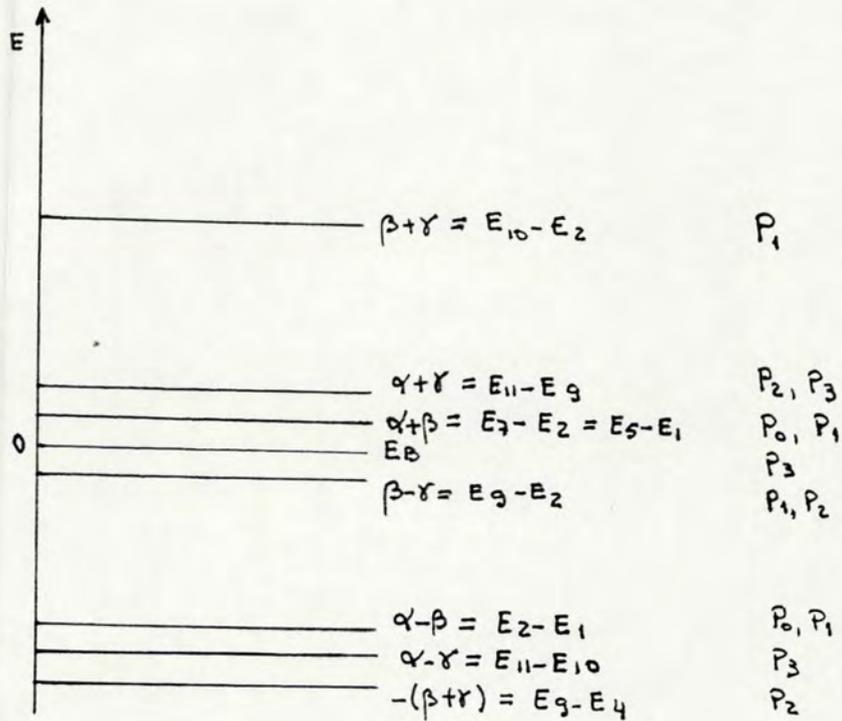


Figura IV.1 - Níveis de energia para $E/W = -2.0$ e $V/W = 1.0$, onde W é a meia largura da banda de condução.

Note-se que estes níveis são níveis de um elétron no sentido de Hubbard ^(84,87), ou seja, o resíduo de cada pólo é um número fracionário que depende de λ e φ , e também dos P_m .

Para calcular as g_0 , das equações (IV.34), necessitamos o valor das probabilidades P_m e para determiná-las usamos o fato que, para uma coleção de átomos o valor médio de $\langle n^f \rangle$, $\langle n^d \rangle$ e $\langle d^+ f \rangle$ são dados, por exemplo:

$$\langle n_{\uparrow}^f \rangle = P_0 \langle 1 | n_{\uparrow}^f | 1 \rangle + P_1 [\langle 2 | n_{\uparrow}^f | 2 \rangle + \langle 3 | n_{\uparrow}^f | 3 \rangle] + \\ P_2 \langle 9 | n_{\uparrow}^f | 9 \rangle + P_3 [\langle 11 | n_{\uparrow}^f | 11 \rangle + \langle 12 | n_{\uparrow}^f | 12 \rangle] \quad (\text{IV.35})$$

onde $\langle n_{\uparrow}^f \rangle$ indica o número médio de elétrons f com spin \uparrow (no caso temos $n_{\uparrow}^f = n_{\downarrow}^f$). Expressões similares são válidas para $\langle n_{\uparrow}^d \rangle$ e $\langle d_{\uparrow}^+ f_{\uparrow} \rangle$. Chamamos a atenção novamente para o fato que consideramos os estados $|2\rangle$ e $|3\rangle$ ($|11\rangle$ e $|12\rangle$) igualmente prováveis. Isto é verdade quando na coleção os átomos são "desconectados". No caso de uma rede de átomos "conectados", esta suposição proíbe uma possível polarização dos estados com spin para cima e para baixo.

Obtemos três relações para as probabilidades P_m :

$$\langle n_{\uparrow}^f \rangle = P_1 \cos^2 \varphi + \frac{P_2}{2} \cos^2 \lambda + P_3 \quad (\text{IV.36a})$$

$$\langle n_{\uparrow}^d \rangle = P_1 \sin^2 \varphi + \frac{P_2}{2} (\sin^2 \lambda + 1) + 2 P_3 \quad (\text{IV.36b})$$

$$\langle d_{\uparrow}^+ f_{\uparrow} \rangle = \langle n_{\uparrow}^d f_{\uparrow} \rangle = -P_1 \sin \varphi \cos \varphi - \frac{P_2}{\sqrt{2}} \sin \lambda \cos \lambda \quad (\text{IV.36c})$$

as quais junto com a condição de normalização:

$$1 = P_0 + 2 P_1 + P_2 + 2 P_3 \quad (\text{IV.36d})$$

dão os valores das probabilidades P_m como uma função de $\langle n_{\uparrow}^f \rangle$, $\langle n_{\uparrow}^d \rangle$ e $\langle n_{\uparrow}^{df} \rangle$.

$$P_1 = \frac{\langle n_{\uparrow}^{df} \rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{\sin \lambda \cos \lambda}{2 \sin^2 \lambda - \cos^2 \lambda} (\langle n_{\uparrow}^d \rangle - 2 \langle n_{\uparrow}^f \rangle)}{2 \frac{\sin \lambda \cos \lambda}{\sqrt{2}} \left(\frac{\sin^2 \varphi - 2 \cos^2 \varphi}{2 \sin^2 \lambda - \cos^2 \lambda} \right) - \sin \varphi \cos \varphi}, \quad (\text{IV.37a})$$

$$P_2 = \frac{\langle n_{\uparrow}^d \rangle - 2 \langle n_{\uparrow}^f \rangle - P_1 (\sin^2 \varphi - 2 \cos^2 \varphi)}{\sin^2 \lambda - \frac{\cos^2 \lambda}{2}}, \quad (\text{IV.37b})$$

$$P_3 = \langle n_{\uparrow}^f \rangle - P_1 \cos^2 \varphi - \frac{P_2}{2} \cos^2 \lambda \quad (\text{IV.37c})$$

e

$$P_0 = 1 - P_2 - 2(P_1 + P_3). \quad (\text{IV.37d})$$

Podemos facilmente verificar, como um exemplo, que para $P_1 = 0.5$ ($P_0 = P_2 = P_3 = 0$), $\langle n^f \rangle + \langle n^d \rangle = 1$, ou que para $P_2 = 1$ ($P_0 = P_1 = P_3 = 0$), $\langle n^f \rangle + \langle n^d \rangle = 2$, onde $\langle n^f \rangle = \langle n_{\uparrow}^f \rangle + \langle n_{\downarrow}^f \rangle$.

Agora, a suposição que fazemos é a de que as eqs. (IV.36) são válidas quando nós "conectamos" os átomos para formar uma rede, ou seja, quando introduzimos o termo H_I (eq.(IV.3)) no sistema. Isto não implica que as soluções são as mesmas que para caso de átomos independentes. De fato, como veremos, a solução atômica somente será reavida quando $T_{ij} \rightarrow 0$ (86).

IV.4 - Funções de Green do sistema com interação

Com os valores das probabilidades P_m obtidos au toconsistentemente das equações (IV.36) podemos calcular as funções de Green atômicas g_0^{ff} , g_0^{dd} , g_0^{df} e g_0^{fd} (das eqs. IV.34), e portanto calcular as funções de Green G^{ff} , G^{dd} e G^{df} do sistema total (IV.1) utilizando o método diagramático proposto no cap. II.

As funções de Green do Hamiltoniano total são definidas:

$$G = [z - H]^{-1} \quad (\text{IV.38})$$

e obtidas por meio da técnica diagramática aproximada, na forma de equação de Dyson:

$$G = g_0^i + g_0^i W G \quad (\text{IV.39})$$

sendo W a matriz transferência de um elétron entre as duas bandas (d e f) e g_0^i as funções de Green atômicas onde i inde ca elétrons ff , dd ou fd . No caso, temos

$$W = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & E(\mathbf{k}) - E_B \end{pmatrix} \quad (\text{IV.40a})$$

$$g_o^i = \begin{pmatrix} g_o^{ff} & g_o^{fd} \\ g_o^{df} & g_o^{dd} \end{pmatrix} \quad (\text{IV.40b})$$

onde E_k é a transformada de Fourier:

$$E(k) = \frac{1}{N} \sum_{i,j} e^{i k \cdot (R_i - R_j)} T_{ij} \quad (\text{IV.41})$$

Obtemos (96),

$$G^{ff}(\omega) = g_o^{ff}(\omega) + \frac{(g_o^{ff}(\omega))^2}{g_o^{dd}(\omega)} \sum_k \frac{E(k)}{\frac{1}{g_o^{dd}(\omega)} - E(k)} \quad (\text{IV.42a})$$

$$G^{dd}(\omega) = \sum_k \frac{1}{\frac{1}{g_o^{dd}(\omega)} - E(k)} \quad (\text{IV.42b})$$

e

$$G^{df}(\omega) = \frac{g_o^{df}(\omega)}{g_o^{dd}(\omega)} \sum_k \frac{1}{\frac{1}{g_o^{dd}(\omega)} - E(k)} \quad (\text{IV.42c})$$

Integrando a parte imaginária de $G^{ff}(\omega)$, $G^{dd}(\omega)$ e $G^{df}(\omega)$, até o nível de Fermi, obtemos os valores de $\langle n^f \rangle$, $\langle n^d \rangle$ e $\langle n^{df} \rangle$ e destes os valores de P_0 , P_1 , P_2 e P_3 . O ciclo é repetido para determinar a solução autoconsistentemente. O nível de Fermi é ajustado para dar dois elétrons por átomo.

No cálculo numérico, ao invés de utilizarmos a relação de dispersão para $E(k)$, usamos um modelo de densidade

de estados (descrito anteriormente) para a banda de condução não perturbada, dado por (III.34)

$$\rho_d^0(E) = \begin{cases} \frac{3}{4W} [1 - E^2/W^2] & |E| < W \\ 0 & , |E| > W \end{cases} \quad (\text{IV.43})$$

onde W é a meia largura da banda de condução. As densidades de estados, de modo análogo às calculadas em (III.35), são dadas por:

$$G^{ff}(\omega) = g_0^{ff}(\omega) + \frac{(g_0^{df}(\omega))^2}{g_0^{dd}(\omega)} [\xi F(\xi) - 1] , \quad (\text{IV.43a})$$

$$G^{dd}(\omega) = F(\xi) \quad (\text{IV.43b})$$

e

$$G^{df}(\omega) = \frac{g_0^{df}(\omega)}{g_0^{dd}(\omega)} F(\xi) \quad (\text{IV.43c})$$

onde $\xi = [g_0^{dd}(\omega)]^{-1}$ e $F(\xi)$ é dado por (III.40)

IV.5 - Resultados e discussão

Começaremos por comparar as densidades de estados obtidos por nosso método ⁽¹¹²⁾ com as de um sistema com todos os átomos no estado fundamental de duas partículas. Na figura IV.2 é comparado a densidade de estados no caso "uniforme" ($P_2 = 1, P_{m \neq 2} = 0$) com a densidade obtida pelo cálculo autoconsistente ($P_0 = 0, P_1 = 0.07, P_2 = 0.76, P_3 = 0.5$). No caso "uniforme" há um gap em $E_B = 0$ e o nível de Fermi está no gap. Dois picos na densidade de estados-f são evidentes nos dois lados do gap. O cálculo autoconsistente mostra uma estrutura mais rica. Observa-se a existência de três picos nas energias $-(\beta + \gamma), \alpha - \gamma$ e $\alpha - \beta$, e três gaps de hibridização nas energias $\beta - \gamma, \alpha + \beta$ e $\alpha + \gamma$, internos a banda de condução. Estes gaps e a densidade de estados-f dentro da banda de condução são uma clara conseqüência do tratamento exato da hibridização; são os picos e gaps Kondo. A hibridização coerente na rede Kondo cria gaps de hibridização que não aparecem no caso de uma impureza ^(63,64). Pode-se observar que no esquema prévio ⁽⁸⁶⁾, em que a hibridização é tratada como uma perturbação, não aparece este tipo de densidade de estados. A densidade de estados-f é concentrada em E_0^f , e a banda é não perturbada quando E_0^f está fora da mesma.

Discutiremos a seguir, os casos de forte ($V/W=1$) e fraca ($V/W = 0.2$) hibridização para três valores da energia do nível f: fora da banda de condução ($(E_0^f - E_B)/W = -2$); dentro da banda de condução ($(E_0^f - E_B)/W = -0.8$) e muito próximo

do nível de Fermi ($(E_0^f - E_B)/W = -0.05$).

Na figura IV.3 é mostrado o caso em que $(E_0^f - E_B)/W = -2$ (nível fora da banda de condução). Para uma hibridização forte ($V/W = 1.0$) a estrutura dos níveis de energia é bem definida, as densidades dos estados-f apresentam picos próximos ao nível de Fermi mas são relativamente baixas, e segundo a precisão do cálculo numérico, o nível de Fermi se encontra dentro de uma das sub-bandas (a 3ª). O número total de elétrons de condução, para este caso, é 1.16 e o de elétrons-f é 0.84.

No caso com hibridização fraca ($V/W = 0.2$), que corresponde ao limite Kondo, observa-se uma pequena separação entre os níveis de energia próximos às energias E_0^f e E_B . Uma vista mais próxima desta região nos revela que há um pequeno gap de hibridização indicando o caráter isolante do sistema. Nesta situação os números totais de elétrons-f e de condução são iguais, $\langle n^d \rangle = \langle n^f \rangle = 1.0$. Este resultado coincide com os obtidos por Jullien et al ⁽¹⁰¹⁾, Lacroix e Cyrot ⁽⁶⁴⁾, confirmando a predição teórica de um gap na ressonância de Abrikosov-Suhl, no nível de Fermi, que verifica o teorema de Luttinger ⁽¹⁰²⁾; no caso o sistema é um isolante quando $\langle n^f \rangle = \langle n^d \rangle$ e um metal quando forem diferentes.

Na figura IV.4 ilustramos as densidades de estados para $(E_0^f - E_B)/W = -0.8$. Os resultados são qualitativamente similares aos anteriores, com exceção do gap de hibridização adicional, na densidade de estados f, que aparece no caso com $V/W = 0.2$. Quando a hibridização é forte ($V/W = 1.0$), o

número total de elétrons f e de condução são respectivamente, 0.69 e 1.31, indicando um estado de valência intermediária para o sistema, mas com uma forte densidade de estados tipo f no nível de Fermi. Isto seria aplicável a fase α do Ce metálico. No caso com $V/W = 0.2$, temos novamente que o número de elétrons f e de condução são iguais ($\langle n^f \rangle + \langle n^d \rangle = 1$), evidenciando que o sistema é um isolante Kondo.

Finalmente, na figura IV.5, mostramos as densidades de estado para $(E_0^f - E_B)/W = -0.05$. Para $V/W = 0.2$ (hibridização fraca) as densidades exibem os sete níveis de energia da figura IV.1 (com um gap muito pequeno em cada um). O sistema é novamente um isolante, porém agora com um número total de 0.88 elétrons- f e 1.22 elétrons de condução. Quando a hibridização é forte, $V/W = 1.0$, a assimetria na densidade de estados se deve ao tratamento com $U \rightarrow \infty$. Neste caso muitos estados f estão acima do nível de Fermi, o número total de elétrons f e d é respectivamente 0.53 e 1.47.

Este tratamento, então mostra a aparição de picos do tipo Abrikosov-Suhl (chamado pico Kondo) na vizinhança do nível de Fermi, para o caso de $n_{\text{total}} = 2$.

Os casos com $E_0^f \sim -2.0$ e -0.8 corresponderiam ao caso Kondo e vemos que no limite de hibridização forte o sistema é metálico, sendo isolante para V pequeno (dentro da previsão numérica). Obviamente, o gap é proporcional a V^2 , sendo então bem menor no caso isolante, o que faria interessante um estudo do sistema em função de temperatura.

O cálculo a T finito, aliás, está em andamento com o objetivo de verificar a variação da contribuição (e possível desaparecimento) do pico Kondo no nível de Fermi em função de T .

Já o caso com $E_0^f \sim 0.05$, descreve um sistema de valência intermediária com alta contribuição de estados f no nível de Fermi e um número de elétrons $4f$ que decresce quando V aumenta.

Em todos os casos com hibridização fraca temos uma banda muito estreita no nível de Fermi além dos gaps de hibridização, o que poderia ser usado como modelo para o estudo de sistemas de fermions pesados (6,57).

Note-se que nos tratamentos usuais da rede de Kondo, se considera uma rede de spins localizados interagindo com um mar de elétrons de condução via um acoplamento antiferromagnético J (ver seção I.4). De acordo com Coqblin⁽¹⁰⁴⁾, esse J é essencialmente proporcional a $J \propto \frac{V^2}{\Delta}$. Segundo Lacroix e Cyrot⁽⁶⁴⁾ e Jullien⁽¹⁰¹⁾, quando $\langle n_d \rangle = 1$ o sistema é um isolante, resultado que obtemos, pelo menos no caso de J pequeno ($J \ll 1$). Segundo a ref. (64) uma transição antiferromagnética para Kondo é de esperar em função de J . Como nós partimos da hipótese de não magnetismo, não temos tal transição. É de se esperar que levantando esta restrição possamos construir um diagrama de fases completo

Para finalizar gostaríamos de enfatizar o fato de termos apresentado densidades de estado realísticas e o aparecimento de um pico Kondo a partir de um tratamento diagramático do Hamiltoniano de Anderson periódico.

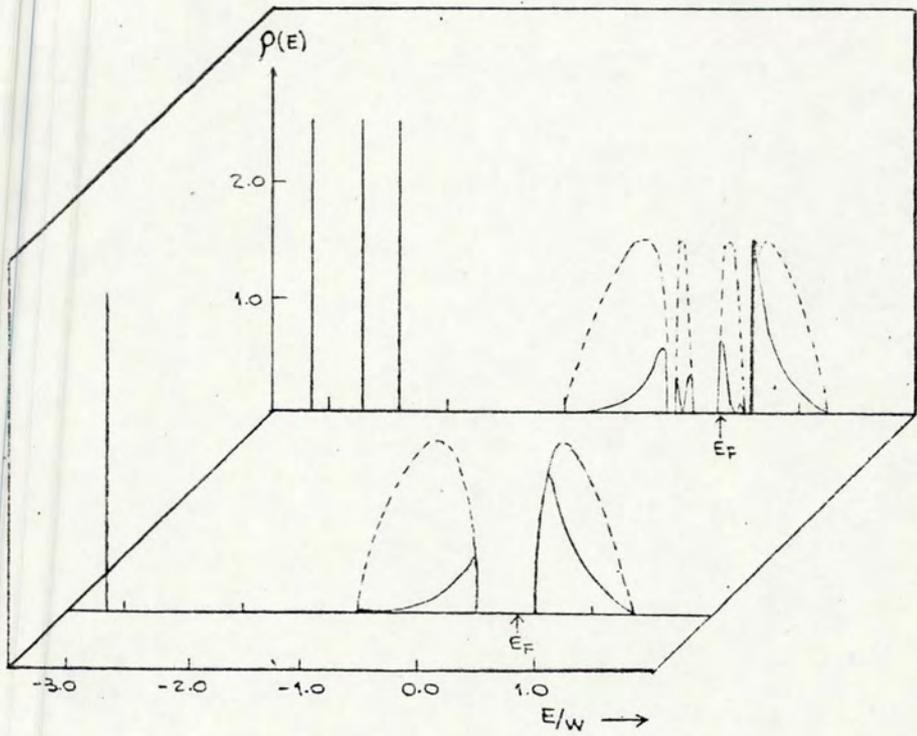


Figura IV.2 - Densidade de estados-f (linha contínua) e $-d$ (linha tracejada), para $V/W = 1$, $E_0^f/W = -2.0$, no caso uniforme ($P_2 = 1$, $P_m \neq 2 = 0$) e auto-consistente ($P_0 = 0$, $P_1 = 0.07$, $P_2 = 0.76$ e $P_3 = 0.5$).

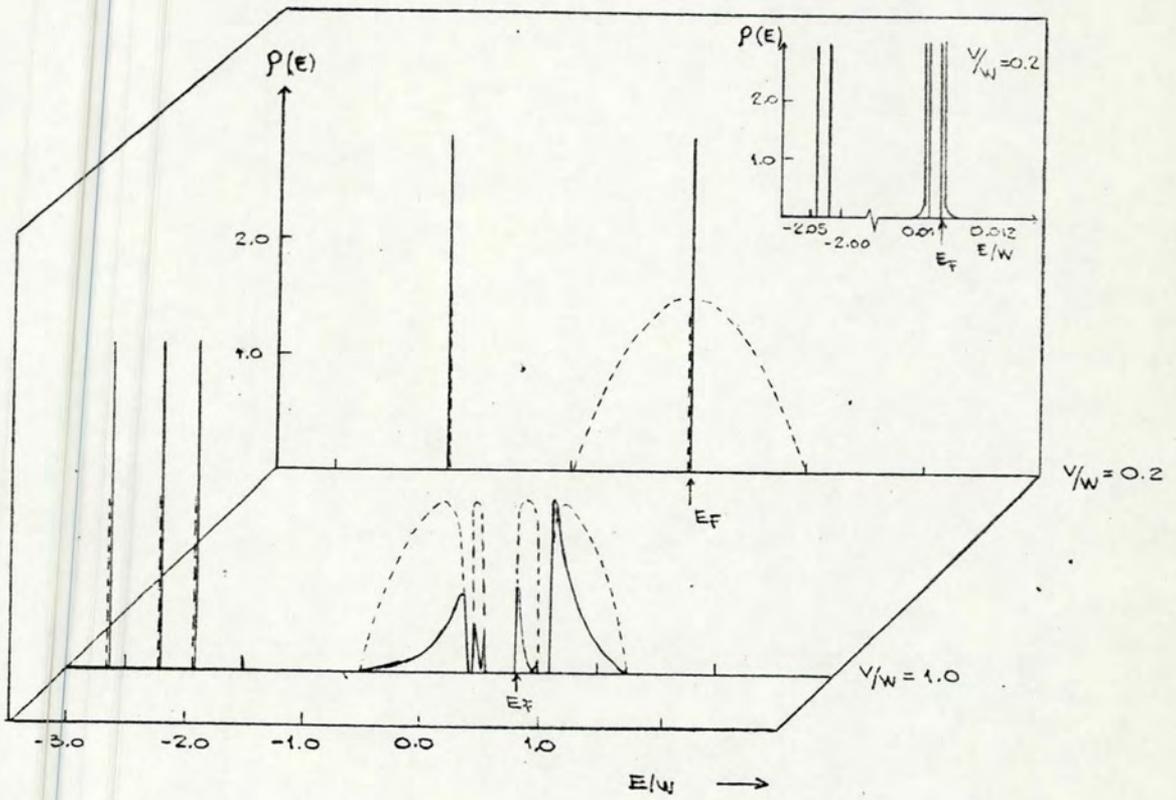


Figura IV.3 - Densidade de estado- f (linha contínua) e $-d$ (linha tracejada) para $E_0^f/W = -2.0$ com $V/W = 1$ e 0.2 .

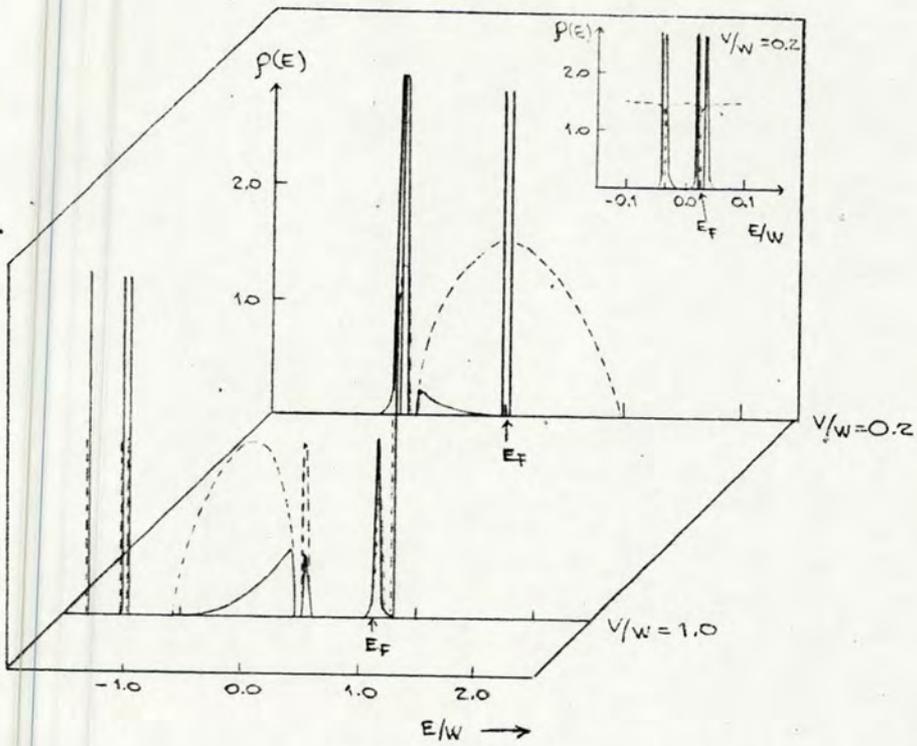


Figura IV.4 - Mesmo que a figura IV.3 para $E_0^f/W = -0.8$

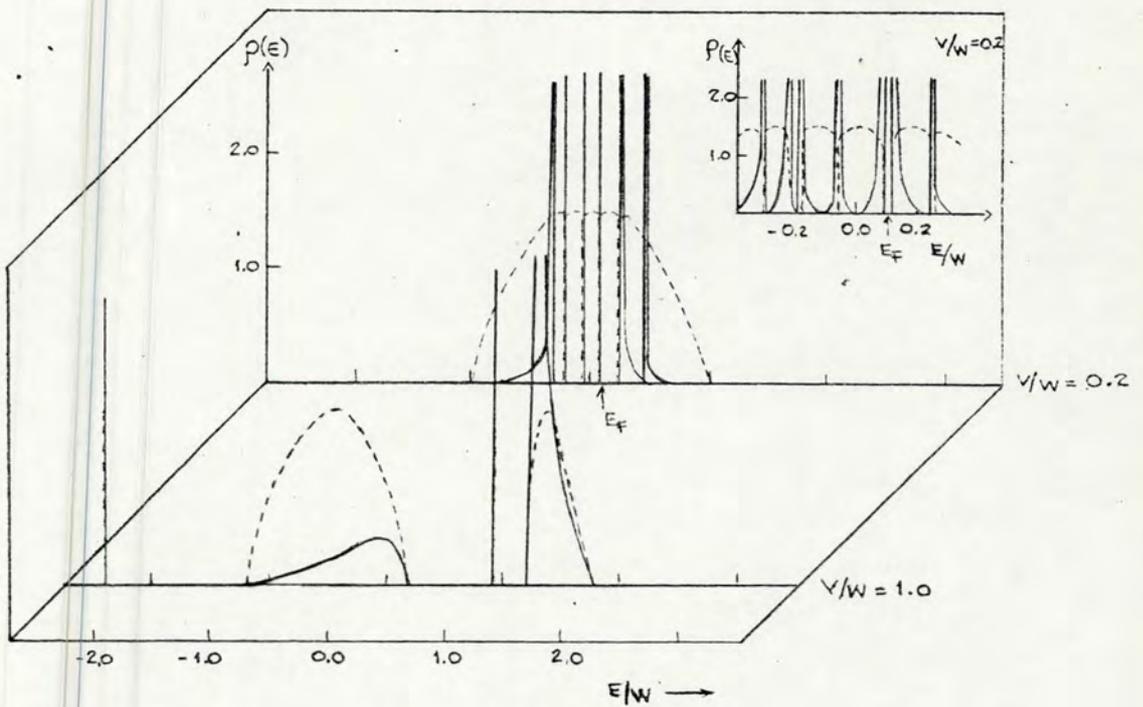


Figura IV.5 - Mesmo que as figuras IV.3 e IV.4 para $E_0^f/W = -0.05$.

V. COMENTÁRIOS E CONCLUSÕES

O trabalho aqui apresentado foi dedicado ao estudo de sistemas de valência intermediária e sistemas Kondo. O ponto de partida, neste estudo, foi em essência o mesmo Hamiltoniano, porém, tratado de forma diferente em cada caso.

Com relação ao problema de valência intermediária e suas indagações, como por exemplo, de qual o mecanismo que faz com que o nível de energia E_0 , da camada 4f da terra-rara, fique próximo ao nível de Fermi E_F , estabilizando o estado de valência intermediária, ou do papel da repulsão Coulombiana inter-bandas, G , na ordem da transição de valência, os resultados aqui obtidos são compatíveis com os experimentos, permitindo uma explicação teórica dos mesmos.

O método que usamos nos fornece uma técnica adequada para estudar transições tanto à temperatura zero quanto à temperatura finita. O papel de G na ordem da transição é um ponto que tem gerado muita controvérsia (45,47,49). No nosso modelo obtivemos, dentro da precisão numérica utilizada, transições de valência descontínuas (1ª ordem) somente à $T = 0$. Usualmente a repulsão Coulombiana é tratada na aproximação de

Hartree-Fock (45,50,55,56), com exceção da ref. (53), que supõe uma desordem efetiva para G ; neste caso, os picos adicionais na densidade de estados não aparecem, enquanto que no nosso tratamento G é incluído exatamente na solução atômica, bem como a repulsão intrabanda U . Neste cálculo a hibridização V foi tratada de forma perturbativa e, como era de se esperar, o pico Kondo na densidade de estados não foi encontrado. Entretanto, tanto a $T = 0$ como a $T \neq 0$, ficou evidenciada a existência de um pico na densidade de estados, na energia $E_0 + G$, o que permite explicar o patamar na curva de transição eletrônica, figs. III.2 e III.7 (que é um resultado novo), ou ainda, segundo Liu e Ho⁽¹¹¹⁾, este pico seria o responsável pelo espectro de emissão do Ce metálico.

A segunda parte do trabalho, referente a um sistema de rede Kondo, foi originado, em contribuição com o Dr. B. Alascio e A. Rojo do Centro Atômico Bariloche, partindo da idéia que se fosse possível incluir V no Hamiltoniano H_0 , resolvido exatamente, deveríamos encontrar o pico Kondo próximo ao nível de Fermi. Com a inclusão de V em H_0 , as dificuldades encontradas no cálculo se constituíram basicamente de:

1º) Como calcular as funções de Green atômicas, à partir das autofunções e autoenergias de H_0 , usando a representação espectral das funções de Green, que é um método não empregado usualmente.

2º) Como levar em consideração que os átomos, que constituem um sólido, não estão todos num mesmo estado fundamental pois o fato de incluir o termo de transferência T_{ij} ,

no Hamiltoniano total H , permite que os elétrons passem de um sítio à outro.

Nosso cálculo se ateve a temperatura zero, e as densidades de estado foram obtidas nos casos em que há uma solução Kondo ou de valência intermediária (dependendo da posição de E_0). A solução obtida exhibe um espectro similar aos obtidos experimentalmente (alta densidade no nível de Fermi, estrutura detalhada de picos) o que nos permite explicar um sistema de rede Kondo. O cálculo deve ser extendido à temperaturas finitas ($T \neq 0$) onde certamente teremos mais detalhes sobre o sistema e sobre a evolução dos picos com a temperatura.

Também, o fato de haver um gap no nível de Fermi circundado por picos de densidades de estados, ou ainda picos estreitos no nível de Fermi, seria uma base para estudar os sistemas de fermions pesados.

Este método permite, como vimos, tratar de forma simples e exata a hibridização V , e é muito rico nas suas possíveis extensões, como o estudo a $T \neq 0$, a inclusão de uma repulsão intra-atômica finita U , bem como o cálculo de propriedades físicas (susceptibilidade magnética, calor específico ...). Uma outra extensão seria a inclusão de G , tratado exatamente, e seu posterior papel na transição ou no aparecimento dos picos, presentes nos experimentos de fotoemissão. (Este método permitiria estudar também o próprio Hamiltoniano de Hubbard numa aproximação mais acurada.)

Cálculos a $T \neq 0$ estão em andamento, visando a construção de um diagrama de fases e propriedades no limite $U \rightarrow \infty$.

APÊNDICE A

ESTUDO DE UMA IMPUREZA DE ANDERSON NUMA CADEIA LINEAR

Numa primeira tentativa de obtermos os picos Kondo nas densidades de estado de um sistema de impurezas, estudamos as densidades e momentos magnéticos locais de uma impureza de Anderson numa cadeia linear ⁽⁹⁵⁾. Como é sabido, o modelo de Anderson ⁽⁸⁾ descreve o comportamento magnético de uma impureza metálica numa rede sp , cujos ingredientes básicos são: uma impureza com um nível d não degenerado e com repulsão Coulombiana U entre seus estados com spins opostos, uma banda de elétrons s , de condução, não interagentes e uma hibridização local entre elétrons s e d .

Neste estudo extendemos a técnica de dizimação no espaço real, que nos permite calcular as funções de Green de uma partícula, de uma cadeia linear desordenada ⁽¹⁰³⁾, ao cálculo das funções de Green de 2ª ordem que aparecem quando as interações Coulombianas são consideradas. Estudamos o caso de hibridização local.

A.1 - Hibridização local

O Hamiltoniano

$$H = H_{\text{imp}} + H_{\text{cond}} + H_h \quad (\text{A.1})$$

descreve uma cadeia linear com uma impureza na origem. O Hamiltoniano da impureza é:

$$H_{\text{imp}} = E_0 \sum_{\sigma} d_{0\sigma}^{\dagger} d_{0\sigma} + U n_{0\uparrow}^d n_{0\downarrow}^d \quad (\text{A.2})$$

onde $d_{0\sigma}^{\dagger}$ ($d_{0\sigma}$) cria (aniquila) um elétron-d com spin σ no sítio-0 da impureza, E_0 é a energia do nível-d e U a repulsão Coulombiana d-d.

A banda de condução é representada pelo Hamiltoniano "Tight-binding":

$$H_{\text{cond}} = E_B \sum_{i\sigma} c_{i\sigma}^{\dagger} c_{i\sigma} + t \sum_{\langle ij \rangle \sigma} c_{i\sigma}^{\dagger} c_{j\sigma} \quad (\text{A.3})$$

onde $c_{i\sigma}^{\dagger}$ ($c_{i\sigma}$) cria (aniquila) um elétron-s com spin σ no sítio-i, E_B é a energia do nível atômico-s, t é o parâmetro de transferência e a soma $\langle ij \rangle$ é somente sobre os vizinhos mais próximos. O sítio-0 está incluído nesta soma o que significa supor a impureza tendo também um nível s.

A hibridização no modelo de Anderson (A.1) é descrita pelo termo:

$$H_h = V_0 \sum_{\vec{k}\sigma} [d_{0\sigma}^\dagger c_{\vec{k}\sigma} + c_{\vec{k}\sigma}^\dagger d_{0\sigma}] \quad (\text{A.4})$$

onde V_0 é a intensidade da hibridização e $c_{\vec{k}\sigma}^\dagger$ ($c_{\vec{k}\sigma}$) cria (aniquila) um elétron de condução no estado \vec{k} com spin σ . Transformando Fourier, H_h pode ser escrito como:

$$H_h = V_0 \sum_r [d_{0\sigma}^\dagger c_{0\sigma} + c_{0\sigma}^\dagger d_{0\sigma}] \quad (\text{A.5})$$

Na figura A.1 mostramos uma representação esquemática da cadeia com a impureza.

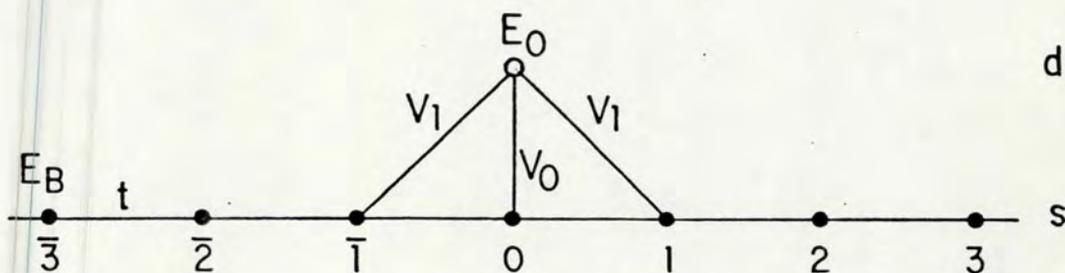


Figura A.1 - Representação esquemática da cadeia com uma impureza na origem. No caso de hibridização local, $V_1 = 0$. Com hibridização entre os vizinhos mais próximos, $V_0 = 0$.

Para calcular as densidades locais e os momentos magnéticos no sítio-0, precisamos calcular as funções de Green de partícula única, de 1ª e 2ª ordem, como definido por Zubarev (92):

$$G_{00,r}^{dd}(\omega) = \langle\langle d_{0r}; d_{0r}^\dagger \rangle\rangle_\omega, \quad (\text{A.6})$$

$$G_{00,r}^{ss}(\omega) = \langle\langle c_{0r}; c_{0r}^\dagger \rangle\rangle_\omega \quad (\text{A.7})$$

e

$$\Gamma_{00,r}^{dd}(\omega) = \langle\langle n_{0r}^d d_{0r}; d_{0r}^\dagger \rangle\rangle \quad (\text{A.8})$$

sendo $\omega = \omega' + i\epsilon$, as freqüências complexas.

Usando o método de equação de movimento, temos:

$$G_{00,r}^{dd}(\omega) = g_0^d(\omega) \left[1 + V_0 G_{00,r}^{sd}(\omega) + U \Gamma_{00,r}^{dd}(\omega) \right], \quad (\text{A.9})$$

$$G_{00,r}^{ss}(\omega) = g_0^s(\omega) \left\{ 1 + t \left[G_{10,r}^{ss}(\omega) + G_{11,r}^{ss}(\omega) \right] + V_0 G_{00,r}^{ds}(\omega) \right\} \quad (\text{A.10})$$

e

$$\Gamma_{00,r}^{dd}(\omega) = \langle n_{0r}^d \rangle g_1^d(\omega) + g_1^d(\omega) V_0 \Gamma_{00,r}^{sd}(\omega) \quad (\text{A.11})$$

onde as funções de Green atômicas são

$$g_0^d(\omega) = (\omega - \epsilon_0)^{-1}, \quad (\text{A.12})$$

$$g_1^d(\omega) = (\omega - \epsilon_0 - U)^{-1} \quad (\text{A.13})$$

e a função de Green de 2ª ordem é:

$$\Gamma_{00,\sigma}^{sd}(\omega) = \langle\langle \eta_{0\sigma}^d \cos; \cos^+ \rangle\rangle \quad (A.14)$$

Para descrever com algum detalhe o cálculo de $G_{00,\sigma}^{dd}(\omega)$:

$$G_{00,\sigma}^{sd}(\omega) = g_0^s(\omega) t \left[G_{10,\sigma}^{sd}(\omega) + G_{\bar{1}0,\sigma}^{sd}(\omega) \right] + g_0^s(\omega) V_0 G_{00,\sigma}^{dd} \quad (A.15)$$

onde as novas funções de Green $G_{10,\sigma}^{sd}$ e $G_{\bar{1}0,\sigma}^{sd}$ satisfazem as equações:

$$G_{10,\sigma}^{sd}(\omega) = g_0^s(\omega) t \left[G_{00,\sigma}^{sd}(\omega) + G_{20,\sigma}^{sd}(\omega) \right], \quad (A.16a)$$

$$G_{\bar{1}0,\sigma}^{sd}(\omega) = g_0^s(\omega) t \left[G_{00,\sigma}^{sd}(\omega) + G_{\bar{2}0,\sigma}^{sd}(\omega) \right] \quad (A.16b)$$

as quais substituídas em (A.15) obtemos

$$G_{00,\sigma}^{sd}(\omega) = \tilde{g}_0^s(\omega) \tilde{t} \left[G_{20,\sigma}^{sd}(\omega) + G_{\bar{2}0,\sigma}^{sd}(\omega) \right] + \tilde{g}_0^s(\omega) V_0 G_{00,\sigma}^{dd} \quad (A.17)$$

com

$$\tilde{t}(\omega) = g_0^s(\omega) t^2 \quad (A.18a)$$

e

$$\tilde{g}_0^s(\omega) = g_0^s(\omega) \left[1 - 2 \tilde{t}(\omega) g_0^s(\omega) \right]^{-1} \quad (A.18b)$$

A eq. (17) tem a mesma estrutura que a eq. (15), isto é, representa uma nova cadeia linear onde os sítios ímpares foram dizimados (103). A nova energia de transferência $\bar{t}(\omega)$, representa a energia de transferência do sítio-0 para o sítio-2($\bar{2}$), e $\bar{g}_0^S(\omega)$ é a função de Green de um átomo "efetivo" da nova cadeia. Repetindo este procedimento N vezes, quando o número de dizimações, N, aumenta, $\bar{t}^{(N)}(\omega)$ diminui. Para $N \rightarrow \infty$, $\bar{t}^{(N)} \rightarrow 0$ e $\bar{g}_0^{S(N)}(\omega) \rightarrow g_0^{S*}(\omega)$. No caso de uma cadeia linear ordenada, $\lim_{N \rightarrow \infty} \bar{t}^{(N)} \neq 0$ se ω é real, porque os estados são estendidos sobre toda a cadeia. A convergência de $\bar{t}^{(N)} \rightarrow 0$ é garantida por tomar um ω complexo. A função de Green renormalizada, $g_0^{S*}(\omega)$, contém as informações relevantes de todos os átomos de cadeia no sítio-0.

Depois da dizimação, a função de Green $G_{00,\sigma}^{sd}(\omega)$ é:

$$G_{00,\sigma}^{sd}(\omega) = g_0^{S*} V_0 G_{00,\sigma}^{dd}(\omega) \quad (\text{A.19})$$

e, quando substituída em (A.9) obtemos

$$G_{00,\sigma}^{dd}(\omega) = \frac{g_0^d(\omega)}{1 - g_0^{S*}(\omega) g_0^d(\omega) V_0^2} (1 + U \Gamma_{00,\sigma}^{dd}(\omega)) \quad (\text{A.20})$$

Esta equação é um resultado exato e, as equações (A.18) são as mesmas para uma cadeia linear de átomos idênticos. O valor de $g_0^{S*}(\omega)$ que aparece em (A.20) é o resultado

exato da função de Green local de uma cadeia pura (*).

Para calcular $\Gamma_{00,\sigma}^{dd}(\omega)$ da equação (A.11), precisamos da expressão para $\Gamma_{00,\sigma}^{sd}(\omega)$

$$\Gamma_{00,\sigma}^{sd}(\omega) = g_0^s(\omega) V_0 \Gamma_{00,\sigma}^{dd}(\omega) + g_0^s(\omega) t \left[\Gamma_{10,\sigma}^{sd}(\omega) + \Gamma_{\bar{1}0,\sigma}^{sd} \right] + g_0^s(\omega) V_0 \left[\langle\langle d_{0\bar{\sigma}}^\dagger c_{0\bar{\sigma}} c_{0\sigma} ; d_{0\sigma}^\dagger \rangle\rangle_\omega - \langle\langle c_{0\bar{\sigma}}^\dagger d_{0\bar{\sigma}} c_{0\sigma} ; d_{0\sigma}^\dagger \rangle\rangle \right] \quad (A.21)$$

O último termo de (A.21) é responsável pelo "alargamento de ressonância" do nível d. Neste cálculo este termo é desprezado. Então, nossa aproximação é equivalente a "correção de espalhamento" do método de analogia de liga ⁽⁸⁴⁾. Como consequência, termos de ordem maior que v^2 não são considerados. Isto é razoável para estudar a formação de momentos locais mas, obviamente, não será encontrado o efeito Kondo.

Desprezando então, o último termo da equação (A.21), $\Gamma_{00,\sigma}^{sd}(\omega)$ tem uma forma adequada para ser dizimada, e obtemos:

$$G_{00,\sigma}^{dd}(\omega) = \frac{g_0^d(\omega)}{1 - g_0^{s*}(\omega) g_0^d(\omega) V_0^2} \left[1 + \frac{\langle n_{0\bar{\sigma}}^d \rangle g_1^d(\omega) U}{1 - g_0^{s*}(\omega) g_1^d(\omega) V_0^2} \right] \quad (A.22a)$$

(*) Pode também ser calculado, por exemplo, do conhecimento da densidade de estados por meio de $g_0^{s*}(\omega) = \int \frac{\rho_s(E)}{\omega - E} dE$

$$\Gamma_{00,\sigma}^{dd}(\omega) = \frac{\langle n_{0f}^d \rangle g_i^d(\omega)}{1 - g_0^{s*}(\omega) g_i^d(\omega) V_0^2} \quad (\text{A.22b})$$

Dentro do mesmo método e aproximações, obtemos:

$$G_{00,\sigma}^{ss}(\omega) = \frac{g_0^{s*}}{1 - g_0^{s*}(\omega) g_i^d(\omega) V_0^2} \left[1 + \frac{\langle n_{0f}^d \rangle g_0^d(\omega) g_i^d(\omega) g_0^{s*}(\omega) U V_0^2}{1 - g_0^{s*}(\omega) g_i^d(\omega) V_0^2} \right] \quad (\text{A.23})$$

Para o cálculo numérico, tomamos $E_B = 0$, $t = 1.0$ e o nível de Fermi no centro da banda de condução, ou seja, $E_F = 0$. A repulsão Coulombiana U foi tomada igual a largura de banda: $U=4|t|$. Finalmente, o parâmetro de assimetria η é definido como

$$\eta = (\epsilon_0 + \frac{U}{2} - \epsilon_B) / t \quad (\text{A.24})$$

para descrever a posição relativa do nível-d em relação ao centro da banda.

A.2 - Resultados numéricos

Estudamos aqui o número de ocupação no sítio da impureza, a formação ou não de momentos locais e o aparecimento de estados ligados virtuais na densidade de estados local-d. Os parâmetros de interesse são a assimetria η , a hibridização V_0 e a repulsão Coulombiana U .

Na figura A.2, mostramos o número médio de elétrons-d no sítio da impureza e por direção de spin, como uma função de η e V_0 . O caso $V_0 = 0$ corresponde ao limite atômico e a $\langle n_{\sigma}^d \rangle = 0.5$ para $-2 < E_0 < 0$. Como se pode ver, o número total de elétrons-d é igual a 1 (um) para um largo intervalo de valores de η e V_0 . Para $V_0 \neq 0$ a variação de $\langle n_{\sigma}^d \rangle$ é ondulada, como esperado, porque a hibridização aumenta a largura dos níveis d. Quando $\eta = 0$ o número total de elétrons-d é $\langle n_{\uparrow}^d \rangle + \langle n_{\downarrow}^d \rangle = 1$. Para $\eta < 0$, como o nível de Fermi é fixo, é necessário um cálculo autoconsistente para assegurar que nenhuma carga extra é adicionada ao sistema (ou subtraída, quando $\eta < 0$). Discutiremos este ponto numa nota final.

O momento magnético é definido como:

$$\langle m \rangle = \langle n_{\uparrow}^d \rangle - \langle n_{\downarrow}^d \rangle \quad (\text{A.25})$$

e é zero para todos os valores de η , V_0 e U , como é esperado devido a invariância rotacional do Hamiltoniano ⁽¹⁰⁵⁾. Definimos então o segundo momento, que mede a flutuação do momento magnético ^(105,106),

$$\langle m^2 \rangle = \langle n_{\uparrow}^d \rangle + \langle n_{\downarrow}^d \rangle - 2 \langle n_{\uparrow}^d n_{\downarrow}^d \rangle. \quad (\text{A.26})$$

Os valores médios $\langle n_{\sigma}^d \rangle$ são obtidos de parte imaginária de $G_{00,\sigma}^{dd}(\omega)$, definido pela eq. (A.22a). O valor médio $\langle n_{\uparrow}^d n_{\downarrow}^d \rangle$ é

derivado de $\Gamma_{00,\sigma}^{dd}(\omega)$ (eq.(A.22b)).

A variação de $\langle m^2 \rangle$ como uma função de U , para $V_0 = 1$ e $\eta = 0$, é mostrado na figura A.3. A média do quadrado do momento, $\langle m^2 \rangle$, aumenta continuamente de 0.5 (para $U = 0$) até 1.0 (para $U > 8$). A correlação $\langle n_{\uparrow}^d n_{\downarrow}^d \rangle$ vai a zero quando U aumenta indicando a existência de um momento magnético local no sentido proposto por Kemeny ⁽¹⁰⁵⁾. Na figura A.4 mostramos $\langle m^2 \rangle$ como uma função de V_0 , para diferentes valores de η e para $U = 4$. No caso atômico, ($V_0 = 0$), o valor de $\langle m^2 \rangle$ é máximo quando E_0 está abaixo do nível de Fermi, $E_0 + U$ está acima da ($|\eta| > 2$) e há exatamente um elétron. No caso de ocupação completa ou não ocupação, teremos $\langle m^2 \rangle = 0$ ($|\eta| > 2$). Se $V_0 \neq 0$, o magnetismo diminui porque os estados localizados tem uma largura finita e a mesma é alargada quando a hibridização aumenta. O caso simétrico ($\eta = 0$) é um dos que mostram magnetismo mais forte, mas todas as curvas convergem a um valor comum de $\langle m^2 \rangle = 0.5$ (caso não magnético) quando V_0 é muito maior que a largura de banda. Resultados similares foram obtidos pela ref. (106), usando uma aproximação diferente.

Podemos concluir que a repulsão Coulombiana U , que separa os níveis-d, favorece o magnetismo, e a hibridização V_0 , que alarga os estados ligados virtuais, se opõe ao mesmo.

É interessante graficar as densidades de estados, no sítio da impureza, para observar a forma dos estados ligados e/ou estados ligados virtuais. Na figura A.5 mostramos a densidade de estados-d para o caso simétrico $\eta = 0$, como função de V_0 . Estados ligados aparecem acima e abaixo da

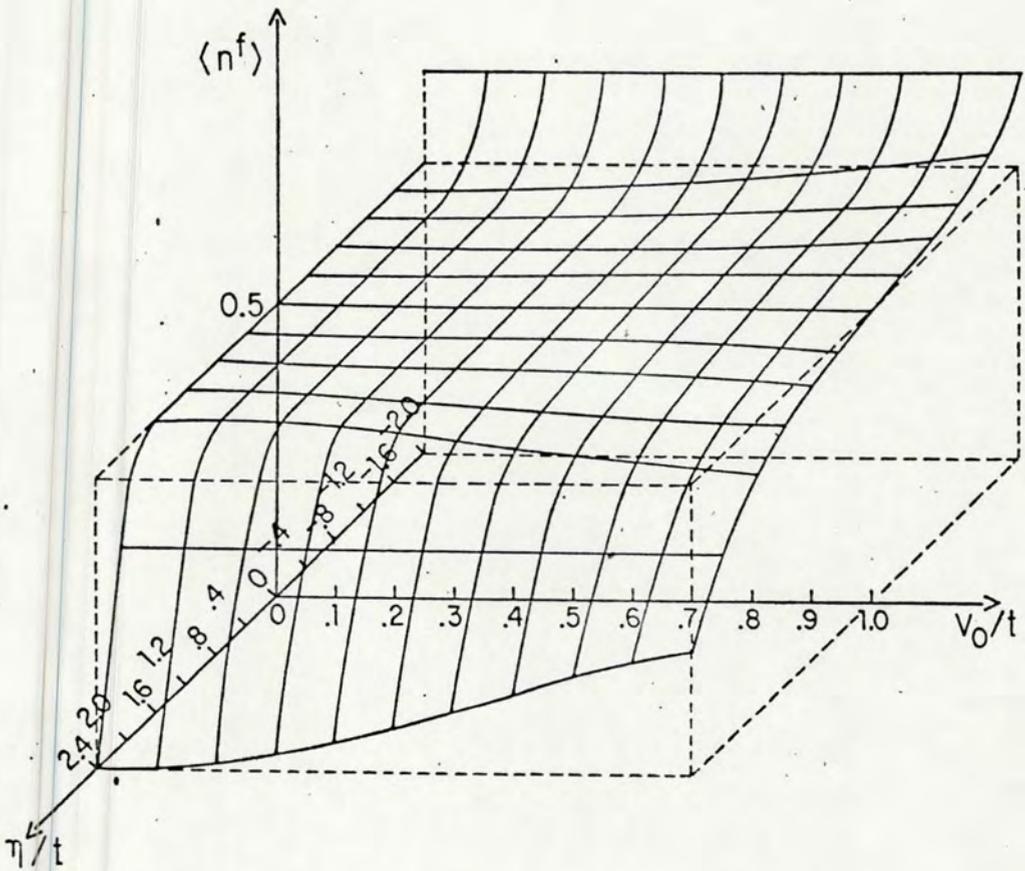


Figura A.2 - Número de ocupação médio $\langle n_{\sigma}^d \rangle$ no sítio da impureza como uma função de η e V_0 , para $U = 4.0$.

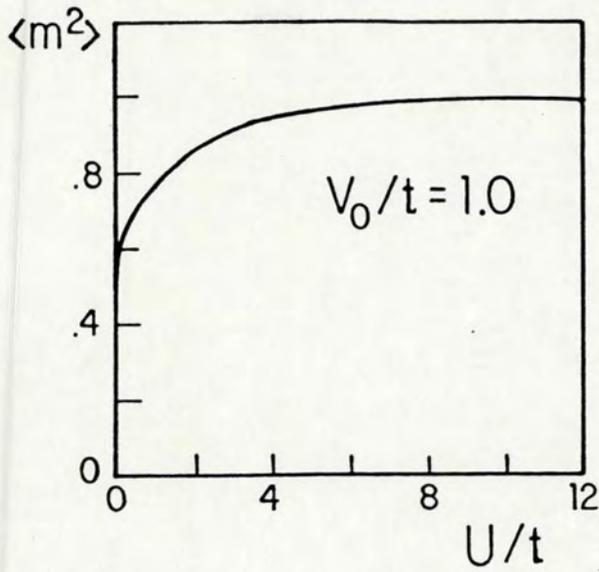


Figura A.3 - Variação de $\langle m^2 \rangle$ em função de U para $V_0 = 1$ e $\eta = 0$.

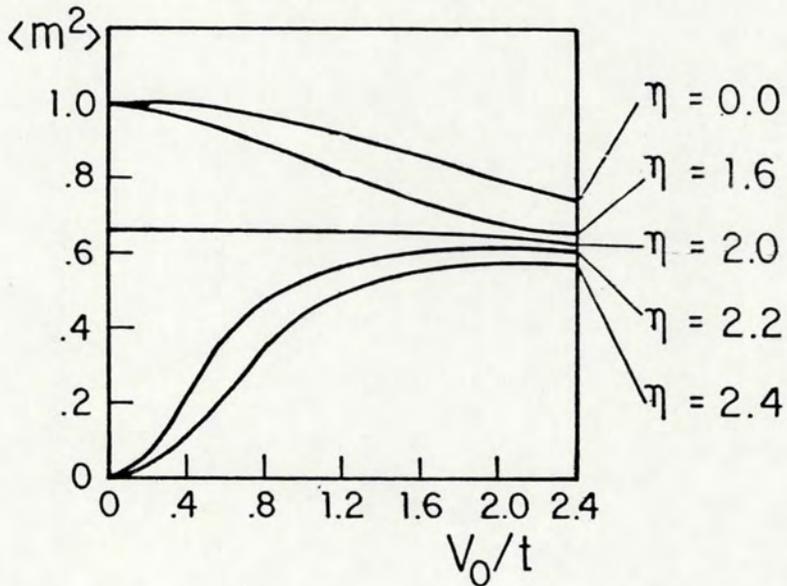


Figura A.4 - Variação de $\langle m^2 \rangle$ em função de V_0 , para diferentes valores de η e $U = 4$.

região da banda (que vai de -2 a 2) e o peso destes estados ligados aumenta quando V_0 aumenta. A presença de estados ligados fora da região da banda é um resultado esperado no estudo de uma impureza numa cadeia linear ⁽¹⁰⁷⁾ e é uma confirmação adicional da exatidão do cálculo. Estados virtuais também aparecem próximos aos lados da banda; no total há quatro picos para a densidade de estados-d.

Os estados ligados virtuais são mais fáceis de se identificar na densidade de estados para $\eta = 1$ (ver figura A.6) quando E_0 está dentro da banda. Um destes estados aparece na energia $E_0 = -1.0$ e tem uma forma do tipo Lorentziana ⁽⁸⁾; a largura aumenta com V_0^2 como é esperado. Um estado ligado está sempre presente em $E_0 + U = 3$ e outro começa a aparecer quando $V_0 > 0.8$.

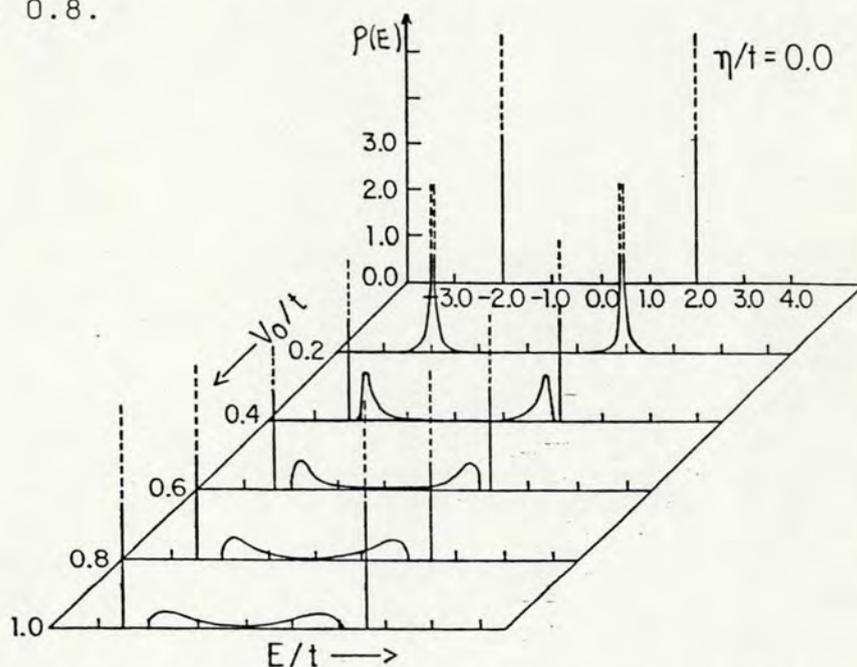


Figura A.5 - Densidade de estados para o caso simétrico $\eta = 0$ como uma função de V_0 , com $U = 4.0$.

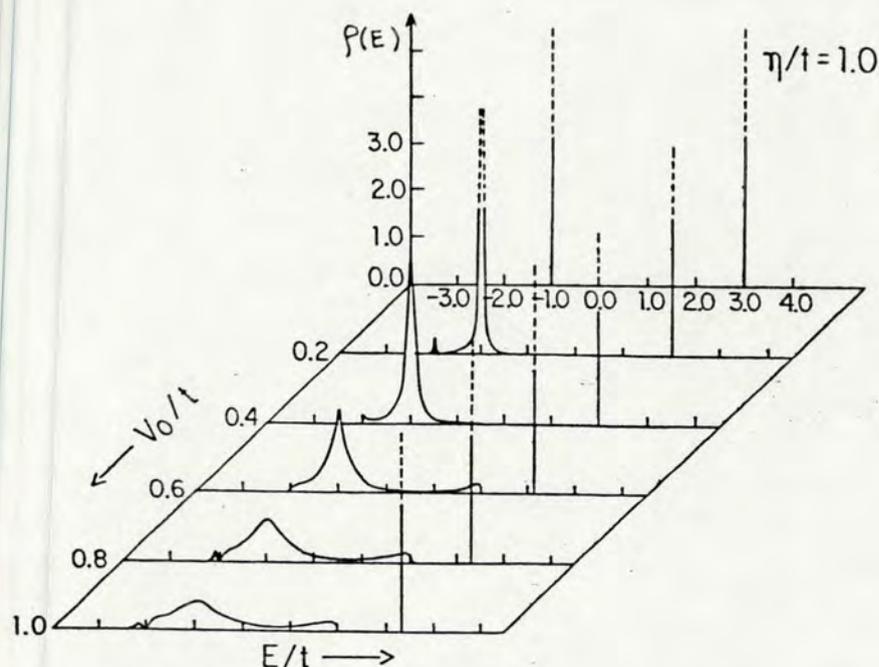


Figura A.6 - Mesmo que a figura A.5 para $\eta = 1$.

A.3 - Conclusões

A característica principal deste cálculo é mostrar que o método de "dizimação" ⁽¹⁰³⁾ oferece uma simples e eficiente técnica para tratar o problema de uma impureza numa cadeia linear, particularmente para calcular as funções de Green de uma partícula de primeira e segunda ordem. Isso permite-nos calcular as densidades de estados, o número de ocupação médio $\langle n_{\sigma}^d \rangle$ e a função correlação $\langle n_{\uparrow}^d n_{\downarrow}^d \rangle$. Foi feita uma aproximação (eq. (A.21)) e os resultados correspondem a uma solução exata da correção de espalhamento na analogia de liga ⁽⁸⁴⁾, aplicada ao caso de uma impureza.

Com relação aos resultados numéricos, obtivemos uma magnetização média $\langle m \rangle = 0$, concordando com a invariância

translacional do sistema ⁽¹⁰⁵⁾. Não há transição abrupta para a formação de momento magnético como na ref. (8). Ao invés, $\langle m^2 \rangle$ cresce continuamente (começando com derivada infinita) como uma função de U , como na ref. (108, 109). Encontramos que a média do quadrado de magnetização, $\langle m^2 \rangle$, converge a um valor não magnético quando a hibridização é grande comparada com a largura de banda.

O caso não local também foi tratado (não é mostrado aqui, ver ref. (95)), este corresponde a uma situação mais realística, e os resultados obtidos são similares ao caso com hibridização local. Isto constitui uma verificação, à posteriori, de que a hibridização local, ainda que proibida por razões de simetria, dá essencialmente os mesmos resultados físicos. Observamos que o tratamento no espaço real apresentado na seção A.1, é bastante simples. Este não é o caso quando se calcula as funções de Green no espaço- k como nas refs. (8, 106, 108).

Finalmente, vemos que a técnica aqui utilizada permite-nos tratar modelos mais detalhados, por exemplo, uma impureza degenerada ⁽¹¹⁰⁾, e calcular outras propriedades como a contribuição dos estados da impureza para a susceptibilidade magnética e o calor específico.

Nota

Quando se calcula o número médio de ocupação no sítio da impureza $\langle n_0^d \rangle$, como função de V_0 e η , a transferência de carga da (ou para a) impureza não é usualmente discutida ^(106, 108).

Porém, se no caso simétrico ($\eta = 0$) a conservação é assegurada, este não é o caso para outros valores de η , e é necessário um ajuste autoconsistente dos parâmetros para assegurar que a transferência de carga não violará a conservação de carga total. As eqs. (A.22) e (A.23) permite-nos calcular as densidades de estado e número de ocupação no sítio da impureza. Contudo, a presença da impureza modifica a densidade de estados em todos os sítios da rede. Então, para assegurar a conservação da carga total, precisamos considerar a carga adicionada (ou subtraída) em cada sítio da impureza, mais a carga subtraída (ou adicionada) ao resto da cadeia.

Definindo $g_{ij,\sigma}^{SS}(\omega)$ como a função de Green do elétron-s numa rede pura,

$$g_{ij,\sigma}^{SS}(\omega) = \langle\langle C_{i\sigma}; C_{j\sigma}^\dagger \rangle\rangle_\omega \quad (1)$$

e $G_{ij,\sigma}^{SS}(\omega)$ a função de Green dos elétrons-s quando há uma impureza no sítio-0, temos

$$\Delta G^{SS}(\omega) = \sum_i \left[G_{ii}^{SS}(\omega) - g_{ii}^{SS}(\omega) \right], \quad (2)$$

onde a soma sobre i varre todos os sítios da rede, incluindo o sítio-0. No caso de hibridização local, encontramos ⁽¹¹¹⁾:

$$\Delta G^{SS}(\omega) = \frac{V_0^2 g_0^d(\omega)}{1 - g_0^d(\omega) g_0^{s*}(\omega) V_0^2} \left[\frac{g_1^d(\omega) U (g_0^{s*}(\omega))^2 \langle n_F^d \rangle}{1 - g_0^{s*}(\omega) g_1^d(\omega) V_0^2} + \sum_i g_{0i}^{SS}(\omega) g_{i0}^{SS}(\omega) \right], \quad (3)$$

e

$$\sum_i g_{oi}^{ss}(\omega) g_{io}^{ss}(\omega) = - \frac{d}{d\omega} g_o^{s*}(\omega) \quad (4)$$

A parte imaginária de $\Delta G^{SS}(\omega)$, quando integrada de $-\infty$ a E_F , dá a carga líquida transferida do sítio da impureza para a rede, Δn^S :

$$\Delta n^S = -\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{E_F} \text{Im} [\Delta G^{SS}(\omega)] d\omega \quad (5)$$

e, se supomos que o número original de elétrons é um elétron-d e um -s, a condição de conservação de carga é $\langle n_{\uparrow}^d \rangle + \langle n_{\downarrow}^d \rangle + \Delta n^S = 1.0$. Esta condição é certamente válida no caso simétrico (porque $\Delta n^S = 0$), mas isto não é de todo evidente que seria satisfeito para qualquer valor de η e V_0 . Para garantir esta conservação de carga precisaríamos ajustar outros parâmetros, por exemplo, a energia do nível-s no sítio da impureza, que não necessariamente coincide com E_B . Porém, para ajustar esta energia precisamos conhecer quanta carga foi transferida da (ou para a) impureza, ou assumir um dado valor para esta carga transferida.

APÊNDICE B

SOLUÇÃO DIAGRAMÁTICA DO HAMILTONIANO DE HUBBARD

Apresentamos neste apêndice, como uma verificação da técnica empregada no cap. IV, o tratamento do Hamiltoniano de Hubbard para uma banda, cujas soluções atômicas exatas são bem conhecidas.

Dentro do espírito do método aplicado no cap. IV, o hamiltoniano de Hubbard é definido por:

$$H = H_0 + H_I \quad , \quad (B.1)$$

com

$$H_0 = \sum_{i\sigma} \left[E_0 n_{i\sigma}^f + \frac{U}{2} n_{i\sigma}^f n_{i\sigma}^f \right] \quad (B.2)$$

e

$$H_I = \sum_{i \neq j, \sigma} T_{ij} f_{i\sigma}^\dagger f_{j\sigma} \quad (B.3)$$

onde $f_{i\sigma}^+$ ($f_{i\sigma}$) são operadores de férmions que criam (aniquilam) um elétron - f com spin σ no sítio - i do cristal; U é a repulsão Coulombiana entre dois elétrons no mesmo sítio, e T_{ij} é o elemento de matriz transferência dos elétrons f de um sítio i para sítio j .

Considerando as soluções de cada átomo isolado, descrito por H_0 , podemos ter estados com zero, um ou dois elétrons com energias correspondentes a cada estado descritas na tabela A onde mostramos um diagrama dos autoestados e energias do Hamiltoniano H_0 .

Tabela A

autoestado	energia	nº partículas	spin total
$ 1\rangle = 0\rangle$	0	0	0
$ 2\rangle = f_{\uparrow}^+ 0\rangle$	E_0	1	1
$ 2\rangle = f_{\downarrow}^+ 0\rangle$	E_0	1	1
$ 3\rangle = f_{\downarrow}^+ f_{\uparrow}^+ 0\rangle$	$2E_0 + U$	2	0

A função de Green atômica, para um átomo num particular estado de partícula, é calculada segundo a eq. (IV.26), e obtemos:

$$g_{0,0}(\omega) = \frac{1}{\omega - E_0} \quad , \quad (\text{B.4})$$

$$g_{0,1}^{\sigma}(\omega) = \frac{\delta\sigma_{\uparrow}}{\omega - E_0} + \frac{\delta\sigma_{\downarrow}}{\omega - E_0 - U} \quad (\text{B.5})$$

e

$$g_{0,2}(\omega) = \frac{1}{\omega - E_0 - U} \quad (\text{B.6})$$

função de Green atômica para a coleção de átomos, cada um no seu particular estado fundamental de acordo com o número de elétrons que possui, é dada (eq.(IV.35)) pelo peso P_0 de estar no estado com zero elétrons ($|0\rangle$), P_1^{\uparrow} e P_1^{\downarrow} de estar num estado com um elétron ($|2\rangle$ ou $|3\rangle$), e P_2 de estar num estado com dois elétrons ($|2\rangle = |+\rangle$). Temos então,

$$g_0^{\uparrow} = \langle\langle f_{\uparrow} ; f_{\uparrow}^{\dagger} \rangle\rangle \quad (\text{B.7})$$

$$g_0^{\uparrow} = \frac{P_0 + P_1^{\uparrow}}{\omega - E_0} + \frac{P_1^{\downarrow} + P_2}{\omega - E_0 - U} \quad (\text{B.8})$$

O número de ocupação médio, $\langle n_{\sigma}^f \rangle$, é dado por:
(por analogia com as eqs. (IV.36))

$$\langle n_{\uparrow}^f \rangle = P_1^{\uparrow} + P_2 \quad (\text{B.9a})$$

$$\langle n_{\downarrow}^f \rangle = P_1^{\downarrow} + P_2 \quad (\text{B.9b})$$

que com a condição de normalização

$$1 = P_0 + P_1^\uparrow + P_1^\downarrow + P_2 \quad (\text{B.10})$$

nos dá:

$$P_0 + P_1^\uparrow = 1 - (P_1^\downarrow + P_2) \quad (\text{B.11a})$$

ou

$$1 - \langle n_\downarrow^f \rangle = P_0 + P_1^\uparrow \quad (\text{B.11b})$$

Portanto, a função de Green atômica fica

$$g_0^\uparrow(\omega) = \frac{1 - \langle n_\downarrow^f \rangle}{\omega - E_0} + \frac{\langle n_\downarrow^f \rangle}{\omega - E_0 - V} \quad (\text{B.12})$$

que é a solução de Hubbard ⁽⁵⁸⁾ no limite atômico.

Usando o método diagramático, descrito no cap. II, a função de Green do Hamiltoniano total (B.1), incluindo o termo de transferência T_{ij} , fica:

$$G_{k\sigma}(\omega) = \left[\frac{1}{g_0^\sigma(\omega)} - (E_k - E_0) \right]^{-1} \quad (\text{B.13})$$

onde E_k é a transformada de Fourier de T_{ij} ,

$$E_k = \frac{1}{N} \sum_{ij} T_{ij} e^{ik \cdot (R_i - R_j)} \quad (\text{A.14})$$

Reescrevendo (B.13) resulta

$$G_{k\uparrow}(\omega) = \frac{[\omega - E_0 - U(1 - \langle n_{i\downarrow}^f \rangle)]}{(\omega - E_k)(\omega - E_0 - U) + \langle n_{i\downarrow}^f \rangle U(E_0 - E_k)} \quad (\text{B.15})$$

que é o resultado obtido por Hubbard (58).

REFERÊNCIAS

- (1) Coqblin, B. The electronic structure of rare-earth metals and alloys: The magnetic heavy rare-earths, Academic Press, London, 1977.
- (2) Varma, C.M. Rev. Mod. Phys., 48:219, 1976.
- (3) Robinson, J.M. Phys. Rep., 51:1, 1979.
- (4) Khomskii, D.I. Sov. Phys. Usp., 22: 11, 1979.
- (5) Lawrence, J.M.; Riseborough, P.S. & Parks R.D. Rep. Progr. Phys., 44: 1, 1981.
- (6) Brandt, N.B. & Moshchalkov, V.V. Adv. Phys., 33:373, 1984.
- (7) Coqblin, B. & Blandin, A. Adv. Phys., 17:281, 1968.
- (8) Anderson, P.W. Phys. Rev., 124:41, 1961.
- (9) Maple M.B.; De Long, L.E. & Sales, B.C. in: Handbook on the physics and chemistry of rare-earths, eds. Gschneidner, K.A.Jr. & Eyring, L.R., North-Holland, Amsterdam, 1978. V.1, p. 797.
- (10) Cabral, L.C. Etude théorique des composés de terres rares anormales: Réseau Kondo et diffusion de neutrons, Université de Paris-Sud, Centre d'Orsay, 1985. Thèse.
- (11) Koskemaki, D.C. & Gschneidner, K.A.Jr. in: Handbook on the physics and chemistry of rare earths, eds. Gschneidner, K. A. Jr. & Eyring, L.R., North-Holland, Amsterdam, 1978. V.1, p.337.

- (12) Wittig, J. Phys. Rev. Lett., 21:1250, 1968.
- (13) Franceschi, E. & Olcese, G.L. Phys. Rev. Lett., 22:1299, 1969.
- (14) Mac Pherson, M.R.; Everett, G.E.; Wohlleben, D. & Maple, M.B. Phys. Rev. Lett., 20, 1971.
- (15) Gschneidner, K.A. Jr. & Smoluchowski, R. J. Less-Common Metals, 5:374, 1963.
- (16) Parks, R.D. ed. Valence instabilities and related narrow-band phenomena. New York, Plenum, 1977. Falicov, L.M.; Hanke, W.; Maple, M.B. ed. Valence fluctuations in solids. Amsterdam, North-Holland, 1981.
- (17) Ellinger, F.H. & Zachariasen, W.H. Phys. Rev. Lett., 32: 773, 1974.
- (18) Probst, C. & Wittig, J., in: Handbook of the physics and chemistry of rare earths, eds. Gschneidner, K.A. Jr. & Eyring, North-Holland, Amsterdam, 1979. V.1, p.749.
- (19) Varma, C.M. & Yafet, Y. Phys. Rev., B13:2950, 1976. Hewson, A.C. J. Phys. C: Sol. St. Phys., 10:4973, 1977.
- (20) Phillips, N.E.; Ho, J.C. & Smith, T.F. Phys. Lett., A27:49, 1968.
- (21) Bucher, E.; Narayanaramurt, V. & Jayaraman, A. J. Appl. Phys., 42:1741, 1971.
- (22) Chatterjee, A.; Singh, A.K. & Jayaraman, A. Phys. Rev., B6: 2285, 1972.
- (23) Jayaraman, A.; Narayanaramurt, V.; Bucher, E. & Maines, R. G. Phys. Rev. Lett., 25: 368, 1970.
- (24) Coey, J.M.D.; Ghatak, S.K.; Avignon, M. & Holtzberg, F. Phys. Rev., B14:3744, 1976.
- (25) Campagna, M.; Bucher, E.; Werthein, G.K. & Longinotti, L.D. Phys. Rev. Lett., 33:165, 1974.

- (26) Freeouf, J.L.; Eastman, D.E.; Grobman, W.D.; Holtzberg, F. & Torrence, J.B. Phys. Rev. Lett., 33:161, 1974.
- (27) Follak, R.A.; Holtzberg, F.; Freeouf, J.L. & Eastman, D. E. Phys. Rev. Lett., 33:820, 1974.
- (28) Maple, M.B. & Wohlleben, D. Phys. Rev. Lett., 27:511, 1971.
- (29) Bader, S.D.; Phillips, N.E. & McWhan, D.B. Phys. Rev. B: 4686, 1973.
- (30) Nickerson, J.C.; White, R.M.; Lee, K.N.; Bachmann, R.; Geballe, T.H. & Hull, G.M. Phys. Rev., B3:2030, 1971.
- (31) Allen, J.M.; Batlogg, B. & Wachter, P. Phys. Rev., B20: 4807, 1979.
- (32) Peña, O.; Lysak, M.; McLanghlin, D.E. & Fisk, Z. Sol. St. Lomm., 40:539, 1981.
- (33) Von Molnar, S.; Theis, T.; Benoit, A.; Briggs, A.; Flouquet, J.; Ravex, J. & Fisk, Z. in: Valence instabilities, eds. Wachter, P. & Boppart, H. North-Holland, Amsterdam, 1982, p. 389.
- (34) Güntherodt, G.; Thompson, W.A.; Holtzberg, F. & Fisk, Z. in: Valence instabilities, eds. Wachter, P. & Boppart, H., North-Holland, Amsterdam, 1982, p. 313.
- (35) Beille, J.; Maple, M.B.; Wittig, J.; Fisk, Z. & DeLong, L. E. Phys. Rev., B28:7397, 1983.
- (36) Iglesias, J.R. & Mors, P.M. Sol. St. Comm., 56:557.. 1985.
- (37) Bjerrum-Møller, H.; Shapiro, S.M. & Birgeneau, F.J. Phys. Rev. Lett., 39: 1021, 1977.
- (38) Lowenhaupt, H. & Holland-Moritz, E. J. Magn. Magn. Mat., 9:50, 1978.
- (39) Haen, P.; Lapierre, F.; Mignot, J.M.; Tournier, R. & Holtzberg, F. Phys. Rev. Lett., 43: 304, 1979.
- (40) Shapiro, S.M. & Grier, B.H. Phys. Rev., 325:1457, 1982.

- (41) Hirst, L.L., Z.Phys., 244:230, 1971. Hirst, L.L., J. Phys. Chem. Solids, 35:1285, 1974.
- (42) Varma, C.M. & Heine, V. Phys. Rev., B11:4763, 1975.
- (43) Jefferson, J.H. J.Phys. C.: Sol. St. Phys., 9:269, 1976.
- (44) Falicov, L.M. & Kimball, J.C. Phys. Rev. Lett., 22:997, 1969.
- (45) Ramírez, R.; Falicov, L.M. & Kimball, J.C. Phys. Rev., B2:3383, 1970. Ramírez, R.; Falicov, L.M. & Kimball, J.C., Phys. Rev., B3:2425, 1971.
- (46) Fetter, A.L. & Walecka, J.D. Quantum theory of many-particle systems, San Francisco, McGraw-Hill, 1970.
- (47) Plischke, M. Phys. Rev. Lett., 28:361, 1972.
- (48) Ghosh, D.K. Sol. St. Comm., 18:1377, 1976.
- (49) Mazzaferro, J. & Ceva, H. Sol. St. Comm., 29:137, 1979.
- (50) Avignon, M. & Ghatak, S.K. Sol. St. Comm., 16:1243, 1975.
- (51) Gonçalves da Silva, E.E.T. & Falicov, L.M. Sol. St. Comm., 17:1521, 1975.
- (52) Baek, E. & Czycholl, G. Sol. St. Comm., 43: 89, 1982.
- (53) Ueda, K. Sol. St. Comm., 41:375, 1982.
- (54) Aveline, I & Iglesias-Sicardi, J.R. Low Temp. Phys., 35:433, 1979.
- (55) Mors, P.M. & Iglesias, J.R. Sol. St. Comm., 55:201, 1985.
- (56) Rosa Simões, Acirete S. da, Um modelo teórico para valência intermediária na representação iônica. Porto Alegre, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1982. Dissertação de mestrado.
- (57) Czycholl, G. a ser publicado no Physics Reports, 1986.
- (58) Hubbard, J. Proc. R. Soc., A276:238, 1963.
- (59) Rosa Simões, A.S. da & Iglesias, J.R. J.Magn.Magn. Mat., 31:471, 1983.

- (60) Rosa Simões, Acirete S.; Iglesias, J.R. & Anda, E.V. Phys. Rev., B29:3085, 1984.
- (61) Abrikosov, A.A. Zh. éksp.teor. Fiz., 48,990, 1965; Physics. 2:5, 1965.
- (62) Suhl, H., Phys. Rev., 138: A515, 1965.
- (63) Lacroix, C., J. appl. Phys., 53:2131, 1982.
- (64) Lacroix, C. & Cyrot, M. Phys. Rev., B20: 1969, 1979.
- (65) Doniach, S. Physica, B91:231, 1977.
- (66) Tsvetlick, A. M. & Wiegmann, P.B. Adv. Phys., 32:453, 1983.
- (67) Van Aken, P.B.; Van Daal, H.J. & Buschow, K.H.J. Phys. Lett., A49: 201, 1974.
- (68) Elliot, R.J. Phys. Rev., 124:346, 1961.
- (69) Galera, R.M.; Pierre, J. & Murani, A.P. in: Valence instabilities, eds. Watchter, P. & Boppert, H., Amsterdam, North-Holland, 1982.
- (70) Cornut, B. & Coqblin, B. Phys. Rev. 35:4541, 1972.
- (71) Mader, K.H. & Swift, W. M. J. Phys. Chem. Solids, 29:1759, 1968.
- (72) Alekseev, P.A.; Sadikov, I.P.; Markova, I.A.; Savitskii, E.M., Terekhova, V.F. & Chistiakov, O.D. Sov.Phys.Solid St., 18:1466, 1976.
- (73) Steglich, F.; Bredl, C.D.; Lieke, W.; Ranchschwalbe, U. & Sparn, G. Physica, 126B:82, 1984.
- (74) Andrès, K.; Graebner, J.E. & Ott, H., Phys. Rev. Lett., 35:1779 (1975).
- (75) Stwert, G.R. Rev. Mod. Phys., 56: 755, 1984.
- (76) Kondo, J. Progr. Theor. Phys., B2:37, 1964.
- (77) Wiegmann, P.B. Pis'ma zh. éksp. teor. Fiz., 31:392, 1980.
- (78) Tsvetlick, A.M. & Wiegmann, P.B., J. Phys. C: 15:1707, 1983.

- (79) Andrei, N. Phys. Rev. Lett., 45:379, 1980.
- (80) Nagaoka, V. Phys. Rev., 138:1112, 1965.
- (81) Jullien, R.; Fields, J.N. & Doniach, S., Phys.Rev., B16:4889, 1977.
- (82) Lacroix, C. & Cyrot, M. Phys. Rev., B1:1552, 1975.
- (83) Schrieffer, J.R. & WOLFF, P.A. Phys. Rev., 149: 491, 1966.
- (84) Hubbard, J. Proc. R. Soc., A281:401, 1964.
- (85) Foglio, M.E. J.Phys.C:11:4171, 1978. Foglio, M.E.; Balseiro, C.A. & Falicov, L.M. Phys. Rev. B20: 4560, 1979.
- (86) Anda, E.V. J.Phys.C:Sol.St.Phys., 14:L1037, 1981.
- (87) Robert, M. & Stevens, K.W.K. J. Phys. C: Sol. St. Phys., 13:L594, 1980.
- (88) Matsubara, T. Progr. Theo. Phys., 14: 351, 1955.
- (89) Abrikosov, A.A.; Gorkov, L. P. & Dzyaloshinski, . E. Methods of quantum field theory in statistical Physics, New York, Dover, 1975.
- (90) Mattuck, R.D. A guide to Feynman diagrams in the many-body problem, London, McGraw-Hill, 1967. pp.258.
- (91) Mott, N. Metal-insulator transitions, London, Taylor and Francis, 1974.
- (92) Zubarev, D.N. Sov. Phys. Usp., 3:320, 1960.
- (93) Mors, P.M. & Iglesias, J.R. Sol. St. Comm., 55:205, 1985.
- (94) Ishikawa ,H. Phys. Rev., B28:5643, 1983.
- (95) Rosa Simões, A.S. da & Iglesias, J.R. J. Physique, 47:967, 1986.
- (96) Mors, P.M.; Rosa Simões, A.S. da; Iglesias, J.R. & Anda, E.V. Sol. St. Comm., 55:201, 1985.
- (97) Rosa Simões, A.S. da & Iglesias, J.R. Finite temperature density of states and magnetic susceptibility of a mixed-valece Hamiltonian, submetido à publicação.

- (98) Lacroix, C. J. Phys.F: Met.Phys., 11:2384 (1981).
- (99) Lavagna, M; Lacroix, C. & Cyrot, M. J.Phys.F:Met.Phys., 12:745, 1982.
- (100) Alascio, B.R.; Allub, R. & Aligia, A. J. Phys. C: Sol. St.Phys., 13: 2869, 1980.
- (101) Jullien, R.C.; Pfeuty, P.; Fields, J.N. & Doniach, S. J. Physique, C5:293, 1979.
- (102) Luttinger, J.M. Phys. Rev., 119:1153, 1960.
- (103) Gonçalves da Silva, C.E.T. & Koiller, B. Sol.St.Comm., 40:215, 1981.
- (104) Coqblin, B. & Ratto, C.F. Phys. Rev. Lett., 21:1065, 1968.
- (105) Kemeny, G. Phys. Rev., 150:459 (1966).
- (106) Martínez, G. & Ramírez, R. Phys. St. Solidi(b), 124:573, 1984.
- (107) Economou, E.N. Green's Functions in Quantum Physics, Springer-Verlag, Berlin. 1979.
- (108) Nolting, W. & Olés, A.M. Phys. St. Solidi (b), 104:563, 1981.
- (109) Kiwi, M., Pestana, E. & Ramírez, R. Phys. St. Solidi(b), 95:497, 1979.
- (110) Hewson, A.C. Phys. Rev., 144:420, 1966.
- (111) Liu, S.H. & Ho, K.M. Phys. Rev., B26:7052, 1982; B28:4220, 1983 e B30: 3039, 1984.
- (112) Rosa Simões, Acirete S. da; Iglesias, J.R.; Alascio, B. & Rojo, A. Submetido à publicação.