

cação! Do autor

R\$50.000

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE FÍSICA

ESTUDO DO HAMILTONIANO DE HUBBARD  
E DE SISTEMAS DE VALÊNCIA INTERMEDIÁRIA  
NA REDE DE BETHE

Paulo Machado Mors

FT 71.28.

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

1985

**Para meus pais**

"Para que precisamos pintar uma obra,  
se já é tão maravilhoso imaginá-la?"

Giotto

## AGRADEÇO

ao Dr. José Roberto Iglesias que, além dos ensinamentos e da confiança que me transmitiu, soube transformar o relacionamento de orientação em uma sólida amizade;

ao professor e amigo Dr. Zieli Dutra Thomé Filho, pela forma inteligente com que me ajudou em um momento difícil;

ao Dr. Enrique Victoriano Anda, pelo entusiasmo com que acompanhou este trabalho;

à Dra. Rejane Maria Ribeiro Teixeira, que me apresentou à Física do Estado Sólido;

ao Dr. Miguel Angelo Cavalheiro Gusmão, pelas muitas conversas esclarecedoras;

à companheira de trabalho Acirete Souza da Rosa Simões, de participação tão importante;

à Zuleika Berto, eficiente e zelosa dirigente de nossa biblioteca, pelo atendimento constante;

à Zuleica Santos e ao Sr. Cleto Tartarelli, pela confecção gráfica do texto;

e a todos os demais co-autores deste trabalho, aqueles que me apoiaram com ensinamentos, confiança, estímulo e amizade.

**Por causa de vocês, foi possível.**

Porto Alegre, junho de 1985.

*Carlo Machado Sors.*

## RESUMO

É feito um estudo de sistemas de valência intermediária, usando a analogia de liga para tratar as correlações coulombianas. Ao invés do enfoque usual (aproximação de potencial coerente, CPA), é usado pela primeira vez um método de renormalização no espaço real em uma rede de Bethe, que consiste em representar o sistema por uma rede de Bethe construída iterativamente a partir de cadeias lineares dízimadas. As densidades de estados calculadas mostram uma estrutura mais detalhada que as obtidas em outras aproximações. É discutida a transição de valência em função da correlação coulombiana entre os elétrons localizados, da correlação coulombiana entre elétrons localizados e de condução, e da hibridização entre o nível localizado e a banda de condução.

A mesma técnica é usada para o estudo do magnetismo itinerante em metais de transição. Fazendo uma expansão das funções de Green de uma partícula, do hamiltoniano de Hubbard, em projetores que dependem dos números de ocupação de todos os sítios da rede, é possível levar em conta a correlação espacial entre sítios. Obtém-se, assim, tanto uma

transição metal-isolante, quanto uma de paramagnetismo para ferromagnetismo, resultado este absolutamente novo na descrição por analogia de liga do hamiltoniano de Hubbard.

## ABSTRACT

The present work is a study of intermediate valence systems using the alloy analogy to treat the Coulomb correlations. Instead of the customary approach (the coherent potential approximation, CPA), one uses for the first time a method of renormalization in real space on a Bethe lattice, namely, by representing the system by a Bethe lattice built iteratively from decimated linear chains. The densities of state thus calculated show a more detailed structure than those obtained by other approximations. The valence transition is discussed as a function of the Coulomb correlation between the localized electrons; the Coulomb correlation between localized and conduction electrons; and the hybridization between the localized level and the conduction band.

The same technique is applied to the study of itinerant magnetism in transition metals. By performing an expansion of the one-particle Green's functions of the Hubbard Hamiltonian, in projectors which depend on the



occupation numbers of all the lattice sites, it is possible to take into account the spatial correlations between sites. Thus, one arrives at a metal-insulator transition as well as one from paramagnetic to ferromagnetic state, this being an entirely new result in the description of the Hubbard Hamiltonian in the alloy analogy.

## ÍNDICE

I. INTRODUÇÃO .....	13
II. O HAMILTONIANO DE HUBBARD E A ANALOGIA DE LIGA ....	18
II.1 - O hamiltoniano de Hubbard .....	18
II.2 - A técnica de funções de Green de Zubarev ...	21
II.3 - A aproximação Hubbard I .....	26
II.4 - A analogia de liga .....	30
II.5 - A correlação espacial no hamiltoniano de Hubbard .....	41
III. UMA SOLUÇÃO COM CORRELAÇÃO ESPACIAL PARA O HAMILTONIANO DE HUBBARD .....	45
III.1 - A rede de Bethe .....	46
III.2 - Dizimação de uma cadeia linear .....	51
III.3 - O hamiltoniano de Hubbard em uma rede de Bethe .....	54
III.4 - Resultados numéricos .....	64
III.4a - Caso não magnético .....	64
III.4b - Caso magnético .....	71
IV. SISTEMAS DE VALÊNCIA INTERMEDIÁRIA .....	76
IV.1 - Valência intermediária .....	77
IV.2 - Modelos teóricos .....	85
V. RENORMALIZAÇÃO NO ESPAÇO REAL DE UM HAMILTONIANO DE VALÊNCIA INTERMEDIÁRIA EM UMA REDE DE BETHE .....	93
V.1 - Efeito da correlação coulombiana $U$ .....	95

V.2 - Efeito da correlação coulombiana $G$ .....	108
V.2a - Efeito de $G$ sobre a transição de valência .....	108
V.2b - Efeito de $G$ sobre o gap de hibridização .....	119
VI. COMENTÁRIOS E CONCLUSÕES .....	128
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	132

**Nota:** A palavra inglesa "gap" tem, neste texto, o sentido usual na literatura: designa uma faixa de energias proibidas. Demais expressões inglesas serão traduzidas, suas formas originais sendo apresentadas quando surgirem pela primeira vez no texto. Siglas serão mantidas conforme usadas na literatura.

## I. INTRODUÇÃO

Os metais de transição e as terras raras apresentam em comum o fato de possuírem bandas estreitas de energia (as camadas 3d, 4d e 5d, em um caso, e 4f, no outro), parcialmente preenchidas, responsáveis pelas propriedades magnéticas destes materiais. Como as funções de onda são muito localizadas (mais no caso dos elétrons 4f, que para os elétrons d), os elétrons são fortemente correlacionados, especialmente no mesmo sítio atômico.

No caso das terras raras, o nível 4f é tão interno que o campo cristalino pouco efeito tem sobre seus elétrons; além disso, a superposição das funções de onda de elétrons 4f em sítios diferentes não é suficiente para que se produza uma banda de estados itinerantes. Então, um modelo puramente localizado revela-se satisfatório, na maioria dos casos, para a descrição do magnetismo das terras raras. Assim, os modelos teóricos geralmente usados se baseiam no hamiltoniano de Heisenberg e na interação RKKY (e, mais recentemente, nas redes de Kondo).

Já para os metais de transição, medidas da

susceptibilidade magnética evidenciam uma forte dependência das funções de onda dos elétrons  $d$  com o ambiente cristalino. Isto decorre do fato da banda  $d$  ser mais externa. De fato, muitas propriedades dos metais de transição não podem ser explicadas com um modelo de spins localizados; por exemplo, os momentos magnéticos saturados por átomo para Fe, Co e Ni, são números não inteiros de magnetons de Bohr. Isto levou Wohlfarth e Stoner a postular que os elétrons responsáveis pelo magnetismo não eram localizados, mas formavam bandas.

Um dos modelos teóricos mais usados para descrever sistemas de elétrons itinerantes com correlação é o hamiltoniano de Hubbard.

O hamiltoniano de Hubbard é um modelo conveniente para a descrição de bandas estreitas de energia com forte correlação coulombiana intra-sítio, e foi pela primeira vez apresentado para o estudo dos metais de transição. Este modelo também tem sido utilizado para a descrição da banda  $4f$  das terras raras ditas "anormais", que são as terras raras onde a ocupação da camada  $4f$  é fracionária e um tratamento por um modelo puramente localizado resulta insuficiente.

Como a principal característica das terras raras "anormais" é a de apresentar transições de valência para estados de valência não inteira, um hamiltoniano que bem descreva estes sistemas deve ser um hamiltoniano de duas bandas (a banda  $4f$ , interna, e a banda de condução) interagentes.

Tratamos, neste trabalho, tanto do hamiltoniano de Hubbard, para o estudo da transição metal-isolante e da transição de paramagnetismo para ferromagnetismo, em metais de transição, quanto de um hamiltoniano de Hubbard modificado, de duas bandas, para o estudo de propriedades de sistemas de valência intermediária.

Dos tratamentos teóricos que estes hamiltonianos têm recebido, o mais usual é a aproximação Hubbard III, ou analogia de liga, que trata a banda estreita como uma banda não degenerada e o sistema como uma liga binária aleatória, onde o que distingue, do ponto de vista de um elétron de spin  $\sigma$ , dois sítios diferentes da rede, é a presença, ou não, em cada sítio, de um elétron de spin oposto,  $\bar{\sigma}$ . Dentro da analogia de liga, a abordagem usual tem sido a aproximação CPA.

Aqui, é apresentada uma técnica que se revelou, no tratamento da analogia de liga, muito mais simples e poderosa que a CPA. O ponto de partida é aproveitar a idéia de renormalização no espaço real (dizimação) de cadeias lineares desordenadas. Cadeias lineares dizimadas são utilizadas como unidades de construção de redes de Bethe, construídas iterativamente. São estas redes de Bethe que representam os sistemas aqui tratados.

O capítulo II apresenta o hamiltoniano de Hubbard e a técnica de funções de Green (técnica de Zubarev) utilizada em muitos tratamentos deste hamiltoniano. São discutidas, também, as aproximações Hubbard I e Hubbard III e, finalmente, incluída a correlação entre números de ocupação em

sítios diferentes da rede.

O capítulo III apresenta resultados obtidos em um tratamento que leva em conta a correlação espacial entre sítios adjacentes, para o hamiltoniano de Hubbard, dentro do espírito da analogia de liga. Inicialmente, é apresentada a técnica de renormalização no espaço real (dizimação) de uma cadeia linear e a técnica de construção de uma rede de Bethe. Em seguida, é mostrado como descrevemos o sistema por uma rede de Bethe construída por iteração de cadeias lineares dizimadas. Os resultados mostram que a correlação espacial impõe condições mais restritivas para a transição metal-isolante, em comparação com resultados obtidos por outros métodos; também, a correlação espacial se mostra responsável por uma transição de paramagnetismo para ferromagnetismo, com a variação da correlação coulombiana entre os elétrons, quando é sabido que os tratamentos em analogia de liga até agora realizados não levam a soluções ferromagnéticas estáveis.

A descrição de sistemas de valência intermediária, com aspectos fenomenológicos e teóricos, é feita no capítulo IV. Um hamiltoniano modelo é apresentado. Ele contém um termo que descreve a banda estreita  $f$  (o hamiltoniano de Hubbard), um termo descrevendo a banda de condução, uma correlação coulombiana entre os elétrons  $f$  e os elétrons de condução, e uma hibridização (mistura) entre os elétrons  $f$  e os elétrons de condução.

Resultados de cálculos realizados para sistemas de valência intermediária, descritos por redes de Bethe



construídas a partir de cadeias lineares dizimadas, no espírito da analogia de liga, são apresentados no capítulo V. Inicialmente, é feita uma análise dos efeitos da correlação coulombiana intra-sítio entre os elétrons  $f$ , sobre a transição de valência e sobre a transição isolante-metal, e se compara densidades de estados aqui obtidas com aquelas obtidas em outro método de aproximação (CPA). Em seguida, é feita a análise dos efeitos da correlação coulombiana intra-sítio entre elétrons  $f$  e de condução, sobre a transição de valência e sobre a existência e sobrevivência do gap gerado pela hibridização.

Finalmente, o capítulo VI apresenta alguns comentários, as conclusões do trabalho, e possíveis extensões que, acreditamos, são de interesse.

## II. O HAMILTONIANO DE HUBBARD E A ANALOGIA DE LIGA

Este capítulo trata do hamiltoniano de Hubbard, um modelo conveniente para a descrição de bandas estreitas com correlação coulombiana intra-sítio, como são os casos, por exemplo, das bandas d e f dos metais de transição e das terras raras, respectivamente. Apresentamos as aproximações Hubbard I e Hubbard III para o tratamento do modelo, fixando-nos mais detidamente nesta segunda aproximação, também conhecida como analogia de liga, que se revela boa para a interpretação de fenômenos como as transições metal-isolante e magnética.

Na última seção é discutida a correlação entre ocupações em sítios diferentes, implícita no modelo, mas desconsiderada em aproximações de sítio único.

### II.1 - O hamiltoniano de Hubbard.

Em 1963 Hubbard publicou o primeiro<sup>(1)</sup> de uma série de seis artigos sobre correlações eletrônicas em ban-

das estreitas de energia.

Os metais de transição e os metais de terra rara têm, além da banda de condução, bandas parcialmente preenchidas  $d$  e  $f$ , respectivamente, que dão origem às propriedades características destes metais. Os elétrons  $d$  dos metais de transição e, especialmente, os elétrons  $f$  das terras raras, se caracterizam por terem uma densidade de carga eletrônica concentrada perto dos núcleos do sólido e escassa entre os átomos, o que permite uma representação atômica das funções de onda. Suas bandas são, então, bem mais estreitas que as bandas  $s$ .

Outra característica relevante é uma forte correlação entre os elétrons das bandas estreitas, principalmente no mesmo sítio atômico, fator importante na determinação das propriedades destas bandas.

O modelo proposto por Hubbard leva em conta, então, para as bandas estreitas:

1º) Propriedades tanto do modelo usual de bandas quanto do modelo atômico. A ocorrência, por exemplo, em metais de transição ferromagnéticos, de momentos magnéticos por átomo muito diferentes de números inteiros de magnetons de Bohr, por um lado e, por outro lado, de fenômenos de ondas de spin, evidenciam a necessidade de se considerar, simultaneamente, ambas as propriedades.

2º) Elétrons fortemente correlacionados entre si em cada átomo, e apenas fracamente correlacionados quando em átomos diferentes.

No caso dos elétrons  $f$  das terras raras, um modelo puramente localizado se mostra satisfatório, na maioria dos casos (terras raras normais). O mesmo não ocorre para o caso dos elétrons  $d$  dos metais de transição. Hubbard se fixou, então, em uma teoria sobre os efeitos de correlação nas bandas  $d$  de metais de transição, e que é aplicável para o caso das terras raras anormais.

Os elétrons da banda estreita são descritos pelo hamiltoniano (posteriormente conhecido como hamiltoniano de Hubbard):

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

onde  $c_{i\sigma}$  ( $c_{i\sigma}^\dagger$ ) é o operador, na representação de Wannier, que aniquila (cria) um elétron de spin  $\sigma$  no sítio  $i$ ,  $n_{i\sigma}$  é o operador número de ocupação  $c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma}$  e  $U$  é a correlação coulombiana entre elétrons em um mesmo sítio. No termo de banda,  $T_{ij}$  é a transformada de Fourier das energias dos estados de Bloch de vetores de onda  $\underline{k}$ :

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

onde  $N$  é o número total de átomos, localizados nas posições  $\underline{R}_i$ , e a soma sobre  $\underline{k}$  é realizada na primeira zona de Brillouin.

Note-se que o hamiltoniano descreve elétrons )

de uma banda com degenerescência só de spin, ou seja, uma banda s, com dois estados por átomo. O hamiltoniano de Hubbard, portanto, considera os efeitos da correlação eletrônica, mas não os da degenerescência orbital.

O hamiltoniano (II 1) é usualmente resolvido mediante a técnica de funções de Green que será descrita, scintamente, na próxima seção.

## II.2 - A técnica de funções de Green de Zubarev.

Em 1960 Zubarev publicou um artigo, hoje clássico, sobre funções de Green de dois tempos em Física Estatística<sup>(2)</sup>. É a técnica de Zubarev a utilizada por Hubbard na investigação dos efeitos de correlações eletrônicas em bandas estreitas. Apresentamos, aqui, algumas de suas definições e equações básicas.

As funções de Green causais de Zubarev são médias, no ensemble gran canônico, de produtos ordenados no tempo de quaisquer dois operadores na representação de Heisenberg:

$$\llbracket A(t); B(t') \rrbracket^c = -i \langle T A(t) B(t') \rangle .$$

(II 3)

A ordenação temporal  $T$  tem sua definição usual:

$$TA(t)B(t') = \theta(t-t') A(t)B(t') + \eta \theta(t'-t) B(t')A(t),$$

(II 4)

onde  $\theta$  é a função de Heaviside e  $\eta = \pm 1$ , a escolha do sinal sendo determinada por conveniência.

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

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

(II 5)

onde

$$[A(t), B(t')]_{\eta} = A(t)B(t') - \eta B(t')A(t)$$

(II 6)

é o comutador ou o anti-comutador dos operadores  $A$  e  $B$ , conforme a escolha do sinal de  $\eta$ . Normalmente, se escolhe o sinal positivo (negativo) se  $A$  e  $B$  são operadores que criam excitações que seguem a estatística de Bose-Einstein (Fermi-

-Dirac).

Os operadores  $A(t)$  e  $B(t)$  satisfazem equações de movimento (em um sistema de unidades com  $\hbar = 1$ ) do tipo

$$i \frac{dA(t)}{dt} = A(t)H - HA(t), \quad (\text{II } 7)$$

onde  $H$  é o hamiltoniano do sistema.

Derivando-se a eq. (II 5) em relação ao tempo, obtém-se

$$i \frac{d}{dt} \langle\langle A(t); B(t') \rangle\rangle^{\pm} = \frac{d\theta(t-t')}{dt} \langle [A(t), B(t')]_{\eta} \rangle + \\ + \langle\langle i \frac{dA(t)}{dt}; B(t') \rangle\rangle^{\pm}. \quad (\text{II } 8)$$

Como

$$\theta(t) = \int_{-\infty}^t \mathcal{J}(t') dt', \quad (\text{II } 9)$$

e usando a eq. (II 7), fica:

$$i \frac{d}{dt} \langle\langle A(t); B(t') \rangle\rangle^{\pm} = \mathcal{J}(t-t') \langle [A(t), B(t)]_{\eta} \rangle + \\ + \langle\langle \{A(t)H - HA(t)\}; B(t') \rangle\rangle^{\pm}. \quad (\text{II } 10)$$

A função de Green à direita desta equação é de ordem superior à da inicial. Para esta nova função de Green podemos escrever uma equação de movimento do mesmo tipo da eq. (II 10), e assim por diante, produzindo uma cadeia infinita de equações. A solução de problemas não triviais requer que, por algum método de aproximação, se corte a cadeia, reduzindo-a a um conjunto finito de equações, ou, então, que se consiga somar algumas classes de funções (técnica diagramática).

Quando em equilíbrio estatístico, as funções de Green dependem de  $t$  e  $t'$  apenas através de  $t - t'$ . Neste caso podemos definir, para  $\omega$  real, a transformada de Fourier

$$\langle\langle A; B \rangle\rangle_{\omega}^{\pm} = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \langle\langle A(t); B(0) \rangle\rangle^{\pm} e^{i\omega t} dt. \quad (\text{II } 11)$$

No caso da função retardada (+) a integral (II 11) converge também para  $\omega$  complexo, desde que seja  $\text{Im } \omega > 0$ , de forma que  $\langle\langle A; B \rangle\rangle_{\omega}^{+}$  pode ser definida e é função regular de  $\omega$  no semi-plano superior do plano complexo. O mesmo se aplica à função avançada (-) no que diz respeito ao semi-plano complexo inferior. Então, podemos definir

$$\langle\langle A; B \rangle\rangle_{\omega} = \begin{cases} \langle\langle A; B \rangle\rangle_{\omega}^{+}, & \text{se } \text{Im } \omega > 0 \\ \langle\langle A; B \rangle\rangle_{\omega}^{-}, & \text{se } \text{Im } \omega < 0 \end{cases} \quad (\text{II } 12)$$



função regular em todo o plano complexo, com exceção do eixo real.

Aplicando a transformada de Fourier à eq. (II 10)

temos, então:

$$\omega \langle\langle A; B \rangle\rangle_{\omega} = \frac{1}{2\pi} \langle [A, B]_{\eta} \rangle + \\ + \langle\langle AH - HA; B \rangle\rangle_{\omega} \quad ,$$

(II 13)

que é a equação de movimento para a função de Green no espaço de energias.

Consideremos, agora, a média  $\langle B(t') A(t) \rangle$ , uma função correlação que, da mesma forma que as funções de Green, depende, no equilíbrio estatístico, apenas de  $t - t'$  mas, contrariamente às funções de Green, é definida também para  $t = t'$ . Então,

$$\langle B(t) A(t) \rangle = \langle B(0) A(0) \rangle = \langle BA \rangle, \quad (\text{II } 14)$$

que é a função correlação usual, ou função distribuição da Mecânica Estatística, que nos permite calcular valores médios de quantidades dinâmicas.

Nosso trabalho será restrito à temperatura  $n_u$  la,  $T = 0K$ . Neste caso, uma relação entre a distribuição  $\langle BA \rangle$  e a transformada de Fourier  $\langle\langle A; B \rangle\rangle_{\omega}$  é escrita como<sup>(3)</sup>:

$$\begin{aligned}
 \langle BA \rangle &= i \int_{-\infty}^{+\infty} \left[ \langle\langle A; B \rangle\rangle_{\omega+i0^+} - \langle\langle A; B \rangle\rangle_{\omega-i0^+} \right] d\omega = \\
 &= -2 \int_{-\infty}^{+\infty} \text{Im} \langle\langle A; B \rangle\rangle_{\omega+i0^+} d\omega,
 \end{aligned}$$

(II 15)

com  $\omega$  real.

### II.3 - A aproximação Hubbard I.

Hubbard<sup>(1)</sup> mostra que a técnica de função de Green apresentada na seção anterior fornece solução exata para o hamiltoniano (II 1) no limite atômico, isto é, no caso de largura de banda nula.

No caso de largura de banda não nula, a mesma ref. (1) apresenta uma solução aproximada para o problema de correlação, solução conhecida como aproximação Hubbard I, que passamos a descrever brevemente.

Reescrevemos o hamiltoniano

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

A equação de movimento

$$\omega \langle\langle A; B \rangle\rangle_{\omega} = \frac{1}{2\pi} \langle [A, B]_{\eta} \rangle + \langle\langle AH - HA; B \rangle\rangle_{\omega}$$

(II 13)

escrita para a função de Green

$$G_{ij}^{\sigma}(\omega) = \langle\langle c_{i\sigma}; c_{j\sigma}^{\dagger} \rangle\rangle_{\omega} \quad (\eta = -1),$$

(II 16)

fica

$$\omega G_{ij}^{\sigma}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \delta_{ij} + \sum_{\mathbf{k}} T_{i\mathbf{k}} G_{\mathbf{k}j}^{\sigma}(\omega) + U \Gamma_{ij}^{\sigma}(\omega),$$

(II 17)

onde  $\Gamma_{ij}^{\sigma}(\omega)$  é a função de Green de ordem superior

$$\Gamma_{ij}^{\sigma}(\omega) = \langle\langle n_{i\bar{\sigma}} c_{i\sigma}; c_{j\sigma}^{\dagger} \rangle\rangle_{\omega} \quad (\eta = -1).$$

(II 18)

Chamemos de  $E_B$  a energia média da banda:

$$E_B = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \epsilon_{\mathbf{k}}.$$

(II 19)

Da eq. (II 2),

$$T_{ii} = E_B. \quad (\text{II } 20)$$

Podemos, então, escrever a equação de movimento para  $\Gamma_{ij}^\sigma(\omega)$  na forma:

$$\begin{aligned} \omega \Gamma_{ij}^\sigma(\omega) = & \frac{1}{2\pi} \int_{ij} \langle M_{j\bar{\sigma}} \rangle + E_B \Gamma_{ij}^\sigma(\omega) + U \Gamma_{ij}^\sigma(\omega) + \\ & + \sum_{k \neq i} T_{ik} \ll M_{i\bar{\sigma}} c_{k\sigma}, c_{j\sigma}^\dagger \gg_\omega + \\ & + \sum_{k \neq i} T_{ik} \left\{ \ll c_{i\bar{\sigma}}^\dagger c_{k\bar{\sigma}} c_{i\sigma}, c_{j\sigma}^\dagger \gg_\omega + \right. \\ & \left. - \ll c_{k\bar{\sigma}}^\dagger c_{i\bar{\sigma}} c_{i\sigma}, c_{j\sigma}^\dagger \gg_\omega \right\}. \end{aligned} \quad (\text{II } 21)$$

Os três primeiros termos da eq. (II 21) correspondem à solução no limite atômico, enquanto que os últimos dois termos se anulam neste limite<sup>(1)</sup>. Assim, qualquer aproximação que se adote para tratar estes dois últimos termos, com o objetivo de desacoplar a cadeia de equações de movimento, tenderá à solução exata no limite atômico ( $T_{ik} \rightarrow 0, i \neq k$ ).

A aproximação Hubbard I consiste em desacoplar a cadeia de equações de movimento de modo a se ter, apenas, funções de Green da mesma ordem da função de Green original, fazendo:

$$\langle\langle M_{i\bar{\sigma}} c_{k\bar{\sigma}}; c_{j\bar{\sigma}}^\dagger \rangle\rangle \approx \langle M_{i\bar{\sigma}} \rangle G_{kj}^\sigma(\omega), \quad (\text{II } 22\text{a})$$

$$\langle\langle c_{i\bar{\sigma}}^\dagger c_{k\bar{\sigma}} c_{i\bar{\sigma}}; c_{j\bar{\sigma}}^\dagger \rangle\rangle \approx \langle c_{i\bar{\sigma}}^\dagger c_{k\bar{\sigma}} \rangle G_{ij}^\sigma(\omega), \quad (\text{II } 22\text{b})$$

$$\langle\langle c_{k\bar{\sigma}}^\dagger c_{i\bar{\sigma}} c_{i\bar{\sigma}}; c_{j\bar{\sigma}}^\dagger \rangle\rangle \approx \langle c_{k\bar{\sigma}}^\dagger c_{i\bar{\sigma}} \rangle G_{ij}^\sigma(\omega). \quad (\text{II } 22\text{c})$$

Com isto, Hubbard chegou à expressão

$$G_{\underline{k}}^\sigma(\omega) = \frac{1}{N} \frac{1}{2\pi} \frac{\omega - E_B - U(1 - M_{\bar{\sigma}})}{(\omega - \mathcal{E}_{\underline{k}})(\omega - E_B - U) + \frac{m}{\bar{\sigma}} U (E_B - \mathcal{E}_{\underline{k}})} \quad (\text{II } 23)$$

para o propagador eletrônico, componente  $\underline{k}$  da expansão de Fourier de  $G_{ij}^\sigma(\omega)$ :

$$G_{ij}^\sigma(\omega) = \frac{1}{N} \sum_{\underline{k}} G_{\underline{k}}^\sigma(\omega) e^{i\underline{k} \cdot (\underline{R}_i - \underline{R}_j)} \quad (\text{II } 24)$$

Foi suposto  $\langle M_{i\bar{\sigma}} \rangle = m_{\bar{\sigma}}$ , independente de sítio por invariância translacional, restrição que impede a aplicação da teoria a sistemas anti-ferromagnéticos.

Quando no limite atômico,  $\mathcal{E}_{\underline{k}} = E_B$ , e a eq. (II 23) se reduz a

$$G_k^\sigma(\omega) = \frac{1}{N} \frac{1}{2\pi} \left( \frac{1 - M_\sigma}{\omega - E_B} + \frac{M_\sigma}{\omega - E_B - U} \right),$$

(II 25)

indicando uma fração  $(1 - M_\sigma)$  de estados com energia  $E_B$  e uma fração  $M_\sigma$  de estados com energia  $E_B + U$ .

De maneira geral, tem-se duas sub-bandas, centradas em  $E_B$  e  $E_B + U$ . Como a eq. (II 23) tem um zero em  $\omega = E_B + U(1 - M_\sigma)$ , que é um valor entre  $E_B$  e  $E_B + U$ , a densidade de estados sempre se anulará entre estes dois valores. Assim, não importa quão pequeno seja  $U$ , as duas sub-bandas persistirão, o que impede uma transição isolante-metal do tipo transição de Mott<sup>(4)</sup>. Uma aproximação mais realista é apresentada na seção seguinte, onde também será comentada a transição de Mott.

#### II.4 - A analogia de liga.

Correções de ordem superior à aproximação da seção II.3 foram introduzidas por Hubbard na ref. (5). Para apresentá-las, é conveniente reescrever o hamiltoniano de Hubbard [eq.(II 1)] na forma:

$$H = \sum_{i,j}^{\sigma} t_{ij} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + E_B \sum_{i\sigma} n_{i\sigma} + \frac{1}{2} U \sum_{i\sigma} n_{i\sigma} n_{i\bar{\sigma}}$$

(II 26)

onde, agora, definimos

$$t_{ij} = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} (\epsilon_{\mathbf{k}} - E_B) e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)} = T_{ij} - E_B \delta_{ij}, \quad (\text{II } 27)$$

com  $t_{ii} = 0$  (ver eqs. (II 19) e (II 20)).

Assim, o hamiltoniano apresenta, explicitamente, o termo responsável pelo movimento de banda dos elétrons, o termo em  $E_B$  que dá a energia de ligação atômica e o termo em  $U$  que dá a energia de interação.

Sejam os operadores

$$m_{i\sigma}^{\alpha} = \begin{cases} m_{i\sigma} & , \text{ se } \alpha = 1 \\ 1 - m_{i\sigma} & , \text{ se } \alpha = 2 \end{cases}, \quad (\text{II } 28)$$

que, por respeitarem

$$m_{i\sigma}^{\alpha} m_{i\sigma}^{\beta} = \delta_{\alpha\beta} m_{i\sigma}^{\alpha} \quad (\alpha, \beta = 1, 2) \quad (\text{II } 29a)$$

e

$$\sum_{\alpha=1}^2 m_{i\sigma}^{\alpha} = 1, \quad (\text{II } 29b)$$

são projetores.

Com estes projetores, podemos decompor a fun-

ção de Green (II 16) na forma:

$$G_{ij}^{\sigma}(\omega) = \sum_{\alpha=1}^2 \ll M_{i\bar{\sigma}}^{\alpha} c_{i\sigma} ; c_{j\sigma}^{\dagger} \gg_{\omega} \quad (II 30)$$

Usando o hamiltoniano (II 26), verifica-se que cada componente  $\ll M_{i\bar{\sigma}}^{\alpha} c_{i\sigma} ; c_{j\sigma}^{\dagger} \gg_{\omega}$  ( $\alpha=1,2$ ) satisfaz a equação de movimento

$$\begin{aligned} (\omega - \epsilon_{\alpha}) \ll M_{i\bar{\sigma}}^{\alpha} c_{i\sigma} ; c_{j\sigma}^{\dagger} \gg_{\omega} &= \frac{\langle M_{i\bar{\sigma}}^{\alpha} \rangle}{2\pi} \delta_{ij} + \\ &+ \sum_k t_{ik} \ll M_{i\bar{\sigma}}^{\alpha} c_{k\sigma} ; c_{j\sigma}^{\dagger} \gg_{\omega} + \\ &+ \left\{ \sum_k t_{ik} \left[ \ll c_{i\bar{\sigma}}^{\dagger} c_{k\bar{\sigma}} c_{i\sigma} ; c_{j\sigma}^{\dagger} \gg_{\omega} + \right. \right. \\ &\quad \left. \left. - \ll c_{k\bar{\sigma}}^{\dagger} c_{i\bar{\sigma}} c_{i\sigma} ; c_{j\sigma}^{\dagger} \gg_{\omega} \right] \right\} \quad (II 31) \end{aligned}$$

onde  $\epsilon_1 = \epsilon_B + U$ ,  $\epsilon_2 = \epsilon_B$ ,  $f_1 = +1$ ,  $f_2 = -1$ .

A aproximação Hubbard I equivale a substituir, na eq. (II 31), as funções de Green que envolvem mais que dois sítios atômicos por funções de Green envolvendo no máximo dois sítios:

$$\ll M_{i\bar{\sigma}}^{\alpha} c_{k\sigma} ; c_{j\sigma}^{\dagger} \gg_{\omega} \approx \langle M_{i\bar{\sigma}}^{\alpha} \rangle \ll c_{k\sigma} ; c_{j\sigma}^{\dagger} \gg_{\omega} \quad (i \neq k), \quad (II 32a)$$



$$\langle\langle c_{i\bar{\sigma}}^\dagger c_{k\bar{\sigma}} c_{i\sigma}; c_{j\sigma}^\dagger \rangle\rangle_\omega - \langle\langle c_{k\bar{\sigma}}^\dagger c_{i\bar{\sigma}} c_{i\sigma}; c_{j\sigma}^\dagger \rangle\rangle_\omega = 0$$

(i ≠ k) .

(II 32b)

Com esta aproximação, a eq. (II 31) fica:

$$\langle\langle M_{i\bar{\sigma}}^\dagger c_{i\sigma}; c_{j\sigma}^\dagger \rangle\rangle_\omega = \frac{\langle M_{i\bar{\sigma}}^\dagger \rangle}{\omega - E_A} \left\{ \frac{1}{2\pi} \sum_{ij} + \sum_k t_{ik} \langle\langle c_{k\sigma}; c_{j\sigma}^\dagger \rangle\rangle_\omega \right\} .$$

(II 33)

Substituindo em (II 30),

$$G_{ij}^\sigma(\omega) = \left[ (1 - M_{i\bar{\sigma}}) g_A(\omega) + M_{i\bar{\sigma}} g_B(\omega) \right] \cdot \left\{ \frac{1}{2\pi} \sum_{ij} + \sum_k t_{ik} \langle\langle c_{k\sigma}; c_{j\sigma}^\dagger \rangle\rangle_\omega \right\} ,$$

(II 34)

onde

$$g_A(\omega) = \frac{1}{\omega - E_B} \quad (II 35a)$$

e

$$g_B(\omega) = \frac{1}{\omega - E_B - U} \quad ; \quad (II 35b)$$

o propagador  $G_{\underline{k}}^\sigma(\omega)$ , componente  $\underline{k}$  da expansão de Fourier

de  $G_{ij}^{\sigma}(\omega)$ , tem a forma

$$G_k^{\sigma}(\omega) = \frac{1}{N} \frac{1}{2\pi} \frac{(1 - M_{\bar{\sigma}}) g_A(\omega) + M_{\bar{\sigma}} g_B(\omega)}{1 - [(1 - M_{\bar{\sigma}}) g_A(\omega) + M_{\bar{\sigma}} g_B(\omega)] (\mathcal{E}_k - E_B)}, \quad (II 36)$$

expressão equivalente à eq. (II 23).

Esta forma de apresentar o resultado da aproximação Hubbard I é muito conveniente para uma interpretação que nos ajuda a compreender melhor a idéia que está por trás das correções a serem introduzidas.

A quantidade  $\mathcal{E}_k - E_B$  pode ser interpretada como descrevendo a propagação dos elétrons entre os átomos,  $g_A$  e  $g_B$  dando as propriedades ressonantes dos átomos: a eq. (II 34) torna claro que, se um elétron com spin  $\sigma$  incide sobre um átomo sem nenhum elétron presente, então o átomo sofrerá uma transição a uma energia de ressonância  $E_B$ , para absorver o elétron  $\sigma$ ; se, por outro lado, o átomo já tem presente um elétron de spin  $\bar{\sigma}$ , então a transição que sofre ao absorver o elétron  $\sigma$  será ressonante à energia  $E_B + U$ . As probabilidades de que qualquer átomo tenha ou não tenha um elétron de spin  $\bar{\sigma}$  presente são  $M_{\bar{\sigma}}$  e  $1 - M_{\bar{\sigma}}$ , respectivamente.

Assim, é como se o elétron de spin  $\sigma$  se deslocasse através de uma liga constituída de dois tipos de átomos, distribuídos aleatoriamente nas proporções  $M_{\bar{\sigma}}$  e  $1 - M_{\bar{\sigma}}$ , as energias de ligação dos níveis eletrônicos (níveis s, lem

brando a simplificação adotada por Hubbard) nos dois tipos de átomos sendo  $E_B + U$  e  $E_B$ , respectivamente. A analogia não é exata porque os elétrons  $\bar{\sigma}$  não estão fixos nos átomos.

Esta analogia de liga sugere dois melhoramentos a serem introduzidos na aproximação Hubbard I.

Em primeiro lugar, mesmo que os elétrons de spin  $\bar{\sigma}$  estivessem fixos, a aproximação não daria conta do amortecimento da onda eletrônica resultante de espalhamento desordenado na liga. Levar isto em conta será introduzir a chamada "correção para espalhamento" à teoria.

Em segundo lugar, os elétrons  $\bar{\sigma}$  também se deslocando através do sistema, do ponto de vista de um elétron de spin  $\bar{\sigma}$  cada átomo da rede tem sua energia de ressonância alternando entre  $E_B$  e  $E_B + U$ . Se a taxa desta alternância é pequena em comparação com  $U/\hbar$ , então o efeito será o de alargar as ressonâncias em  $E_B$  e  $E_B + U$ , a largura da ressonância sendo da ordem de  $\hbar/\tau$ , onde  $\tau$  é a vida média do átomo em cada estado ressonante; se a taxa de alternância é grande em comparação com  $U/\hbar$ , as ressonâncias  $E_B$  e  $E_B + U$  são substituídas por uma única ressonância estreita localizada à energia média  $E_B + U M_{\bar{\sigma}}$  (\*). A inclusão destes efeitos é feita através da "correção para alargamento de ressonância" à teoria.

---

(\*) O que justifica, indiretamente, a aproximação Hartree-Fock para  $U$  pequeno, enquanto que tanto Hubbard I quanto a analogia de liga se aplicam no caso de correlações fortes.

A equação de movimento para a componente  $\langle\langle M_{i\bar{\sigma}}^{\alpha} C_{i\sigma} \rangle\rangle_{\omega} C_{j\bar{\sigma}}^{\dagger}$  de  $G_{ij}^{\sigma}(\omega)$ , eq. (II 31), pode ser reescrita como:

$$\begin{aligned}
 (\omega - E_{\alpha}) \langle\langle M_{i\bar{\sigma}}^{\alpha} C_{i\sigma} \rangle\rangle_{\omega} C_{j\bar{\sigma}}^{\dagger} &= \\
 &= m_{\bar{\sigma}}^{\alpha} \left\{ \frac{1}{2\pi} \delta_{ij} + \sum_k t_{ik} \langle\langle C_{k\sigma} \rangle\rangle_{\omega} C_{j\bar{\sigma}}^{\dagger} \right\} + \\
 &+ \sum_k t_{ik} \langle\langle (M_{i\bar{\sigma}}^{\alpha} - m_{\bar{\sigma}}^{\alpha}) C_{k\sigma} \rangle\rangle_{\omega} C_{j\bar{\sigma}}^{\dagger} \quad (II 37) \\
 &+ \int_{\alpha} \sum_k t_{ik} \left\{ \langle\langle C_{i\bar{\sigma}}^{\dagger} C_{k\bar{\sigma}} C_{i\sigma} \rangle\rangle_{\omega} C_{j\bar{\sigma}}^{\dagger} + \right. \\
 &\quad \left. - \langle\langle C_{k\bar{\sigma}}^{\dagger} C_{i\bar{\sigma}} C_{i\sigma} \rangle\rangle_{\omega} C_{j\bar{\sigma}}^{\dagger} \right\} ,
 \end{aligned}$$

onde  $m_{\bar{\sigma}}^{\alpha} = \langle M_{i\bar{\sigma}}^{\alpha} \rangle$ .

O tratamento, em uma aproximação de segunda ordem, do último termo desta equação (termo que contém funções de Green que descrevem a propagação de elétrons  $\bar{\sigma}$ ) é a "correção para alargamento de ressonância" à teoria <sup>(5)</sup>.

O tratamento, em uma aproximação de segunda ordem, do penúltimo termo da eq. (II 37), é o que Hubbard <sup>(5)</sup> chamou de "correção para espalhamento" à sua teoria. Analisemos, aqui, mais detidamente, esta correção. A função de Green  $\langle\langle (M_{i\bar{\sigma}}^{\alpha} - m_{\bar{\sigma}}^{\alpha}) C_{k\sigma} \rangle\rangle_{\omega} C_{j\bar{\sigma}}^{\dagger}$ , do termo em questão, pode ser decomposta na forma

$$\begin{aligned}
 \langle\langle (M_{i\bar{\sigma}}^{\alpha} - m_{\bar{\sigma}}^{\alpha}) C_{k\sigma} \rangle\rangle_{\omega} C_{j\bar{\sigma}}^{\dagger} &= \\
 &= \sum_{\beta=1}^2 \langle\langle (M_{i\bar{\sigma}}^{\alpha} - m_{\bar{\sigma}}^{\alpha}) m_{k\bar{\sigma}}^{\beta} C_{k\sigma} \rangle\rangle_{\omega} C_{j\bar{\sigma}}^{\dagger} \quad (II 38)
 \end{aligned}$$

com cada componente satisfazendo a equação de movimento

$$\begin{aligned}
 (\omega - \epsilon_{\beta}) \ll (M_{i\bar{\sigma}}^{\alpha} - M_{\bar{\sigma}}^{\alpha}) M_{k\bar{\sigma}}^{\beta} C_{k\sigma}; C_{j\sigma}^{\dagger} \gg_{\omega} &= \\
 &= \frac{1}{2\pi} \sum_{jk} \langle (M_{i\bar{\sigma}}^{\alpha} - M_{\bar{\sigma}}^{\alpha}) M_{k\bar{\sigma}}^{\beta} \rangle + \\
 &+ \sum_{\ell} t_{k\ell} \ll (M_{i\bar{\sigma}}^{\alpha} - M_{\bar{\sigma}}^{\alpha}) M_{k\bar{\sigma}}^{\beta} C_{\ell\sigma}; C_{j\sigma}^{\dagger} \gg_{\omega} + \quad (II\ 39)
 \end{aligned}$$

+ termos característicos da "correção para alargamento de ressonância", aqui desprezados.

Uma simplificação é aqui introduzida, desprezando-se a correlação  $\langle (M_{i\bar{\sigma}}^{\alpha} - M_{\bar{\sigma}}^{\alpha}) M_{k\bar{\sigma}}^{\beta} \rangle = \langle M_{i\bar{\sigma}}^{\alpha} M_{k\bar{\sigma}}^{\beta} \rangle - M_{\bar{\sigma}}^{\alpha} M_{\bar{\sigma}}^{\beta}$ . Note-se que fazer isto significa desprezar correlação entre ocupações de sítios.

No segundo termo de (II 39), é feita uma aproximação que consiste em substituir funções de Green associadas a quatro sítios por funções de Green associadas a três sítios:

$$\begin{aligned}
 \ll (M_{i\bar{\sigma}}^{\alpha} - M_{\bar{\sigma}}^{\alpha}) M_{k\bar{\sigma}}^{\beta} C_{\ell\sigma}; C_{j\sigma}^{\dagger} \gg_{\omega} &\approx \\
 &\approx M_{\bar{\sigma}}^{\beta} \ll (M_{i\bar{\sigma}}^{\alpha} - M_{\bar{\sigma}}^{\alpha}) C_{\ell\sigma}; C_{j\sigma}^{\dagger} \gg_{\omega} .
 \end{aligned}$$

(II 40)

Com estas aproximações, a eq. (II 39) se reduz a

$$\begin{aligned}
 (\omega - \varepsilon_{\beta}) \ll (n_{i\bar{\sigma}}^{\uparrow} - n_{i\bar{\sigma}}^{\downarrow}) m_{k\bar{\sigma}}^{\beta} c_{k\sigma}; c_{j\sigma}^{\dagger} \gg_{\omega} &= \\
 = m_{\bar{\sigma}}^{\beta} \sum_{\ell} t_{k\ell} \ll (n_{i\bar{\sigma}}^{\uparrow} - n_{i\bar{\sigma}}^{\downarrow}) c_{\ell\sigma}; c_{j\sigma}^{\dagger} \gg_{\omega}. &
 \end{aligned}
 \tag{II 41}$$

É este desacoplamento da cadeia de equações de movimento que permite resolver o hamiltoniano de Hubbard na analogia de liga com "correção para espalhamento".

Hubbard mostrou <sup>(5)</sup> que a expressão para o propagador  $G_k^{\sigma}(\omega)$ , obtida na aproximação da analogia de liga (também conhecida como aproximação Hubbard III, por ter sido apresentada no terceiro artigo da série), apresenta um corte de ramificação no eixo real, diferentemente da expressão obtida na aproximação Hubbard I [eq. (II 36)], que apresenta singularidades apenas como polos no eixo real. Isto significa que o melhoramento introduzido na teoria promoveu o surgimento de vidas médias finitas para as pseudo-partículas descritas pelo propagador <sup>(6)</sup>.

Foi observado, na seção II.3, que a teoria Hubbard I prevê um espectro de pseudo-partículas separado em duas sub-bandas, qualquer que seja a interação entre os elétrons. Isto impede a ocorrência de uma transição de Mott <sup>(4)</sup>. Mott sugeriu que uma rede cristalina de átomos de um elétron deve apresentar, a  $T = 0K$ , uma transição abrupta de uma fase metálica para uma fase não metálica, com uma variação da distância  $a$  entre os átomos. Na situação de baixa densidade (a grande), o material deve ser um isolante anti-ferromagnéti-

co; com  $a$  pequeno o material deve ser um metal comum. A transição de Mott é abrupta no sentido de propor a existência de uma distância crítica  $a_0$  tal que, a  $T = 0K$ , para  $a > a_0$ , a condutividade  $\sigma$  deve ser nula e, para  $a < a_0$ ,  $\sigma \neq 0$ .

Hubbard calculou <sup>(5)</sup>, na analogia de liga, densidades de estados para o caso de uma banda semi-preenchida (um elétron por átomo), em um sistema paramagnético, com uma banda não perturbada parabólica, e encontrou o valor crítico  $\Delta/U = 2/\sqrt{3}$  ( $\Delta$  = largura da banda não perturbada), abaixo do qual tem-se as duas sub-bandas, uma completa, a outra vazia, caracterizando uma fase isolante (ou semicondutora), e acima do qual passa a estar definida uma superfície de Fermi, tendo-se apenas uma banda, o sistema sendo condutor. Esta transição isolante-metal encontrada por Hubbard mostrou-se contínua, enquanto Mott prevê uma transição descontínua; o próprio Hubbard atribui isto ao fato de sua teoria não considerar interações entre elétrons em átomos diferentes.

Uma crítica à teoria de Hubbard é apontada por Herring <sup>(7)</sup>, que chama a atenção para o fato de a teoria não satisfazer o chamado teorema de Luttinger <sup>(8)</sup>. O teorema de Luttinger estabelece que o volume envolvido pela superfície de Fermi, no espaço de momentum, não pode ser alterado pela interação entre os elétrons. Para o caso de uma banda semi-preenchida, Herring mostrou que soluções ferromagnéticas obtidas da teoria de Hubbard são consistentes com o teorema de Luttinger; no entanto, quando as concentrações para as duas possibilidades de spin são iguais, o volume envolvi-

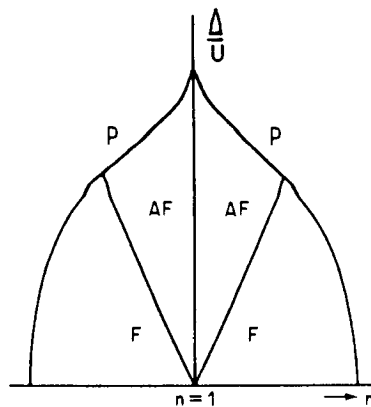
do pela superfície de Fermi se revela da ordem do volume da zona de Brillouin, e não a metade, conforme seria de se esperar. Uma explicação dada por Herring é a de que o estado fundamental de elétrons fortemente correlacionados em um metal tenha uma ordem anti-ferromagnética de longo alcance, associada a uma super-rede direta. No entanto, como vimos, a aproximação de analogia de liga na forma apresentada não comporta soluções anti-ferromagnéticas.

Investigações de situações magnéticas para um sistema descrito pelo hamiltoniano de Hubbard, com a banda quase semi-preenchida (sistema metálico, devido ao movimento de elétrons ou furos), foram realizadas por Nagaoka <sup>(9)</sup> e Caron e Kemeny <sup>(10)</sup>, com base em argumentos de mínima energia. Nagaoka tratou da existência de fases ferromagnéticas e anti-ferromagnéticas. Caron e Kemeny calcularam também fases paramagnéticas. Para um sistema cúbico simples, a  $T = 0K$ , a fig. II 1 apresenta, de forma qualitativa, resultados destes autores <sup>(4)</sup>, em um diagrama de fases  $\Delta/U \times n$ , onde  $\Delta$  é a largura da banda não perturbada e  $n$  é a ocupação por sítio. Para  $n \neq 1$  e  $U \gg \Delta$  o sistema será ferromagnético, porque o elétron (ou furo) de condução apenas se deslocará através de um átomo vizinho que tenha spin anti-paralelo ao seu próprio spin. Para valores menores de  $U$ , e  $n$  em torno de 1, a solução anti-ferromagnética revela-se mais estável.

A estabilidade da fase magnética tem sido estudada mais recentemente por técnicas de grupo de renormalização <sup>(11)</sup>. No final do capítulo III discutiremos o efeito da



correlação espacial sobre a transição ao magnetismo do hamiltoniano de Hubbard.



**Figura II 1** - Diagrama de fases mostrando o comportamento magnético do modelo de Hubbard como função de  $\Delta/U$  e da ocupação  $n$ . F designa região ferromagnética, P designa região paramagnética, AF designa região anti-ferromagnética. [Ref.(4)]

### II.5 - A correlação espacial no hamiltoniano de Hubbard.

A solução do hamiltoniano de Hubbard, na analogia de liga, envolve apenas médias térmicas de números de ocupação simples, não considerando correlações entre números de ocupação em sítios diferentes<sup>(12)</sup>. Passamos a analisar este fato, já observado na seção II.4, mais detidamente.

Se o centro da banda é fixo em  $E_B = 0$ , o hamiltoniano de Hubbard [eq. (II 26)] é escrito como

$$H = \sum_{j\sigma} t_{ij} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + \frac{1}{2} U \sum_{i\sigma} n_{i\sigma} n_{i\bar{\sigma}} .$$

(II 42)

A densidade local de estados eletrônicos está associada à função de Green

$$G_{jj}^\sigma(\omega) = \langle\langle c_{j\sigma}; c_{j\sigma}^\dagger \rangle\rangle_\omega .$$

(II 43)

As equações de movimento para esta função de Green ficam fáceis de tratar se fazemos a decomposição

$$G_{jj}^\sigma(\omega) = \sum_{\{\beta_i\}=1}^2 \Gamma_{jj}^{\{\beta_i\};\sigma}(\omega) ,$$

(II 44)

onde a componente  $\Gamma_{jj}^{\{\beta_i\};\sigma}(\omega)$  é a função de Green auxiliar

$$\Gamma_{jj}^{\{\beta_i\};\sigma}(\omega) = \langle\langle \prod_i n_{i\bar{\sigma}}^{\beta_i} c_{j\sigma}; c_{j\sigma}^\dagger \rangle\rangle_\omega .$$

(II 45)

$n_{i\bar{\sigma}}^{\beta_i}$  é o projetor (II 28) e  $\{\beta_i\}$  é um conjunto infinito de índices ( $\beta_i = 1, 2$ ), já que o produto  $\prod_i$  é efetuado sobre todos os sítios atômicos. Esta decomposição é uma generalização da decomposição (II 30). Uma extensão semelhante, envolvendo produto de número finito de projetores em um mesmo sítio, foi feita por Anda <sup>(13)</sup>.

A equação de movimento para  $\Gamma_{jj}^{\{\beta_i\},\sigma}(\omega)$  se escreve:

$$\begin{aligned}
 (\omega - \varepsilon_{\beta_j}) \Gamma_{jj}^{\{\beta_i\},\sigma}(\omega) &= \frac{1}{2\pi} \langle \pi M_{i\bar{\sigma}}^{\beta_i} \rangle + \\
 &+ \sum_k t_{jk} \langle \langle \pi M_{i\bar{\sigma}}^{\beta_i} C_{k\bar{\sigma}} \rangle \rangle_{\omega} C_{j\bar{\sigma}}^{\dagger} + \\
 &+ \sum_{\substack{k,k' \\ \beta_k}} t_{kk'} \left[ \langle \langle C_{k\bar{\sigma}}^{\dagger} (\pi M_{l\bar{\sigma}}^{\beta_l}) C_{k'\bar{\sigma}} C_{j\bar{\sigma}} \rangle \rangle_{\omega} + \right. \\
 &\quad \left. - \langle \langle C_{k'\bar{\sigma}}^{\dagger} (\pi M_{l\bar{\sigma}}^{\beta_l}) C_{k\bar{\sigma}} C_{j\bar{\sigma}} \rangle \rangle_{\omega} \right], \quad (\text{II } 46)
 \end{aligned}$$

onde os elementos diagonais  $\varepsilon_1 = U$  e  $\varepsilon_2 = 0$  caracterizam as duas espécies da pseudo-liga: átomos com, ou sem, um elétron com spin  $\bar{\sigma}$  presente, respectivamente, e  $f_1 = +1$ ,  $f_2 = -1$ .

Introduzindo uma nova função,  $\Lambda_{jj}^{\{\beta_i\},\sigma}(\omega)$ , através da relação

$$\Gamma_{jj}^{\{\beta_i\},\sigma}(\omega) = \langle \pi M_{i\bar{\sigma}}^{\beta_i} \rangle \Lambda_{jj}^{\{\beta_i\},\sigma}(\omega), \quad (\text{II } 47)$$

a função de Green de uma partícula pode ser escrita como:

$$G_{jj}^{\sigma}(\omega) = \sum_{\{\beta_i\}=1}^2 \langle \pi M_{i\bar{\sigma}}^{\beta_i} \rangle \Lambda_{jj}^{\{\beta_i\},\sigma}(\omega). \quad (\text{II } 48)$$

Esta equação representa um valor médio, sobre todas as possíveis configurações da pseudo-liga. Cada confi-

guração global do sistema tem uma probabilidade  $\langle \prod_i m_{i\sigma}^{\beta_i} \rangle$ , as probabilidades sendo tais que

$$\sum_{\{\beta_i\}=1}^2 \langle \prod_i m_{i\sigma}^{\beta_i} \rangle = 1,$$

(II 49)

e a função  $\Lambda_{ij}^{\{\beta_i\}, \sigma}(\omega)$  depende da maneira pela qual cada espécie está distribuída na rede.

Isto evidencia uma correlação espacial entre a ocupação de um sítio e as ocupações dos demais sítios. Logo, o hamiltoniano de Hubbard descreve uma liga binária espacialmente correlacionada. Supor independência estatística da ocupação de cada sítio, substituindo  $\langle \prod_i m_{i\sigma}^{\beta_i} \rangle$  por  $\prod_i \langle m_{i\sigma}^{\beta_i} \rangle$  na equação (II 48), implica em destruir os efeitos de correlação espacial. A analogia de liga, descrita na seção precedente, adota esta simplificação, tanto na correção para espalhamento, quanto na correção para alargamento de ressonância, tratando o sistema como uma liga binária aleatória.

Portanto, o valor médio  $\langle \prod_i m_{i\sigma}^{\beta_i} \rangle$  deve ter uma influência significativa para valores não nulos da correlação eletrônica, o que sugere a necessidade de um cálculo auto-consistente deste valor médio, a independência estatística da ocupação de cada sítio devendo corresponder ao limite  $U \rightarrow 0$ . Cálculos que levam em consideração a correlação espacial no hamiltoniano de Hubbard são apresentados no próximo capítulo.

### III. UMA SOLUÇÃO COM CORRELAÇÃO ESPACIAL PARA O HAMILTONIANO DE HUBBARD

A analogia de liga, por ser uma aproximação de sítio único, desconsidera, como foi observado no capítulo anterior, a correlação entre ocupações em sítios diferentes, correlação esta implícita no modelo de Hubbard.

Apresentamos, neste capítulo, cálculos realizados no espírito da analogia de liga, levando em conta a correlação espacial entre sítios adjacentes. Os resultados mostram uma condição mais restritiva para a transição metal-isolante, e uma transição de paramagnetismo para ferromagnetismo.

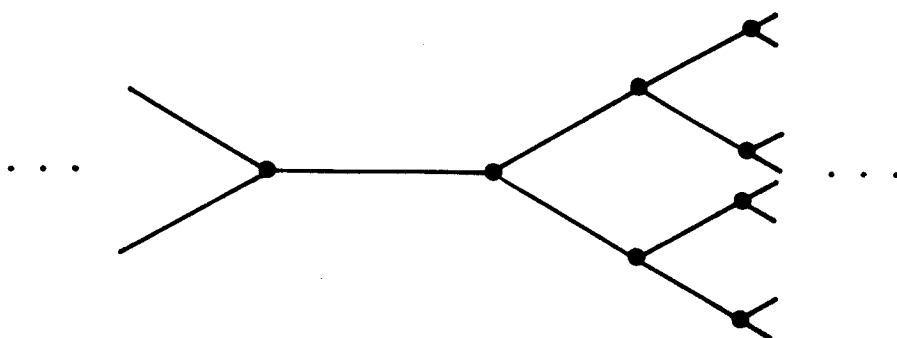
O sistema é representado por uma rede de Bethe, construída diagramaticamente por uma iteração de cadeias lineares. Cada cadeia linear é tratada por um método de renormalização no espaço real (dizimação). O modelo da rede de Bethe e sua construção, e o método de renormalização no espaço real, são as idéias expostas nas duas primeiras seções do capítulo. Nas seguintes, apresentamos a descrição do hamiltoniano de Hubbard em uma rede de Bethe e os resulta-

dos obtidos.

### III.1 - A rede de Bethe.

Uma rede que não inclua nenhum caminho fechado é, segundo Kurata, Kikuchi e Watari <sup>(14)</sup>, a rede que fornece resultados exatos para o método de aproximação de Bethe-Peierls <sup>(15)</sup> usado na descrição de ligas cristalinas ou modelos Ising; daí, ser chamada rede de Bethe.

A fig. III 1 mostra, esquematicamente, uma rede de Bethe de número de coordenação  $Z = 3$ . Trata-se de uma árvore onde cada sítio tem  $Z$  vizinhos, e onde existe sempre um único caminho conectando dois pontos de rede.



**Figura III 1** - Representação esquemática de uma rede de Bethe de número de coordenação  $Z = 3$ .

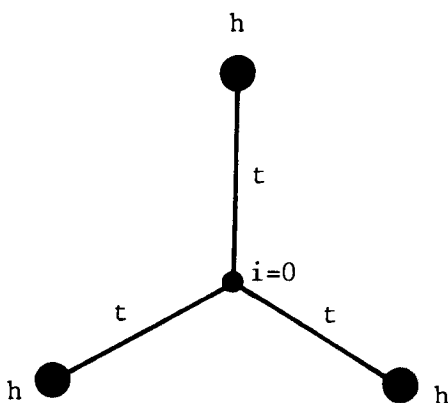
Como a rede de Bethe não coincide com nenhuma rede real (a não ser para o caso de uma cadeia linear),

ela é, na realidade, uma pseudo-rede. Segundo Thorpe (16), o uso da rede de Bethe é útil quando se investiga propriedades locais, ou propriedades que não são afetadas pela superfície, já que a superfície da rede de Bethe é comparável a seu volume.

Consideremos, para exemplificar, um hamiltoniano simples de "ligação fortes" ("tight binding"):

$$H = t \sum_{\langle ij \rangle} c_i^\dagger c_j, \quad (\text{III } 1)$$

onde  $\langle ij \rangle$  significa soma sobre vizinhos mais próximos (não estamos levando em conta o spin eletrônico). Seja  $i = 0$  o índice associado ao sítio onde queremos determinar a densidade eletrônica de estados. A aproximação de Bethe consiste em considerar um agregado ("cluster") de  $Z + 1$  átomos, conforme mostra (para o caso  $Z = 3$ ) a fig. III 2.



**Figura III 2** - O agregado usado para resolver o hamiltoniano de ligações fortes em uma rede de Bethe, para o caso  $Z = 3$ . O campo  $h$  substitui o restante do sistema.

Nesta aproximação, o hamiltoniano é escrito como

$$H = t \sum_{i=1}^Z (c_0^\dagger c_i + c_i^\dagger c_0) + h \sum_{i=1}^Z c_i^\dagger c_i, \quad (\text{III } 2)$$

onde o campo efetivo (energia)  $h$  simula a parte do sistema fora do agregado.

Com este hamiltoniano, a equação de movimento para  $G_{00}(\omega) = \langle\langle c_0; c_0^\dagger \rangle\rangle_\omega$  fica:

$$\omega G_{00}(\omega) = \frac{1}{2\pi} + Z t G_{10}(\omega), \quad (\text{III } 3)$$

onde  $G_{10}(\omega) = \langle\langle c_1; c_0^\dagger \rangle\rangle_\omega$  satisfaz a equação

$$(\omega - h) G_{10}(\omega) = t G_{00}(\omega). \quad (\text{III } 4)$$

Por outro lado, a equação de movimento para  $G_{11}(\omega) = \langle\langle c_1; c_1^\dagger \rangle\rangle_\omega$  se escreve:

$$(\omega - h) G_{11}(\omega) = \frac{1}{2\pi} + t G_{01}(\omega), \quad (\text{III } 5)$$

onde  $G_{01}(\omega) = \langle\langle c_0; c_1^\dagger \rangle\rangle_\omega$  satisfaz



$$\left[ \omega - (z-1) \frac{t^2}{\omega-h} \right] G_{01}(\omega) = t G_{11}(\omega). \quad (\text{III } 6)$$

Da periodicidade da rede obtemos a condição de auto-consistência

$$G_{00}(\omega) = G_{11}(\omega). \quad (\text{III } 7)$$

As eqs. (III 3-6), com a condição (III 7), levam à expressão para  $G_{00}(\omega)$ :

$$G_{00}(\omega) = \frac{z(z-1)}{(z-2)\omega \mp z\sqrt{\omega^2 - 4(z-1)t^2}}. \quad (\text{III } 8)$$

O número médio de ocupação de elétrons no sítio é dado por [eq.(II15)]:

$$\langle n_0 \rangle = \langle c_0^\dagger c_0 \rangle = -2 \int_{-\infty}^{E_F} \Im G_{00}(\omega + i0^+) d\omega, \quad (\text{III } 9)$$

onde  $E_F$  é a energia de Fermi.

Como a densidade local de estados,  $\rho(\omega)$ , é definida pela expressão

$$\langle M_0 \rangle = \int_{-\infty}^{E_F} \rho(\omega) d\omega, \quad (\text{III } 10)$$

temos:

$$\rho(\omega) = -2 \text{Im} G_{00}(\omega + i0^+). \quad (\text{III } 11)$$

A partir da expressão de  $G_{00}(\omega)$  dada pela eq. (III 8), resulta:

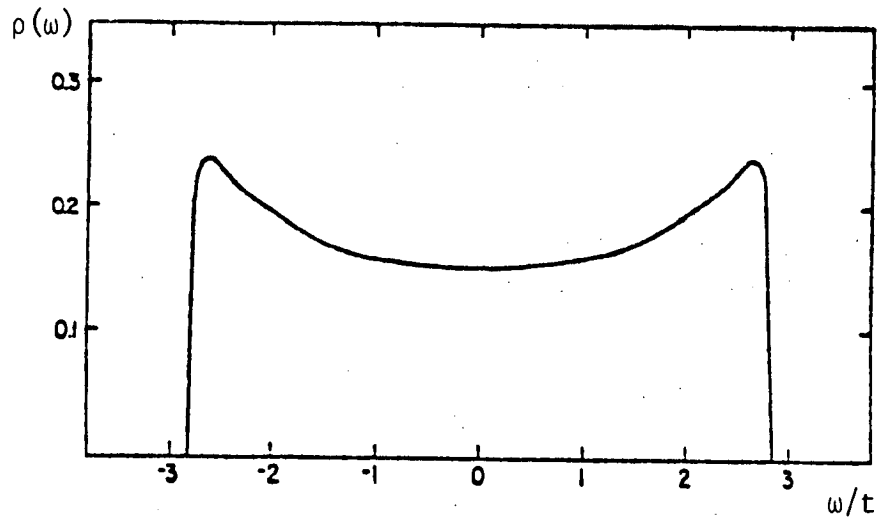
$$\rho(\omega) = \mp \frac{z}{2\pi} \frac{\sqrt{4(z-1)t^2 - \omega^2}}{(zt)^2 - \omega^2}, \quad (\text{III } 12)$$

onde deve ser tomada a solução  $\rho > 0$ . É imediato, da eq. (III 12), que a banda é definida na região de energia  $|\omega| \leq 2\sqrt{z-1}t$ , o que estabelece a largura da banda para uma rede de Bethe de coordenação  $Z$ :

$$\Delta = 4\sqrt{z-1}t. \quad (\text{III } 13)$$

A fig. III 3 mostra a densidade de estados (III 12) para um número de coordenação  $Z = 3$ .

A vantagem de se utilizar a rede de Bethe reside no fato desta rede poder ser construída, como veremos mais adiante, por uma superposição de cadeias lineares (17,18). Isto nos permitirá utilizar a técnica de dizimação, desenvolvida inicialmente para sistemas unidimensionais (19) e, deste modo, incluiremos os efeitos da correlação espacial na solução do hamiltoniano de Hubbard (20).



**Figura III 3** - Densidade de estados para um hamiltoniano simples de ligações fortes em uma rede de Bethe com coordenação  $Z = 3$ . [Ref.(16)].

### III.2 - Dizimação de uma cadeia linear.

A técnica de renormalização no espaço real (dizimação) de uma cadeia linear, para a determinação de funções de Green locais, foi desenvolvida por Gonçalves da Silva e Koiller, que a aplicaram para o cálculo da densidade local de estados de fônons em uma cadeia linear desordenada <sup>(19)</sup>.

Para exemplificar o uso da técnica, tomemos novamente o hamiltoniano simples de ligações fortes

$$H = t \sum_{\langle ij \rangle} c_i^\dagger c_j, \quad (\text{III } 1)$$

descrevendo agora um sistema unidimensional.

A equação de movimento para a função de Green local  $G_{00}(\omega) = \langle\langle c_0; c_0^\dagger \rangle\rangle_\omega$  se escreve:

$$G_{00}(\omega) = g \left\{ \frac{1}{2\pi} + t \left[ G_{10}(\omega) + G_{\bar{1}0}(\omega) \right] \right\}, \quad (\text{III } 14)$$

onde os sítios  $i = \bar{1}$  e  $i = 1$  são os dois sítios adjacentes ao sítio "central"  $i = 0$ ; e  $g = \omega^{-1}$ .

As funções de Green  $G_{10}(\omega)$  e  $G_{\bar{1}0}(\omega)$ , por sua vez, satisfazem as equações de movimento

$$G_{10}(\omega) = g t \left\{ G_{00}(\omega) + G_{20}(\omega) \right\}, \quad (\text{III } 15a)$$

$$G_{\bar{1}0}(\omega) = g t \left\{ G_{00}(\omega) + G_{\bar{2}0}(\omega) \right\}. \quad (\text{III } 15b)$$

Substituindo as eqs. (III 15a,b) na eq. (III14), temos:

$$G_{00}(\omega) = \frac{g}{1 - 2t^2g^2} \left\{ \frac{1}{2\pi} + t^2g \left[ G_{20}(\omega) + G_{\bar{2}0}(\omega) \right] \right\}. \quad (\text{III } 16)$$

Comparando as eqs. (III 14) e (III 16), vemos que esta última tem a mesma forma da primeira:

$$G_{00}(\omega) = \tilde{g} \left\{ \frac{1}{2\pi} + \tilde{t} \left[ G_{20}(\omega) + G_{\bar{2}0}(\omega) \right] \right\}, \quad (\text{III } 17)$$

com

$$\tilde{g} = \frac{g}{1 - 2t^2 g^2} \tag{III 18}$$

e

$$\tilde{t} = t^2 g. \tag{III 19}$$

Esta renormalização está representada, esquematicamente, na fig. III 4. A expressão "dizimação" tem uma razão de ser clara: a função de Green  $G_{00}(\omega)$ , expressa em função de  $G_{10}(\omega)$  e  $G_{\bar{1}0}(\omega)$  na primeira equação de movimento da série [eq. (III 14)] passa a ser expressa, após este passo da renormalização, em função de  $G_{20}(\omega)$  e  $G_{\bar{2}0}(\omega)$ , na primeira equação de movimento da nova série. Os sítios localizados por índices ímpares foram eliminados da cadeia, os novos sítios efetivos sendo associados ao resolvente  $\tilde{g}$ , a ligação efetiva entre eles sendo  $\tilde{t}$ .

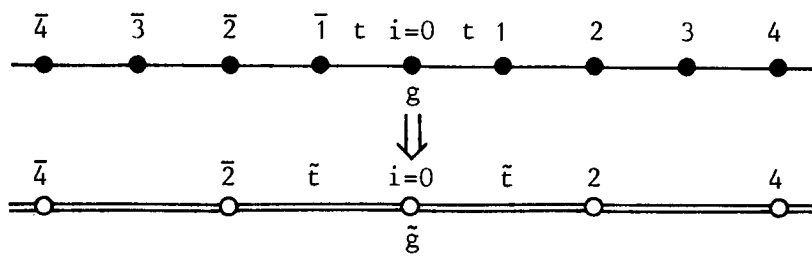


Figura III 4 - Dizimação de uma cadeia linear.

O processo pode ser repetido novamente, chegando-se a  $G_{00}(\omega)$  como função de  $G_{40}(\omega)$  e  $G_{\bar{4}0}(\omega)$ , e a novos parâmetros efetivos  $\tilde{\tilde{g}}$  e  $\tilde{\tilde{t}}$ . A cada passo, a distância entre dois vizinhos adjacentes é dobrada. Após N passos, tem-se

$$\tilde{g}^{(N)} = \frac{\tilde{g}^{(N-1)}}{1 - 2 [\tilde{t}^{(N-1)} \tilde{g}^{(N-1)}]^2} \quad (\text{III } 20)$$

e

$$\tilde{t}^{(N)} = [\tilde{t}^{(N-1)}]^2 \tilde{g}^{(N-1)}, \quad (\text{III } 21)$$

com  $\tilde{t}^{(0)} = t$  e  $\tilde{g}^{(0)} = g$ .

Quando  $N \rightarrow \infty$ ,  $\tilde{t}^{(N)} \rightarrow 0$ , pois o sítio  $i=0$  estará infinitamente distante de seu vizinho mais próximo. Então,  $\tilde{g}^{(N)}$  tenderá a  $\tilde{g}^{(N-1)}$ , e o processo terá convergido para o ponto fixo

$$\tilde{g}^{(N)} \rightarrow g^*, \quad (\text{III } 22)$$

com a função de Green local

$$G_{00}(\omega) \rightarrow \frac{1}{2\pi} g^*. \quad (\text{III } 23)$$

O processo de dizimação é numericamente simples, e fornece a função de Green local em um sítio de uma cadeia linear com a precisão que se queira.

### III.3-0 hamiltoniano de Hubbard em uma rede de Bethe.

Apresentamos, nesta seção, o tratamento dado

ao hamiltoniano de Hubbard, para resolvê-lo no espírito da analogia de liga, levando em conta correlação espacial.

Na analogia de liga, consideramos apenas a correção para espalhamento. O último termo da eq. (II 46), originário do comutador  $[\pi M_{i\sigma}^{\beta_i}, H]$ , é característico da correção para alargamento de ressonância e não será considerado no presente cálculo, ficando

$$\begin{aligned} (\omega - \varepsilon_{\beta_j}) \Gamma_{jj}^{\{\beta_j\};\sigma}(\omega) &= \frac{1}{2\pi} \langle \pi M_{i\sigma}^{\beta_i} \rangle + \\ &+ \sum_k t_{jk} \Gamma_{kj}^{\{\beta_j\};\sigma}(\omega), \end{aligned} \quad (\text{III } 24)$$

onde

$$\Gamma_{kj}^{\{\beta_j\};\sigma}(\omega) = \langle\langle \pi M_{i\sigma}^{\beta_i} c_{k\sigma} c_{j\sigma}^\dagger \rangle\rangle_\omega. \quad (\text{III } 25)$$

Obviamente, um tratamento exato da correlação espacial  $\langle \pi M_{i\sigma}^{\beta_i} \rangle$ , comentada na seção II.5, não é possível, já que envolve o cálculo de valores médios sobre um número infinito de sítios. No entanto, as características essenciais podem ser mantidas de maneira simples, considerando-se apenas a correlação entre sítios adjacentes, adotando-se a seguinte aproximação:

$$\langle \pi M_{i\sigma}^{\beta_i} \rangle_{ii} = \pi \left( \frac{\langle M_{i\sigma}^{\beta_i} M_{i+1\sigma}^{\beta_{i+1}} \rangle}{\langle M_{i\sigma}^{\beta_i} \rangle^2 - 1} \right), \quad (\text{III } 26)$$

onde  $i'$  denota um sítio vizinho mais próximo do sítio  $i$ , e  $Z$  é o número de coordenação.

Consideramos o sistema descrito por uma rede de Bethe, construída diagramaticamente, mediante iterações de cadeias lineares, estas cadeias sendo tratadas pelo método de renormalização no espaço real.

Seja uma cadeia linear infinita, descrita pelo hamiltoniano

$$H = t \sum_{\langle i,j \rangle} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + \frac{1}{2} U \sum_{i\sigma} n_{i\sigma} n_{i\bar{\sigma}}, \quad (\text{III } 27)$$

que é o hamiltoniano de Hubbard com o termo de transferência ("hopping") na aproximação de ligações fortes, onde fazemos

$$t_{ij} = \begin{cases} t, & i,j, \text{ vizinhos adjacentes,} \\ 0, & \text{caso contrário.} \end{cases} \quad (\text{III } 28)$$

O centro da banda está colocado em  $E_B = 0$ .

Fixemo-nos no átomo localizado no sítio  $i=0$ .

A densidade de estados local, neste sítio, será fornecida pela função de Green [eqs. (II 43, 44)]

$$\begin{aligned} G_{\infty}^{\sigma}(\omega) &= \langle\langle c_{0\sigma}; c_{0\sigma}^\dagger \rangle\rangle_{\omega} = \\ &= \sum_{\{\beta_i\}=1}^2 \prod_{\infty}^{\{\beta_i\};\sigma}(\omega), \end{aligned} \quad (\text{III } 29)$$



com  $\Gamma_{00}^{\{\beta_i\};\sigma}(\omega)$  satisfazendo a equação de movimento [eq. (III 24)]

$$(\omega - \mathcal{E}_{\beta_0}) \Gamma_{00}^{\{\beta_i\};\sigma}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \langle \pi M_{i\bar{\sigma}}^{\beta_i} \rangle + \\ + t \left[ \Gamma_{10}^{\{\beta_i\};\sigma}(\omega) + \Gamma_{\bar{1}0}^{\{\beta_i\};\sigma}(\omega) \right]. \quad (\text{III } 30)$$

As equações de movimento para as funções de Green que aparecem à direita da eq. (III 30) são:

$$(\omega - \mathcal{E}_{\beta_1}) \Gamma_{10}^{\{\beta_i\};\sigma}(\omega) = t \left[ \Gamma_{00}^{\{\beta_i\};\sigma}(\omega) + \Gamma_{20}^{\{\beta_i\};\sigma}(\omega) \right], \quad (\text{III } 31a)$$

$$(\omega - \mathcal{E}_{\beta_{\bar{1}}}) \Gamma_{\bar{1}0}^{\{\beta_i\};\sigma}(\omega) = t \left[ \Gamma_{00}^{\{\beta_i\};\sigma}(\omega) + \Gamma_{\bar{2}0}^{\{\beta_i\};\sigma}(\omega) \right]. \quad (\text{III } 31b)$$

Com isto, a eq. (III 30) pode ser reescrita como:

$$\left[ \omega - \mathcal{E}_{\beta_0} - t^2 \left( \frac{1}{\omega - \mathcal{E}_{\beta_1}} + \frac{1}{\omega - \mathcal{E}_{\beta_{\bar{1}}}} \right) \right] \Gamma_{00}^{\{\beta_i\};\sigma}(\omega) = \\ = \frac{1}{2\pi} \langle \pi M_{i\bar{\sigma}}^{\beta_i} \rangle + \\ + t^2 \left[ \frac{1}{\omega - \mathcal{E}_{\beta_1}} \Gamma_{20}^{\{\beta_i\};\sigma}(\omega) + \frac{1}{\omega - \mathcal{E}_{\beta_{\bar{1}}}} \Gamma_{\bar{2}0}^{\{\beta_i\};\sigma}(\omega) \right]. \quad (\text{III } 32)$$

Para dizirmos a cadeia, devemos escrever a eq. (III 32) com a forma da eq. (III 30).

Seja

$$g_{\beta_i} = \frac{1}{\omega - \mathcal{E}_{\beta_i}}, \quad (\text{III } 33)$$

resolvente que assume os valores  $(\omega - U)^{-1}$  e  $\omega^{-1}$ , caracterizando os dois tipos de átomos da pseudo-liga.

Se definirmos:

$$\tilde{t}_{\beta_i} = \frac{t^2}{\omega - \mathcal{E}_{\beta_i}} = t^2 g_{\beta_i}, \quad (\text{III } 34a)$$

$$\tilde{t}_{\beta_{\bar{i}}} = \frac{t^2}{\omega - \mathcal{E}_{\beta_{\bar{i}}}} = t^2 g_{\beta_{\bar{i}}}, \quad (\text{III } 34b)$$

$$\tilde{\mathcal{E}}_{\{\beta_0, \beta_i, \beta_{\bar{i}}\}, \beta_0} = \mathcal{E}_{\beta_0} + t^2 \left( \frac{1}{\omega - \mathcal{E}_{\beta_i}} + \frac{1}{\omega - \mathcal{E}_{\beta_{\bar{i}}}} \right) = \mathcal{E}_{\beta_0} + \tilde{t}_{\beta_i} + \tilde{t}_{\beta_{\bar{i}}}, \quad (\text{III } 35)$$

então a eq. (III 32) toma a forma

$$\begin{aligned} (\omega - \tilde{\mathcal{E}}_{\{\beta_0, \beta_i, \beta_{\bar{i}}\}, \beta_0}) \prod_{\infty}^{\{\beta_i\}, \sigma}(\omega) &= \frac{1}{2\pi} \langle \pi M_{i, \sigma}^{\beta_i} \rangle + \\ &+ \left[ \tilde{t}_{\beta_i} \prod_{20}^{\{\beta_i\}, \sigma}(\omega) + \tilde{t}_{\beta_{\bar{i}}} \prod_{\bar{2}0}^{\{\beta_i\}, \sigma}(\omega) \right], \end{aligned} \quad (\text{III } 36)$$

que só não tem a forma da eq. (III 30) por apresentar parâmetros efetivos (identificados pelo "~") dependentes dos índices  $\beta_i$  e  $\beta_{\bar{i}}$ , ou seja, dependentes das espécies de átomos

localizados nos sítios  $i = \pm 1$ , da cadeia original (átomos a serem dizimados, neste passo). Aqui, então, introduzimos uma aproximação, que consiste em mediar sobre estes sítios da forma seguinte.

Os resolventes  $g_{\beta_1}$  e  $g_{\beta_{-1}}$  são substituídos por um único valor médio,  $\langle g_{\beta_1} \rangle_{\beta_0}$ , calculado por

$$\langle g_{\beta_1} \rangle_{\beta_0} = \sum_{\beta_1=1}^2 \chi_{\beta_0\beta_1} g_{\beta_1}, \quad (\text{III } 37)$$

onde  $\chi_{\beta_0\beta_1}$  é a probabilidade de, sendo o átomo localizado no sítio  $i = 0$  da espécie caracterizada pelo índice  $\beta_0$ , o átomo localizado no sítio  $i = 1$  ser da espécie caracterizada pelo índice  $\beta_1$ .

Então,  $\tilde{t}_{\beta_1}$  e  $\tilde{t}_{\beta_{-1}}$  são substituídos por uma interação efetiva única

$$\tilde{t} = t^2 \langle g_{\beta_1} \rangle \quad (\text{III } 38)$$

e  $\tilde{\mathcal{E}}_{\beta_0\beta_1\beta_{-1}}$  é substituído por um  $\tilde{\mathcal{E}}_{\beta_0}$  dependente unicamente do índice  $\beta_0$  (que caracteriza a espécie do átomo "central"):

$$\tilde{\mathcal{E}}_{\beta_0} = \mathcal{E}_{\beta_0} + z\tilde{t}. \quad (\text{III } 39)$$

Portanto, a eq. (III 36) passa a ter exatamente a mesma forma da eq. (III 30), e o processo pode ser repe

tido novamente. No passo seguinte, a probabilidade  $\chi_{\alpha\gamma}$  será renormalizada da forma:

$$\tilde{\chi}_{\alpha\gamma} = \sum_{\beta} \chi_{\alpha\beta} \chi_{\beta\gamma} \quad (\text{III } 40)$$

Após N passos,  $\tilde{t}^{(N)}$  é a interação efetiva entre o sítio "central" e um seu vizinho mais próximo, e  $\tilde{g}_{\beta_0}^{(N)}$  é o resolvente efetivo

$$\tilde{g}_{\beta_0}^{(N)} = \frac{1}{\omega - \tilde{\epsilon}_{\beta_0}^{(N)}} \quad (\text{III } 41)$$

onde

$$\tilde{\epsilon}_{\beta_0}^{(N)} = \tilde{\epsilon}_{\beta_0}^{(N-1)} + 2\tilde{t}^{(N)} \quad (\text{III } 42)$$

Quando  $N \rightarrow \infty$ ,

$$\tilde{t}^{(N)} \rightarrow 0, \quad (\text{III } 43)$$

$$\tilde{g}_{\beta_0}^{(N)} \rightarrow g_{\beta_0}^*, \quad (\text{III } 44)$$

ponto fixo para a função de Green local no átomo "central", implicando que:

$$\prod_{\beta_i, \sigma}^{\beta_i, \sigma} (\omega) \rightarrow \frac{1}{2\pi} \left\langle \prod_{i, \sigma} M_{i, \sigma}^{\beta_i} \right\rangle g_{\beta_0}^* \quad (\text{III } 45)$$

e, conseqüentemente [eq. (III 29)],

$$\begin{aligned}
 G_{00}^{\sigma}(\omega) &\rightarrow \sum_{\{\beta_i\}=1}^2 \frac{1}{2\pi} \langle \prod_i M_{i\sigma}^{\beta_i} \rangle g_{\beta_0}^* = \\
 &= \sum_{\beta_0=1}^2 \frac{1}{2\pi} \langle M_{0\sigma}^{\beta_0} \rangle g_{\beta_0}^* .
 \end{aligned}
 \tag{III 46}$$

Note-se que a média utilizada retém a informação sobre qual é o tipo de espécie atômica (da pseudo-liga) situada no sítio onde a função de Green é calculada.

Recentemente, este formalismo de renormalização no espaço real foi estendido a redes de Bethe<sup>(17,18)</sup> e a um outro tipo de pseudo-redes, os cactos de Husimi<sup>(21)</sup>, para o estudo de diferentes situações de desordem.

A cadeia linear dizimada tem seu átomo "central" associado à função de Green diagonal  $g_{\beta_0}^*$ . Chamemos esta função de Green de  $g_{\beta_0,1}^*$ , que pode ser representada diagramaticamente por:

$$g_{\beta_0,1}^* \equiv \begin{array}{c} \text{---} t \text{---} \\ \text{---} t \text{---} \\ \text{---} \end{array} \begin{array}{c} \circ \\ \bullet \\ \circ \end{array} \begin{array}{c} S_1 \\ g_{\beta_0}^* \\ S_1 \end{array} ,
 \tag{III 47}$$

onde  $S_1$  é um átomo efetivo que representa uma cadeia semi-infinita, ligada ao átomo "central".

Podemos escrever:

$$g_{\beta_0,1}^* = g_{\beta_0}^* + 2 g_{\beta_0}^* t G_{S_1,0} ,
 \tag{III 48}$$



onde, agora,

$$H_{S1} = g_{S1} t G_{B1} \quad (III 54)$$

Logo, usando (III 51),

$$G_{B1} = \frac{g_{\beta_0}}{1 - \frac{(z-2)}{2} g_{\beta_0} (g_{\beta_0}^{-1} - g_{\beta_0,1}^{*-1})} \quad (III 55)$$

Agora, em um segundo passo, construímos uma nova cadeia linear infinita de átomos "efetivos" representados pela função de Green diagonal  $G_{B1}$ , ligados por interações  $t$ . Esta cadeia é dizimada, fornecendo a função de Green diagonal  $g_{\beta_0,2}^*$ , que é utilizada para se repetir o processo de construção da rede, ligando-se  $Z - 2$  novas funções de Green de superfície à função de Green original  $g_{\beta_0}$ , por interações  $t$ . O resultado deste segundo passo será, então:

$$G_{B2} = \frac{g_{\beta_0}}{1 - \frac{(z-2)}{2} g_{\beta_0} (G_{B1}^{-1} - g_{\beta_0,2}^{*-1})} \quad (III 56)$$

Após  $n$  passos,

$$G_{Bn} = \frac{g_{\beta_0}}{1 - \frac{(z-2)}{2} g_{\beta_0} (G_{Bn-1}^{-1} - g_{\beta_0,n}^{*-1})} \quad (III 57)$$

com  $G_{B0} = g_{\beta_0}$ .

A rede de Bethe estará construída quando  $m \rightarrow \infty$ . Na prática, interrompemos o processo quando atingimos a convergência  $G_{Bm} \xrightarrow{\approx} G_{Bm-1}$ , dentro de um critério fixado. Assim, a rede utilizada em nossos cálculos numéricos difere de uma rede de Bethe de número de coordenação  $Z$  apenas quando olhamos para o  $n$ -ésimo vizinho do sítio 0.

O resultado  $g_{\beta_0 m}^*$ , obtido na dizimação do último passo será, então, utilizado no cálculo de propriedades físicas de nosso sistema.

### III.4 - Resultados numéricos.

#### III.4a) Caso não magnético.

Apresentamos, aqui, o cálculo auto-consistente da densidade eletrônica de estados à temperatura  $T = 0K$ , realizado para um sistema descrito pelo hamiltoniano de Hubbard com correlação entre vizinhos mais próximos, sobre uma rede de Bethe. São supostos um elétron por sítio, um número de coordenação  $Z = 6$  (o que corresponde a uma rede cúbica simples), soluções não magnéticas, i.e.,  $\langle M_{i\sigma} \rangle = \langle M_{i\bar{\sigma}} \rangle$  e invariância translacional:  $\langle M_{i\sigma} \rangle = \langle M_{j\sigma} \rangle$ ,  $i \neq j$ .

Fixemo-nos no sítio  $i = 0$ . O número médio de ocupação  $\langle M_{0\sigma} \rangle = \langle c_{0\sigma}^\dagger c_{0\sigma} \rangle$  de elétrons com spin  $\sigma$  neste sítio é dado por [eq. (II 15)]:



$$\langle M_{0\sigma} \rangle = -2 \int_{-\infty}^{E_F} \Im G_{00}^{\sigma}(\omega + i0^+) d\omega, \quad (\text{III } 58)$$

onde  $E_F$  é o nível de Fermi e

$$G_{00}^{\sigma}(\omega) = \ll c_{0\sigma}; c_{0\sigma}^{\dagger} \gg_{\omega}. \quad (\text{III } 59)$$

A densidade local de estados, portanto, é:

$$\rho_{\sigma}(\omega) = -2 \Im G_{00}^{\sigma}(\omega + i0^+). \quad (\text{III } 60)$$

A função de Green é calculada pela expressão [eq. (III 46)]:

$$G_{00}^{\sigma}(\omega) = \sum_{\beta_0=1}^2 \frac{1}{2\pi} \langle M_{0\sigma}^{\beta_0} \rangle g_{\beta_0}^*(\omega), \quad (\text{III } 61)$$

onde  $g_{\beta_0}^*(\omega)$  é o ponto fixo resultante da dizimação realizada no último passo do processo de construção da rede de Bethe descrito na seção anterior, a uma dada energia.

Logo, o cálculo de  $\rho_{\sigma}$  envolve a determinação de  $G_{00}^{\sigma}$  que, por sua vez, é função de  $\langle M_{0\sigma}^{\beta_0} \rangle$  [eq.(III 61)] que é obtido da integração de  $\rho_{\sigma}$ . Prosseguindo,  $\rho_{\sigma}$  depende de  $\langle M_{0\sigma}^{\beta_0} \rangle$ , ficando caracterizada a natureza auto-consistente do cálculo. Nesta sub-seção, supomos  $\langle M_{i\sigma} \rangle = \langle M_{i\sigma}^{\beta_0} \rangle$ .

No processo de dizimação da cadeia linear, a cada passo se requer a probabilidade  $\chi_{\beta_0\beta_1}$ , que, no espírito da aproximação (III 26), escrevemos como:

$$\chi_{\beta_0 \beta_1} = \frac{\langle M_{0\sigma}^{\beta_0} M_{1\sigma}^{\beta_1} \rangle}{\langle M_{0\sigma}^{\beta_0} \rangle}. \quad (\text{III } 62)$$

Logo, a correlação espacial  $\langle M_{0\sigma} M_{1\sigma} \rangle$  também está envolvida no cálculo auto-consistente. Este valor médio é determinado a partir de:

$$\langle M_{0\sigma} M_{1\sigma} \rangle = -2 \int_{-\infty}^{E_F} \text{Im} G_{011}^{\sigma}(\omega + i0^+) d\omega, \quad (\text{III } 63)$$

onde

$$G_{011}^{\sigma}(\omega) = \langle\langle M_{0\sigma} C_{1\sigma}; C_{1\sigma}^{\dagger} \rangle\rangle_{\omega}, \quad (\text{III } 64)$$

que pode ser decomposta da maneira descrita na seção II.5:

$$G_{011}^{\sigma}(\omega) = \sum_{\{\beta_i\}=1}^2 \prod_{011}^{\{\beta_i\}; \sigma}(\omega), \quad (\text{III } 65)$$

onde

$$\prod_{011}^{\{\beta_i\}; \sigma}(\omega) = \langle\langle \prod_i M_{i\sigma}^{\beta_i} M_{0\sigma} C_{1\sigma}; C_{1\sigma}^{\dagger} \rangle\rangle_{\omega}. \quad (\text{III } 66)$$

Estas funções de ordem superior, tratadas de maneira idêntica à descrita na seção III.3, levam a:

$$G_{011}^{\sigma}(\omega) = \sum_{\beta_0=1}^2 \frac{1}{2\pi} \langle M_{0\sigma} M_{0\sigma}^{\beta_0} \rangle g_{\beta_0}^{\sigma}(\omega), \quad (\text{III } 67)$$

relação análoga à eq. (III 46).

A correlação  $\langle M_{0\sigma} M_{0\bar{\sigma}}^{\beta_0} \rangle$ , que aparece na eq. (III 67), mediante tratamento idêntico, vale:

$$\langle M_{0\sigma} M_{0\bar{\sigma}}^{\beta_0} \rangle = -2 \int_{-\infty}^{E_F} \Im_m \frac{1}{2\pi} \langle M_{0\bar{\sigma}}^{\beta_0} \rangle g_{\beta_0}^*(\omega) d\omega. \quad (\text{III } 68)$$

Finalmente, supondo um elétron por átomo, a conservação do número de partículas é escrita como

$$\langle M_{0\sigma} \rangle + \langle M_{0\bar{\sigma}} \rangle = 1, \quad (\text{III } 69)$$

onde  $\langle M_{0\sigma} \rangle = \langle M_{i\sigma} \rangle$ , para todo  $i$ , por simetria translacional<sup>(\*)</sup>. A energia de Fermi deve ser compatível com (III 69). Isto fecha o processo auto-consistente.

Resumindo, as relações auto-consistentes podem ser escritas pelo conjunto de equações que seguem.

Definindo as integrais

$$D_{1(2)} = -2 \int_{-\infty}^{E_F} \Im_m g_{1(2)}^*(\omega) d\omega, \quad (\text{III } 70)$$

tem-se

$$\langle M_{0\sigma} \rangle = \frac{D_2}{2\pi - D_1 + D_2} \quad (\text{III } 71)$$

(\*) Não tratamos, aqui, o caso anti-ferromagnético, onde duas sub-redes deveriam ser consideradas.

e

$$\langle M_{0\sigma} M_{1\sigma} \rangle = \frac{1}{2\pi} \left[ \frac{1}{2\pi} \langle M_{0\sigma} \rangle \mathcal{D}_1 (\mathcal{D}_1 - \mathcal{D}_2) + \langle M_{0\sigma} \rangle \mathcal{D}_2 \right], \quad (\text{III } 72)$$

COM

$$\langle M_{0\sigma} \rangle = \frac{1}{2} \quad , \quad (\text{III } 73)$$

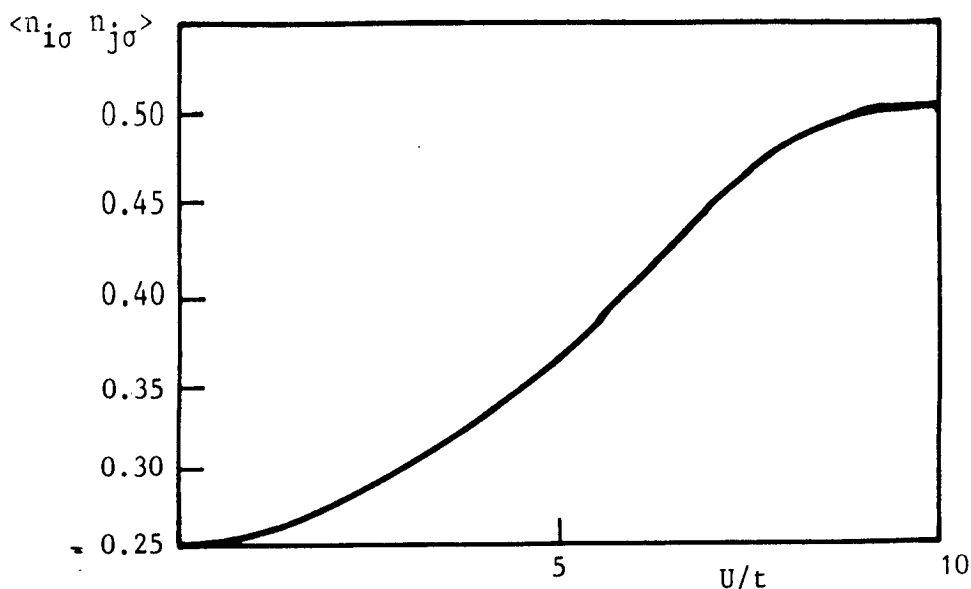
consequência da premissa  $\langle M_{0\sigma} \rangle = \langle M_{0\bar{\sigma}} \rangle$  imposta à eq. (III 69).

O cálculo numérico foi realizado no computador SISCO 8000 do Instituto de Física da Universidade Federal Fluminense, adotando-se um critério de convergência de  $2 \times 10^{-3}$  para os valores médios, e com funções de Green determinadas a energias  $\text{Re } w + i 0^+ = \text{Re } w + i \times 10^{-3}$ .

A fig. III 5 apresenta a função correlação  $\langle M_{i\sigma} M_{j\sigma} \rangle$  (i, j, vizinhos mais próximos) como função de  $U/t$ . Para pequenos valores de U a liga se comporta como uma liga não correlacionada:  $\langle M_{i\sigma} M_{j\sigma} \rangle \simeq \langle M_{i\sigma} \rangle^2$ . No entanto, para valores crescentes de U, a correlação espacial passa a ter um efeito maior, até um valor que, para a rede de Bethe, é  $\Delta = 4\sqrt{z-1} t$  (largura da banda não perturbada: ver eq. (III 13)), quando então a liga é totalmente segregada. Para  $U > \Delta$ , um gap separa as bandas de Hubbard, centradas em 0 e em U, ocorrendo uma transição metal-isolante.

Na aproximação Hubbard I a banda semi-preenchida é dividida em duas bandas, qualquer que seja o valor de  $U^{(1)}$ . Na analogia de liga completa (com as correções para

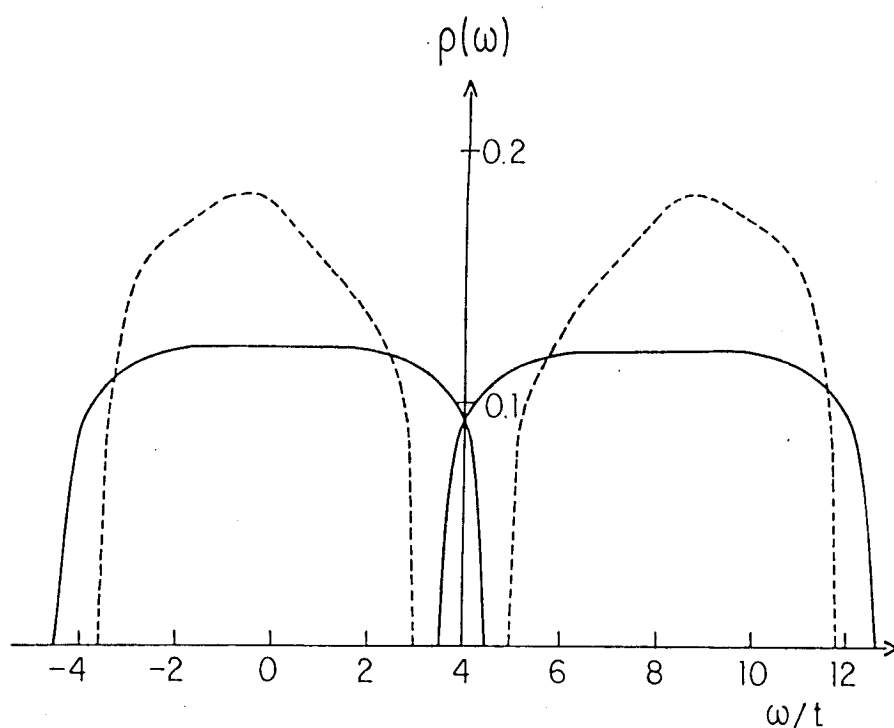
espalhamento e para alargamento de ressonância), verifica-se



**Figura III 5** - Correlação espacial entre primeiros vizinhos, como função de  $U/t$ , para uma banda semi-preenchida.

que a separação da banda em duas bandas, centradas em  $E_B$  e  $E_B + U$ , se dá a partir de um valor crítico  $U_{\text{crít}} = 0,866 \Delta$  <sup>(5)</sup> (ver comentário ao final da seção II.4), quando se dá uma transição metal-isolante. No nosso caso, em que se considera a correlação espacial entre sítios adjacentes, na analogia de liga com correção para espalhamento, o valor crítico para a transição é  $U_{\text{crít}} = \Delta$ , evidenciando o critério mais restritivo para a transição de metal para não-metal no caso correlacionado. (Se desconsideramos a correlação espacial, nossos cálculos - que não consideram a correção para alargamento de ressonância - fornecem um  $U_{\text{crít}} = 0,60 \Delta$ .) A fig. III 6

mostra o efeito da correlação espacial sobre a densidade de estados para  $U = 8t = 0,89 \Delta$  (o nível de Fermi está em  $E_F = 4t$ ). O sistema não correlacionado já está na fase isolante, enquanto que, incluindo a correlação, ele ainda é metálico.



**Figura III 6** - Densidade de estados (em unidades arbitrárias) para  $U = 8t$ . A linha cheia corresponde à situação em que a correlação espacial é incorporada de uma forma auto-consistente. A linha tracejada se refere à situação sem correlação espacial. As curvas são simétricas em relação a  $\omega = 4t$ .

Os resultados aqui discutidos estão apresentados na ref. (20).

Devemos observar que, após a transição metal-isolante (liga segregada), cada sítio terá um elétron com um dado spin  $\sigma$ , e  $\langle M_{i\sigma} M_{i\bar{\sigma}} \rangle = 0,5$ . Este grande valor da correlação sugere que o sistema seja ferromagnético (de fato, se  $\langle M_{i\sigma} \rangle = 1$  ( $\langle M_{i\bar{\sigma}} \rangle = 0$ ) e se  $\langle M_{i\sigma} \rangle = \langle M_{i\bar{\sigma}} \rangle$ , para todo sítio  $i$ , o sistema é ferromagnético). Na próxima sub-seção estudaremos a transição para o ferromagnetismo.

#### III.4b) Caso magnético.

Apresentamos, nesta sub-seção, o cálculo auto-consistente de soluções magnéticas para o hamiltoniano de Hubbard, à temperatura  $T = 0K$ , com correlação entre vizinhos mais próximos, sobre uma rede de Bethe, levantando a restrição  $\langle M_{i\sigma} \rangle = \langle M_{i\bar{\sigma}} \rangle$ , mas conservando o número total de elétrons por sítio igual a um.

O cálculo numérico foi realizado no computador B6700 da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, e o programa utilizado foi o mesmo da sub-seção III.4a).

Aqui, também, são supostos um número de coordenação  $Z = 6$  e invariância translacional.

O cálculo auto-consistente é exatamente análogo ao da sub-seção III.4a), e é expresso pelo conjunto de equações que seguem.

Definindo as integrais

$$D_{1(2)}^{\sigma} = -2 \int_{-\infty}^{E_F} g_{1(2)}^{\sigma(*)}(\omega) d\omega, \quad (\text{III } 74)$$

tem-se

$$\langle M_{\sigma\sigma} \rangle = \frac{1}{2\pi} \left[ \langle M_{\sigma\bar{\sigma}} \rangle (D_1^{\sigma} - D_2^{\sigma}) + D_2^{\sigma} \right] \quad (\text{III } 75)$$

e

$$\langle M_{\sigma\sigma} M_{\bar{\sigma}\bar{\sigma}} \rangle = \frac{1}{2\pi} \left[ \frac{1}{2\pi} \langle M_{\sigma\bar{\sigma}} \rangle D_1^{\sigma} (D_1^{\sigma} - D_2^{\sigma}) + \langle M_{\sigma\sigma} \rangle D_2^{\sigma} \right] \quad (\text{III } 76)$$

onde, agora, está explícita, no super-índice  $\sigma$ , a dependência em spin dos parâmetros. A auto-consistência é fechada com a condição

$$\langle M_{\sigma\sigma} \rangle + \langle M_{\sigma\bar{\sigma}} \rangle = 1. \quad (\text{III } 77)$$

As densidades de estados são dadas pelo mesmo conjunto de eqs. (III 60, 61).

A fig. III 7 apresenta o valor da diferença  $M = \langle M_{\sigma\uparrow} \rangle - \langle M_{\sigma\downarrow} \rangle$  como função de  $U$ . Vê-se a rápida transição do sistema de paramagnético ( $\langle M_{\sigma\uparrow} \rangle = \langle M_{\sigma\downarrow} \rangle = 0,5$ ) para ferromagnético completo ( $\langle M_{\sigma\uparrow} \rangle = 1, \langle M_{\sigma\downarrow} \rangle = 0$ ), para um valor da correlação coulombiana,  $U$ , da ordem da largura da banda não perturbada,  $\Delta = 4 \sqrt{Z - 1}$   $t = 8,94 t$ , valor a partir do



qual, como foi visto na sub-seção precedente, a liga passa a ser completamente segregada.

A fig. III 8 apresenta as densidades de estados para as duas possibilidades de spin ( $\uparrow$  e  $\downarrow$ ), e para três valores de  $U$ :

1º)  $U = 2t$ , quando o sistema é paramagnético ( $m = 0$ ). Aqui, as bandas  $\uparrow$  e  $\downarrow$  coincidem, o nível de Fermi estando em seu centro (a banda é semi-preenchida).

2º)  $U = 8t$ , quando  $m = 0,23$ . Como a banda é semi-preenchida, o nível de Fermi está em  $E_F = 4t$ .

3º)  $U = 14t$  ( $E_F = 7t$ ), quando  $m = 1$ . É evidente a simetria em torno do nível de Fermi, com a banda  $\uparrow$  totalmente preenchida, e a banda  $\downarrow$  vazia.

A inclusão da correlação espacial na solução em analogia de liga do hamiltoniano de Hubbard leva a soluções ferromagnéticas, contrariamente ao que se verifica quando o sistema é resolvido na aproximação Hubbard III usual. De fato, vários autores procuraram uma transição ao ferromagnetismo na analogia de liga <sup>(22)</sup>, tanto para o hamiltoniano de Hubbard simples, quanto para o duplamente degenerado; van der Rest e Brouers <sup>(22)</sup> mostraram que tal transição não acontece. Portanto, a solução aqui encontrada deve ser creditada aos efeitos da correlação espacial.

A transição obtida (fig. III 7) é rápida, mas contínua; porém, para se determinar a ordem da transição, deveria ser feita uma análise de mínima energia.

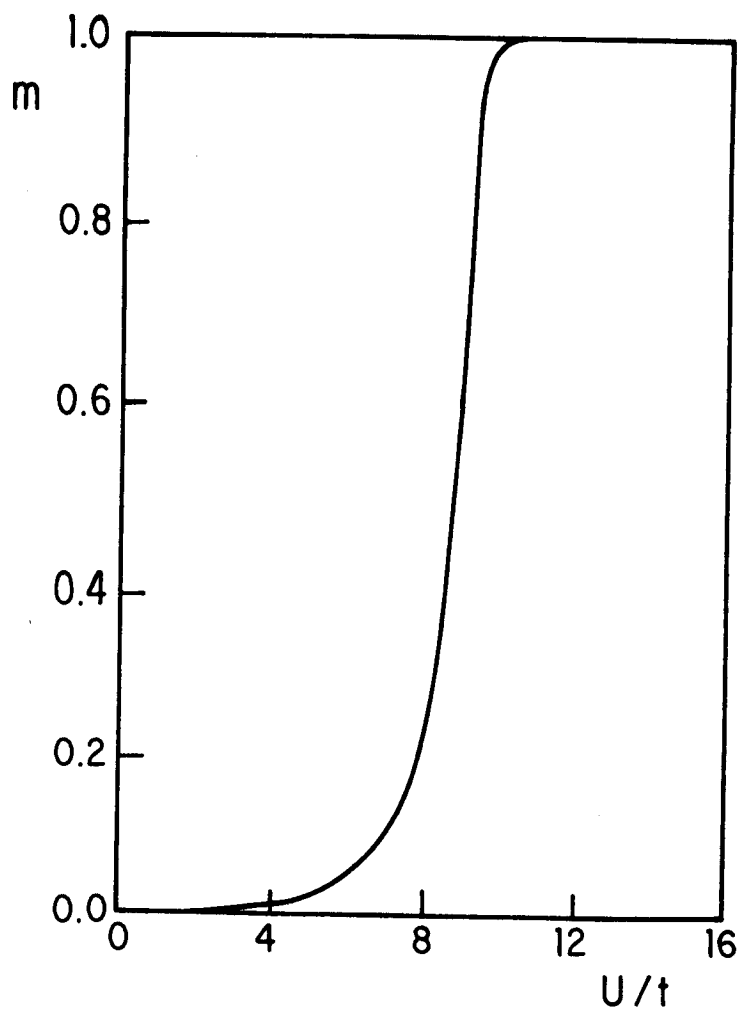


Figura III 7 - Variação do momento magnético  
 $m = \langle M_{o\uparrow} \rangle - \langle M_{o\downarrow} \rangle$  com U.

Possíveis extensões deste trabalho são a construção do diagrama de fases com valores diferentes de um para o número total de elétrons por sítio, e o cálculo da energia livre e da susceptibilidade magnética.

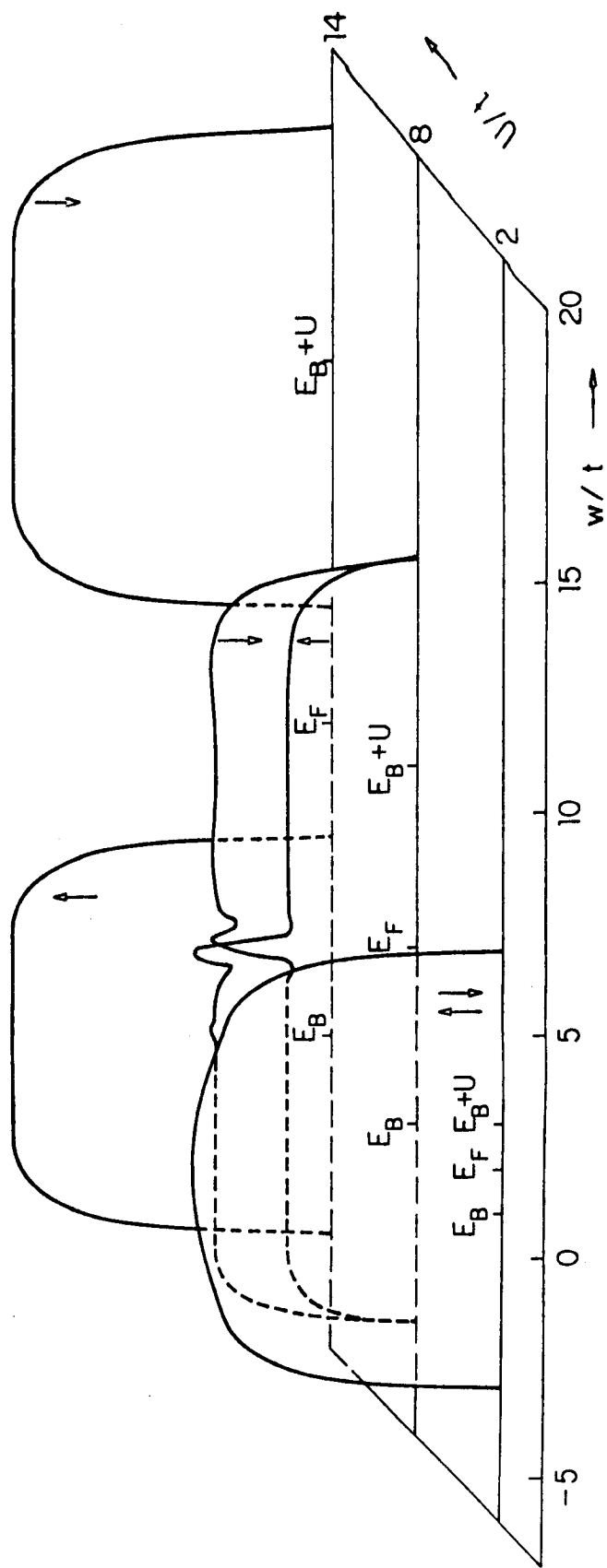


Figura III 8 - Densidades de estados (em unidades arbitrárias) para as duas possibilidades de spin ( $\uparrow$  e  $\downarrow$ ), para três valores de  $U$ . As posições da energia de Fermi ( $E_F$ ) e dos níveis  $E_B$  e  $E_B + U$  estão indicadas em cada caso.

#### IV. SISTEMAS DE VALÊNCIA INTERMEDIÁRIA

A série das terras raras se caracteriza por apresentar a camada 4f parcialmente preenchida. As funções de onda dos elétrons 4f são internas, bem localizadas, e contribuem pouco para a blindagem (contração das terras raras). Estes elétrons são fortemente correlacionados, e são os responsáveis pelas propriedades magnéticas dos materiais, com um acoplamento spin-órbita relativamente forte. Finalmente, os elétrons de valência provêm dos estados 6s - 5d. Assim, as terras raras apresentam propriedades químicas muito semelhantes, sendo difíceis de isolar. Porém, alguns elementos da série, e certos compostos (calcogenetos de Sm e Tm, por exemplo), exibem diferentes estados de valência e propriedades magnéticas difíceis de explicar com base em um modelo localizado. São as terras raras ditas "anormais".

No presente capítulo, descrevemos as propriedades físicas destas terras raras anormais e discutimos algumas tentativas de explicação teórica, especialmente o hamiltoniano de Hubbard de duas bandas, e seu tratamento mediante a analogia de liga.

#### IV.1 - Valência intermediária.

A fig. IV 1 reproduz a série das terras raras da tabela periódica, e sua estrutura eletrônica no estado metálico. Estes elementos têm em comum a estrutura do Xenônio neutro ( $Xe^{54}: 5s^2 5p^6$ ), além da camada externa completa  $6s^2$  e, na maioria dos casos, um elétron  $5d$ , também externo. Estas camadas externas são as que participam das ligações químicas destes elementos. Suas propriedades magnéticas são dadas pela camada interna  $4f$ , bem localizada, com elétrons fortemente correlacionados, preenchida ao longo da série.

Ce <sup>58</sup>	Pr <sup>59</sup>	Nd <sup>60</sup>	Pm <sup>61</sup>	Sm <sup>62</sup>	Eu <sup>63</sup>	Gd <sup>64</sup>	Tb <sup>65</sup>	Dy <sup>66</sup>	Ho <sup>67</sup>	Er <sup>68</sup>	Tm <sup>69</sup>	Yb <sup>70</sup>	Lu <sup>71</sup>
4f <sup>1</sup>	4f <sup>2</sup>	4f <sup>3</sup>	4f <sup>4</sup>	4f <sup>5</sup>	4f <sup>7</sup>	4f <sup>7</sup>	4f <sup>8</sup>	4f <sup>9</sup>	4f <sup>10</sup>	4f <sup>11</sup>	4f <sup>12</sup>	4f <sup>14</sup>	4f <sup>14</sup>
5d <sup>1</sup>	5d <sup>1</sup>	5d <sup>1</sup>	5d <sup>1</sup>	5d <sup>1</sup>		5d <sup>1</sup>	5d <sup>1</sup>	5d <sup>1</sup>	5d <sup>1</sup>	5d <sup>1</sup>	5d <sup>1</sup>		5d <sup>1</sup>
6s <sup>2</sup>	6s <sup>2</sup>	6s <sup>2</sup>	6s <sup>2</sup>	6s <sup>2</sup>	6s <sup>2</sup>	6s <sup>2</sup>	6s <sup>2</sup>	6s <sup>2</sup>	6s <sup>2</sup>	6s <sup>2</sup>	6s <sup>2</sup>	6s <sup>2</sup>	6s <sup>2</sup>

**Figura IV 1** - A série das terras raras, com a estrutura eletrônica do estado metálico.

Os ions das terras raras são, normalmente, trivalentes, o  $Ce^{3+}$  com um elétron  $4f$ , o número de elétrons  $4f$  aumentando à medida que se avança na série, até a camada completa  $4f^{14}$  para o  $Lu^{3+}$ . Os raios destes ions trivalentes desde  $1,11 \text{ \AA}$  para o  $Ce^{3+}$ , até  $0,94 \text{ \AA}$  para o  $Lu^{3+}$ , mostrando a chamada contração dos lantanídeos. A

na 4f, que dá as características magnéticas de um raio da ordem de  $0,3 \text{ \AA}$ .

Estes ions apresentam paramagnetismo, com número de magnetons de Bohr, determinados experimentalmente, em boa concordância com valores calculados pelo "g" de Landé, com termos espectrais dos estados dados pela regra de Hund. Exceções são os casos do  $\text{Sm}^{3+}$ , para os quais deve-se considerar a influência de níveis mais altos do multiplete LS, pois os intervalos entre níveis sucessivos deste multiplete são comparáveis a  $k_B T$ , à temperatura ambiente<sup>(23)</sup>.

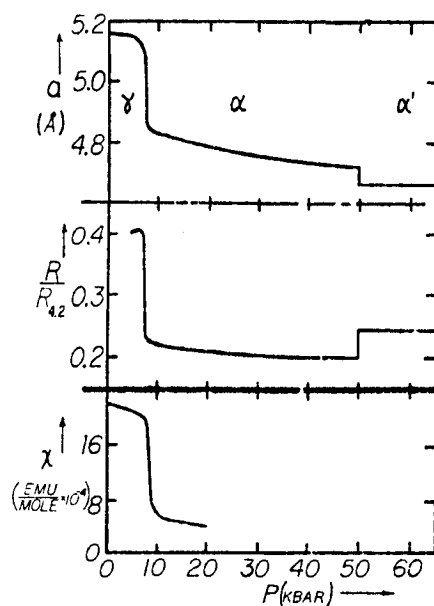
Alguns elementos de terras raras apresentam também estados iônicos com valência diferente de três, em particular o  $\text{Ce}^{4+}$ , o  $\text{Sm}^{2+}$ , o  $\text{Eu}^{2+}$ , o  $\text{Tm}^{2+}$  e o  $\text{Yb}^{2+}$ . Estas são as terras raras ditas "anormais". Em algumas situações, os estados de valência 2+ ou 4+ são energeticamente mais favoráveis que o estado trivalente. Observa-se que estes ions, puros ou em compostos, apresentam variações contínuas ou descontínuas na ocupação da camada 4f, com variações de temperatura, de pressão externa ou, no caso de ligas, de composição. Acompanhando a variação da valência, surgem mudanças na resistividade elétrica, no volume do cristal, em sua rigidez elástica, na capacidade calorífica, na refletividade óptica, na cor, em propriedades magnéticas, etc<sup>(24)</sup>. Observa-se, algumas vezes, que, em um certo intervalo de temperatura ou pressão, o material persiste em uma fase com uma valência não inteira, caracterizando-se então o estado de valência mista.

Quando, em um estado de valência mista, verifica-se haver uma distribuição não homogênea do íon de terra rara, em dois possíveis estados iônicos bem definidos, diz-se que o sistema é um sistema de valência inhomogeneamente mista. O termo valência homogeneamente mista, ou valência intermediária, é usado para descrever sistemas cujas propriedades não correspondem a uma mistura de dois tipos de íons, sendo todos os átomos de terra rara equivalentes<sup>(24)</sup>. Ocupar-nos-emos, aqui, só dos sistemas homogêneos.

Um exemplo de estado de valência intermediária ocorre na transição  $\gamma$ - $\alpha$  do Ce<sup>(24)</sup>. Em condições normais de temperatura e pressão o Ce existe em uma fase fcc, chamada fase  $\gamma$ , com uma constante de rede  $a = 5,16 \text{ \AA}$ , formada por um conjunto de caroços iônicos de Ce<sup>3+</sup> e três elétrons de condução por átomo. Uma transição de fase ocorre por aplicação de pressão externa. À pressão crítica de 7 kbar a constante de rede varia abruptamente para  $a = 4,85 \text{ \AA}$ , sem modificação da simetria da rede. Esta fase colapsada chama-se fase  $\alpha$ . Nesta transição a resistividade elétrica e a susceptibilidade magnética também decrescem abruptamente. Estas variações estão mostradas na fig. IV 2.

Esta transição abrupta indica que elétrons 4f são promovidos para a banda de condução. Há indicações claras de que a valência da fase  $\alpha$  do Ce não é inteira. Na fase  $\alpha$  a constante de rede é cerca de 33% maior que o valor esperado se o raio iônico dos átomos de Ce fosse o do íon

$Ce^{4+}$ . Isto sugere uma valência 3,67 para a fase  $\alpha$  do  $Ce^{(25)(*)}$ .



**Figura IV 2** - Constante de rede  $a^{(25)}$ , resistividade elétrica  $R^{(26)}$  relativa ao seu valor a 4,2 K, e susceptibilidade magnética  $\chi^{(27)}$  do Ce, como funções da pressão  $P$  aplicada à temperatura ambiente.

Outro dado experimental importante é o coeficiente do calor específico eletrônico que, na fase  $\alpha$  do Ce é muito grande ( $\sim 12 \text{ mJ/mol.K}^2$ ), enquanto que para outros metais tetravalentes é bem menor ( $\sim 2,4 \text{ mJ/mol.K}^2$ )<sup>(28)</sup>. Isto indica que o nível 4f está muito próximo do nível de Fermi, tornando

(\*) O raio do ion é determinado pelo raio da camada 5d6s. Uma transição de elétrons f para a banda de condução reduz a blindagem que a camada 4f exerce sobre a carga nuclear. Daí, a carga nuclear efetiva, sentida pelos elétrons externos, aumenta, e o raio atômico diminui. Isto provoca uma redução na constante de rede.



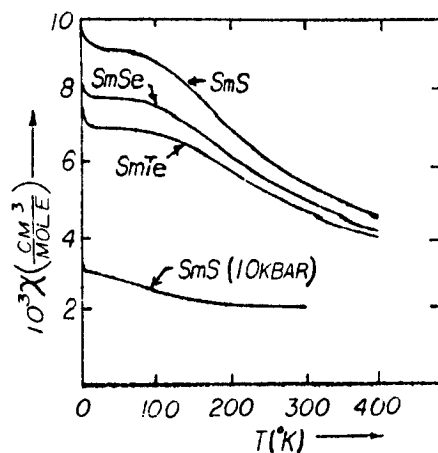
energeticamente possível a transição eletrônica entre estados  $4f$  e de condução.

A fig. IV 2 mostra, também, que à pressão de cerca de 50 kbar ocorre outro decréscimo repentino no volume da rede. A nova fase chama-se fase  $\alpha'$ . Foi proposto <sup>(29)</sup> que a transição  $\alpha - \alpha'$  do Ce corresponde ao salto final da valência para 4, e que o aumento na resistividade que acompanha a transição está associado a uma variação na estrutura da rede, de fcc para ortorrômbica.

Os monocalcogenetos de samário SmS, SmSe e SmTe são exemplos de compostos de terras raras anormais. Em condições normais de temperatura e pressão estes compostos são semicondutores com gaps de energia de 0,20 eV, 0,46eV e 0,63 eV, respectivamente <sup>(30)</sup>, com estrutura cristalina tipo NaCl. A fig. IV 3 mostra a dependência da susceptibilidade magnética com a temperatura, para estes compostos. O comportamento é típico de paramagnetismo de van Vleck, o que significa que o estado fundamental dos ions de samário é não magnético. O ion  $\text{Sm}^{2+}$  tem a configuração  $4f^6$ , para o qual o estado fundamental de Russel-Saunders é o nível não magnético  $^7F_0$ . A susceptibilidade constante abaixo de  $T = 100$  K resulta parcialmente do estado excitado  $^7F_1$ , magnético. Assim, os dados indicam que o ion de samário é divalente nestes compostos, a pressão e temperatura ambientes.

A fig. IV 4 mostra a variação, com a pressão, da resistividade e do volume do cristal, para os monocalcogenetos de samário SmS, SmSe e SmTe. O volume do SmS cai brus-

camente de 13% à pressão crítica de 6,5 kbar, sem variação

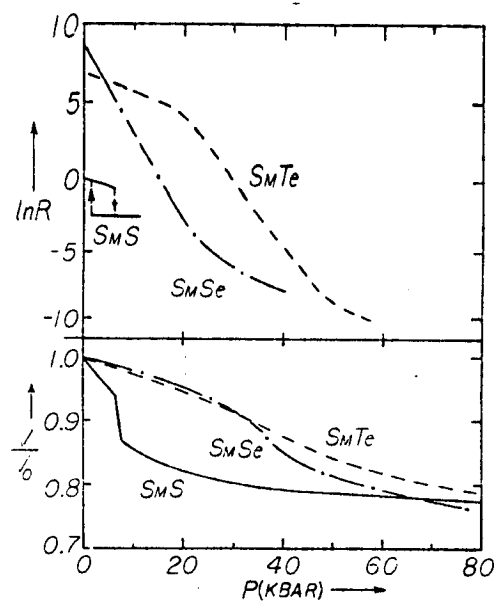


**Figura IV 3** - Susceptibilidade magnética  $\chi$  como função da temperatura  $T$ , para SmS, SmSe e SmTe à pressão zero<sup>(30)</sup> e para o SmS com valência mista a 10 kbar<sup>(31)</sup>.

da simetria da rede<sup>(32-33)</sup>. Para o SmSe e o SmTe, a mudança de volume é contínua. A resistividade elétrica dos compostos também decresce, com a transição, o comportamento passando de semicondutor para metálico<sup>(30,34)</sup>. As fases colapsadas (de altas pressões) têm constantes de rede 30% maiores que os valores esperados se a variação de valência fosse para o  $\text{Sm}^{3+}$ . As valências destas fases foram calculadas<sup>(34)</sup> como sendo 2,80 para o SmS, 2,76 para o SmSe e 2,66 para o SmTe.

O SmS apresenta um grande calor específico eletrônico, na fase colapsada<sup>(35)</sup>, indicando que o nível 4f está muito próximo do nível de Fermi.

Também, verifica-se uma mudança na cor dos compostos, do preto, no estado de baixa pressão, para dourado (SmS), marrom (SmSe) e púrpura (SmTe), no estado metálico,



**Figura IV 4** - Logaritmo da resistividade elétrica  $R^{(30)}$ , relativa à do SmS à pressão zero, e volume relativo  $V/V_0^{(32)}$ , como função da pressão  $P$ , para SmS, SmSe e SmTe.

este aumento de refletividade óptica sendo resultante dos elétrons de condução presentes na fase metálica.

Outro composto que apresenta algumas propriedades típicas de valência intermediária é o  $\text{SmB}_6^{(24)}$ : medidas do deslocamento isomérico Mössbauer como função da temperatura<sup>(36)</sup>, por exemplo, indicam, para este composto, uma linha única, intermediária, em comparação com as posições correspondentes aos deslocamentos isoméricos  $2^+$  e  $3^+$  (obtidas do  $\text{SmF}_2$  e do  $\text{SmF}_3$ , respectivamente).

A existência de um gap, a temperaturas finitas, em compostos como o  $\text{SmS}$  e o  $\text{SmB}_6$ , ainda é matéria de controvérsia. Medidas de propriedades de transporte parecem indicar que estes sistemas, semicondutores a baixas temperaturas, são metais "pobres" a altas temperaturas, mesmo na fase colapsada <sup>(37)</sup>. Assim, espera-se que uma transição semicondutor-metal, ou seja uma redução do gap, até seu desaparecimento, ocorra com o aumento da temperatura.

A fig. IV 5 mostra curvas de comportamento da resistividade com a temperatura, para o  $\text{SmS}$  e o  $\text{SmB}_6$ .

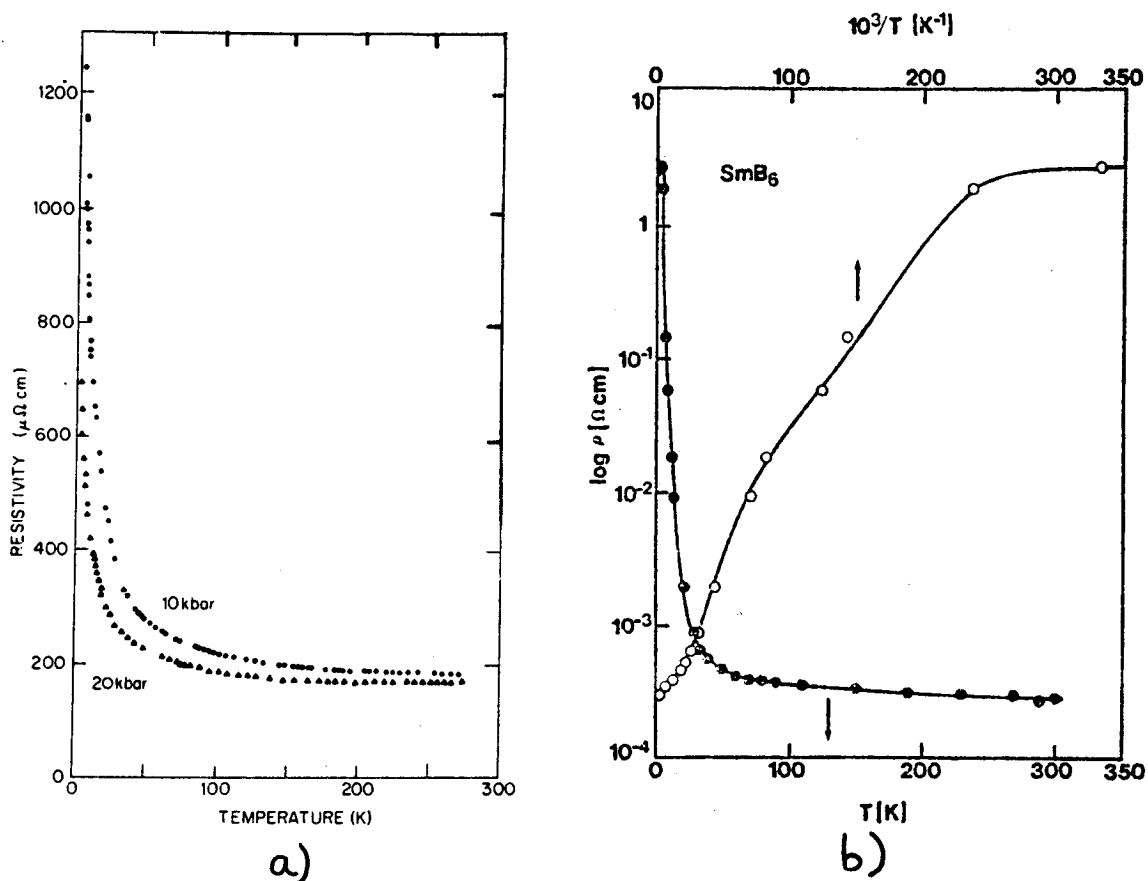


Figura IV 5 - Resultados de variação da resistividade com a temperatura obtidos para: a)  $\text{SmS}$  <sup>(35)</sup>, b)  $\text{SmB}_6$  <sup>(38)</sup>.

Finalmente, podemos citar que alguns compostos de  $Tm$  exibem ordem magnética na fase de valência intermediária, porém não nos detemos, aqui, em discuti-los; uma revisão sobre o assunto é feita na ref. (24).

#### IV.2 - Modelos teóricos.

Existem várias alternativas teóricas para explicar a valência não inteira das terras raras anormais. Esses modelos devem explicar, além da ocupação fracionária da banda de condução, as propriedades magnéticas, calorimétricas e de transporte, e o mecanismo da transição de valência (abrupta, no caso do  $Ce$  e do  $SmS$ , contínua, no caso do  $SmSe$  e do  $SmTe$ ) (24).

Os modelos que descrevemos aqui são os que apresentam uma melhor concordância com as propriedades experimentais. São os chamados modelos de promoção, onde a idéia, inicialmente introduzida por Coqblin e Blandin (39), é supor que uma fração de elétrons  $4f$  é promovida para a banda de condução, devido à proximidade do nível  $4f$  com o nível de Fermi.

A primeira explicação para a transição do  $Ce$  foi dada com base no modelo de estado ligado virtual (39): o nível localizado  $4f$  é alargado, a densidade de estados  $4f$  tomando uma forma de lorentziana estreita, por causa da mistura (hibridização) com os elétrons de condução.

Quando pressão é aplicada, o nível  $4f$  é deslocado através do nível de Fermi, de tal modo que a densidade de estados ao nível de Fermi aumenta de cinco vezes seu valor <sup>(40-41)</sup>. Isto está de acordo com medidas do coeficiente do calor específico eletrônico e da susceptibilidade magnética aproximadamente constante na fase  $\alpha$  do Ce; ambas apresentam grandes valores <sup>(42)</sup>, mostrando claramente a existência de flutuações de spin originárias da grande densidade de estados ao nível de Fermi. Também, a transferência de elétrons  $f$  para a banda de condução explica a variação na resistividade elétrica, que acompanha a transição.

Outra maneira de lidar com a mistura de estados  $4f$  e de condução é introduzindo uma hibridização coerente <sup>(43)</sup>, que leva em conta a simetria translacional do cristal. Com a hibridização coerente, transições de valência em diferentes sítios são correlacionadas espacialmente, em contraste com a abordagem de estado ligado virtual, onde os íons são tratados como independentes e não interagentes.

Já para explicar o mecanismo da transição há duas classes diferentes de abordagens teóricas para o problema <sup>(3)</sup>: os modelos eletrônicos e os modelos de rede. Nos modelos eletrônicos, a transição é explicada pela existência de uma repulsão coulombiana entre os elétrons localizados  $f$  e os elétrons da banda de condução, mecanismo este sugerido por Ramírez, Falicov e Kimball (modelo RFK) <sup>(44)</sup>. Nos modelos de rede, onde a variação de volume do cristal é vista como uma causa da transição (contrariamente aos modelos eletrônicos,

onde esta variação é um efeito), a interação elétron-rede e a energia elástica são de importância fundamental no estabelecimento da ordem da transição. Exemplos de modelos de rede são o modelo de compressão de Hirst <sup>(45)</sup>, e o próprio modelo de Coqblin e Blandin <sup>(39)</sup>. Ambas as classes de modelos levam a resultados quantitativos razoáveis. Aqui, nos atemos a um tratamento eletrônico do fenômeno.

Então, um hamiltoniano modelo, que bem descreva um sistema de valência intermediária, deve ser um hamiltoniano de duas bandas, a banda estreita  $f$ , de elétrons fortemente correlacionados, e a banda de condução  $s-d$ , contendo termos que levem em conta:

a) a correlação coulombiana ( $U$ ) entre os elétrons  $f$ , que causa a separação deste nível em sub-níveis localizados em  $E_0$  e  $E_0 + U$ .

b) a hibridização coerente ( $V$ ) entre os elétrons  $f$  e os elétrons de condução, responsável pelo alargamento do nível  $f$  (ou sub-níveis  $f$ ), tornando-o a banda estreita de que trata Hubbard;

c) a correlação coulombiana ( $G$ ) entre os elétrons  $f$  e os elétrons de condução, presentes no mesmo sítio, em princípio responsável pela transição de fase.

Não consideramos, aqui, a degenerescência do nível  $4f$  e efeitos do campo cristalino. Eles são relevantes na compreensão de algumas propriedades magnéticas e de transporte de compostos de Ce <sup>(39,41)</sup>. No estudo da transição de valência do Ce ou dos compostos de Sm esses efei-

tos podem ser desprezados (24,41).

Assim, escrevemos o hamiltoniano:

$$\begin{aligned}
 H = & \sum_{i\sigma} E_0 f_{i\sigma}^\dagger f_{i\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{i\sigma} U m_{i\sigma}^f m_{i\sigma}^f + \\
 & + \sum_{i\sigma} E_B d_{i\sigma}^\dagger d_{i\sigma} + \\
 & + \sum_{i\sigma} V (f_{i\sigma}^\dagger d_{i\sigma} + d_{i\sigma}^\dagger f_{i\sigma}) + \\
 & + \sum_{i\sigma\sigma'} G m_{i\sigma}^d m_{i\sigma'}^f,
 \end{aligned} \tag{IV 1}$$

onde  $f_{i\sigma}^\dagger$  e  $d_{i\sigma}^\dagger$  ( $f_{i\sigma}$  e  $d_{i\sigma}$ ) são os operadores usuais de criação (aniquilação) para elétrons  $f$  e  $d$  no sítio  $i$  com spin  $\sigma$ . As duas bandas hibridizadas são a banda  $f$  (suposta de largura nula), localizada em  $E_0$ , com repulsão coulombiana intra-atômica  $U$ , e a banda de condução  $d$  (a banda  $s$ - $d$  do sistema real) centrada à energia  $E_B$ .  $m_{i\sigma}^f$  e  $m_{i\sigma}^d$  são os operadores números de ocupação  $f_{i\sigma}^\dagger f_{i\sigma}$  e  $d_{i\sigma}^\dagger d_{i\sigma}$ , respectivamente. Note-se que não consideramos uma correlação coulombiana entre elétrons de condução, que deve ser irrelevante em comparação com os demais parâmetros, devido à largura da banda de condução.

A interação coulombiana  $G$ , entre elétrons  $f$  e de condução, age apenas entre elétrons localizados no mesmo sítio, devido à forte blindagem do nível  $f$ . O modelo



RFK <sup>(44)</sup>, que introduziu esta interação, adota um nível  $f$  infinitamente estreito, e admite apenas um elétron  $f$  por sítio (ou seja, toma o limite  $U \rightarrow \infty$ ). O modelo é uma teoria de campo médio (aproximação Hartree-Fock). Posteriormente Gonçalves da Silva e Falicov <sup>(46)</sup> trataram, simultaneamente, os efeitos da correlação  $G$  e os da hibridização coerente  $V$ , ainda em um limite  $U \rightarrow \infty$ .

Dentre as várias técnicas para o tratamento do hamiltoniano (IV 1), podemos citar as aproximações Hartree-Fock (aproximação de campo médio) e Hubbard I. Além destas, outras aproximações têm sido largamente utilizadas, sendo a analogia de liga (Hubbard III), tratada na aproximação de potencial coerente, CPA ("coherent potential approximation"), a que se revela mais rica. A CPA é um tipo de aproximação de sítio único <sup>(47)</sup>; estas aproximações são teorias de perturbação de espalhamento múltiplo, a onda espalhada sendo uma soma de contribuições de cada sítio, onde cada contribuição se faz sobre uma onda efetiva que consiste da onda incidente e de contribuições de todos os outros sítios à onda espalhada. A aproximação CPA é um método de determinação auto-consistente da auto-energia dependente de energia <sup>(48)</sup>. Vimos, na seção II.5, que na aproximação Hubbard III a correção para espalhamento consiste em considerar o sistema como uma rede desordenada com concentrações dependentes de médias de números de ocupação simples. De fato, o apêndice C da ref. (47) mostra a equivalência entre o tratamento em analogia de liga com a correção para espalhamento da aproximação Hub-

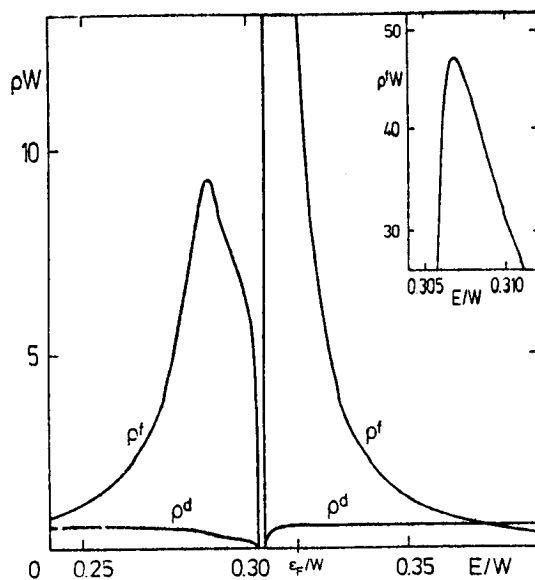
bard III (5) e o tratamento CPA (\*).

O efeito da correlação coulombiana  $G$ , entre elétrons  $d$  e  $f$  em um mesmo sítio, tem sido objeto de controvérsia no que toca ao tipo de transição de valência em sistemas de terras raras. No modelo RFK esta interação, que é tratada em uma aproximação Hartree-Fock, provoca transições de valência contínuas ou descontínuas, dependendo da intensidade de  $G$  (44). Plischke (50), Ghosh (51), e Baeck e Czycholl (52), tratando  $G$  na aproximação CPA, não encontraram transições descontínuas; Ueda (53), também na aproximação CPA, encontrou transições de valência descontínuas. Também, um tratamento Hubbard I de  $U$  em combinação com um tratamento Hartree-Fock de  $G$  (54), ou um tratamento Hubbard I que inclui tanto  $U$  quanto  $G$  (55), forneceram transições descontínuas.

Como exemplo de resultado obtido na aproximação CPA, a fig. IV 6 apresenta as densidades de estados obtidas por Leder e Czycholl (56), tratando o hamiltoniano (IV 1) sem a correlação  $d$ - $f$  ( $G$ ), adotando-se uma banda de condução não perturbada semi-elíptica, e supondo-se um sistema para-magnético.

---

(\*) O "dicionário" apresentado no apêndice C da Ref. (47), para comparar as notações das refs. (47) e (5), apresenta uma incorreção, apontada por Acquarone, Ray e Spalek (49).



-**Figura IV 6** - Densidades de estados por direção de spin para elétrons  $f$  e  $d$ .  $W$  é a semi-largura da banda de condução não perturbada;  $\epsilon_F$  é a energia de Fermi. O número total de elétrons é 3;  $E_0 = -2,7 W$ ,  $U = 3W$  e  $V = 0,008W$  [ref. (56)].

A fig. IV 6 revela a ressonância da densidade de estados  $f$  no entorno de  $E_0 + U$ . A hibridização  $V$  produz o pequeno gap, e a energia de Fermi está na região do pico  $f$  mais pronunciado.

No próximo capítulo, apresentamos um tratamento do hamiltoniano de duas bandas, para sistemas de valência intermediária, no espírito da analogia de liga, o sistema sendo representado por uma rede de Bethe construída por iteração de cadeias lineares tratadas pela técnica de renormalização no espaço real. O nosso objetivo é comparar as densidades de estados com as obtidas com a CPA, e discutir a tran

sição em função de U, de G, e da hibridização.

## V. RENORMALIZAÇÃO NO ESPAÇO REAL DE UM HAMILTONIANO DE VALÊNCIA INTERMEDIÁRIA EM UMA REDE DE BETHE

Neste capítulo, tratamos um sistema de valência intermediária descrito por um hamiltoniano de duas bandas, e utilizando as técnicas descritas e utilizadas nos capítulos II e III para o hamiltoniano de Hubbard.

O hamiltoniano que utilizamos é um hamiltoniano de Hubbard estendido para duas bandas hibridizadas, também chamado de hamiltoniano de Anderson <sup>(57)</sup> periódico:

$$\begin{aligned}
 H = & \sum_{i\sigma} E_0 f_{i\sigma}^\dagger f_{i\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{i\sigma} U n_{i\sigma}^f n_{i\sigma}^f + \\
 & + \sum_{\substack{\langle ij \rangle \\ \sigma}} V_{ff} f_{i\sigma}^\dagger f_{j\sigma} + \sum_{i\sigma} E \frac{d_{i\sigma}^\dagger d_{i\sigma}}{3} + \quad (V.1) \\
 & + \sum_{\substack{\langle ij \rangle \\ \sigma}} V_{dd} d_{i\sigma}^\dagger d_{j\sigma} + \sum_{i\sigma\sigma'} G n_{i\sigma}^d n_{i\sigma'}^f +
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & + \sum_{i\sigma} V_1 (f_{i\sigma}^\dagger d_{i\sigma} + d_{i\sigma}^\dagger f_{i\sigma}) + \\
 & + \sum_{\substack{\langle ij \rangle \\ \sigma}} V_2 (f_{i\sigma}^\dagger d_{j\sigma} + d_{j\sigma}^\dagger f_{i\sigma}) .
 \end{aligned}$$

Os três primeiros termos de (V 1) são o hamiltoniano de Hubbard para a banda estreita  $f$ , onde, no termo de transferência (termo em  $V_{ff}$ ), a soma é realizada apenas sobre vizinhos mais próximos, como usualmente se faz em termos de ligações fortes. Os dois termos seguintes descrevem a banda de condução sem correlação coulombiana. Os dois últimos termos são os que consideram uma hibridização intra-atômica,  $V_1$ , e uma hibridização inter-atômica,  $V_2$  <sup>(58)</sup>. De considerações de simetria,  $V_1$  deveria ser nulo. No entanto,  $V_1$  é usualmente tomado como uma hibridização efetiva local. Assim, pode-se tratar ambos  $V_1$  e  $V_2$  e comparar os efeitos.

A analogia de liga tem sido largamente utilizada no estudo de hamiltonianos com correlações coulombianas, em particular sistemas de valência intermediária <sup>(24)</sup>. As funções de Green do sistema são usualmente calculadas na aproximação de potencial coerente (CPA) [ver, p. ex., refs. (50-53, 56, 59)].

Densidades de estados mais detalhadas podem ser obtidas, no caso de cadeias lineares desordenadas, pela técnica de renormalização no espaço real <sup>(19)</sup>. Densidades de estados para um hamiltoniano periódico de Anderson em uma

cadeia linear foram calculadas, por esta técnica de renormalização, por Gonçalves da Silva e Schlottmann (58).

Tratamos, aqui, o hamiltoniano de duas bandas em uma rede de Bethe, usando a técnica de dizimação, conforme foi feito no capítulo III.

Analisamos, em separado, neste capítulo, os efeitos causados pelos termos que consideram a correlação f-f, U, e a correlação d-f, G. Na seção V.1, é estudado o efeito de U sobre a transição de valência; na seção V.2, além de um estudo de G sobre a transição, é analisado o comportamento do gap de hibridização e da densidade de estados à energia de Fermi, achando-se uma transição semicondutor-metal em função de G.

### V.1 - Efeito da correlação coulombiana U.

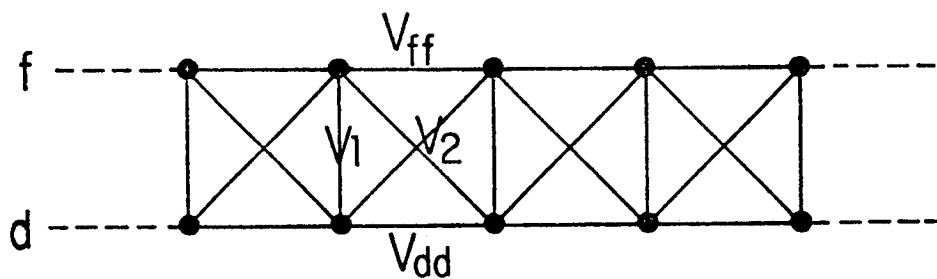
Nosso objetivo, nesta seção, é o de estudar o efeito da correlação coulombiana U, entre elétrons f em um mesmo sítio, em um sistema de valência intermediária descrito pelo hamiltoniano (V 1), desconsiderando a correlação coulombiana G, entre os elétrons f e os elétrons de condução. Então,

$$H = \sum_{i\sigma} E_0 f_{i\sigma}^\dagger f_{i\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{i\sigma} U n_{i\sigma}^f n_{i\sigma}^f +$$

$$\begin{aligned}
& + \sum_{\sigma} \sum_{\langle ij \rangle} V_{ff} f_{i\sigma}^{\dagger} f_{j\sigma} + \sum_{i\sigma} E_B d_{i\sigma}^{\dagger} d_{i\sigma} + \\
& + \sum_{\sigma} \sum_{\langle ij \rangle} V_{dd} d_{i\sigma}^{\dagger} d_{j\sigma} + \sum_{i\sigma} V_1 (f_{i\sigma}^{\dagger} d_{i\sigma} + d_{i\sigma}^{\dagger} f_{i\sigma}) + \\
& + \sum_{\sigma} \sum_{\langle ij \rangle} V_2 (f_{i\sigma}^{\dagger} d_{j\sigma} + d_{j\sigma}^{\dagger} f_{i\sigma})
\end{aligned}
\tag{V 2}$$

é o hamiltoniano que descreve o sistema de duas bandas híbridizadas.

A fig. V1 representa, esquematicamente, o modelo para o caso em que os sítios formam uma cadeia linear.



**Figura V 1** - Cadeia linear de banda dupla.  
A cadeia f é "desordenada" no sentido da analogia de ligação.



Utilizamos a técnica apresentada no cap. III, descrevendo o sistema por uma rede de Bethe, construída iterativamente de cadeias lineares tratadas pelo método de dizimação.

Porém, diferentemente do que foi feito no cap. III, as cadeias lineares são aqui consideradas aleatoreamente desordenadas, i.e., não consideramos correlação entre ocupações de sítios diferentes.

As funções de Green atômicas "despidas" são

$$g_A^{f\sigma} = \frac{1}{\omega - E_0}, \quad (V\ 3a)$$

ocorrendo com uma probabilidade  $1 - m_{f\bar{\sigma}}$ , onde  $m_{f\bar{\sigma}} = \langle m_{i\bar{\sigma}}^f \rangle$ ,

$$g_B^{f\sigma} = \frac{1}{\omega - E_0 - U}, \quad (V\ 3b)$$

ocorrendo com uma probabilidade  $m_{f\bar{\sigma}}$  e, para os elétrons de condução,

$$g^{d\sigma} = \frac{1}{\omega - E_B}, \quad (V\ 3c)$$

$\omega$  sendo uma energia complexa. Os índices A e B referem-se aos dois tipos de sítios na liga, conforme vistos por um

elétron  $f$  de spin  $\sigma$  : sítios ocupados por átomos que não contêm e que contêm, respectivamente, um elétron  $f$  de spin  $\sigma$ .

Como nosso ponto de partida é uma cadeia dupla, é conveniente escrever as funções de Green em forma matricial:

$$G_{\alpha\alpha}^{ff} = \begin{pmatrix} g_{\alpha}^{ff} & 0 \\ 0 & g_{\alpha}^{df} \end{pmatrix}, \quad (V 4)$$

onde  $\alpha = A, B$  refere-se às duas ressonâncias dos elétrons  $f$ .

As funções de Green

$$G_{ij\sigma}^{ff}(\omega) = \langle\langle f_{i\sigma}; f_{j\sigma}^{\dagger} \rangle\rangle_{\omega}, \quad (V 5a)$$

$$G_{ij\sigma}^{fd}(\omega) = \langle\langle f_{i\sigma}; d_{j\sigma}^{\dagger} \rangle\rangle_{\omega}, \quad (V 5b)$$

$$G_{ij\sigma}^{df}(\omega) = \langle\langle d_{i\sigma}; f_{j\sigma}^{\dagger} \rangle\rangle_{\omega} \quad (V 5c)$$

e

$$G_{ij\sigma}^{dd}(\omega) = \langle\langle d_{i\sigma}; d_{j\sigma}^{\dagger} \rangle\rangle_{\omega} \quad (V 5d)$$

podem ser tratadas como os elementos da função de Green matricial

$$G_{ij}^{\sigma} = \begin{pmatrix} G_{ij}^{ff} & G_{ij}^{fd} \\ G_{ij}^{df} & G_{ij}^{dd} \end{pmatrix}, \quad (V 6)$$

onde o par de índices  $\alpha\beta$  sob o par de índices  $ij$  indica que, para um elétron  $f$  de spin  $\sigma$ , o sítio  $i$  é do tipo  $\alpha$  e o sítio  $j$  é do tipo  $\beta$ .

Definimos, também, as matrizes de transferência

$$V = \begin{pmatrix} 0 & V_1 \\ V_1 & 0 \end{pmatrix} \quad (V 7a)$$

e

$$W = \begin{pmatrix} V_{ff} & V_2 \\ V_2 & V_{dd} \end{pmatrix}. \quad (V 7b)$$

Assim, matricialmente, a equação de movimento para a função de Green local  $G_{\alpha\alpha}^{\sigma}(\omega)$ , no sítio  $i = 0$  da cadeia linear (ocupado por um átomo do tipo  $\alpha$ ), se escreve:

$$G_{\alpha\alpha}^{\sigma} = h_{\alpha\alpha}^{\sigma} + h_{\alpha\alpha}^{\sigma} W \left( G_{\beta\alpha}^{\sigma} + G_{\beta\alpha}^{\sigma} \right), \quad (V 8)$$

onde  $h_{\alpha\alpha}^{\sigma}(\omega)$  é a função de Green atômica local (locador)

"vestida":

$$h_{0\alpha}^{\sigma} = (I - g_{0\alpha}^{\sigma} V)^{-1} g_{0\alpha}^{\sigma} . \quad (V 9)$$

As funções de Green não diagonais  $G_{10}^{\sigma}(\omega)$  e  $G_{\bar{1}0}^{\sigma}(\omega)$ , por sua vez, satisfazem as equações de movimento

$$G_{10}^{\sigma} = h_{1\beta}^{\sigma} W (G_{00}^{\sigma} + G_{20}^{\sigma}) \quad (V 10a)$$

e

$$G_{\bar{1}0}^{\sigma} = h_{\bar{1}\bar{\beta}}^{\sigma} W (G_{00}^{\sigma} + G_{\bar{2}0}^{\sigma}) . \quad (V 10b)$$

A substituição das eqs. (V 10 a,b) na eq.(V8)

fornece:

$$G_{00}^{\sigma} = g_{0\alpha}^{\sigma(1)} + g_{0\alpha}^{\sigma(1)} \left( \tilde{W}_1^{\sigma(1)} G_{20}^{\sigma} + \tilde{W}_{\bar{1}}^{\sigma(1)} G_{\bar{2}0}^{\sigma} \right) , \quad (V 11)$$

onde

$$\tilde{W}_1^{\sigma(1)} = W h_{1\beta}^{\sigma} W , \quad (V 12a)$$

$$\tilde{W}_{\bar{1}}^{\sigma(1)} = W h_{\bar{1}\bar{\beta}}^{\sigma} W , \quad (V 12b)$$

com  $\tilde{W}^{\sigma(0)} = W$  e  $\tilde{g}_{0d}^{\sigma(0)} = h_{0d}^{\sigma}$ .

Quando  $N \rightarrow \infty$ ,  $\tilde{W}^{\sigma(N)} \rightarrow 0$  e

$$G_{00}^{\sigma} \rightarrow \tilde{g}_{0d}^{\sigma(N)} = g_{0d}^{\sigma*}, \quad (V 18)$$

onde  $g_{0d}^{\sigma*}(\omega)$  é o ponto fixo do processo, a função de Green matricial local efetiva para um sítio da cadeia dupla.

O método de construção da rede de Bethe é análogo ao descrito na seção III.3. Considerando  $g_{0d}^{\sigma*}(\omega)$  como a função de Green de um átomo efetivo (que inclui todos os outros átomos da cadeia), podemos representá-la, diagramaticamente, como:

$$g_{0d}^{\sigma*} \equiv \begin{array}{c} \text{---} W \text{---} W \text{---} \\ \circ \quad \bullet \quad \circ \\ g_s^{\sigma} \quad h_{0d}^{\sigma} \quad g_s^{\sigma} \end{array}, \quad (V 19)$$

onde  $g_s^{\sigma}(\omega)$  é a função de Green de uma cadeia linear semi-infinita.

Agora, construímos um novo átomo efetivo:

$$H_{0d}^{\sigma} \equiv \begin{array}{c} \text{---} Z-2 \text{---} \\ \circ \quad \bullet \quad \circ \\ g_s^{\sigma} \quad h_{0d}^{\sigma} \quad g_s^{\sigma} \\ \text{---} W \quad \text{---} W \end{array} \quad (V 20)$$

onde  $Z$  é o número de coordenação da rede a ser representada; duas ligações são deixadas livres para a construção da cadeia seguinte.

Da mesma maneira que se obteve a eq. (III 55),  
obtém-se:

$$H_{0\alpha}^{\sigma} = \left[ I - \frac{z-2}{2} h_{0\alpha}^{\sigma} \left( h_{0\alpha}^{\sigma-1} - g_{0\alpha}^{\sigma*} \right) \right]^{-1} h_{0\alpha}^{\sigma} . \quad (V 21)$$

Uma nova cadeia linear de átomos  $H_{0\alpha}^{\sigma}$  é, então, dizimada. Repetindo-se o processo  $n$  vezes, chegamos a uma expressão análoga à eq. (III 57):

$$H_{0\alpha}^{\sigma(m)} = \left[ I - \frac{z-2}{2} h_{0\alpha}^{\sigma} \left( \left[ H_{0\alpha}^{\sigma(m-1)} \right]^{-1} \left[ g_{0\alpha}^{\sigma*} \right]^{-1} \right) \right]^{-1} h_{0\alpha}^{\sigma} , \quad (V 22)$$

com  $H_{0\alpha}^{\sigma(0)} = h_{0\alpha}^{\sigma}$ , a ordem do último passo sendo estabelecida quando se chega a uma diferença entre as funções de Green associadas a dois passos consecutivos menor que um valor pequeno previamente fixado.

O resultado  $g_{0\alpha}^{\sigma*}$ , obtido na dizimação do último passo, é, agora, mediado sobre as possibilidades  $\alpha = A, B$  de estados de ressonância do sítio  $i = 0$ , adotando-se a função de Green

$$G_{00}^{\sigma}(\omega) = (1 - m_{f\bar{\sigma}}) g_{0A}^{\sigma*} + m_{f\bar{\sigma}} g_{0B}^{\sigma*} \quad (V 23)$$

para o cálculo das propriedades físicas do sistema, em uma auto-consistência que adota o nível de Fermi compatível com a condição  $m_{\tau} = 2$ ,  $m_{\tau}$  sendo o número médio total de elétrons  $f$  e  $d$ , por sítio.

As funções de Green assim obtidas são usadas para calcular o número de ocupação da camada  $f$ , de forma auto-consistente, como uma função da posição relativa do nível  $f$  com relação à banda de condução,  $(E_o - E_B)/V_{dd}$ , para valores diferentes de  $V_1/V_{dd}$ ,  $V_2/V_{dd}$  e  $U/V_{dd}$ .

Supomos os elétrons  $f$  com uma superposição ("overlap") desprezível, fazendo  $V_{ff} = 0$ . O número de coordenação utilizado nos cálculos é  $Z = 6$  (rede cúbica simples). A superposição entre os orbitais  $f$  e  $d$  é considerada menor que a superposição entre os orbitais de condução; assim, utilizamos valores para a hibridização da ordem de  $0,5 V_{dd}$ . Tratamos dos casos de hibridização apenas local ( $V_2 = 0$ ), de hibridização entre vizinhos mais próximos ( $V_1=0$ ), e ambas as hibridizações.

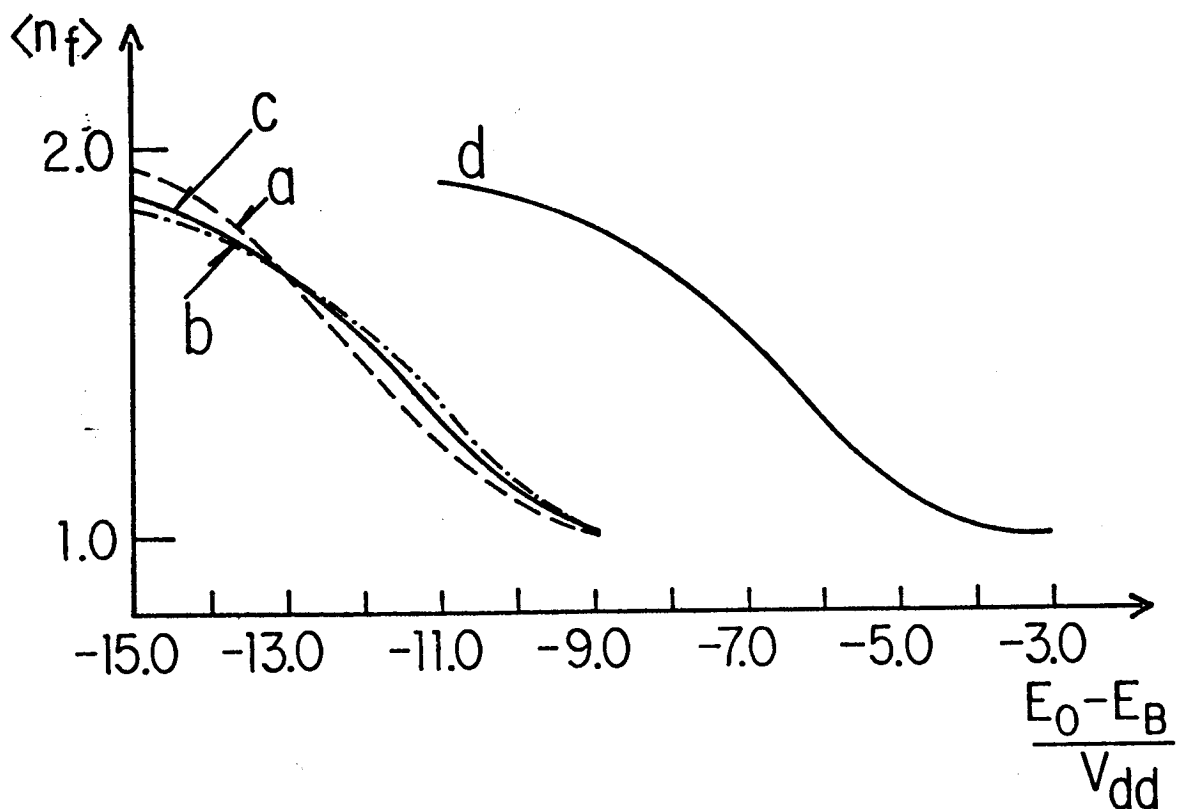
Como a banda descrita por um hamiltoniano de ligações fortes tem, em uma rede de Bethe, uma largura de banda  $\Delta = 4\sqrt{Z-1} V_{dd}$  [ver eq. (III 13)], consideramos dois valores para  $U$ :  $U = 5V_{dd}$  (aproximadamente meia largura de banda) e  $U = 10 V_{dd}$  (da ordem da largura de banda).

Os cálculos numéricos foram realizados no computador B6700 da UFRGS, adotando-se um critério de convergência de  $2 \times 10^{-3}$  e com funções de Green determinadas a energias  $\text{Re } \omega + i0^+ = \text{Re } \omega + i \times 10^{-3}$ .

No que segue, a banda de condução está centrada em  $E_B = 0$ , e todas as energias estão referidas a  $V_{dd} = 1$ .

Resultados do cálculo auto-consistente de  $\langle m_f \rangle = m_{f\uparrow} + m_{f\downarrow}$  são mostrados na fig. V 2. As curvas a,

b e c referem-se a uma correlação  $U = 10$ ; a curva d refere-se a  $U = 5$ . A curva a corresponde a uma situação de hibridização apenas local, com  $V_1 = 0,5$  e  $V_2 = 0$ . A curva b corresponde a uma hibridização apenas entre vizinhos mais próximos, com  $V_1 = 0$  e  $V_2 = 0,5$ . As curvas c e d correspondem a situações em que foram considerados os dois tipos de hibridização, com  $V_1 = V_2 = 0,5$ .



**Figura V 2** - O número de ocupação da camada  $f$  como função da posição relativa do nível  $f$  com relação à banda de condução. As curvas  $a(V_1=0,5V_{dd}, V_2=0)$ ,  $b(V_1=0, V_2=0,5V_{dd})$  e  $c(V_1=V_2=0,5V_{dd})$  referem-se a  $U = 10V_{dd}$ . A curva  $d(V_1=V_2=0,5V_{dd})$  refere-se a  $U=5V_{dd}$ .



A fig. V 2 não apresenta transição abrupta: nas quatro situações, a transição de um elétron do nível  $f$  para a banda de condução se dá de maneira contínua.

A banda não perturbada, de largura  $\Delta = 4\sqrt{2-1} \approx 8,94$ , ocupará a região de energia entre  $-4,47$  e  $+4,47$ . Na figura V 2, aumentar o valor de  $E_0$ , ao longo do eixo horizontal, significa aproximar o nível localizado  $f$  da banda de condução, simulando a aplicação de pressão sobre o sistema. É evidente, na figura, que a transição começa a ocorrer quando o nível  $f$  em  $E_0 + U$  entra na banda de condução.

Na fig. V 3 são apresentadas densidades locais de estados para o caso d da fig. V 2:  $U = 5$ ,  $V_1 = V_2 = 0,5$ , para três valores de  $E_0$ :  $-10$ ,  $-7$  e  $-4$ . No eixo das energias,  $E$  significa  $Re \omega$ . O nível de Fermi,  $E_F$ , está indicado em cada situação. Conforme era de se esperar, os resultados são bem diferentes de resultados obtidos para uma cadeia linear<sup>(58)</sup>. Também, cálculos CPA, apesar de numericamente mais complexos, não mostram uma estrutura tão detalhada (ver, p. ex., fig. IV 6).

A fig. V 3 torna claro que a transição isolante-metal ocorre quando o nível  $f$  em  $E_0 + U$  entra na banda de condução, o nível de Fermi cruzando um pico da densidade de estados, como acontece em transições de Valência<sup>(24)</sup>. Também, pode-se ver que existe um gap de hibridização para  $E_0 = -7$  e  $-4$ . Este gap é maior quando  $\langle M_f \rangle \sim 1$  ( $E_0 = -4$ ), porque para valores inteiros de  $\langle M_f \rangle$  o sistema é menos "desordenado", no espírito da analogia de liga.

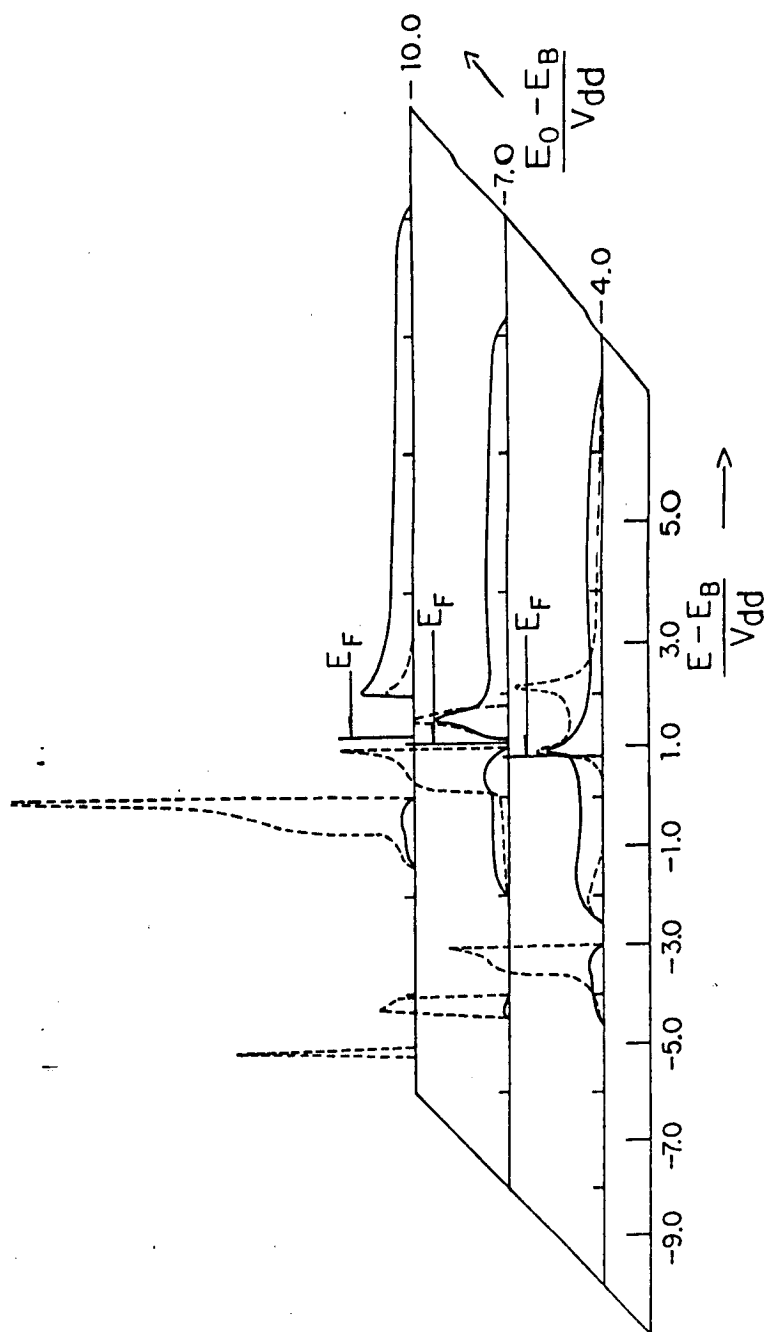


Figura V 3 - Densidades de estados (em unidades arbitrárias) para os elétrons  $f$  (linhas tracejadas) e para os elétrons  $d$  (linhas contínuas), para  $U = 5V_{dd}$ ,  $V_1 = V_2 = 0,5 V_{dd}$  (caso da fig. V 2) e  $(E_0 - E_B) / V_{dd} = -10$ ,  $-7$  e  $-4$ .  $E_F$  indica o nível de Fermi.

Soluções magnéticas ordenadas não foram encontradas, em concordância com cálculos anteriores em analogia de liga, para um hamiltoniano de Hubbard (5,22).

Os resultados desta seção estão apresentados na ref. (18).

## V.2 - Efeito da correlação coulombiana $G$ .

### V.2a) Efeito de $G$ sobre a transição de valência.

O efeito da correlação coulombiana entre elétrons  $d$  e  $f$  em um mesmo sítio (o termo em  $G$  no hamiltoniano (V 1)), tem sido objeto de controvérsia no que toca ao tipo de transição de valência em sistemas de terras raras, conforme comentado na seção IV 2.

Aqui, apresentamos uma investigação do efeito da correlação  $G$  sobre a transição de valência em sistemas de valência intermediária, seguindo o mesmo caminho da seção V 1, i.e., utilizando a técnica de renormalização no espaço real do hamiltoniano em uma rede de Bethe, sem considerar correlação entre ocupações de sítios diferentes.

Nosso hamiltoniano aqui é, então, o hamiltoniano (V 1). Para facilitar a análise do papel de  $G$  na transição, tomamos o limite  $U \rightarrow \infty$  (o que reduz o número de polos das funções de Green), o que significa que o número máximo de elétrons  $f$  é igual a um.

No espírito da analogia de liga, temos.

a) em um sítio sem elétron f, um elétron d estará em um nível de energia  $E_B$ ;

b) em um sítio com um elétron f, um elétron d estará em um nível de energia  $E_B + G$ ;

c) em um sítio sem outro elétron f, e sem elétron d, um elétron f estará em um nível de energia  $E_0$ ;

d) em um sítio sem outro elétron f, e com um elétron d, um elétron f estará em um nível de energia  $E_0 + G$ ;

e) em um sítio sem outro elétron f, e com dois elétrons d, um elétron f estará em um nível de energia  $E_0 + 2G$ .

Assim, as "concentrações" efetivas de cada nível são:

nível

"concentração"

$$E_{fA}^{\sigma} = E_0 \quad (1 - M_{f\bar{\sigma}})(1 - M_{d\bar{\sigma}})(1 - M_{d\bar{\sigma}}) \quad (V \ 24a)$$

$$E_{fB}^{\sigma} = E_0 + G \quad (1 - M_{f\bar{\sigma}}) \left[ M_{d\bar{\sigma}}(1 - M_{d\bar{\sigma}}) + M_{d\bar{\sigma}}(1 - M_{d\bar{\sigma}}) \right] \quad (V \ 24b)$$

$$E_{fC}^{\sigma} = E_0 + 2G \quad (1 - M_{f\bar{\sigma}}) M_{d\bar{\sigma}} M_{d\bar{\sigma}} \quad (V \ 24c)$$

e

$$E_{dD}^{\sigma} = E_B \quad (1 - M_{f\bar{\sigma}} - M_{f\bar{\sigma}}) \quad (V \ 25a)$$

$$E_{dE}^{\sigma} = E_B + G \quad (M_{f\sigma} + M_{f\bar{\sigma}}) . \quad (V 25b)$$

A técnica utilizada é a mesma da seção V.1, agora com a função de Green atômica matricial "déspida"

$$g_{i\alpha\beta}^{\sigma} = \begin{pmatrix} g_{\alpha}^{f\sigma} & 0 \\ 0 & g_{\beta}^{d\sigma} \end{pmatrix} , \quad (V 26)$$

com  $\alpha = A, B, C$  e  $\beta = D, E$ , onde:

$$g_A^{f\sigma} = \frac{1}{\omega - E_0} , \quad (V 27a)$$

$$g_B^{f\sigma} = \frac{1}{\omega - E_0 - G} , \quad (V 27b)$$

$$g_C^{f\sigma} = \frac{1}{\omega - E_0 - 2G} , \quad (V 27c)$$

$$g_D^{d\sigma} = \frac{1}{\omega - E_B} , \quad (V 28a)$$

$$g_E^{d\sigma} = \frac{1}{\omega - E_B - G} . \quad (V 28b)$$

Aqui, vale observar que um cálculo CPA das funções de Green levaria à necessidade de se resolver uma equação algébrica cúbica (quadrática) para as auto-energias  $f(d)$ , com a conseqüente complicação de se ter que descartar soluções fisicamente espúrias.

As funções de Green obtidas ao final do processo, em cada valor de energia, são mediadas sobre as diferentes situações de ressonância, os pesos de cada situação sendo dados pelas "concentrações" efetivas (V 24 a,b,c) e (V 25 a,b).

Supomos aqui, também, uma superposição desprezível para os elétrons  $f$ :  $V_{ff} = 0$ ; e um número de coordenação  $Z = 6$ . O número de ocupação médio em cada sítio e as densidades de estados são calculados auto-consistentemente com o nível de Fermi ajustado para garantir

$$\sum_{\sigma} (\langle M_{f\sigma} \rangle + \langle M_{d\sigma} \rangle) = 1. \quad (V 29)$$

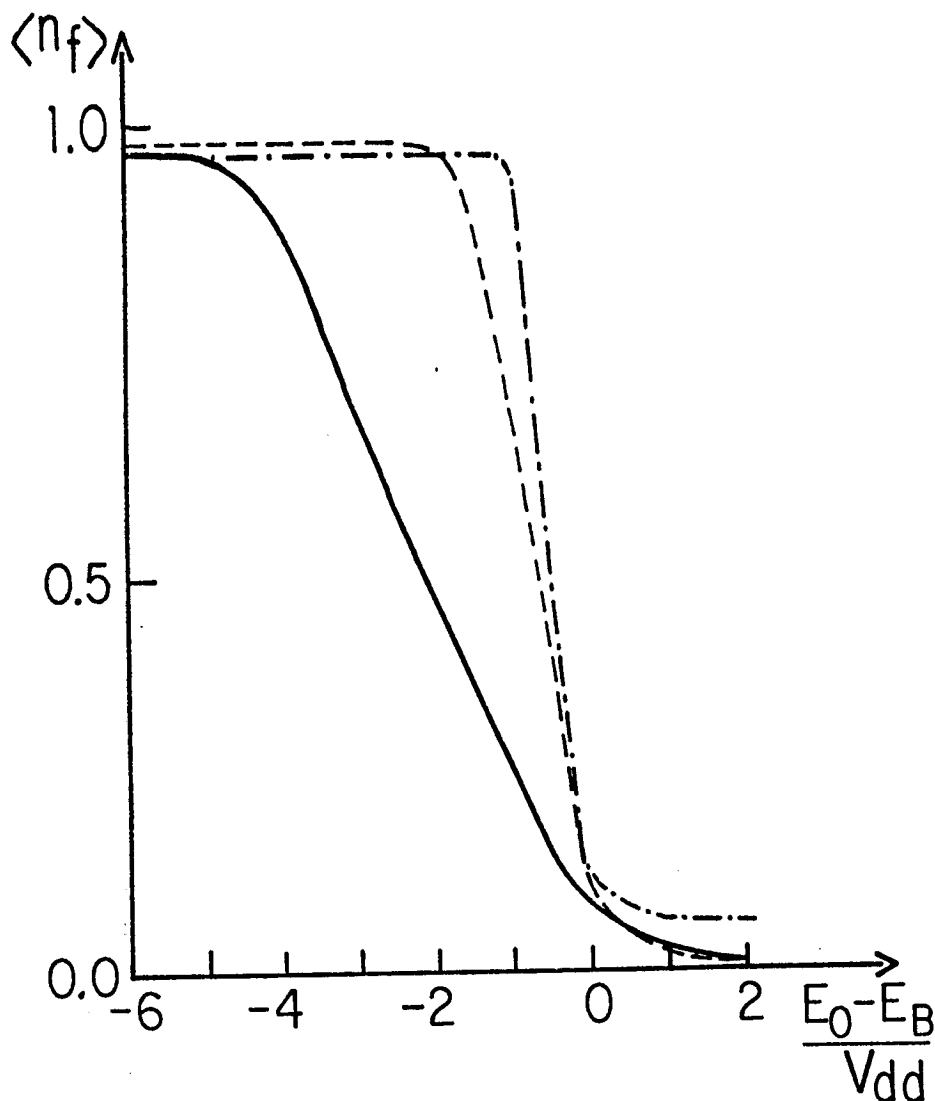
Os cálculos numéricos foram realizados no computador B6700 da UFRGS e no computador VAX/VMS do CRTBT ("Centre de Recherches sur les Très Basses Températures", Grenoble), adotando-se um critério de convergência de  $2 \times 10^{-3}$  e com funções de Green determinadas a energias  $\text{Re } \omega + i0^+ = \text{Re } \omega + i \times 10^{-3}$ .

O zero de energia é  $E_B = 0$ , e todas as energias são referidas a  $V_{dd} = 1$ .

Na fig. V 4, apresentamos a ocupação média como função de  $E_0$ , para  $V_1 = 0,4$ ,  $V_2 = 0$  e

$$\langle M_f \rangle = M_{f\uparrow} + M_{f\downarrow}$$

$G = 0, 4$  e  $7$ , em uma situação não magnética. A transição de

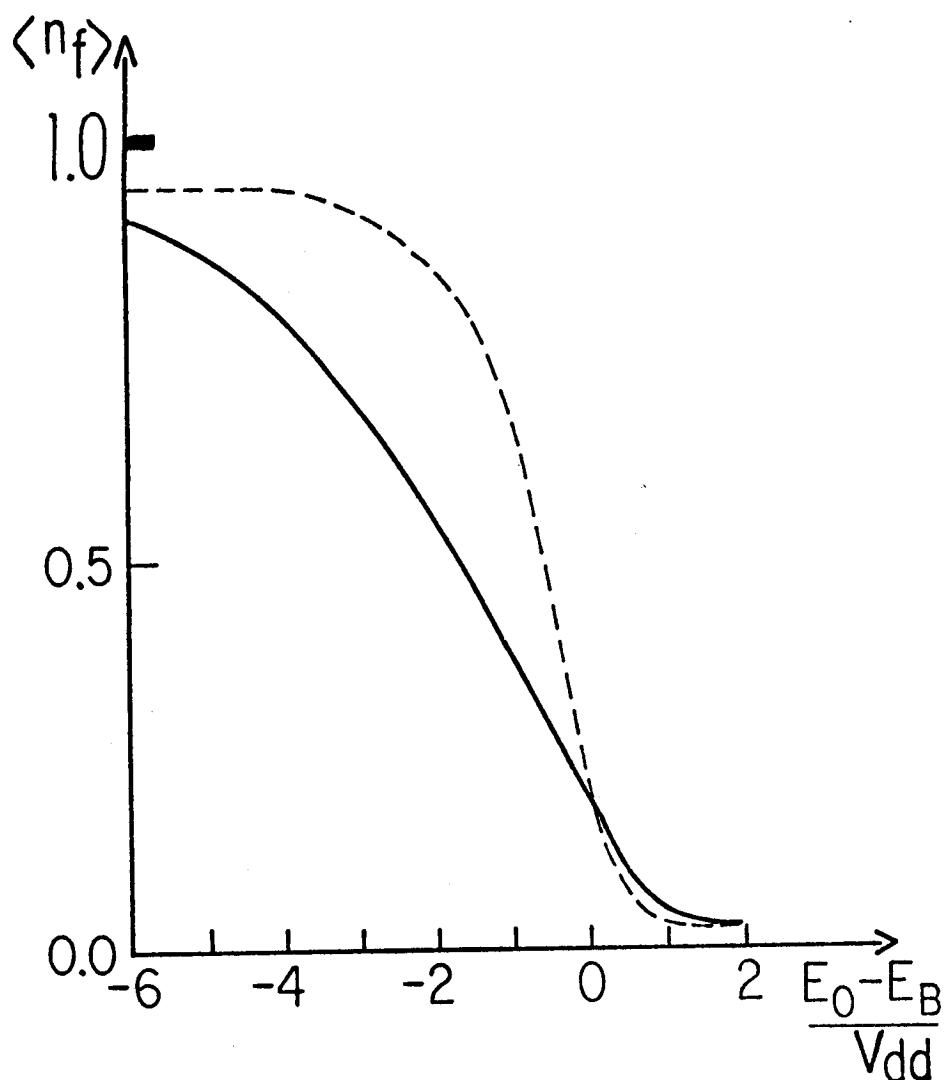


**Figura V 4** - O número de ocupação do nível  $f$  como função da posição relativa do nível  $f$  com respeito à banda de condução, para  $U \rightarrow \infty$ .  $V_1 = 0,4V_{dd}$ ,  $V_2 = 0$  (hibridização apenas local), a linha contínua se refere a  $G = 0$ , a linha tracejada se refere a  $G = 4V_{dd}$  e a linha traço-ponto se refere a  $G = 7V_{dd}$ .

valência torna-se mais rápida quando  $G$  cresce, mas é sempre contínua. (Foram realizados cálculos, também, para uma

razão  $G/V_1$  maior, com  $G = 7$ ,  $V_1 = 0,2$  e  $V_2 = 0$ , e não se encontrou diferença significativa.) Os valores  $G = 4$  e  $G = 7$  correspondem a valores um pouco menor e maior que a meia largura de banda, respectivamente.

Na fig. V 5,  $\langle n_f \rangle$  vs.  $E_0$  é apresentado pa-



**Figura V 5** - O mesmo que a fig. V 4, para  $V_1 = 0$ ,  $V_2 = 0,4V_{dd}$  (apenas hibridização entre vizinhos mais próximos),  $G = 0$  (linha contínua) e  $G = 4V_{dd}$  (linha tracejada).



ra  $V_1 = 0$ ,  $V_2 = 0,4$  e  $G = 0$  e  $4$ . A transição é mais suave porque, como veremos abaixo, a hibridização inter-atômica é mais "efetiva" em alargar o nível  $f$  que a hibridização local.

Algumas densidades de estados são mostradas nas figs. V 6, V 7, e V 8.

A fig. V 6 mostra as densidades de estados  $f$  e  $d$  para  $E_0 = -2$ ,  $-0,5$  (valência intermediária) e  $1$  (após a transição), e  $V_1 = 0$ ,  $V_2 = 0,4$ ,  $G = 0$ . O gap de hibridização (\*) está evidente, e o nível de Fermi está dentro da banda inferior porque, para  $U \rightarrow \infty$ , a ocupação da banda inferior vai de 1 para 2 quando  $E_0$  vai de  $-\infty$  para  $+\infty$ . Observamos que, após a transição, não existe caráter  $f$  para a densidade de estados no nível de Fermi.

A fig. V 7 mostra densidades de estados para  $V_1 = 0$ ,  $V_2 = 0,4$  e  $G = 4$ . O gap de hibridização está presente para  $E_0 = -2$  ( $\langle m_f \rangle \approx 1$ ), mas desaparece para uma ocupação fracionária e para  $\langle m_f \rangle \approx 0$ . Pode-se observar os picos da densidade  $f$  em  $E_0$ ,  $E_0 + G$  e  $E_0 + 2G$ . Os "pesos" destes picos são proporcionais às concentrações (V 24, a,b,c); esta é a razão pela qual, para  $E_0 = -2$ , o pico em  $E_0 + G$  é muito pequeno, e o pico em  $E_0 + 2G$  não aparece. Estes picos também foram encontrados na ref. (55) e são responsáveis, de

---

(\*) Dedicamos a sub-seção V.2b) a comentar o gap de hibridização.

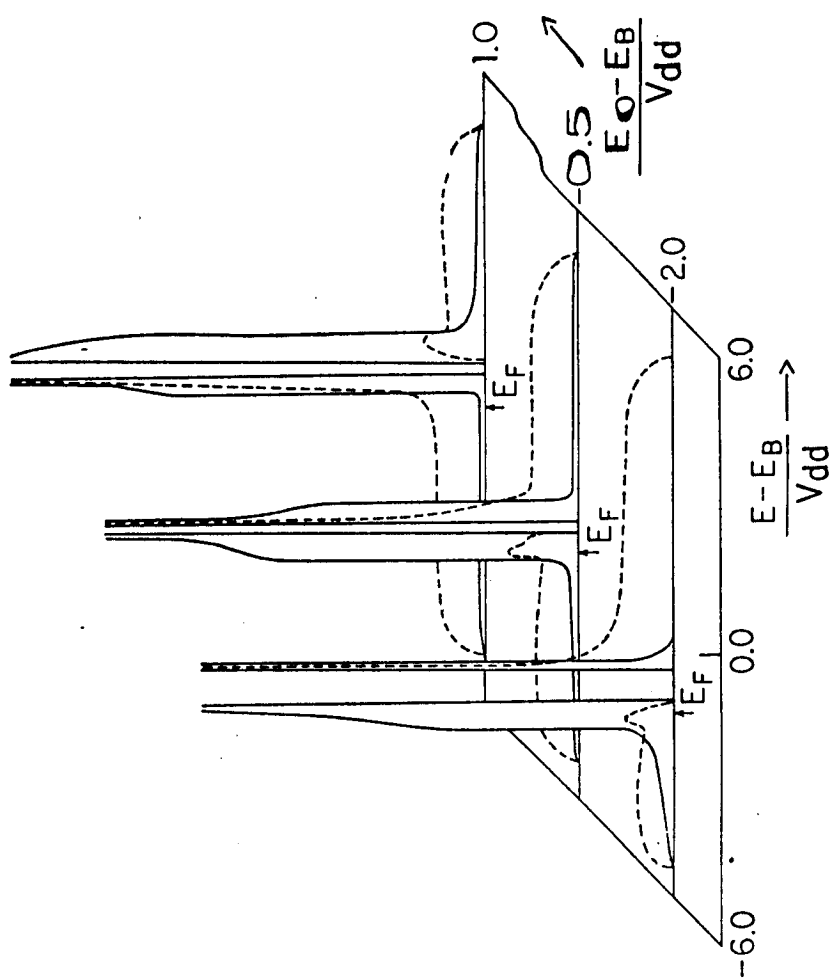


Figura V 6 - Densidades de estados (em unidades arbitrárias)  $f$  (linhas contínuas) e  $d$  (linhas tracejadas), para  $U \rightarrow \infty$ .  $V_1 = 0$ ,  $V_2 = 0,4 V_{dd}$  e  $G = 0$ .  $(E_0 - E_B)/V_{dd} = -2$ ,  $-0,5$  e  $1$ .  $E_F$  indica o nível de Fermi.

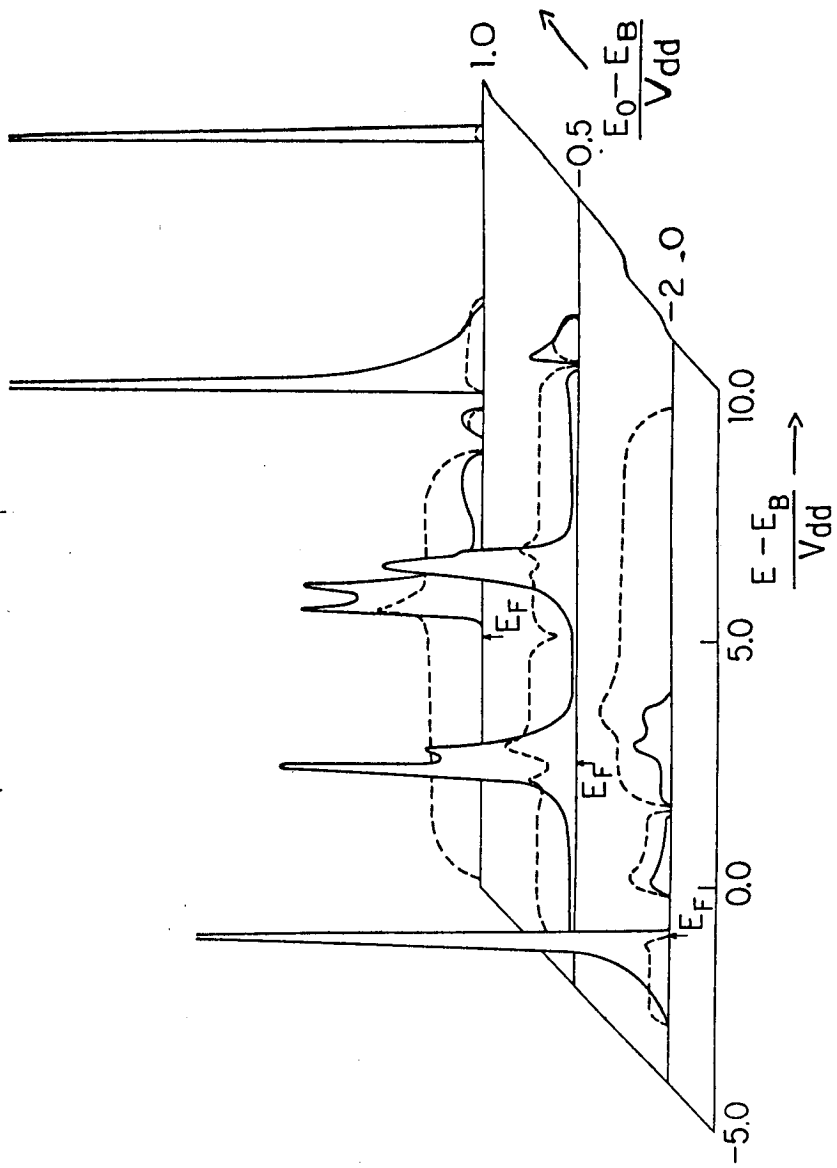


Figura V 7 - 0 mesmo que a fig. V 6, para  $V_1 = 0$ ,  $V_2 = 0,4 V_{dd}$  e  $G = 4 V_{dd}$ .

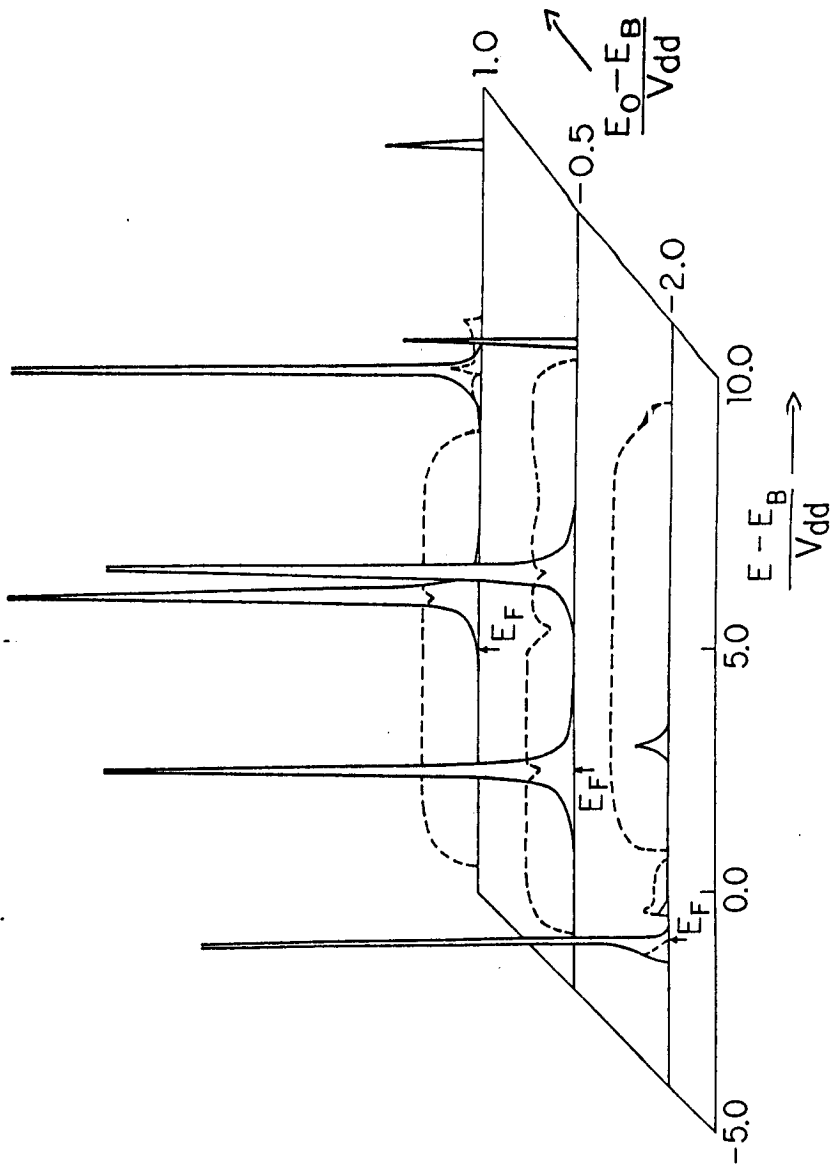


Figura V 8 - 0 mesmo que a fig. V 6, para  $V_1 = 0,4 V_{DD}$ ,  $V_2 = 0$  e  $G = 4 V_{DD}$ .

acordo com Liu e Ho <sup>(60)</sup>, pelo espectro de fotoemissão do Ce metálico.

Finalmente, na fig. V 8, mostramos densidades de estados para  $V_1 = 0,4$ ,  $V_2 = 0$  e  $G = 4$ . Os picos  $f$  são mais estreitos e a banda  $d$  é menos deformada, em comparação com a fig. V 7, evidenciando que a hibridização local tem um efeito menor que a hibridização entre sítios mais próximos, sobre as formas das densidades de estados.

Nossos cálculos mostram claramente que a densidade de estados para os elétrons  $f$  é separada em picos em  $E_0$ ,  $E_0 + G$  e  $E_0 + 2G$ , como nas refs. (55) e (60). Encontramos, também, transições de valência muito abruptas, mas sempre contínuas, em concordância com outros cálculos feitos em analogia de liga tratada na CPA (50, 51, 52). Porém, com relação a este último ponto, o cálculo presente pode ser melhorado. Um valor finito de  $U$  pode ser levado em conta, como na ref. (55), e um valor estável de valência intermediária poderia ser encontrado, quando  $E_0 + U$ , mas não  $E_0 + G$ , entra na banda. Também, para  $U \rightarrow \infty$ , uma rede de Bethe com desordem não diagonal poderia ser considerada, porque a probabilidade de transferência depende da ocupação de cada sítio.

Os resultados desta sub-seção estão apresentados na ref. (61).

## V.2b) Efeito de $G$ sobre o gap de hibridização.

O hamiltoniano (V 1) tem sido o ponto de partida em muitos trabalhos teóricos sobre sistemas de valência intermediária. As correlações  $U$  e  $G$ , e a mistura entre os dois tipos de elétrons (elétrons  $f$  altamente localizados, e elétrons itinerantes  $s-d$ ),  $V_1$  e  $V_2$ , se mostram importantes na explicação de muitas propriedades físicas de tais sistemas. Por exemplo, a repulsão coulombiana  $d-f$ ,  $G$ , pode provocar a transição  $\gamma-\alpha$  do Ce ou a transição semicondutor-metal do SmS (44,54,55), e a hibridização  $d-f$  gera o gap na densidade de estados que pode explicar o comportamento semicondutor do SmS ou do  $\text{SmB}_6$  (62).

A existência e a sobrevivência do gap de hibridização a temperaturas não nulas é um tema de investigação atual e a existência do gap de energia a temperaturas baixas, para o SmS e o  $\text{SmB}_6$ , é confirmada por experiências recentes de tunelamento (63). Como foi observado ao final da seção IV.1, medidas de transporte parecem mostrar que estes compostos são semicondutores a baixas temperaturas e metais "pobres" a altas temperaturas. Isto indica que o gap de hibridização diminui, até se fechar, como função da temperatura. Porém, de um ponto de vista teórico, quando um hamiltoniano modelo é resolvido por meio de alguma técnica de desacoplamento das funções de Green, as densidades de estados obtidas não variam com a temperatura, a dependência com a temperatura sendo introduzida através da estatística de Fermi-Dirac.

No entanto, Ishikawa <sup>(64)</sup> propôs uma explicação para a transição de não-metal para metal como função da temperatura, através de uma representação de integral funcional aplicada ao hamiltoniano que contém a repulsão coulombiana  $f$ - $f$ . A transição ocorre como função de variáveis de campo aleatório, que mudam com a temperatura <sup>(65)</sup>.

Ao invés de estudarmos explicitamente os efeitos da temperatura, apresentamos, aqui, uma descrição das variações da estrutura eletrônica e do gap de hibridização, em um sistema de valência intermediária, quando dois termos "competitivos" são levados em conta: a hibridização  $d$ - $f$  e a desordem introduzida pela repulsão coulombiana  $d$ - $f$ .

A idéia básica é a de que, a  $T = 0K$ , o estado de valência intermediária é homogêneo, i.e., todos os sítios têm o mesmo número de elétrons  $f$ . Também, como na teoria de Mott <sup>(62)</sup>, a hibridização entre o nível  $f$  e a banda de condução cria um pequeno gap e, então, o sistema é semicondutor. A temperaturas não nulas, flutuações de carga e de spin "randomizam" a rede, cada sítio possuindo um número diferente de elétrons  $f$ . Este potencial randômico é visto pelos elétrons de condução através de  $G$ , a repulsão coulombiana  $d$ - $f$ , e veremos que, quando  $G$  é da ordem da hibridização, o gap desaparece.

No limite  $U \rightarrow \infty$ , as bandas  $f$  e  $d$  têm números de ocupação total diferentes (um, para a banda  $f$ , e dois, para a banda  $d$ ). Então, para  $G = 0$ , o nível de Fermi não deve estar no gap, para  $M_T = \langle M_{TOTAL} \rangle = 1$ : o sistema

deve ser metálico. Encontramos, para  $G = 0$ , o valor  $M_T = 1,33$ , correspondendo a uma situação com o nível de Fermi no gap. Assim, apresentamos resultados de cálculos realizados com ambas as condições:

$$\sum_{\sigma} (M_{f\sigma} + M_{d\sigma}) = 1, \quad (\text{V } 30a)$$

e

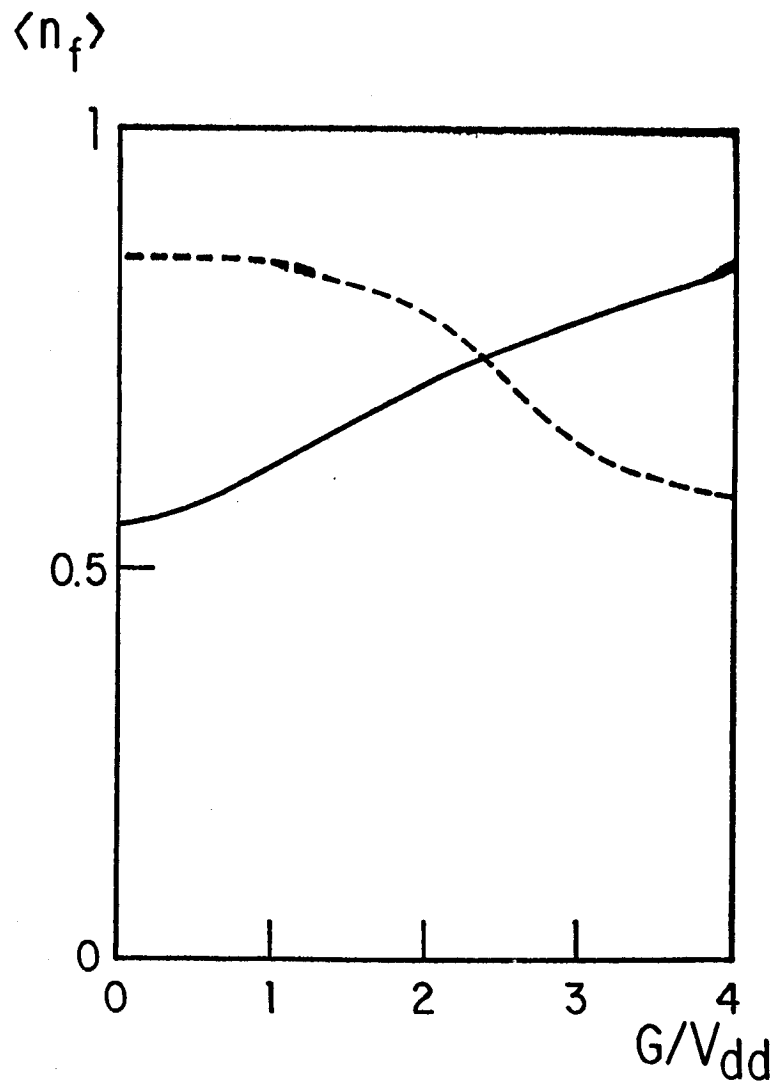
$$\sum_{\sigma} (M_{f\sigma} + M_{d\sigma}) = 1,33. \quad (\text{V } 30b)$$

Para análise de uma situação de valência intermediária, o nível  $f$  é colocado dentro da banda de condução, com  $E_0 = -2$ . Duas hibridizações diferentes são consideradas: a)  $V_1 = 0,4$ ,  $V_2 = 0$ , correspondendo a uma hibridização local fraca; e b)  $V_1 = 0$ ,  $V_2 = 0,4$ , correspondendo a uma hibridização inter-sítios. Como os dois casos exibem um gap de hibridização (para  $G = 0$ ), que é maior para o caso b), os resultados aqui apresentados referem-se a esta situação de mistura inter-sítios.

A fig. V 9 mostra o número de ocupação do nível  $f$ ,  $\langle M_f \rangle$ , como função de  $G$ , para  $V_1 = 0$  e  $V_2 = 0,4$ , e para os dois valores  $M_T = 1$  e  $1,33$ . Para  $M_T = 1$ ,  $\langle M_f \rangle$  aumenta a partir de  $0,56$ , tendendo para um valor inteiro, com o aumento de  $G$ , a partir de zero. Para  $M_T = 1,33$ , o número de elétrons  $f$  decresce como função de  $G$ , porque a eq.(V 30b) implica na existência de elétrons  $d$  ( $\langle M_d \rangle$ ) tem um máximo em



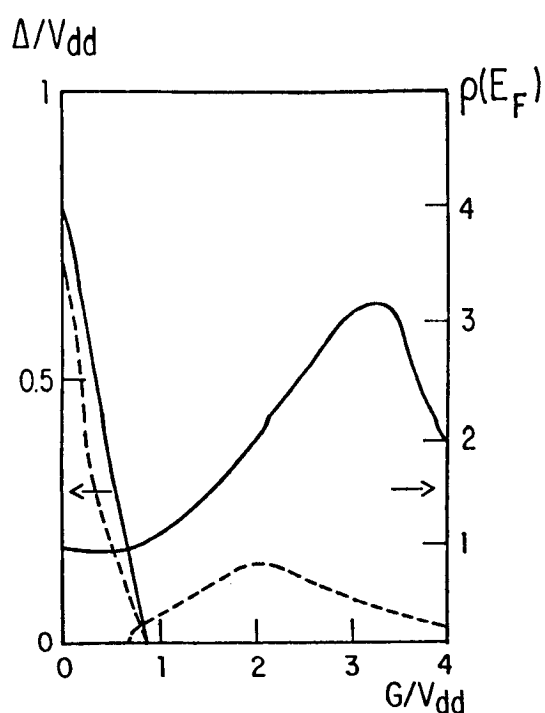
um), reforçando os pesos dos níveis  $E_0 + G$  e  $E_0 + 2G$  [eqs. (V 24)], que estão acima do nível de Fermi (estes picos estão claros na fig. V 12, comentada abaixo).



**Figura V 9** - Número de ocupação do nível  $f$ ,  $\langle n_f \rangle$ , como função de  $G$ , para  $V_1 = 0$  e  $V_2 = 0,4V_{dd}$  (hibridização inter-sítios). A linha cheia corresponde a um número de ocupação total  $M_T = 1$ ; a linha tracejada corresponde a  $M_T = 1,33$ . O nível  $f$  está em  $E_0 = -2V_{dd}$ .

A fig. V 10 mostra o valor da densidade de estados total no nível de Fermi,  $\rho(E_F)$ , como função de  $G$ , pa-

ra a mesma hibridização inter-sítios ( $V_1 = 0$ ,  $V_2 = 0,4$ ), e para  $M_T = 1$  e  $1,33$ . A mesma figura mostra, também, para estes



**Figura V 10** - Densidade de estados total (em unidades arbitrárias) no nível de Fermi,  $\rho(E_F)$ , e largura do gap de hibridização,  $\Delta$ , como funções de  $G$ .  $V_1 = 0$ ,  $V_2 = 0,4V_{dd}$ ;  $M_T = 1$  (linhas cheias) e  $M_T = 1,33$  (linhas tracejadas). O nível  $f$  está em  $E_0 = -2 V_{dd}$ .

parâmetros, a largura do gap de hibridização, decrescendo para zero como o crescimento de  $G$ . Está claro, na figura, que o nível de Fermi está no gap, para  $G \lesssim 0,6$  e  $M_T = 1,33$ . Para  $M_T = 1$ , o nível de Fermi está na banda inferior, quando  $G = 0$ . A densidade de estados no nível de Fermi tem um máximo para  $G \approx 3$  ( $G \approx 2$ ) para  $M_T = 1$  ( $M_T = 1,33$ ), indicando o nível de Fermi cruzando o pico  $f$  em  $E_0$ .

As densidades de estados  $f$  e  $d$ , para valores diferentes de  $G$ , são mostradas na fig. V 11, para  $M_T=1$ , e na fig. V 12, para  $M_T = 1,33$ .

Pode-se ver, na fig. V 11, o gap de hibridização acima de  $E_0 = -2$ , decrescendo com o aumento de  $G$ , desaparecendo para  $G \approx 1$ . O gap reaparece a partir de  $G = 2$  pois, para  $G > 2$ , a repulsão coulombiana afasta a banda de condução para energias maiores. Vê-se, também, que para  $G \neq 0$  há três picos na densidade de estados  $f$ , às energias  $E_0$ ,  $E_0+G$  e  $E_0 + 2G$ . Seus pesos relativos são proporcionais ao número de elétrons  $d$  [eqs. (V 24)]. para  $G = 3$ , o pico em  $E_0$  é dominante (porque  $\langle m_d \rangle \approx 0,2$ ). Então, o sistema está mais ordenado para  $G \gg V$  que para  $G \sim V$ . Pode-se dizer, no espírito da analogia de liga, que o sistema é ordenado para  $G=0$  (apenas duas bandas hibridizadas, sem correlação inter-bandas) e para  $G \gg V$ , estando em um estado desordenado para  $G \sim V$ .

A fig. V 12 ( $M_T = 1,33$ ) mostra o gap de hibridização decrescendo com o aumento de  $G$ , desaparecendo para  $G \approx 0,8$ . Os três picos da densidade de estados  $f$  são também vistos, mas o pico em  $E_0$  tem um peso menor que no caso  $M_T = 1$ . O nível de Fermi vai de  $E_F = -1,98$ , para  $G = 0$ , a  $E_F = 0,6$ , para  $G = 3$ . Como  $M_T = 1,33$ , espera-se que o sistema seja sempre metálico, quando  $G \rightarrow \infty$ .

Dos resultados apresentados, podemos concluir:

a) Quando  $G = 0$ , a hibridização  $d-f$  gera o conhecido gap de hibridização. Para um número total de elé

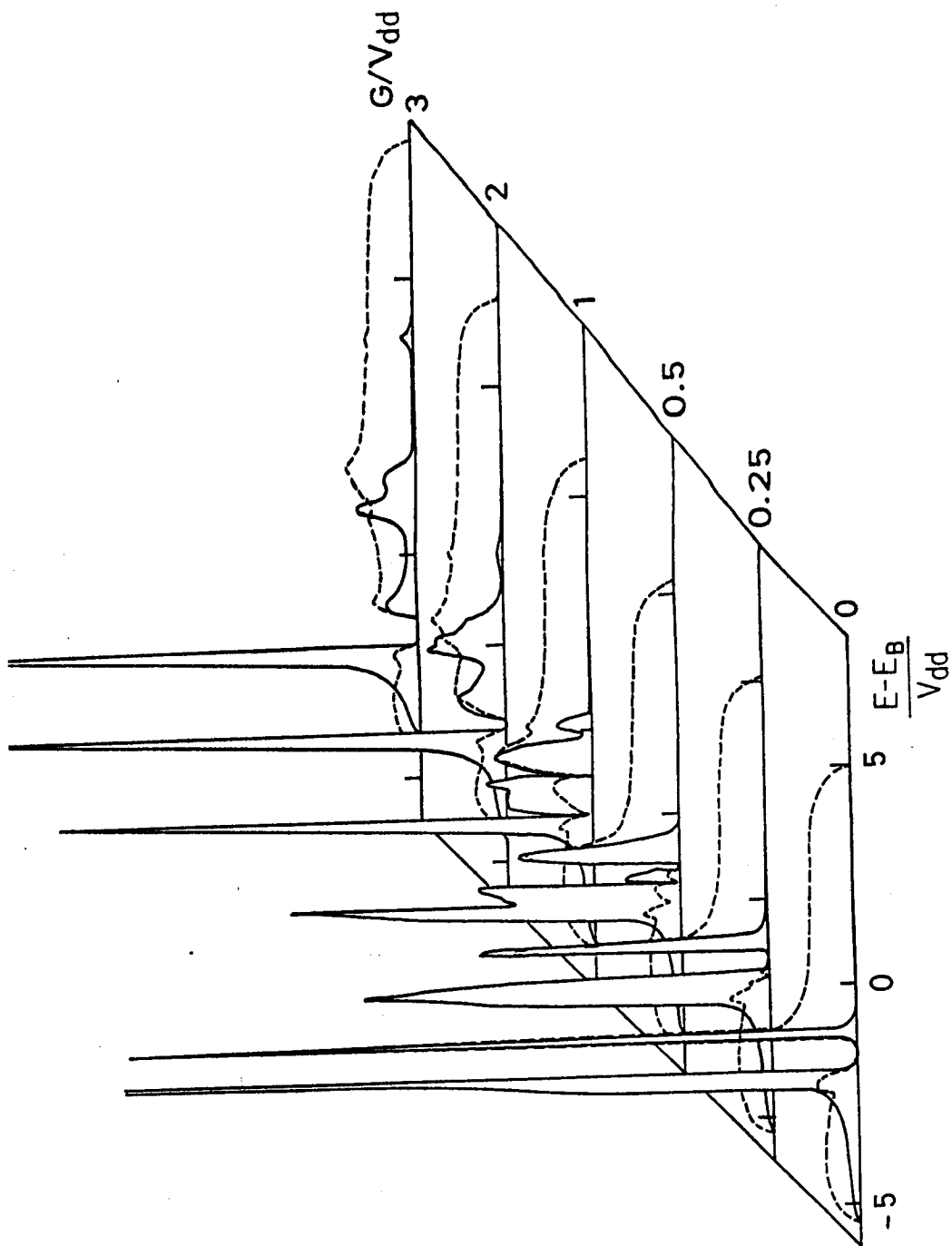


Figura V 11 - Densidades de estados  $f$  (linhas cheias) e  $d$  (linhas tracejadas) (em unidades arbitrárias), para diferentes valores de  $G$ .  $V_1 = 0$ ,  $V_2 = 0,4V_{dd}$  e o nível  $f$  está em  $E_0 = -2V_{dd}$ . O número de ocupação total é  $M_T = 1$ .

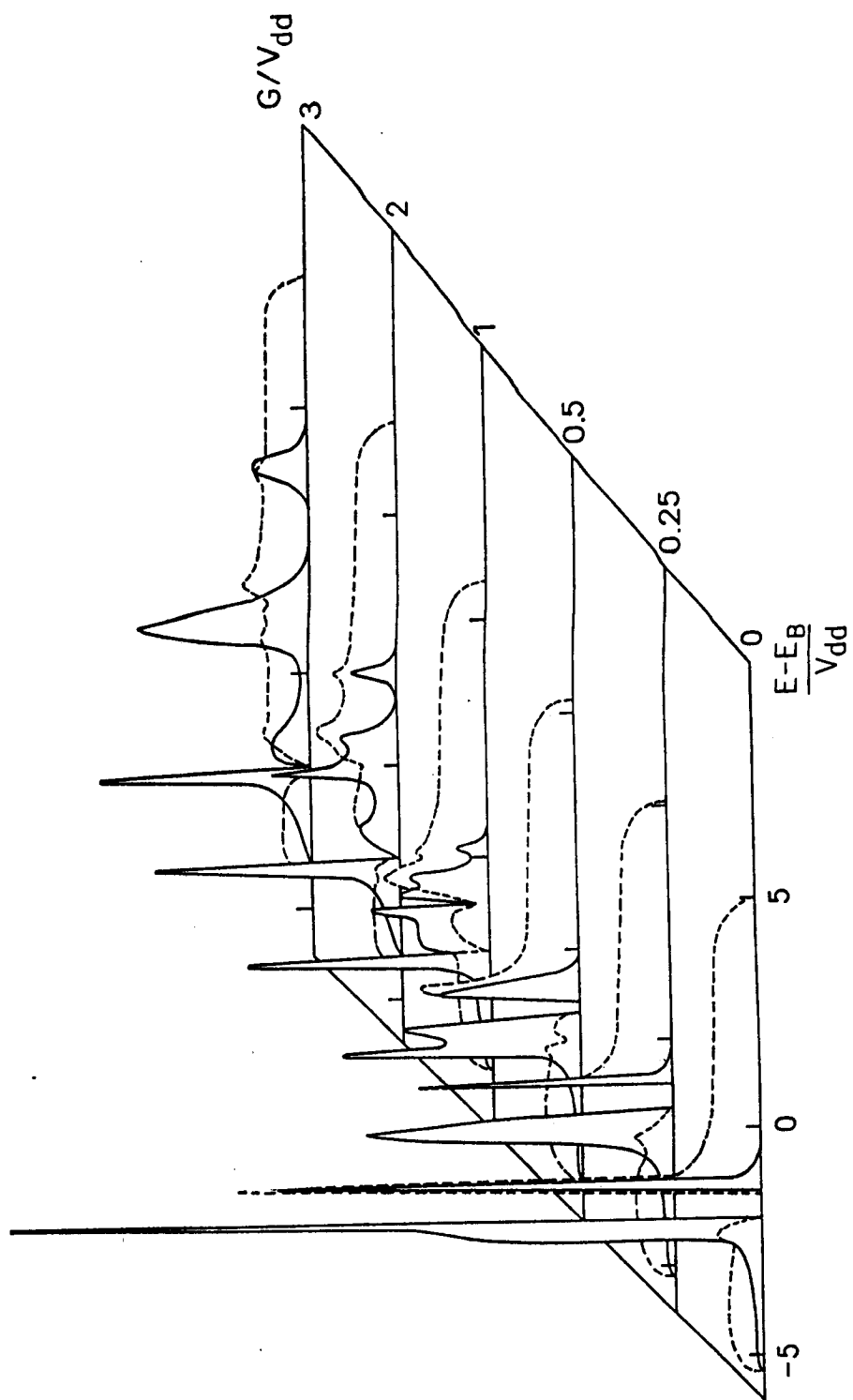


Figura V 12 - 0 mesmo que a fig. V 11, para  $M_T = 1,33$ .

trons de 1,33 o sistema é um semicondutor com a energia de Fermi neste gap. (O fato de que em nosso caso o nível de Fermi está abaixo do gap, quando  $M_T = 1$ , deve ser atribuído à aproximação  $U \rightarrow \infty$  ).

b) Quando  $G \neq 0$  e da ordem da hibridização, os elétrons de condução "vêm", através de  $G$ , uma rede desordenada, com um número diferente de elétrons  $f$  em cada sítio, e o mesmo é válido para os elétrons  $f$ . A desordem destrói o gap de hibridização ( que é uma consequência da coerência). Aqui só consideramos flutuações de carga mas, como os elétrons  $f$  são fortemente correlacionados, flutuações de spin também deveriam ser incluídas. Como flutuações ocorrem a temperaturas finitas, pode-se esperar que em nosso modelo o efeito da temperatura possa ser associado qualitativamente com um aumento de  $G$ , isto é, maior desordem. Uma transição de não metal para metal ocorre quando a correlação  $d-f$  vai de zero a um valor da ordem da hibridização.

Portanto, foi visto que a desordem gerada por flutuações de carga (spin) pode explicar qualitativamente algumas propriedades de sistemas de valência intermediária, tais como a variação do gap de hibridização e a densidade de estados no nível de Fermi.

Os resultados desta sub-seção estão apresentados na ref. (66).

## VI. COMENTÁRIOS E CONCLUSÕES

O objetivo do trabalho aqui apresentado foi estudar, usando a analogia de liga sobre uma rede de Bethe, algumas propriedades do hamiltoniano de Hubbard com correlação espacial e de sistemas de valência intermediária.

A analogia de liga tem se mostrado apropriada para a descrição de sistemas eletrônicos com interação coulombiana, e o método de renormalização aqui usado permite estudá-la com mais detalhes que a CPA.

Vimos que o hamiltoniano de Hubbard, proposto para descrever bandas estreitas de energia, tem seu tratamento mais usual na analogia de liga (aproximação Hubbard III); porém, esta aproximação não considera a correlação entre números de ocupação em sítios diferentes da rede.

A primeira parte deste trabalho mostra que a correlação espacial surge naturalmente quando se usam operadores de projeção generalizados, em um tratamento em analogia de liga para o hamiltoniano de Hubbard. O sistema foi descrito por uma rede de Bethe, construída por iteração de cadeias lineares, cada qual, em cada passo da construção, re-

normalizada no espaço real (dizimada). Verificou-se que a inclusão da correlação espacial modifica de forma significativa a densidade de estados, levando a uma condição mais restritiva para a transição metal-isolante do sistema (transição de Mott). Mais importante ainda, aumentando o valor da correlação coulombiana, ocorre uma transição para o ferromagnetismo, enquanto que soluções ferromagnéticas estáveis não haviam sido encontradas em tratamentos usuais de analogia de liga.

No nosso estudo consideramos uma banda semi-preenchida. Uma extensão interessante deste trabalho é considerar a possibilidade de um número de elétrons por sítio diferente de um, o que permitirá construir um diagrama de fases magnéticas em função de  $n$  (número de elétrons por sítio) e  $U$  (a correlação coulombiana intra-sítio). No cálculo apresentado não é possível obter soluções anti-ferromagnéticas, por se supor invariância translacional na rede; uma extensão deve adotar, como ponto de partida, uma cadeia linear com duas sub-redes.

A segunda parte do trabalho foi dedicada à análise de alguns aspectos dos sistemas de valência intermediária, representados pelo hamiltoniano de Anderson periódico, que contém o hamiltoniano de Hubbard como parte descritiva da banda estreita  $f$ , um termo de ligações fortes descrevendo a banda de condução, uma correlação coulombiana entre os elétrons  $f$  e os elétrons de condução (que induz a transição de valência), e a hibridização (mistura) coerente entre os



dois tipos de elétrons, geradora do gap semiconductor.

O tratamento dado a este hamiltoniano também foi o de descrever o sistema por uma rede de Bethe construída iterativamente a partir de cadeias lineares dizimadas.

Foram analisados, em separado, os efeitos da correlação coulombiana intra-sítio entre elétrons  $f$ ,  $U$ , e os da correlação coulombiana entre elétrons  $f$  e de condução,  $G$ .

A análise dos efeitos de  $U$  sobre a transição de valência revelou densidades de estados mais detalhadas que as encontradas em tratamentos CPA para a analogia de liga, e uma transição isolante-metal em função da pressão.

Os resultados obtidos dos cálculos com a correlação  $G$  mostram que a transição de valência é mais abrupta quando os valores de  $G$  são grandes comparados com a hibridização, porém sempre contínua. Isto parece confirmar cálculos anteriores em CPA; no entanto para uma conclusão definitiva é necessária uma análise que leve em conta, simultaneamente, valores finitos tanto para  $U$  quanto para  $G$ , e temperaturas não nulas. Esta é uma outra possível extensão deste trabalho.

Por outro lado, foi verificada a variação do gap de hibridização em função de  $G$ , com o desaparecimento do gap para valores de  $G$  comparáveis à hibridização.

Finalmente, devemos ressaltar que os cálculos aqui apresentados são os primeiros a utilizar a analogia de liga em uma rede de Bethe, para estudar hamiltonianos com cor

relações coulombianas. Ahamos que a simplicidade e potência do método ficaram claras na exposição do mesmo, o que permite prever sua riqueza de variantes e possibilidades de aplicações, algumas das quais foram aqui sugeridas.

### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. HUBBARD, J. Proc. R. Soc., A276:238, 1963.
2. ZUBAREV, D. N. Soviet Phys. Usp., 3:320, 1960.
3. AVELINE, I. M. S. Propriedades eletrônicas dos monocalcogenetos de Sm e de ligas do tipo  $Sm_{1-x}M_xS$ . Porto Alegre, Curso de Pós-Graduação em Física da UFRGS, 1981. Tese.
- ⇒ 4. MOTT, N. Metal-insulator transitions. London, Taylor and Francis, 1974.
5. HUBBARD, J. Proc. R. Soc., A281:401, 1964.
6. ECONOMOU, E. N. Green's functions in quantum physics. Berlin, Springer-Verlag, 1979.
7. HERRING, C. In: RADO, G. T. & SUHL, H. ed. Magnetism. New York, Academic Press, 1966. v.4.
8. LUTTINGER, J. M. Phys. Rev., 119:1153, 1960.
9. NAGAOKA, Y. Phys. Rev., 147:392, 1966.
10. CARON, L. G. & KEMENY, G. Phys. Rev., B4:150, 1971.
11. MA, M. Phys. Rev., B26:5097, 1982 e referências aí citadas.
12. ROBBINS, M. O. & KOILLER, B. Phys. Rev., B27:7703, 1983, mostraram que efeitos de correlação espacial são importantes no estudo de ligas desordenadas.
13. ANDA, E. V. J. Phys. C, 14:L1037, 1981.
14. KURATA, M.; KIKUCHI, R.; WATARI, T. J. Chem. Phys., 21:434, 1953.

15. BETHE, H. A. Proc. R. Soc., A150:552, 1935,  
PEIERLS, R. Proc. Camb. Philos. Soc., 32:477, 1936,  
\_\_\_\_\_. Proc. R. Soc., A154:207, 1936.
16. THORPE, M. F. In: Excitations in disordered systems.  
New York, Plenum, 1982. p.85.
17. d'ALBUQUERQUE e CASTRO, J. J. Phys. C, 17:5945, 1984.
18. MORS, P. M.; SIMÕES, A. S. R.; IGLESIAS, J. R.; ANDA, E.  
V. A ser publicado no Solid State Commun.
19. GONÇALVES DA SILVA, C. E. T. & KOILLER, B. Solid State  
Commun., 40:215, 1981.
20. MORS, P. M.; ANDA, E. V.; IGLESIAS, J. R. A ser publica  
do no Solid State Commun.
21. ANDA, E. V.; MAKLER, S. S.; CONTINENTINO, M. A.; OLIVEI-  
RA, P. M. de J. Phys. C., 17:4101, 1984.
22. van der REST, J. & BROUERS, F. Phys. Rev., B24:450, 1981  
e referências aí citadas.
23. KITTEL, C. Introduction to solid state physics. 5 ed.  
New York, John Wiley, 1976.
24. Artigos de revisão em valência intermediária são:  
VARMA, C. M. Rev. Mod. Phys., 48:219, 1976.  
HEWSON, A. C. J. Magn. & Magn. Mater., 12:83, 1979.  
ROBINSON, J. M. Phys. Rep., 51:1, 1979.  
LAWRENCE, J. M.; RISEBOROUGH, P. S.; PARKS, R. D. Rep.  
Prog. Phys., 44:1, 1981.
25. FRANCESCHI, E. & OLCESE, G. L. Phys. Rev. Lett. 22:1299,  
1969.
26. WITTIG, J. Phys. Rev. Lett., 21:1250, 1968.
27. MacPHERSON, M. R.; EVERETT, G. E.; WOHLLEBEN, D.; MAPLE,  
M. B. Phys. Rev. Lett., 26:20, 1971.
28. PHILLIPS, N. E.; HO, J. C.; SMITH, T. F. Phys. Lett.,  
A27:49, 1968.
29. ELLINGER, F. H. & ZACHARIASEN, W. H. Phys. Rev. Lett.,  
32:773, 1974.
30. BUCHER, E.; NARAYANAMURTI, V.; JAYARAMAN, A. J. Appl.  
Phys., 42:1741, 1971.

31. MAPLE, M. B. & WOHLLEBEN, D. Phys. Rev. Lett., 27:511, 1971.
32. CHATTERJEE, A.; SINGH, A. K.; JAYARAMAN, A. Phys. Rev., B6:2285, 1972.
33. JAYARAMAN, A.; SINGH, A. K.; CHATTERJEE, A.; DEVI, S. Usha. Phys. Rev., B9:2513, 1974.
34. JAYARAMAN, A.; NARAYANAMURTI, V.; BUCHER, E.; MAINES, R. G. Phys. Rev. Lett., 25:368, 1970.
35. BADER, S. D.; PHILLIPS, N. E.; McWHAN, D. B. Phys. Rev., B7:4686, 1973.
36. COHEN, R.L.; EIBSCHÜTZ, M.; WEST, K. W. Phys. Rev. Lett., 24:383, 1970.
37. 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.
38. ALLEN, S. W.; BATLOGG, B.; WACHTER, P. Phys. Rev., B20:4807, 1979.
39. COQBLIN, B. & BLANDIN, A. Adv. Phys., 17:281, 1968.
40. IGLESIAS-SICARDI, J. R.; BHATTACHARJEE, A. K.; JULLIEN, R.; COQBLIN, B. Solid State Commun., 16:499, 1975.
41. COQBLIN, B.; BHATTACHARJEE, A. K.; CORNUT, B.; GONZALEZ-JIMENEZ, F.; IGLESIAS-SICARDI, J. R.; JULLIEN, R. J. Magn. Magn. Mater., 3:67, 1976.
42. KOSKIMAKI, D. C. & GSCHNEIDNER Jr., K. A. Phys. Rev., B11:4463, 1975.
43. ROBINSON, J. M. In: GRAHAM Jr., C. D. ed. Magnetism and magnetic materials - 1974. New York, American Institute of Physics, 1975. p.246. (AIP conference proceedings, 24).
44. FALICOV, L. M. & KIMBALL, J. C. Phys. Rev. Lett., 22:997, 1969.
- RAMÍREZ, R.; FALICOV, L. M.; KIMBALL, J. C. Phys. Rev., B2:3383, 1970.
- RAMÍREZ, R. & FALICOV, L. M. Phys. Rev., B3:2425, 1971.

45. HIRST, L. L. J. Phys. Chem. Solids, 35:1285, 1974.
46. GONÇALVES DA SILVA, C. E. T. & FALICOV, L. M. Solid State Commun., 17:1521, 1975.
47. VELICKÝ, B.; KIRKPATRICK, S.; EHRENREICH, H. Phys. Rev., 175:747, 1968.
48. SOVEN, P. Phys. Rev., 156:809, 1967.
49. ACQUARONE, M.; RAY, D. K.; SPALEK, J. J. Phys. C., 15:959, 1982.
50. PLISCHKE, M. Phys. Rev. Lett., 28:361, 1972.
51. GHOSH, D. K. Solid State Commun., 18:1377, 1976.
52. BAECK, E. & CZYCHOLL, G. Solid State Commun., 43:89, 1982.
53. UEDA, K. Solid State Commun., 41:375, 1982.
54. IGLESIAS-SICARDI, J. R. & AVELINE, I. Solid State Commun., 36:19, 1980.
55. SIMÕES, A. S. R.; IGLESIAS, J. R.; ANDA, E. V. Phys. Rev., B29:3085, 1984.
56. LEDER, H. J. & CZYCHOLL, G. Z. Phys. B, 35:7, 1979.
57. ANDERSON, P. W. Phys. Rev., 124:41, 1961.
58. GONÇALVES DA SILVA, C. E. T. & SCHLOTTMANN, P. Solid State Commun., 41:819, 1982.
59. AVELINE, I. & IGLESIAS-SICARDI, J. R. J. Low Temp. Phys., 35:433, 1979.  
MARTIN, R. M. & ALLEN, J. W. J. Appl. Phys., 50:7561, 1979.  
SCHWEITZER, J. W. & GRAHAM, R. L. J. Appl. Phys., 52:2146, 1981.
60. LIU, S. H. & HO, K. -M. Phys. Rev., B26:7052, 1982; 28:4220, 1983; 30:3039, 1984.
61. MORS, P. M. & IGLESIAS, J. R. A ser publicado no Solid State Commun.
62. MOTT, N. F. Philos. Mag., 30:403, 1974.
63. BATLOGG, B.; SHMIDT, P. H.; ROWELL, J. M. In: FALICOV, L. M. ed. Valence fluctuations in solids. Amsterdam, North-Holland, 1981. p.267.  
GÜNTHERODT, G.; THOMPSON, W. A.; HOLTZBERG, F.; FISK, Z. Phys. Rev. Lett., 49:1030, 1982.

64. ISHIKAWA, H. Phys. Rev., B28:5643, 1983.
65. HAMANN, D. R. & SCHRIEFFER, J. R. In: RADO, G. T. & SUHL, H. ed. Magnetism. New York, Academic Press, 1973. v.5, p.237.
66. IGLESIAS, J. R. & MORS, P. M. Submetido a publicação no Solid State Commun.