

*Este exemplar contém  
pouca a redação final da  
tese defendida pelo autor e  
aprovada pela comissão julgadora.*

*Campinas  
Ricardo Lakes*

TÉCNICAS DE RENORMALIZAÇÃO APLICADAS AO ESTUDO DA DENSIDADE  
DE ESTADOS DE SISTEMAS DESORDENADOS

JAIME RAMIREZ IBAÑEZ

Orientador: Cylon E.T. Gonçalves da Silva

Trabalho apresentado ao Instituto de Física "Gleb Wataghin" da Universidade Estadual de Campinas, para a obtenção do grau de Doutor em Ciências.

Agosto de 1985

A mi compañera Rosa,  
y a mis hijos  
Cristian y Sebastian.

## AGRADECIMENTOS

Ao Professor Cylon E.T. Gonçalves da Silva, pela sua orientação, dedicação e apoio durante o desenvolvimento deste trabalho.

À Pós-Graduação do Instituto de Física da UNICAMP, à SUBIN/CNPq e FAPESP pelo apoio financeiro.

A Maria Ignez da Silva Roquette Mokarzel, pelo seu eficiente trabalho na secretaria de Pós-Graduação; a Rosa Yukiko Kawaguchi, pelo impecável trabalho de datilografia; aos membros do "Centro de Computação John Rogers", pela assistência durante a utilização do computador.

Aos meus colegas, a todos aqueles que contribuíram para a realização deste trabalho,

os meus agradecimentos.

## RESUMO

A renormalização da teoria de espalhamento é formalizada e aplicada em alguns sistemas de largura finita, onde as densidades locais de estados (DLE) são calculadas. Uma extensão de tipo autoconsistente das técnicas de dizimação aproximada para o cálculo das DLE de cadeias desordenadas, incluindo-se efeitos de ordem de curto alcance parcial é derivada e alguns resultados numéricos de momentos e densidades de estados são apresentados comparativamente com esquemas propostos anteriormente. É introduzida também, uma teoria autoconsistente para o estudo da ordem magnética em uma cadeia de Hubbard, no contexto da analogia de ligas. Os resultados incluem uma transição paramétrica ordem-desordem. As propriedades de localização dos estados eletrônicos em cadeias desordenadas são estudadas através de várias técnicas de dizimação aproximada e via simulação numérica.

## ABSTRACT

A general scheme for real space renormalization of formal scattering theory is presented and applied to the calculation of density of states (DOS) in some finite width systems. This technique is extended in a self-consistent way, to the treatment of disordered and partially ordered chains. Numerical results of moments and DOS are presented in comparison with previous calculations. In addition, a self-consistent theory for the magnetic order problem in a Hubbard chain is derived and a parametric transition is observed. Properties of localization of the electronic states in disordered chains are studied through various decimation averaging techniques and using numerical simulations.

## ÍNDICE

CAPÍTULO I	Introdução . . . . .	1
CAPÍTULO II	Técnicas de Dizimação em Sistemas Puros . . . . .	9
II.1.1	Introdução às Técnicas de Dizimação . . . . .	9
II.1.2	A Cadeia Linear . . . . .	10
II.1.3	"Triangular Sierpinski Gasket" . . . . .	14
II.2.1	Renormalização da Teoria Formal de Espa- lhamento . . . . .	17
II.2.2	Formalismo . . . . .	18
II.2.3	Renormalização . . . . .	19
II.2.4	Conexão com a Teoria de 1.2 . . . . .	21
II.3.1	Aplicação a Sistemas de Largura Finita . . . . .	23
II.3.2	Resultados Numéricos e Discussão . . . . .	25
CAPÍTULO III	O Problema da Ordem em uma Cadeia . . . . .	32
III.1	Introdução . . . . .	32
III.2	Ordem de Curto Alcance . . . . .	33
III.3	Ordem de Longo Alcance . . . . .	35
III.4	Estatística Unificada para Ordem de Curto e Longo Alcance . . . . .	37
III.4.1	Formulação . . . . .	37
III.4.2	Espaço Paramétrico . . . . .	39
III.4.3	Renormalização . . . . .	40
CAPÍTULO IV	Teorias Convencionais de Ligas Desordena- das . . . . .	42
IV.1	Formulação do Problema . . . . .	42
IV.2	Aproximação do Cristal Virtual (VCA) . . . . .	44
IV.3	Aproximação da Matriz T Média (ATA) . . . . .	45
IV.4	Aproximação do Potencial Coerente (CPA) . . . . .	48

CAPÍTULO V	Versão Renormalizada das Teorias de	
	Ligas . . . . .	52
V.1	Introdução . . . . .	52
V.2	Técnica de Reescalamento Aproximado . .	53
V.3	Método do Cristal Virtual Renormalizado	
	(RVCM) . . . . .	54
V.4	Método da Matriz T Média Renormalizada	
	(RATM) . . . . .	57
V.5	Método do Potencial Coerente Renormali-	
	zado (RCPM) . . . . .	60
V.6	Momentos . . . . .	65
V.7	Resultados Numéricos e Discussão . . .	66
CAPÍTULO VI	Ordem Magnética na Analogia de Ligas .	73
VI.1	Introdução . . . . .	73
VI.2	Extensão da RVCM a Ordem de Longo Al-	
	cance . . . . .	74
VI.3	Resultados Numéricos em uma Liga . . .	76
VI.4	Analogia de Ligas . . . . .	77
VI.5	Ordem Magnética . . . . .	78
VI.6	Teoria Autoconsistente . . . . .	79
VI.7	Resultados Numéricos e Discussão . . .	83
CAPÍTULO VII	O Problema da Localização dos Estados	
	Eletrônicos . . . . .	89
VII.1	Introdução . . . . .	89
VII.2	Formalismo de Ligação Forte para N+1	
	Sítios . . . . .	91
VII.3	Comprimento de Localização . . . . .	92
VII.4	O Comprimento de Localização nas Apro-	
	ximações RVCM, RATM e RCPM . . . . .	95
VII.5	Resultados Numéricos e Discussão . . .	99

CAPÍTULO VIII	Comentários Finais . . . . .	105
REFERÊNCIAS	. . . . .	108
APÊNDICE A	Método da Matriz de Transferência em uma Cadeia Pura	
APÊNDICE B	Cálculo Formal Explícito de $G^{(1)}$	
APÊNDICE C	Relações de Recorrência para RCPM	
APÊNDICE D	Aproximação de Bandas Rígidas	

# CAPÍTULO I

## INTRODUÇÃO

As propriedades eletrônicas de materiais desordenados tem sido objeto nas últimas décadas de um grande esforço experimental e teórico. Uma importante quantidade de dados experimentais em vários tipos de materiais estruturalmente anisotrópicos, ligas e substâncias amorfas evidenciam uma longa série de fenômenos associados ao problema da ordem. Estes sistemas, onde a transferência de carga tem um papel relevante, apresentam um largo espectro de condutividade, desde um comportamento isolante até um quase-metálico, e anomalias como transição metal-isolante, transição estrutural e magnética.

Uma classe de materiais de crescente relevância prática são os compostos orgânicos estruturalmente anisotrópicos. A flexibilidade da química orgânica<sup>1-9</sup> permite a construção de uma grande variedade de sistemas que diferem suavemente em apenas um parâmetro, a distância intermolecular por exemplo, mas que mostram diferentes propriedades físicas, em particular, diferentes condutividades. Alguns compostos de alta condutividade ( $\sigma \gtrsim 100 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ), são complexos que envolvem moléculas aceitadoras tetracianoquinodimetano (TCNQ) e doadoras tetratiofulvaleno (TTF) ou N-metilphenazina (NMP)<sup>6,9</sup>. Estes compostos apresentam anomalias tais como a "instabilidade de Peierls"<sup>1</sup> e uma transição de um comportamento tipicamente tri-dimensional em baixas temperaturas, a um comportamento unidimensional em temperaturas altas em relação a energia de ligação entre cadeias<sup>7</sup>. Compostos de baixa condutividade ( $\sigma \lesssim 10 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) são TEA-TCNQ, O<sub>3</sub>MeP-TCNQ e complexos K-TCNQ, Li-TCNQ, em geral do tipo metal

alcalino-TCNQ<sup>5</sup>. Neste caso estão presentes propriedades físicas muito variadas, tais como anomalias na susceptibilidade magnética e uma forte interação spín-spin, entre outras. Também são observadas mudanças de características unidimensionais a tri-dimensionais em baixas temperaturas.

Polímeros, como polynitrosulfuro  $(\text{SN})_x$  e poliacetileno  $(\text{CH})_x$ , quando dopados podem ser classificados como de alta condutividade e várias anomalias associadas a desordem estão presentes neles<sup>8,10,11</sup>.

Uma outra classe de materiais com características quase-unidimensionais, são os complexos planares  $\text{Pt}(\text{CN})_4$  (a platina pode ser substituída por Ir ou Rh) ou "sais de Krogman", de empilhamento colunar (formando cadeias lineares), dos quais o  $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4\text{Br}_{0.3} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ <sup>6,8,12-14</sup>, abreviado KCP ou KTCP na literatura, é o mais conhecido exemplo. Este, apresenta uma forte anisotropia na condutividade. A razão entre a condutividade paralela e perpendicular ao eixo de empilhamento é da ordem de  $10^4$ . Em geral, diferentes dopagens de Br e Cl em compostos de  $\text{Pt}(\text{CN})_4$ , produzem diferentes distâncias Pt-Pt e naturalmente diferentes condutividades.

Efeitos de dimensionalidade reduzida e desordem de empilhamento estão presentes também no campo da pesquisa em dispositivos e superestruturas<sup>9,15-21</sup>. O desenvolvimento de técnicas para fabricação artificial de materiais com multicamadas periódicas ou com desordem controlada<sup>16,17</sup>, tem permitido o estudo do efeito da desordem em vários tipos de superestruturas: Mascke e Schmidt (1975) mostraram a equivalência entre a desordem de empilhamento e o problema de uma cadeia unidimensional desordenada; a influência de tal desordem na condutividade em semicondutores (GaSe) foi estudada por Mascke e Overhof (1977);

Esaki e Pollack (1981) e Dow et. al. (1982) estudaram superestruturas de  $\text{GaAs-Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  no limite de poços quânticos.

O estudo teórico da estrutura eletrônica de materiais altamente anisotrópicos deve levar em conta que a maior parte das anomalias mencionadas está relacionada a efeitos de baixa dimensionalidade (à existência de cadeias lineares na composição estrutural) e a efeitos da desordem. Consequentemente, são necessários métodos aproximados de teorias de ligas apropriados a sistemas unidimensionais.

Desde o famoso trabalho de Kronig e Penney (1931), onde são interpretadas as "regiões" de energia permitidas e proibidas em um modelo de potenciais tipo função  $\delta$ , a teoria das propriedades eletrônicas dos sólidos em geral conheceu um importante desenvolvimento.

Historicamente, algumas das mais importantes contribuições à teoria da estrutura eletrônica de sistemas unidimensionais desordenados devem-se aos trabalhos de James e Ginzburg (1953), Schmidt (1957), Frisch e Lloyd (1960) e Borland (1963). Estes autores inventaram, desenvolveram e estudaram uma técnica baseada na proporcionalidade<sup>23</sup> da densidade de estados integrada com o número de nodos (zeros) da função de onda real em uma cadeia finita (porém longa) de potenciais.

Nas últimas duas décadas tem sido comunicada também, uma grande variedade de cálculos aproximados, baseados principalmente na aproximação do potencial coerente (CPA)<sup>27-30</sup> introduzida por Soven (1967), e no formalismo da matriz de transferência<sup>31-33</sup>. Algumas extensões de CPA incluem desordem topológica, desordem não diagonal e efeitos de ordem de curto alcance<sup>34</sup>.

Podemos citar ainda outras contribuições teóricas importantes na área em questão: Anderson (1958) estudou o problema da difusão de elétrons localizados; Matzuda (1962) através de cálculos da função de Green com caminhos aleatórios, demonstrou a equivalência matemática do problema da distribuição de frequências em uma cadeia elástica desordenada com o problema da densidade de estados eletrônicos; alguns resultados exatos em sistemas unidimensionais são apresentados nos trabalhos de Yang (1967) e Lieb e Wu (1968); Gubernatis e Taylor (1973) calcularam a densidade de estados para um modelo unidimensional de ligação forte com desordem tipo liga binária (desordem diagonal). Estes últimos resultados podem ser comparados aos do método de Schmidt<sup>24</sup>.

Para uma revisão podemos citar os seguintes artigos: Joannopoulos e Cohen (1976) em teoria de curto alcance e desordem, Ehrenreich e Schwartz (1976) e Erdős e Herndon (1982) em teoria de sistemas desordenados, Robbins e Falicov (1982) no problema da ordem em ligas binárias.

Entretanto, os métodos aproximados convencionais de teoria de ligas, bem sucedidos em três dimensões, falham na descrição de estados localizados por efeito de desordem ou associados a impurezas em sistemas de baixa dimensionalidade e, embora alguma estrutura correta na densidade de estados possa ser obtida com algumas modificações da CPA original<sup>47-49</sup>, faz-se necessário o desenvolvimento de novas técnicas aplicáveis ao cálculo da estrutura eletrônica de sistemas unidimensionais.

Nos últimos anos, novos métodos para o tratamento de sistemas unidimensionais baseados em técnicas de grupo de renormalização<sup>50</sup>, tem sido desenvolvidos e aplicados ao estudo

da estrutura eletrônica. Gonçalves da Silva e Koiller (1981)<sup>51</sup> propuseram um método capaz de reproduzir aproximadamente a morfologia estruturada da densidade de estados obtida por simulação computacional de uma longa cadeia desordenada<sup>52</sup>. O método GK consiste basicamente na eliminação sistemática de graus de liberdade nas equações para os elementos matriciais da função de Green do sistema, substituindo-se o valor dos propagadores associados a sítios ímpares nas equações pares. A dependência em índices de sítios dizimados é eliminada ao se fazer a média configuracional, recuperando-se então, um conjunto de equações formalmente idêntico ao original, mas com parâmetros (os elementos de matriz do hamiltoniano) modificados.

Recentemente, Robbins e Koiller (1983) demonstraram que o método GK é equivalente a uma versão renormalizada da antiga "aproximação do cristal virtual" (VCA)<sup>53</sup>, o "Renormalized Virtual Crystal Method" (RVCM). Desenvolveram também uma extensão do método original onde a renormalização é efetuada sobre os elementos da matriz de espalhamento. Este último método, chamado "Renormalized Average T-matrix Method" (RATM) pelos autores, em analogia à "Average T-matrix Approximation" (ATA)<sup>41,53</sup>, considera corretamente a contribuição de espalhamentos sucessivos por um mesmo sítio, que o RVCM considera de maneira aproximada.

Uma hierarquia análoga à formada pelas teorias VCA, ATA e CPA é completada com o "Renormalized Coherent Potential Method" (RCPM)<sup>55</sup> onde é incluída uma energia dependente do meio efetivo, que é determinada autoconsistentemente. Esta última teoria, embora reproduzindo corretamente um número maior de momentos que as outras duas, apresenta resultados tipicamente CPA, com pouca estrutura nas densidades de estados. As três novas

teorias são exatas nos limites de baixa concentração de impurezas e nos casos ordenados de alta correlação.

Uma parte importante desta tese é dedicada a introduzir e estudar as teorias renormalizadas de ligas. Alguns resultados numéricos são comparados às densidades de estados e comprimentos de localização obtidos via simulação numérica de cadeias longas.

O método original de Gonçalves da Silva e Koiller tem sido aplicado também ao problema de correlação eletrônica em compostos de valência intermediária<sup>56</sup>, no contexto da analogia de ligas introduzida primeiro por Hubbard (1964). É apresentada nesta tese, também no contexto da analogia de ligas, um estudo auto-consistente das características magnéticas de um sistema unidimensional descrito por um hamiltoniano de Hubbard simples<sup>58</sup> (incluindo somente correlação entre elétrons no mesmo sítio atômico).

Alguns métodos de reescalamento exato tem sido aplicados, no esquema de ligação forte, em vários problemas específicos, tais como: A junção abrupta metal-semicondutor (Guinea et. al. 1983)<sup>59</sup>; o problema de polarons em trans-poliacetileno e outros polímeros conjugados (Santos et. al. 1984)<sup>60</sup>; Domani et. al. (1983)<sup>61</sup> utilizam reescalamento diretamente nos coeficientes da expansão em funções atômicas para a função de onda, em algumas redes de dimensão fracionária com propriedades de autosemelhança (o que permite a transformação de escala exata), mas sem qualquer invariância translacional em um espaço ordinário.

Outros trabalhos baseados em técnicas de renormalização tem sido comunicados: Aoki (1980)<sup>62</sup> utiliza um procedimento de eliminação baseado no método de Gauss-Jordan para estudar uma

rede quadrada de  $16 \times 16$  sítios atômicos. Magalhães et. al. (1981)<sup>63</sup> aplicam um interessante tratamento de renormalização ao problema de percolação em redes planares não homogêneas. Modelos de redes hierárquicas foram aplicados a sistemas desordenados unidimensionais por Langlois et. al. (1983)<sup>64</sup> e Tremblay (1984)<sup>65</sup>. Oliveira et. al. (1984)<sup>66</sup> demonstraram a equivalência entre a densidade de estados de uma cadeia linear, e a densidade de visitas caóticas ao longo do eixo de energias para a relação  $w_n = w_{n-1}^2 - 2$ , obtida diretamente da relação de recorrência da renormalização das equações para os elementos matriciais da função de Green. Anda et. al. 1984<sup>67</sup> estenderam a técnica original GK ao tratamento de desordem topológica em um semicondutor amorfo. Uma outra extensão do método GK foi desenvolvida por d'Albuquerque e Castro (1984)<sup>68</sup> para o tratamento de uma liga binária em uma rede de Bethe. Southern e Loly (1984)<sup>64</sup> mostraram que o problema da proliferação da interação, inicialmente de curto alcance (até então, aparentemente insolúvel) pode ser tratado numericamente, e obtiveram as densidades de estados de redes em duas e três dimensões com muito boa precisão.

A organização da tese é a seguinte: no capítulo II são apresentadas técnicas de dizimação em sistemas puros e um formalismo renormalizado da teoria de espalhamento. Entre outros resultados, é obtida a densidade de estados de uma rede quadrada através de renormalização exata em um sistema de largura finita, em excelente acordo com o trabalho de Southern e Loly, cu quando comparada com a "solução exata"<sup>70</sup>. No capítulo III é formulado o problema da ordem em uma cadeia. Nos capítulos IV e V são apresentadas e comparadas as teorias de ligas convencionais e renormalizadas. No capítulo VI é tratado de maneira autoconsistente o

problema da correlação de Hubbard. No capítulo VII é estudado o problema da localização de Anderson e no capítulo VIII é apresentada uma discussão geral e algumas conclusões.

## CAPÍTULO II

### TÉCNICAS DE DIZIMAÇÃO EM SISTEMAS PUROS

#### II.1.1. Introdução as Técnicas de Dizimação

Sistemas que apresentam características de autosemelhança na sua composição estrutural podem ser resolvidos por simples eliminação de graus de liberdade, redefinindo novos comprimentos característicos em termos dos originais (Fig. 1). Este procedimento pode ser repetido até que as grandezas físicas envolvidas atinjam a convergência nos seus respectivos pontos fixos.

Diversos formalismos podem ser usados para a derivação de técnicas de renormalização da função de Green. Entre outros, a identificação e redefinição de coeficientes dos elementos de matriz da função de Green dizimada (Gonçalves da Silva e Koiller, 1981) e, a projeção dos elementos de matriz de um operador auxiliar que determina a função de Green (Robbins e Koiller, 1983). Em sistemas finitos (Aoki, 1980) pode ser aplicado à matriz Hamiltoniana algum método de diminuição da dimensão (método de Gauss-Jordan por exemplo). Ainda, a dizimação pode ser aplicada à função de onda, onde as relações de recorrência são obtidas diretamente das equações de autovalores (Domany, 1983).

Neste capítulo, o primeiro método citado acima, é aplicado em sistemas puros (homogêneos e isotrópicos), à cadeia linear e à uma rede "fractal". Alternativamente, é apresentada uma derivação exata da renormalização da função de Green apenas em termos de álgebra de operadores. Na última parte do capítulo

são discutidos alguns resultados inéditos em sistemas de largura finita.

Nos sistemas abaixo, é usado um hamiltoniano cristalino de ligação forte "H", onde as integrais de transferência "V<sub>0</sub>" são, por simplicidade, não nulas somente para primeiros vizinhos.

Em termos de H, constrói-se o operador de Green  $\hat{G}$ ,

$$\hat{G}(Z) \equiv (Z - \hat{H})^{-1}, \quad (1)$$

como solução da equação de operadores

$$Z\hat{G}(Z) = 1 + \hat{H}\hat{G}(Z) \quad (2)$$

A densidade local de estados (DLE), no sítio "i", é determinada através de

$$\rho_i(\epsilon) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \{ \langle i | \hat{G}(\epsilon + i0^+) | i \rangle \}, \quad (3)$$

onde  $|i\rangle$  representa um orbital localizado em "i". A densidade total  $\rho$ , é simplesmente

$$\rho(\epsilon) = \frac{1}{N} \sum_i \rho_i(\epsilon) \quad (4)$$

### II.1.2. A Cadeia Linear

O hamiltoniano de ligação forte para um cristal monoatômico unidimensional é

$$H = \sum_i \epsilon_0 |i\rangle\langle i| + \sum_{\langle ij \rangle} V_0 |i\rangle\langle j|, \quad (5)$$

onde os  $\epsilon_0$  são as energias atômicas, " $V_0$ " as integrais de transferência e os estados " $|i\rangle$ " são funções de Wannier localizadas nos sítios " $i$ ". A soma  $\langle ij \rangle$  no segundo termo de (5), limita-se a primeiros vizinhos.

A equação de operadores (2), pode ser escrita em termos dos elementos de matriz  $G_{ij} = \langle i | \tilde{G} | j \rangle$ ,

$$(Z - \epsilon_0)G_{00} = 1 + V_0(G_{-1,0} + G_{10}) \quad (6a)$$

$$(Z - \epsilon_0)G_{10} = V_0(G_{00} + G_{20}) \quad (6b)$$

$$(Z - \epsilon_0)G_{20} = V_0(G_{10} + G_{30}) \quad (6c)$$

$$(Z - \epsilon_0)G_{30} = V_0(G_{20} + G_{40}) \quad (6d)$$

As relações (6) são um conjunto infinito de equações no espaço real, acopladas cada uma com outras duas de forma característica em sistemas com conectividade unidimensional. Desde que infinitos sítios

são considerados, (6) não pode ser resolvido por simples diagonalização no espaço real; porém, as equações ímpares podem ser eliminadas substituindo-as nas outras (Fig. 1). Colocando em (6c) as expressões para  $G_{30}$  e  $G_{10}$  obtidas de (6d) e (6b) temos,

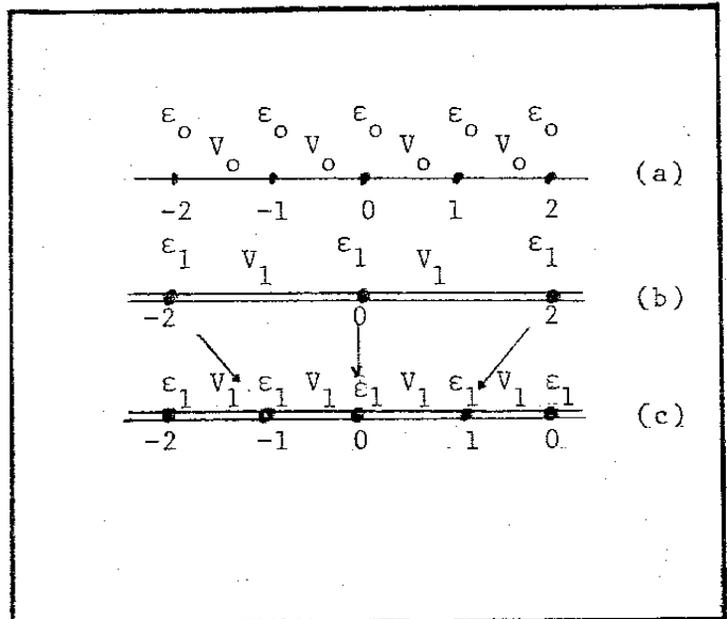


Figura 1: a) seção relevante da cadeia original; b) cadeia dizimada; c) cadeia após o reescalonamento.

$$(Z - \epsilon_0 - \frac{2V_0^2}{Z - \epsilon_0})G_{20} = \frac{V_0^2}{Z - \epsilon_0} (G_{40} + G_{00}) \quad (7)$$

Definindo novas energias atômicas e integrais de transferência,  $\epsilon_1$  e  $V_1$  respectivamente,

$$\epsilon_1 \equiv \epsilon_0 + 2 V_0^2 / (Z - \epsilon_0) \quad (8a)$$

$$V_1 \equiv V_0^2 / (Z - \epsilon_0) \quad (8b)$$

podemos reescrever (7) como

$$(Z - \epsilon_1)G_{20} = V_1(G_{00} + G_{40}) \quad (9)$$

Esta última equação, tem a mesma estrutura formal que as relações (6). Portanto, renumerando os sítios pares com inteiros consecutivos (como na Figura 1), o procedimento pode ser repetido. Em geral, as relações de recorrência na  $n$ -ésima iteração são:

$$\epsilon_n = \epsilon_{n-1} + 2(V_{n-1})^2 / (Z - \epsilon_{n-1}) \quad (10a)$$

$$V_n = (V_{n-1})^2 / (Z - \epsilon_{n-1}) \quad (10b)$$

e a relação equivalente a (6a) resulta,

$$(Z - \epsilon_n)G_{00} = 1 + V_n (G_{-2^n, 0} + G_{2^n, 0}) \quad (11)$$

Considerando-se um fator atenuante  $\eta > 0$  (em geral  $10^{-3}$  ou  $10^{-2}$  vezes  $V_0$ ) na energia  $Z = E + i\eta$ , a convergência das relações de recorrência é assegurada. Na região de energias

tal que  $|E - \epsilon_0| \lesssim V_0$ , é fácil ver que a sequência dos  $|V_n|$  satisfaz  $|V_n| < |V_0^2 / 2^{n-1} \eta|$  para todo  $n \geq 2$ . Para energias tal que  $|E - \epsilon_0| > V_0$ , a convergência é muito rápida e não depende de  $\eta$ . Portanto temos:

$$\lim_{n \rightarrow \infty} V_n = 0 \tag{12a}$$

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \epsilon_n = \epsilon_\infty \tag{12b}$$

onde  $\epsilon_\infty$  representa o ponto fixo do processo de reescalamamento. Considerando  $n \rightarrow \infty$  em (11), a função de Green local é determinada através de:

$$G_{00}(Z) = (Z - \epsilon_\infty(Z))^{-1} \tag{13}$$

O efeito de  $\eta$  na função de Green é equivalente a uma convolução desta com uma lorentziana de largura  $2\eta$ . A Figura (2) mostra as partes real e imaginária da função de Green local, normalizada de forma que a parte imaginária (Fig. 2a) coincida com a densidade local de estados. Os parâmetros do hamiltoniano são  $\epsilon_0 = 0$  e  $V_0 = 1$  e o fator de atenuação é

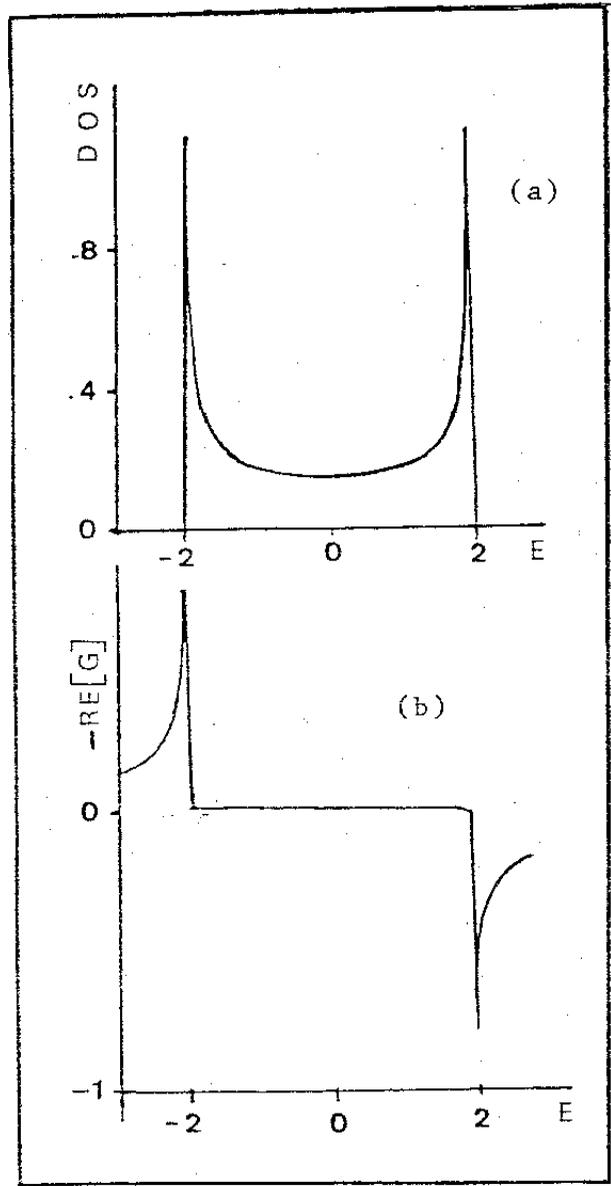


Figura 2: Parte imaginária (a) e parte real de  $G_{00}$  (b).

$\eta = 0.01$ . Os picos, simétricos na parte imaginária e antisimétricos na parte real, localizados em 2 e (-2), são as singularidades de "Van Hove" nos limites da banda, atenuados pelo fator imaginário  $\eta$  na energia. As posições das singularidades e a largura de banda coincidem exatamente com os cálculos do Apêndice A, via método da matriz de transferência. Com 6 iterações fora da banda e 10 dentro, obtêm-se 4 cifras do resultado exato e, em geral, pode ter-se quaisquer precisões apenas aumentando o número de iterações. Se utilizarmos uma atenuação menor,  $\eta \sim 10^{-3}$  por exemplo, o número de iterações para se obter a mesma precisão aumenta a 9 e 13, para regiões fora e dentro da banda respectivamente.

### II.1.3. "Triangular Sierpinski Gasket"

A "Triangular Sierpinski Gasket" (TSG) é um dos mais típicos exemplos de redes de dimensão não inteira. Esta rede pode ser gerada a partir de uma primeira unidade, como na Figura (3a). Na segunda etapa, esta é repetida de forma que a dimensão linear característica aumenta em um fator 2, e o número de ligações aumenta em

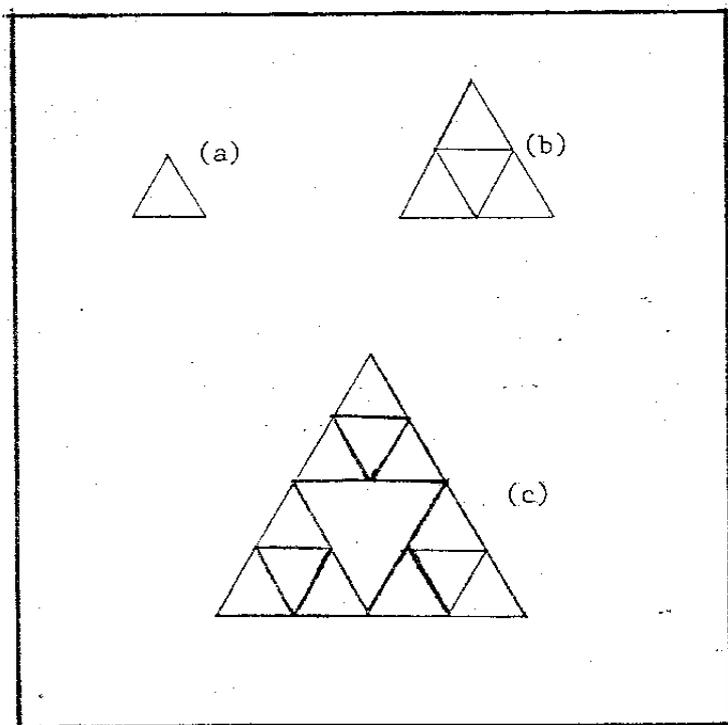


Figura 3: 1<sup>a</sup>, 2<sup>a</sup> e 3<sup>a</sup> etapas de uma TSG em (a), (b) e (c) respectivamente.

um fator 3. Na terceira etapa,  $\tilde{e}$  usada como unidade a estrutura da segunda, e assim por diante. Considerando-se os fatores de crescimento, pode-se definir  $d = \ln 3 / \ln 2$  para a dimensão da TSG.

Resolver este sistema por eliminação  $\tilde{e}$  é equivalente a construir as relações de recorrência do processo que leva de uma geração "n" a uma "n-1", como na Figura (4).

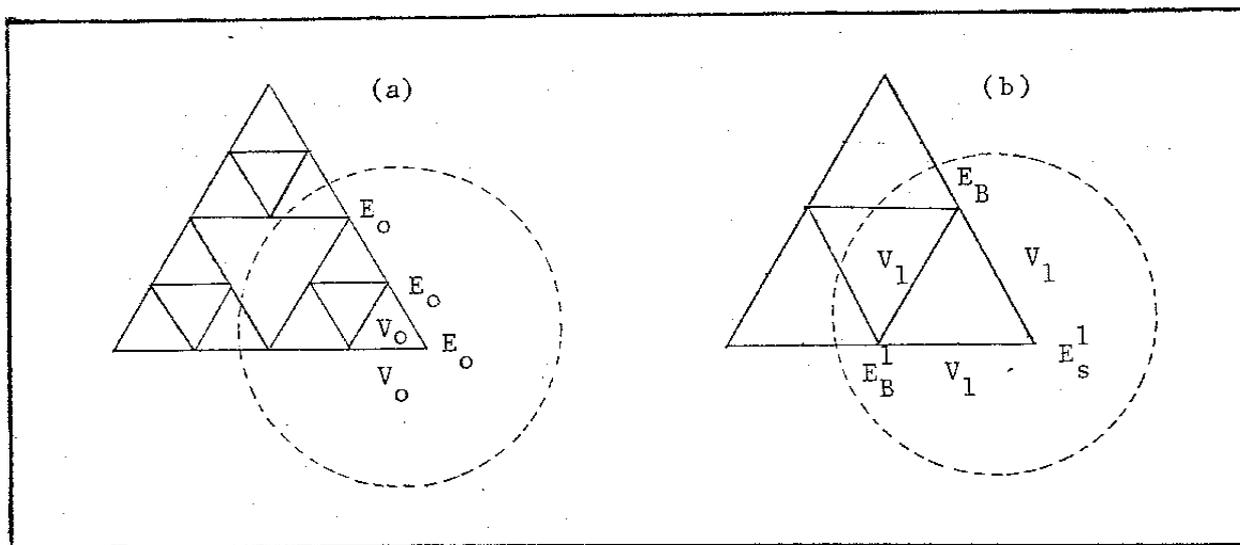


Figura 4: A eliminação de sítios internos em (a) (geração n) modifica as energias atômicas ( $\epsilon_B^1$  para 4 vizinhos e  $\epsilon_s^{1-}$  para 2) e os parâmetros de interação da rede resultante (b) (Geração n-1).

Considerando-se o triângulo fechado no círculo, e escolhendo a denominação da Figura (5) para os estados de Wannier  $|i\rangle$  localizados nos sítios "i", obtêm-se o seguinte conjunto de equações para as componentes da função de Green  $G_{ij}$ :

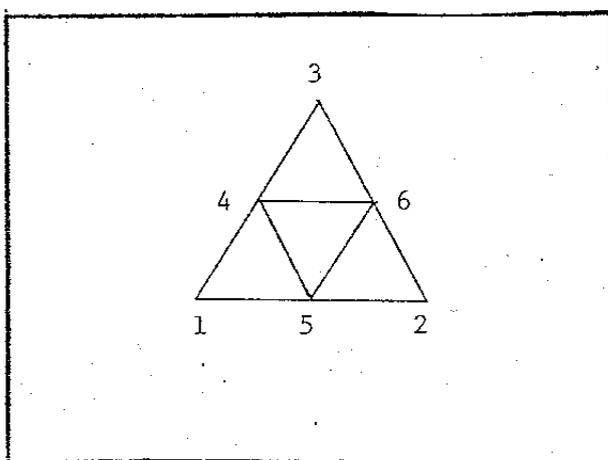


Figura 5: denominação escolhida para solução em termos de 1, 2 e 3.

$$(Z-\epsilon_o)G_{11} = 1 + V_o(G_{41}+G_{51}) \quad (14a)$$

$$(Z-\epsilon_o)G_{21} = V_o(G_{51}+G_{61}) \quad (14b)$$

$$(Z-\epsilon_o)G_{31} = V_o(G_{41}+G_{61}) \quad (14c)$$

$$(Z-\epsilon_o)G_{41} = V_o(G_{11}+G_{31}+G_{51}+G_{61}) \quad (14d)$$

$$(Z-\epsilon_o)G_{51} = V_o(G_{11}+G_{21}+G_{41}+G_{61}) \quad (14e)$$

$$(Z-\epsilon_o)G_{61} = V_o(G_{21}+G_{31}+G_{41}+G_{51}) \quad (14f)$$

A eliminação dos sítios 4, 5 e 6 em termos das funções de Green em 1, 2 e 3, produz relações que determinam novos parâmetros do hamiltoniano,  $\epsilon^1$  e  $V^1$ . Em geral, para a iteração  $n+1$  se tem:

$$V_{n+1} = \left(1 + \frac{2V_n}{Z-\epsilon_n}\right)A_n \quad (15a)$$

$$\epsilon_{n+1} = \epsilon_n + 2A_n \quad (15b)$$

$$A_n = \frac{V_n^2(Z-\epsilon_n)}{(Z-\epsilon_n)^2 - V_n(Z-\epsilon_n) - 2V_n^2} \quad (15c)$$

Estas relações de recorrência são válidas para átomos da "superfície" com dois vizinhos. Para sítios internos, somente muda-se para quatro (o número de vizinhos) o fator de "A<sub>n</sub>" na relação (15b).

Usando-se o ponto fixo  $\epsilon_\infty(Z) = \lim_{n \rightarrow \infty} \epsilon_n$ , em (12) e (13), obtêm-se para este sistema ordenado mas não homogêneo, densidades de estados como as da Figura (6). É interessante notar que, tanto

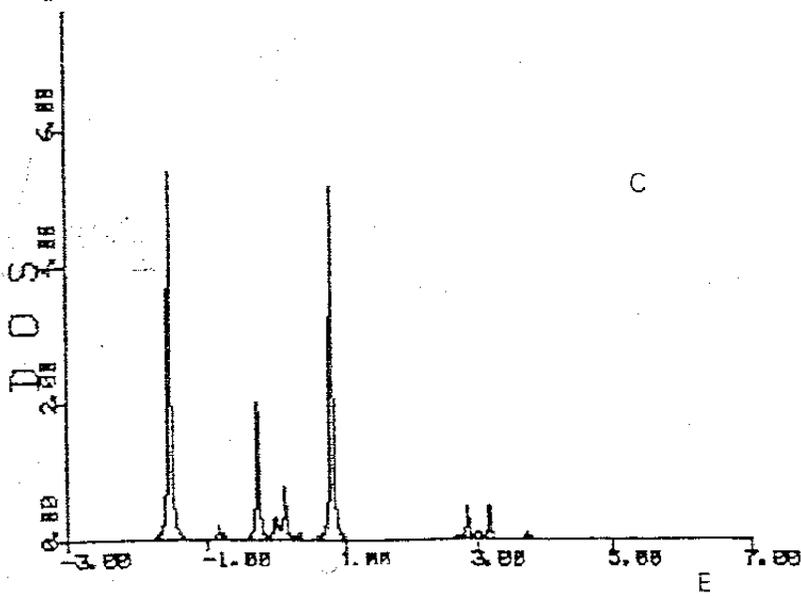
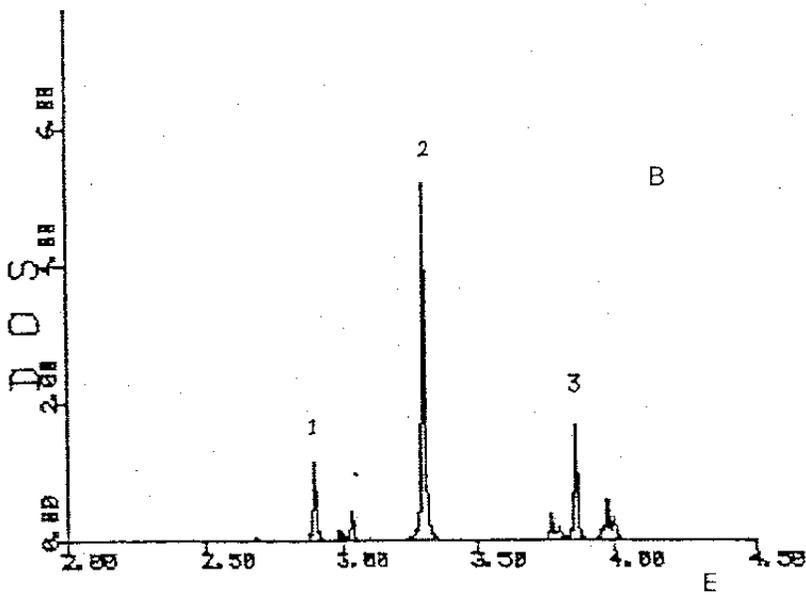
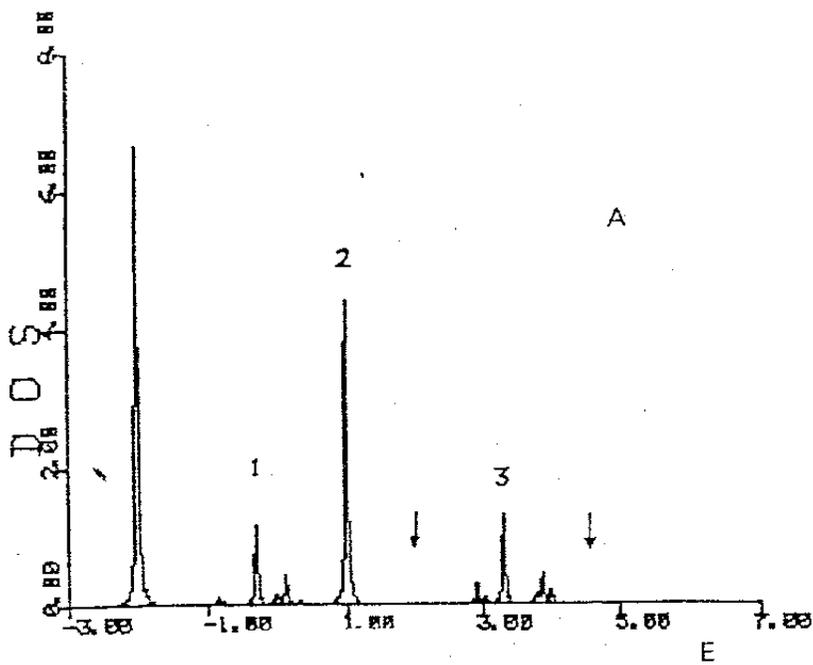


Figura 6: DLE de TSG em sítios internos (A) e externos (C). Os parâmetros do Hamiltoniano são  $E_0 = 0$  e  $V_0 = 1$ , e  $\eta = 0,02$ . A Figura 6(B) é uma ampliação de (a) de fator 4 com  $\eta = 0,005$ .

na DLE de sítios externos como na de sítios internos, é também observada a autosemelhança estrutural característica destes sistemas. As Figuras (6a) e (6c) representam a densidade local de estados em sítios com quatro e dois vizinhos (internos e externos) respectivamente. Os parâmetros de "ligação forte" são  $E_0 = 0$  e  $V_0 = 1$ , e o fator imaginário na energia é  $\eta = 0.02$ . Os picos indicados com 1, 2 e 3 na Figura (6a) são reproduzidos na Figura (6b), onde é mostrada uma amplificação de fator 4 da região entre setas do mesmo espectro de (6a). O fator de atenuação em (6b) é  $\eta = 0.005$ .

Um estudo completo das propriedades das densidades de estados da TSG pode ser encontrado no trabalho de Domany et al. (1983)<sup>61</sup>, no qual utilizou-se uma técnica consideravelmente mais complicada que a dizimação aqui apresentada.

### II.2.1. Renormalização da Teoria Formal de Espalhamento

Sistemas em 1, 2 ou 3 dimensões apresentam diferentes comportamentos sob renormalização. Em sistemas unidimensionais, a operação de dizimação de sítios no espaço real mantém o alcance da interação de transferência. Entretanto, a dizimação de redes em 2 ou mais dimensões, com interação de primeiros vizinhos na escala inicial de comprimentos, gera interações de longo alcance.

Nesta seção, é derivada a primeira formulação geral para a renormalização da função de Green e a matriz de espalhamento. São apresentadas também, a aplicação deste método à cadeia linear, onde são recalculadas as relações (10), e a aplicação em alguns sistemas de largura finita.

## II.2.2. Formalismo

Consideremos o espaço de Hilbert gerado pelo Hamiltoniano do Sistema  $H^0$ , na escala inicial de comprimentos, separado em dois subespaços gerados pelos termos diagonais  $H_p$  e  $H_i$  relativos às energias atômicas dos sítios pares e ímpares respectivamente, e às suas interações "puras" tipo p-p e i-i. Consequentemente, o Hamiltoniano é escrito

$$H^0 = H_p + H_i + H_{p-i} + H_{i-p} \quad , \quad (16a)$$

$$= H_p + H_i + V^{(0)} \quad , \quad (16b)$$

onde os dois últimos termos em 16a, ou  $V^{(0)}$  em 16b, são os elementos não diagonais ou de interação entre os subespaços. A função de Green do sistema inicial é, então:

$$G^{(0)} = (Z - H^{(0)})^{-1} \quad (17)$$

Da mesma forma, define-se a função diagonal  $G_0$  do sistema sem interação entre os subespaços, por:

$$G_0 = [Z - (H_p + H_i)]^{-1} \quad (18)$$

Através da equação de Dyson, para  $G^{(0)}$  e para a matriz  $T^{(0)}$  de espalhamento,

$$G^{(0)} = G_0 + G_0 V^{(0)} G^{(0)} \quad , \quad (19a)$$

$$\equiv G_0 + G_0 T^{(0)} G_0 \quad , \quad (19b)$$

$$T^{(0)} = V^{(0)} + V^{(0)} G_0 T^{(0)} \quad , \quad (20)$$

tem-se a solução formal, na escala inicial de comprimentos,

$$G^{(0)} = (1 - G_0 V^{(0)})^{-1} G_0 \quad , \quad (21)$$

$$T^{(0)} = V^{(0)} (1 - G_0 V^{(0)})^{-1} \quad . \quad (22)$$

### II.2.3. Renormalização

Neste ponto, é calculada a projeção  $G^{(1)}$  da função de Green no subespaço gerado por  $H_p$ , de forma que a "informação" relativa aos sítios ímpares esteja contida na função projetada. Este processo é efetuado através dos operadores de projeção  $P_p^{(0)}$  e  $P_i^{(0)}$  que satisfazem à relação de completude  $I = P_p^{(0)} + P_i^{(0)}$ , onde "I" é operador identidade do espaço completo. Então, da relação 19 segue-se:

$$G^{(1)} = P_p^{(0)} G^{(0)} P_p^{(0)} \quad (23a)$$

$$= P_p^{(0)} G_0 P_p^{(0)} + P_p^{(0)} G_0 T^{(0)} G_0 P_p^{(0)} \quad , \quad (23b)$$

mas, sendo  $G_0$  diagonal ( $P_p^{(0)} G_0 P_i^{(0)} = 0$ ), tem-se

$$G^{(1)} = G_1 + G_1 T^{(1)} G_1 \quad (24)$$

onde são usadas as definições,

$$G_1 = P_p^{(0)} G_0 P_p^{(0)} \quad (25)$$

$$T^{(1)} = P_P^{(0)} T^{(0)} P_P^{(0)} \quad (26)$$

A forma explícita de  $G^{(1)}$  é calculada no Apêndice B através de (21), obtendo-se

$$G^{(1)} = (1 - G_1 V^{(1)})^{-1} G_1 \quad (27a)$$

$$= (G_1^{-1} - V^{(1)})^{-1} \quad (27b)$$

onde

$$V^{(1)} \equiv H_{pi} G_o^i H_{ip} \quad (28)$$

$$G_o^{(i)} = P_i^{(0)} G_o P_i^{(0)} \quad (29)$$

O Hamiltoniano projetado  $H^{(1)}$  é definido de forma que

$$G^{(1)} \equiv (Z - H^{(1)})^{-1} \quad (30)$$

e da relação 27b segue-se:

$$H^{(1)} = H_P + H_{pi} (Z - H_i)^{-1} H_{ip} \quad (31)$$

Similarmente, para a matriz de espalhamento  $T^{(1)}$ , na nova escala, tem-se:

$$\begin{aligned} T^{(1)} &= V^{(1)} + V^{(1)} G_1 T^{(1)} \\ &= (1 - V^{(1)} G_1)^{-1} V^{(1)} \end{aligned} \quad (32)$$

Considerando-se que não há nenhuma aproximação envolvida no processo, a dinâmica no novo sistema fica completamente determinada. Renumerando-se os sítios pares com inteiros consecutivos, o Hamiltoniano  $H^{(1)}$  pode ser dividido como em (16); e definindo-se novos projetores  $P_p^{(1)}$  e  $P_i^{(1)}$ , de maneira que  $P_p^{(0)} = P_p^{(1)} + P_i^{(1)}$ , onde  $P_p^{(0)} \equiv I^{(1)}$  é o novo operador identidade, pode ser efetuada uma nova renormalização. Assim, as equações (27), (31) e (32) podem ser entendidas como as relações de recorrência exatas do processo iterativo de renormalização.

O processo descrito nesta seção é válido para qualquer rede cristalina translacionalmente invariante com interação de transferência de alcance arbitrário e algumas redes "fractal". Porém, a convergência e obtenção de um ponto fixo exato  $H^{(\infty)}(\epsilon+i\eta)$  ou  $T^{(\infty)}(\epsilon+i\eta)$ , é determinada pela dimensionalidade e morfologia da rede. Casos como, a cadeia linear, algumas redes de dimensão fracionária e alguns sistemas de largura finita podem ser resolvidos exatamente, pois satisfazem condições de autosemelhança estrutural e o alcance efetivo das interações permanece constante em todas as iterações. Porém, no caso de redes em duas ou três dimensões, o alcance efetivo dos acoplamentos aumenta em cada iteração e se faz necessário efetuar aproximações, tais como restringir o alcance efetivo a um número finito de parâmetros de rede<sup>69</sup>.

#### II.2.4. Conexão com a Teoria de 1.2

O Hamiltoniano de uma cadeia infinita é representado formalmente por uma matriz tridiagonal infinita como a da Figura (7a), formada pelos elementos de matriz  $H_{ij}^{(0)} = \langle i | H^0 | j \rangle$  (onde os  $|i\rangle$  são estados de Wannier) do Hamiltoniano:

$$H^{(0)} = \sum_i E_i |i\rangle\langle i| + \sum_{i,\delta=\pm 1} V_{i,i+\delta} |i\rangle\langle i+\delta| \quad (33)$$

	0	1	2	3	4		0	2	4
0	$E_0$	$V$	0	0	0	0	$E_0^{(1)}$	$V^{(1)}$	0
1	$V$	$E_1$	$V$	0	0				
2	0	$V$	$E_2$	$V$	0	2	$V^{(1)}$	$E_1^{(1)}$	$V^{(1)}$
3	0	0	$V$	$E_3$	$V$				
4	0	0	0	$V$	$E_4$	4	0	$V^{(1)}$	$E_2^{(1)}$

(a)
(b)

Figura 7: Seção da matriz Hamiltoniana na escala original em (a) e na nova escala em (b).

O índice de sítio em  $E_i$  são mantidos para maior clareza pois o sistema considerado é puro.

A relação (31) neste caso pode ser escrita,

$$H^{(1)} = \sum_i E_{2i} |2i\rangle\langle 2i| + \sum_{i,\delta=\pm 1} |2i\rangle V_{2i,2i+\delta} \langle 2i+\delta|$$

$$\{ \sum_j |2j+1\rangle (Z - E_{2j+1})^{-1} \langle 2j+1| \}, \sum_{k,\eta=\pm 1} |2k+\eta\rangle V_{2k+\eta,2k} \langle 2k| \quad (34)$$

$$= \sum_i |2i\rangle E_{2i} \langle 2i| + \sum_{i,\delta,\eta=\pm 1} |2i\rangle \frac{V_{2i,2i+\delta} V_{2i+\delta,2i+\delta-\eta}}{Z - E_{2i+\delta}} \langle 2i+\delta-\eta| \quad (35)$$

Agora, separando-se um elemento diagonal e um não diagonal se obtém:

$$E_i^{(1)} = E_{2i} + \sum_{\delta=\pm 1} \frac{V_{2i,2i+\delta} V_{2i+\delta,2i}}{Z-E_{2i+\delta}}, \quad (36a)$$

$$V_{i,i+\delta}^{(1)} = \frac{V_{2i,2i+\delta} V_{2i+\delta,2i+2\delta}}{Z-E_{2i+\delta}}. \quad (36b)$$

Estas relações, substituindo-se  $E_i = E_0$  para qualquer  $i$ , e  $V_{ij} = V_0$  para quaisquer  $i, j$  primeiros vizinhos, são idênticas às relações de recorrência (10).

A aproximação GK<sup>51,71,72</sup> para uma liga  $A_X B_{1-X}$ , pode ser obtida diretamente das expressões 36, ao se fazer a média configuracional sobre o sítio dizimado " $2i+\delta$ ", com pesos " $X$ " e " $1-X$ ".

### II.3.1. Aplicação a Sistemas de Largura Finita

Em sistemas de largura finita, com somente um eixo não limitado, a renormalização natural é "tipo unidimensional". As camadas perpendiculares ao único eixo não limitado são numeradas como na Figura (8a). A projeção da função de Green ou do Hamiltoniano sobre as camadas pares é equivalente à dizimação das camadas ímpares, como na Figura (8). As matrizes  $H_s$  e  $H_v$  (de dimensão igual ao número de sítios de uma camada) que envolvem, as energias atômicas e interações intra-camada, e as interações inter-camada respectivamente determinam as matrizes  $H_s^{(1)}$  e  $H_v^{(1)}$  na nova escala de comprimentos.

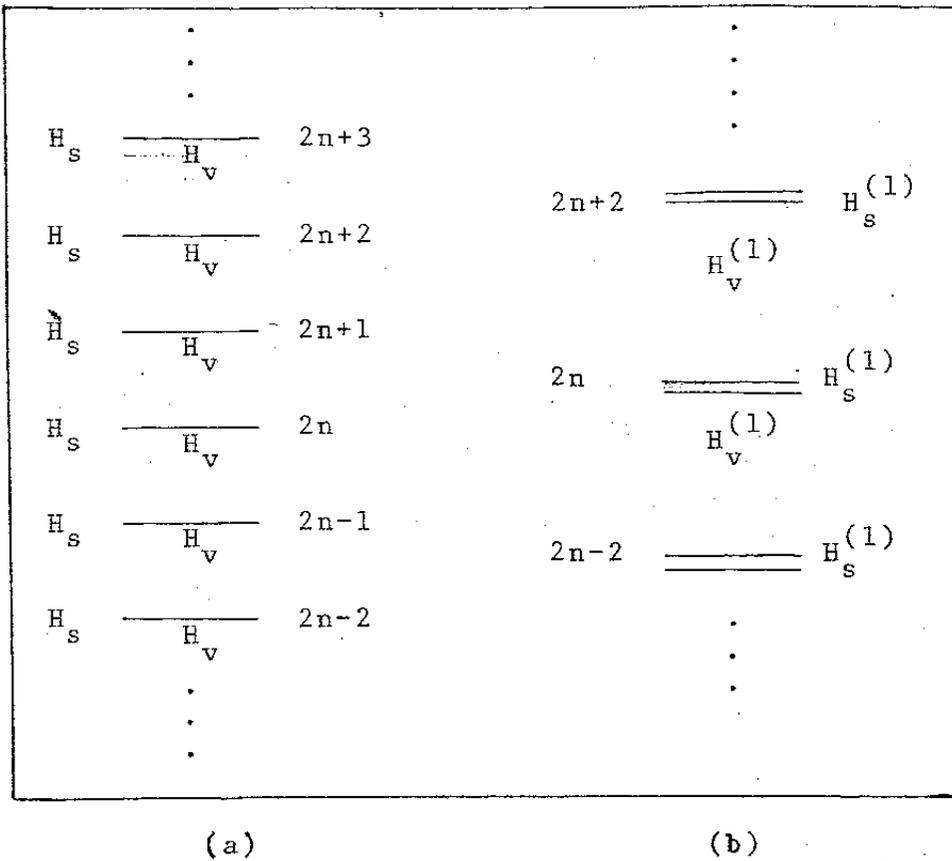


Figura 8: Seção de um sistema constituído por um número infinito de camadas de dimensão finita (X,Y) (ou X para camadas unidimensionais), empilhadas perpendiculares ao eixo  $\bar{Z}$ . Na escala original (a), após uma dizimação (b).

A relação (31), neste tipo de dizimação, produz relações de recorrência formalmente semelhantes, embora matriciais, às da cadeia unidimensional:

$$H_s^{(1)} = H_s + 2H_v (Z - H_s)^{-1} H_v \quad (37a)$$

$$H_v^{(1)} = H_v (Z - H_s)^{-1} H_v \quad (37b)$$

A densidade local de estados em uma camada é dada pela soma dos elementos matriciais da função de Green.

$$\rho_s(E) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \{ T_R [ (E - i0^+ - H_s^{(\infty)})^{-1} ] \} \quad (38)$$

onde  $H_s^{(\infty)}$  representa o ponto fixo do processo de renormalização. Cada elemento da soma em (38) associa-se à densidade local de estados em cada sítio da camada.

### II.3.2. Resultados Numéricos e Discussão

A dizimação derivada na seção precedente, pode ser diretamente aplicada a sistemas formados por um número infinito de camadas unidimensionais com  $M$  sítios acopladas via interação entre sítios de camadas vizinhos (fig. 8a), descritos em geral por um Hamiltoniano:

$$H = \sum_n \{ |\tilde{n}\rangle H_s \langle \tilde{n}| + \sum_{\delta=\pm 1} |\tilde{n}\rangle H_v \langle \tilde{n}+\delta| \} \quad , \quad (39)$$

onde  $|\tilde{n}\rangle = \begin{bmatrix} |1\rangle \\ |2\rangle \\ \vdots \\ |M\rangle \end{bmatrix}_n$  e as matrizes  $H_s$  e  $H_v$  são:

$$H_s = \begin{array}{c} \begin{array}{c} \longleftarrow M \longrightarrow \\ \updownarrow \\ \begin{array}{cccccccc} 0 & W & 0 & 0 & \cdot & 0 & 0 \\ W & 0 & W & 0 & \cdot & 0 & 0 \\ 0 & W & 0 & W & \cdot & 0 & 0 \\ 0 & 0 & W & 0 & \cdot & 0 & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & 0 & W \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \cdot & W & 0 \end{array} \\ \downarrow \\ \end{array} \end{array} \quad , \quad H_v = \begin{array}{c} \begin{array}{c} \longleftarrow M \longrightarrow \\ \updownarrow \\ \begin{array}{cccccccc} V & 0 & 0 & \cdot & 0 \\ 0 & V & 0 & \cdot & 0 \\ 0 & 0 & V & \cdot & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ 0 & 0 & 0 & \cdot & V \end{array} \\ \downarrow \\ \end{array} \end{array}$$

A continuação, nas Figuras (9), (10) e (11) são apresentados alguns resultados com  $W = V = 1$ . As Figuras (9) mostram a densidade local de estados em um sítio da cadeia mais interna (linha cheia) e a DLE em um sítio da cadeia superficial (linha tracejada). As Figuras (9a), (9b), (9c) e (9d) correspondem a

sistemas de duas, três, cinco e sete cadeias. A Figura (9a) tem somente uma DLE, pois as duas cadeias são equivalentes. Nas Figuras (9b), (9c) e (9d), observa-se nas densidades superficiais picos mais baixos perto da borda da banda, que nas DLE de sítios mais internos.

Na Figura (10a), (10b), (10c) e (10d) são mostradas as DLE correspondentes a uma camada perpendicular às cadeias em sistemas com três, cinco, sete e vinte e uma cadeias respectivamente. Observa-se claramente o aparecimento do pico central característico da DLE de uma rede quadrada infinita (Morita e Horiguchi, 1971). Este pico é cada vez mais alto quanto maior o número de cadeias do sistema e, cada vez é mais parecido com a singularidade logarítmica da solução exata da rede quadrada. Também, a largura de bandas já é bastante boa com 21 cadeias em relação à largura exata, igual a "8V" da rede quadrada.

Alguns resultados numéricos para um sistema de 101 cadeias lineares acopladas da mesma forma que os sistemas anteriores são apresentados nas Figuras (11). Considerando-se que as DLE são sempre simétricas, somente a metade da banda, na região  $E > 0$ , é estudada. A figura (11a) representa a DLE associada a 1 camada e as figuras (11b) a (11i) representam as DLE de sítios nas cadeias (1) a (5), (10), (25) e (51) (a mais interna).

Os picos menores, visíveis claramente na Figura (10d), são muito pequenos neste caso e a curva aparece suave, mas observa-se uma modulação com um número de oscilações igual ao número da cadeia (contando-se desde a superfície). Estas oscilações continuam a aparecer até a cadeia central (número 51) mas, faz-se difícil contar ordenadamente pois o tamanho delas diminui até dimensões comparáveis as dos picos produzidos pelas singularidades de Van Hove das cadeias desacopladas.

Considerando-se os resultados com poucas cadeias, on

de as DLE sugerem a superposição de bandas de cadeias lineares deslocadas pelo acoplamento, pode-se pensar que as oscilações na modulação são produto da assimetria no número de vizinhos. Por exemplo, a cadeia superficial tem uma cadeia primeiro vizinho, uma segundo vizinho e assim por diante, não apresentando oscilação. A cadeia seguinte, tem duas cadeias primeiros vizinhos, uma segundo vizinho, uma terceiro vizinho, etc., e apresenta uma oscilação. Desta maneira pode-se pensar que o caráter regular (sem singularidades) da DLE de um sítio superficial é comum à qualquer sistema ordenado (veja-se Laks e Cabrera, 1979)<sup>78</sup> em duas ou três dimensões.

A forma da DLE de uma rede quadrada infinita é reproduzida aproximadamente pela Figura (11i) correspondente ao sítio mais interno, e pela Figura (11a), (embora amplificada 101 vezes), que representa a soma das DLE em uma cadeia perpendicular às cadeias, e portanto, apresenta oscilações menores e mais suaves que na Figura (11i). O pico central e as bordas da banda são suavizados pelo fator imaginário  $\eta = 0.01$  na energia.

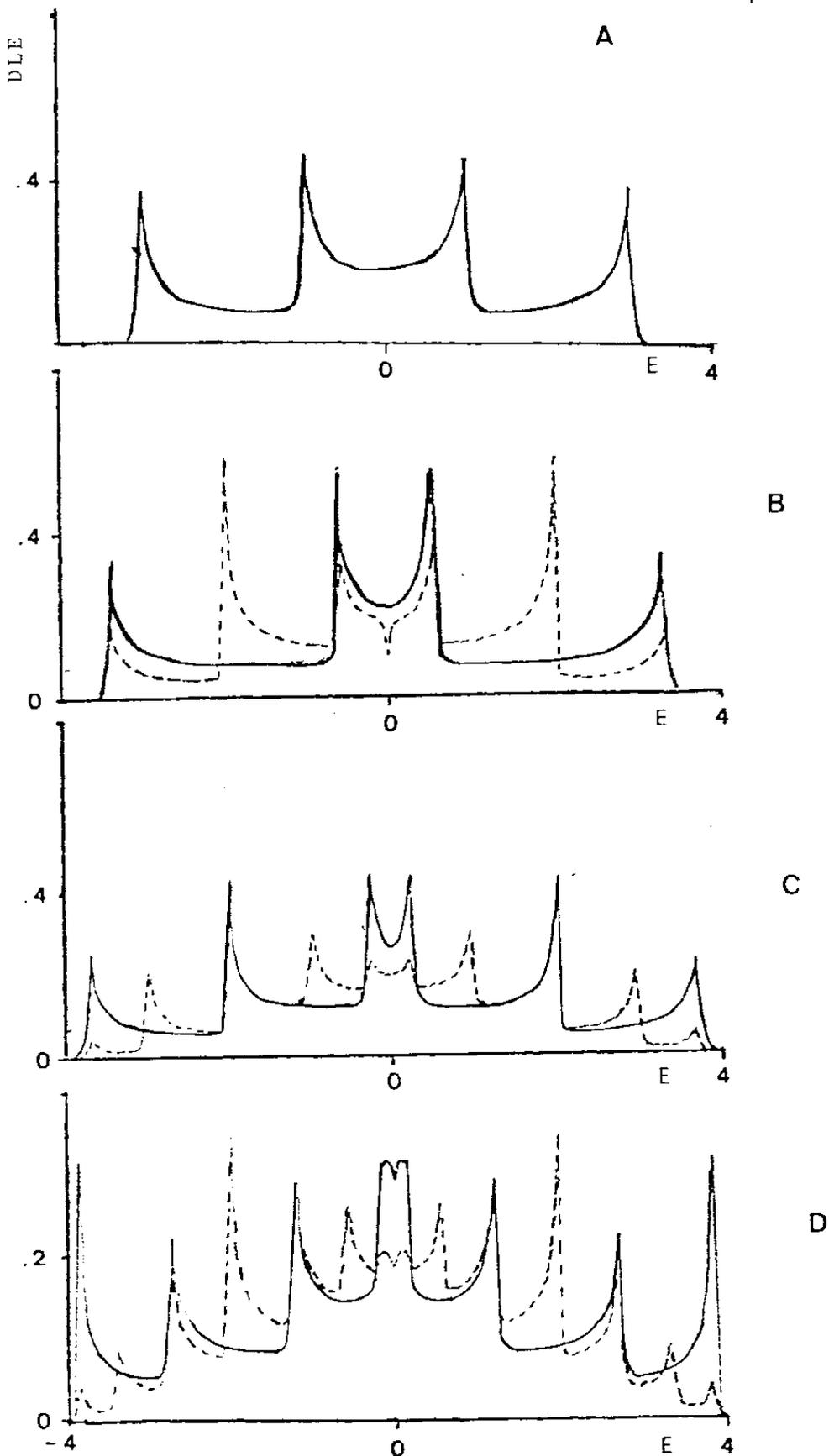


Figura 9: DLE de um sistema formado por  $M$  cadeias lineares acopladas. A curva cheia representa a DLE em um sítio da cadeia central (a mais interna), e a linha tracejada a DLE em um sítio de uma cadeia superficial. Em a)  $M = 2$  e pela simetria do sistema somente uma DLE é necessária. Em (b), (c) e (d),  $M = 3, 5$  e  $7$  respectivamente.

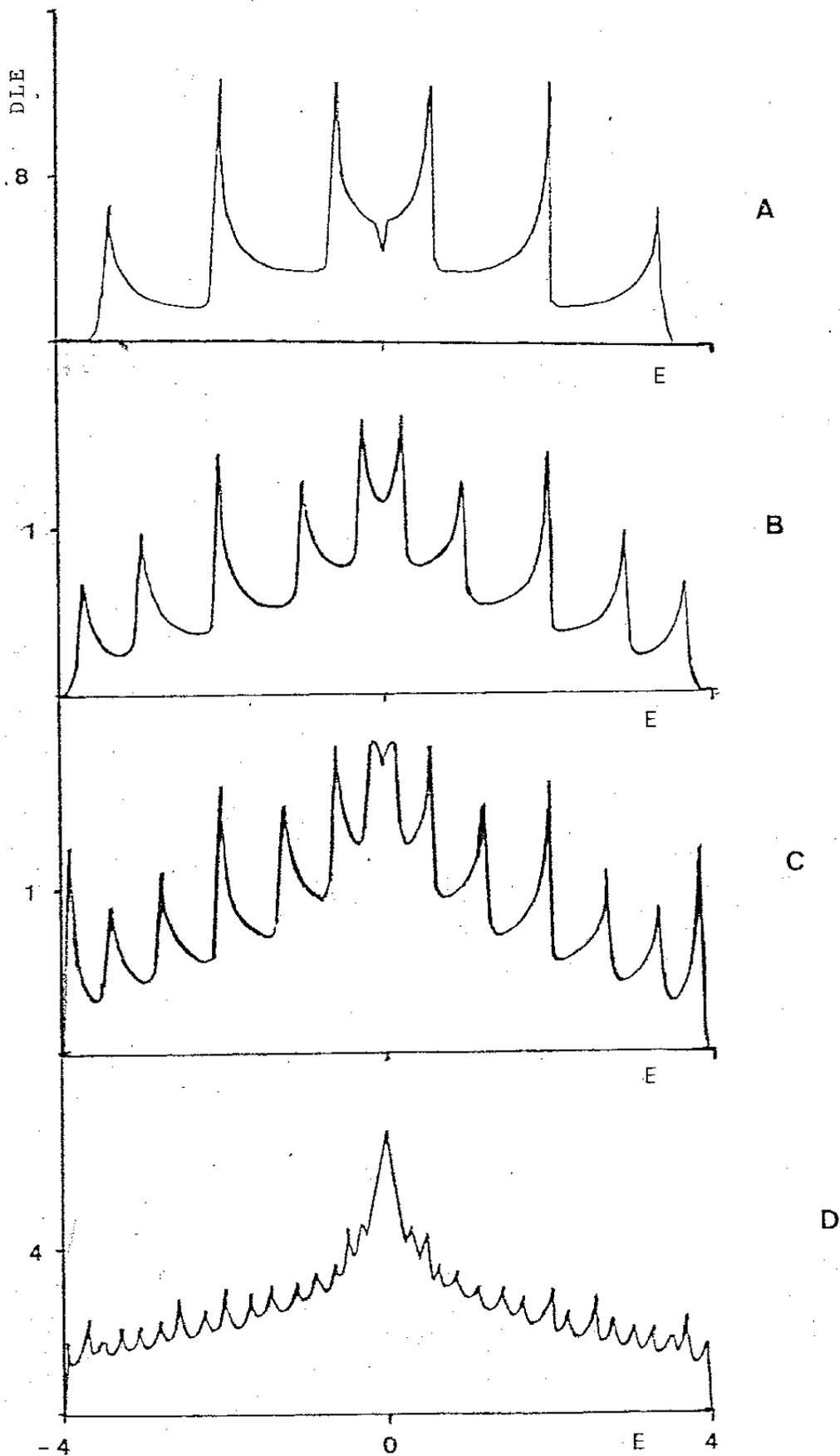
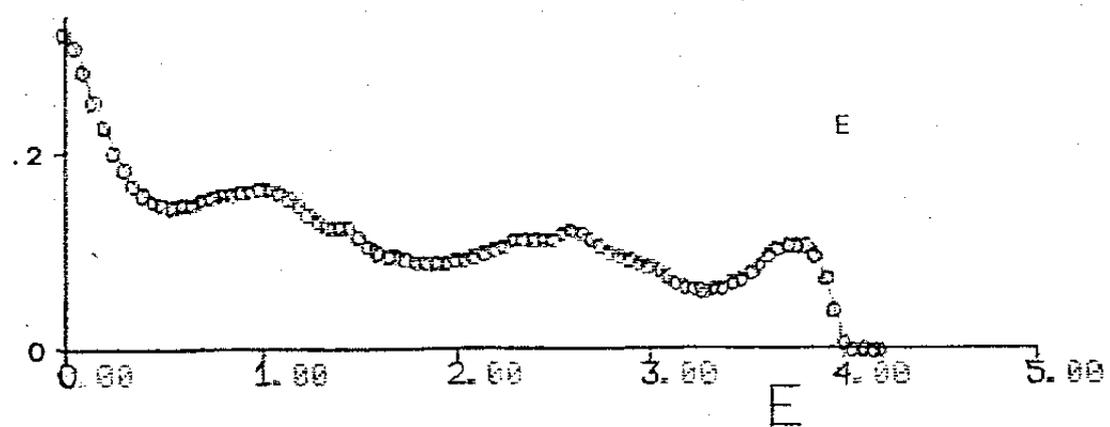
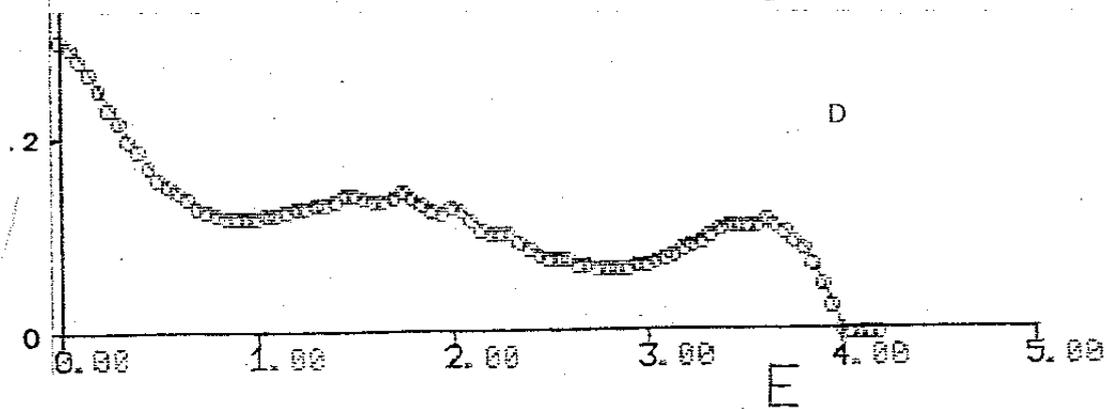
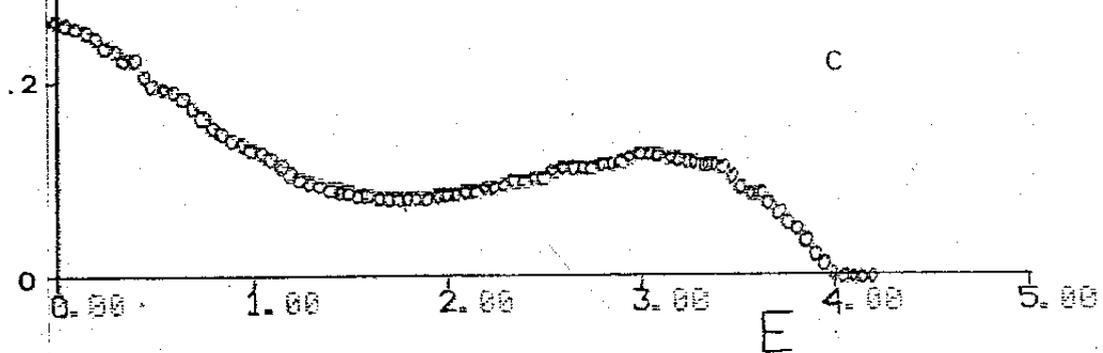
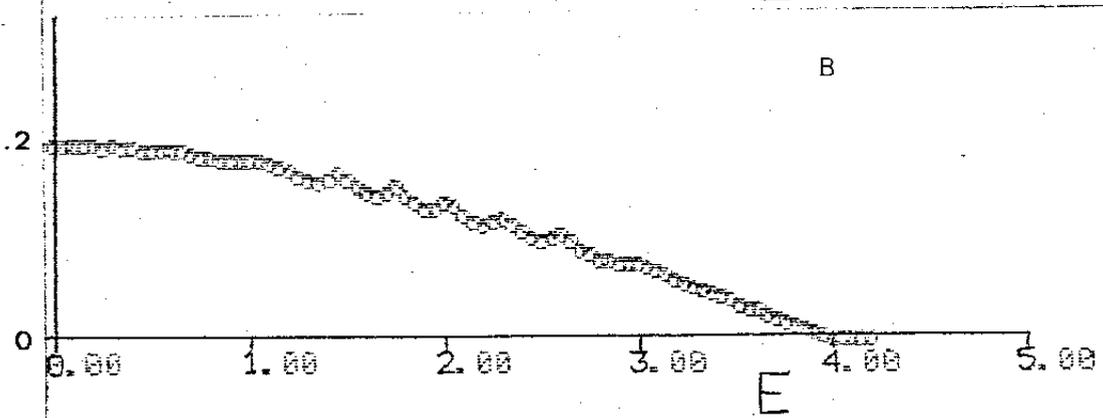
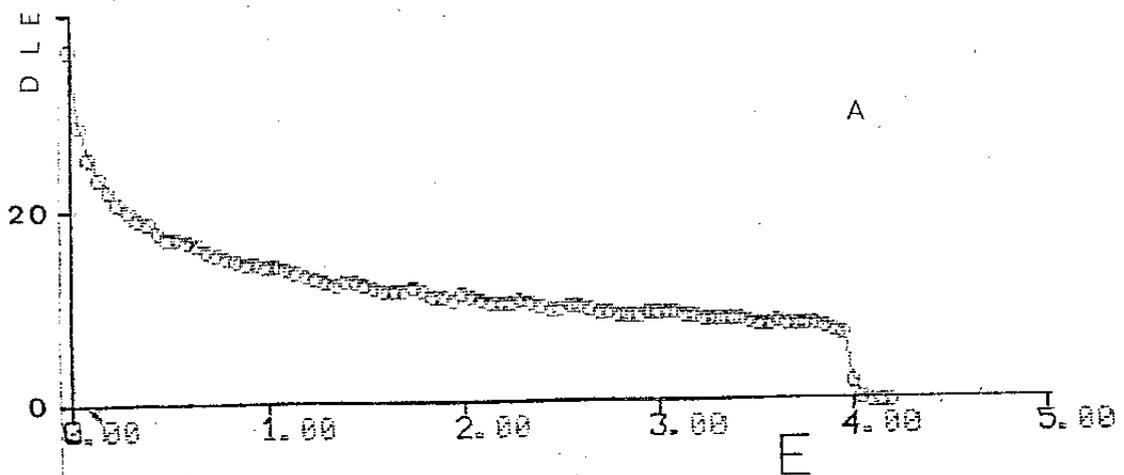


Figura 10: Soma dos DLE dos sítios de uma camada perpendicular às cadeias do mesmo sistema da figura 9. Neste caso  $M = 3, 5, 7$  e  $21$  em (a), (b), (c) e (d).



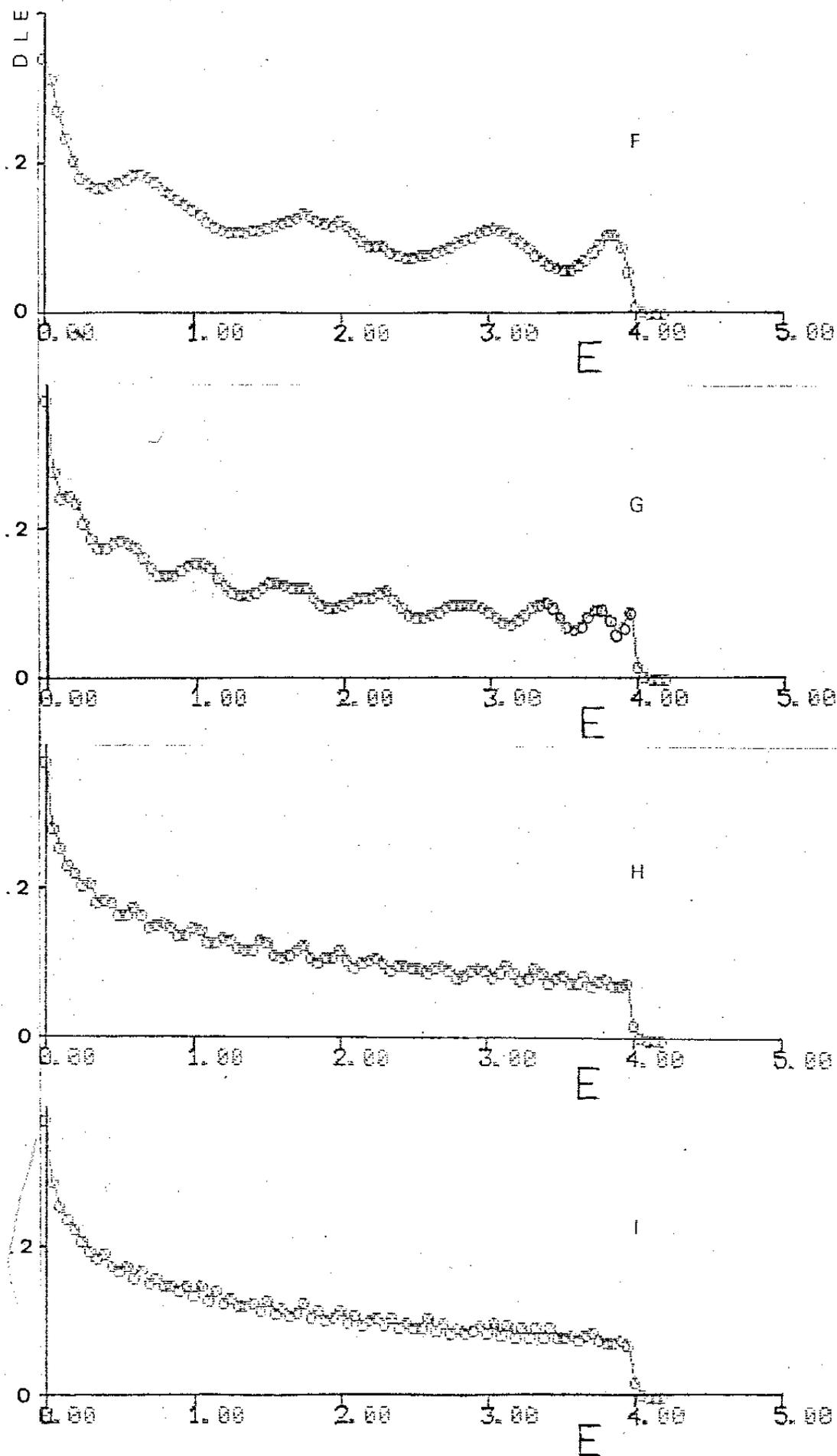


Figura 11: Sistema de 101 cadeias acopladas,  $\epsilon_0 = 0$ ,  $w = v = 1$ . (a) soma das DLE de sítios sobre um eixo perpendicular às cadeias. (b) a (i) são os DLE de sítios nas cadeias 1 a 5, 10, 25 e 51 respectivamente.

## CAPÍTULO III

## O PROBLEMA DA ORDEM EM UMA CADEIA

## III.1. Introdução

A estruturação formal deste estudo da estatística de ordem parcial em uma dimensão, é derivada em princípio para esta dos eletrônicos (embora possa ser facilmente estendida ao problema de cadeias elásticas) de uma cadeia com desordem substitucional, descritos por um Hamiltoniano de ligação forte  $H^{(0)}$ , onde as integrais de transferência de carga  $v_{\alpha_i, \alpha_j}^{(0)}$ , são não nulas somente para primeiros vizinhos, e dependem das espécies atômicas " $\alpha_i$ " dos sítios envolvidos. Os elementos diagonais do Hamiltoniano " $U^{(0)}$ " dependem da ocupação do sítio em questão (na energia atômica), e incluindo-se desordem ambiental (DA), dependem também da ocupação dos sítios vizinhos,

$$U_{\alpha_{i-1}, \alpha_i, \alpha_{i+1}}^{(0)} = E_{\alpha_i}^{(0)} + S_{\alpha_i, \alpha_{i-1}} + S_{\alpha_i, \alpha_{i+1}} \quad (1)$$

O Hamiltoniano é então,

$$H^0 = \sum_i \{ U_{\alpha_{i-1}, \alpha_i, \alpha_{i+1}}^{(0)} |i\rangle\langle i| + \sum_{\delta=\pm 1} v_{\alpha_i, \alpha_{i+\delta}}^{(0)} |i\rangle\langle i+\delta| \} \quad (2)$$

A estatística para ordem de curto alcance (OCA) em geral satisfaz,

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \langle C_i^+ C_i C_{i+N}^+ C_{i+N} \rangle = 0 \quad ,$$

onde os  $C_i^+$  e  $C_i$  são respectivamente operadores de criação e ani

quilação de estados localizados no sítio "i". Ou seja, as médias de correlação são nulas para sítios muito distantes. O formalismo derivado na seção seguinte considera ordenamento tipo Markoff, onde a distribuição configuracional é totalmente determinada através das probabilidades de pares de vizinhos<sup>42</sup>, considerando-se não nulas as médias de correlação somente para primeiros vizinhos. Portanto, a física neste caso, é bem descrita pelo Hamiltoniano (2).

A conexão do problema de ligas com ordem parcial e o modelo de Hubbard tem sido anteriormente comentado na literatura<sup>73,74</sup>.

Entretanto, ordens de curto e longo alcance podem coexistir fisicamente e um tratamento unificado se faz interessante. Uma tentativa simples é apresentada na seção III.4, incluindo-se as regras para a solução por renormalização.

### III.2. Ordem de Curto Alcance

Por simplicidade, consideramos uma liga com somente duas espécies atômicas, A e B, embora o formalismo possa ser facilmente estendido para mais espécies. Assim, existem quatro configurações possíveis em uma ligação de sítios vizinhos: A-A, A-B, B-A, B-B. A distribuição configuracional é Markoviana (pois consideram-se somente interações de primeiros vizinhos), ou seja, é bem determinada pelas probabilidades de pares " $y_{\alpha\beta}^{(0)}$ ", definidas como a fração de ligações tipo  $\alpha$ - $\beta$ , no total de ligações.

Em uma liga aleatória, a ocupação de cada sítio é independente, ou seja  $y_{\alpha\beta}^0 = x_{\alpha} x_{\beta}$ , onde  $x_{\alpha}$  e  $x_{\beta}$  são as concentrações das espécies  $\alpha$  e  $\beta$  ( $\alpha = A, B$ ;  $\beta = A, B$ ). Se chamamos as espécies A e B de 1 e 2 respectivamente, tem-se em termos do parâme

tro de Cawley " $\Gamma^{(0)}$ " de ordem de curto alcance<sup>34,54</sup> na escala inicial de comprimentos, a relação compacta:

$$Y_{\alpha\beta}^{(0)} = X_{\alpha} X_{\beta} + (-1)^{\alpha-\beta} X_1 X_2 \Gamma^{(0)} \equiv P[X_{\alpha}, \Gamma^{(0)}] \quad , \quad (3)$$

que satisfaz a simetria

$$Y_{\alpha\beta}^{(0)} = Y_{\beta\alpha}^{(0)} \text{ e a condição}$$

de normalização

$$\sum_{\alpha\beta} Y_{\alpha\beta}^{(0)} = 1.$$

As probabi-

lidades renormalizadas

$Y_{\alpha\gamma}^{(1)}$  (Fig. 1), são obti

das somando sobre as

ocupações do sítio eliminado:

$$Y_{\alpha\gamma}^{(1)} = \sum_{\beta} \frac{Y_{\alpha\beta}^{(0)} Y_{\beta\gamma}^{(0)}}{X_{\beta}} \quad (4)$$

É fácil ver que a soma em (4) leva a equações semelhantes a (3), mas com  $\Gamma^{(1)} = (\Gamma^{(0)})^2$ . Em geral as probabilidades na n-ésima renormalização  $Y_{\alpha\gamma}^{(n)}$  são dadas por:

$$Y_{\alpha\gamma}^{(n)} = P[X_{\alpha}, \Gamma^{(n)}] = P[X_{\alpha}, (\Gamma^{(0)})^{2^n}] \quad , \quad (5)$$

tal que para n grande,  $\Gamma^{(n)} \rightarrow 0$  (valor de  $\Gamma^{(0)}$  no caso aleatório), exceto nos casos limites  $|\Gamma^{(0)}| = 1$  totalmente ordenados.

A probabilidade  $P_{\alpha\beta\gamma}^{(0)}$ , de um sítio "β" ter vizinhos "α" e "γ", é dada em termos das probabilidades de pares, em geral:

$$P_{\alpha\beta\gamma}^{(n)} = \frac{Y_{\alpha\beta}^{(n)} Y_{\beta\gamma}^{(n)}}{X_{\beta} Y_{\alpha\gamma}^{(n+1)}} \quad (6)$$

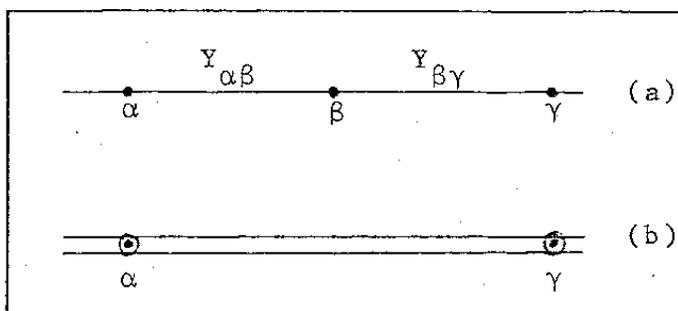


Figura 1: (a) seção da cadeia com as probabilidades na escala inicial; (b) após uma renormalização.

Considerando-se o vínculo  $X_B = 1 - X_A$ , a estatística da distribuição configuracional é completamente determinada somente por dois parâmetros,  $X_A$  e  $\Gamma^{(0)}$ .

Em cada etapa do processo de renormalização a estatística é determinada por probabilidades de pares de vizinhos na correspondente escala de comprimentos. Portanto, pode-se concluir que a ordem tipo Markoff é invariante sob a renormalização da rede.

### III.3. Ordem de Longo Alcance

Neste caso, as médias de correlação não são nulas para sítios distantes e se faz necessário identificar os sítios, por exemplo, o sítio " $\mu$ " tem probabilidade " $P_A^\mu$ " de estar ocupado por um átomo "A" e " $P_B^\mu$ " de estar ocupado por um átomo "B".

Por simplicidade de consideraremos dois tipos de sítios ordenados como na Figura 2, onde cada um deles pode estar ocupado por espécies atômicas

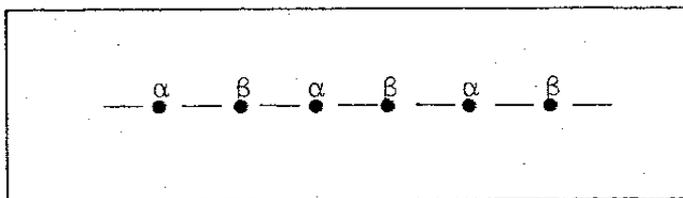


Figura 2: Seção de cadeia com sítios identificados pelas posições.

"A" ou "B". Assim, as grandezas  $P_I^\mu$  são a fração de átomos "I" na subrede " $\mu$ " ( $N_I^\mu$ ) no número total de sítios da subrede ( $N^\mu = N/2$ ).

Somando-se no índice de ocupação, é determinada a normalização,

$$P_A^\alpha + P_B^\alpha = 1 \quad , \quad (7a)$$

$$P_A^\beta + P_B^\beta = 1 \quad , \quad (7b)$$

e, ao se somar o índice de sítio, tem-se:

$$P_A^\alpha + P_A^\beta = 2X_A \quad (8a)$$

$$P_B^\alpha + P_B^\beta = 2X_B \quad (8b)$$

A definição do parâmetro de ordem de longo alcance "S" não é única, mas, deve relacionar a ocupação das duas sub-redes. Pode-se escolher o S como a diferença na ocupação de uma espécie nas duas sub-redes:

$$P_A^\alpha - P_A^\beta \equiv S \quad (9)$$

Considerando-se também a normalização das concentrações, as grandezas  $P_I^\mu$  ( $\mu = \alpha, \beta$ ;  $I = A, B$ ) ficam completamente determinadas em termos de somente dois parâmetros,  $X_A$  e S,

$$P_A^\alpha = X_A + S/2 \quad (10a)$$

$$P_A^\beta = X_A - S/2 \quad (10b)$$

$$P_B^\alpha = X_B - S/2 \quad (10c)$$

$$P_B^\beta = X_B + S/2 \quad (10d)$$

Sem perder generalidade, pode-se restringir o espaço paramétrico de forma que  $X_A \geq .5$  (equivale a chamar a espécie majoritária de "tipo A") e também,  $S \geq 0$ . O espaço paramétrico interessante (região marcada) é mostrado na Figura 3, onde o valor máximo de S é  $2(1-X_A)$ , para um  $X_A$  arbitrário.

Neste sistema, a renormalização pode ser efetuada de forma semelhante ao caso desordenado, utilizando-se as probabilidades  $P_I^\beta$  no lugar das concentrações na primeira dizimação (dizimação da subrede  $\beta$ ) e as probabilidades  $P_I^\alpha$  em dizimações posteriores. Esta formulação é derivada no Capítulo VI, onde também uma extensão para ordem magnética é aplicada a um sistema descrito por um Hamiltoniano de Hubbard.

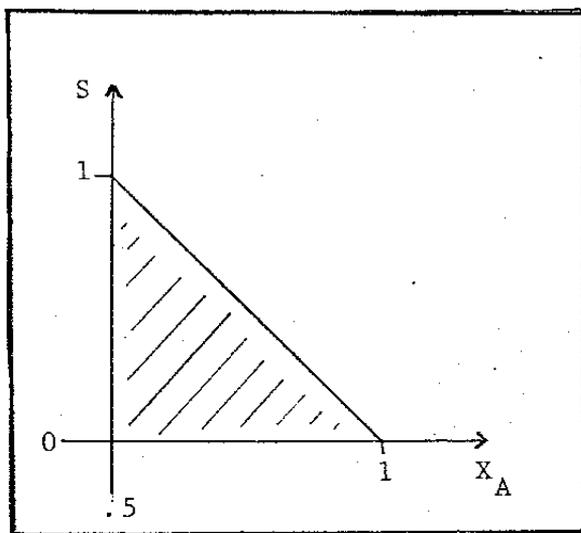


Figura 3: Seção relevante do espaço paramétrico para o estudo de OLA.

### III.4. Estatística Unificada para Ordem de Curto e Longo Alcance

#### III.4.1. Formulação

As formulações para ordem de curto e longo alcance apresentadas nas seções anteriores, tem as suas configurações estatísticas determinadas por dois parâmetros,  $(X_a, \Gamma^{(o)})$  e  $(X_A, S)$  respectivamente. Uma formulação unificada que inclui ordem de curto e longo alcance simultaneamente, deve determinar as probabilidades de pares de sítios vizinhos "I" e "J" nas subredes (mesmo esquema da seção anterior) " $\alpha$ " e " $\beta$ " ( $P_{IJ}^{\alpha\beta}$ ), e a probabilidade de ocupação de um sítio "I" na subrede " $\mu$ " ( $P_I^\mu$ , com  $I = A, B$  e  $\mu = \alpha, \beta$ ) através de três parâmetros, a concentração de uma espécie  $X_A$ , e os parâmetros de curto e longo al-

cance  $S$  e  $r$  respectivamente. A definição de  $r$  (como a de  $S$  na seção anterior) apresentada a continuação, não é única.

Algumas relações de vínculo entre as probabilidades de pares e as probabilidades de ocupação (definidas na seção anterior), são derivadas simplesmente ao se fazer as somas em índices de ocupação,

$$P_{AA}^{\alpha\beta} + P_{AA}^{\alpha\beta} = P_A^\alpha \quad , \quad (11a)$$

$$P_{BA}^{\alpha\beta} + P_{BB}^{\alpha\beta} = P_B^\alpha \quad , \quad (11b)$$

$$P_{AA}^{\alpha\beta} + P_{BA}^{\alpha\beta} = P_A^\beta \quad , \quad (11c)$$

$$P_{AB}^{\alpha\beta} + P_{BB}^{\alpha\beta} = P_B^\beta \quad . \quad (11d)$$

Considerando-se as relações 9 e 10, e a seguinte definição para o parâmetro de ordem de curto alcance:

$$r \equiv P_{AB}^{\alpha\beta} + P_{BA}^{\alpha\beta} \quad , \quad (12)$$

as probabilidades de pares de vizinhos ficam bem determinadas.

Obtêm-se:

$$P_{AA}^{\alpha\beta} = X_A - r/2 \quad , \quad (13a)$$

$$P_{BB}^{\alpha\beta} = X_B - r/2 \quad , \quad (13b)$$

$$P_{AB}^{\alpha\beta} = \frac{1}{2} (r+S) \quad , \quad (13c)$$

$$P_{BA}^{\alpha\beta} = \frac{1}{2} (r-S) \quad . \quad (13d)$$

Este problema pode, em princípio, ser parametrizado de outras maneiras, mas, na literatura há poucos trabalhos neste sentido para uma possível comparação. Um tratamento diferente, baseado em um hamiltoniano de ligação forte com um termo adicional "tipo Hartree" tem sido utilizado por Robbins e Falicov (1982). Eles incluíram autoconsistentemente os efeitos de longo alcance da interação Coulombiana nos parâmetros do Hamiltoniano e a ordem de curto alcance é trabalhada com o "Cluster-Bethe-Lattice-Method"<sup>75,76</sup>.

### III.4.2. Espaço Paramétrico

As grandezas  $X_a$ ,  $r$  e  $S$  não são estatisticamente independentes. Existem limitações à região fisicamente acessível do espaço, por exemplo no caso limite  $X_a = 1$ ,  $r$  e  $S$  somente podem ser zero.

Em virtude da simetria da formulação apresentada, sob intercâmbio de espécies atômicas, o espaço paramétrico interessante pode ser limitado à região  $X_A \geq 1/2$ . Em continuação são apresentadas as projeções nos planos  $(X_A, r)$  com  $s = 0$  e  $(r, s)$  com  $X_A = 1/2$ .

A.  $s = 0$

Em uma liga aleatória as probabilidades de pares satisfazem  $P_{AB}^{\alpha\beta} = P_{BA}^{\alpha\beta} = X_A X_B$ , portanto, a curva  $r = 2X_A(1-X_A)$  na Figura 4 corresponde ao caso desordenado. O caso de ordem binária corresponde a reta  $r = 2(1-X_A)$ , o

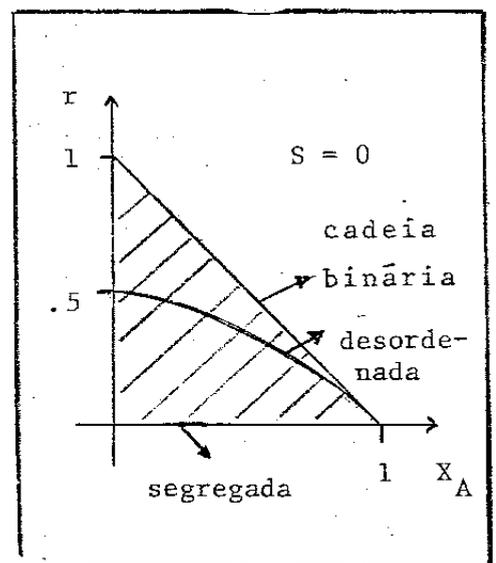


Figura 4: Seção relevante do plano  $(X_A, r)$ .

máximo valor de  $r$  fisicamente acessível.

$$B. X_A = 1/2$$

Em uma liga somente com ordem de longo alcance, as probabilidades de pares são determinadas apenas pelas probabilidades de ocupação  $P_I^\mu$ , ou seja,

$$P_{AB}^{\alpha\beta} = P_A^\alpha P_B^\beta \quad (14)$$

Considerando-se as relações (10a), (10b) e (10c), obtêm-se nesse caso, a curva

$$r = 2X_A X_B + \frac{1}{2} S^2 \quad (15)$$

Ao se tomar  $X_A = 1/2$ , a relação (15) reduz-se a curva  $(1+S^2)/2$  (Figura 5), que limita à região fisicamente importante (marcada).

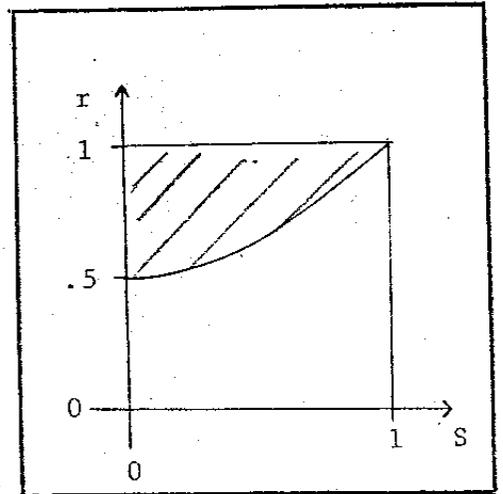


Figura 5: Seção fisicamente importante do plano  $(r, S)$  com  $X_A = 1/2$ .

### III.4.3. Renormalização

A renormalização das grandezas estatísticas é efetuada de maneira semelhante à apresentada na seção (III.2). Após uma primeira dizimação, somente sobra uma subrede (a subrede "A"

por exemplo), portanto as probabilidades de pares renormalizadas, e as probabilidades de um sítio "J" (J = A ou B) na subrede  $\beta$  ter vizinhos "I" e "K" (na subrede A) são:

$$P_{IJ}^{(1)} = \sum_L \frac{P_{JL}^{\alpha\beta} P_{JL}^{\alpha\beta}}{P_L^\beta}, \quad (15a)$$

$$P_{IJK}^{(0)} = \frac{P_{IJ}^{\alpha\beta} P_{KJ}^{\alpha\beta}}{P_J^\beta P_{IK}^{(1)}}. \quad (15b)$$

Nas iterações seguintes do processo de dizimação, somente há uma subrede presente, e portanto, os  $P_I^\alpha$  fazem diretamente o papel das concentrações (seção III.2). Assim, as relações de recorrência para as grandezas  $P_{IJ}^{(n)}$  e  $P_{IJK}^{(n)}$  são formalmente semelhantes às relações (4) e (6),

$$P_{IJ}^{(N+1)} = \sum_L \frac{P_{IL}^{(N)} P_{IJ}^{(N)}}{P_L^\alpha}, \quad (16a)$$

$$P_{ILJ}^{(N)} = \frac{P_{IL}^{(N)} P_{LJ}^{(N)}}{P_L^\alpha P_{IJ}^{N+1}}. \quad (16b)$$

A renormalização das probabilidades de pares enfraquece a ordem de curto alcance em cada iteração, mas a ordem de longo alcance não é alterada pelo processo.

## CAPÍTULO IV

## TEORIAS CONVENCIONAIS DE LIGAS DESORDENADAS

## IV.1. Formulação do Problema

Neste capítulo é apresentada uma revisão das teorias aproximadas convencionais, para o estudo de ligas com desordem substitucional na formulação de ligação forte.

Consideremos um Hamiltoniano de ligação forte "H", construído com estados localizados de Wannier " $|i\rangle$ ",

$$H = \sum_i V_i |i\rangle\langle i| + \sum_{ij} t_{ij} |i\rangle\langle j| \quad , \quad (1)$$

onde os elementos de matriz  $t_{ij}$  são as integrais de transferência de carga entre orbitais localizados em sítios "i" e "j".

Por simplicidade, vamos considerar nesta revisão uma liga com dois componentes atômicos e somente desordem diagonal, ou seja, as energias atômicas " $V_i$ " podem tomar valores  $V_A$  ou  $V_B$  seguindo a ocupação do sítio.

O método usual de solução em teoria de ligas, onde não existe invariância translacional, é transferir o problema de calcular autovalores do Hamiltoniano ao cálculo dos polos do operador de Green " $\hat{G}$ ", definido por:

$$[\varepsilon - \hat{H}] \hat{G}(\varepsilon) \equiv \hat{1} \quad , \quad (2)$$

ou em termos de elementos matriciais,

$$\sum_l [(\varepsilon - V_i) \delta_{il} - t_{il}] G_{lj}(\varepsilon) = \delta_{ij} \quad . \quad (3)$$

Conhecendo-se a solução do problema sem desordem ( $V_A = V_B = 0$ ), representada pela função de Green "ordenada"  $G^0$ , que satisfaz

$$\sum_{\ell} (\varepsilon \delta_{i\ell} - t_{i\ell}) G_{\ell j}^0(\varepsilon) = \delta_{ij} \quad , \quad (4)$$

e considerando-se os  $V_i$  como os elementos da matriz diagonal "V", obtêm-se de maneira natural a equação de Dyson do sistema. Em representação matricial se escreve:

$$G = G^0 + G^0 V G \quad . \quad (5)$$

Ao expandir esta relação em potências de V se obtêm:

$$G = G^0 + G^0 V G^0 + \dots + G^0 (V G^0)^n + \dots \quad . \quad (6)$$

A representação diagramática usual para a expansão (6) é mostrada na Figura 1, mas, em geral resulta conveniente escrever (6) em termos de matriz de espalhamento "T",

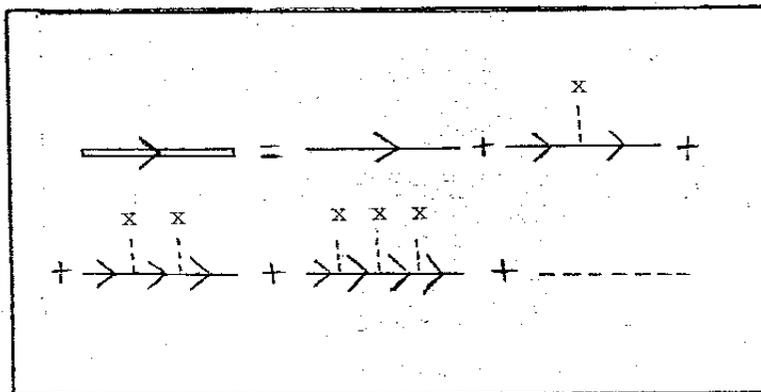


Figura 1: Expansão diagramática da função de Green de uma partícula em potências do potencial de impurezas.

$$G = G^0 + G^0 T G^0 \quad , \quad (7)$$

onde

$$T = V + VG^0V + \dots + V(G^0V)^n + \dots = V[1 - G^0V]^{-1} \quad (8)$$

O operador autoenergia " $\Sigma$ " é definido através da média configuracional da função de Green  $\langle G \rangle$ , pela relação:

$$\langle G \rangle = G^0 + G^0 \Sigma \langle G \rangle \quad , \quad (9a)$$

ou

$$\langle G \rangle^{-1} = G_0^{-1} - \Sigma \quad , \quad (9b)$$

ou ainda através da média da matriz de espalhamento:

$$\Sigma = \langle T \rangle (1 + G^0 \langle T \rangle)^{-1} \quad . \quad (10)$$

#### IV.2. Aproximação do Cristal Virtual (VCA)

Uma primeira aproximação pode ser obtida simplesmente ignorando a correlação estatística entre  $V$  e  $G$  ao se fazer a média na equação (5),

$$\langle G \rangle = G^0 + G^0 \langle V \rangle \langle G \rangle \quad , \quad (11)$$

ou seja

$$\Sigma = \langle V \rangle = (X_A V_A + V_B V_B) \hat{1} \quad , \quad (12)$$

onde  $X_A$  e  $X_B$  são as concentrações de sítios A e B. A relação (12), também pode obter-se ignorando as coincidências de sítios ao se tomar a média na expressão (8) para a matriz  $T$  e se subs

tituir em (10). Assim, o potencial em cada sítio é substituído por um potencial efetivo, igual à média das duas espécies. O efeito disto é apenas deslocar o centro da banda mantendo-se a periodicidade do cristal puro, portanto, os estados podem ser também numerados por um vetor de onda cristalino. Esta aproximação não descreve os níveis de impureza e os estados localizados, pois não considera corretamente o espalhamento múltiplo de um sítio, mas é exata nos limites de A e B puros e pode, em consequência, ser usada como interpolação para a densidade de estados como função da concentração.

#### IV.3. Aproximação da Matriz T Média (ATA)

Em níveis baixos de concentração, cada impureza interage fracamente com as outras, e espalhamentos múltiplos por uma impureza são mais importantes que os espalhamentos por diferentes impurezas. Escrevamos então o operador "V" como soma das contribuições de sítios diferentes. Seja,

$$V = \sum_i v_i, \quad (13)$$

onde os  $v_i$  são matrizes somente com um elemento não nulo na diagonal. Portanto, a matriz de espalhamento pode ser escrita:

$$T = \sum_i v_i + \sum_{ij} v_i G^0 v_j + \sum_{ijk} v_i G^0 v_j G^0 v_k + \dots, \quad (14)$$

e reordenando, para juntar os termos de espalhamento por um mesmo sítio se tem,

$$\begin{aligned}
 T = & \sum_i [v_i + v_i G^0 v_i + \dots] + \sum_i [v_i + v_i G^0 v_i + \dots] G^0 \sum_{j \neq i} [v_j + v_j G^0 v_j + \dots] + \\
 & + \sum_i [v_i + v_i G^0 v_i + \dots] G^0 \sum_{j \neq i} [v_j + v_j G^0 v_j + \dots] G^0 \sum_{k \neq j} [v_k + v_k G^0 v_k + \dots] + \dots
 \end{aligned}
 \tag{15}$$

Pode-se ver que as funções de Green entre parênteses envolvem propagação de um sítio para ele mesmo, e somente elementos diagonais são considerados. Pela simetria do cristal sem desordem, todos os elementos diagonais são iguais. Da mesma forma, as funções  $G^0$  fora dos parenteses envolvem propagação somente entre sítios diferentes e representam a parte não diagonal " $G_{ND}$ " de  $G^0$ . Definindo-se " $G_D$ " como a parte diagonal,  $G^0$  pode ser dividido em:

$$G^0 = G_D + G_{ND} \tag{16}$$

e, se definirmos também as matrizes  $t_i$  associadas ao espalhamento no sítio "i", por:

$$t_i = v_i (1 - G_D v_i)^{-1} \tag{17}$$

podemos escrever, para a matriz T exata:

$$\begin{aligned}
 T = & \sum_i t_i + \sum_i t_i G_{ND} \sum_{j \neq i} t_j + \sum_i t_i G_{ND} \sum_{j \neq i} t_j G_{ND} \sum_{k \neq j} t_k \\
 T = & \sum_i t_i + T G_{ND} \sum_i t_i
 \end{aligned}
 \tag{18}$$

Na aproximação da matriz T média, se assume que como  $G_{ND}$  envolve

propagação entre sítios diferentes,  $T$  é estatisticamente independente de  $\sum_i t_i$ , então

$$\langle T \rangle = \langle \sum_i t_i \rangle + \langle T \rangle G_{ND} \langle \sum_i t_i \rangle, \quad (19)$$

e ainda, usando-se

$$\langle \sum_i t_i \rangle = X_A t_A + X_B t_B \equiv t, \quad (20)$$

resulta para a média configuracional da matriz  $T$ ,

$$\langle T \rangle = t(1 - G_{ND} t)^{-1}, \quad (21)$$

e para a autoenergia:

$$\Sigma = t(1 + G_D t)^{-1}. \quad (22)$$

O cristal hospedeiro pode ser escolhido como um dos componentes puros ou o cristal virtual da aproximação anterior. Se o cristal hospedeiro for A puro,  $t_A = 0$  e  $t_B$  depende na diferença do potencial em A e B. Se entretanto, o cristal hospedeiro for escolhido o cristal virtual,  $t_A$  e  $t_B$  estão relacionados às diferenças de potencial em A e B com o potencial cristalino de VCA. A aproximação da matriz de espalhamento médio descreve, embora aproximadamente, os níveis de impureza, pois o espalhamento de um sítio é considerado corretamente. Nos casos de baixa concentração de impurezas, a ATA fornece uma boa 1ª aproximação. Nos casos limites de cristal puro, a ATA é exata.

## IV.4. Aproximação do Potencial Coerente (CPA)

Na aproximação da matriz  $T$  média o espalhamento múltiplo de um mesmo sítio é considerado corretamente, mas a correlação entre espalhamentos é ignorada. A aproximação do potencial coerente<sup>27-30,34,47,49,77</sup>, em vez de usar o cristal virtual ou o cristal hospedeiro como sistema não perturbado, usa a função de Green média, a qual por não ser conhecida "a priori", deve ser determinada autoconsistentemente.

A equação de Dyson (5) para  $G$  pode ser escrita:

$$(G_o^{-1} - \Sigma)G = 1 + (V - \Sigma)G \quad , \quad (23)$$

onde a autoenergia " $\Sigma$ " é escolhida como a diferença entre o inverso da função de Green ordenada e o inverso da função de Green média  $G_M^{-1}$ ,

$$G_o^{-1} - \Sigma = \langle G \rangle^{-1} \equiv G_M^{-1} \quad . \quad (24)$$

Multiplicando-se (23) por  $G_M$ , se tem:

$$G = G_M + G_M(V - \Sigma)G \quad (25a)$$

$$= G_M + G_M T G_M \quad , \quad (25b)$$

onde  $V - \Sigma$  é a perturbação do sistema, e, " $T$ " é a matriz de espalhamento resultante. Assim, em cada sítio, temos um potencial  $V_A - \Sigma$  ou  $V_B - \Sigma$ , que agora depende na energia através de  $\Sigma$ . Fazendo-se a média em (25) resulta:

$$G_M \equiv \langle G \rangle = G_M + G_M \langle T \rangle G_M \quad , \quad (26)$$

ou seja

$$\langle T \rangle = 0 \quad . \quad (27)$$

A equação (27) é justamente a relação de autoconsistência que determina a grandeza  $\Sigma$ . Esta equação somente pode ser resolvida em alguns casos especiais. Em geral, (27) é substituída por uma expressão mais simples exigindo-se que o espalhamento médio em cada sítio seja nulo,

$$\langle t_i \rangle = X_A t_A + X_B t_B = 0 \quad , \quad (28)$$

onde

$$t_\alpha(\epsilon) = (V_\alpha - \Sigma(\epsilon)) [1 - G_{oo}^M(\epsilon)(V_\alpha - \Sigma(\epsilon))]^{-1} \quad . \quad (29)$$

Das relações (28) e (29) se obtêm, diretamente, a relação:

$$\Sigma = X_A V_A + X_B V_B - (V_A - \Sigma) G_{oo}^M (V_B - \Sigma) \quad . \quad (30)$$

ou ainda, a relação mais simples numericamente:

$$\Sigma = V_\alpha + \frac{X_\beta (V_\beta - V_\alpha)}{1 - G_{oo}^M(\epsilon)(V_\beta - \Sigma)} \quad , \quad (31)$$

onde  $\alpha = A$  e  $\beta = B$  ou vice-versa.

Para uma estrutura de bandas do cristal hospedeiro conhecido, a última relação determina  $\Sigma(\epsilon)$  e conseqüentemente

a estrutura de bandas média do sistema desordenado.

Como a ATA, CPA, é exata nos casos limites de cristal puro A ou B, e o cristal hospedeiro pode ser livremente escolhido entre um dos componentes ou o cristal virtual. Os casos de bandas estreitas são bem descritos e no limite de largura de banda nula, CPA é também exata.

Em uma dimensão, onde as flutuações são mais importantes, CPA é relativamente pobre em estrutura, como pode ver-se nas densidades de estados da Figura 2, resultado de uma extensão devida a Rössler e Lazo (1981), capaz de incluir ordem de curto alcance.

Os parâmetros do Hamiltoniano de ligação forte são  $t_{ij} = t = .25$ , de forma que a largura das bandas puras seja unitária, e  $V_A - V_B = .35$ . A concentração e o parâmetro de ordem "T" introduzido no capítulo III são indicados em cada Figura.

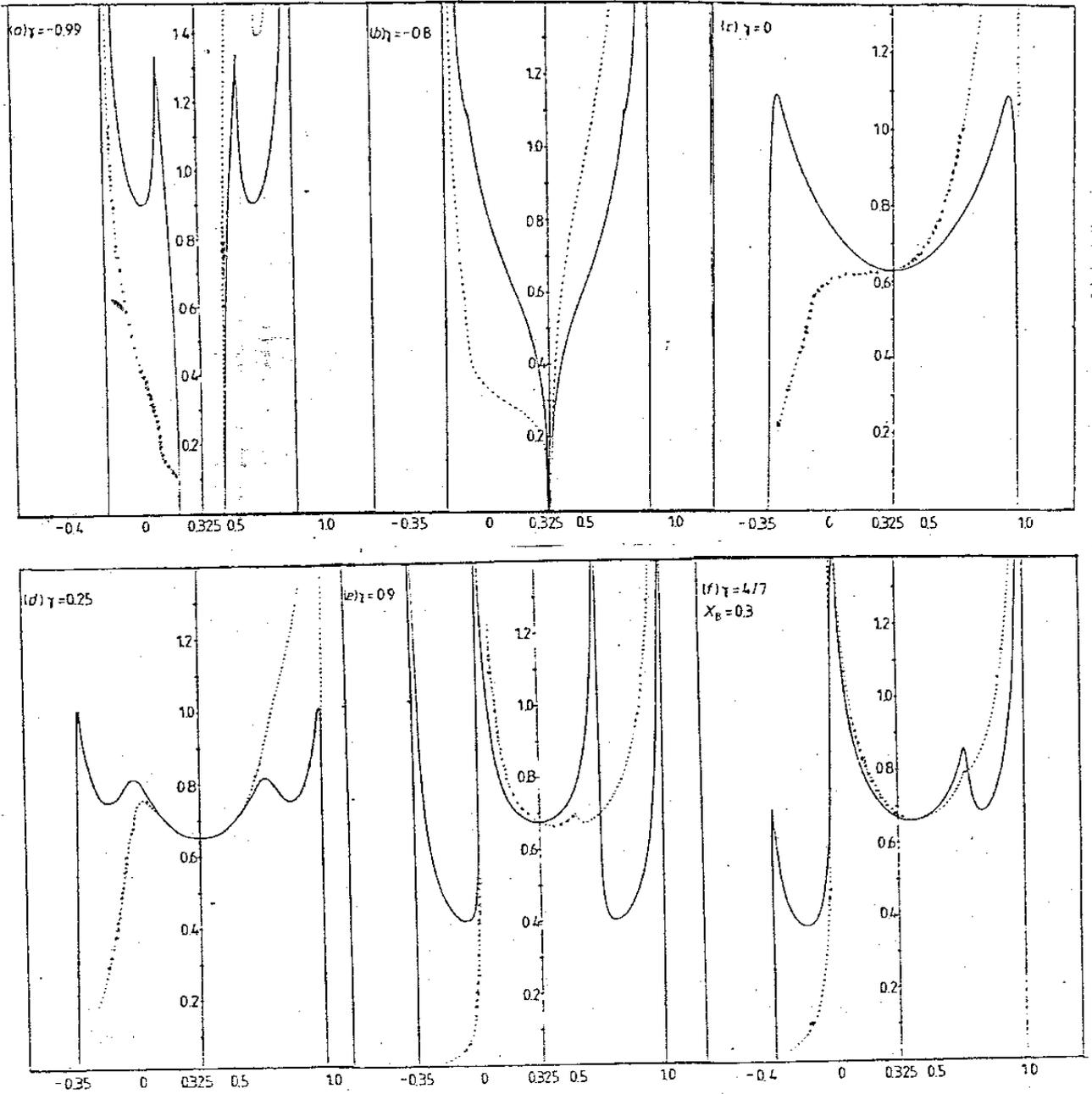


Figura 2: Resultados CPA para as DE;  $t = 0.2$ ,  $V_A - V_B = 0.35$  e  $X_A = 0.5$  em (a)  $\rightarrow$  (e), e  $X_A = 0.7$  em (f). O valor de  $\Gamma$  é indicado nas figuras. A linha pontilhada é o DLE parcial em um sítio tipo A.<sup>34</sup>

## CAPÍTULO V

## VERSÃO RENORMALIZADA DAS TEORIAS DE LIGAS

## V.1. Introdução

As características dos autoestados em sistemas de baixa conectividade, em particular, cadeias unidimensionais, tem sido objeto de grande interesse nas últimas décadas<sup>79-81</sup> (referências no capítulo I). Desde as primeiras soluções numéricas em cadeias harmônicas (Dean, 1960), tem sido reveladas interessantes propriedades de localização e transporte. Matzuda e Ishii (1970), demonstraram através de vários teoremas que os estados eletrônicos em sistemas desordenados são sempre localizados, e, formularam também algumas condições para a existência de bandas de energia proibida, as quais, foram "medidas" por Minami e Hori (1970) em seus "experimentos numéricos". No caso de uma liga binária tem-se um número infinito destas bandas proibidas<sup>39</sup>.

As técnicas tradicionais para o tratamento de sistemas desordenados apresentadas no capítulo anterior, quando aplicadas em sistemas unidimensionais não conseguem reproduzir as características morfológicas das densidades de estados (DE) correspondentes a estados localizados (como foi comentado no Capítulo I).

Nesta seção são apresentadas três teorias ou técnicas modernas para o estudo do problema da ordem em ligas unidimensionais, baseadas em um reescalamamento aproximado da função de Green do sistema.

À continuação (em V.2), é introduzido um algoritmo geral<sup>54</sup> para renormalizar a função de Green em termos de um ope

rador auxiliar, o Hamiltoniano em RVCM e a matriz de espalhamento em RATM e RCPM. Os três métodos aproximados, RVCM, RATM e RCPM são derivados em V.3, V.4 e V.5 respectivamente. Em V.6, os cálculos numéricos das três aproximações para os 13 primeiros momentos são comparados ao valor exato<sup>82,83</sup>. No fim do capítulo (V.7) são apresentadas comparativamente várias DE calculadas pelos métodos aproximados e via simulação numérica (solução numérica das equações funcionais exatas de Schmidt<sup>24</sup>).

## V.2. Técnica de Reescalamento Aproximado

A função de Green na escala inicial  $\tilde{G}^0$  pode ser expressada como um funcional  $f(\hat{O}^0)$  de um operador auxiliar  $\hat{O}^{(0)}$  na mesma escala,

$$\tilde{G}^0 = f(\hat{O}^0) \quad (1)$$

Robbins e Koiller (1983), no seu trabalho original, efetuam o processo de renormalização, considerando que os sítios são numerados por inteiros consecutivos para cada configuração, através do seguinte algoritmo:

- i) O operador  $G^0$  é projetado nos sítios pares através do operador de projeção  $P_{\text{par}} = \sum_n |2n\rangle\langle 2n|$ . O novo operador auxiliar  $\hat{O}'$ , relaciona-se à função de Green projetada  $G^1$ , através do mesmo funcional  $\tilde{G}' = \tilde{f}(\hat{O}')$ . Neste passo não há aproximação envolvida.
- ii) A dependência de  $\tilde{G}'$  e das funções de distribuição nos sítios dizimados (ímpares) é eliminada através da média configuracional. Assim, são definidos  $\hat{G}^{(1)} \equiv \langle \tilde{G}' \rangle$  e

$\bar{O}^{(1)} \equiv \langle \bar{O}' \rangle$  na nova escala recuperando-se formalmente a mesma equação funcional:  $\bar{G}^{(1)} = f(\bar{O}^{(1)})$ .

iii) Os sítios pares (não dizimados) são renumerados com inteiros consecutivos.

Este algoritmo pode ser iterado até o ponto fixo para cada energia. É interessante notar que o caráter de positivo definido das densidades locais de estados (DLE) é mantido, e que a aproximação envolvida no passo (ii) é efetuada sequencialmente nas diferentes escalas de comprimentos, à diferença dos métodos tradicionais onde a média configuracional é simultânea em todos os sítios. Assim, é possível interpretar este reescalamento aproximado como uma melhor maneira de efetuar as médias configuracionais, desde que são consideradas flutuações em quaisquer escalas de comprimentos.

### V.3. Método do Cristal Virtual Renormalizado (RVCM)

Neste caso, a apresentação não se restringe a desordem diagonal como no Capítulo IV. Considerando-se então desordem diagonal, não diagonal e ambiental no Hamiltoniano  $H^0$  (III.2), tem-se na VCA,

$$\bar{G}_{VCA} = (Z - \langle \hat{H}^0 \rangle_{VCA})^{-1}, \quad (2)$$

onde a média  $\langle \rangle_{VCA}$  envolve todos os sítios da cadeia.

A aproximação do cristal virtual renormalizado pode ser derivada, tomando-se o Hamilto-

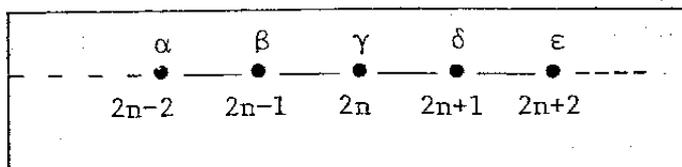


Figura (1): Seção relevante da cadeia, com a numeração e a espécie atômica indicadas.

niano como operador auxiliar e usando-se o algoritmo de V.2. A função de Green na escala inicial pode ser expandida em potências de  $(H^0/Z)$ ,

$$\hat{G}^0(Z) \equiv (Z - \hat{H}^0)^{-1} = \frac{1}{Z} \sum_{j=0}^{\infty} (\hat{H}^0/Z)^j, \quad (3)$$

e, a função de Green projetada  $G'$  e o Hamiltoniano projetado  $H'$  relacionam-se da mesma forma que  $G^0$  e  $H^0$ ,

$$\hat{G}'(Z) \equiv \hat{P}_{\text{PAR}} \hat{G}^0 = \frac{1}{Z} \sum_{j=0}^{\infty} (H'/Z)^j. \quad (4)$$

Para os elementos matriciais de  $H'$ , calculados somando como série geométrica as contribuições com somente sítios intermediários ímpares, resulta:

$$H'_{2n,2n} \equiv \langle 2n | \hat{H}' | 2n \rangle = U_{\beta\gamma\delta}^0 + \frac{V_{\gamma\beta}^0 V_{\beta\gamma}^0}{Z - U_{\alpha\beta\gamma}^0} + \frac{V_{\gamma\delta}^0 V_{\delta\gamma}^0}{Z - U_{\gamma\delta\epsilon}^0}, \quad (5)$$

$$H'_{2n,2n-2} \equiv \langle 2n-2 | \hat{H}' | 2n \rangle = \frac{V_{\alpha\beta}^0 V_{\beta\gamma}^0}{Z - U_{\alpha\beta\gamma}^0}, \quad (6)$$

onde os índices são referidos à Figura (1).

O seguinte passo do processo de eliminação aproxima da é efetuar a média configuracional que elimina a dependência nos sítios ímpares,

$$\hat{G}^{(1)} \equiv \langle \hat{G}' \rangle_{\text{ímpar}} = \frac{1}{Z} \sum_{j=0}^{\infty} (\hat{H}^{(1)}/Z)^j, \quad (7)$$

onde  $\hat{H}^{(1)} = \langle \hat{H}' \rangle_{\text{ímpar}}$ . Os elementos de matriz de  $\hat{H}^{(1)}$  são facilmente calculados de (5) e (6) usando-se a estatística desenvolvida no Capítulo III onde foram definidas as grandezas  $P_{\alpha\beta\gamma}^{(n)}$ ;

$$\begin{aligned}
 U_{\alpha\gamma\epsilon}^{(1)} &= \sum_{\beta,\delta} P_{\alpha\beta\gamma}^0 P_{\gamma\delta\epsilon}^0 H'_{2n,2n}(\alpha\beta\gamma\delta\epsilon) \\
 &\equiv R_U [Z; Y^0, U^0, V^0] \quad , \quad (8)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 V_{\alpha\gamma}^{(1)} &= \sum_{\beta} P_{\alpha\beta\gamma}^0 H'_{2n,2n-2}(\alpha\beta\gamma) \\
 &\equiv R_V [Z; Y^0, U^0, V^0] \quad . \quad (9)
 \end{aligned}$$

As funções  $R_U$ ,  $R_V$  e a função  $R_Y$  definidas no Capítulo III, determinam totalmente o processo de renormalização. Deslocando-se apenas o argumento  $Z$  do eixo real das energias, tem-se com  $\eta > 0$ ,

$$\lim_{N \rightarrow \infty} V_{\alpha\gamma}^{(N)}(\epsilon+i\eta) = 0 \quad , \quad (10)$$

$$\lim_{N \rightarrow \infty} U_{\alpha\gamma\delta}^{(N)}(\epsilon+i\eta) = U_{\gamma}^{\infty}(\epsilon+i\eta) \quad . \quad (11)$$

Assim, no ponto fixo da renormalização, o Hamiltoniano torna-se diagonal. A avaliação da função de Green, da densidade local de estados DLE em um sítio com ocupação  $\gamma$ , e da DLE total, agora é simples. Obtém-se:

$$G_{oo}^{\gamma}(Z) = (Z - U_{\gamma}^{\infty}(Z))^{-1} \quad , \quad (12)$$

$$\rho_{\gamma}(\epsilon) = -\frac{1}{\pi} \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \{ \text{Im} [ G_{oo}^{\gamma}(\epsilon+i\eta) ] \} \quad , \quad (13)$$

$$\rho(\epsilon) = \sum_{\gamma} X_{\gamma} \rho_{\gamma}(\epsilon) \quad , \quad (14)$$

onde  $X_{\gamma}$  é a concentração da espécie " $\gamma$ " como foi definida no Capítulo III.

Existem pelo menos, mais duas maneiras de se obter estes resultados: uma delas, simplesmente identifica os coeficientes da função de Green dizimada com os elementos matriciais do Hamiltoniano renormalizado<sup>72</sup>; a outra, introduz uma autoenergia (dependente da energia) determinada por uma relação de autoconsistência tipo CPA<sup>94</sup>.

#### V.4. Método da Matrix T Média Renormalizada (RATM)

Como no ponto precedente, considera-se desordem diagonal, não diagonal e ambiental. O Hamiltoniano  $H^0$  é dividido em dois termos:

$$H^0 = \bar{H}^0 + \sum_n \delta H_n \quad , \quad (15)$$

$$\bar{H}^0 = \sum_n \epsilon_n^0 |n\rangle\langle n| \quad , \quad (16a)$$

$$\begin{aligned} \delta H_n = & S(\alpha_n \alpha_{n+1}) |n\rangle\langle n| + V^0(\alpha_n \alpha_{n+1}) |n\rangle\langle n+1| \\ & + V^0(\alpha_{n+1} \alpha_n) |n+1\rangle\langle n| + S(\alpha_{n+1} \alpha_n) |n+1\rangle\langle n+1| \quad , \end{aligned} \quad (16b)$$

com  $\epsilon^0$ ,  $S$  e  $V^0$  definidos no Capítulo III. A função de Green  $G^0$  é agora escrita em termos das matrizes " $t_n^0$ " associadas ao espalhamento múltiplo no sítio "n":

$$G^0 = \tilde{G} + \tilde{G} \sum_n t_n^0 \tilde{G} + \tilde{G} \sum_n t_n^0 \tilde{G} \sum_{m \neq n} t_m^0 \tilde{G} + \dots \quad , \quad (17)$$

onde

$$t_n^0 = \delta H_n + \delta H_n \tilde{G} \delta H_n + \delta H_n \tilde{G} \delta H_n \tilde{G} \delta H_n + \dots \quad , \quad (18)$$

e

$$\tilde{G} = [Z - \tilde{H}]^{-1} = \sum_n [Z - \epsilon_{\alpha_n}]^{-1} |n\rangle\langle n| \quad . \quad (19)$$

Para a soma em (18), obtêm-se:

$$\begin{aligned} t_n^0 &= A^0(\alpha_n \alpha_{n+1}) |n\rangle\langle n| + B^0(\alpha_n \alpha_{n+1}) |n\rangle\langle n+1| \\ &+ B^0(\alpha_{n+1} \alpha_n) |n+1\rangle\langle n| + A^0(\alpha_{n+1} \alpha_n) |n+1\rangle\langle n+1| \quad , \end{aligned} \quad (20)$$

onde os coeficientes são dados por:

$$A^0(\alpha\beta) = (Z - \epsilon_{\alpha}^0) \{ S_{\alpha\beta} (Z - \epsilon_{\beta}^0 - S_{\beta\alpha}) + [V_{\alpha\beta}^0]^2 \} / F_{\alpha\beta} \quad , \quad (21a)$$

$$B^0(\alpha\beta) = (Z - \epsilon_{\alpha}^0) (Z - \epsilon_{\beta}^0) V_{\alpha\beta}^0 / F_{\alpha\beta} \quad , \quad (21b)$$

$$F_{\alpha\beta} = (Z - \epsilon_{\alpha}^0 - S_{\alpha\beta}) (Z - \epsilon_{\beta}^0 - S_{\beta\alpha}) - [V_{\alpha\beta}^0]^2 \quad . \quad (21c)$$

O Primeiro passo do procedimento de renormalização é encontrar os operadores  $\tilde{G}'$  e  $t'$  que determinam a função de Green projetada nos sítios pares, através de:

$$\begin{aligned} G' &= P_{\text{par}} G^0 \\ &= \tilde{G}' + \tilde{G}' \sum_n t'_{2n} \tilde{G}' + \tilde{G}' \sum_n t'_{2n} \tilde{G}' \sum_{m \neq n} t'_{2m} \tilde{G}' + \dots \quad . \end{aligned} \quad (22)$$

Para efetuar a aproximação de independência estatís

tica do método convencional, o operador  $G'$  não pode ter dependência na ocupação de dois sítios, dizimados, condição satisfeita em virtude da separação escolhida em (16). Tem-se então:

$$\tilde{G}' = P_{\text{par}} \tilde{G}^0, \quad (23a)$$

$$t'_{2n} = P_{\text{par}} \sum_{m=0,1} (t_{2n+m}^0 + t_{2n+m}^0 \tilde{G}^0 t_{2n+1-m}^0 + t_{2n+m}^0 \tilde{G}^0 t_{2n+1-m}^0 \tilde{G}^0 t_{2n+m}^0) \quad (23b)$$

No segundo passo da renormalização, é eliminada a dependência nos graus de liberdade dos sítios dizimados, efetuando-se a média nos coeficientes das matrizes projetadas  $t'_{2n}$ , via a estatística construída no Capítulo III, ou seja:

$$A_{\alpha\gamma}^{(1)} = \sum_{\beta} P_{\alpha\beta\gamma}^{(0)} \{ A_{\alpha\beta}^{(0)} + [B_{\alpha\beta}^{(0)}]^2 A_{\beta\gamma}^{(0)} / D_{\alpha\beta\gamma}^{(0)} \}, \quad (24a)$$

$$B_{\alpha\gamma}^{(1)} = \sum_{\beta} P_{\alpha\beta\gamma}^{(0)} B_{\alpha\beta}^{(0)} B_{\beta\gamma}^{(0)} [Z - \epsilon_{\beta}^0] / D_{\alpha\beta\gamma}^{(0)}, \quad (24b)$$

onde

$$D_{\alpha\beta\gamma}^{(N)} = (Z - \epsilon_{\beta}^0)^2 - A_{\beta\gamma}^{(N)} A_{\alpha\gamma}^{(N)} \quad (24c)$$

Com estes coeficientes é construída  $t_{2n}^{(1)} = \langle t'_{2n} \rangle$ , e a função de Green renormalizada  $G^{(1)} = \langle G' \rangle_{\text{impar}}$  pode ser formalmente calculada:

$$G^{(1)} = \tilde{G}^{(1)} + \tilde{G}^{(1)} \sum_n t_{2n}^{(1)} \tilde{G}^{(1)} + \tilde{G}^{(1)} \sum_n t_{2n}^{(1)} \tilde{G}^{(1)} \sum_{m \neq n} t_{2m}^{(1)} \tilde{G}^{(1)} + \dots, \quad (25)$$

onde  $\tilde{G}^{(1)} = \tilde{G}'$ , devido à diagonalidade de  $\tilde{G}^0$ .

As equações (24) são as relações de recorrência dos coeficientes das matrizes  $t$ , e podem ser iteradas. Considerando-se um pequeno deslocamento imaginário  $\eta > 0$ , na energia tem-se

$$\lim_{N \rightarrow \infty} B_{\alpha\beta}^{(N)} \rightarrow 0, \quad (26a)$$

$$\lim_{N \rightarrow \infty} A_{\alpha\beta}^{(N)} \rightarrow A_{\alpha}^{\infty}, \quad (26b)$$

e como na RVCM, a função de Green no ponto fixo do processo é diagonal e a soma em (25) pode ser facilmente efetuada. Se a ocupação do sítio na origem for  $\alpha$ , tem-se:

$$\begin{aligned} G_{00}^{\alpha}(Z) &= [Z - \epsilon_{\alpha}^0]^{-1} \left[ 1 + 2 \sum_{m=1}^{\infty} \left( \frac{A_{\alpha}^{\infty}}{Z - \epsilon_{\alpha}^0} \right)^m \right] \\ &= (Z - \epsilon_{\alpha}^0)^{-1} \frac{Z - \epsilon_{\alpha}^0 + A_{\alpha}^{\infty}}{Z - \epsilon_{\alpha}^0 - A_{\alpha}^{\infty}}. \end{aligned} \quad (27)$$

A densidade parcial de uma espécie  $\alpha$ , e a DLE total são obtidas como em (13) e (14).

#### V.5. Método do Potencial Coerente Renormalizado (RCPM)

Analogamente ao Capítulo IV, este último método é de um tipo diferente, pois inclui uma autoenergia do meio efetivo determinada autoconsistentemente à maneira do CPA, assumindo-se que o espalhamento médio seja zero em cada sítio.

O mesmo Hamiltoniano inicial (III.2) é considerado, porém, é dividido de maneira diferente. Introduzindo-se uma au-

toenergia  $\Sigma(Z)$  independente de índices de sítio, o Hamiltoniano resulta:

$$H = H_{\text{ord}} + \sum_n \delta H_n, \quad (28)$$

onde

$$H_{\text{ord}} = \sum_n \Sigma(Z) |n\rangle\langle n|, \quad (29a)$$

é translacionalmente invariante, e toda desordem é considerada em  $\delta H_n$ ,

$$\begin{aligned} \delta H_n = & S_{\alpha_n \alpha_{n+1}}^o |n\rangle\langle n| + V_{\alpha_n \alpha_{n+1}}^o |n\rangle\langle n+1| \\ & + V_{\alpha_n \alpha_{n+1}}^o |n+1\rangle\langle n| + S_{\alpha_{n+1} \alpha_n}^o |n+1\rangle\langle n+1|, \end{aligned} \quad (29b)$$

onde os novos  $S^o$  são definidos por:

$$S_{\alpha\beta}^o = S_{\alpha\beta} + \frac{1}{2} (\epsilon_{\alpha}^o - \Sigma(Z)) \quad (29c)$$

O operador greeniano do sistema ordenado é:

$$G^{\text{ord}} = [Z - H^{\text{ord}}]^{-1} = \sum_n \frac{|n\rangle\langle n|}{Z - \Sigma(Z)}, \quad (30)$$

e as matrizes  $t_n^o$  de espalhamento são calculadas da mesma forma que em V.4,

$$\begin{aligned}
t_n^o &= A_{\alpha_n \alpha_{n+1}}^o |n\rangle\langle n| + B_{\alpha_n \alpha_{n+1}}^o |n\rangle\langle n+1| \\
&+ B_{\alpha_{n+1} \alpha_n}^o |n+1\rangle\langle n| + A_{\alpha_{n+1} \alpha_n}^o |n+1\rangle\langle n+1| \quad , \\
\end{aligned} \tag{31}$$

onde

$$A_{\alpha\beta}^o = [Z - \Sigma(Z)] [S_{\alpha\beta}(Z - \Sigma(Z) - S_{\beta\alpha}) + (V_{\alpha\beta}^o)^2] / F_{\alpha\beta} \quad , \tag{32a}$$

$$B_{\alpha\beta}^o = (Z - \Sigma(Z))^2 V_{\alpha\beta}^o / F_{\alpha\beta} \quad , \tag{32b}$$

$$F_{\alpha\beta} = (Z - \Sigma(Z) - S_{\alpha\beta})(Z - \Sigma(Z) - S_{\beta\alpha}) - [V_{\alpha\beta}^o]^2 \quad , \tag{32c}$$

O processo de renormalização descrito em V.4 é também aplicável neste caso desde que  $G^{\text{ord}}$  seja diagonal, pois ao ser projetado nos sítios pares, não terá quaisquer dependência nos sítios eliminados. As relações de recorrência (24), são apenas modificadas,

$$A_{\alpha\gamma}^{(N+1)} = \sum_{\beta} P_{\alpha\beta\gamma}^{(N)} [A_{\alpha\beta}^{(N)} + (B_{\alpha\beta}^{(N)})^2 A_{\beta\gamma}^{(N)} / D_{\alpha\beta\gamma}^{(N)}] \quad , \tag{33a}$$

$$B_{\alpha\gamma}^{(N+1)} = \sum_{\beta} P_{\alpha\beta\gamma}^{(N)} B_{\alpha\beta}^{(N)} B_{\beta\gamma}^{(N)} (Z - \Sigma(Z)) / D_{\alpha\beta\gamma}^{(N)} \quad , \tag{33b}$$

$$D_{\alpha\beta\gamma}^{(N)} = (Z - \Sigma(Z))^2 - A_{\beta\alpha}^{(N)} A_{\beta\gamma}^{(N)} \quad . \tag{33c}$$

Estas satisfazem as mesmas condições limites (26), a matriz de espalhamento torna-se diagonal e é totalmente determinada por  $A_{\alpha}^{\infty}(Z, \Sigma(Z))$ . O ponto fixo para os  $A^{(N)}$  somente depende da espécie atômica do sítio correspondente. Assim, a equação de auto

consistência para " $\Sigma$ ",

$$\langle t_n^{(\infty)}(Z, \Sigma(Z)) \rangle = 0 \quad , \quad (34)$$

pode ser escrita:

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{\alpha\gamma} Y_{\alpha\gamma}^{(N)} A_{\alpha\gamma}^{(N)} = 0 \quad . \quad (35)$$

Esta relação envolve dois processos iterativos, a renormalização em " $N$ ", e a determinação autoconsistente da auto-energia " $\Sigma(Z)$ ", sendo conveniente em termos da estabilidade na convergência introduzir as grandezas  $a^{(N)}$ ,  $b^{(N)}$ ,  $d^{(N)}$ , definidas através de:

$$A_{\alpha\beta}^{(N)} = (Z - \Sigma(Z)) [(Z - \Sigma(Z)) a_{\alpha\beta}^{(N)} - 1] \quad , \quad (36a)$$

$$B_{\alpha\beta}^{(N)} = (Z - \Sigma(Z))^2 b_{\alpha\beta}^{(N)} \quad , \quad (36b)$$

$$D_{\alpha\beta\gamma}^{(N)} = (Z - \Sigma(Z))^3 d_{\alpha\beta\gamma}^{(N)} \quad , \quad (36c)$$

ou

$$d_{\alpha\beta\gamma}^{(N)} = a_{\beta\alpha}^{(N)} + a_{\beta\gamma}^{(N)} - (Z - \Sigma(Z)) a_{\beta\alpha}^{(N)} a_{\beta\gamma}^{(N)} \quad , \quad (36d)$$

as quais obedecem relações de recorrência equivalentes às (33), (Apêndice C),

$$a_{\alpha\gamma}^{(N+1)} = \sum_{\beta} P_{\alpha\beta\gamma}^{(N)} [ a_{\alpha\beta}^{(N)} + \frac{(b_{\alpha\beta}^{(N)})^2 (a_{\beta\gamma}^{(N)} (Z - \Sigma(Z)) - 1)}{d_{\alpha\beta\gamma}^{(N)}} ] \quad , \quad (37a)$$

$$b_{\alpha\gamma}^{(N+1)} = \sum_{\beta} P_{\alpha\beta\gamma}^{(N)} b_{\alpha\beta}^{(N)} b_{\beta\gamma}^{(N)} / d_{\alpha\beta\gamma}^{(N)} \quad , \quad (37b)$$

onde

$$a_{\alpha\beta}^{(0)} = (Z - \Sigma(Z) - S_{\beta\alpha}) / F_{\alpha\beta} \quad , \quad (38a)$$

$$b_{\alpha\beta}^{(0)} = V_{\alpha\beta}^{(0)} / F_{\alpha\beta} \quad , \quad (38b)$$

Em termos destes coeficientes simplificados, a relação (35) fica:

$$(Z - \Sigma(Z)) \sum_{\alpha\gamma} Y_{\alpha\gamma}^{(N)} [a_{\alpha\gamma}^{(N)} (Z - \Sigma(Z)) - 1] = 0 \quad , \quad (39)$$

A solução  $\Sigma = Z$  é espúria e pode-se escolher  $\Sigma \neq Z$ . Finalmente tem-se a equação:

$$\Sigma(Z) = Z - \left[ \sum_{\alpha\gamma} Y_{\alpha\gamma}^{\infty} a_{\alpha\gamma}^{(\infty)} \right]^{-1} \quad , \quad (40)$$

que determina univocamente a autoenergia no ponto fixo da renormalização da matriz de espalhamento, e o elemento diagonal do Greeniano resulta:

$$G_{00}^{\alpha}(Z) = \frac{Z - \Sigma(Z) + a_{\alpha}^{\infty}}{(Z - \Sigma(Z))(Z - \Sigma(Z) - a_{\alpha}^{\infty})} \quad . \quad (41)$$

Outras aproximações de tipo autoconsistente podem ser construídas, por exemplo, usando-se técnicas mais elaboradas de dizimação aproximada.

## V.6. Momentos

Um critério usual de comparação para teorias de ligas são os momentos da DLE reproduzidos corretamente. O momento "M" da DLE é associado a caminhos fechados com M passos, e é definido através de:

$$\mu_o^M \equiv \langle\langle 0 | H^M | 0 \rangle\rangle = \int d\varepsilon \varepsilon^M \rho_o(\varepsilon) \quad . \quad (42)$$

Expandindo-se a densidade local de estados em potências de  $1/Z$ , e identificando os coeficientes pode-se obter o número de momentos exatos de uma aproximação. Uma outra maneira é simplesmente integrar a DLE numericamente para compará-la ao cálculo exato<sup>83</sup>.

Sabe-se que no caso de desordem puramente diagonal<sup>54</sup>, a VCA reproduz corretamente só o primeiro momento, a ATA até o quarto e a CPA até o sétimo, assim como a RVCM reproduz até o quinto momento e a RATM até o sétimo. Os treze primeiros momentos exatos  $\mu^M$  e os resultados numéricos da RATM e do RCPM, com os respectivos desvios percentuais são apresentados na Tabela 1.

Até o sétimo momento o desvio percentual é pequeno (menor que .06%) nos dois casos aproximados. Sabendo-se que RATM reproduz corretamente até o sétimo momento, o desvio reflete o erro na integração numérica. Como é mostrado na Tabela 1, os dois momentos seguintes, o oitavo e o nono, são reproduzidos por RCPM com desvio dentro do erro numérico, o que não acontece na RATM. Pode-se concluir então que RCPM reproduz mais momentos exatos que RATM. Os momentos superiores estão claramente em desacordo com os resultados exatos, embora RCPM seja sempre melhor que RATM como mostram os respectivos desvios.

	Exato	RCPM	RATM	RCPM erro (%)	RATM erro (%)
$\mu_0$	1	0.999563	0.999574	0.0437	0.0426
$\mu_1$	0.5	0.499781	0.499783	0.0438	0.0434
$\mu_2$	2.5	2.498708	2.498730	0.05168	0.0508
$\mu_3$	3.5	3.498168	3.498209	0.05234	0.05117
$\mu_4$	11.5	11.496374	11.49668	0.03153	0.028867
$\mu_5$	23	22.99408	22.99463	0.025739	0.023347
$\mu_6$	65.5	65.504	65.50652	-0.0061068	-0.0099541
$\mu_7$	152.75	152.782394	152.7898	-0.0212	-0.02605
$\mu_8$	414.5	414.495087	413.7738	0.0011869	0.17519
$\mu_9$	1038.5	1038.261597	1034.978	0.02296	0.33914
$\mu_{10}$	2782.5	2779.288818	2760.406	0.1154	0.794
$\mu_{11}$	7230.25	7215.19043	7141.537	0.20828	1.2269
$\mu_{12}$	19381.75	19308.667969	19009.13	0.377	1.9225

Tabela 1: Comparação dos momentos exatos com os de RATM e RCPM. As respectivas desvios percentuais são indicadas. Parâmetros do Hamiltoniano:  $V = 1$ ,  $\epsilon_A = 0.$ ,  $\epsilon_B = 1$ . Parâmetros de liga:  $X = .5$ ,  $\Gamma = 0$ .

### V.7. Resultados Numéricos e Discussão

Os estudos apresentados nesta seção referem-se todos eles a uma liga binária  $A_x B_{1-x}$ , descrita por uma Hamiltoniano de ligação forte definido no Capítulo III (III.2). Por simplicidade, somente desordem diagonal é considerada, e a força da desordem " $\delta$ " é definida através da diferença entre as energias atômicas de sítios A e B, ou seja  $\delta = \epsilon_A^0 - \epsilon_B^0$ . As integrais de transferência são todas iguais a  $V^0$ . Os parâmetros estatísticos de composi

ção e ordem de curto alcance são especificados por  $X = X_A$  e  $\Gamma$  segundo foi definido no Capítulo III.

Na Figura (2) são mostradas comparativamente as DLE calculadas através de RVCM, RATM, RCPM e via simulação computacional, no caso de bandas separadas com  $\delta = 4$  e  $V_0 = 0.25$ . Os parâmetros estatísticos são  $X = 0.5$  e  $\Gamma = 0$ , e representam o caso menos favorável. É interessante notar que, embora de maneira aproximada, a estrutura da simulação é razoavelmente descrita pelos três métodos aproximados, e a largura do "gap" ou faixa proibida é bem reproduzida por RATM e RCPM. A RVCM exagera levemente o "gap". A parte imaginária  $\eta$  nos métodos aproximados é igual à metade do passo no eixo das energias na simulação.

O caso de bandas superpostas é estudado nas Figuras (3) e (4). A Figura (3) mostra as densidades parciais de estados com  $\delta/V_0 = 2$  e  $\Gamma = 0$ . As Figuras (3a) e (3c) são calculadas via RCPM com  $X = .5$  e  $X = .1$  respectivamente. Estas são comparadas com os cálculos RATM com  $X = .5$  e  $X = .1$  em (3b) e (3d). Note-se que as escalas não são as mesmas nos eixos das DLE. Observa-se nos resultados RATM, DLE ricamente estruturadas e picos mais altos que as das DLE calculadas via RCPM. Porém, estas últimas descrevem a estrutura mais importante muito melhor que outros cálculos autoconsistentes anteriores.

O efeito de correlação de curto alcance é mostrado nas sequências das Figuras (4) e (5), nos casos de bandas juntos e separadas respectivamente. Nas Figuras 4 são apresentados simultaneamente os cálculos RATM, RCPM e SN com  $\delta/V_0 = 3$ ,  $X = .5$  e  $\Gamma$  indicado na figura. Os gráficos superiores correspondem a RATM e RCPM (curva mais suave) e os inferiores à SN. É interessante notar que nos limites de alta correlação (A) e (D), os dois métodos aproximados coincidem com o SN, embora RATM apresente um pico aparentemente espúreo na origem (figura 4A). Entretanto nos casos com  $\Gamma = .5$  e  $-.5$ , RATM produz uma DLE ricamente estruturada em boa concordância com SN, enquanto RCPM mostra apenas, suaves flutuações de densidade. Na figura (4B) ( $\Gamma > 0$ ), também

se vem alguns picos espúreos, em partículas, em  $\epsilon = 0$ . Os casos  $\Gamma = .5$  e  $\Gamma = .95$  representam ligas com tendência a formar aglomerados puros e os casos  $\Gamma = -.5$  e  $\Gamma = -.95$  correspondem a ligas com tendência a uma configuração tipicamente binária.

Na Figura (5) são mostrados os resultados RATM e RCPM no caso de bandas separadas ( $\delta = 4$  e  $V_0 = .25$ ) da mesma forma que na Figura (4). Neste caso a correspondência dos dois métodos é boa para os quatro valores de  $\Gamma$ , embora em (5b) e (5c) o pico mais alto corresponde ao cálculo RATM.

Os métodos aproximados apresentados neste Capítulo representam um importante avanço na teoria de sistemas desordenados. A generalização a sistemas de mais alta conectividade não é direta, porém, a simplicidade do método derivado no Capítulo II para sistemas de largura finita, sugere continuar a pesquisa nessa direção, incluindo-se alguns tipos de desordem presentes em sistemas reais.

No Capítulo VII é estudado através dos métodos descritos nesta seção, o problema da localização dos estados eletrônicos e sua relação com efeitos de desordem e correlação de curto alcance. No último Capítulo, estes métodos são comentados novamente e são discutidas possíveis linhas de pesquisa posterior.

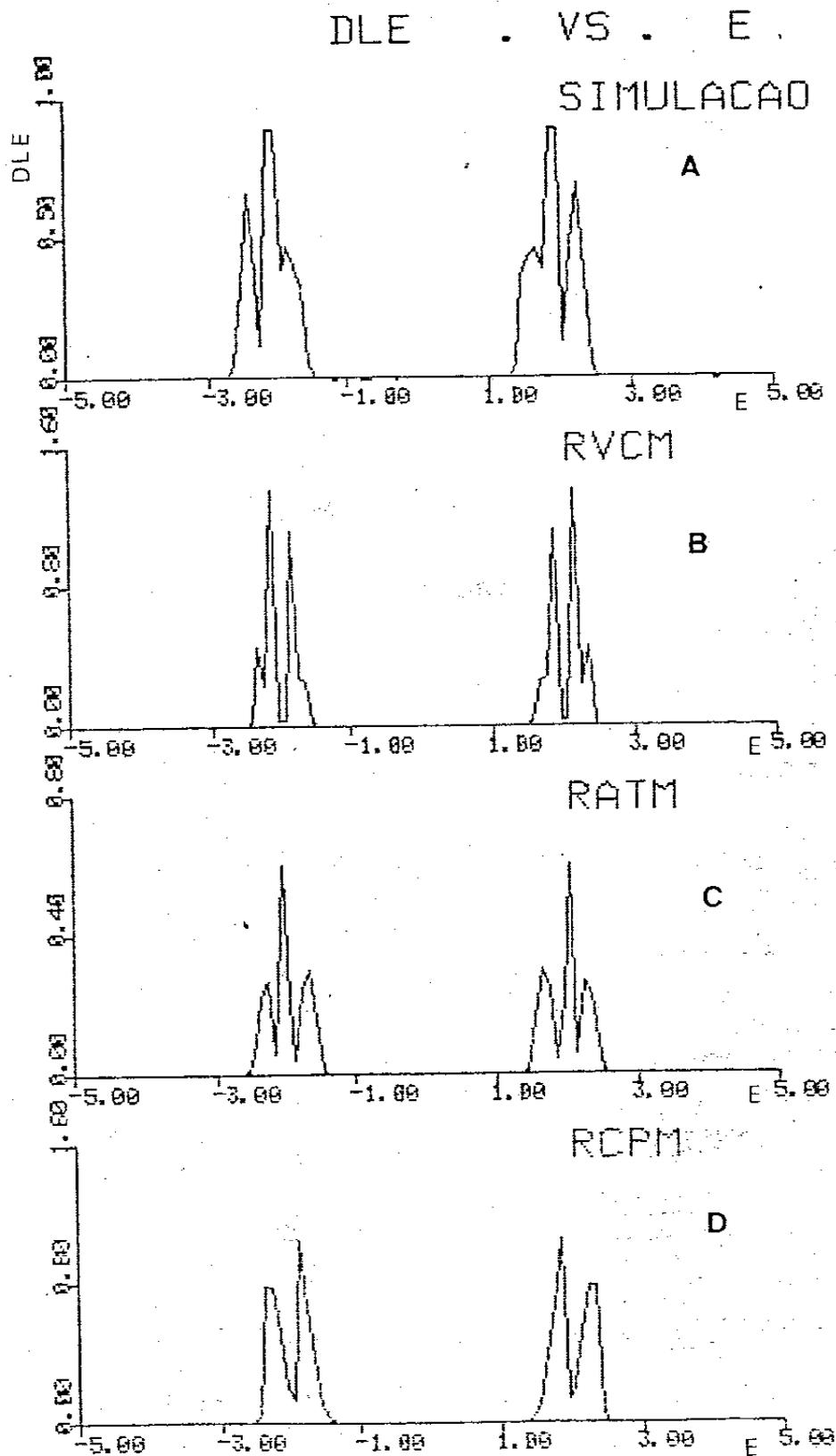


Figura 2: DLE de uma cadeia com desordem diagonal,  $\delta = 4$ ,  $V_0 = 0.25$  e  $\Gamma = 0$  e concentrações iguais  $X_A = X_B = 1/2$ ;  
 a) simulado numericamente; b) calculado via RVCM;  
 c) RATM, d) RCPM.

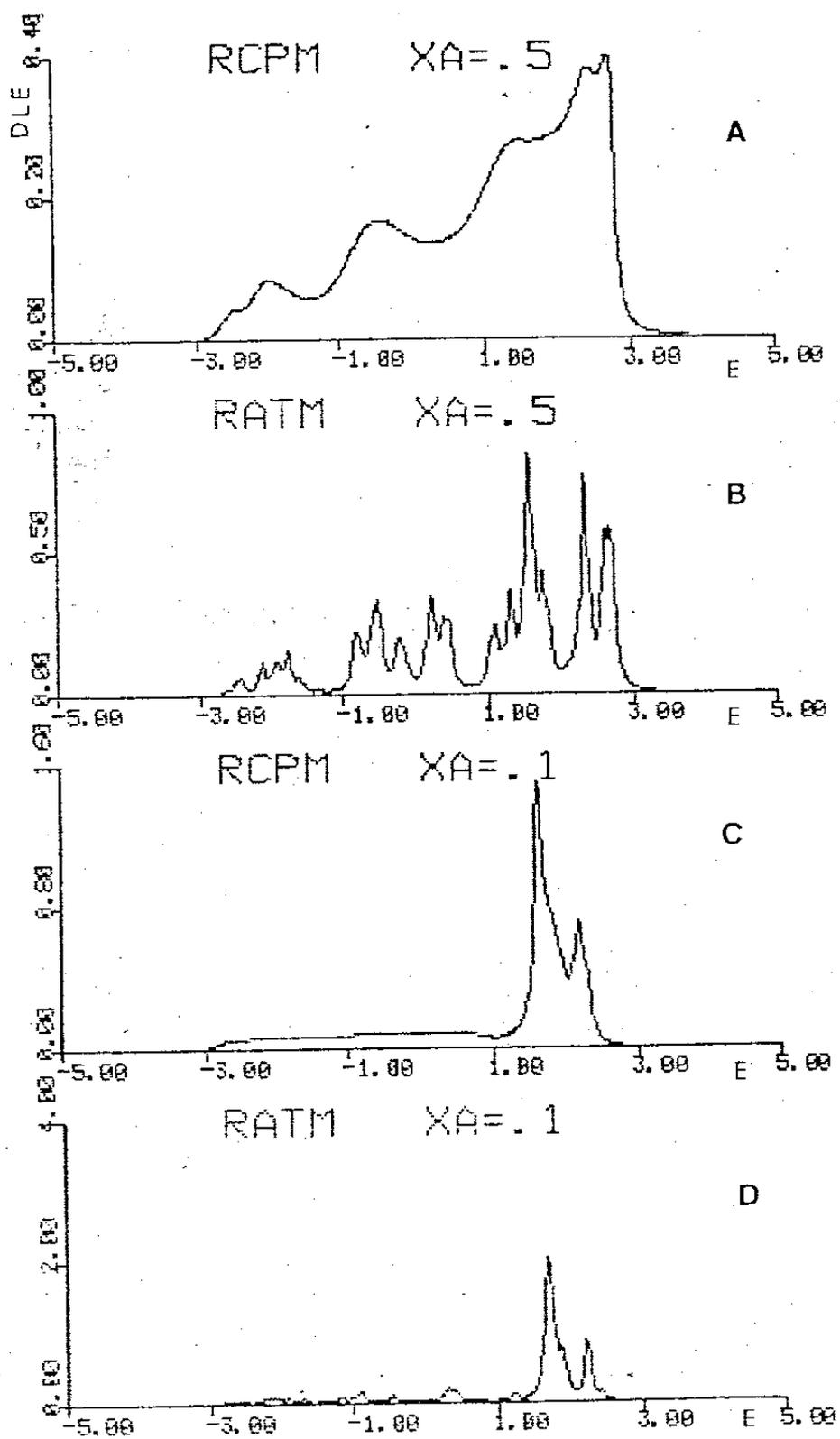


Figura 3: DLE parcial,  $\Gamma = 0$ ,  $\delta/V_0 = 2$ . Resultados RCPM e RATM em (A) e (B) para  $X = 0.5$ . (C) e (D) correspondem ao caso  $X = 0.1$ .

## D L E . V S . E

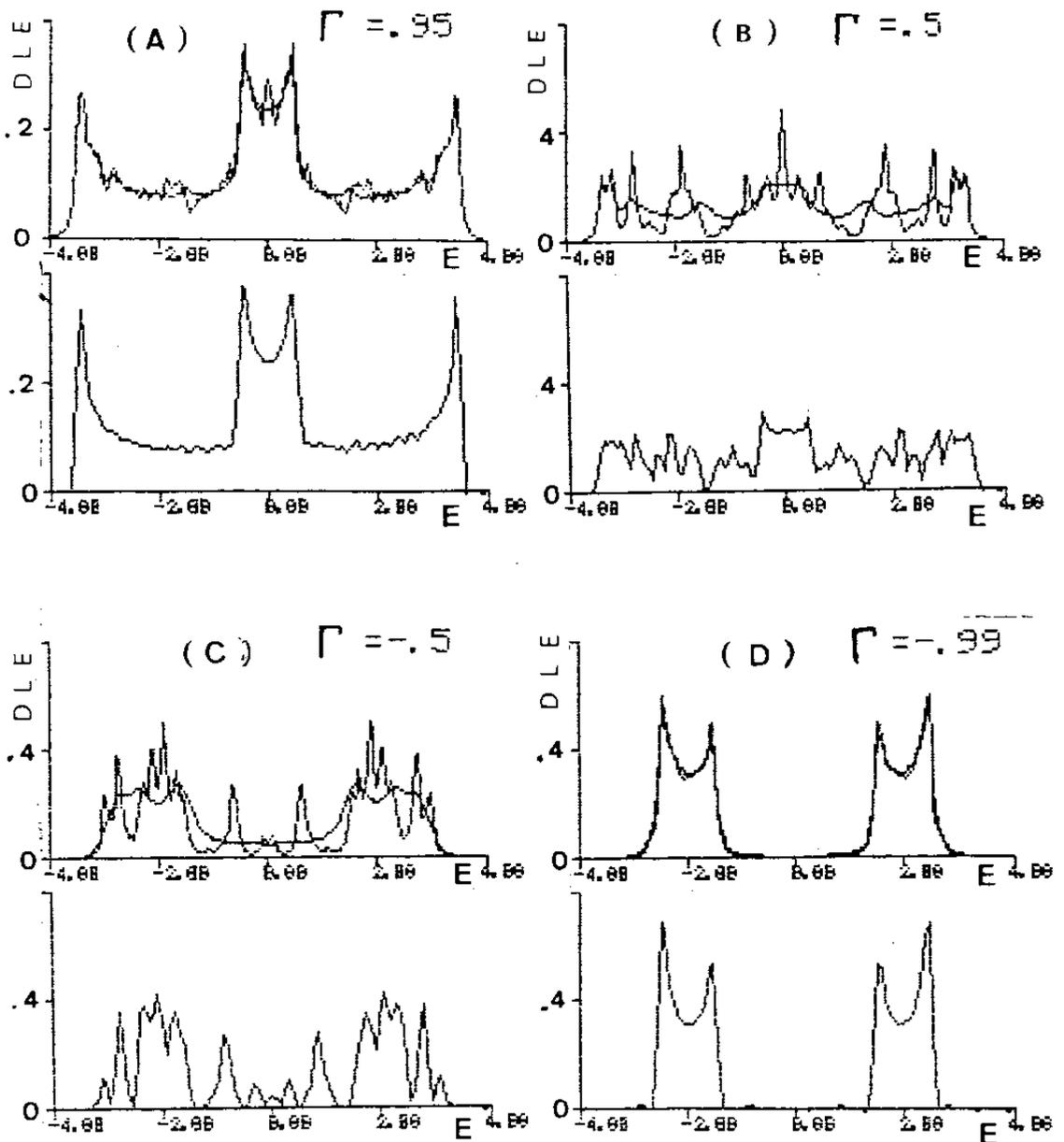


Figura 4: Efeitos de ordem de curto alcance nas DLE de uma liga com  $\delta/V_0 = 3$ ,  $X_A = .5$ . Nos gráficos superiores em (A), (B), (C) e (D) mostram os cálculos RCPM (curva mais suave) e RATM. Os gráficos inferiores são resultados de simulação numérica (SN com 30,000 sítios).

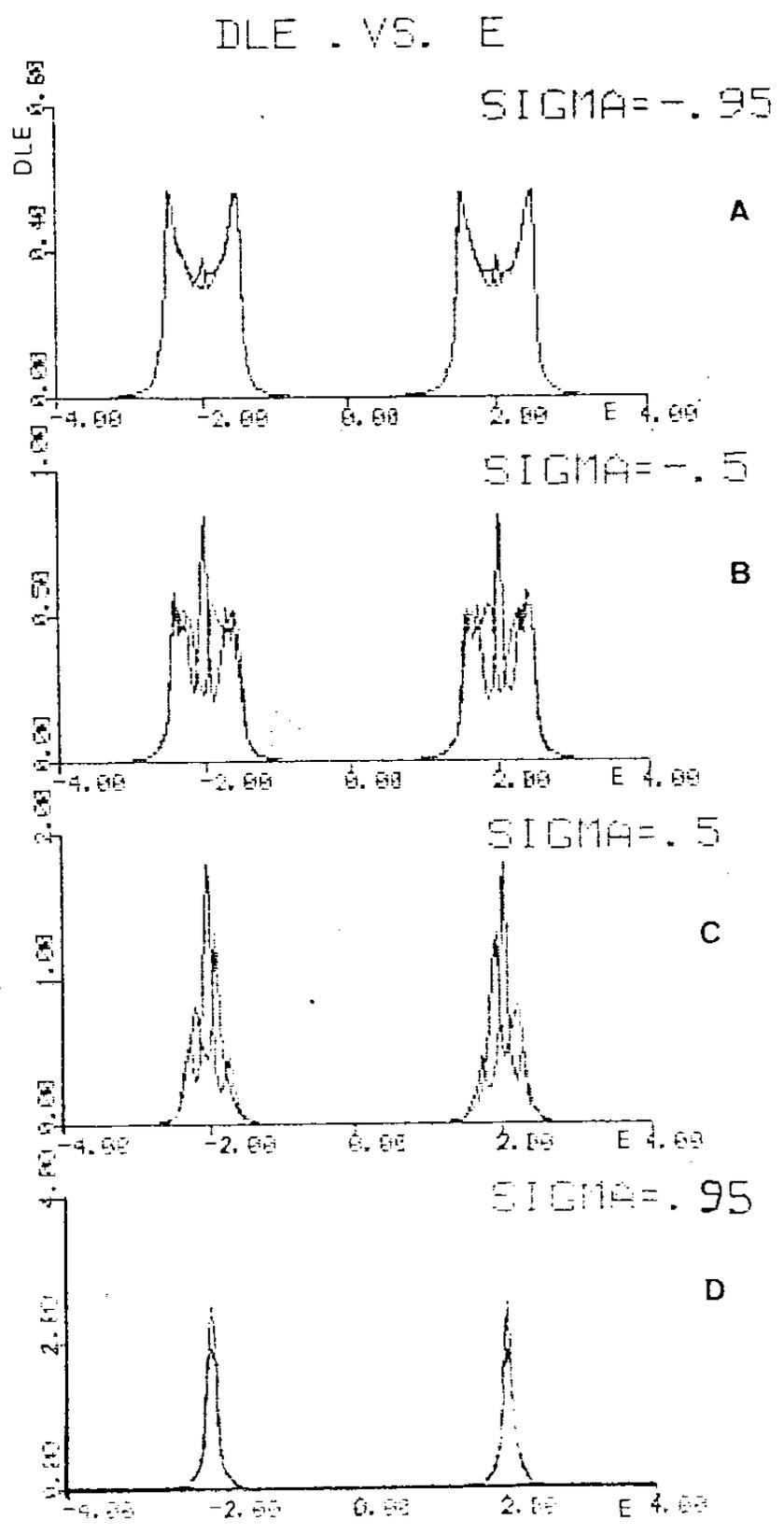


Figura 5: Efeito da ordem de curto alcance nas DLE calculadas via RATM e RCPM.  $\delta = 4$ ,  $V_0 = 0.25$ .  $\Gamma = 0.95, 0.5, -0.5, -0.95$  em (A), (B), (C) e (D) respectivamente. Neste caso, RATM e RCPM são quase equivalentes, embora em (B) e (C), o pico mais alto corresponde a RATM.

## CAPÍTULO VI

## ORDEM MAGNÉTICA NA ANALOGIA DE LIGAS

## VI.1. Introdução

Uma maneira simples de empregar técnicas de teoria de ligas ao estudo do problema de correlação de estados eletrônicos é a chamada "Analogia de ligas", introduzida por Hubbard (1964)<sup>57</sup> para o tratamento de elétrons "S" interagentes e posteriormente aplicada ao problema de correlação forte por Fukuyama e Ehrenreich (1973)<sup>84</sup>. Esta aproximação tem sido utilizada também no estudo de compostos de valência intermediária, caracterizados pela coexistência de dois tipos de estados eletrônicos perto do "nível de Fermi", como por exemplo, estados localizados tipo atômicos fortemente correlacionados (derivados de orbitais 4f) e estados estendidos tipo bandas (hibridização de orbitais S, P e d) fracamente correlacionados<sup>85</sup>. Primitivamente, através da aproximação do potencial coerente (CPA)<sup>86</sup> descrita no Capítulo IV, e mais recentemente<sup>56</sup>, através da técnica de dizimação aproximada para ligas desordenadas introduzidas por Gonçalves da Silva e Koiller (1981).

Neste capítulo são estudadas as propriedades magnéticas de um sistema descrito por um Hamiltoniano de Hubbard simples no contexto da analogia de ligas. Na seção VI.2 é derivada uma extensão do RVCM que considera ordem de longo alcance através da estatística descrita no Capítulo III. Alguns resultados numéricos desta são apresentados e comentados em VI.3. Nas seções VI.4 e VI.5 são descritas a analogia de ligas e uma extensão da formulação geral da estatística de ordem de longo alcan-

ce para o tratamento de ordem magnética. Em VI.6 é descrito um método autoconsistente onde, por exemplo,  $n_{\uparrow}$  é calculado considerando os elétrons " $\downarrow$ " fixos, para logo calcular  $n_{\downarrow}$  supondo um número  $n_{\uparrow}$  de elétrons  $\uparrow$  fixos e assim até se obter convergência. Na seção VI.7 são apresentados e comentados alguns resultados relativos à transição paramétrica envolvida no modelo.

## VI.2. Extensão da RVCM ao OLA

Consideremos

uma cadeia com dois tipos de sítios, " $\alpha$ " e " $\beta$ ", como no Capítulo III, ordenados em posições alternadas (Figura 1a) onde cada um deles pode ter ocupação A ou B. Assim, temos quatro tipos possíveis de energias atômicas:

$$\epsilon_I^{\mu} = \epsilon_A^{\alpha}, \epsilon_B^{\alpha}, \epsilon_A^{\beta}, \epsilon_B^{\beta} \quad (1)$$

A estatística é dada pelas probabilidades " $P_I^{\mu}$ " definidas no Capítulo III. Definamos também as grandezas associadas aos elementos não diagonais da matriz Hamiltoniana:

$$V_{IJ}^{\mu\nu} = V_{AA}^{\alpha\beta}, V_{AB}^{\alpha\beta}, V_{BA}^{\alpha\beta}, V_{BB}^{\alpha\beta} \quad (2)$$

Em um primeiro passo do processo, são eliminados to

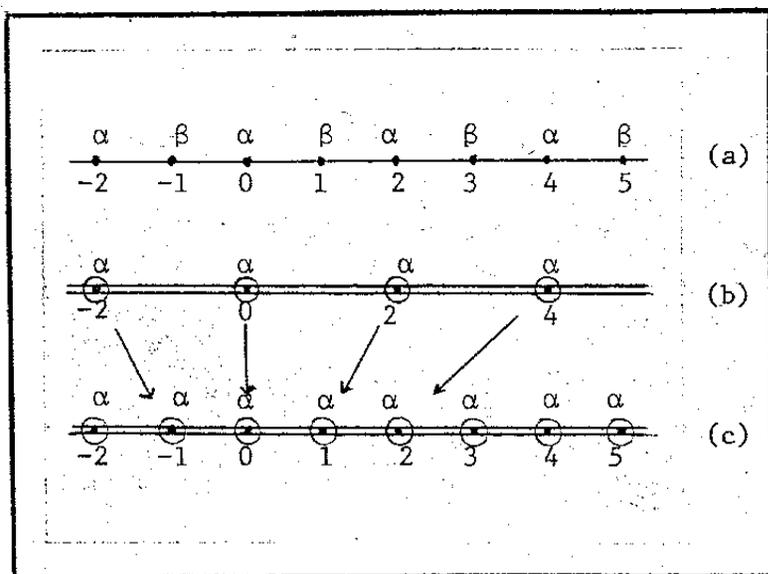


Figura (1): Seção relevante da cadeia inicial (a) após a primeira dimerização (b), e feito também o reescalonamento, em (c).

dos os sítios ímpares (sítios "β" por exemplo), e então as relações que definem os novos parâmetros do Hamiltoniano são:

$$V_{IJ}^{(1)} = \frac{V_{IA}^{\alpha\beta} P_A^{\beta} V_{AJ}^{\beta\alpha}}{Z - \epsilon_A^{\beta}} + \frac{V_{IB}^{\alpha\beta} P_B^{\beta} V_{BJ}^{\beta\alpha}}{Z - \epsilon_B^{\beta}}, \quad (3)$$

$$\epsilon_I^{(1)} = \epsilon_I^{\alpha} + 2 \cdot V_{II}^{(1)}, \quad (4)$$

A cadeia resultante é mostrada na Figura (1c), sendo formada somente por sítios "α" com os novos  $\epsilon_I^{(1)}$  e  $V_{II}^{(1)}$ . A continuação do processo de renormalização é simples e pode ser compactada pelas relações de recorrência:

$$V_{IJ}^{N+1} = \frac{V_{IA}^{(N)} P_A^{\alpha} V_{AJ}^{(N)}}{Z - \epsilon_A^{(N)}} + \frac{V_{IB}^{(N)} P_B^{\alpha} V_{BJ}^{(N)}}{Z - \epsilon_B^{(N)}}, \quad (5)$$

$$\epsilon_I^{(N+1)} = \epsilon_I^{(N)} + 2V_{II}^{(N+1)}, \quad (6)$$

onde  $N \geq 1$ . A iteração produz as grandezas  $V_{IJ}^{\infty} = 0$  e  $\epsilon_I^{(\infty)}$ , as quais determinam as densidades parciais de estados (DLE), através das respectivas funções de Green:

$$G_{oo}^{\alpha; I}(Z) = (Z - \epsilon_I^{\infty}(Z))^{-1}, \quad (7)$$

$$\rho_I^{\alpha}(\epsilon) = -\frac{1}{\pi} \lim_{\eta \rightarrow 0^+} G_{II}^{\alpha}(\epsilon + i\eta) \quad (8)$$

A DLE total em um sítio α é dada por:

$$\rho^\alpha(\epsilon) = P_A^\alpha \rho_A^\alpha(\epsilon) + P_B^\alpha \rho_B^\alpha(\epsilon) \quad (9)$$

### VI.3. Resultados Numéricos em uma Liga

Nesta seção são apresentados apenas resultados numéricos, que mostram a evolução do sistema desde o caso desordenado ( $S = 0$ ) até o caso quase totalmente ordenado ( $S = .97$ ), para concentração  $X_A = X_B = 1/2$ . Os parâmetros de ligação forte são:

$$\epsilon_I^\alpha = \epsilon_I^\beta = \begin{cases} \delta/2 & \text{se } I = A \\ -\delta/2 & \text{se } I = B \end{cases} \quad (10)$$

$$v_{I,J}^{\text{HY}} = v \quad (11)$$

Desta forma os sítios das subredes  $\alpha$  e  $\beta$  diferem nas probabilidades de ocupação determinadas pelo valor de  $S$  (relação III-10).

O exemplo da Figura (2) corresponde a bandas puras superpostas em um 25% da largura de um dos componentes,  $\delta/V = 3$ . Os casos com  $S = 0, .5, .9$  e  $.97$  são mostrados em (2a), (2b), (2c) e (2d) respectivamente. Note-se que nos limites do sistema desordenado ( $S = 0$ ) e quase totalmente ordenado ( $S = .97$ ) obtêm-se resultados equivalentes aos de RVCM e RATM com curto alcance (Figura (V.4d)). Porém, os casos com tendência finita ao sistema binário produzem densidades de estados diferentes, segundo comparação das Figuras (V.4c) e (VI.2b). Observa-se no caso da "OLA", um "gap" ou faixa proibida no centro da banda que não existe no caso de "OCA" até valores de  $\Gamma \geq 0.8$ . A largura total de bandas coincide nos dois casos.

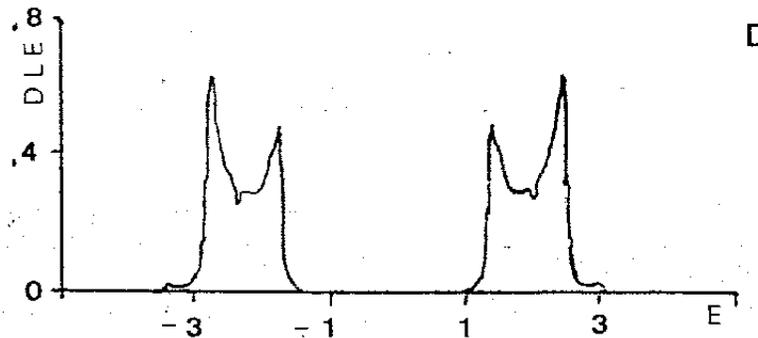
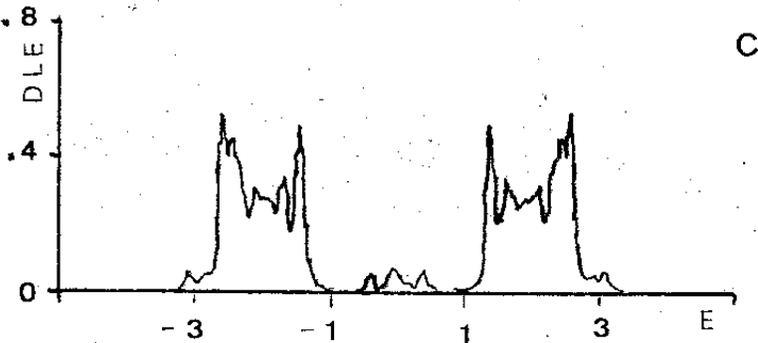
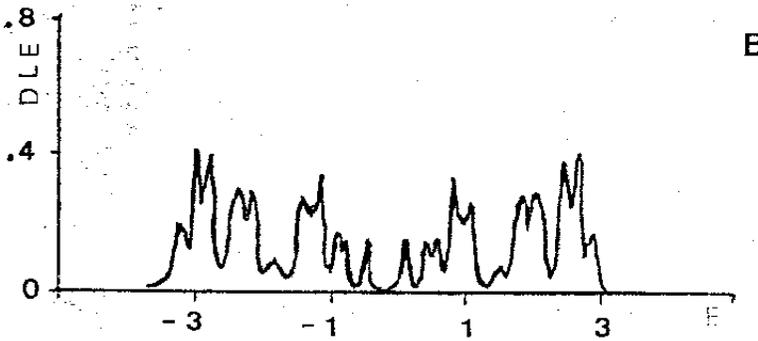
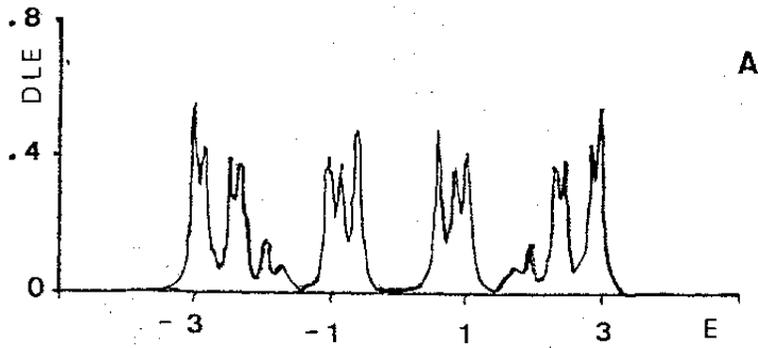


Figura 2: Densidades de estados de uma liga caracterizada pelos seguintes parâmetros:  $\delta/V = 3$ ,  $X_A = 1/2$ ,  $S = 0, 0.5, 0.9$  e  $0.97$  em (a), (b), (c) e (d) respectivamente.

## VI.4. Analogia de Ligas

A analogia de ligas é derivada a partir de um Hamiltoniano de elétrons interagentes tipo "Hubbard simples"

$$H = \sum_{ij\sigma} t_{ij} \hat{C}_{i\sigma}^+ \hat{C}_{j\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{i\sigma} \hat{n}_{i\sigma} \hat{n}_{i,-\sigma}, \quad (12)$$

onde os termos diagonais  $t_{ii} = T_0$  são as energias atômicas, e os  $t_{ij} = t$  ( $i \neq j$ ) são as integrais de transferência entre sítios, com restrição a primeiros vizinhos. Os  $\hat{C}_{i\sigma}$  são os operadores de aniquilação de um elétron com spin  $\sigma$  em um orbital localizado no sítio "i";  $\hat{C}_{i\sigma}^+$  é o correspondente operador de criação e o  $\hat{n}_{i\sigma} = \hat{C}_{i\sigma}^+ \hat{C}_{i\sigma}$  representa o operador de número do mesmo elétron.

Eliminando-se agora os efeitos dinâmicos dos elétrons de uma direção de spin sobre o movimento dos elétrons de spin oposto, pode-se supor os spins " $\downarrow$ " congelados nas suas posições. Assim sendo, os elétrons " $\uparrow$ " veem dois tipos de sítios, com energias atômicas  $T_0$  e  $T_0 + I$ , com probabilidades  $(1 - n_{\downarrow})$  e  $n_{\downarrow}$  respectivamente, onde  $n_{\downarrow}$  é a média  $\langle n_{i\downarrow} \rangle$ . Um tratamento similar é usado para os spins " $\downarrow$ ".

O efeito do movimento dos elétrons  $-\sigma$  sobre os  $\sigma$  por exemplo, é que cada sítio atômico oscila entre energias  $T_0$  e  $T_0 + I$  em um tempo " $\tau$ ", a vida média de um átomo nesse estado ressonante. Se a razão de decaimento do estado é pequena comparado a  $1/\hbar$ , o efeito é alargar as ressonâncias em  $T_0$  e  $T_0 + I$  (até uma largura da ordem de  $\hbar/\tau$ ). Porém, se a razão de decaimento é muito maior que  $1/\hbar$ , as ressonâncias em  $T_0$  e  $T_0 + I$  são substituídas por somente uma em  $T_0 + I n_{-\sigma}$ , à energia média. Em geral  $\hbar/\tau$  é da ordem da largura de bandas. Em resumo, a limitação mais

importante da analogia de ligas é considerar a interação "dois corpos", de natureza dinâmica, como um processo estático, desconsiderando-se os efeitos de espalhamento desordenado responsáveis pela modificação das ressonâncias.

### VI.5. Ordem Magnética

Neste ponto é descrita uma extensão da formulação da estatística da ordem de longo alcance, para o tratamento da ordem magnética. Se define, então, o número de elétrons por sítio  $n = N_e/N$ , onde " $N_e$ " é o número de elétrons e " $N$ " é o número de sítios, sujeito a restrição  $0 \leq n \leq 2$ . O número de elétrons de spin  $\sigma$  por sítio é  $n_\sigma = N_\sigma/N$ , onde  $N_\sigma$  é o número de elétrons  $\sigma$ , tal que  $0 \leq n_\sigma \leq 1$ .

Se faz necessário também considerar duas subredes  $\alpha$  e  $\beta$ , intercaladas como na Figura (1a), cada uma com  $N/2$  sítios. Então, o número de elétrons por subrede  $\mu$  ( $\mu = \alpha, \beta$ ) por sítio é  $n^\mu = N^\mu/(N/2)$ , onde  $N^\mu$  é o número de elétrons na subrede  $\mu$ . Define-se ainda o número de elétrons de spin  $\sigma$  na subrede  $\mu$  por sítio, através de  $n_\sigma^\mu = N_\sigma^\mu/(N/2)$ , onde  $N_\sigma^\mu$  é o número de elétrons  $\sigma$  na subrede  $\mu$ . Desta forma, as grandezas definidas satisfazem as seguintes relações de vínculo:

$$n_\uparrow + n_\downarrow = n \quad , \quad (13)$$

$$(n^\alpha + n^\beta)/2 = n \quad , \quad (14)$$

$$n_\uparrow^\mu + n_\downarrow^\mu = n^\mu \quad , \quad (15)$$

$$n_\alpha^\sigma + n_\beta^\sigma = n_\sigma \quad , \quad (16)$$

e ainda,

$$n_{\uparrow}^{\mu} - n_{\downarrow}^{\mu} = m^{\mu} \quad , \quad (17)$$

onde  $m^{\mu}$  é o parâmetro de ordem de longo alcance e representa a magnetização da subrede " $\mu$ ". Considerando-se (15) e (17) as grandezas  $n_{\sigma}^{\mu}$  são totalmente determinadas em termos de  $n^{\mu}$  e  $m^{\mu}$ , através de:

$$n_{\sigma}^{\mu} = (n^{\mu} + \sigma m^{\mu})/2 \quad . \quad (18)$$

Ainda, assumindo-se que não há ondas de densidade de carga, se tem  $n^{\alpha} = n^{\beta} = n$ , e a equação (18), pode ser escrita:

$$n_{\sigma}^{\mu} = (n + \sigma m^{\mu})/2 \quad . \quad (19)$$

#### VI.6. Teoria Autoconsistente

Pelo menos dois casos devem ser tratados separadamente na determinação autoconsistente do parâmetro de ordem. O caso de ferromagnetismo em (a) e o caso de antiferromagnetismo em (b) são apresentados como um algoritmo computacional de solução.

##### a) Ferromagnetismo

Neste caso é suficiente considerar somente uma subrede, então, omitindo índices de subrede, temos:

$$n_{\uparrow} = (n+m)/2 \quad , \quad (20a)$$

$$n_{\downarrow} = (n-m)/2 \quad (20b)$$

Os elétrons  $\uparrow$  se movem em uma rede com dois tipos de sítios, com energias atômicas:

$$T_o + I \quad \text{se} \quad n_{o\downarrow} = 1$$

$$T_o \quad \text{se} \quad n_{i\downarrow} = 0$$

e analogamente para os elétrons  $\downarrow$ :

$$T_o + I \quad \text{se} \quad n_{i\uparrow} = 1$$

$$T_o \quad \text{se} \quad n_{i\uparrow} = 0$$

Construindo a analogia de ligas, temos, para os elétrons  $\uparrow$ :

sítios A, com energia  $T_o + I$  e probabilidade  $X_A = n_{\downarrow} = \langle \hat{n}_{i\downarrow} \rangle$

sítios B, com energia  $T_o$  e probabilidade  $X_B = 1 - n_{\downarrow}$

e, para os elétrons  $\downarrow$ ,

sítios C, com energias  $T_o + I$  e probabilidade  $X_C = n_{\uparrow} = \langle \hat{n}_{i\uparrow} \rangle$

sítios D, com energias  $T_o$  e probabilidade  $X_D = 1 - n_{\uparrow}$

Agora, fazendo-se uso da teoria em VI.2, podem ser calculadas as densidades parciais  $\rho_A(\epsilon)$ ,  $\rho_B(\epsilon)$ ,  $\rho_C(\epsilon)$  e  $\rho_D(\epsilon)$ . A autoconsistência é descrita pelo seguinte algoritmo:

- 1) Parâmetros de entrada fixos;  $T_0$ ,  $I$ ,  $E_F$  (energia de Fermi).
- 2) Parâmetros de entrada variáveis:  $n$ ,  $m$  (inicialmente valores razoáveis).
- 3) Calculam-se as ligas A-B e C-D através de:

$$n_{\uparrow} = \int_{-\infty}^{E_F} d\varepsilon (X_A \rho_A(\varepsilon) + X_B \rho_B(\varepsilon))$$

$$n_{\downarrow} = \int_{-\infty}^{E_F} d\varepsilon (X_C \rho_C(\varepsilon) + X_D \rho_D(\varepsilon))$$

- 4) Redefinem-se os  $n$  e  $m$ : (saída de  $n$  e  $m$ )

$$n = n_{\uparrow} + n_{\downarrow}$$

$$m = n_{\uparrow} - n_{\downarrow}$$

- 5) Volta-se a (2) com os novos  $n$  e  $m$ .

Pode-se ver facilmente, que o mesmo algoritmo, usando-se  $m = 0$  em (2), fornece  $n_0$  como função da energia de Fermi no caso paramagnético.

#### b) Antiferromagnetismo:

Neste caso são necessárias as duas subredes, mas pela simetria  $\uparrow \leftrightarrow \downarrow$ , produzida pelo vínculo  $m^{\alpha} = -m^{\beta} = m$ , é suficiente trabalhar com uma direção de spin. Assim, os parâmetros  $n$  e  $m$  são determinados em termos das grandezas que envolvem somente uma direção de spin,

$$n = n_{\uparrow}^{\alpha} + n_{\uparrow}^{\beta} \quad , \quad (21a)$$

$$m = n_{\uparrow}^{\alpha} - n_{\uparrow}^{\beta}, \quad (21b)$$

onde os  $n_{\downarrow}^{\mu}$  são determinados pelo uso de (19).

Construindo a analogia de ligas, temos, para os elétrons da subrede  $\alpha$ :

sítios A, com energia  $T_0 + I$ , e probabilidade  $X_A = n_{\downarrow}^{\alpha} = \langle n_{i\downarrow}^{\alpha} \rangle$   
 sítios B, com energia  $T_0$ , e probabilidade  $X_B = 1 - n_{\downarrow}^{\alpha}$

e, na subrede  $\beta$ :

sítios C, com energia  $T_0 + I$ , e probabilidade  $X_C = n_{\downarrow}^{\beta}$   
 sítios D, com energia  $T_0$ , e probabilidade  $X_D = 1 - n_{\downarrow}^{\beta}$

O algoritmo de solução  $\bar{e}$ , neste caso, o seguinte:

- 1) Parâmetros de entrada fixos:  $T_0$ ,  $I$ ,  $E_F$ ;
- 2) Parâmetros de entrada variáveis:  $n$ ,  $m$  (inicialmente valores razoáveis);
- 3) Determinam-se os  $n_{\downarrow}^{\mu}$  pelo uso de (19)
- 4) Calculam-se as ligas A-B e C-D através de:

$$n_{\uparrow}^{\alpha} = \int_{-\infty}^{E_F} d\varepsilon (X_A \rho_A(\varepsilon) + X_B \rho_B(\varepsilon))$$

$$n_{\uparrow}^{\beta} = \int_{-\infty}^{E_F} d\varepsilon (X_C \rho_C(\varepsilon) + X_D \rho_D(\varepsilon))$$

- 5) Redefinem-se os  $n$  e  $m$  via (21); (saída de  $n$  e  $m$ )
- 6) Volta-se a (3), com os novos  $n$  e  $m$ .

É interessante notar que no caso de uma liga real, as integrais do ponto (4) do algoritmo fornecem uma solução para quaisquer valores de  $E_F$  e  $X_A/X_B$  (ou  $X_C/X_D$ ). Porém, no caso eletrônico, a energia de Fermi  $E_F$ , deve ser tal que as concentrações de entrada sejam recuperadas. Isto é, o efeito da auto-consistência.

#### VI.7. Resultados Numéricos e Discussão

Resultados numéricos no caso ferromagnético não são apresentados aqui pois não foi encontrada solução magnética estável (apenas regiões de convergência mais lenta). Os casos de interação intraatômica fraca, quando  $I$  é comparável ou menor que  $4V_0$ , convergiram rapidamente a um sistema paramagnético, como foi antecipado por um cálculo de bandas rígidas (Apêndice D). Porém, se  $I > 4V_0$ , segundo o cálculo do Apêndice D, o sistema pode manter quaisquer magnetizações produzidas externamente, mas, quando usado o algoritmo de VI-6a, o sistema converge, embora lentamente, ao sistema paramagnético.

O cálculo de bandas rígidas prevê o mesmo tipo de comportamento para o caso antiferromagnético. Porém, considerando-se o efeito da ordem de longo alcance, obtiveram-se, pelo uso do algoritmo de VI-6b, soluções magnéticas estáveis inclusive quando  $I < 4V_0$ , desde que exista uma região de energias proibidas separando duas bandas (para cada direção de spin) centradas em  $T_0$  e  $T_0+I$ .

A Figura (3) mostra a densidade de estados (DE) eletrônicos integrada para a subrede  $\alpha$  (ou os elétrons  $\uparrow$  nas duas subredes), como função da energia de  $E_F$ , para várias energias diferentes de correlação intra-atômica  $I$ . Todas as energias são

normalizadas em unidades da integral de transferência  $V$ , e o zero de energias foi escolhido simetricamente em  $T_0 + I/2$ . Todos os gráficos mostram apenas a região de  $E_F < T_0 + I/2$ , em razão da simetria do problema. O patamar na região  $E_F \approx 0$ , que apresentam os casos com  $I/V \geq 2$ , revela a região de energias proibidas antes mencionadas.

Na Figura (4) são resumidos os resultados numéricos para a magnetização de uma subrede. Note-se que existe solução antiferromagnética nos casos com  $I \geq 2V$  quando a energia de Fermi está perto do topo da banda centrada em  $T_0$  (ou perto do fundo da banda centrada em  $T_0 + I$ ). Desta maneira, existem buracos que permitem o rearranjo dos elétrons em uma disposição que minimize a energia. Se o nível de Fermi está perto do meio da banda (em  $T_0$  por exemplo) não existem suficientes elétrons para que a correlação intra-atômica possa produzir um fenômeno cooperativo que polarize o sistema.

A Figura (5) mostra a energia total do sistema como função da energia de Fermi, para os diferentes valores de  $I/V$ . Nos casos (a) e (b) correspondentes a valores  $I/V = 7$  e  $5$ , observa-se claramente uma rápida queda na energia (realmente uma discontinuidade) justo nos valores da  $E_F$  (Figura 4) que correspondem à aparição da solução ordenada antiferromagnética.

Em resumo, foram estudadas a densidade de estados integrada, a magnetização de uma subrede e a energia total eletrônica, versus a energia de Fermi, para vários valores de  $I/V$ . O modelo apresenta uma transição paramétrica de um estado paramagnético para  $I/V \leq 1$  a um estado ordenado antiferromagnético para  $I/V \geq 2$ . Pode-se concluir então, que a discrepância com os resultados do cálculo de bandas rígidas, os quais produzem uma condição mais forte para a solução ordenada ( $I/V > 4$ ), está

relacionada à inclusão sequencial da ordem de longo alcance em cada escala de comprimento.

Deve-se lembrar, ainda, que nossos resultados tem as limitações da aproximação de liga (potencial estático). Os efeitos dinâmicos não considerados podem modificar a estrutura das densidades de estados mudando a largura do "gap", e como estes são mais importantes para valores de  $I/V$  pequenos, podem produzir uma condição para a solução ordenada um pouco melhor do que a nossa.

O fato de nosso modelo simplificado não apresentar uma fase ferromagnética, em concordância com o teorema de Lieb e Mattis (1962)<sup>38a</sup>, fornece o primeiro teste. Entretanto, os mesmos autores mostraram<sup>38b</sup>, de forma aplicável ao Hamiltoniano (12)<sup>38</sup>, que o estado fundamental é necessariamente antiferromagnético. Considerando-se que na região de interação fraca obtivemos solução paramagnética pode-se pensar que uma melhora interessante e a inclusão de ondas de carga, facilitando o efeito da interação de Hubbard.

## ANTIFERROMAGNETIC CHAIN

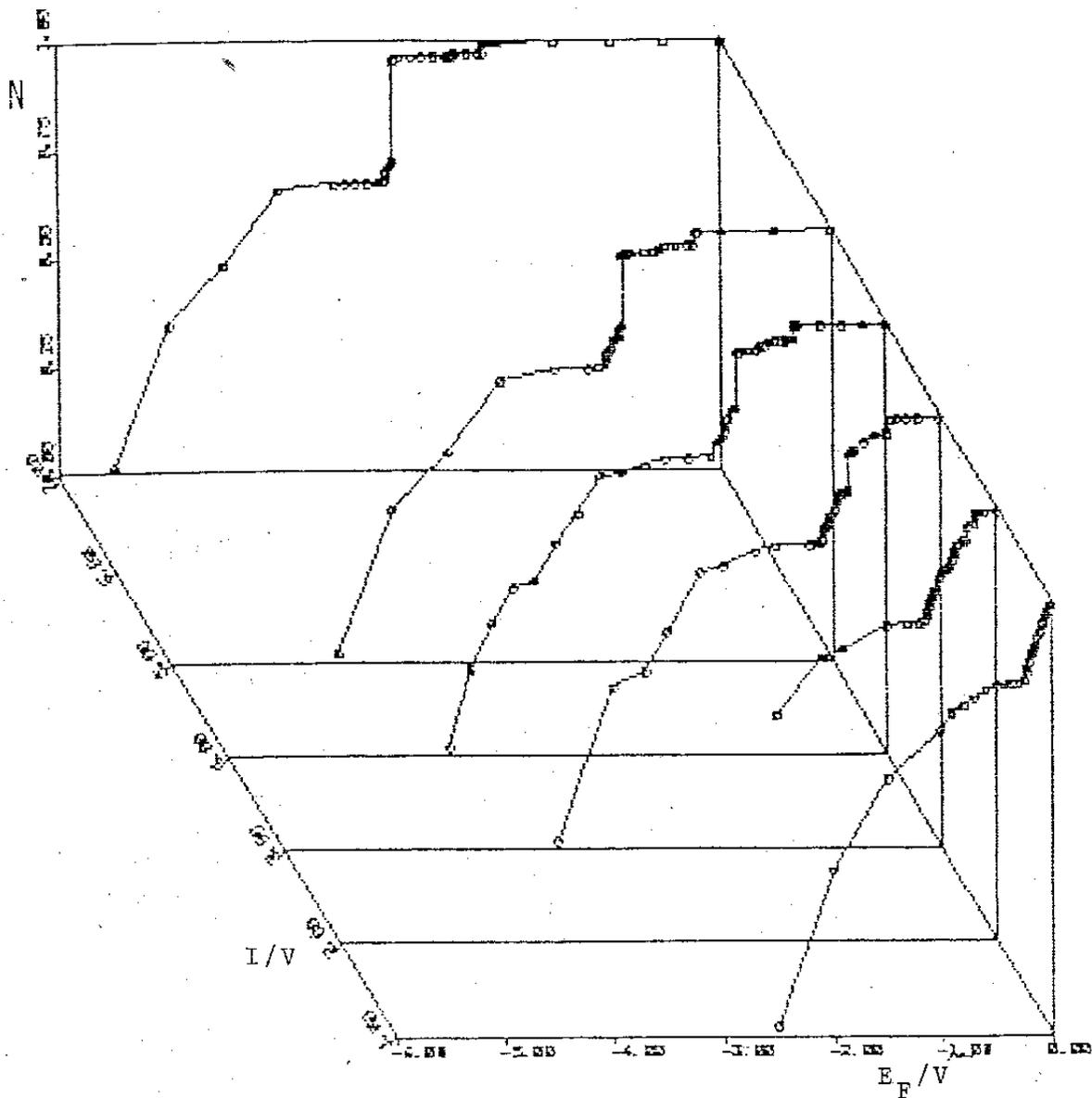
N VS  $E_F/T$  VS  $D/T$ 

Figura 3: DE integrada dos elétrons da subrede  $\alpha$  (ou dos elétrons " $\uparrow$ " nas duas subredes) versus a energia de Fermi  $E_F$  em seis diferentes valores do parâmetro de repulsão intra atômica  $I$ .  $E_F$  e  $I$  são normalizados em unidades de  $V$ , e o zero de energias é escolhida em  $T_0 + I/2$ .

# ANTIFERROMAGNETIC CHAIN MALF VS EF

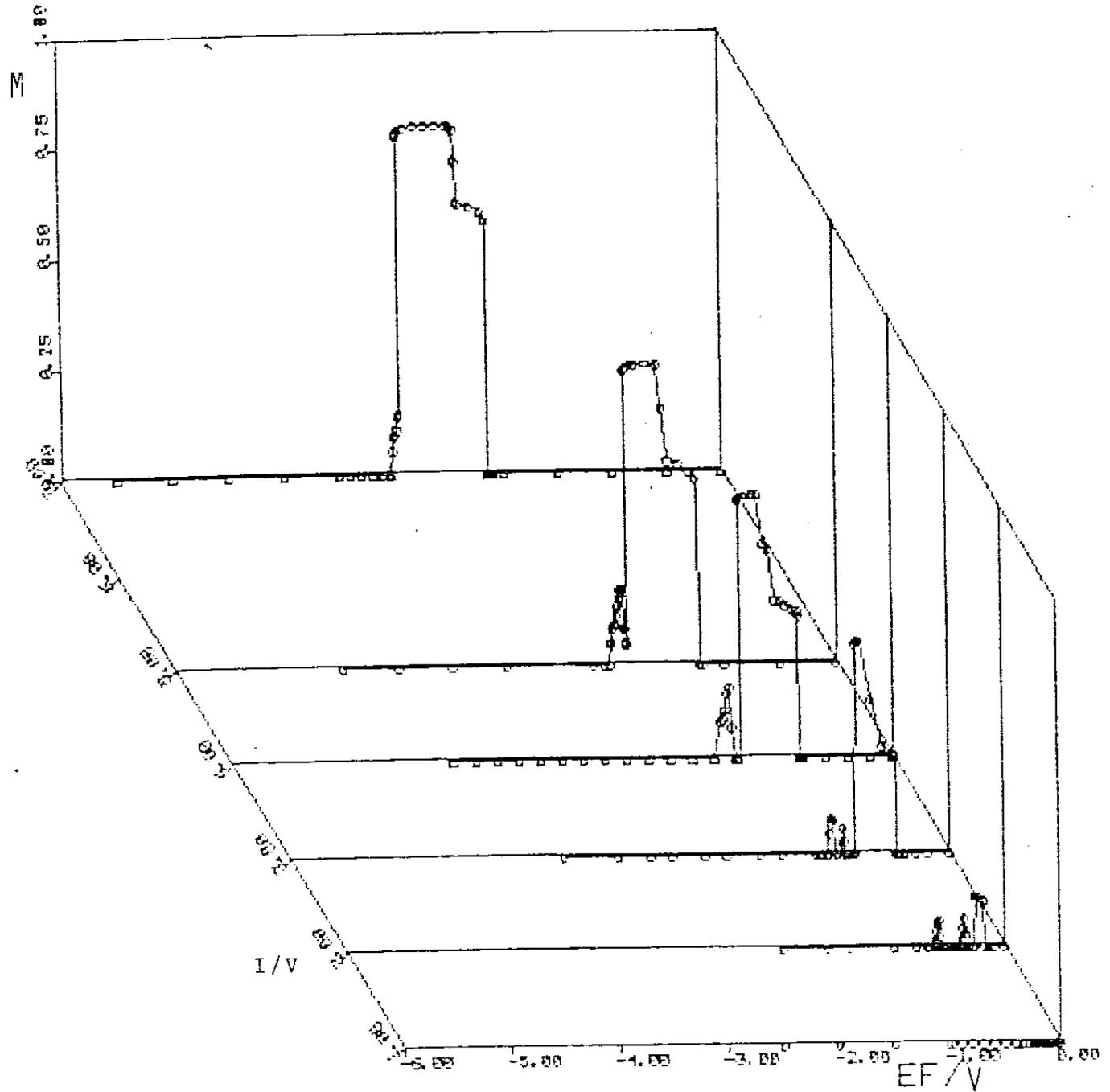


Figura 4: Magnetização da subrede  $\alpha$ ,  $m_\alpha \equiv m$  versus  $E_F$ , versus  $I$ , com as mesmas normalizações da figura 3. Note-se que no caso de  $I/V = 1$  não existe solução antiferromagnética.

ANTIFERROMAGNETIC CHAIN  
E-BAND VS  $E_F$

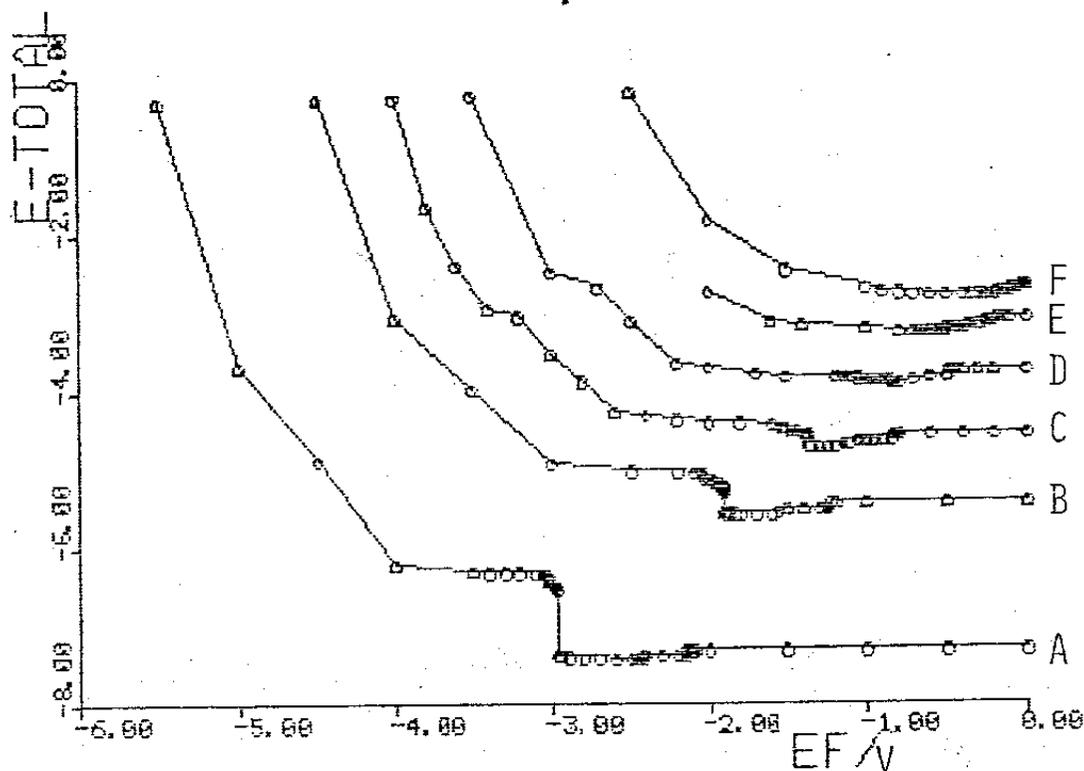


Figura 5: Energia total eletrônica versus  $E_F$ , no caso  
 A)  $I/V = 7$ , B)  $I/V = 5$ , C)  $I/V = 4$ , D)  $I/V = 3$ ,  
 E)  $I/V = 2$  e F)  $I/V = 1$ .

## CAPÍTULO VII

## O PROBLEMA DA LOCALIZAÇÃO DOS ESTADOS ELETRÔNICOS

## VII.1. Introdução

As propriedades de localização dos estados eletrônicos de sistemas desordenados unidimensionais tem sido extensivamente estudadas nas últimas décadas através de cálculos numéricos e alguns modelos especiais de desordem<sup>44,87-98</sup>.

No campo da pesquisa em dispositivos tem sido estudados vários problemas associados ao confinamento de portadores de carga: localização na direção perpendicular a camadas de inversão e camadas carregadas em estruturas MISFET (metal-insulator-semiconductor-field-effect-transistor) (H. Fukuyama, 1982 & G. Marques, 1982)<sup>(105,106)</sup>; interação e localização em microdispositivos MOSFET (meta-oxide-silicon-field-effect-transistor) onde o comprimento de difusão eletrônica excede as dimensões transversais dos canais (W.J. Skocpol et. al., 1982)<sup>107</sup>, e efeitos de dimensionalidade reduzida associados ao confinamento produzido por uma heterojunção do tipo GaAlAs/GaAs (F. Stern & S. Das Sarma, 1984 e Y.R. Yuan et. al., 1984)<sup>108,109</sup>. Uma revisão das propriedades eletrônicas destes sistemas, assim como a teoria da dinâmica eletrônica em presença de uma interface podem ser encontradas nos trabalhos de F. Stern (1985)<sup>110</sup> e L.J. Sham (1985)<sup>114</sup>, e nas referências neles citadas.

O problema da localização eletrônica em sistemas unidimensionais em presença de um potencial incomensurável é tratado por vários autores. M. Ya. Azbel (1979)<sup>95</sup> e J.E. Sokolof (1980)<sup>96</sup> sustentam a existência de uma transição metal-isolante em um mo-

delo de ligação forte de uma banda com modulação incomensurável. Efetivamente, C.M. Soukoulis & E.N. Economu (1982)<sup>98</sup>, através de cálculos do coeficiente de transmissão, obtiveram para tal modelo com uma modulação  $E_n = V_o \cos(\theta_n)$  (onde  $n$  é índice de sítio e  $Q$  é um múltiplo irracional de  $\pi$ ), um valor crítico  $V_{oc} = 2t$  para a força da modulação ( $t$  representa a integral de transferência, não nula somente para primeiros vizinhos). No caso de  $V_o > 2t$  todos os estados são localizados e para  $V_o < 2t$  são estendidos. Eles definem também um comprimento de localização crítico  $L_c$  através de  $1/L_c = \ln(V_o/2t)$ , e surpreendentemente  $V_{oc}$  e  $L_c$  resultam independentes da energia. O mesmo problema é estudado por M. Kohomoto et. al. (1983)<sup>101</sup> através de técnicas de matriz de transferência. Eles mostram que se a modulação for periódica, com  $Q_L/\pi \rightarrow$  irracional para  $L \rightarrow \infty$ , produzir-se-á um número infinito de bandas muito estreitas com estrutura autosemelhante típica dos conjuntos de Cantor (Feigenbaum, 1983). Mostram também que no caso de " $Q/\pi$ " irracional, a medida de Lebesgue do espectro (largura total de banda) é zero.

Sólidos com potenciais de período incomensurável podem ser considerados como uma classe intermediária entre sólidos cristalinos e desordenados<sup>95</sup>.

Entretanto, sistemas unidimensionais desordenados tem todos seus estados localizados<sup>88</sup>, e, até os últimos anos, somente alguns tipos particulares de desordem e energias especiais foram tratados na literatura<sup>92,93</sup>. A relação entre a localização dos autoestados e a distribuição dos níveis de energia derivada por Thouless (1972)<sup>87</sup>, permite o cálculo do comprimento de localização via técnicas aproximadas convencionais de teoria de ligas. Porém, desde que estas técnicas justamente falham em reproduzir estruturas associadas a impurezas localizadas, os resultados não

são confiáveis (embora alguma informação interessante possa ser obtida através de CPA<sup>94</sup>). Recentemente, no estudo da localização eletrônica em sistemas desordenados (qualquer tipo de desordem substitucional), M.O. Robbins & B. Koiller (1984)<sup>113</sup> utilizaram técnicas do grupo de renormalização para ligas unidimensionais.

Neste capítulo são apresentados cálculos para o comprimento de localização baseados nas novas técnicas de eliminação aproximada<sup>54,55</sup> introduzidas anteriormente. Nas seções VII.2 e VII.3 são introduzidos o formalismo de ligação forte para N+1 sítios, a derivação das relações entre comprimento de localização e a densidade de estados, e a função de Green do sistema.

As relações dos métodos aproximados RVCM<sup>113</sup>, RATM<sup>113</sup> e RCPM<sup>114</sup> são derivadas na seção VII.4. Alguns resultados numéricos comparativos (incluindo uma simulação de 90.000 átomos), são apresentados e discutidos na seção VII.5. Na seção VII.6 são apresentadas algumas conclusões.

## VII.2. Formalismo de Ligação Forte para N+1 Sítios

Consideremos um sistema unidimensional inicialmente composto por N+1 sítios, descrito por um Hamiltoniano "H" de ligação forte com um orbital localizado  $|i\rangle$  por sítio,

$$H = \sum_{i=0}^N E_i |i\rangle\langle i| + \sum_{i,\delta=\pm 1}^N V_{i,i+\delta} |i\rangle\langle i+\delta| \quad , \quad (1)$$

As energias atômicas são representadas pelos  $E_i$ , e as integrais de pulo  $V_{ij}$  são não nulas somente entre primeiros vizinhos, excetuando-se  $V_{0,-1} = V_{N,N+1} = 0$ . A autofunção  $|\phi^\alpha\rangle$  correspondente ao autovalor  $E^\alpha$ , é expandida em termos das funções atômicas

$$|\phi^\alpha\rangle = \sum_i a_i^\alpha |i\rangle \quad , \quad (2)$$

e a equação de Schrodinger pode ser escrita como um conjunto de equações algébricas para os coeficientes  $a_i^\alpha$ :

$$E_i a_i^\alpha + \sum_{\delta=\pm 1} V_{i,i+\delta} a_{i+\delta}^\alpha = E^\alpha a_i^\alpha \quad . \quad (3)$$

Os elementos matriciais  $G_{ij} = \langle i|G|j\rangle$  do operador de Green  $\tilde{G} = [E-H]^{-1}$ , são determinados totalmente pela relação:

$$(E-E_i)G_{ij} - \sum_{\delta=\pm 1} V_{i,i+\delta} G_{i+\delta,j} = \delta_{ij} \quad . \quad (4)$$

### VII.3. Comprimento de Localização

Considerando-se estados exponencialmente localizados, a autofunção correspondente ao valor  $E^\beta$ , com máximo no sítio "L" ( $0 \leq l \leq N$ ), espera-se que os coeficientes  $a_0^\beta$  e  $a_N^\beta$  sejam proporcionais a  $e^{-\lambda_\beta l}$  e  $e^{-\lambda_\beta(N-l)}$  respectivamente. A grandeza  $\lambda_\beta^{-1}$  é definida então como o comprimento de localização da autofunção  $\phi^\beta$  e é dada pela relação:

$$\lambda_\beta \equiv -\frac{1}{N} \ln \left| \frac{a_0^\beta}{a_N^\beta} \right| \quad , \quad (5)$$

O produto  $a_0^\beta a_N^\beta$  é justamente o resíduo do elemento  $G_{0N}(E)$  correspondente ao polo em  $E = E^\beta$ . Expandindo  $G_{0N}(e)$  em termos dos coeficientes  $a_i^\alpha$ , obtêm-se:

$$\lim_{E \rightarrow E^\beta} (E-E^\beta) G_{0N}(E) = \lim_{E \rightarrow E^\beta} (E-E^\beta) \sum_\alpha \frac{a_0^\alpha a_N^\alpha}{E-E^\alpha} = a_0^\beta a_N^\beta \quad ,$$

(6)

Entretanto, o elemento  $G_{oN}(E) = ([E-\hat{H}]^{-1})_{oN}$  pode ser calculado diretamente pois o cofator do elemento  $(E-H)_{oN}$  é o produto  $\prod_{i=0}^{N-1} V_{i,i+1}$  (pois  $(E-h)$  é tridiagonal). Assim, tem-se para o mesmo resíduo:

$$\lim_{E \rightarrow E^\beta} (E-E^\beta) G_{oN}(E) = \lim_{E \rightarrow E^\beta} (E-E^\beta) \frac{\prod_{i=0}^{N-1} V_{i,i+1}}{\prod_{\alpha=0}^{N-1} (E-E^\alpha)} = \frac{\prod_{i=1}^{N-1} V_{i,i+1}}{\prod_{\alpha \neq \beta}^{N-1} (E-E^\alpha)} \quad (7)$$

As equações (5), (6) e (7) relacionam o comprimento de localização de um autoestado correspondente ao autovalor  $E^\beta$  com as diferenças entre este e os outros autovalores. Para uma cadeia estatisticamente longa obtêm-se:

$$\lambda_\beta = \lim_{N \rightarrow \infty} \left\{ \frac{1}{N} \sum_{\alpha \neq \beta} \ln |E^\beta - E^\alpha| - \frac{1}{N} \sum_{i=0}^{N-1} \ln |V_{i,i+1}| \right\} \quad (8)$$

$$= \int \rho(E) \ln |E^\beta - E| dE - \ln |V| \quad , \quad (9)$$

onde  $V$  representa a média geométrica das integrais de pulso.

O comprimento de localização em energias diferentes de quaisquer autovalores pode ser calculado de maneira semelhante. Substituindo-se  $E^\alpha$  por uma energia arbitrária  $E$  nas equações (3) com  $i = 0, \dots, N-1$ , estas ficam formalmente idênticas às equações (4) com  $i = 0, \dots, N-1$  e  $j = N$ . Assim, ontêm-se facilmente que:

$$\frac{a_N(E)}{a_o(E)} = \frac{G_{NN}(E)}{G_{oN}(E)} \quad , \quad (10)$$

e escolhendo-se por exemplo  $a_0 = 1$ , o comprimento de localização pode ser escrito (Thouless, 1972):

$$\lambda(E) = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \ln \left| \frac{G_{NN}(E)}{G_{0N}(E)} \right| \quad (11)$$

O comprimento de localização para uma cadeia regular pode ser facilmente calculado da relação (11) através do método da matriz de transferência. Consideremos por exemplo uma energia  $E$  dentro da banda,  $|E| < 2V_0$ . A matriz de transferência é dada pela relação (Apêndice A):

$$\phi(E) = \frac{E-E_0}{2V_0} \pm i \sqrt{1 - \left(\frac{E-E_0}{2V_0}\right)^2} \quad (12)$$

onde  $E_0$  e  $V_0$  são a energia atômica e integral de pulso para todos os sítios. Considerando-se o "Ansatz"  $G_{im} = \phi G_{i-1,m}$  (Apêndice A), obtêm-se:

$$\frac{1}{N} \ln \left| \frac{G_{NN}(E)}{G_{0N}(E)} \right| = \frac{1}{N} \ln |\phi^N(E)| = \ln |\phi(E)| \quad (13)$$

mas como  $|\phi(E)| = 1$ , o comprimento de localização  $\lambda^{-1}$  divergente é característico de estados estendidos.

A expressão (11) relaciona o comprimento de localização com as diferenças logarítmicas de elementos diagonais e não diagonais da função de Green, além de permitir assim a utilização das aproximações introduzidas em capítulos anteriores.

VII.4. O Comprimento de Localização nas Aproximações RVCM, RATM e RCPM

Considerando-se a expressão (11) e renumerando-se os sítios atômicos  $0 \leftrightarrow N$ , o comprimento de correlação é dado por:

$$\lambda(E) = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \ln \left| \frac{G_{oo}(E)}{G_{oN}(E)} \right| \quad (14)$$

Neste ponto, as razões  $\frac{G_{oo}(E)}{G_{oN}(E)}$ , devem ser calculadas nos respectivos métodos aproximados,

i)  $\lambda_{RVCM}(E)$

Após  $N$  iterações deste processo de renormalização, os elementos da função de Green  $G^{RVCM}$  satisfazem (Seção V.3)<sup>113</sup>:

$$(Z - U_{\alpha\beta\gamma}^N) G_{oo} = 1 + v_{\alpha\beta}^{(N)} G_{-2^N,0} + v_{\beta\gamma}^{(N)} G_{2^N,0} \quad ; \quad (15a)$$

$$(Z - U_{\beta\gamma\delta}^N) G_{2^N,0} = v_{\beta\gamma}^{(N)} G_{oo} + v_{\gamma\delta}^{(N)} G_{2 \cdot 2^N,0} \quad ; \quad (15b)$$

$$(Z - U_{\gamma\delta\epsilon}^N) G_{2 \cdot 2^N,0} = v_{\gamma\delta}^{(N)} G_{2^N,0} + v_{\delta\epsilon}^{(N)} G_{3 \cdot 2^N,0} \quad , \quad (15c)$$

onde  $\alpha, \beta, \gamma, \delta, \epsilon$  são as espécies atômicas nos sítios  $-2^N, 0, 2^N, 2 \times 2^N, 3 \times 2^N$ , respectivamente. Reordenando-se a equação (15b), obtêm-se:

$$\frac{G_{oo}}{G_{2^N,0}} = \frac{1}{v_{\beta\gamma}^{(N)}} \left( Z - U_{\beta\gamma\delta}^{(N)} - v_{\gamma\delta}^{(N)} \frac{G_{2 \times 2^N,0}}{G_{2^N,0}} \right) \quad (16)$$

O terceiro termo entre parenteses anula-se mais rapidamente que  $e^{-\lambda (2^N)}$ , e o inverso do comprimento de localização  $\tilde{\lambda}$  é dado por:

$$\lambda_{RVCM}(E) = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{2^N} \langle \ell_n \left| \frac{Z - U_{\beta\gamma\delta}^{(N)}}{V_{\beta\gamma}^{(N)}} \right| \rangle_{\beta\gamma\delta} \quad (17)$$

Entretanto, considerando-se que o ponto fixo da renormalização dos elementos diagonais  $U_{\gamma}^{(\infty)}$  nunca diverge, obtêm-se:

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{2^N} \langle \ell_n | Z - U_{\beta\gamma\delta}^{(N)} | \rangle_{\beta\gamma\delta} = 0 \quad , \quad (18)$$

e a relação (17) pode ser escrita como:

$$\lambda_{RVCM}(E) = - \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{2^N} \langle \ell_n | v_{\beta\gamma}^{(N)} | \rangle_{\beta\gamma} \quad (19)$$

ii)  $\lambda_{RATM}(E)$

A função de Green  $G_{RATM}$ , após "N" iterações do processo de renormalização, é dada por:

$$G_{RATM}^{(N)} = \tilde{G}^{(N)} + \tilde{G}^{(N)} \sum_n t_{n2^N}^{(N)} \tilde{G}^{(N)} + \tilde{G}^{(N)} \sum_n t_{n2^N}^{(N)} \tilde{G}^{(N)} \sum_{m \neq n} t_{m2^N}^{(N)} \tilde{G}^{(N)} + \dots \quad , \quad (20a)$$

$$t_{n2^N}^{(N)} = a_{n2^N, \alpha}^{(N)} \left| n2^N \rangle \langle n2^N \right| + b_{n2^N, \alpha}^{(N)} \left| n2^N \rangle \langle (n+1)2^N \right| + b_{(n+1)2^N, \alpha}^{(N)} \left| (n+1)2^N \rangle \langle n2^N \right| + a_{(n+1)2^N, \alpha}^{(N)} \left| (n+1)2^N \rangle \langle (n+1)2^N \right| \quad . \quad (20b)$$

Em virtude da diagonalidade de  $\tilde{G}^{(N)}$  (equação V.26) e das restrições nas somas dos termos com mais de uma matriz  $t^{(N)}$ , os elementos  $\langle 0 | G_{RATM}^{(N)} | 0 \rangle$  e  $\langle 2^N | G_{RATM}^{(N)} | 0 \rangle$  podem ser calculados diretamente desde que termos da ordem  $O(b^{(N)2})$  não sejam considerados. Assim, na expansão do elemento diagonal somente há termos com coeficientes "a", então:

$$\begin{aligned} \langle 0 | G_{RATM}^{(N)} | 0 \rangle &= \tilde{G}_{oo} \left\{ 1 + \left( a_{\alpha\alpha}^{(N)} + a_{\alpha\alpha}^{(N)} \right) \tilde{G}_{oo} + \left( a_{\alpha\alpha}^{(N)} \tilde{G}_{oo} a_{\alpha\alpha}^{(N)} + a_{\alpha\alpha}^{(N)} \tilde{G}_{oo} a_{\alpha\alpha}^{(N)} + \dots \right) \tilde{G}_{oo} + \dots \right\} \\ &= \tilde{G}_{oo} \left\{ \frac{1 + a_{\alpha\alpha}^{(N)} \tilde{G}_{oo} + a_{\alpha\alpha}^{(N)} \tilde{G}_{oo} + a_{\alpha\alpha}^{(N)} \tilde{G}_{oo}}{1 - a_{\alpha\alpha}^{(N)} \tilde{G}_{oo} - a_{\alpha\alpha}^{(N)} \tilde{G}_{oo}} \right\}, \end{aligned} \quad (21)$$

A expansão para o elemento não diagonal tem contribuição significativa somente de termos com um coeficiente b e todas as ordens de coeficiente a. Associando-se cada coeficiente a com uma linha vertical que mantém o sítio (Figura 1) e uma linha inclinada que conecta sítios vizinhos na N-ésima escala de comprimentos para cada b, pode-se interpretar graficamente a eliminação de termos menores que  $O(b^{(N)2})$ .

A expansão algébrica correspondente à da Figura (1a) pode ser somada como uma série geométrica de termos "aG" de cada lado do coeficiente b, ou seja:

$$\langle 2^N | G^{(N)} | 0 \rangle = G_{2^N 2^N} \frac{(1 + a_{\alpha\alpha}^{(N)} \tilde{G}_{oo})}{(1 - a_{\alpha\alpha}^{(N)} \tilde{G}_{oo} - a_{\alpha\alpha}^{(N)} \tilde{G}_{oo})} \cdot b_{\alpha\alpha}^{(N)} \tilde{G}_{oo} \frac{(1 + a_{\alpha\alpha}^{(N)} \tilde{G}_{oo})}{(1 - a_{\alpha\alpha}^{(N)} \tilde{G}_{oo} - a_{\alpha\alpha}^{(N)} \tilde{G}_{oo})} \quad (22)$$

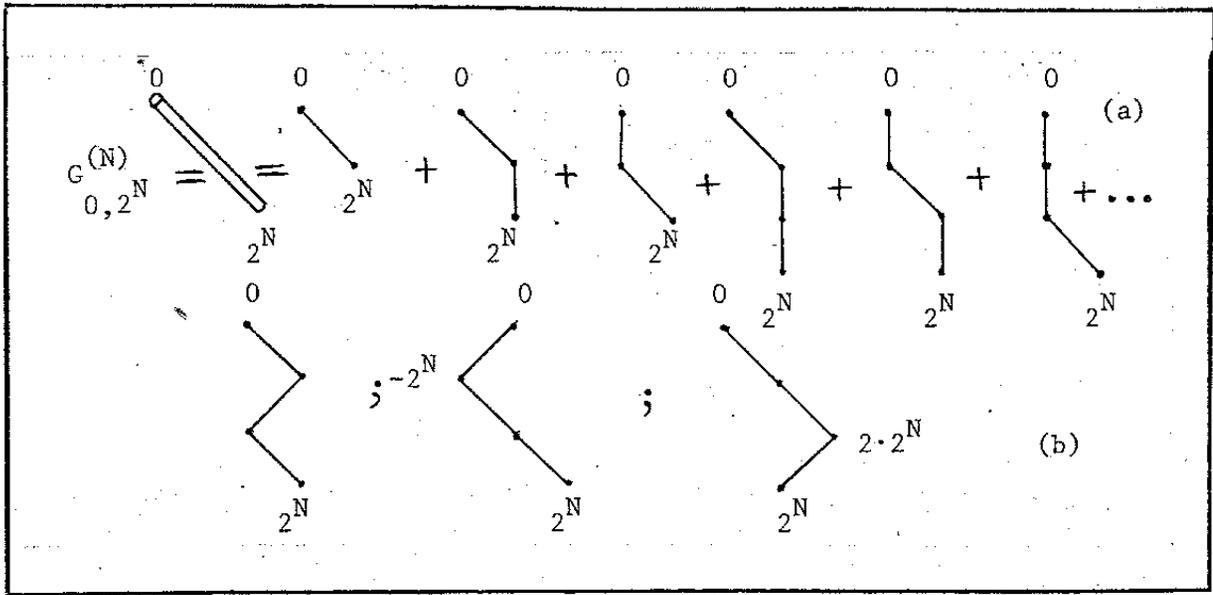


Figura (1): (a) expansão aproximada para  $\langle 2^N | G | 0 \rangle$   
 (b) termos de ordem  $O(b^{(N)3})$  não considerados em (a).

Neste ponto, se definirmos  $\alpha, \beta, \gamma, \delta$  como as espécies atômicas nos sítios  $-2^N, 0, 2^N, 2 \times 2^M$  respectivamente, e ainda com " $\Sigma(Z)$ ", dado por:

$$\Sigma(Z) = \frac{(1+a_{\beta\gamma}^{(N)} \tilde{G}_{\beta\beta} a_{\beta\alpha}^{(N)} \tilde{G}_{\beta\beta} + a_{\beta\gamma}^{(N)} \tilde{G}_{\beta\beta} + a_{\beta\alpha}^{(N)} \tilde{G}_{\beta\beta}) (1-a_{\gamma\beta}^{(N)} \tilde{G}_{\gamma\gamma} a_{\gamma\delta}^{(N)} \tilde{G}_{\gamma\gamma})}{\tilde{G}_{\gamma\gamma} (1+a_{\gamma\delta}^{(N)} \tilde{G}_{\gamma\gamma}) (1+a_{\beta\alpha}^{(N)} \tilde{G}_{\alpha\alpha})}$$

(23)

onde  $Z = E + i\eta$ , podemos escrever para o inverso do comprimento de localização:

$$\lambda_{\text{RATM}}^{(E)} = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{2^N} \langle \ln \left| \frac{\Sigma(Z)}{b_{\gamma\beta}^{(N)}} \right| \rangle_{\alpha\beta\gamma\delta}$$

$$\lambda_{\text{RATM}}^{(E)} = -\lim_{\eta \rightarrow 0^+} \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{2N} \langle \ln |b_{\gamma\beta}^{(N)}| \rangle_{\gamma\beta}, \quad (24)$$

pois o termo  $\frac{1}{2N} \ln \Sigma$  converge a zero rapidamente.

iii)  $\lambda_{\text{RCPM}}^{(E)}$

A expressão para  $\lambda_{\text{RCPM}}$  é formalmente idêntica à obtida para RATM, embora as relações de recorrência que determinam os coeficientes da matriz de espalhamento  $t^{(N)}$ , então sejam correspondentes a RCPM (Seção V.5). Temos então:

$$\lambda_{\text{RCPM}}^{(E)} = -\lim_{\eta \rightarrow 0^+} \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{2N} \langle \ln |b_{\gamma\beta}^{(N)}(\Sigma)| \rangle_{\gamma\beta}, \quad (25)$$

onde  $b$  depende parametricamente da autoenergia  $\Sigma$  determinada pela relação V.40.

#### VII.5. Resultados Numéricos e Discussão

A avaliação numérica das relações (19), (24) e (25) envolve o cálculo de um limite duplo:  $\lim_{\eta \rightarrow 0^+} [\lim_{N \rightarrow \infty} (\dots)]$ . O primeiro limite (entre parenteses) atinge a convergência quando o número de iterações  $N$  satisfaz  $2^N \sim \lambda^{-1}$ . O segundo limite  $\eta \rightarrow 0^+$ , converge numericamente quando o fator imaginário  $\eta$  é da ordem do inverso do comprimento de localização ( $\eta \sim \lambda$ )<sup>113</sup>.

Os exemplos apresentados nesta seção, por simplicidade referem-se todos eles a desordem puramente diagonal. O inverso do comprimento de localização, na Figura (2), e o logaritmo do comprimento de localização como função da energia, nas Figuras (3) e (4), são apresentados comparativamente calculados nas teorias RATM e RCPM, e via simulação numérica (SN) de 90.000 átomos. As energias são sempre normalizadas com a integral de transferência "V".

O interesse do exame do inverso do comprimento de localização é que o comportamento desse nas regiões de estados localizados aparece claramente amplificado em relação à região espectral onde os estados são mais estendidos. Entretanto, o logaritmo do comprimento de localização facilita o estudo na região espectral " $\epsilon_A - 2V \leq \epsilon \leq \epsilon_A + 2V$ ". Um estudo direto do comprimento de localização é difícil devido a que  $\lambda^{-1}$  tem variações de várias ordens de grandeza entre regiões de estados localizados e estendidos, embora isto possa ser feito via RCPM estudando-se regiões pequenas de energia pré-escolhidas.

As Figuras (2) e (3) correspondem aos resultados em uma cadeia  $A_x B_{1-x}$ , com  $x = 1/2$ ,  $\delta/V = 3$  e tendência à configuração binária  $\Gamma = -0.9$ . Observa-se nas Figuras (2a), (2b) e (2c) um comportamento semelhante nos três casos (RATM, RCPM e SN) para energias  $E \geq 3.0$  vale em  $1.5 \lesssim E \lesssim 2.5$  corresponde à região espectral com estados estendidos. Para energias perto de  $E = 0$ , a concordância dos métodos aproximados com o resultado SN é razoável, porém, em  $E \sim 1.8$  e  $E \sim 2.8$ , o resultado RATM apresenta vales e estruturas que não são observadas em RCPM e SN. Essas estruturas associam-se a picos na densidade local de estados com estados menos localizados, mas somente estudos posteriores poderão deferir a sua validade, pois os resultados RCPM e SN su-

gerem claramente um comportamento suave (embora diferente) dentro e fora da região espectral. Ou seja, os estados responsáveis pelos picos fora da região  $1.5 \lesssim E \lesssim 2.5$ , apenas mostrados por leves modificações perto de  $E = .9$  e  $E = 2.8$ , em (2b) e (2c) tem características de estados localizados segundo RCPM e SN.

As Figuras (3a), (3b) e (3c) apresentam o mesmo tipo de comportamento que as Figuras (2), embora a região amplificada seja justamente  $1.5 \lesssim E \lesssim 2.5$ . O comprimento de localização em  $\epsilon \sim 0$  pode ser facilmente estimado dos resultados RCPM ou SN. Obtem-se, nessa região, estados estendidos sobre 40 parâmetros de rede.

Nas Figuras (4a), (4b) e (4c) são apresentados cálculos RATM, RCPM e SN, para uma cadeia com desordem fraca,  $\delta/V = 0.1$ ,  $X = 1/2$  em ausência de ordem de curto alcance,  $\Gamma = 0$ . Observa-se nos resultados RATM, uma forte discrepância em relação aos resultados RCPM e SN. A razão disto é que na operação de limite duplo envolvida na avaliação de  $\lambda$ , não há convergência na RATM para estados muito estendidos, como é comentado por Robbins & Koiller (1985). Entretanto, nos cálculos RCPM, a convergência é mantida mesmo nesses casos limites, obtendo-se uma boa concordância com a simulação numérica.

Deve-se lembrar ainda que a grandeza calculada em (19), (24) e (25), realmente corresponde ao inverso do caminho livre médio (Thouless (1970))<sup>87</sup> pois no lugar de  $G_{oo}/G_{on}$  foi usado  $\langle G_{oo} \rangle / \langle G_{on} \rangle$ , mas a notação " $\lambda$ " é mantida por comodidade.

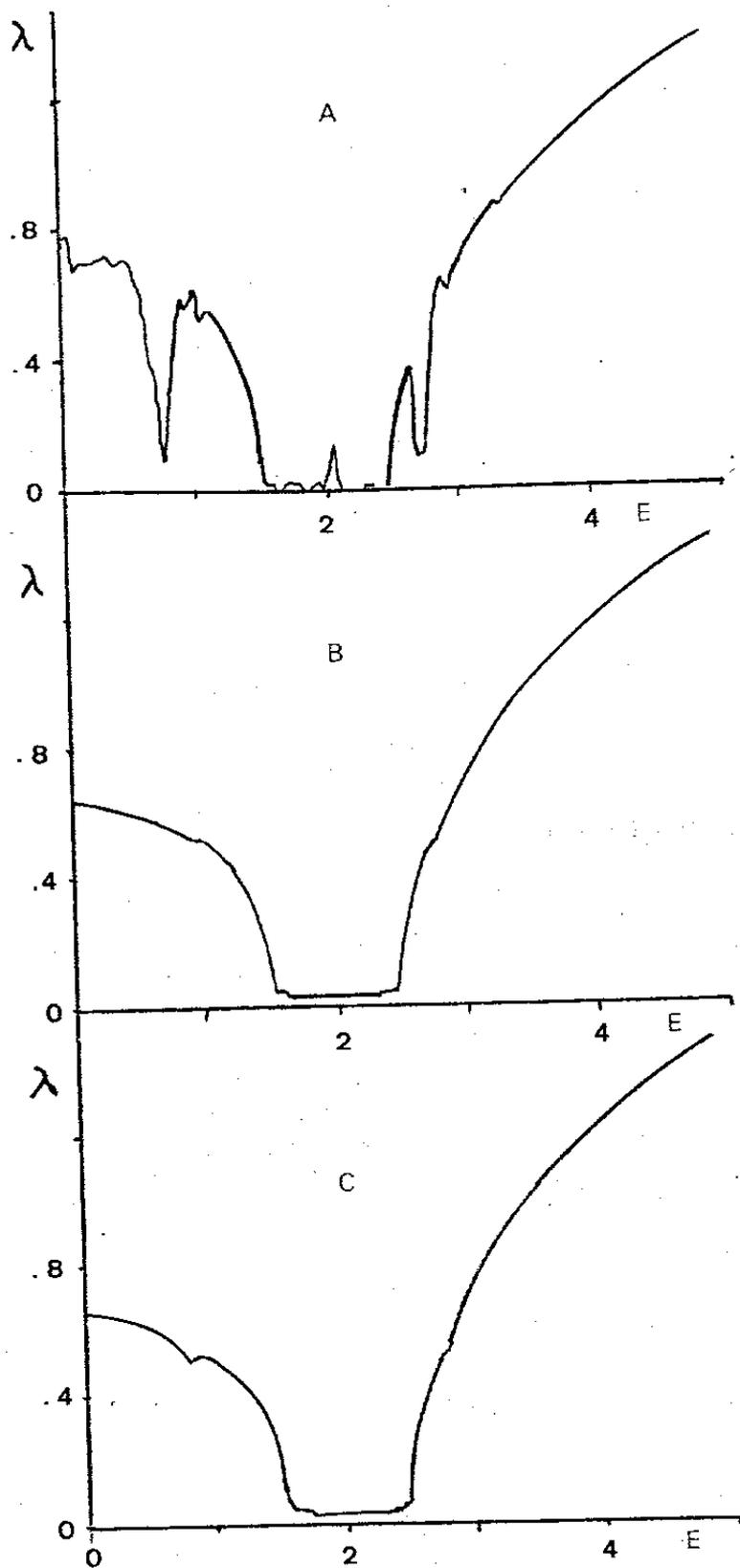


Figura (2): Inverso do comprimento de localização  $\lambda$  vs energia para  $\delta/V = 3$ ,  $X = 1/2$  e  $\Gamma = -0.9$ . (A), (B) e (C) correspondem aos cálculos de RATM, RCPM e simulação numérica respectivamente.

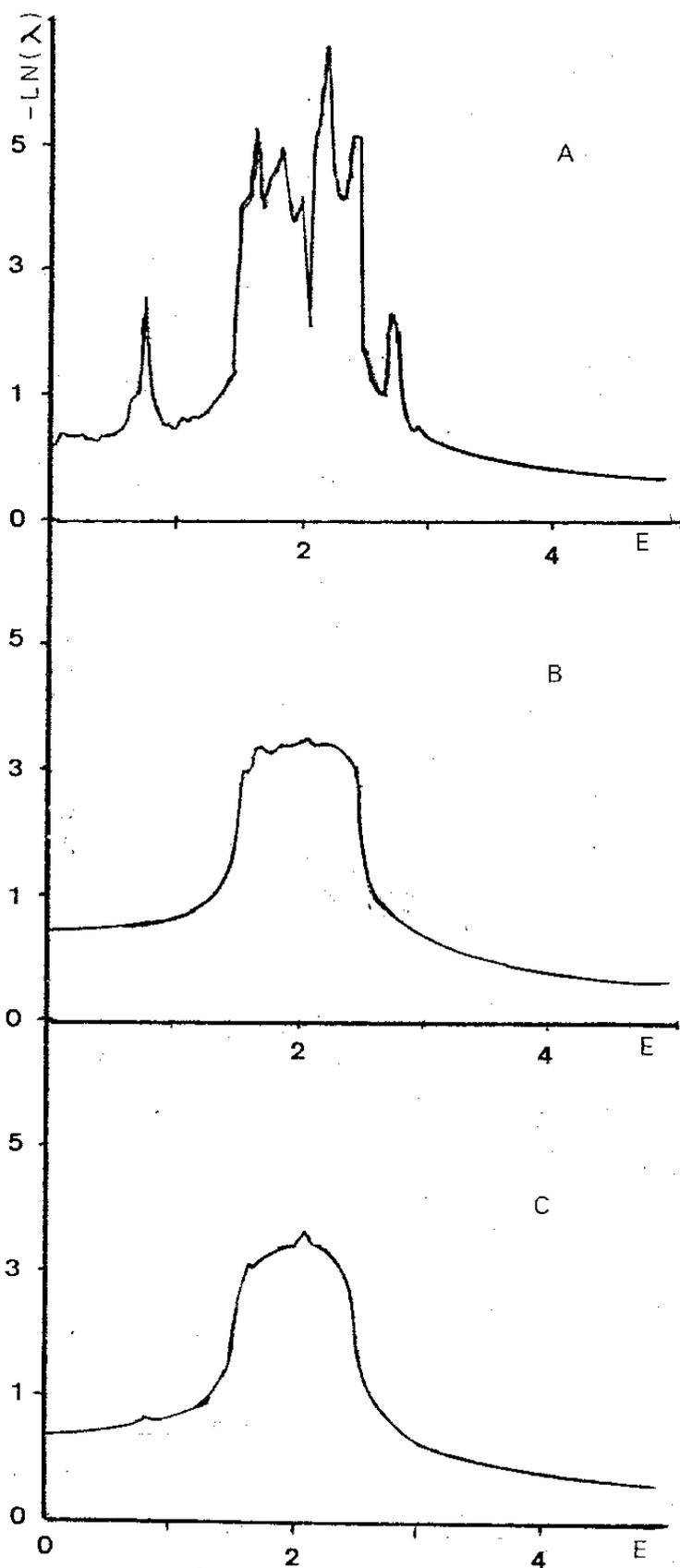


Figura (3): Logaritmo do comprimento de localização  $-LN(\lambda)$  vs energia, para  $\delta/v = 3$ ,  $X = 1/2$  e  $\Gamma = -0.9$ . (A), (B) e (C) correspondem aos cálculos de RATM, RCPM e simulação numérica respectivamente.

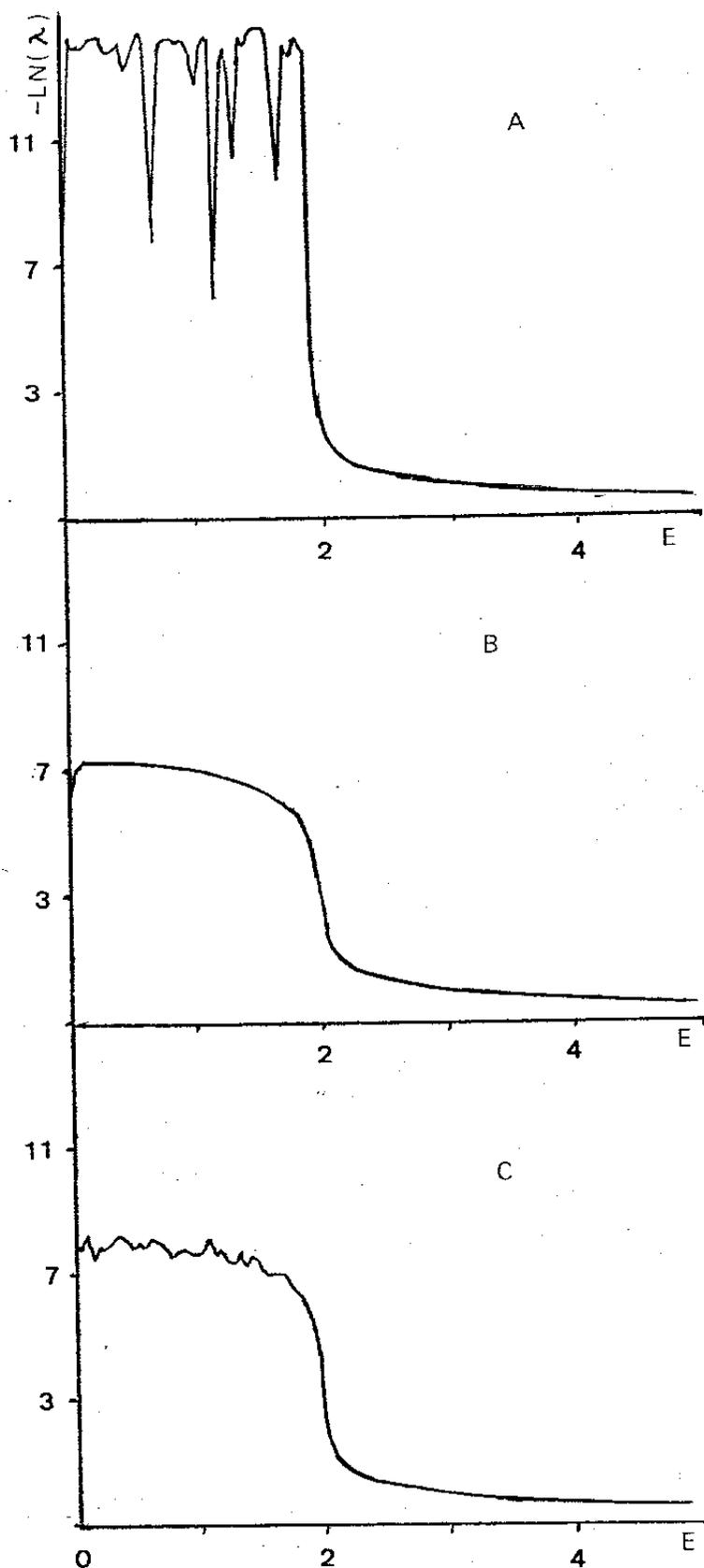


Figura (4): Logaritmo do comprimento de localização  $-\text{LN}(\lambda)$  vs energia, para  $\delta/V = 0.1$ ,  $X = 1/2$  e  $\Gamma = 0$ . As figuras (A), (B) e (C) correspondem aos cálculos de RATM, RCPM e simulação numérica respectivamente.

## CAPÍTULO VIII

## COMENTÁRIOS FINAIS

Neste trabalho, várias seções foram dedicadas à revisão de técnicas importantes no estudo de sistemas desordenados. Por exemplo, a solução via dizimação da cadeia linear no Capítulo II, a formulação da estatística para ordem de curto alcance<sup>54</sup> no Capítulo III, os métodos convencionais de teoria de ligas<sup>27,30,34</sup> no Capítulo IV, as teorias RVCM e RATM<sup>113</sup> no Capítulo VII. Entretanto, várias contribuições originais foram também apresentadas. As mais importantes em ordem de aparição são: a extensão das técnicas de dizimação exata para solução da "Triangular Sierpinski Gasket"; a solução formal via renormalização da teoria de espalhamento e o estudo de alguns sistemas de largura finita via dizimação exata no Capítulo II<sup>114</sup>; a formulação da estatística para ordem de longo alcance e a formulação simultânea para ordem de curto e longo alcance no Capítulo III; a derivação e estudo de RCPM<sup>55</sup> no Capítulo V; a derivação e estudo de RVCM incluindo-se ordem de longo alcance e o estudo autoconsistente da ordem magnética no Capítulo VI; e o estudo da localização via RCPM<sup>115</sup> no Capítulo VII. Ainda outros resultados menores podem ser citados, dentre eles, o cálculo exato dos onze primeiros momentos da densidade de estados de uma liga  $A_x B_{1-x}$  desordenada<sup>82</sup>, utilizado no Capítulo V e a aproximação de bandas rígidas apresentada no Apêndice D.

Em todos os exemplos que envolvem um Hamiltoniano de ligação forte desordenado, somente desordem diagonal foi considerado, embora, a flexibilidade dos métodos de eliminação aproximada apresentados nesta tese, permite a inclusão de qualquer

tipo de desordem substitucional. O desordem químico não diagonal é indiretamente incluído desde que as integrais de transferência sejam tais que  $V_{ij} = \xi_i V \xi_j$ , condição satisfeita pela escolha  $V_{ij} = \sqrt{V_{ii} V_{jj}}$  sugerida por cálculos KKR ou Huckel, e, em geral, razoável na aproximação de ligação forte. Nesse caso, a redefinição das energias atômicas  $E_i$ :

$$E_i \rightarrow \bar{E}_i(z) \equiv z - \frac{z - E_i}{\xi_i^2}$$

determina a função de Green e a densidade de estados através de um Hamiltoniano efetivo  $\bar{H}(z)$ , com somente desordem diagonal<sup>28</sup>. Efeitos de desordem ambiental, importantes no estudo de magnons e vibrações de rede serão estudados em trabalhos posteriores.

Em razão da clareza das idéias físicas envolvidas nos processos de renormalização no espaço real, evidenciada na simplicidade da computação numérica e nas possibilidades de inclusão de vários tipos de desordem e correlação, conclui-se que os métodos apresentados nesta tese representam uma importante contribuição ao estudo de sistemas desordenados. Por outro lado, o sucesso das técnicas de dizimação exata na descrição das densidades de estados de sistemas de largura finita encoraja posteriores aplicações dessas em alguns sistemas reais mencionados no Capítulo I.

Cálculos da estrutura eletrônica de sistema de dimensão não inteira podem também ser posteriormente estudados em detalhe, assim como as propriedades de localização desses e da rede de Bethe, resolvida recentemente por d'Albuquerque e Castro (1984) através da eliminação aproximada em um sistema que converge à rede de Bethe. Alternativamente, pode ser utilizada uma interessante técnica de dizimação por "clusters" (agregados) fini-

tos recentemente desenvolvida por Makler et. al. (1985).

É interessante notar, em relação ao modelo do Capítulo V, que nas análises teóricas do problema de magnetismo e ordem de longo alcance encontrados na literatura<sup>117,118</sup>, um ou outro efeito são ignorados, mas, Moran-Lopez e Falicov (1979) mostraram que, dessa forma, são obtidos resultados diferentes nos dois casos. A interdependência do magnetismo e a ordem de longo alcance em ligas binárias foi estabelecida experimentalmente por McDaniel & Foiles (1974). A teoria autoconsistente apresentada no Capítulo V introduz a idéia de tratar esses efeitos como somente um. A generalização a sistemas reais em três dimensões não é direta, mas o tratamento autoconsistente pode ser aplicado em Hamiltonianos com interação mais complicada, através de, por exemplo, teorias de campo médio.

Alguns avanços no estudo de efeitos simultâneos de ordem de curto e longo alcance, através da estatística derivada na Seção III.4, mostram em fase preliminar, que os métodos de dizimação aproximada podem ser aplicados nesses casos, importantes, desde que as ordens de curto e longo alcance coexistem em sistemas reais.

## REFERÊNCIAS

1. R.E. Peferls, "Quantum Theory of Solids", (1955) (London Oxford University Press).
2. J.C. Scott, A.F. Garito e A.J. Heeger, Phys. Rev., B10, 3131 (1974).
3. A.J. Heeger e A.F. Garito, "Low-Dimensional Cooperative Phenomena", (1974), ed. por H.J. Keller (New York, Plenum).
4. E.F. Rybaczewski, L.S. Smith, A.F. Garito, A.J. Heeger e B. Silbernagel, Phys. Rev., B14, 2746 (1976).
5. J.J. André, A. Biber e F. Gautier, Ann. Phys. 1, 145 (1976).
6. G.D. Stuky, A.J. Schultz e J.M. Williams, Ann. Rev. Mater. Sci., 7, 301 (1977).
7. J. Hubbard, Phys. Rev., B17, 494 (1978).
8. A.J. Epstein e J.S. Miller, Scient. Amer., outubro (1979), p. 52.
9. D. Jérôme e H.J. Schulz, Adv. in Physics, 31, 299 (1982).
10. W.P. Su, J.R. Schrieffer e A.J. Heeger, Phys. Rev., B22, 2099 (1980).
11. R.A. Harris e D. Jérôme, J. Phys., 51, 5034 (1969).
12. M. Whangbo e R. Hoffmann, J. Am. Chem. Soc., 100, 6093 (1978).
13. R.H. Friend e D. Jérôme, J. Phys. C12, 1441 (1979).
14. S. Mazundar e A.N. Bloch, Phys. Rev. Lett., 50, 207 (1983).
15. L. Esaki e R. Tsu, IBM J. Res. Dev., 14, 61 (1970).
16. A.Y. Cho, Appl. Phys. Lett., 19, 467 (1971).
17. L. Esaki e L.L. Chang, Phys. Rev. Lett., 33, 495 (1974).
18. K. Mascke e Ph. Schmid, Phys. Rev., B12, 4312 (1975).
19. K. Mascke e H. Overhof, Phys. Rev., B15, 2058 (1977).
20. L. Esaki e F.H. Pollack, Phys. Rev. Lett., 46, 1230 (1981).
21. J.D. Dow, Shang Yuan Ren e K. Hess, Phys. Rev., B25, 6218 (1982).

22. R. Kronig e W.C. Penney, Proc. Roy. Soc., 130, 499 (1931).
23. H.M. James e A.S. Ginzburg, J. Chem. Phys., 57, 840 (1953).
24. H. Schmidt, Phys. Rev., 105, 425 (1957).
25. H.L. Frisch & S.P. Lloyd, Phys. Rev., 120, 1175 (1960).
26. R.E. Borland, Proc. Roy. Soc., A274, 529 (1963).
27. P. Soven, Phys. Rev., 156, 809 (1967).
28. H. Shiba, Prog. Theor. Phys., 46, 77 (1971).
29. F. Browsers, F. Ducastelle & J. Van der Rest, J. Phys., F3, 1704 (1973).
30. J. Rossler, G. Martinez & M. Kiwi, Phys. Rev., B21, 5511 (1980).
31. J.S. Faulkner & J. Koringa, Phys. Rev., 122, 390 (1961).
32. L. Schwartz, H. Krakauer & H. Fukuyama, Phys. Rev. Lett., 30, 746 (1973).
33. C.E.T. Gonçalves da Silva, J. Phys., C12, 480 (1979).
34. J. Rossler & E. Lazo, J. Phys., C14, 3499 (1981) (e referências nesse citadas).
35. P.W. Anderson, Phys. Rev., 109, 1492 (1958).
36. H. Matzuda, Prog. Theor. Phys., 27, 811 (Osaka 1962).
37. C.N. Yang, Phys. Rev. Lett., 19, 1312 (1967).
38. E.H. Lieb & F.Y. Wu, Phys. Rev. Lett., 20, 1445 (1968).
- 38a. E. Lieb e D.C. Mattis, Phys. Rev. 125, 164 (1962).
- 38b. E. Lieb e D.C. Mattis, J. Math. Phys. 3, 749 (1962).
39. J.E. Gubernatis & V.L. Taylor, J. Phys., C6, 1889 (1973).
40. J.D. Joannopoulos & M.L. Cohen, Solid State Phys., 31, 71 (1976), ed. por H. Ehrenreich, F. Seitz & H.D. Turnbull (NY, Academic Press).
41. H. Ehrenreich & L.M. Schwartz, Solid State Physics 31, 150 (1976), ed. por H. Ehrenreich, F. Seitz & H.D. Turnbull (NY, Academic Press).
42. J. Hubbard, Phys. Rev., B19, 1828 (1979).

43. R. Haydock, Solid State Physics, 35, 216 (1980), ed. por H. Ehrenreich, F. Seitz & H.D. Turnbull (NY, Academic Press).
44. J.M. Ziman, "Models of Disorder" (1979), ed. por Cambridge University Press, London.
45. P. Herdos & R.C. Herndon, Advances in Physics, 31, 65 (1982).
46. M.O. Robbins & L.M. Falicov, Phys. Rev., B25, 2343 (1982).
47. L.M. Falicov & F. Yndurain, Phys. Rev., B12, 5664 (1979).
48. A. Gonis & J.W. Garland, Phys. Rev., B18, 3999 (1978).
49. Yu M. Ivanchenko, A.I. Kosinkaya & A.A. Lisyanskii, Solid St. Comm., 38, 297 (1981).
50. K.G. Wilson, Rev. Mod. Phys., 47, 773 (1975).
51. C.E.T. Gonçalves da Silva & B. Koiller, Solid St. Comm., 40, 215 (1981).
52. 100.000 átomos.
53. G. Rickayzen, "Green's Function and Condensed Matter", ed. por Academic Press, London (1980).
54. M.O. Robbins & B. Koiller, Phys. Rev., B12, 7703 (1983).
55. R.J. Ramirez Ibañez e C.E.T. Gonçalves da Silva, Phys. Rev., B31, 2464 (1985).
56. C.E.T. Gonçalves da Silva & P. Schlotmann, Solid St. Comm., 41, 819 (1982).
57. J. Hubbard, Proc. Roy. Soc., A281, 401 (1964).
58. J. Hubbard, Proc. Roy. Soc., A276, 238 (1963).
59. F. Guínea, J. Sanchez-Dehesa & F. Flores, Atas da 1<sup>a</sup> Escola Brasileira de Semicondutores, 1983.
60. M.C. dos Santos, C.P. de Melo & H.S. Brandi, Solid State Commun. 52, 99 (1984).
61. E. Domany, S. Alexander, D. Bensimon & L. Kadanoff, Phys. Rev., B28, 3110 (1983).

62. H. Aoki, J. Phys., C13, 3369 (1980).
63. A.C.N. de Magalhães, C. Tsallis & G. Schwacheim, J. Phys. C14, 1393 (1981).
64. J.M. Langlois, A.M.S. Tremblay & B.W. Southern, Phys. Rev., B27 (1983).
65. A.M.S. Tremblay, "preprint" (1984).
66. P.M. Oliveira, M.A. Continentino & E.V. Anda, Phys. Rev., B29, 2808 (1984).
67. E.V. Anda, S.S. Makler, M.A. Continentino & P.M. Oliveira, J. Phys., C17, 4101 (1984).
68. T. d'Albuquerque e Castro, J. Phys., C17, 5945 (1984).
69. B.W. Southern & P.D. Loly, "preprint" (1984).
70. T. Morita & T. Horigushi, J. Math. Phys., 12, 981 (1971).
71. B. Koiller, M.A. Davidovich & C.E.T. Gonçalves da Silva, Nota Científica, PUC-Rio de Janeiro, 1981.
72. B. Koiller, M.O. Robbins, M.A. Davidovich & C.E.T. Gonçalves da Silva, Solid St. Comm., 45, 955 (1983).
73. E.N. Economu & C.T. White, Phys. Rev. Lett., 38, 289 (1977).
74. C.T. White & E.N. Economu, Phys. Rev., B15, 3742 (1977).
75. R.C. Kitler & L.M. Falicov, J. Phys., C9, 4259 (1976).
76. R.C. Kitler & L.M. Falicov, Phys. Rev., B18, 2506 (1978).
77. D.W. Taylor, Phys. Rev., 156, 809 (1967).
78. B. Laks & G.G. Cabrera, Phys. Rev., B20, 2269 (1979).
79. P. Dean, Proc. Roy. Soc., 254, 507 (1960).
80. H. Matzuda, Suppl. Prog. Theor. Phys., 45, 56 (1970), e referências neste citadas.
81. S. Minami & J. Hori, Suppl. Prog. Theor. Phys., 45, 87 (1970).
82. R.J. Ramirez Ibañez, "Cálculo exato dos 11 primeiros momentos", (1984) (não publicado).
83. R. Ramirez & M. Orzag, J. Phys., A14, L117 (1981).

84. H. Fukuyama & H. Ehrenreich, Phys. Rev., B7, 3266 (1973).
85. L.M. Falicov, W. Hanke & M.B. Maple, eds., "Valence Fluctuations in Solids", (North Holland, 1981).
86. R.M. Martín & J.W. Allen, J. Appl. Phys., 50, 7561 (1979).
87. D.J. Thouless, J. Phys. C3, 1559 (1970); J. Phys. C5, 77 (1972).
88. D.J. Thouless, Physics Reports, C13, 94 (1974).
89. G. Theodorou & M.H. Cohen, Phys. Rev., B13, 4597 (1976).
90. C.E.T. Gonçalves da Silva, J. Phys., C12, 489 (1979).
91. P.W. Anderson, D.J. Thouless, E. Abrahams & D.S. Fisher, Phys. Rev., B22, 3519 (1980).
92. A.D. Stone, J.D. Joannopoulos & D.J. Chadi, Phys. Rev., B24, 5583 (1981).
93. S. Alexander, J. Bernasconi, W.R. Schneider & R. Orbach, Rev. Mod. Phys., 53, 175 (1981).
94. R.J. Ramirez Ibañez, "Notas em CPA; Ordem de curto alcance", (1984) (não publicado).
95. M. Ya Azbel, Phys. Rev. Lett., 43, 1954 (1979).
96. J.B. Sokoloff, Phys. Rev., B22, 5823 (1980).
97. J.B. Sokoloff, Phys. Rev., B23, 6422 (1981).
98. C.M. Soukolis & E.N. Economu, Phys. Rev. Lett., 48, 1043 (1982).
99. K. Maschke & Ph. Schmidt, Phys. Rev., B12, 4312 (1975).
100. K. Maschke & H. Overhof, Phys. Rev., B15, 2058 (1977).
101. M. Kohmoto, L.P. Kadanoff & Chao Tang, Phys. Rev. Lett., 50, 1870 (1983).
102. S. Ostlund, R. Pandit, D. Rand, H.J. Schellnhuber & E.D. Siggia, Phys. Rev. Lett., 50, 1873 (1983).
103. C.P. de Melo, H.S. Brandi & A.S. da Gama, Comun. pessoal (1983).

104. J.J. Forney, K. Maschke & E. Mooser, J. Phys., C10, 1887 (1977).
105. H. Fukuyama, Surf. Sci., 113, 489 (1982).
106. G. Marques, Tese de Doutorado, University of California, San Diego (1982).
107. W.J. Skocpol, L.D. Jackel, E.L. Hu, R.E. Howard & L.A. Fetter, Phys. Rev. Lett., 49, 951 (1982).
108. F. Stern & S. Das Sarma, Phys. Rev., B30, 840 (1984).
109. Y.R. Yuan, K. Mohamed, M.A.A. Pudensi & J.L. Merz, Appl. Phys. Lett., 45, 739 (1984).
110. F. Stern, Atas da 2<sup>a</sup> Escola Brasileira de Semicondutores, (1984).
111. L.J. Sham, Atas da 2<sup>a</sup> Escola Brasileira de Semicondutores, (1984).
112. M.J. Feigenbaum, Physica D7, 16 (1983).
113. M.O. Robbins & B. Koiller, submetido Phys. Rev. B, (1985).
114. R.J. Ramirez Ibañez & C.E.T. Gonçalves da Silva, "Atas do IV Simposio Chileno de Física" (1984), Santiago, Chile.
115. R.J. Ramirez Ibañez & C.E.T. Gonçalves da Silva, (Submetido a "SLAFES 85", Mar del Plata, Argentina).
116. S.S. Makler, P.M. Oliveira & E.V. Anda, (preprint) (1985).
117. F. Brouers & A.V. Vedayev, Solid St. Comm., 9, 1521 (1971).
118. A. Theumann, J. Phys., C7, 2328 (1974).
119. J.L. Moran-Lopez & L.M. Falicov, Solid St. Comm., 31, 325 (1979).
120. T.W. McDaniel & C.W. Foiles, Solid St. Comm., 14, 835 (1974).

APÊNDICE A

MÉTODO DA MATRIZ DE TRANSFERÊNCIA EM UMA CADEIA PURA

A função de Green  $G$  de um sistema unidimensional descrito por um Hamiltoniano de ligação forte com energias atômicas  $\epsilon_0$ , e integrais de transferência  $V_0$ , não nulo, somente para primeiros vizinhos satisfaz

$$(Z - \epsilon_0)G_{00} = 1 + V_0(G_{10} + G_{-1,0}) \quad , \quad (1a)$$

$$(Z - \epsilon_0)G_{10} = V_0(G_{20} + G_{00}) \quad , \quad (1b)$$

.

.

.

$$(Z - \epsilon_0)G_{n0} = V_0(G_{n+1,0} + G_{n-1,0}) \quad , \quad (1c)$$

onde  $G_{ij} = \langle i | G | j \rangle$ , e os  $|i\rangle$  são estados de Wannier.

Supõe-se então, que existe um  $\phi$  tal que:

$$G_{n,0} = \phi G_{n-1,0} \quad . \quad (2)$$

Substituindo-se (2) em (1b), obtêm-se quando  $G_{00}$  é não nulo,

$$V_0 \phi^2 - (Z - \epsilon_0)\phi + V_0 = 0 \quad (3a)$$

ou seja

$$\phi = \frac{Z - \epsilon_0 \pm \sqrt{(Z - \epsilon_0)^2 - 4 V_0^2}}{2V_0} \quad (3b)$$

Substituindo-se ainda, (2) em (1a), se tem

$$G_{oo} = \frac{1}{Z - \epsilon_o - 2V_o \phi} = \frac{\pm}{\sqrt{(Z - \epsilon_o)^2 - 4V_o^2}} \quad (4)$$

A densidade de estados  $\tilde{\epsilon}$  é então dado por:

$$\rho(\epsilon) = -\frac{1}{\pi} \text{Im}(G_{oo}(\epsilon + i0^+)) \quad , \quad (5)$$

$$\rho(\epsilon) = \begin{cases} \frac{1}{\pi} \frac{1}{\sqrt{4V_o^2 - (\epsilon - \epsilon_o)^2}} & \text{se } |\epsilon - \epsilon_o| \leq \frac{4V_o}{2} \\ 0 & \text{outro caso} \end{cases} \quad (6)$$

$$(|\epsilon - \epsilon_o| > 2V_o)$$

APÊNDICE B

CÁLCULO FORMAL EXPLÍCITO DE  $G^{(1)}$

Considerando-se a forma explícita de  $G^{(0)}$  na relação II.21, a projeção em II.23a pode ser escrita

$$G^{(1)} = P_p^{(0)} (1 - G_o v^{(0)})^{-1} G_o P_p^{(0)} \quad , \quad (1)$$

e, introduzindo-se o operador identidade  $P_p^{(0)} + P_i^{(0)}$ , tem-se pelo caráter diagonal de  $G_o$ :

$$P_p^{(0)} G_o P_p^{(0)} = G_o^p \equiv G_1 \quad , \quad (2)$$

$$P_i^{(0)} G_o P_i^{(0)} \equiv G_o^i \quad , \quad (3)$$

$$P_p^{(0)} G_o P_i^{(0)} = 0 \quad . \quad (4)$$

Disto resulta,

$$G^{(1)} = P_p^{(0)} (1 - G_o v^{(0)})^{-1} P_p^{(0)} G_1 \quad . \quad (5)$$

Trabalhando com o termo entre parênteses,

$$G_o v^{(0)} = (G_o^p + G_o^i) (H_{pi} + H_{ip}) = G_o^p H_{pi} + G_o^i H_{ip} \quad , \quad (6)$$

pode-se escrever

$$G^{(1)} = P_p^{(0)} [1 - (G_o^p H_{pi} + G_o^i H_{ip})]^{-1} P_p^{(0)} G_1 \quad . \quad (7)$$

Introduzindo agora, a identidade de operadores

$$[1-(A+B)]^{-1} = (1-A)^{-1} + (1-A)^{-1}B[1-(A+B)]^{-1}, \quad (8)$$

e a notação simplificada,  $A_{pi} \equiv G_{o\ pi}^P$  e  $B_{ip} \equiv G_{o\ ip}^i$ , tem-se para (7)

$$\begin{aligned} P_P^{(o)} [1-(A_{pi}+B_{pi})]^{-1} P_P^{(o)} &= \\ &= P_P^{(o)} \{ (1-A_{pi})^{-1} + (1-A_{pi})^{-1}B_{ip} [1-(A_{pi}+B_{ip})]^{-1} \} P_P^{(o)}, \end{aligned} \quad (9)$$

Expandindo o primeiro termo do segundo membro,

$$(1-A_{pi})^{-1} = 1+A_{pi}, \quad (10)$$

pois  $A_{pi}A_{pi} = 0$ , e, introduzindo o operador identidade  $P_P^{(o)} + P_i^{(o)}$ , resulta

$$\begin{aligned} P_P^{(o)} [1-(A_{pi}+B_{ip})]^{-1} P_P^{(o)} &= \\ &= P_P^{(o)} + P_P^{(o)} (1-A_{pi})^{-1} B_{ip} P_P^{(o)} [1-(A_{pi}+B_{ip})]^{-1} P_P^{(o)}. \end{aligned} \quad (11)$$

Esta expressão pode ser reordenada para ter

$$P_P^{(o)} [1-(A_{pi}+B_{ip})]^{-1} P_P^{(o)} = [1-P_P^{(o)} (1-A_{pi})^{-1} B_{ip} P_P^{(o)}]^{-1}, \quad (12)$$

onde,

$$\begin{aligned}
 P_p^{(0)} (1 - A_{pi})^{-1} B_{ip} P_p^{(0)} &= P_p^{(0)} [(1 + A_{pi}) B_{ip}] P_p^{(0)} \\
 &= A_{pi} B_{ip} \quad , \quad (13)
 \end{aligned}$$

tendo-se finalmente

$$\begin{aligned}
 G^{(1)} &= [1 - G_o^P H_{pi} G_o^i H_{ip}]^{-1} G_o^P \\
 &= [(G_o^P)^{-1} - H_{pi} G_o^i H_{ip}]^{-1} \quad . \quad (14)
 \end{aligned}$$

APÊNDICE C

RELAÇÕES DE RECORRÊNCIA PARA RCPM

Considerando-se as definições V.36 e substituindo-se em V.33a, se tem

$$(Z-\Sigma)[-1+(Z-\Sigma)a_{\alpha\gamma}^{(N+1)}] = \sum_{\beta} P_{\alpha\beta\gamma}^{(N)} \{ (Z-\Sigma)[-1+(Z-\Sigma)a_{\alpha\beta}^{(N)}] + \frac{(Z-\Sigma)^4 (b_{\alpha\beta}^{(N)})^2 (Z-\Sigma)[-1+(Z-\Sigma)a_{\beta\gamma}^{(N)}]}{(Z-\Sigma)^3 d_{\alpha\beta\gamma}^{(N)}} \} , \quad (1)$$

e dividindo-se os dois membros por  $(Z-\Sigma) \neq 0$ , resulta

$$-1+(Z-\Sigma)a_{\alpha\gamma}^{(N+1)} = \sum_{\beta} P_{\alpha\beta\gamma}^{(N)} [-1+(Z-\Sigma)a_{\alpha\beta}^{(N)}] + \frac{(b_{\alpha\beta}^{(N)})^2 (Z-\Sigma)[-1+(Z-\Sigma)a_{\beta\gamma}^{(N)}]}{d_{\alpha\beta\gamma}^{(N)}} , \quad (2)$$

mas, como  $\sum_{\beta} P_{\alpha\beta\gamma}^{(N)} = 1$ , o termo "-1" é eliminado nos dois lados da equação. Dividindo-se novamente por  $(Z-\Sigma)$  se obtém finalmente:

$$a_{\alpha\gamma}^{N+1} = \sum_{\beta} P_{\alpha\beta\gamma}^{(N)} \{ a_{\alpha\beta}^{(N)} + \frac{(b_{\alpha\beta}^{(N)})^2 [(Z-\Sigma)a_{\beta\gamma}^{(N)} - 1]}{d_{\alpha\beta\gamma}^{(N)}} \} . \quad (3)$$

Substituindo-se agora as definições V.36 em V.33b, se tem

$$(Z-\Sigma)^2 b_{\alpha\gamma}^{(N+1)} = \sum_{\beta} P_{\alpha\beta\gamma}^{(N)} \frac{(Z-\Sigma)^5 b_{\alpha\beta}^{(N)} b_{\beta\gamma}^{(N)}}{(Z-\Sigma)^3 d_{\alpha\beta\gamma}^{(N)}} , \quad (4)$$

e assumindo-se também  $Z \neq \Sigma$ , resulta

$$b_{\alpha\gamma}^{(N+1)} = \sum_{\beta} P_{\alpha\beta\gamma}^{(N)} \frac{b_{\alpha\beta}^{(N)} b_{\beta\gamma}^{(N)}}{d_{\alpha\beta\gamma}^{(N)}} \quad (5)$$

## APÊNDICE D

### APROXIMAÇÃO DE BANDAS, RÍGIDAS

Considerando-se a relação A.6, a densidade de estados de uma cadeia pura na região onde é não nula, com  $\varepsilon_0 = \varepsilon_\sigma^\mu$  e  $V_0 = 1$ , é dado por

$$\rho_\sigma^\mu(\varepsilon) = \frac{1}{\pi} \frac{1}{\sqrt{4 - (\varepsilon - \varepsilon_\sigma^\mu)^2}} \quad (1)$$

Então, o número de elétrons de spin  $\sigma$  na subrede  $\mu$  é:

$$\begin{aligned} n_\sigma^\mu(E_f) &= \int_{-\infty}^{E_f} \rho_\sigma^\mu(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{E_f} \frac{d\varepsilon}{\sqrt{4 - (\varepsilon - \varepsilon_\sigma^\mu)^2}} \\ &= \frac{1}{2} + \frac{1}{\pi} \arcsen \left( \frac{\varepsilon_f - \varepsilon_\sigma^\mu}{2} \right) \end{aligned}$$

Dessa maneira, no algoritmo de solução para o caso ferromagnético da seção VI.6 utiliza-se a seguinte analogia (omitindo-se o  $\mu$ ):

$$\begin{aligned} \varepsilon_\uparrow(1) &= \varepsilon_0 + U \quad \text{com probabilidade } P_\downarrow(1) = n_\downarrow \\ \varepsilon_\uparrow(2) &= \varepsilon_0 \quad \text{com probabilidade } P_\downarrow(2) = 1 - n_\downarrow \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \varepsilon_\downarrow(1) &= \varepsilon_0 + U \quad \text{com probabilidade } P_\uparrow(1) = n_\uparrow \\ \varepsilon_\downarrow(2) &= \varepsilon_0 \quad \text{com probabilidade } P_\uparrow(2) = 1 - n_\uparrow \end{aligned}$$

Em consequência, o algoritmo de solução é (com  $\varepsilon_\sigma = \varepsilon_0 + Un_{-\sigma}$ ):

i) entrada  $E_f, n, m$

$$\text{ii) } n_{\uparrow} = \frac{1}{2} (n+m) \equiv P_{\uparrow}(1) = 1 - P_{\uparrow}(2)$$

$$n_{\downarrow} = \frac{1}{2} (n-m) \equiv P_{\downarrow}(1) = 1 - P_{\downarrow}(2)$$

iii) redefinem-se o  $n_{\alpha}$ :

$$n_{\uparrow} \Rightarrow P_{\downarrow}(1) \cdot n_{\uparrow}(E_f, \epsilon_{\uparrow}(1)) + P_{\downarrow}(2) \cdot n_{\uparrow}(E_f, \epsilon_{\uparrow}(2))$$

$$n_{\downarrow} = P_{\uparrow}(1) \cdot n_{\downarrow}(E_f, \epsilon_{\downarrow}(1)) + P_{\uparrow}(2) \cdot n_{\downarrow}(E_f, \epsilon_{\downarrow}(2))$$

$$\text{iv) } n = n_{\uparrow} + n_{\downarrow}$$

$$m = n_{\uparrow} - n_{\downarrow}$$

v) retorna-se ao (ii).

No caso antiferromagnético são necessárias as duas subredes ( $\mu = \alpha, \beta$ ), e  $\epsilon_{\alpha}^{\mu} = \epsilon_0 + U n_{-\alpha}^{\mu}$ , e trabalhando com somente uma direção de spin, se constroi a seguinte analogia:

$$\begin{aligned} \epsilon_{\uparrow}^{\alpha}(1) &= \epsilon_0 + U & \text{com probabilidade } P_{\downarrow}^{\alpha}(1) &= n_{\downarrow}^{\alpha} \\ \epsilon_{\uparrow}^{\alpha}(2) &= \epsilon_0 & \text{com probabilidade } P_{\downarrow}^{\alpha}(2) &= 1 - n_{\downarrow}^{\alpha} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \epsilon_{\uparrow}^{\beta}(1) &= \epsilon_0 + U & \text{com probabilidade } P_{\downarrow}^{\beta}(1) &= n_{\downarrow}^{\beta} \\ \epsilon_{\uparrow}^{\beta}(2) &= \epsilon_0 & \text{com probabilidade } P_{\downarrow}^{\beta}(2) &= 1 - n_{\downarrow}^{\beta} \end{aligned}$$

O algoritmo de solução é, nesse caso, o seguinte:

i) entrada  $E_f, n, m_{\alpha}$  ( $m_{\alpha}$  é a magnetização de subredes) com as relações de vínculo  $m = -m_{\alpha}$ ,  $n^{\alpha} = n^{\beta}$

$$\text{ii) } n_{\downarrow}^{\alpha} = \frac{1}{2} (n - m_{\alpha})$$

$$n_{\downarrow}^{\beta} = \frac{1}{2} (n + m_{\alpha})$$

$$\text{iii) } n_{\uparrow}^{\alpha} = P_{\downarrow}^{\alpha}(1) \cdot n(E_f, \epsilon_{\uparrow}^{\alpha}(1)) + P_{\downarrow}^{\alpha}(2) \cdot n(E_f, \epsilon_{\uparrow}^{\alpha}(2))$$

$$n_{\uparrow}^{\beta} = P_{\downarrow}^{\beta}(1) \cdot n(E_f, \epsilon_{\uparrow}^{\beta}(1)) + P_{\downarrow}^{\beta}(2) \cdot n(E_f, \epsilon_{\uparrow}^{\beta}(2))$$

$$\text{iv) } n = n_{\uparrow}^{\alpha} + n_{\uparrow}^{\beta}$$

$$m_{\alpha} = n_{\uparrow}^{\alpha} - n_{\uparrow}^{\beta}$$

v) retorna-se ao (ii).

Tanto no caso ferromagnético quanto no antiferromagnético há rápida convergência à paramagnetismo para qualquer  $E_f$ , se  $I < 4$ . Nos casos com  $I \geq 4$ , qualquer magnetização produzida externamente no sistema é mantida se a energia de Fermi estiver dentro do "gap". Em outros casos, o sistema também é paramagnético.