

Este exemplar corresponde à redação final da tese  
de doutoramento defendida pelo Sr Gerardo Guido  
Martínez Pino, e aprovada pela Comissão Examinadora

24 abril 1989

Mário Foglio

## REDES DE ÍONS DE VALÊNCIA INTERMEDIÁRIA

Gerardo Guido Martínez Pino

Orientador: Dr. Mario Eusebio Foglio

Tese apresentada ao Instituto de Física 'Gleb Wataghin'  
da Universidade Estadual de Campinas como parte dos  
requisitos à obtenção do título de Doutor em Ciências  
- Fevereiro de 1989

CLASSIF, .....

UTOR, .....

..... EX, .....

OMBO BCI/ 16/11

<sup>M</sup>  
I. FÍSICA - UNICAMP

n.º classif. UNICAMP = / D

n.º auto. M 360 N

..... ed. v. .... ex. ....

n.º tombo. ID 1739  
19-05-89

CM-00035306-8

*A mi esposa Gabriela  
a mis hijos Juan Pablo, Alejandro y Rita  
Campinas (1989).*

## Agradecimentos

Desejo agradecer a todos os que fizeram possível que este trabalho tenha sido concluído. Aos meus colegas de curso no Instituto, pelas múltiplas conversas, com e sem sentido. Aos que foram meus professores neste período. Aos meus amigos, velhos e novos, chilenos e brasileiros. À Guillermo Cabrera, quem ajudou na minha vinda à Campinas. À José Chinellato pela sua disposição em ‘levantar o sistema’, inclusive nos fins de semana. À Sieghard por ter me mostrado o L<sup>A</sup>T<sub>E</sub>X. À Bernardo, Rodolfo, Sérgio, Marignez, Lucila, por inúmeras razões. À Marcos, pela sua ajuda com o meu português. E sobretudo à Gabriela, pelo seu apoio constante e pela sua coragem.

Desejo agradecer também à Mario Foglio, amigo e professor, que sugiriu o tema de trabalho da tese, de quem tenho aprendido a honestidade para enfrentar os mais diversos temas que, juntos, desenvolvemos nestes quatro anos.

Agradeço também à Pontificia Universidad Católica de Chile, pelo período inicial em que financiou meus estudos.

Por último, quero agradecer o apoio financeiro da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (Fapesp), através de uma bolsa de doutorado, sem o qual não teria sido possível levar a cabo este trabalho.

## Resumo

Nesta tese estuda-se o problema de uma rede de íons de Valência Intermediária usando um método perturbativo especialmente desenvolvido para estes sistemas. Descrevemos o modelo usando operadores de transferência atômicos entre estados  $f^n$  e  $f^{n+1}$  das camadas internas  $4f$  destes materiais. A interação de hibridização com a banda é tomada como a perturbação do sistema. Para obter os diagramas da série perturbativa usamos a transformação em cumulantes e uma generalização do teorema de Wick para estes operadores iônicos. Com estes diagramas calculamos a função de Green dos elétrons- $f$ . Analisamos dois casos interessantes: a rede de Anderson ( $J_1 = 0, J_2 = 1/2$ ) que simula compostos de Cério, e um modelo com duas configurações magnéticas ( $J_1 = 1/2, J_2 = 1$ ) que simula compostos de Túlio. A aproximação de espalhamento coerente, denominada aproximação de cadeias, abre um gap na densidade de estados na vizinhança do nível localizado que é proporcional ao parâmetro de hibridização reduzido num fator de escala  $D_\mu < 1$ . Esta aproximação, o gap e a forma da curva, lembra o resultado de campo médio do método de "bóson escravo". Correções sucessivas à aproximação de cadeias incluindo correlações a duas partículas mantém a estrutura do gap. Porém, aparecem estados que tendem a preencher este gap na região de Valência Intermediária. Os resultados são analisados nos limites de largura de banda nula, onde se tem a solução exata para comparar e no caso de largura de banda finita, cuja análise é feita numericamente. Pode-se concluir destes resultados que o método aqui desenvolvido tem boas chances de aplicação a sistemas reais.

## Abstract

In this work we address the problem of a lattice of Intermediate Valence ions by using a perturbation method especially designed for these systems. We describe the model with atomic transfer operators between  $f^n$  and  $f^{n+1}$  states of the internal  $4f$  shells of these materials. The hybridization interaction with the band is taken as the perturbation. In order to obtain the diagrams of the perturbative series we have used the cumulant transformation and a generalization of Wick's theorem for these ionic operators. The Green's function for the  $f$ -electrons is calculated within this scheme. Two interesting cases of the model are analysed: the Anderson lattice ( $J_1 = 0$ ,  $J_2 = 1/2$ ) which simulates Cerium compounds, and a case with two magnetic configurations ( $J_1 = 1/2$ ,  $J_2 = 1$ ) which in turn simulates Thulium compounds. The coherent scattering approximation, so-called chain approximation, opens a gap in the density of states near the local energy level which is proportional to the hybridization parameter reduced by a scaling factor  $D_\mu < 1$ . This approximation, the gap and the curve form, recalls the mean field solution of the "slave boson" method. Further corrections to the chain approximation including two-particle correlations keep the gap structure for the LDOS. However, new states appear filling in the gap for the Intermediate Valence region. The results are analysed in the limiting cases of zero bandwidth, where the exact solution is available to compare with, and for the case of finite bandwidth whose analysis can be done numerically. We can conclude from these results that the method, here developed, has good possibilities of application to real systems.

# Conteúdo

Resumo	iii
<b>1 Introdução ao problema da rede</b>	<b>1</b>
1.1 Motivação . . . . .	1
1.2 Operadores de transferência . . . . .	3
1.3 Hamiltoniano modelo . . . . .	6
1.4 Expansão perturbativa em cumulantes . . . . .	8
1.5 Regras de construção de diagramas . . . . .	12
1.6 Cálculo da energia livre . . . . .	15
<b>2 Cálculo de funções de Green</b>	<b>18</b>
2.1 Transformada de Fourier . . . . .	22
2.2 Aproximação de cadeias . . . . .	25
2.3 Diagrama de um-laço . . . . .	31
2.4 Diagramas de ordem superior . . . . .	34
2.5 Método de renormalização . . . . .	41
<b>3 Cálculo de densidades de estados</b>	<b>48</b>
3.1 Limite de banda estreita . . . . .	48
3.1.1 Solução exata caso de Anderson . . . . .	48
3.1.2 Solução exata caso magnético . . . . .	53
3.1.3 Comparação com as cadeias . . . . .	58
3.2 Caso de banda finita . . . . .	60
3.3 Conclusões . . . . .	68
<b>A Sinal associado a um diagrama</b>	<b>70</b>
<b>B Cálculo de fatores de simetria</b>	<b>73</b>
<b>C Procedimento de Yang e Wang</b>	<b>75</b>
Bibliografia	a

# Capítulo 1

## Introdução ao problema da rede

### 1.1 Motivação

Nos últimos anos os sistemas de Valência Intermediária tem despertado um grande interesse teórico e experimental. Prova disso são as diversas Conferências Internacionais que foram dedicadas ao tema recentemente (veja referências [1,2,3,4,5]). Esse interesse tem aumentado com as descobertas de materiais supercondutores de alta temperatura crítica [6]. Isto porque ambos os tipos de compostos apresentam alguns fenômenos em comum: elétrons fortemente correlacionados em bandas de energia estreitas, e a ocorrência de uma supercondutividade aparentemente exótica.

O aspecto característico dos materiais de Valência Intermediária é que nesta fase os íons de terras raras que os compõem tem um número não inteiro de elétrons-f por íon, sendo que alguns destes elétrons entram na banda  $5d6s$  de condução. Nestes materiais os elétrons 4f são portanto itinerantes como são os elétrons-d nos metais de transição. Porém, a forte repulsão Coulombiana na camada 4f parece ser a responsável pelas grandes massas efetivas apresentadas por estes materiais o que gera, por sua vez, uma densidade de estados muito grande perto do nível de Fermi. O coeficiente linear  $\gamma$  do calor específico a  $T = 0$  pode variar entre 0.01 a  $1 J/mol/K^2$  nestes materiais [7] em comparação com 1 a  $10 \underline{m}J/mol/K^2$  dos metais ordinários. Por convenção denomina-se Férmions Pesados aos materiais com  $\gamma > 0.5 J/mol/K^2$ , ou redes de Kondo no caso de Ce. Os materiais de Valência Intermediária são basicamente compostos de terras-raras com um  $\gamma$  relativamente menor que o dos Férmions Pesados, mas grande demais como para serem considerados metais convencionais. Existem também sistemas isolantes, tais como SmS e SmB<sub>6</sub>, que apresentam Valência Intermediária. Neste caso sua grande massa efetiva manifesta-se como um gap de energia extremamente estreito [8].

Apesar destes sistemas terem elétrons em bandas relativamente estreitas, as propriedades dos materiais com elétrons-f fortemente correlacionados tem pouco em comum com os metais de transição. As transições magnéticas dos materiais com metais de transição parecem ser uma consequência do fato que as interações elétron-elétron superam um certo valor crítico. Os aumentos de massa efetiva são moderados. Por outro lado, os elétrons-f itinerantes apresentam um grande aumento de massa. Quando ocorre ordem magnética em sistemas com elétrons-f ela provém de um mecanismo diferente, tipo RKKY, o que parece

indicar uma relativa localização dos elétrons-f.

De fato, os elétrons-f itinerantes se assemelham mais com impurezas magnéticas (4f ou 3d) em metais simples. O problema das impurezas tem sido analisado por mais de duas décadas e suas propriedades físicas já estão relativamente bem caracterizadas. As impurezas tem uma escala de energia relativamente baixa, dada essencialmente pela temperatura de Kondo  $T_K$  [9], que pode ser em alguns casos de 10 K. Isto justifica o fato da susceptibilidade magnética, e o coeficiente  $\gamma$  do calor específico, que dependem de  $1/T_K$ , serem relativamente grandes. Muitos casos de sistemas de Valência Intermediária podem ser analisados com bastante detalhe usando o modelo de impureza, tendo uma boa concordância na comparação com dados experimentais.

Porém, existe uma gama de fenômenos importantes que apresentam comportamento de uma rede em oposição ao comportamento de tipo impureza. A resistividade, por exemplo, obedece uma lei tipo  $T^2$  a baixas temperaturas que é a lei que se obtém de um líquido de Fermi interagente. Particularmente, a supercondutividade em Férmions Pesados, que muitos autores discutem ser de tipo “não-convencional”, é uma manifestação de um estado coerente que só pode se formar com a presença de uma rede cristalina de elétrons-f. Por último, os sistemas que manifestam ordem magnética de longo alcance não podem ser explicados com um modelo de impureza.

Nesta tese estuda-se o problema da rede através de um método perturbativo especialmente desenvolvido para estes sistemas. O problema da rede, como se sabe, não tem uma solução exata como o caso da impureza [10,11,12]. De maneira que devemos recorrer a cálculos aproximados. Um deles é o método perturbativo, onde se escolhe um dos parâmetros do modelo como a perturbação. Geralmente, ela é a interação de hibridização ou de mistura quântica entre os estados do sistema, porém, esta não é a única escolha possível (veja métodos alternativos onde a repulsão Coulombiana [13] ou ainda onde as integrais de hopping [14,15] da banda são tomadas como a perturbação do sistema).

Para tratar estes sistemas achamos conveniente usar os operadores de transferência de Hubbard [16] para descrever as configurações 4f dos átomos de terras raras, o que junto com uma descrição simples das bandas de condução definem o nosso Hamiltoniano não-perturbado. Tomamos a hibridização dos estados como a perturbação do sistema. Neste esquema surge uma dificuldade imediata pelo fato dos operadores de transferência atômicos não obedecerem as estatísticas de Bose ou de Fermi. Isto leva a que o teorema de Wick deixe de ser válido na expansão e portanto as técnicas convencionais de muitos-corpos com diagramas de Feynman não são mais aplicáveis. Para contornar esta dificuldade seguimos o mesmo roteiro iniciado por Hewson [17], que calculou a energia e a susceptibilidade até quarta ordem na hibridização usando este esquema. De maneira que o trabalho desta tese pode ser visto como uma extensão do método de Hewson, em particular no que se refere ao cálculo da função de Green dos elétrons-f. Para fazer isto tivemos que reformular o problema a partir do estabelecimento das regras de construção dos diagramas numa expansão em potências da hibridização baseada em valores médios cumulantes.

Basicamente o esquema da tese consiste no seguinte: Na próxima seção deste capítulo apresentamos os operadores de transferência de Hubbard na forma como serão usados no nosso tratamento. Com a ajuda deles propomos um Hamiltoniano modelo para nosso sis-

tema. Depois fazemos o cálculo na expansão em cumulantes para ficar somente com diagramas conectados na nossa teoria. Com isto estamos em condições de estabelecer as regras de construção dos diagramas que aparecem na expansão. Por último, calculamos a energia livre do sistema nas ordens mais baixas para ver como funcionam as regras neste caso particular.

No capítulo 2 desenvolvemos o cálculo de funções de Green com a técnica esboçada anteriormente. Para isso achamos conveniente realizar este cálculo no espaço de Fourier. Depois de discutir as formas básicas que adquirem os propagadores livres iniciamos sua renormalização, onde a forma mais simples desta é a chamada aproximação de cadeias. Discutimos com bastante detalhe esta aproximação porquanto é a base de todos os nossos cálculos. Restringimo-nos aqui a dois casos simples do modelo. O primeiro consiste no modelo da rede de Anderson no qual uma configuração é não magnética ( $J_1 = 0$ ) e a outra é um dubleto de spin ( $J_2 = 1/2$ ). O segundo caso que estudamos com certo detalhe consiste num modelo com duas configurações magnéticas ( $J_1 = 1/2$  e  $J_2 = 1$ ) que simula o caso de  $Tm$ , como será visto posteriormente. A seguir apresentamos o cálculo explícito de um diagrama de ordem superior denominado diagrama de um-laço. Ele aparece como a correção mais importante à aproximação de cadeias. Também mostramos o cálculo de alguns diagramas de ordem superior que podem ter uma contribuição apreciável, onde novos ingredientes físicos podem surgir na teoria. Finalizamos este capítulo com o método de renormalização utilizado nesta tese.

No capítulo 3 é feito o cálculo das densidades espectrais de estados do sistema geradas pelos propagadores obtidos no segundo capítulo. A análise é dividida em duas partes. Uma se restringe ao caso de uma banda de condução de largura zero, onde a comparação é feita com o cálculo exato do nosso modelo em ambos os casos: de Anderson e magnético. Em relação a este ponto, caracterizamos com bastante detalhe a solução exata em função da temperatura e da energia do elétron localizado, pois esta descrição geralmente não é apresentada na literatura. Na segunda parte analisamos o caso em que a largura de banda é finita. Neste ponto apresentamos resultados novos para as densidades de estados na aproximação de cadeias e as correções devidas ao diagrama de um-laço. A continuação fazemos o cálculo autoconsistente das ocupações eletrônicas para vários valores do potencial químico. A última seção deste capítulo é dedicada às conclusões do trabalho.

Finalmente, são dados tres apêndices que mostram certos detalhes importantes no desenvolvimento dos cálculos dos diagramas da teoria.

## 1.2 Operadores de transferência

Nesta seção apresentaremos as hipóteses básicas da representação atômica dada por Hubbard no IV artigo [16] da sua, já clássica, série sobre "correlações eletrônicas em bandas estreitas de energia". A análise é feita aqui para compostos de terras-raras onde os elétrons das camadas internas  $4f^n$ , parcialmente preenchidas, tem um papel preponderante. A discussão é sucinta e referimos o leitor aos artigos originais para maiores detalhes.

Em primeiro lugar vamos supor, por um instante, que os átomos do nosso sistema estão separados por uma grande distância, muito maior que a distância que eles teriam na rede

cristalina real. Neste limite o Hamiltoniano total do sistema reduz-se a uma soma de termos independentes que representam os átomos posicionados nos sítios cristalinos, sem interagir entre eles

$$H = \sum_i h_i \quad (1.1)$$

onde cada operador  $h_i$  é o Hamiltoniano iônico de cada átomo na posição  $R_i$ . A medida que aproximamos os átomos a suas posições reais teremos interações entre eles, das quais as mais importantes serão os termos de dois-átomos (termos de três- e quatro-átomos, presentes na interação Coulombiana, são desprezíveis). Estas interações a dois-átomos podem ser tratadas posteriormente numa aproximação de "campo cristalino", onde o resultado tem a forma 1.1 com seus parâmetros renormalizados. Isto ficará mais claro na discussão a seguir.

Introduziremos as autofunções e níveis de energia dos Hamiltonianos tipo atômicos  $h_i$

$$h_i |i, p\rangle = E_{ip} |i, p\rangle \quad (1.2)$$

onde supomos que a diagonalização dos  $h_i$  foi feita de uma maneira satisfatória, incluindo até as correções de spin-órbita. Definimos então os operadores

$$X_{pq}^i = |i, p\rangle \langle i, q| \quad (1.3)$$

O operador  $X_{pq}^i$  destrói um átomo no estado  $|i, q\rangle$  no sítio  $i$  e o re-cria no estado  $|i, p\rangle$ , ou seja, ele produz uma transição do estado  $|i, q\rangle$  ao estado  $|i, p\rangle$  do átomo em  $i$  (enquanto o resto dos átomos permanecem inalterados). O rótulo  $p$  (ou  $q$ ) representa os números quânticos das soluções de  $h_i$  incluindo nele o número de elétrons ( $= 0, 1, 2, \dots$ ) presentes em  $|i, p\rangle$ .

Os operadores  $X_{pq}^i$ , chamados de operadores de transferência, terão um papel central na teoria, de modo que daremos algumas de suas propriedades. Os operadores referidos a um mesmo sítio tem, de sua própria definição, a seguinte regra de multiplicação

$$X_{pq}^i X_{rs}^i = \delta_{qr} X_{ps}^i \quad (1.4)$$

Qualquer operador  $A_i$  definido no espaço de Hilbert dos estados do átomo  $i$  pode ser escrito em termos de  $X_{pq}^i$  segundo

$$A_i = \sum_{p,q} \langle i, p | \hat{A}_i | i, q \rangle X_{pq}^i \quad (1.5)$$

se supomos que os  $|i, p\rangle$  formam uma base completa. Dado que consideramos os estados  $|i, p\rangle$  associados a sítios diferentes como pertencentes a espaços de Hilbert desacoplados, podemos então definir regras de comutação (ou anticomutação) entre operadores  $X_{pq}^i$  e  $X_{rs}^j$  quando  $i \neq j$ . Por outro lado, sendo  $X_{pq}^i$  um operador que atua somente sobre os elétrons do átomo  $i$ , podemos escreve-lo em termos de operadores de criação e aniquilação de elétrons  $f_i^\dagger$  e  $f_i$ . De fato,  $X_{pq}^i$  pode ser expresso como uma combinação linear de produtos destes operadores, cada produto contendo  $n_{iq}$  operadores de destruição e  $n_{ip}$  operadores de criação.

Logo a paridade do número de operadores em cada produto é a mesma paridade de  $n_{ip} - n_{iq}$ . De maneira que podemos considerar que o operador  $X_{pq}^i$  terá caráter bosônico se a diferença  $n_{ip} - n_{iq}$  é par, e caráter fermiônico se ímpar. Mais precisamente, podemos usar a relação de comutação

$$[X_{pq}^i, X_{rs}^j] = 0 \quad (i \neq j) \quad (1.6)$$

se algum deles  $X_{pq}^i$  ou  $X_{rs}^j$  tem caráter bosônico, e a relação de anticomutação

$$[X_{pq}^i, X_{rs}^j]_+ = 0 \quad (i \neq j) \quad (1.7)$$

se ambos tem caráter fermiônico. Combinando estes resultados com a regra 1.4 temos a relação de comutação geral

$$[X_{pq}^i, X_{rs}^j]_{\mp} = \delta_{ij} (\delta_{qr} X_{ps}^i \mp \delta_{ps} X_{rq}^i) \quad (1.8)$$

onde o sinal superior ou inferior deve ser tomado de acordo com o caráter bosônico ou fermiônico dos operadores, respectivamente. Por último, observe que os operadores diagonais (operadores de projeção) satisfazem a relação de completeza

$$\sum_p X_{pp}^i = I. \quad (1.9)$$

O Hamiltoniano 1.1 pode ser expresso em termos destes operadores. De maneira evidente mostra-se que ele tem a seguinte forma

$$H = \sum_{i,p} E_{ip} X_{pp}^i \quad (1.10)$$

Isto representa uma coleção de átomos isolados. Resulta também evidente, agora, que a inclusão dos termos que faltam em 1.1 gerarão, nesta representação, termos de ordem superior provindo da interação entre os átomos da rede. Se ficarmos somente com termos a dois-átomos, a correção que deveria ser feita em 1.10 é a seguinte

$$H = \sum_{i,p} E_{ip} X_{pp}^i + \sum_{ij} \sum_{p,q,r,s} B_{ij}^{pqrs} X_{pq}^i X_{rs}^j \quad (1.11)$$

onde os coeficientes  $B$  representam a interação a dois-átomos. Eles tem certas expressões explícitas em termos de integrais Coulombianas (e que podem ser vistas no artigo de Hubbard [16]). Porém, este Hamiltoniano pode ser tratado numa aproximação de Hartree, linearizando o termo quadrático em 1.11. O resultado é o que se chama de "correção de campo cristalino", onde as energias atômicas  $E_{ip}$  são calculadas autoconsistentemente, sendo esta correção o resultado da influência média dos átomos vizinhos. Não faremos aqui este cálculo, mas deixaremos indicado que as energias atômicas usadas em nosso modelo podem ter incluída esta correção do meio ambiente cristalino. De maneira que fixaremos a nossa discussão na hipótese que o sistema de elétrons-f no material está bem descrito por um Hamiltoniano do tipo 1.10.

### 1.3 Hamiltoniano modelo

Além de ter elétrons- $f$  nos compostos de Valência Intermediária temos as bandas  $5d6s$ , que tem caráter itinerante. Elas podem ser representadas por uma banda larga, sem estrutura, na hipótese de que a característica essencial delas é a sua degenerescência. De fato, podemos simula-las por um termo

$$H = \sum_{k\sigma} E_{k\sigma} C_{k\sigma}^\dagger C_{k\sigma} \quad (1.12)$$

que representa uma banda de elétrons quase-livres (de Bloch). Nesta notação o índice “ $k$ ” descreve o momento e “ $\sigma$ ” o spin destes elétrons de condução. A relação de dispersão  $E_{k\sigma}$  pode ser tomada como sendo a de uma banda parabólica  $k^2/2m$  ou a de uma banda linear  $ck$ . Este último caso pode ser eficiente para obter resultados analíticos, pois ele gera uma densidade de estados constante. Porém, esta hipótese não é crucial e os resultados não diferem qualitativamente entre uma escolha e outra.

Antes de discutir como as valências  $f^n$  e  $f^{n+1}$  dos átomos de terras-raras se acoplam por uma interação de mistura quântica, vamos primeiro caracterizar as configurações iônicas destes sistemas. Suponhamos, para fixar idéias, o átomo de Cério. O íon de Ce é considerado estável em dois estados de valência, trivalente:  $f^1$  e tetravalente:  $f^0$ . O estado  $f^2$  está muito acima em energia, basicamente devido à repulsão Coulombiana

$$U = \int \psi_{4f_m}^*(1) \psi_{4f_m}(1) \frac{1}{|r_1 - r_2|} \psi_{4f_n}^*(2) \psi_{4f_n}(2) d^3r_1 d^3r_2 \quad (1.13)$$

entre dois elétrons ocupando a função de onda  $\psi_{4f}$  de números quânticos magnéticos  $m$  e  $n$ , no mesmo átomo. A estimativa experimental de  $U$  em meios metálicos [18] é da ordem de 5-8 eV. Contudo, se a energia do estado  $4f^1$  é  $E_f$ , a do estado  $4f^2$  pode ser escrita como  $2E_f + U$ . De maneira que usualmente se considera que os estados  $f^0$  e  $f^1$  estão relativamente próximos um do outro (separados em, no máximo, 2 eV), e o estado  $f^2$ , mais ainda o estado  $f^3$ , estão muito acima como para ser incluídos no cálculo. A teoria portanto supõe que este sistema está confinado ao sub-espço  $f^0 - f^1$ . Isto significa em matéria de operadores de transferência que usaremos operadores tipo fermiônicos onde a diferença de elétrons é  $\pm 1$ , para descrever o nosso Hamiltoniano modelo (além dos operadores de projeção  $X_{pp}$  que são bosônicos). Mais ainda, o estado  $f^0$  é não-degenerado ( $J$ , o momentum angular total = 0), e o estado  $f^1$  é 14-vezes degenerado. Porém, a interação de spin-órbita o separa num estado fundamental 6-vezes degenerado ( $j = 5/2$ ) e num estado excitado 8-vezes degenerado ( $j = 7/2$ ) uns 300 meV acima do estado fundamental. Geralmente, a teoria não só negligencia o estado  $f^2$ , como também o estado excitado  $f^{7/2}$ . Assim o subespaço fica reduzido neste caso ao estado  $f^0$  e ao subespaço  $j = 5/2$  da configuração  $f^1$ .

Na tabela 1.1 damos os detalhes desta análise para os íons de terras-raras que apresentam Valência Intermediária: Ce, Sm, Eu, Tm e Yb. Observe que todos os íons na tabela, exceto Tm, tem um estado magnético e outro não-magnético, como o caso de Ce. Os estados  $f^1$  de Ce e  $f^{13}$  de Yb tem seus estados fundamentais ( $j = 5/2$  e  $7/2$ , respectivamente) bem separados de seus estados excitados, enquanto que para Eu e Sm esta separação é bem menor

[19]. Note que incluímos também o fator-g de Landé da configuração magnética de cada íon nesta tabela. Ele é importante no cálculo da susceptibilidade magnética.

Tabela 1.1: átomos de terras-raras que apresentam VI

íon Terras-Raras	Configuração	$J_1$	$J_2$	valência		g
Ce <sup>58</sup>	$f^0 - f^1$	0	5/2	+4	+3	6/7
Sm <sup>62</sup>	$f^5 - f^6$	5/2	0	+3	+2	2/7
Eu <sup>63</sup>	$f^6 - f^7$	0	7/2	+3	+2	2
Tm <sup>69</sup>	$f^{12} - f^{13}$	6	7/2	+3	+2	7/6 - 8/7
Yb <sup>70</sup>	$f^{13} - f^{14}$	7/2	0	+3	+2	8/7

Além da separação spin-órbita, pode acontecer a separação do multipletto fundamental devido ao campo cristalino nestes materiais [7]. Isto parece ser importante em sistemas com uma escala de energias muito pequena, isto é, para um coeficiente de calor específico  $\gamma$  muito grande, como é o caso de Férmions Pesados e/ou redes de Kondo. Em alguns destes sistemas a situação aproxima-se de um quadro em que o dubleto ( $\Gamma_7$ ) ou o quadrupletto ( $\Gamma_8$ ) de campo cristalino (CC) parece ser mais apropriado que o multipletto completo (sem CC). Vamos desprezar estes efeitos de CC no tratamento do método para simplificar os cálculos. Mas, eles podem ser incluídos posteriormente sem maior dificuldade.

Agora consideremos o que acontece quando colocamos um átomo de Cério como impureza no mar de elétrons descrito por 1.12. Devido ao efeito de mistura quântica [20] os estados eletrônicos com iguais números quânticos no átomo e no "jellium" hibridizam via os elementos de matriz <sup>1</sup>

$$V_{fk} = \langle f^1, 5/2, m | \hat{V} | f^0, k, 5/2, m \rangle \quad (1.14)$$

entre uma configuração com um elétron-f (de  $j = 5/2$  e componente-z igual a  $m$ ) e outra configuração com zero elétron-f mais um elétron na banda de condução (de momento  $k$ ,  $j = 5/2$  e componente-z igual a  $m$ ). Obviamente, este esquema pode ser generalizado para o caso em que temos mais de um elétron-f. Neste caso a hibridização mistura configurações  $(e + f^n) \leftrightarrow f^{n+1}$  que contém igual componente de "spin".

Portanto um Hamiltoniano apropriado para descrever o caso de uma rede de íons de Valência Intermediária é o seguinte

$$H = \sum_{k\sigma} E_{k\sigma} C_{k\sigma}^\dagger C_{k\sigma} + \sum_{ia} E_{ia} X_{aa}^i + \sum_{ib} E_{ib} X_{bb}^i + \frac{1}{\sqrt{N_s}} \sum_{iba, k\sigma} \{ V_{ba, k\sigma} e^{ikR_i} X_{ba}^{i\dagger} C_{k\sigma} + V_{ba, k\sigma}^* e^{-ikR_i} C_{k\sigma}^\dagger X_{ba}^i \} \quad (1.15)$$

onde escolhemos dentre os operadores de transferência da seção anterior aqueles cuja diferença de elétrons é  $\pm 1$ , e portanto tipo fermiônicos. Para fazer bem aparente esta escolha

<sup>1</sup> $\hat{V}$  é um operador proveniente da interação Coulombiana devidamente definido em referência [20].

designamos os índices iônicos como  $a$  e  $b$ , onde “ $a$ ” estará associado à configuração  $f^{n+1}$  e “ $b$ ” à configuração  $f^n$ . Nesta notação procuraremos não fazer a inversão de índices  $X_{ba}^\dagger \equiv X_{ab}$  para evitar confusões. Mais ainda, definiremos um índice iônico  $\mu = (ba)$  que englobe a transferência do estado. A convenção será portanto que o índice  $\mu$  descreve a transição  $a \rightarrow b$  ( $f^{n+1} \rightarrow f^n$ ). Seguindo com as convenções, escreveremos a interação de hibridização como  $V_{i\mu, k\sigma} = 1/\sqrt{N_s} V_{ba, k\sigma} e^{ikR_i}$ .

Devemos mencionar que o nosso modelo, descrito por 1.15, quando aplicado a transições iônicas  $f^0 \leftrightarrow f^1$  equivale ao modelo de Anderson [21] onde foi eliminada a possibilidade de dupla ocupação do nível- $f$  por mais de um elétron. Isto denomina-se o limite  $U \rightarrow \infty$  da rede de Anderson. Porém, devemos observar que escolhendo diferentes conjuntos de estados “ $a$ ” e “ $b$ ” o modelo 1.15 descreve mais opções que o caso de Anderson. Em particular, permite o tratamento de sistemas com duas configurações magnéticas, como o caso de Tm. O modelo também permite a extensão ao caso de uma configuração não-magnética e outra com degenerescência orbital  $N$  arbitrária, onde  $N = 2J + 1$ . Estas considerações serão tratadas ao longo da tese.

Usaremos este Hamiltoniano para desenvolver um cálculo perturbativo em termos do parâmetro de hibridização  $V_{i\mu, k\sigma}$ . Estes parâmetros satisfazem certas regras de seleção devido às propriedades de simetria do sistema. Porém, é usual tomar expressões simplificadas para ele e que não tem a simetria correta, como por exemplo supor simetria esférica para descrever as bandas embora se saiba que a rede tem uma simetria menor. Por outro lado, as diversas bandas ( $5d6s$ ) de condução hibridizam de maneira diferente com os estados- $f$  de simetria diferente. Portanto o nosso modelo descreve os compostos de V.I. de uma maneira aproximada. Mas sendo esta versão do modelo um problema não trivial de resolver ficaremos com estas hipóteses, na esperança que um tratamento apropriado dele possa inferir comportamentos físicos importantes na descrição do fenômeno de Valência Intermediária.

## 1.4 Expansão perturbativa em cumulantes

Uma das técnicas mais usadas na teoria de muitos-corpos é o método perturbativo à ordem infinita. A intenção desta seção consiste em apresentar os aspectos essenciais do método perturbativo aplicado ao nosso caso, estabelecendo ao mesmo tempo a notação usada nesta tese. Como nos interessa descrever as propriedades termodinâmicas faremos o cálculo à temperatura finita o qual pode ser tratado no ensemble gran-canônico. Definimos o valor médio térmico de um operador  $\hat{R}$  neste ensemble como:

$$\langle \hat{R} \rangle_H = \frac{\sum_{\alpha} \langle \psi_{\alpha} | e^{-\beta(\hat{H}-\mu\hat{N})} \hat{R} | \psi_{\alpha} \rangle}{\sum_{\alpha} \langle \psi_{\alpha} | e^{-\beta(\hat{H}-\mu\hat{N})} | \psi_{\alpha} \rangle} = \frac{\text{Tr}\{ e^{-\beta(\hat{H}-\mu\hat{N})} \hat{R} \}}{\text{Tr} e^{-\beta(\hat{H}-\mu\hat{N})}} \quad (1.16)$$

onde  $\{ | \psi_{\alpha} \rangle \}$  denota uma base ortonormal no espaço de Fock,  $\beta$  é o fator  $1/k_B T$ ,  $\mu$  é o potencial químico, e  $\hat{N}$  o operador número de elétrons

$$\hat{N} = \sum_{ia} X_{aa}^i + \sum_{ib} X_{bb}^i + \sum_{k\sigma} C_{k\sigma}^\dagger C_{k\sigma}. \quad (1.17)$$

As propriedades do sistema podem ser obtidas a partir da função de partição

$$Z = \text{Tr} e^{-\beta(\hat{H}-\mu\hat{N})} \equiv e^{-\beta\Omega} \quad (1.18)$$

A segunda igualdade define o potencial gran-canônico  $\Omega$ . Separando o nosso Hamiltoniano em duas partes  $H = H_0 + H'$ , onde  $H'$  é o último termo em 1.15, e usando o formalismo de Matsubara para temperatura finita [22], demonstra-se que  $Z$  tem a seguinte expansão perturbativa em série de potências na hibridização.

$$\frac{Z}{Z_0} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} \int_0^\beta d\tau_1 \cdots d\tau_n \langle (H'(\tau_1) \cdots H'(\tau_n))_+ \rangle_{H_0} \quad (1.19)$$

onde  $\langle (H'(\tau_1) \cdots H'(\tau_n))_+ \rangle_{H_0}$  representa o valor médio térmico do produto cronologicamente ordenado de operadores  $H'(\tau_i)$  ( $i = 1, 2, \dots, n$ ) tomado sobre o ensemble gran-canônico gerado por  $H_0$ . O operador de ordenamento temporal ordena os operadores com tempos crescentes para esquerda e será representado pelos parenteses  $( )_+$ . Formalmente os “tempos imaginários”  $\tau_i$  correspondem à partição do intervalo  $(0, \beta)$  que se faz no método da integral de trajetória [23] aplicado sobre 1.18 e servem como rótulos para definir a “representação de Heisenberg” dos operadores

$$X_{i\mu}(\tau) = e^{\tau(H_0-\mu N)} X_{i\mu} e^{-\tau(H_0-\mu N)} \quad (1.20)$$

$$\bar{X}_{i\mu}(\tau) = e^{\tau(H_0-\mu N)} X_{i\mu}^\dagger e^{-\tau(H_0-\mu N)} \quad (1.21)$$

e analogamente para os  $C_{k\sigma}$ . Note que os operadores  $\bar{X}_{i\mu}(\tau)$  e  $X_{i\mu}(\tau)$  não são adjuntos Hermitianos. Como  $H_0$  é diagonal nesta representação usaremos, a partir de agora, a notação  $H_0$  em lugar de  $H_0 - \mu N$  com a convenção de medir as energias referidas ao potencial químico

$$\varepsilon_{ia} = E_{ia} - \mu, \quad \varepsilon_{ib} = E_{ib} - \mu, \quad \varepsilon_{k\sigma} = E_{k\sigma} - \mu. \quad (1.22)$$

Desta maneira estamos em condições de realizar uma análise diagramática da expansão 1.19. Porém, esta expansão contém várias dificuldades. Uma delas é que ela gera todo tipo de diagramas, conectados e desconectados. Uma outra dificuldade importante de mencionar aqui é o “problema de exclusão de volume” [24]: termos que contém somatórias sobre índices de sítio não-repetidos. Estas dificuldades podem ser resolvidas se fizermos uma expansão perturbativa em valores médios cumulantes [25,26]. Em lugar de expandir  $Z$  em potências expandimos  $\ln Z$ . Como  $\ln Z = -\beta\Omega$ , o potencial gran-canônico, é uma variável extensiva mostra-se que a expansão de  $\ln Z$  é a soma de todos os diagramas conectados. Isto é o chamado “teorema de linked-cluster”. Por outro lado, as propriedades dos cumulantes são tais que as somas sobre sítios podem ser feitas de maneira irrestrita, tendo os cumulantes a tarefa de cancelar índices repetidos.

Para definir os valores médios cumulantes vamos incluir campos externos em  $H'(\tau)$  para obter funções resposta do sistema. Seja

$$H_{ext}(\tau) = \sum_{\alpha} \eta_{\alpha}^*(\tau) y_{\alpha}(\tau) + \bar{y}_{\alpha}(\tau) \eta_{\alpha}(\tau) \quad (1.23)$$

onde as “fontes”  $\eta_\alpha(\tau)$  são números complexos ou variáveis de Grassmann para Bósons e Férmions respectivamente, e os operadores  $y_\alpha(\tau)$  representam indistintamente

$$y_\alpha(\tau) = \begin{cases} X_{i\mu}(\tau) \\ C_{k\sigma}(\tau) \end{cases} \quad (1.24)$$

O fato de ter variáveis de Grassmann para Férmions é uma formalidade necessária pois se queremos que  $H_{ext}$  seja tipo Bóson, os números  $\eta_\alpha(\tau)$  devem anticomutar com os operadores e com eles mesmos. Sobre esta matéria veja [23,27].

Definimos os valores médios cumulantes, em comparação com a expansão 1.19, da seguinte forma

$$\begin{aligned} & \langle (y_{\alpha_1}(\tau_1) \cdots y_{\alpha_n}(\tau_n) \bar{y}_{\alpha'_1}(\tau'_1) \cdots \bar{y}_{\alpha'_n}(\tau'_n))_+ \rangle_{cum} = \\ & \frac{\delta^{(2n)} \ln(Z/Z_0)}{\delta\eta_{\alpha_1}^*(\tau_1) \cdots \delta\eta_{\alpha_n}^*(\tau_n) \delta\eta_{\alpha'_1}(\tau'_1) \cdots \delta\eta_{\alpha'_n}(\tau'_n)} \Bigg|_{\substack{\eta^* = \eta = 0 \\ V = 0}} \end{aligned} \quad (1.25)$$

Podemos usar uma notação mais compacta ainda, se incluirmos um índice extra que denote ambos termos, tanto em  $H_{ext}$  como na hibridização. Para fazer isto vamos definir um índice “ $d$ ” de sinal, de tal forma que

$$X_{i\mu}(\tau, d) = \begin{cases} \bar{X}_{i\mu}(\tau) & \text{se } d = +1 \\ X_{i\mu}(\tau) & \text{se } d = -1 \end{cases} \quad (1.26)$$

e também

$$C_{k\sigma}(\tau, d) = \begin{cases} \bar{C}_{k\sigma}(\tau) & \text{se } d = +1 \\ C_{k\sigma}(\tau) & \text{se } d = -1 \end{cases} \quad (1.27)$$

Analogamente para os parâmetros de hibridização

$$V_{i\mu, k\sigma}(d) = \begin{cases} V_{i\mu, k\sigma} & \text{se } d = +1 \\ V_{i\mu, k\sigma}^* & \text{se } d = -1 \end{cases} \quad (1.28)$$

e as fontes de campo externo

$$\eta_\alpha(\tau, d) = \begin{cases} \eta_\alpha(\tau) & \text{se } d = +1 \\ \eta_\alpha^*(\tau) & \text{se } d = -1 \end{cases} \quad (1.29)$$

Desta maneira a nossa perturbação completa pode ser escrita como:

$$H_\eta(\tau) = H'(\tau) + H_{ext}(\tau) \quad (1.30)$$

onde

$$H'(\tau) = \sum_{i\mu} \sum_{k\sigma} \sum_d V_{i\mu, k\sigma}(d) X_{i\mu}(\tau, d) C_{k\sigma}(\tau, -d) \cdot d \quad (1.31)$$

e

$$H_{ext}(\tau) = \sum_{\alpha} \sum_d \eta_{\alpha}(\tau, d) y_{\alpha}(\tau, d) \quad (1.32)$$

Observe a inversão de sinal quando  $d = (-)$  em 1.31 como resultado da troca de posição dos operadores  $X_{i\mu}$  e  $C_{k\sigma}$  neste caso. Assim feita a notação definitiva, os cumulantes são definidos por

$$\langle (y_{\alpha_1}(\tau_1 d_1) \cdots y_{\alpha_n}(\tau_n d_n))_+ \rangle_{cum} = \frac{\delta^{(n)} \ln(Z/Z_0)}{\delta \eta_{\alpha_1}(\tau_1 d_1) \cdots \delta \eta_{\alpha_n}(\tau_n d_n)} \Bigg|_{\substack{\eta = 0 \\ V = 0}} \quad (1.33)$$

Escrita de outra maneira, a expansão de  $\ln(Z/Z_0)$  fica da seguinte forma

$$\ln(Z/Z_0) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} \int_0^{\beta} d\tau_1 \cdots d\tau_n \langle (H'(\tau_1) \cdots H'(\tau_n))_+ \rangle_{cum} \quad (1.34)$$

que é a expansão que será usada nesta tese. Existem na literatura [25] relações bem conhecidas da decomposição dos valores médios térmicos em valores médios cumulantes e viceversa. Elas são obtidas expandindo em série o logaritmo  $\ln(Z/Z_0)$  da série 1.19 e comparando termo a termo a série resultante com 1.34. O resultado deste processo nas ordens mais baixas é o seguinte

$$\langle y_1 \rangle_0 = \langle y_1 \rangle_c \quad (1.35)$$

$$\langle y_1 y_2 \rangle_0 = \langle y_1 y_2 \rangle_c + \langle y_1 \rangle_c \langle y_2 \rangle_c \quad (1.36)$$

$$\begin{aligned} \langle y_1 y_2 y_3 \rangle_0 = & \langle y_1 y_2 y_3 \rangle_c + \langle y_1 y_2 \rangle_c \langle y_3 \rangle_c + \langle y_1 y_3 \rangle_c \langle y_2 \rangle_c \\ & + \langle y_2 y_3 \rangle_c \langle y_1 \rangle_c + \langle y_1 \rangle_c \langle y_2 \rangle_c \langle y_3 \rangle_c \end{aligned} \quad (1.37)$$

$$\begin{aligned} \langle y_1 y_2 y_3 y_4 \rangle_0 = & \langle y_1 y_2 y_3 y_4 \rangle_c + \langle y_1 y_2 y_3 \rangle_c \langle y_4 \rangle_c + \langle y_1 y_2 y_4 \rangle_c \langle y_3 \rangle_c \\ & + \langle y_1 y_3 y_4 \rangle_c \langle y_2 \rangle_c + \langle y_2 y_3 y_4 \rangle_c \langle y_1 \rangle_c + \langle y_1 y_2 \rangle_c \langle y_3 y_4 \rangle_c \\ & + \langle y_1 y_3 \rangle_c \langle y_2 y_4 \rangle_c + \langle y_1 y_4 \rangle_c \langle y_2 y_3 \rangle_c \\ & + \langle y_1 y_2 \rangle_c \langle y_3 \rangle_c \langle y_4 \rangle_c + \langle y_1 y_3 \rangle_c \langle y_2 \rangle_c \langle y_4 \rangle_c \\ & + \langle y_1 y_4 \rangle_c \langle y_2 \rangle_c \langle y_3 \rangle_c + \langle y_1 \rangle_c \langle y_2 \rangle_c \langle y_3 y_4 \rangle_c \\ & + \langle y_1 \rangle_c \langle y_3 \rangle_c \langle y_2 y_4 \rangle_c + \langle y_1 \rangle_c \langle y_4 \rangle_c \langle y_2 y_3 \rangle_c \end{aligned}$$

$$+ \langle y_1 \rangle_c \langle y_2 \rangle_c \langle y_3 \rangle_c \langle y_4 \rangle_c . \quad (1.38)$$

em notação óbvia. A partir da observação destes resultados é possível estabelecer o seguinte teorema, que pode ser demonstrado pelo método de indução completa:

“O valor médio térmico de  $n$  operadores  $y_{\alpha_i}(\tau_i, d_i)$  pode ser expresso como a soma de todos os produtos de valores médios cumulantes obtidos por todas as partições possíveis e diferentes destes operadores”.

Neste ponto estamos em condições de gerar um método diagramático associando cada contribuição da expansão 1.34 com um gráfico, cujas regras de cálculo explicitem a expressão analítica do termo em consideração. Isto será analisado na próxima seção.

## 1.5 Regras de construção de diagramas

Em ordem- $n$  devemos transformar em cumulantes a seguinte expressão

$$\begin{aligned} \langle (H_\eta(\tau_1) \cdots H_\eta(\tau_n))_+ \rangle_0 &= \sum_{i\mu, k\sigma, d} V_{i_1\mu_1, k_1\sigma_1}(d_1) \cdots V_{i_n\mu_n, k_n\sigma_n}(d_n) \\ \langle (X_{i_1\mu_1}(\tau_1 d_1) C_{k_1\sigma_1}(\tau_1 d_1) \cdots X_{i_n\mu_n}(\tau_n d_n) C_{k_n\sigma_n}(\tau_n d_n))_+ \rangle_0 & \end{aligned} \quad (1.39)$$

A observação importante aqui é que, como  $H_0$  comuta com  $\hat{N}$ , os traços do lado direito em 1.39 serão nulos caso haja um número ímpar de operadores  $H_\eta(\tau_i)$ . Portanto haverá um número par de operadores  $X_{i\mu}(\tau d)$  e também um número par de operadores  $C_{k\sigma}(\tau d)$ . Como consequência, só teremos potências pares na série perturbativa. Vejamos o caso mais simples de todos, a segunda ordem. Usando a expressão 1.38 notamos que a transformação neste caso é

$$\begin{aligned} &\langle (X_{i_1\mu_1}(\tau_1 d_1) C_{k_1\sigma_1}(\tau_1 d_1) X_{i_2\mu_2}(\tau_2 d_2) C_{k_2\sigma_2}(\tau_2 d_2))_+ \rangle_0 = \\ &\langle (X_{i_1\mu_1}(\tau_1 d_1) C_{k_1\sigma_1}(\tau_1 d_1) X_{i_2\mu_2}(\tau_2 d_2) C_{k_2\sigma_2}(\tau_2 d_2))_+ \rangle_{cum} \\ &+ \langle (X_{i_1\mu_1}(\tau_1 d_1) C_{k_1\sigma_1}(\tau_1 d_1))_+ \rangle_{cum} \langle (X_{i_2\mu_2}(\tau_2 d_2) C_{k_2\sigma_2}(\tau_2 d_2))_+ \rangle_{cum} \\ &+ \langle (X_{i_1\mu_1}(\tau_1 d_1) X_{i_2\mu_2}(\tau_2 d_2))_+ \rangle_{cum} \langle (C_{k_1\sigma_1}(\tau_1 d_1) C_{k_2\sigma_2}(\tau_2 d_2))_+ \rangle_{cum} \\ &+ \langle (X_{i_1\mu_1}(\tau_1 d_1) C_{k_2\sigma_2}(\tau_2 d_2))_+ \rangle_{cum} \langle (C_{k_1\sigma_1}(\tau_1 d_1) X_{i_2\mu_2}(\tau_2 d_2))_+ \rangle_{cum} \end{aligned} \quad (1.40)$$

Agora, pelas propriedades dos cumulantes (que anulam-se quando tem duas variáveis aleatórias independentes no mesmo cumulante) só podem aparecer dentro de um cumulante operadores iônicos com o mesmo índice de sítio, ou operadores de condução associados a um único estado ( $k\sigma$ ). De maneira que o único termo que fica da transformação 1.40 é o terceiro do lado direito da equação, que tem um cumulante iônico e outro de condução. Agora usando a relação 1.36 mais o fato que o cumulante de 1-operador se anula (pela relação 1.35) mostra-se que neste nível de perturbações ambas representações coincidem, dando

$$\begin{aligned} \langle (X_{i_1\mu_1}(\tau_1 d_1) C_{k_1\sigma_1}(\tau_1 d_1) X_{i_2\mu_2}(\tau_2 d_2) C_{k_2\sigma_2}(\tau_2 d_2))_+ \rangle_0 &= \delta_{i_1 i_2} \delta_{k_1 k_2} \delta_{\sigma_1 \sigma_2} \\ \langle (X_{i_1\mu_1}(\tau_1 d_1) X_{i_2\mu_2}(\tau_2 d_2))_+ \rangle_{cum} &\langle (C_{k_1\sigma_1}(\tau_1 d_1) C_{k_2\sigma_2}(\tau_2 d_2))_+ \rangle_{cum} \end{aligned} \quad (1.41)$$

Este resultado não se generaliza à ordens superiores pois, em geral, teremos mais de um termo não-nulo em cada ordem perturbativa. Porém, um fato interessante que acontece em ordens superiores é a decomposição de Wick dos cumulantes de condução. Por serem os  $C_{k\sigma}$  operadores fermiônicos podemos aplicar a técnica de fatorização de Wick a eles até o limite de ficarmos só com cumulantes de dois operadores  $C_{k\sigma}$  e  $C_{k\sigma}^\dagger$ . Isto não acontece com os cumulantes iônicos justamente por não terem relações de comutação comuns. Eles serão tratados com uma técnica de fatorização dada por Yang e Wang [28] que é essencialmente a generalização do teorema de Wick para estes operadores. A técnica se ilustra no Apêndice C desta tese.

Para construir os diagramas das diferentes contribuições designaremos por linhas as interações, que rotularemos por  $(\tau, d)$  e por pontos os cumulantes, que rotularemos pelos índices “ $i$ ”, caso se trate de cumulantes com operadores iônicos, ou pelos índices “ $(k\sigma)$ ”, caso se trate de cumulantes com operadores de condução. Neste esquema só devemos nos preocupar com diagramas conectados (linked-cluster). Agora, por tratar-se de processos de hibridização (i.e., soma de termos com  $\bar{X}_{i\mu}(\tau) C_{k\sigma}(\tau)$  e viceversa), as linhas que saem e voltam ao mesmo vértice são proibidas (não temos “loops” de um ponto). Portanto, uma linha deve ligar necessariamente dois pontos de atributos diferentes. Se ela parte de um vértice iônico deve chegar a um de condução e viceversa. Desta maneira o único diagrama de segunda ordem é o que se mostra na figura 1.1. Ele corresponde à expressão 1.41.

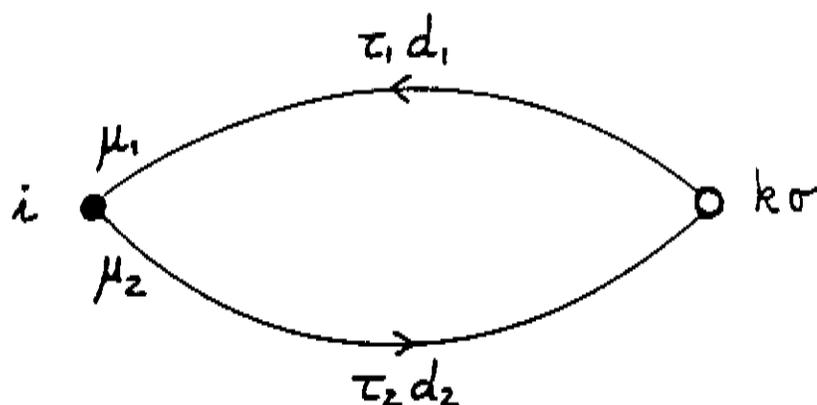


Figura 1.1: diagrama de segunda ordem

As flechas sobre as linhas estão associadas a uma regra de sinal que será discutida mais adiante. Elas refletem o operador de ordenamento temporal. A derivação do sinal dos diagramas e certos detalhes sobre cálculos de fatores de simetria foram postos nos Apêndices A e B desta tese.

Desta maneira podemos dar as regras explícitas para calcular os diagramas da nossa expansão. À ordem- $n$  elas são as seguintes:

1. Marque-se  $n/2$  vértices de condução (o) e  $p$ :  $1, 2, \dots, n/2$  vértices iônicos (●). Para cada  $p$  desenhe todos os diagramas conectados e topologicamente inequivalentes, sendo que cada vértice (o) só tem duas linhas que o ligam ao resto do diagrama, e cada vértice (●) tem um número par de linhas ligando-o ao resto do diagrama.
2. Para cada diagrama obtido pela regra 1 rotúle-se cada vértice (o) com índices  $(k_i \sigma_i)$  ( $i = 1, 2, \dots, n/2$ ). Rotúle-se também cada vértice (●) com índices  $i_m$  ( $m = 1, 2, \dots, p$ ). Rotúle-se cada linha com um tempo  $\tau_s$  e um índice  $d_s$  ( $\pm 1$ ). Associe aos extremos das linhas que chegam aos vértices iônicos um índice  $\mu_s$  (provindo de cada operador  $X_{i_m \mu_s}$  do vértice).
3. Assinale-se um ordenamento parcial (e arbitrário) dos tempos nos diagramas com o procedimento das flechas sobre as linhas, como indicado na figura 1.1
4. Escreva o produto dos seguintes fatores
  - (a) Para cada vértice  $i_m$  ponha  $\langle (X_{i_m \mu_1}(\tau_1, \pm d_1) X_{i_m \mu_2}(\tau_2, \pm d_2) \dots)_+ \rangle_{cum}$ , tendo um operador  $X_{i_m \mu_s}(\tau_s, d_s)$  por cada linha que chega àquele vértice:  $(\mu_s, \tau_s, d_s)$  são os parâmetros correspondentes a essa linha. Os sinais  $+d_s$  ou  $-d_s$  serão escolhidos da seguinte maneira: Quando a linha tiver uma flecha que chega ao vértice  $i_m$  tomaremos o sinal  $+d_s$  e o sinal  $-d_s$  será tomado para linhas com flechas que saem do vértice  $i_m$ .
  - (b) Por cada vértice  $(k_i \sigma_i)$  ponha  $\langle (C_{k_i \sigma_i}(\tau_s, \pm d_s) C_{k_i \sigma_i}(\tau'_s, \pm d'_s))_+ \rangle_{cum}$  sendo  $(\tau_s, d_s)$  e  $(\tau'_s, d'_s)$  os valores de  $(\tau d)$  associados às duas linhas que ligam este vértice ao diagrama. Neste caso os sinais  $(\pm d_s)$  e  $(\pm d'_s)$  são tomados quando as flechas entram ou saem, respectivamente, ao vértice de condução  $(k_i \sigma_i)$ .
  - (c) Por cada linha ponha um  $V_{i_m \mu_s, k_i \sigma_i}(\pm d_s)$ , sendo  $i_m$  o índice do vértice (●) e  $(k_i \sigma_i)$  os índices do vértice (o) que são ligados por essa linha. Neste caso atribue-se o sinal  $(\pm d_s)$  da mesma forma que no item 4(a).
  - (d) Ponha um fator  $(\pm 1)$  correspondente ao sinal do diagrama da maneira como é descrito no Apêndice A.
  - (e) Ponha um fator de simetria  $1/g$  usando as regras do Apêndice B.
5. Some-se sobre todas as variáveis internas
  - (a)  $\sum_{i_m}$  por cada vértice iônico  $i_m$
  - (b)  $\sum_{\mu_s}$  por cada extremo de linha nos vértices iônicos
  - (c)  $\sum_{k_i \sigma_i}$  por cada vértice de condução  $(k_i \sigma_i)$
  - (d)  $\sum_{d_s}$  por cada índice de sinal  $d_s$  das linhas.
6. Integre-se  $\int_0^\beta d\tau_i$  por cada linha interna do diagrama.

Nestas regras não nos preocupamos com a análise detalhada dos diagramas com linhas externas, pois eles serão vistos novamente no segundo capítulo, a partir de outra perspectiva, quando calcularemos as funções de Green. O passo a seguir consiste no cálculo da energia livre onde só temos diagramas fechados, sem linhas externas.

## 1.6 Cálculo da energia livre

Para exemplificar as regras de obtenção dos diagramas daremos o cálculo da energia livre do sistema nas ordens mais baixas. Em geral, a energia livre equivale à soma dos diagramas que aparecem na figura 1.2. Em segunda ordem só temos contribuição do primeiro diagrama, em quarta ordem dos próximos dois, em sexta ordem temos os quatro diagramas seguintes, em oitava ordem aparecem sete diagramas, e assim por diante.

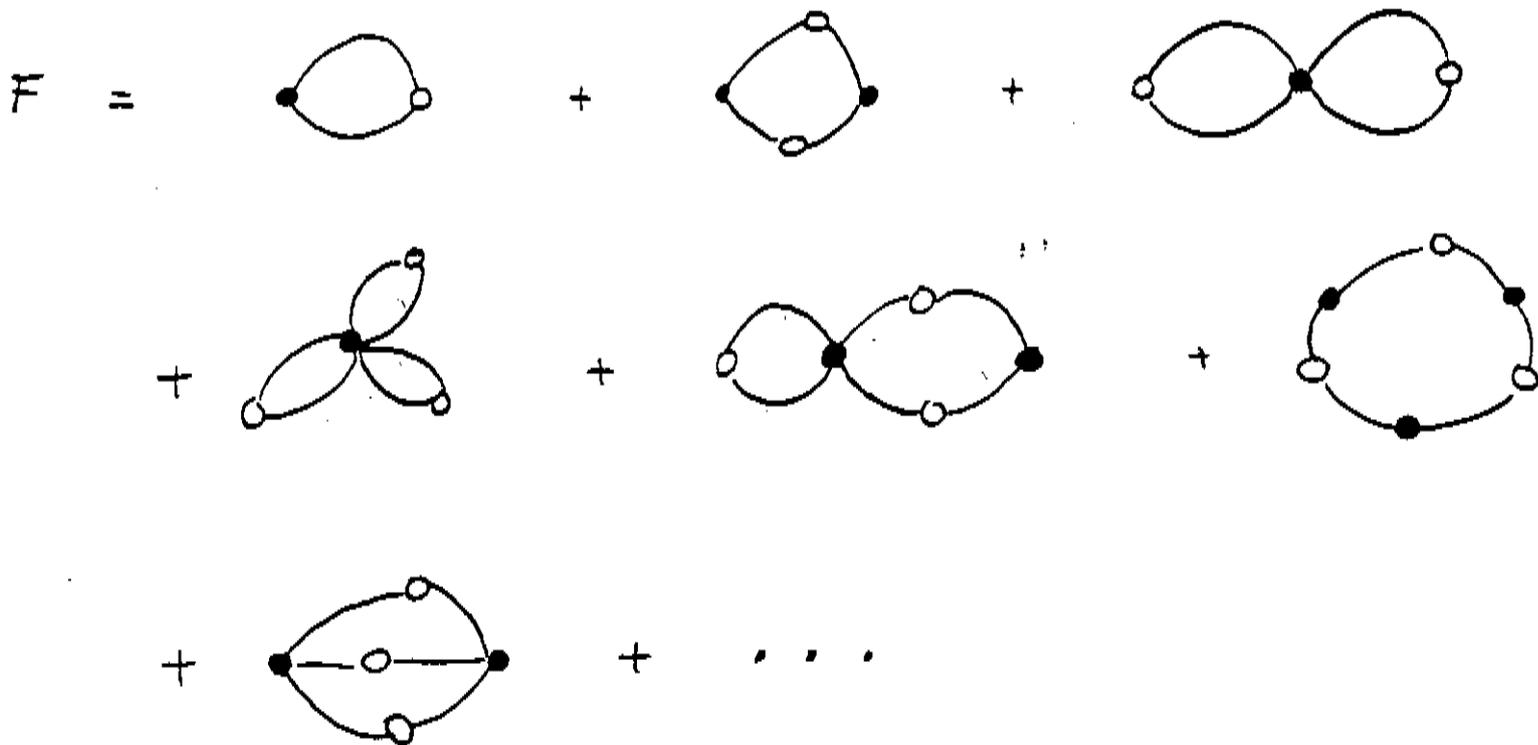


Figura 1.2: Expansão perturbativa da energia livre

a) Cálculo de segunda ordem:

De acordo com as regras, a contribuição total à energia livre do diagrama na figura 1.1 é a seguinte

$$F_2 = \frac{1}{g} (\pm 1) \sum_i \sum_{\mu_1 \mu_2} \sum_{k\sigma} \sum_{d_1 d_2} \int_0^\beta d\tau_1 d\tau_2 V_{i\mu_1, k\sigma}(d_1) V_{i\mu_2, k\sigma}(-d_2) \langle (X_{i\mu_1}(\tau_1, d_1) X_{i\mu_2}(\tau_2, -d_2))_+ \rangle_{cum} \langle (C_{k\sigma}(\tau_1, -d_1) C_{k\sigma}(\tau_2, d_2))_+ \rangle_{cum} \quad (1.42)$$

O sinal total deste diagrama, segundo as regras (a), (b) e (c) do Apêndice A é (+1). O fator de simetria, segundo as regras do Apêndice B é  $g = 2$ . Agora, por serem férmions os cumulantes de condução dão sempre a contração  $d_1 = d_2$ . Por outro lado, o cumulante iônico neste caso da  $\mu_1 = \mu_2$ , como será visto no segundo capítulo. De forma que, uma vez avaliada a soma sobre o sinal restante, o resultado para  $F_2$  é o seguinte

$$\sum_{i\mu} \sum_{k\sigma} |V_{i\mu, k\sigma}|^2 \int_0^\beta d\tau_1 d\tau_2 \langle (X_{i\mu}(\tau_1) \bar{X}_{i\mu}(\tau_2))_+ \rangle_{cum} \langle (C_{k\sigma}(\tau_1) \bar{C}_{k\sigma}(\tau_2))_+ \rangle_{cum} \quad (1.43)$$

Para podermos integrar em  $\tau_i$  esta expressão precisamos conhecer a dependência temporal dos cumulantes. Isto será deixado para o segundo capítulo.

b) Cálculo de quarta ordem:

Em quarta ordem temos contribuição de dois diagramas. Um deles corresponde a um diagrama de dois sítios. Ele tem a descrição gráfica dada na figura 1.3.

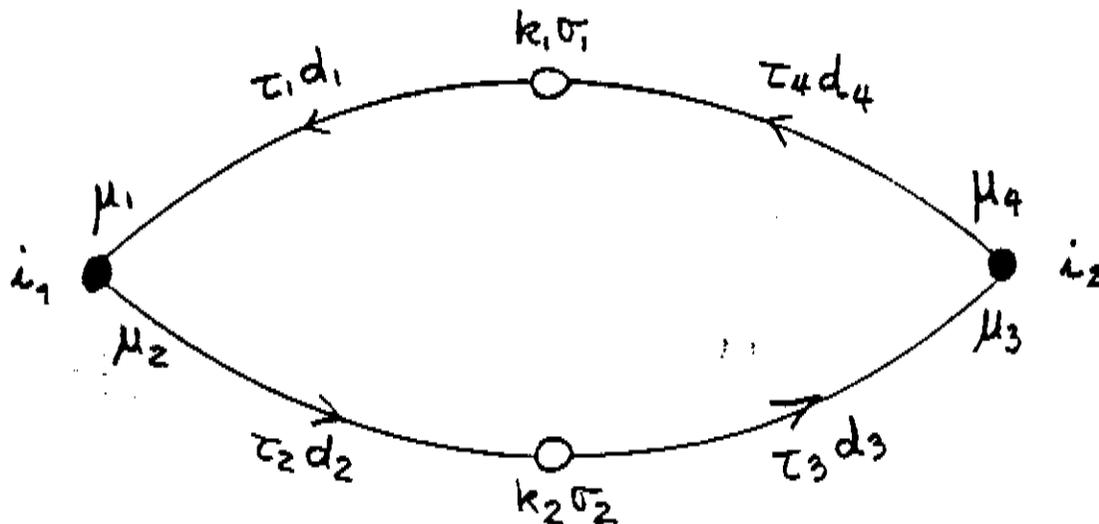


Figura 1.3: diagrama de quarta ordem associado a dois sítios

A contribuição à energia livre deste diagrama é, segundo as regras

$$\begin{aligned}
 F_{4(a)} = & \frac{1}{g} (\pm 1) \sum_{i_1 i_2} \sum_{\mu_1 \mu_2} \sum_{\mu_3 \mu_4} \sum_{k_1 \sigma_1} \sum_{k_2 \sigma_2} \sum_{d_1 d_2 d_3 d_4} \int_0^\beta d\tau_1 d\tau_2 d\tau_3 d\tau_4 \\
 & V_{i_1 \mu_1, k_1 \sigma_1} (+d_1) V_{i_1 \mu_2, k_2 \sigma_2} (-d_2) V_{i_2 \mu_3, k_2 \sigma_2} (+d_3) V_{i_2 \mu_4, k_1 \sigma_1} (-d_4) \\
 & \langle (X_{i_1 \mu_1}(\tau_1, d_1) X_{i_1 \mu_2}(\tau_2, -d_2))_+ \rangle_{cum} \langle (X_{i_2 \mu_3}(\tau_3, d_3) X_{i_2 \mu_4}(\tau_4, -d_4))_+ \rangle_{cum} \\
 & \langle (C_{k_1 \sigma_1}(\tau_4, d_4) C_{k_1 \sigma_1}(\tau_1, -d_1))_+ \rangle_{cum} \langle (C_{k_2 \sigma_2}(\tau_2, d_2) C_{k_2 \sigma_2}(\tau_3, -d_3))_+ \rangle_{cum} \quad (1.44)
 \end{aligned}$$

Neste caso o sinal total associado ao diagrama é  $(-1)$  e o fator de simetria é  $g = 4$ . Depois de fazer as contrações dos índices  $d_1 = d_4$ ,  $d_2 = d_3$ ,  $\mu_1 = \mu_2$ , e  $\mu_3 = \mu_4$  e somar sobre os índices de sinal restantes esta expressão se reduz ao seguinte:

$$\begin{aligned}
 F_{4(a)} = & \sum_{i_1 i_2} \sum_{\mu_1 \mu_3} \sum_{k_1 \sigma_1} \sum_{k_2 \sigma_2} \int_0^\beta d\tau_1 d\tau_2 d\tau_3 d\tau_4 V_{i_1 \mu_1, k_1 \sigma_1}^* V_{i_1 \mu_1, k_2 \sigma_2} V_{i_2 \mu_3, k_2 \sigma_2}^* V_{i_2 \mu_3, k_1 \sigma_1} \\
 & \langle (X_{i_1 \mu_1}(\tau_1) \bar{X}_{i_1 \mu_1}(\tau_2))_+ \rangle_{cum} \langle (X_{i_2 \mu_3}(\tau_3) \bar{X}_{i_2 \mu_3}(\tau_4))_+ \rangle_{cum} \\
 & \langle (C_{k_1 \sigma_1}(\tau_4) \bar{C}_{k_1 \sigma_1}(\tau_1))_+ \rangle_{cum} \langle (C_{k_2 \sigma_2}(\tau_2) \bar{C}_{k_2 \sigma_2}(\tau_3))_+ \rangle_{cum} \quad (1.45)
 \end{aligned}$$

Finalmente a segunda contribuição de quarta ordem, cujo diagrama aparece na figura 1.4 requer avaliar-se analiticamente a seguinte expressão

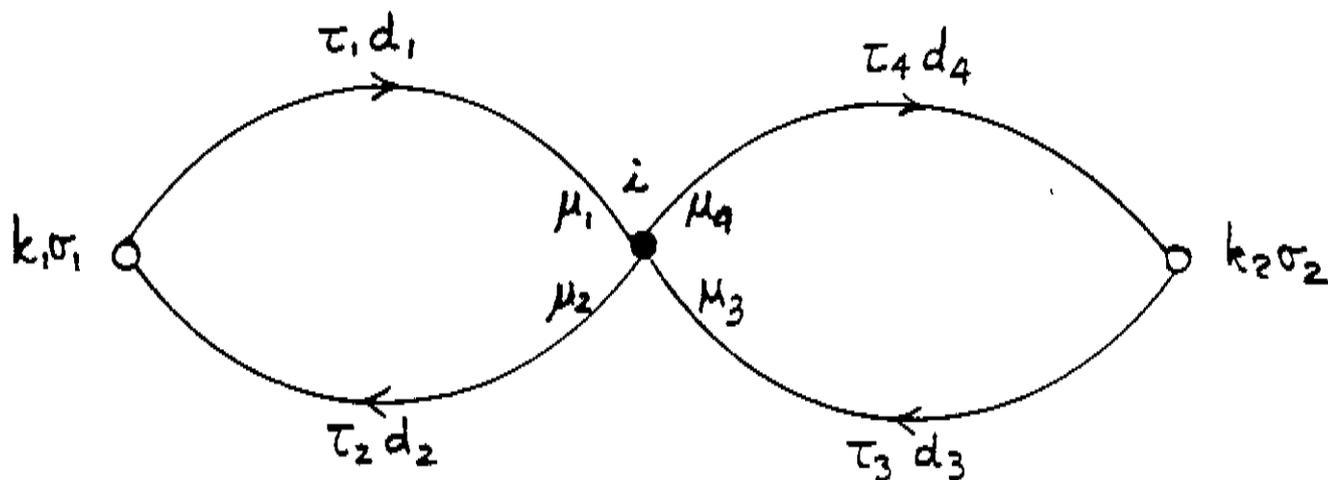


Figura 1.4: diagrama de quarta ordem associado a um-sítio

$$\begin{aligned}
 F_{4(b)} = & \frac{1}{g} (\pm 1) \sum_i \sum_{\mu_1 \mu_2 \mu_3 \mu_4} \sum_{k_1 \sigma_1} \sum_{k_2 \sigma_2} \sum_{d_1 d_2 d_3 d_4} \int_0^\beta d\tau_1 d\tau_2 d\tau_3 d\tau_4 \\
 & V_{i\mu_1, k_1 d_1}(d_1) V_{i\mu_2, k_1 \sigma_1}(-d_2) V_{i\mu_3, k_2 d_2}(d_3) V_{i\mu_4, k_2 \sigma_2}(-d_4) \\
 & \langle (X_{i\mu_1}(\tau_1, d_1) X_{i\mu_2}(\tau_2, -d_2) X_{i\mu_3}(\tau_3, d_3) X_{i\mu_4}(\tau_4, -d_4))_+ \rangle_{cum} \\
 & \langle (C_{k_1 \sigma_1}(\tau_1, -d_1) C_{k_1 \sigma_1}(\tau_2, d_2))_+ \rangle_{cum} \langle (C_{k_2 \sigma_2}(\tau_3, -d_3) C_{k_2 \sigma_2}(\tau_4, d_4))_+ \rangle_{cum} \quad (1.46)
 \end{aligned}$$

neste diagrama aparece pela primeira vez um cumulante iônico com quatro operadores. Ele deve ser reduzido com o procedimento de Yang e Wang, como descrito no Apêndice C.

Para continuar com o cálculo teríamos que obter a dependência com o tempo dos valores médios cumulantes. Porém, isto é mais eficiente se realizamos o cálculo no espaço de Fourier, como é feito no próximo capítulo.

## Capítulo 2

# Cálculo de funções de Green

As funções de Green que queremos calcular neste capítulo já apareceram no cálculo da energia livre. As versões não interagentes destas estão nos integrandos dos exemplos de segunda e quarta ordem no capítulo anterior. Em geral, definimos o propagador completo associado aos elétrons-f como

$$G_{\mu\mu'}^{ij}(\tau_1, \tau_2) = \langle (X_{i\mu}(\tau_1) \bar{X}_{j\mu'}(\tau_2))_+ \rangle_H \quad (2.1)$$

Em particular, estamos interessados no propagador associado a um sítio  $i = j$  para uma transição iônica dada  $\mu = \mu'$ . Veremos que podemos definir a versão cumulantes destes propagadores se usamos a seguinte função geratriz

$$\mathcal{G}[\eta_\alpha^*(\tau), \eta_\alpha(\tau)] = \langle e^{-\int_0^\beta d\tau H_{ext}(\tau)} \rangle_H \quad (2.2)$$

onde  $H_{ext}(\tau)$  foi definido na expressão 1.23. Tomando as derivadas deste funcional com respeito às fontes obtemos

$$G_\alpha(\tau_1 d_1, \tau_2 d_2) = \left. \frac{\delta^{(2)} \mathcal{G}[\eta_\alpha(\tau_1 d_1), \eta_\alpha(\tau_2 d_2)]}{\delta \eta_\alpha(\tau_1 d_1) \delta \eta_\alpha(\tau_2 d_2)} \right|_{\eta=0} \quad (2.3)$$

observe que nesta expressão não foi tomado o limite  $V \rightarrow 0$ . Como antes, em lugar de usar estes propagadores definiremos as funções de Green cumulantes via o logaritmo da função geratriz

$$G_\alpha^{cum}(\tau_1 d_1, \tau_2 d_2) = \left. \frac{\delta^{(2)} \ln \mathcal{G}[\eta_\alpha(\tau_1 d_1), \eta_\alpha(\tau_2 d_2)]}{\delta \eta_\alpha(\tau_1 d_1) \delta \eta_\alpha(\tau_2 d_2)} \right|_{\eta=0} \quad (2.4)$$

A representação gráfica desta função de Green corresponde à soma de todos os diagramas conectados que possuem duas linhas externas, uma que entra no vértice  $i$  e outra que sae do vértice  $j$ . Isto é indicado na figura 2.1. A estrutura dos termos produzidos pela função geratriz será ilustrada com os exemplos das funções de Green de um-elétron e de dois-elétrons.

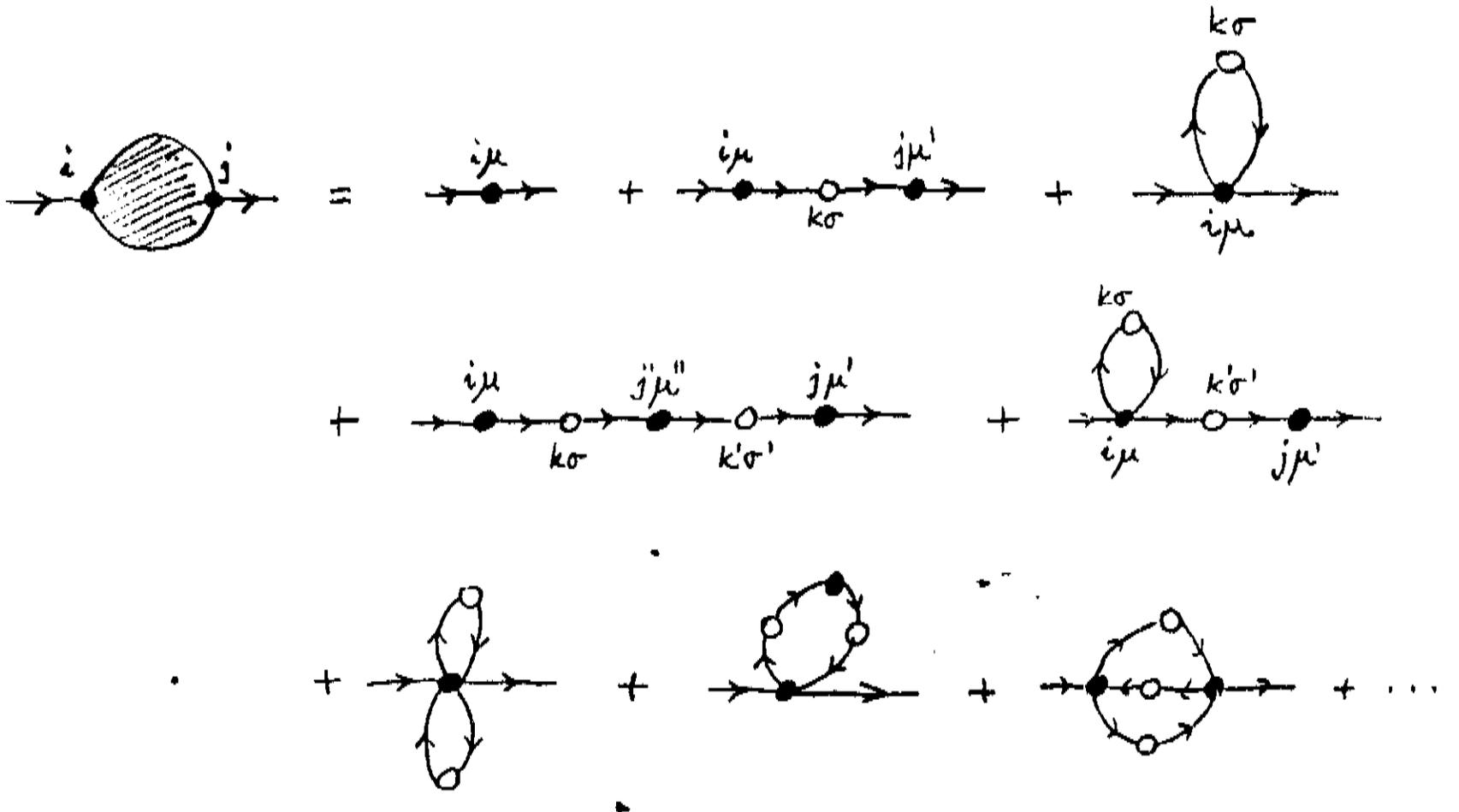


Figura 2.1: Expansão perturbativa da função de Green de um-elétron-f

Usando uma notação abreviada para expressar as derivadas obtemos

$$\begin{aligned}
 G_{\alpha}^{cum}(1|2) &= \frac{\delta^{(2)}}{\delta\eta_{\alpha}^{*}(1)\delta\eta_{\alpha}(2)} \ln \langle e^{-(\eta^{*}\nu + \bar{\nu}\eta)} \rangle \Big|_{\eta=0} \\
 &= - \frac{\delta}{\delta\eta_{\alpha}^{*}(1)} \langle e^{-(\eta^{*}\nu + \bar{\nu}\eta)} \rangle^{-1} \langle \bar{y}_2 e^{-(\eta^{*}\nu + \bar{\nu}\eta)} \rangle \Big|_{\eta=0} \\
 &= \langle e^{-(\eta^{*}\nu + \bar{\nu}\eta)} \rangle^{-1} \langle y_1 \bar{y}_2 e^{-(\eta^{*}\nu + \bar{\nu}\eta)} \rangle \Big|_{\eta=0} \\
 &\quad - \langle e^{-(\eta^{*}\nu + \bar{\nu}\eta)} \rangle^{-2} \langle y_1 e^{-(\eta^{*}\nu + \bar{\nu}\eta)} \rangle \langle \bar{y}_2 e^{-(\eta^{*}\nu + \bar{\nu}\eta)} \rangle \Big|_{\eta=0} \quad (2.5)
 \end{aligned}$$

Derivadas sucessivas atuam sobre o numerador e o denominador de cada termo, dando a estrutura conhecida de uma expansão cumulante, na qual são geradas todas as combinações possíveis de  $y$ 's e  $\bar{y}$ 's como indicamos nas relações (inversas) 1.35 a 1.38. Observe que devido à presença das variáveis de Grassmann, a ordem dos fatores é importante no cálculo das derivadas. Se agora supomos que o sistema conserva o número de elétrons então os valores médios com número dispar de operadores de criação e aniquilação se anulam na expressão 2.5. Portanto a função de Green cumulante de um-elétron coincide com a definição convencional

$$G_{\alpha}^{cum}(1|2) = G_{\alpha}(1|2) \quad (2.6)$$

A função de Green cumulante de dois-elétrons se avalia de maneira semelhante

$$\begin{aligned}
G_{\alpha}^{cum}(12|34) &= \frac{\delta^{(4)}}{\delta\eta_1^* \delta\eta_2^* \delta\eta_3 \delta\eta_4} \ln \left\langle e^{-(\eta^*v + \bar{v}\eta)} \right\rangle \Big|_{\eta=0} \\
&= \frac{\delta^{(2)}}{\delta\eta_1^* \delta\eta_2^*} \left\{ \left\langle e^{-(\eta^*v + \bar{v}\eta)} \right\rangle^{-1} \left\langle \bar{y}_3 \bar{y}_4 e^{-(\eta^*v + \bar{v}\eta)} \right\rangle \Big|_{\eta=0} \right. \\
&\quad \left. - \left\langle e^{-(\eta^*v + \bar{v}\eta)} \right\rangle^{-2} \left\langle \bar{y}_3 e^{-(\eta^*v + \bar{v}\eta)} \right\rangle \left\langle \bar{y}_4 e^{-(\eta^*v + \bar{v}\eta)} \right\rangle \Big|_{\eta=0} \right\} \quad (2.7)
\end{aligned}$$

os únicos termos não nulos gerados pelas duas derivadas restantes, supondo que não tem quebre de simetria, são aqueles que agregam dois operadores  $y$  a  $\langle \bar{y}_3 \bar{y}_4 \rangle$  e um operador  $y$  a cada fator  $\langle \bar{y} \rangle$ , o que da finalmente

$$G_{\alpha}^{cum}(12|34) = G_{\alpha}(12|34) - G_{\alpha}(1|3)G_{\alpha}(2|4) - G_{\alpha}(1|4)G_{\alpha}(2|3) \quad (2.8)$$

Funções de Green cumulantes de ordem superior são avaliadas da mesma forma. Como nestes resultados não foi especificado o valor de  $V$ , a interação de hibridização, estas relações são válidas também para o caso limite  $V = 0$ . Isto será usado ao longo da tese.

O propagador livre dos elétrons-f tem a seguinte forma

$$\begin{aligned}
G_{\mu}^0(\tau_1, \tau_2) &= \langle (X_{i\mu}(\tau_1) \bar{X}_{i\mu}(\tau_2))_+ \rangle_{H_0} \\
&= e^{\varepsilon_{\mu}(\tau_1 - \tau_2)} \left\{ \theta(\tau_1 - \tau_2) \langle X_{i\mu} X_{i\mu}^{\dagger} \rangle_0 - \theta(\tau_2 - \tau_1) \langle X_{i\mu}^{\dagger} X_{i\mu} \rangle_0 \right\} \quad (2.9)
\end{aligned}$$

onde foi usado o resultado

$$\bar{X}_{i\mu}(\tau) = e^{H_0\tau} X_{i\mu}^{\dagger} e^{-H_0\tau} = e^{-\varepsilon_{\mu}\tau} X_{i\mu}^{\dagger} \quad (2.10)$$

$$X_{i\mu}(\tau) = e^{H_0\tau} X_{i\mu} e^{-H_0\tau} = e^{\varepsilon_{\mu}\tau} X_{i\mu} \quad (2.11)$$

com  $\varepsilon_{\mu} \equiv \varepsilon_b - \varepsilon_a$ , a diferença de energias das configurações “b” e “a”. Estes resultados se obtém aplicando o teorema de Baker-Hausdorff [30]

$$e^A C e^{-A} = C + [A, C] + \frac{1}{2!} [A, [A, C]] + \frac{1}{3!} [A, [A, [A, C]]] + \dots \quad (2.12)$$

Elementos não diagonais nos propagadores livres são nulos, pela forma do Hamiltoniano iônico,  $G_{\mu\mu'}^0 = \delta_{\mu\mu'} G_{\mu}^0$ . Analogamente, o propagador livre dos elétrons de condução é

$$\begin{aligned}
G_{k\sigma}^0(\tau_1, \tau_2) &= \langle (C_{k\sigma}(\tau_1), \bar{C}_{k\sigma}(\tau_2))_+ \rangle_{H_0} \\
&= e^{-\varepsilon_{k\sigma}(\tau_1 - \tau_2)} \left\{ \theta(\tau_1 - \tau_2) \langle C_{k\sigma} C_{k\sigma}^{\dagger} \rangle_0 - \theta(\tau_2 - \tau_1) \langle C_{k\sigma}^{\dagger} C_{k\sigma} \rangle_0 \right\} \quad (2.13)
\end{aligned}$$

Observe que estes propagadores, como é usual, dependem apenas da diferença dos tempos  $\tau_1 - \tau_2$ . Os valores médios térmicos que aparecem nestas definições podem ser avaliados usando as regras de produto

$$X_{i\mu} X_{i\mu}^\dagger = X_{ba}^i X_{ab}^i = X_{bb}^i \quad (2.14)$$

$$X_{i\mu}^\dagger X_{i\mu} = X_{ab}^i X_{ba}^i = X_{aa}^i \quad (2.15)$$

Por outra parte, os elétrons de condução são férmions portanto

$$\langle C_{k\sigma}^\dagger C_{k\sigma} \rangle_0 = f_{k\sigma} ; \quad \langle C_{k\sigma} C_{k\sigma}^\dagger \rangle_0 = 1 - f_{k\sigma} \quad (2.16)$$

onde  $f_{k\sigma}$  é a função distribuição de Fermi. Os operadores iônicos apresentam uma estatística mais complexa. Suponha, como exemplo, um caso em que uma das configurações, digamos "a", é degenerada sendo caracterizada por  $M: -J, -J + 1, \dots, +J$  e a outra configuração é não-degenerada  $J = 0$ . Neste caso temos  $\langle X_{bb} \rangle = \langle X_{00} \rangle$  e  $\langle X_{aa} \rangle = \langle X_{MM} \rangle$ , portanto

$$\langle X_{i\mu} X_{i\mu}^\dagger \rangle_0 = \langle X_{00}^i \rangle_0 = \frac{e^{-\beta\epsilon_0}}{e^{-\beta\epsilon_0} + \sum_{M'} e^{-\beta\epsilon_{M'}}} = \frac{1}{1 + \sum_{\mu'} e^{+\beta\epsilon_{\mu'}}} \quad (2.17)$$

$$\langle X_{i\mu}^\dagger X_{i\mu} \rangle_0 = \langle X_{MM}^i \rangle_0 = \frac{e^{-\beta\epsilon_M}}{e^{-\beta\epsilon_0} + \sum_{M'} e^{-\beta\epsilon_{M'}}} = \frac{e^{+\beta\epsilon_\mu}}{1 + \sum_{\mu'} e^{+\beta\epsilon_{\mu'}}} \quad (2.18)$$

onde na última igualdade foi usada a definição  $\epsilon_\mu = \epsilon_b - \epsilon_a = \epsilon_0 - \epsilon_M$ . Estes valores médios correspondem à probabilidade de ocupação fracionária das configurações iônicas por sítio. Eles satisfazem a condição

$$\langle X_{00}^i \rangle_0 + \sum_{M=-J}^J \langle X_{MM}^i \rangle_0 = 1 \quad (2.19)$$

que é basicamente a relação de completudeza. Dito de outra maneira, ela expressa o fato que a probabilidade total de ocupação destas configurações deve ser a unidade, porquanto outras configurações-f estão excluídas neste exemplo.

Por último, observe que em nossa notação, incluindo os índices de sinal, estes propagadores adquirem a seguinte forma

$$G_\mu^0(\tau_1 d_1, \tau_2 d_2) = \langle (X_{i\mu}(\tau_1 d_1) X_{i\mu}(\tau_2 d_2))_+ \rangle_{H_0} \quad (2.20)$$

$$G_{k\sigma}^0(\tau_1 d_1, \tau_2 d_2) = \langle (C_{k\sigma}(\tau_1 d_1) C_{k\sigma}(\tau_2 d_2))_+ \rangle_{H_0} \quad (2.21)$$

onde a restrição  $d_1 = -d_2$  deve ser feita em ambos os casos.

## 2.1 Transformada de Fourier

Resulta conveniente calcular estes propagadores no espaço de Fourier para utilizar as leis de conservação de energia-momentum que eles satisfazem em cada vértice dos diagramas na expansão. Para fazer isto usaremos a propriedade de (anti-) periodicidade destas funções

$$G(\tau + \beta) = \mp G(\tau) \quad \text{quando } -\beta < \tau < 0 \quad (2.22)$$

onde o sinal (-) é aplicado para férmions e (+) para bósons. Devido a este fato as funções de Green podem ser expandidas numa série de Fourier do tipo

$$G(\tau_1, \tau_2) = \frac{1}{\beta} \sum_{n,m} G(\omega_n, \omega_m) e^{-i\tau_1 \omega_n - i\tau_2 \omega_m} \quad (2.23)$$

onde os coeficientes são definidos por

$$G(\omega_n, \omega_m) = \frac{1}{\beta} \int_0^\beta d\tau_1 \int_0^\beta d\tau_2 G(\tau_1, \tau_2) e^{i\tau_1 \omega_n + i\tau_2 \omega_m} \quad (2.24)$$

Aqui as frequências (de Matsubara) são discretas e adquirem os valores

$$\omega_n = \begin{cases} (2n+1)\pi i k_B T & \text{para férmions} \\ 2n\pi i k_B T & \text{para bósons} \end{cases} \quad (2.25)$$

com  $n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm \infty$ . A vantagem deste método é que as funções de Green assim calculadas levam a resultados físicos de uma maneira imediata. Pode-se mostrar que as quantidades físicas relevantes do sistema são proporcionais às funções de Green retardadas. Estas últimas são obtidas neste método por continuação analítica, sendo usualmente suficiente substituir  $i\omega_n$  por  $\omega + i\delta$  onde  $\delta > 0$  é infinitesimal. Veja comentários sobre isto no livro de Mahan [30].

O cálculo dos propagadores livres dá o seguinte resultado

$$\begin{aligned} G_\mu^0(\omega_1, \omega_2) &= \frac{1}{\beta} \int_0^\beta d\tau_1 \int_0^\beta d\tau_2 G_\mu^0(\tau_1, \tau_2) e^{i\tau_1 \omega_1 + i\tau_2 \omega_2} \\ &= \frac{\langle \{X_{i\mu}, X_{i\mu}^\dagger\} \rangle_0}{i\omega_1 + \epsilon_\mu} \Delta(\omega_1 + \omega_2) \equiv \frac{\langle \{X_{i\mu}, X_{i\mu}^\dagger\} \rangle_0}{i\omega_2 - \epsilon_\mu} \Delta(\omega_1 + \omega_2) \end{aligned} \quad (2.26)$$

onde  $\Delta(\omega_1 + \omega_2)$  é a delta de Kronecker. Em ambas expressões resultantes aparece no numerador o valor médio do anticomutador dos operadores iônicos, que denotaremos por  $D_\mu$

$$D_\mu = \langle \{X_{i\mu}, X_{i\mu}^\dagger\} \rangle_0 = \langle X_{bb} \rangle_0 + \langle X_{aa} \rangle_0 = \frac{1 + e^{\beta \epsilon_\mu}}{1 + \sum_{\mu'} e^{\beta \epsilon_{\mu'}}} \quad (2.27)$$

onde a última expressão é válida para o exemplo 2.17 e 2.18. O propagador dos elétrons da banda não tem este fator, justamente por serem férmions: o anticomutador é o operador unário

$$G_{k\sigma}^0(\omega_1, \omega_2) = -\frac{\Delta(\omega_1 + \omega_2)}{i\omega_1 - \epsilon_{k\sigma}} = \frac{\Delta(\omega_1 + \omega_2)}{i\omega_2 + \epsilon_{k\sigma}} \quad (2.28)$$

Em nossa notação, incluindo os índices de sinal "d", eles adquirem as seguintes formas

$$G_{\mu}^0(\omega_1 d_1, \omega_2 d_2) = -\frac{D_{\mu} \Delta(\omega_1 + \omega_2)}{i\omega_1 - \epsilon_{\mu} d_1} \Delta(d_1 + d_2) = \frac{D_{\mu} \Delta(\omega_1 + \omega_2)}{i\omega_2 - \epsilon_{\mu} d_2} \Delta(d_1 + d_2) \quad (2.29)$$

$$G_{k\sigma}^0(\omega_1 d_1, \omega_2 d_2) = -\frac{\Delta(\omega_1 + \omega_2)}{i\omega_1 + \epsilon_{k\sigma} d_1} \Delta(d_1 + d_2) = \frac{\Delta(\omega_1 + \omega_2)}{i\omega_2 + \epsilon_{k\sigma} d_2} \Delta(d_1 + d_2) \quad (2.30)$$

A aplicação para os cálculos convencionais se faz tomando  $d_1 = -1$ ,  $d_2 = +1$  e pondo  $\omega_2 = -\omega_1$  nestas expressões

$$\left\{ \begin{array}{l} G_{\mu}^0(\omega_1) = -\frac{D_{\mu}}{i\omega_1 + \epsilon_{\mu}} \\ G_{k\sigma}^0(\omega_1) = -\frac{1}{i\omega_1 - \epsilon_{k\sigma}} \end{array} \right\} \quad (2.31)$$

$$(2.32)$$

Observa-se que eles tem as formas conhecidas de propagadores livres e representam, na continuação analítica, a propagação de um estado iônico de energia  $-\epsilon_{\mu}$  e a de um estado eletrônico de energia  $\epsilon_{k\sigma}$ , respectivamente (note o sinal (-) que aparece nestas expressões). O fator de peso estatístico  $D_{\mu}$  leva em conta o fato dos operadores iônicos não serem férmions. Usaremos eventualmente a notação  $G_{\mu}^0 = D_{\mu} K_{\mu}$  para este propagador.

A transformação completa ao espaço de Fourier será feita então usando as definições

$$\begin{aligned} & \langle (X_{i_1 \mu_1}(\tau_1 d_1) \cdots X_{i_n \mu_n}(\tau_n d_n))_+ \rangle_H = \\ & = \frac{1}{\beta^{n/2}} \frac{1}{N^{n/2}} \sum_{q_1 \cdots q_n} \sum_{\omega_1 \cdots \omega_n} \langle (X_{q_1 \mu_1}(\omega_1 d_1) \cdots X_{q_n \mu_n}(\omega_n d_n))_+ \rangle_H \\ & \quad \cdot \exp [ i \{ (\vec{q}_1 \cdot \vec{R}_1) d_1 + \cdots (\vec{q}_n \cdot \vec{R}_n) d_n \} - i(\omega_1 \tau_1 + \cdots \omega_n \tau_n) ] \end{aligned} \quad (2.33)$$

e a transformada inversa

$$\begin{aligned} & \langle (X_{q_1 \mu_1}(\omega_1 d_1) \cdots X_{q_n \mu_n}(\omega_n d_n))_+ \rangle_H = \\ & = \frac{1}{\beta^{n/2}} \frac{1}{N^{n/2}} \sum_{i_1 \cdots i_n} \int_0^{\beta} d\tau_1 \cdots \int_0^{\beta} d\tau_n \langle (X_{i_1 \mu_1}(\tau_1 d_1) \cdots X_{i_n \mu_n}(\tau_n d_n))_+ \rangle_H \\ & \quad \cdot \exp [ -i \{ (\vec{q}_1 \cdot \vec{R}_1) d_1 + \cdots (\vec{q}_n \cdot \vec{R}_n) d_n \} + i(\omega_1 \tau_1 + \cdots \omega_n \tau_n) ] \end{aligned} \quad (2.34)$$

A notação neste caso é puramente simbólica pois os parenteses  $( )_+$  não fazem sentido no espaço de frequências (eles serão mantidos para preservar a ordem cronológica do propagador no espaço “ $i\tau$ ”).

Para calcular estes propagadores precisamos adaptar as regras de cálculo dos diagramas na versão transformada de Fourier da teoria. À ordem- $n$  elas estão dadas de acordo com a seguinte prescrição:

1. Construa todos os diagramas conectados permitidos para a ordem cronológica correspondente contendo  $n$  linhas internas, como na versão ( $i\tau$ ) da teoria, e quantas linhas externas sejam requeridas pelo propagador em questão. Obtenha o sinal e o fator de simetria  $g$  de aqueles diagramas topologicamente inequivalentes com as regras nos apêndices A e B.\*
2. Coloque os índices de cada diagrama com o seguinte procedimento:
  - (a) Assinale um sentido em cada linha interna com o método das flechas formando circuitos fechados. As linhas externas tem um sentido definido prefixado pela definição do propagador, cujo cálculo estamos fazendo. Elas geram circuitos abertos.
  - (b) Coloque em cada linha interna índices de frequência  $\omega_s$ , de sinal  $d_s$  e de momento  $q_s$ . Escreva também os parâmetros de frequência externa  $\omega_i$  e momento externo  $k_i$  nas linhas externas. Coloque índices de sinal  $d_i$  nas linhas externas, com  $+1$  se a linha entra no diagrama e  $-1$  se sae do diagrama.
  - (c) Assinale nos extremos das linhas que chegam aos vértices iônicos os índices  $\mu_s = (b_s, a_s)$ , um por cada operador  $X_{\mu_s}$  do vértice.
  - (d) Assinale os vértices de condução com índices de spin  $\sigma_s$ .
3. Forme o produto dos seguintes fatores:
  - (a) Um fator  $N\delta(k_1 d'_1 + k_2 d'_2 \pm q_1 d_1 \pm q_2 d_2 \pm \dots)$  por cada vértice iônico, onde os  $k_i, d'_i$  são índices externos e os  $\pm q_s d_s$  são índices internos (observe que os  $d'_1$  e  $d'_2$  não tem regras  $\pm$  como as linhas internas). O sinal  $+d_s$  é escolhido quando a linha tem uma flecha que chega ao vértice e  $-d_s$  quando sae.
  - (b) Um fator  $\langle (X_{\mu_1}(\pm\omega_1, \pm d_1) \cdots X_{\mu_n}(\pm\omega_n, \pm d_n))_+ \rangle_{cum}$  por cada vértice iônico, se só chegam linhas internas, com  $+d_i$  se a flecha chega e  $-d_i$  se sae do vértice, ou um fator  $\langle (X_{\mu}(\omega, d) X_{\mu_1}(\pm\omega_1, \pm d_1) \cdots)_+ \rangle_{cum}$  se o vértice tem linhas externas com  $X_{\mu}(\omega, d)$ . Observe que o sinal  $d$  da linha externa já está determinado. Estes cumulantes satisfazem a propriedade de conservação de energia, isto é, a soma das frequências com seus sinais correspondentes deve dar zero.
  - (c) Multiplique por um fator  $\frac{1}{\sqrt{N}}$  por cada linha externa do diagrama.
  - (d) Um fator  $\langle (C_{k_\alpha \sigma_\alpha}(\omega_\alpha, \pm d_\alpha) C_{k_\beta \sigma_\beta}(-\omega_\beta, \mp d_\beta))_+ \rangle_{cum}$ , por cada vértice de condução onde os índices  $\alpha$  denotam a linha que entra no vértice e  $\beta$  a linha que sae.

- (e) Um fator  $V_{\mu_s, k_s, \sigma_s}(\pm d_s)$  por cada linha interna  $s$ , onde é atribuído o sinal  $+d_s$  ou  $-d_s$  segundo a flecha chega ou sae do vértice iônico associado.  
 (f) Um fator  $\pm 1/g$  como no caso da versão  $(i\tau)$ .

4. Some sobre todas as variáveis internas:

- (a)  $\sum_{\mu_s}$  por cada extremo de linha nos vértices iônicos.  
 (b)  $\sum_{\sigma_s}$  por cada vértice de condução  $\sigma_s$ .  
 (c)  $\sum_{\omega_s}$  por cada frequência interna  $\omega_s$ .  
 (d)  $\sum_{d_s}$  por cada índice de sinal  $d_s$  nas linhas internas.  
 (e)  $\frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{q_s}$  na Primeira Zona de Brillouin por cada momento interno  $q_s$ .

## 2.2 Aproximação de cadeias

A aproximação mais simples de todas consiste na seleção da sub-classe de diagramas que contém somente vértices iônicos de duas linhas. Ela será denominada "aproximação de cadeias" pela sua representação gráfica. A soma de infinitos termos deste tipo gera a seguinte série geométrica para o propagador-f

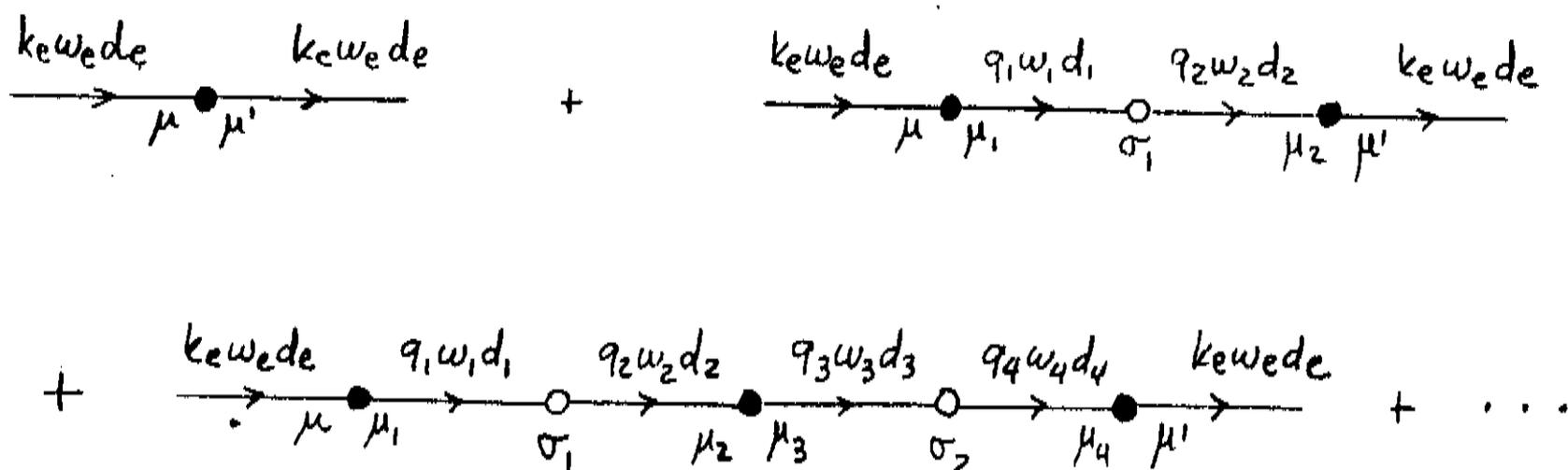


Figura 2.2: Diagramas de cadeias

A conveniência do cálculo no espaço de Fourier é vista aqui, porquanto a maioria destes índices são contraídos pelas leis de conservação aplicadas a cada vértice:

$$\begin{aligned}
 k_e &= q_1 = q_2 = \dots = k_e & \omega_e &= \omega_1 = \omega_2 = \dots = \omega_e \\
 d_e &= d_1 = d_2 = \dots = d_e & \mu &= \mu_1, \quad \mu_2 = \mu_3, \quad \mu_4 = \mu_5, \dots, \mu_n = \mu'
 \end{aligned}$$

Como consequência disto só aparece no resultado um índice de momento,  $k_e$ , um índice de frequência,  $\omega_e$ , um índice de sinal,  $d_e$ , e os índices de spin e iônicos. De maneira que esta soma se reduz ao seguinte

$$\begin{aligned}
G_{\mu\mu'}(k_e, \omega_e) &\cong \delta_{\mu\mu'} G_{\mu}^0(\omega_e) + G_{\mu}^0(\omega_e) \sum_{\sigma_1} V_{\mu, k, \sigma_1}^* G_{k, \sigma_1}^0(\omega_e) V_{\mu', k, \sigma_1} G_{\mu'}^0(\omega_e) \\
&+ G_{\mu}^0(\omega_e) \sum_{\sigma_1} V_{\mu, k, \sigma_1}^* G_{k, \sigma_1}^0(\omega_e) \sum_{\mu_2} V_{\mu_2, k, \sigma_1} G_{\mu_2}^0(\omega_e) \sum_{\sigma_2} V_{\mu_2, k, \sigma_2}^* G_{k, \sigma_2}^0(\omega_e) V_{\mu', k, \sigma_2} G_{\mu'}^0(\omega_e) \\
&+ \dots \text{etc.}
\end{aligned} \tag{2.35}$$

Agora chamando

$$A_{\mu\mu'}(k_e, \omega_e) = \sum_{\sigma_1} V_{\mu, k, \sigma_1}^* G_{k, \sigma_1}^0(\omega_e) V_{\mu', k, \sigma_1} G_{\mu'}^0(\omega_e) \tag{2.36}$$

obtemos

$$\begin{aligned}
G_{\mu\mu'}(k_e, \omega_e) &= G_{\mu}^0 \left[ \delta_{\mu\mu'} + A_{\mu\mu'} + \sum_{\mu_2} A_{\mu\mu_2} A_{\mu_2\mu'} + \sum_{\mu_2\mu_4} A_{\mu\mu_2} A_{\mu_2\mu_4} A_{\mu_4\mu'} + \dots \right] \\
&= G_{\mu}^0(\omega_e) \left[ 1 - A(k_e, \omega_e) \right]_{\mu\mu'}^{-1}
\end{aligned} \tag{2.37}$$

Apliquemos este resultado aos casos mais simples.

a) Caso não-degenerado: Neste exemplo as duas configurações iônicas tem  $J = M = 0$ , isto é, um sistema sem spin. Este exemplo é puramente acadêmico e corresponde a íons de terras-raras sem estrutura interna. Neste caso  $D_{\mu} = 1$  e a função de Green cumulante associada a um vértice com mais de duas linhas anula-se, como se mostra no apêndice C. Portanto os únicos diagramas deste exemplo são os de tipo cadeias. O resultado está dado por

$$G = - \frac{1}{i\omega_n - \epsilon_0 - \frac{|V_k|^2}{i\omega_n - \epsilon_k}} \tag{2.38}$$

onde foi suprimido o índice de spin,  $\sigma = 0$ . Isto equivale a uma banda-f sem correlação hibridizada com uma banda de condução e não apresenta efeitos de muitos-corpos. O resultado tem um "gap de hibridização" da ordem  $V^2/W$ , onde  $W$  é a largura da banda de condução e  $V^2$  a média quadrática da hibridização sobre a banda. A solução encontrada neste caso é "exata".

b) Caso de Anderson: neste modelo temos uma configuração não-degenerada  $J_1 = 0$  e a outra corresponde a um dubleto de spin  $J_2 = 1/2$ . Isto equivale ao modelo da rede de Anderson com  $U \rightarrow 0$ , ou seja, com dupla ocupação proibida nos sítios-f. O índice iônico assume neste caso os valores

$$\mu = \begin{cases} \mu_1 = (0+); & \epsilon_{\mu_1} = \epsilon_0 - \epsilon_+ \equiv -\epsilon_f \\ \mu_2 = (0-); & \epsilon_{\mu_2} = \epsilon_0 - \epsilon_- \equiv -\epsilon_f \end{cases} \tag{2.39}$$

Pelas regras de seleção os elementos de matriz não-nulos, que conservam "spin", são

$$V_{\mu, k\sigma} = \begin{cases} V_{(0+), k\uparrow} \equiv V_k \\ V_{(0-), k\downarrow} \equiv V_k \end{cases} \quad (2.40)$$

Logo a matriz  $1 - A$  neste caso é a seguinte

$$1 - A = \begin{pmatrix} 1 - \frac{|V_k|^2}{i\omega_n - \epsilon_{k\uparrow}} \frac{D_{\mu_1}}{i\omega_n - \epsilon_f} & 0 \\ 0 & 1 - \frac{|V_k|^2}{i\omega_n - \epsilon_{k\downarrow}} \frac{D_{\mu_2}}{i\omega_n - \epsilon_f} \end{pmatrix} \quad (2.41)$$

Portanto o propagador-f resulta diagonal neste exemplo

$$G_{\mu} = G_{\mu}^0 (1 - A)^{-1} = \begin{pmatrix} G_{11} & 0 \\ 0 & G_{22} \end{pmatrix} \quad (2.42)$$

onde

$$G_{ii} = - \frac{D_i}{i\omega_n - \epsilon_f - \frac{|V_k|^2}{i\omega_n - \epsilon_k} D_i} \quad i = 1, 2 \quad (2.43)$$

com  $\epsilon_k = \epsilon_{k\uparrow} = \epsilon_{k\downarrow}$ . Este resultado é parecido ao caso não-degenerado, exceto que o "gap de hibridização" e a amplitude deste propagador estão ponderados pelo fator peso estatístico  $D_i$ . Como  $D_i < 1$ , da sua definição, este efeito (de muitos-corpos) corresponde a uma redução do gap e a uma diminuição na densidade de estados. Isto será visto com mais detalhe no capítulo 3 onde serão analisados estes resultados no cálculo de densidades de estados.

O resultado 2.43 pode ser expresso na forma alternativa (tomando  $i\omega_n \rightarrow \omega$ )

$$G_{\mu} = - \frac{(\omega - \epsilon_k) D_{\mu}}{(\omega - \omega_1)(\omega - \omega_2)} = - \frac{A_k}{\omega - \omega_1} - \frac{B_k}{\omega - \omega_2} \quad (2.44)$$

onde os polos estão dados pela solução de  $(\omega - \epsilon_f)(\omega - \epsilon_k) - V_k^2 D_{\mu} = 0$

$$\Rightarrow \omega_{1,2} = \frac{1}{2} \left( \epsilon_k + \epsilon_f \pm \sqrt{(\epsilon_f - \epsilon_k)^2 + 4V_k^2 D_{\mu}} \right) \quad (2.45)$$

e os resíduos são

$$A_k = \frac{\omega_1 - \epsilon_k}{\omega_1 - \omega_2} D_{\mu}, \quad B_k = \frac{\epsilon_k - \omega_2}{\omega_1 - \omega_2} D_{\mu} \quad (2.46)$$

O resultado 2.45 é a solução típica de duas bandas hibridizadas, porém, o fator  $D_\mu$  faz elas depender da temperatura. Este resultado é equivalente à aproximação denominada "Hubbard I" na literatura [31]. Voltaremos sobre esta solução no decurso da tese.

c) Caso magnético: suponhamos agora um sistema com duas configurações magnéticas. O caso mais simples é quando  $J_1 = 1/2$  e  $J_2 = 1$  (dubleto + tripleto). Ele simula compostos de Tm, embora as configurações  $f^{12} - f^{13}$  do Tm tenham valores reais  $J_1 = 6$  e  $J_2 = 7/2$ . Neste exemplo os índices iônicos assumem os valores

$$\mu = (ba) = \begin{cases} \mu_1 = (\frac{1}{2}1); & \epsilon_{\mu_1} = \epsilon_{\frac{1}{2}} - \epsilon_1 \\ \mu_2 = (-\frac{1}{2}0); & \epsilon_{\mu_2} = \epsilon_{-\frac{1}{2}} - \epsilon_0 \\ \mu_3 = (\frac{1}{2}0); & \epsilon_{\mu_3} = \epsilon_{\frac{1}{2}} - \epsilon_0 \\ \mu_4 = (-\frac{1}{2}-1); & \epsilon_{\mu_4} = \epsilon_{-\frac{1}{2}} - \epsilon_{-1} \end{cases} \quad (2.47)$$

As regras de seleção dão os seguintes valores para  $V_{\mu, k\sigma} \neq 0$

$$V_{\mu, k\sigma} = \begin{cases} V_{(\frac{1}{2}1), k\uparrow} & = V_1 \\ V_{(-\frac{1}{2}0), k\uparrow} & = V_2 \\ V_{(\frac{1}{2}0), k\downarrow} & = V_3 \\ V_{(-\frac{1}{2}-1), k\downarrow} & = V_4 \end{cases} \quad (2.48)$$

os outros elementos de matriz são nulos pois não conservam "spin"

$$V_{(\frac{1}{2}1), k\downarrow} = V_{(-\frac{1}{2}0), k\downarrow} = V_{(\frac{1}{2}0), k\uparrow} = V_{(-\frac{1}{2}-1), k\uparrow} = 0 \quad (2.49)$$

Agora, por simetria de inversão temporal temos que  $V_1 = V_4$  e  $V_2 = V_3$ . Ademais, invocando invariância rotacional (levando em conta os correspondentes coeficientes de Clebsch-Gordan) pode-se mostrar que  $V_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}V_1$ . De modo que temos só um parâmetro de hibridização neste exemplo,  $V_1 \equiv V_k$ .

A matriz A, agora de (4x4), tem os seguintes elementos não nulos

$$A = \begin{pmatrix} A_{11} & A_{12} & 0 & 0 \\ A_{21} & A_{22} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & A_{33} & A_{34} \\ 0 & 0 & A_{43} & A_{44} \end{pmatrix} \quad (2.50)$$

onde

$$\begin{aligned} A_{11} &= V_1^* V_1 G_{k\uparrow} G_{\mu_1} = |V_k|^2 G_{k\uparrow} G_{\mu_1} \\ A_{12} &= V_1^* V_2 G_{k\uparrow} G_{\mu_2} = \frac{1}{\sqrt{2}} |V_k|^2 G_{k\uparrow} G_{\mu_2} \\ A_{21} &= V_2^* V_1 G_{k\uparrow} G_{\mu_1} = \frac{1}{\sqrt{2}} |V_k|^2 G_{k\uparrow} G_{\mu_1} \\ A_{22} &= V_2^* V_2 G_{k\uparrow} G_{\mu_2} = \frac{1}{2} |V_k|^2 G_{k\uparrow} G_{\mu_2} \end{aligned} \quad (2.51)$$

$$\begin{aligned}
A_{33} &= V_3^* V_3 G_{k\downarrow} G_{\mu_3} = \frac{1}{2} |V_k|^2 G_{k\downarrow} G_{\mu_3} \\
A_{34} &= V_3^* V_4 G_{k\downarrow} G_{\mu_4} = \frac{1}{\sqrt{2}} |V_k|^2 G_{k\downarrow} G_{\mu_4} \\
A_{43} &= V_4^* V_3 G_{k\downarrow} G_{\mu_3} = \frac{1}{\sqrt{2}} |V_k|^2 G_{k\downarrow} G_{\mu_3} \\
A_{44} &= V_4^* V_4 G_{k\downarrow} G_{\mu_4} = |V_k|^2 G_{k\downarrow} G_{\mu_4}
\end{aligned} \tag{2.52}$$

Pela forma destes resultados é suficiente resolver para  $\sigma = \uparrow$ :  $G_{\uparrow} = G_0(1 - A)_{\uparrow}^{-1}$

$$(1 - A)_{\uparrow} = \begin{pmatrix} 1 - \frac{|V_k|^2}{\omega - \epsilon_{k\uparrow}} \frac{D_{\mu_1}}{\omega + \epsilon_{\mu_1}} & -\frac{|V_k|^2/\sqrt{2}}{\omega - \epsilon_{k\uparrow}} \frac{D_{\mu_2}}{\omega + \epsilon_{\mu_2}} \\ -\frac{|V_k|^2/\sqrt{2}}{\omega - \epsilon_{k\uparrow}} \frac{D_{\mu_1}}{\omega + \epsilon_{\mu_1}} & 1 - \frac{|V_k|^2/2}{\omega - \epsilon_{k\uparrow}} \frac{D_{\mu_2}}{\omega + \epsilon_{\mu_2}} \end{pmatrix} \tag{2.53}$$

$$G_{\uparrow} = \frac{-1}{d} \begin{pmatrix} \frac{D_{\mu_1}}{\omega + \epsilon_{\mu_1}} \left( 1 - \frac{|V_k|^2/2}{\omega - \epsilon_{k\uparrow}} \frac{D_{\mu_2}}{\omega + \epsilon_{\mu_2}} \right) & \frac{D_{\mu_1}}{\omega + \epsilon_{\mu_1}} \frac{|V_k|^2/\sqrt{2}}{\omega - \epsilon_{k\uparrow}} \frac{D_{\mu_2}}{\omega + \epsilon_{\mu_2}} \\ \frac{D_{\mu_2}}{\omega + \epsilon_{\mu_2}} \frac{|V_k|^2/\sqrt{2}}{\omega - \epsilon_{k\uparrow}} \frac{D_{\mu_1}}{\omega + \epsilon_{\mu_1}} & \frac{D_{\mu_2}}{\omega + \epsilon_{\mu_2}} \left( 1 - \frac{|V_k|^2}{\omega - \epsilon_{k\uparrow}} \frac{D_{\mu_1}}{\omega + \epsilon_{\mu_1}} \right) \end{pmatrix} \tag{2.54}$$

onde

$$d = \det(1 - A)_{\uparrow} = 1 - \frac{|V_k|^2}{\omega - \epsilon_{k\uparrow}} \frac{D_{\mu_1}}{\omega + \epsilon_{\mu_1}} - \frac{|V_k|^2/2}{\omega - \epsilon_{k\uparrow}} \frac{D_{\mu_2}}{\omega + \epsilon_{\mu_2}} \tag{2.55}$$

Analisemos uma componente, digamos  $G_{11}$

$$\begin{aligned}
G_{11} &= \frac{D_{\mu_1} \left( 1 - \frac{|V_k|^2/2}{\omega - \epsilon_{k\uparrow}} \frac{D_{\mu_2}}{\omega + \epsilon_{\mu_2}} \right)}{(\omega + \epsilon_{\mu_1}) \left( 1 - \frac{|V_k|^2}{\omega - \epsilon_{k\uparrow}} \frac{D_{\mu_1}}{\omega + \epsilon_{\mu_1}} - \frac{|V_k|^2/2}{\omega - \epsilon_{k\uparrow}} \frac{D_{\mu_2}}{\omega + \epsilon_{\mu_2}} \right)} \\
&= \frac{D_{\mu_1} \left[ (\omega - \epsilon_k)(\omega + \epsilon_{\mu_2}) - \frac{1}{2} |V_k|^2 D_{\mu_2} \right]}{(\omega + \epsilon_{\mu_1}) \left[ (\omega - \epsilon_k)(\omega + \epsilon_{\mu_2}) - |V_k|^2 D_{\mu_1} \frac{(\omega + \epsilon_{\mu_2})}{(\omega + \epsilon_{\mu_1})} - \frac{1}{2} |V_k|^2 D_{\mu_2} \right]}
\end{aligned} \tag{2.56}$$

Vamos supor que as energias iônicas são iguais  $\epsilon_{\mu_1} = \epsilon_{\mu_2} \equiv -\epsilon_f \Rightarrow D_{\mu_1} = D_{\mu_2}$  e também  $\epsilon_{\mu_3} = \epsilon_{\mu_4} \equiv -\epsilon_f \Rightarrow D_{\mu_3} = D_{\mu_4}$ . Isto se mostra na figura esquemática 2.3. Logo

$$\begin{aligned}
G_{\uparrow 1} &= \frac{D_{\mu} \left[ (\omega - \epsilon_k)(\omega - \epsilon_f) - \frac{1}{2} |V_k|^2 D_{\mu} \right]}{(\omega - \epsilon_f) \left[ (\omega - \epsilon_k)(\omega - \epsilon_f) - \frac{3}{2} |V_k|^2 D_{\mu} \right]} \\
&= \frac{D_{\mu}(\omega - z_1)(\omega - z_2)}{(\omega - p_1)(\omega - p_2)(\omega - p_3)} = \frac{r_1 D_{\mu}}{\omega - p_1} - \frac{r_2 D_{\mu}}{\omega - p_2} - \frac{r_3 D_{\mu}}{\omega - p_3}
\end{aligned} \tag{2.57}$$

onde os zeros são as soluções de  $(\omega - \epsilon_k)(\omega - \epsilon_f) - \frac{1}{2} |V_k|^2 D_{\mu} = 0$

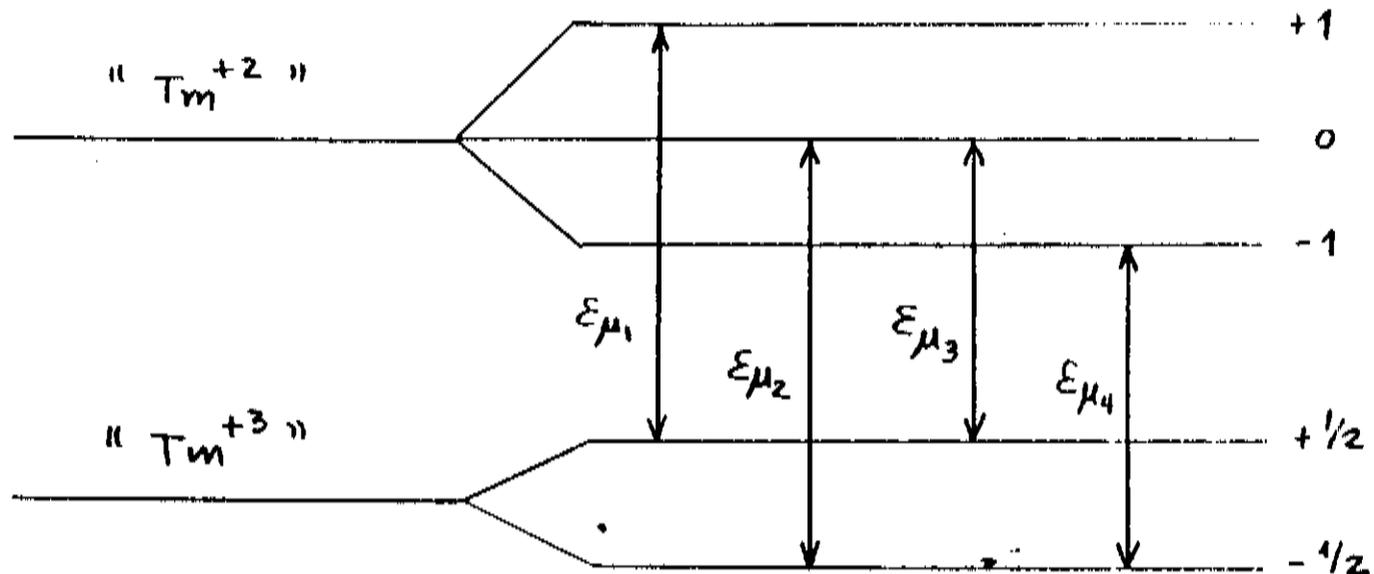


Figura 2.3: Esquema de níveis no caso magnético

$$z_{1,2} = \frac{1}{2} \left( \epsilon_k + \epsilon_f \pm \sqrt{(\epsilon_k - \epsilon_f)^2 + 2|V_k|^2 D_\mu} \right) \quad (2.58)$$

e os polos são as soluções de  $(\omega - \epsilon_k)(\omega - \epsilon_f) - \frac{3}{2}|V_k|^2 D_\mu = 0$

$$p_1 = \epsilon_f ; \quad p_{2,3} = \frac{1}{2} \left( \epsilon_k + \epsilon_f \pm \sqrt{(\epsilon_k - \epsilon_f)^2 + 6|V_k|^2 D_\mu} \right) \quad (2.59)$$

os resíduos neste caso são

$$r_1 = \frac{(p_1 - z_1)(p_1 - z_2)}{(p_1 - p_2)(p_1 - p_3)} = \frac{1}{3} \quad (2.60)$$

$$r_2 = \frac{(p_2 - z_1)(p_2 - z_2)}{(p_2 - p_1)(p_2 - p_3)} = \frac{2V^2 D_\mu}{(\epsilon_k - \epsilon_f)^2 + 6V^2 D_\mu + (\epsilon_k - \epsilon_f) \sqrt{(\epsilon_k - \epsilon_f)^2 + 6V^2 D_\mu}} \quad (2.61)$$

$$r_3 = \frac{(p_3 - z_1)(p_3 - z_2)}{(p_3 - p_1)(p_3 - p_2)} = \frac{2V^2 D_\mu}{(\epsilon_k - \epsilon_f)^2 + 6V^2 D_\mu - (\epsilon_k - \epsilon_f) \sqrt{(\epsilon_k - \epsilon_f)^2 + 6V^2 D_\mu}} \quad (2.62)$$

observe que  $r_2 + r_3 = \frac{2}{3}$  independente do valor de  $V$  e que  $\lim_{V \rightarrow 0} r_3 = \frac{2}{3}$ . Logo quando  $V \rightarrow 0$  temos

$$G_{11} = \frac{\frac{1}{3} D_\mu}{\omega - \epsilon_f} - \frac{O(V^2)}{\omega - \epsilon_k} - \frac{\frac{2}{3} D_\mu}{\omega - \epsilon_f} = -\frac{D_\mu}{\omega - \epsilon_f} \quad (2.63)$$

que é o resultado não-perturbado. O interessante desta solução é que ela é parecida com o resultado do modelo de Anderson, mas tem um polo extra que não hibridiza. A origem deste polo pode-se entender melhor quando analisemos o limite de largura de banda nula (no terceiro capítulo). Neste caso o cálculo da solução exata da algumas excitações elementares que não hibridizam com a banda.

## 2.3 Diagrama de um-laço

O diagrama de segunda-ordem associado a um mesmo sítio resulta interessante de calcular. Ele tem a seguinte descrição gráfica

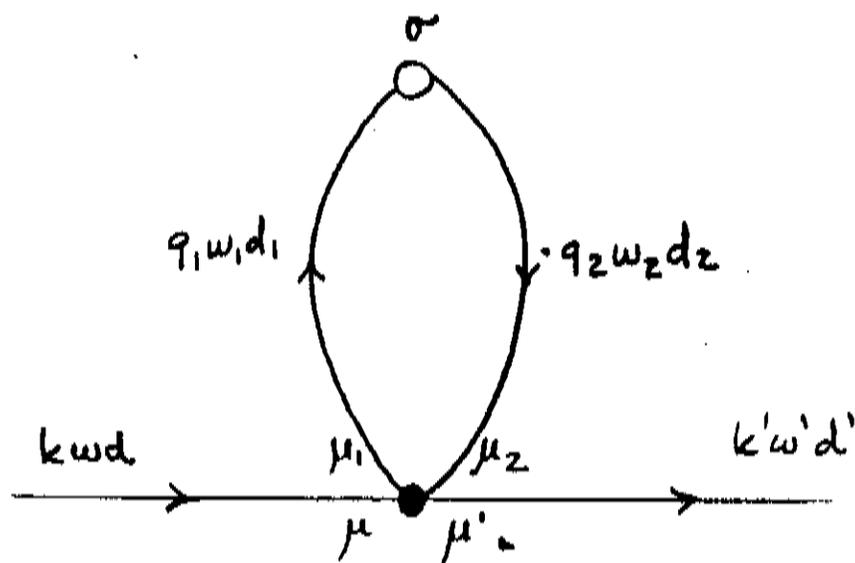


Figura 2.4: Diagrama de um-laço

Observe que ele tem um vértice iônico de quatro operadores. Segundo as regras de cálculo, a expressão analítica para esta contribuição é a seguinte

$$S_{\mu\mu'}(k\omega d, k'\omega' d') = (\pm) \frac{1}{g} \sum_{\mu_1\mu_2} \sum_{\sigma} \left(\frac{1}{\sqrt{N}}\right)^2 \sum_{q_1q_2} \sum_{\omega_1\omega_2} \sum_{d_1d_2} V_{\mu_1, q_1\sigma}(-d_1) V_{\mu_2, q_2\sigma}(d_2) \\ N \delta(kd + k'd' - q_1d_1 + q_2d_2) \langle (C_{q_2\sigma}(-\omega_2, -d_2) C_{q_1\sigma}(\omega_1 d_1))_+ \rangle_{cum} \\ \left(\frac{1}{\sqrt{N}}\right)^2 \langle (X_{\mu}(\omega d) X_{\mu'}(\omega' d') X_{\mu_1}(-\omega_1, -d_1) X_{\mu_2}(\omega_2 d_2))_+ \rangle_{cum} \quad (2.64)$$

Usando as regras do apêndice A o sinal associado a este diagrama é  $(-1)$ , o fator de simetria segundo o apêndice B é  $g = 2$ . O vértice de condução nos fornece os resultados:  $q_1 = q_2$ ,  $\omega_1 = \omega_2$ ,  $d_1 = d_2$ . Portanto aplicando ao caso  $d = (-)$ ,  $d' = (+)$  temos  $k = k'$ , pela delta de conservação de momento. Por último, o vértice iônico nos fornece  $\omega = -\omega'$ . De maneira que a expressão 2.64 se reduz ao seguinte

$$S_{\mu\mu'}(k\omega') = \frac{-1}{2N} \sum_{\mu_1\mu_2} \sum_{\sigma} \sum_{q_1} \sum_{\omega_1} \sum_{d_1} V_{\mu_1, q_1\sigma}(-d_1) V_{\mu_2, q_1\sigma}(d_1) \\ \langle (C_{q_1\sigma}(-\omega_1, -d_1) C_{q_1\sigma}(\omega_1 d_1))_+ \rangle_{cum} \\ \langle (X_{\mu}(-\omega') \bar{X}_{\mu'}(\omega') X_{\mu_1}(-\omega_1, -d_1) X_{\mu_2}(\omega_1, d_1))_+ \rangle_{cum} \quad (2.65)$$

Agora, realizando a soma sobre o índice "d<sub>1</sub>" obtemos

$$\begin{aligned}
S_{\mu\mu'}(k\omega') &= \frac{-1}{2N} \sum_{\mu_1\mu_2} \sum_{\sigma} \sum_{q_1} \sum_{\omega_1} \left\{ V_{\mu_1q_1\sigma}^* V_{\mu_2q_1\sigma} < (C_{q_1\sigma}(-\omega_1)\bar{C}_{q_1\sigma}(\omega_1))_+ >_{cum} \right. \\
&< (X_{\mu}(-\omega')\bar{X}_{\mu'}(\omega')X_{\mu_1}(-\omega_1)\bar{X}_{\mu_2}(\omega_1))_+ >_{cum} \\
&+ V_{\mu_1q_1\sigma} V_{\mu_2q_1\sigma}^* < (\bar{C}_{q_1\sigma}(-\omega_1)C_{q_1\sigma}(\omega_1))_+ >_{cum} \\
&\left. < (X_{\mu}(-\omega')\bar{X}_{\mu'}(\omega')\bar{X}_{\mu_1}(-\omega_1)X_{\mu_2}(\omega_1))_+ >_{cum} \right\} \quad (2.66)
\end{aligned}$$

Usando a substituição  $\mu_1 \leftrightarrow \mu_2$ ,  $\omega_1 \leftrightarrow -\omega_1$  no segundo termo pode-se mostrar que ele tem a mesma contribuição que o primeiro. De maneira que usando a expressão 2.28 para o vértice de condução obtemos

$$S_{\mu\mu'}(k\omega) = \frac{-1}{N} \sum_{\mu_1\mu_2} \sum_{\sigma} \sum_{q_1\omega_1} \frac{V_{\mu_1q_1\sigma}^* V_{\mu_2q_1\sigma}}{i\omega_1 + \epsilon_{q_1\sigma}} < (X_{\mu}(-\omega)\bar{X}_{\mu'}(\omega)X_{\mu_1}(-\omega_1)\bar{X}_{\mu_2}(\omega_1))_+ >_{cum} \quad (2.67)$$

onde foi tirada a linha em  $\omega'$ . Este resultado pode ser aplicado a qualquer par de índices iônicos  $\mu$  e  $\mu'$ . O caso de Anderson resulta interessante pois a interação restringe os índices iônicos  $\mu_1 = \mu_2 = (\sigma\sigma)$ . De modo que os elementos não-nulos deste diagrama são  $S_{\sigma\sigma}$ ,  $S_{\bar{\sigma}\bar{\sigma}}$ ,  $S_{\sigma\bar{\sigma}}$ ,  $S_{\bar{\sigma}\sigma}$ . Porém, os dois últimos são nulos pelas propriedades do cumulante iônico. Para continuar com o cálculo precisamos a expressão analítica deste cumulante. Ele é calculado no apêndice C usando o procedimento de Yang e Wang [28]. A partir de agora faremos uso desse resultado, que é válido para o modelo de Anderson. Logo, para o índice externo  $(\sigma\sigma)$  obtemos neste caso

$$\begin{aligned}
S_{\sigma}(k\omega) &= \frac{-1}{N} \sum_{q_1\omega_1} \frac{|V_{q_1}|^2}{i\omega_1 + \epsilon_{q_1}} \left\{ < (X_{\sigma}(-\omega)\bar{X}_{\sigma}(\omega)X_{\sigma}(-\omega_1)\bar{X}_{\sigma}(\omega_1))_+ >_{cum} \right. \\
&+ \left. < (X_{\sigma}(-\omega)\bar{X}_{\sigma}(\omega)X_{\bar{\sigma}}(-\omega_1)\bar{X}_{\bar{\sigma}}(\omega_1))_+ >_{cum} \right\} \quad (2.68)
\end{aligned}$$

A aplicação do resultado do apêndice C nesta expressão nos fornece o seguinte

$$\begin{aligned}
&\frac{1}{i\omega_1 + \epsilon_{q_1}} < (X_{\sigma}(-\omega)\bar{X}_{\sigma}(\omega)X_{\sigma}(-\omega_1)\bar{X}_{\sigma}(\omega_1))_+ >_{cum} = \\
&= D_{\sigma}(1 - D_{\sigma}) \left\{ G_{q_1}^0(-\omega_1)K_{\sigma}(-\omega)K_{\sigma}(-\omega_1) - G_{q_1}^0(-\omega)K_{\sigma}^2(-\omega) \right\} \quad (2.69)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&\frac{1}{i\omega_1 + \epsilon_{q_1}} < (X_{\sigma}(-\omega)\bar{X}_{\sigma}(\omega)X_{\bar{\sigma}}(-\omega_1)\bar{X}_{\bar{\sigma}}(\omega_1))_+ >_{cum} = \\
&= - < X_{\sigma\sigma} >_0^2 G_{q_1}^0(-\omega_1)K_{\sigma}(-\omega)K_{\bar{\sigma}}(-\omega_1) - < X_{\sigma\sigma} >_0 G_{q_1}^0(-\omega)K_{\sigma}(-\omega)K_{\bar{\sigma}}(-\omega) \\
&- (D_{\sigma}/\beta)G_{q_1}^0(-\omega_1)K_{\sigma}(-\omega)K_{\bar{\sigma}}^2(-\omega_1) - (D_{\sigma}/\beta)G_{q_1}^0(-\omega_1)K_{\sigma}^2(-\omega)K_{\bar{\sigma}}(-\omega_1) \quad (2.70)
\end{aligned}$$

Onde temos usado a notação  $G_\sigma^0 = D_\sigma K_\sigma = -D_\sigma / (\omega - \epsilon_\sigma)$ , e  $G_{q_1}^0 = -1 / (\omega - \epsilon_{q_1})$ . Todos estes termos podem se arranjar de maneira que o resultado do diagrama tem a seguinte forma

$$S_\sigma(k, \omega) = \frac{-1}{N} \sum_{q_1} |V_{q_1}|^2 \left\{ X_\sigma (1 - 2X_\sigma) K_\sigma(\omega) \sum_{\omega_1} G_{q_1}^0(\omega_1) K_\sigma(\omega_1) \right. \\ \left. - X_\sigma (2 - X_\sigma) K_\sigma^2(\omega) G_{q_1}^0(\omega) - (D_\sigma / \beta) K_\sigma(\omega) \sum_{\omega_1} G_{q_1}^0(\omega_1) K_\sigma^2(\omega_1) \right. \\ \left. - (D_\sigma / \beta) K_\sigma^2(\omega) \sum_{\omega_1} G_{q_1}^0(\omega_1) K_\sigma(\omega_1) \right\} \quad (2.71)$$

onde  $X_\sigma \equiv \langle X_{\sigma\sigma} \rangle_0$ . As somas sobre as frequências  $\omega_1$  podem ser feitas com o método de integrais de contorno [32]. O procedimento é standard e consiste em utilizar as propriedades da função distribuição de Fermi  $n_F(z)$ , que tem polos de residuo  $-1/\beta$  nas frequências de Matsubara. Para realizar a soma  $\sum_{\omega_1} G_{q_1}^0(\omega_1) K_\sigma(\omega_1)$  calculamos a integral

$$I = \oint \frac{dz}{2\pi i} \frac{n_F(z)}{(z - \epsilon_{q_1})(z - \epsilon_\sigma)} \quad (2.72)$$

sobre o contorno esquematizado na figura 2.5

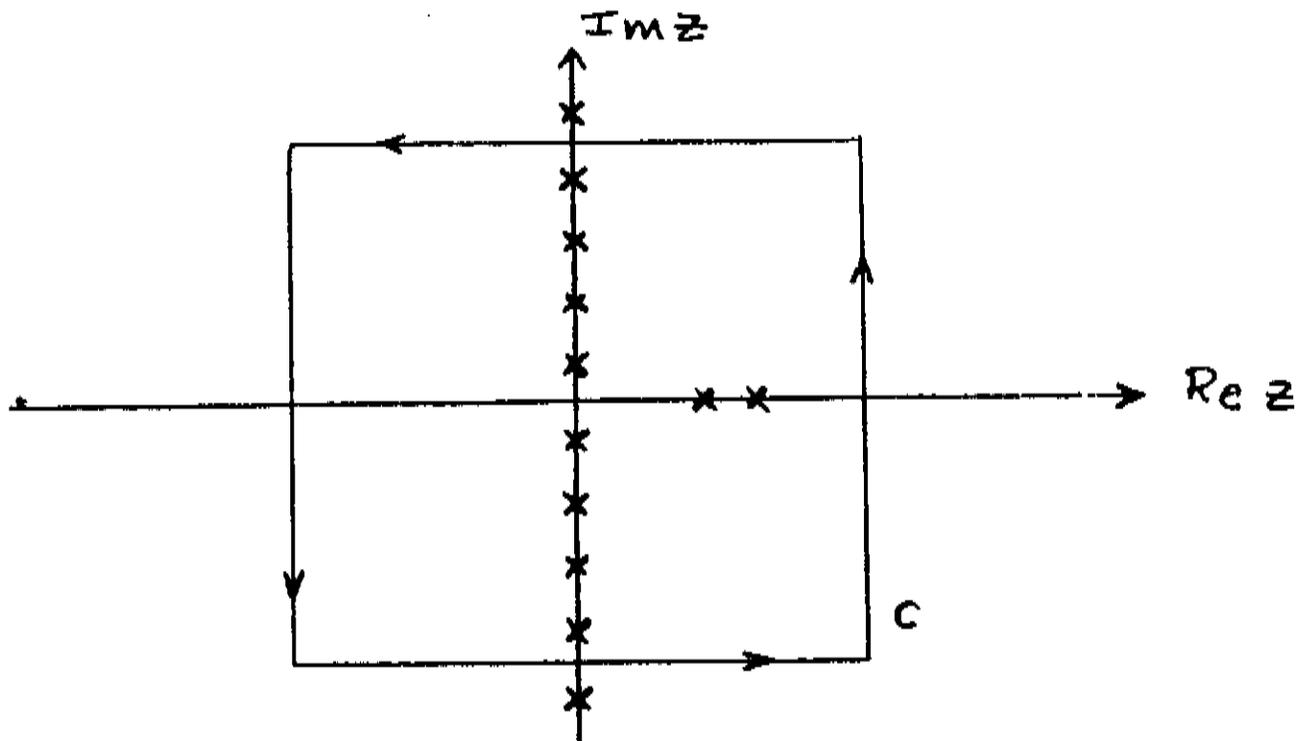


Figura 2.5: contorno de integração

Como a integral sobre estes circuitos se anula quando  $R \rightarrow \infty$ , a condição de não cruzar pelos polos de Fermi, a soma dos resíduos em  $(2n + 1)\pi i k_B T$ , em  $\epsilon_{q_1}$  e  $\epsilon_\sigma$  é igual a zero. Daqui se extrai o valor da série em questão. O resultado é

$$\sum_{\omega_1} G_{q_1}^0(\omega_1) K_\sigma(\omega_1) = \beta \frac{n_F(\epsilon_{q_1}) - n_F(\epsilon_\sigma)}{\epsilon_{q_1} - \epsilon_\sigma} \quad (2.73)$$

Pelo mesmo procedimento temos que

$$\sum_{\omega_1} G_{q_1}^0(\omega_1) K_{\sigma}^2(\omega_1) = -\beta \frac{n_F(\epsilon_{q_1}) - n_F(\epsilon_{\sigma})}{(\epsilon_{q_1} - \epsilon_{\sigma})^2} - \beta \frac{n'_F(\epsilon_{\sigma})}{\epsilon_{q_1} - \epsilon_{\sigma}} \quad (2.74)$$

Para completar o cálculo precisamos fazer a soma em  $q_1$  sobre a Zona de Brillouin, o que requer conhecer a densidade de estados da banda. Deixaremos esta parte para a seção do método de renormalização, onde este diagrama será combinado com as cadeias.

## 2.4 Diagramas de ordem superior

No desenvolvimento da tese temos pesquisado a série perturbativa do propagador iônico nos termos de ordem superior. Dois gráficos nos pareceram interessantes de calcular, pois eles poderiam apresentar alguma física nova ao problema do estudo da rede. Eles se mostram na figura 2.6. Devido à grande parte do tempo investido no cálculo destes diagramas queremos deixar estipulado os avanços feitos, embora esta análise esteja incompleta.

Em primeiro lugar, a seleção baseou-se em aqueles diagramas que só tem, no máximo, vértices iônicos de quatro operadores, que são os que temos calculado<sup>1</sup>. Em quarta ordem não aparece nenhum diagrama relevante com essas características. Mas sim em sexta ordem onde temos os seguintes exemplos:

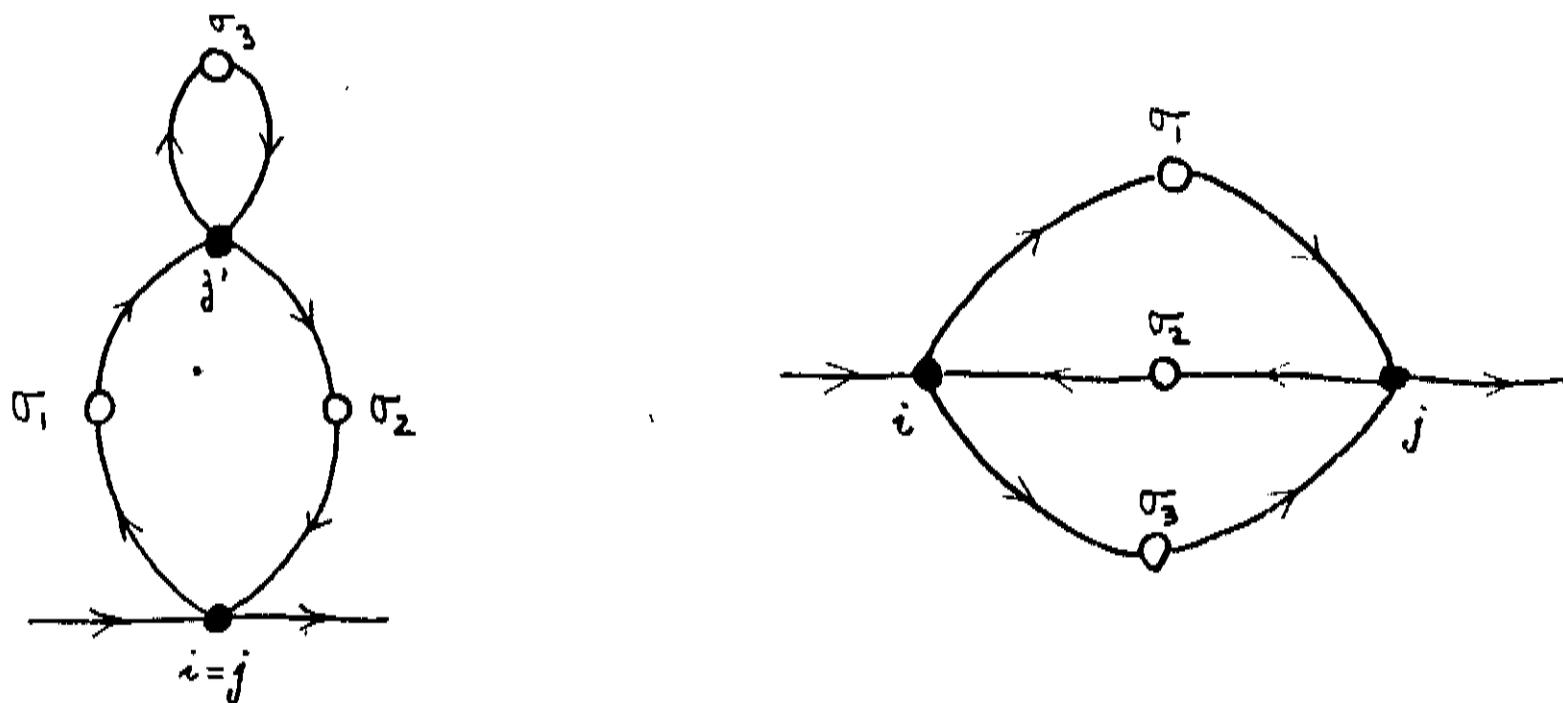


Figura 2.6: Diagramas de sexta ordem de dois-laços

Eles são diagramas de dois-laços e representam as correções intrasítios ( $i = j$ ) e intersítios ( $i \neq j$ ) mais relevantes. Escreveremos as expressões analíticas destes diagramas com o procedimento desenvolvido nesta tese.

<sup>1</sup>Vértices iônicos de seis operadores parecem gerar uns 640 termos com o procedimento de Yang e Wang.

a) Diagrama de dois-laços intrasítios: A seguinte figura é a descrição gráfica detalhada, no espaço de Fourier, deste diagrama

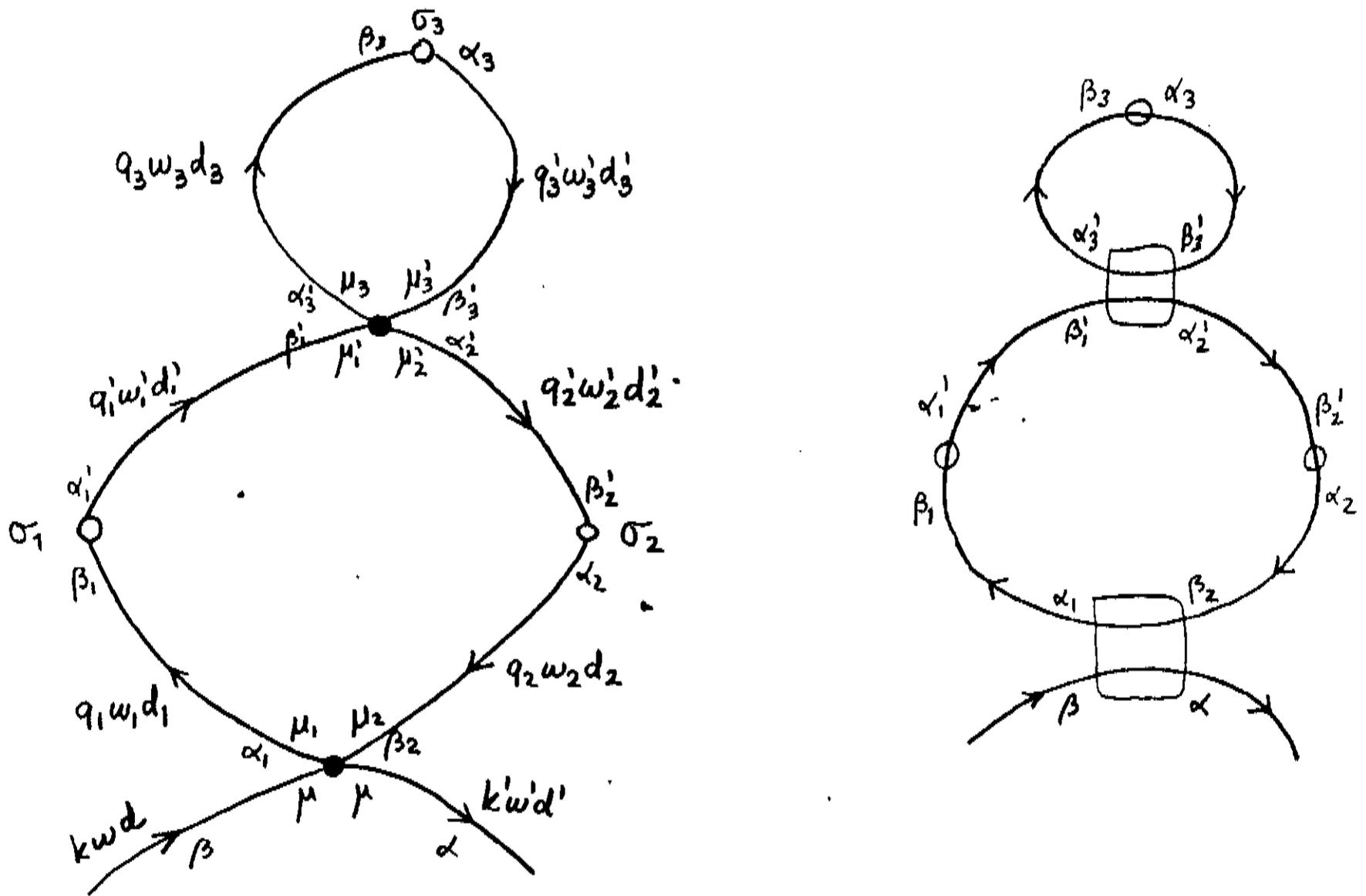


Figura 2.7: Diagrama de dois-laços intrasítios

A convenção dos circuitos com o procedimento do emparelhamento das linhas, como discutido no apêndice A, foi destacada no gráfico do lado direito. Esta convenção serve para obter o sinal associado a este diagrama. Agora, aplicando as regras de cálculo temos a seguinte expressão para este diagrama:

$$\begin{aligned}
 D_{\mu}(k\omega d, k'\omega' d') &= (\pm) \frac{1}{g} \sum_{\mu_1 \mu'_1} \sum_{\mu_2 \mu'_2} \sum_{\mu_3 \mu'_3} \sum_{\sigma_1 \sigma_2 \sigma_3} \left( \frac{1}{\sqrt{N}} \right)^6 \sum_{q_1 q'_1} \sum_{q_2 q'_2} \sum_{q_3 q'_3} \sum_{\omega_1 \omega'_1} \sum_{\omega_2 \omega'_2} \sum_{\omega_3 \omega'_3} \sum_{d_1 d'_1} \sum_{d_2 d'_2} \sum_{d_3 d'_3} \\
 &\delta_{q_1 q'_1} \delta_{q_2 q'_2} \delta_{q_3 q'_3} \Delta(-\omega'_1 + \omega_1) \Delta(-\omega'_2 + \omega_2) \Delta(-\omega'_3 + \omega_3) \\
 &\Delta(-d'_1 + d_1) \Delta(-d'_2 + d_2) \Delta(-d'_3 + d_3) \Delta(\omega + \omega' - \omega_1 + \omega_2) \Delta(\omega'_1 - \omega'_2 + \omega'_3 - \omega_3) \\
 &N \delta(kd + k'd' - q_1 d_1 + q_2 d_2) N \delta(q'_1 d'_1 - q'_2 d'_2 - q_3 d_3 + q'_3 d'_3) \\
 &V_{\mu_1 q_1 \sigma_1}(-d_1) V_{\mu'_1 q'_1 \sigma_1}(d'_1) V_{\mu_2 q_2 \sigma_2}(-d'_2) V_{\mu_2 q_2 \sigma_2}(d_2) V_{\mu_3 q_3 \sigma_3}(-d_3) V_{\mu'_3 q'_3 \sigma_3}(d'_3) \\
 &\langle (C_{q'_1 \sigma_1}(-\omega'_1, -d'_1) C_{q_1 \sigma_1}(\omega_1 d_1))_+ \rangle_{cum} \langle (C_{q_2 \sigma_2}(-\omega_2, -d_2) C_{q'_2 \sigma_2}(\omega'_2 d'_2))_+ \rangle_{cum} \\
 &\langle (C_{q'_3 \sigma_3}(-\omega'_3, -d'_3) C_{q_3 \sigma_3}(\omega_3 d_3))_+ \rangle_{cum}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{1}{\sqrt{N}}\right)^2 &< (X_{\mu}(\omega d) X_{\mu'}(\omega' d') X_{\mu_1}(-\omega_1, -d_1) X_{\mu_2}(\omega_2 d_2))_+ >_{cum} \\ &< (X_{\mu'_1}(\omega'_1 d'_1) X_{\mu'_2}(-\omega'_2, -d'_2) X_{\mu'_3}(\omega'_3 d'_3) X_{\mu_3}(-\omega_3, -d_3))_+ >_{cum} \end{aligned} \quad (2.75)$$

O sinal associado é  $(-1)$ , e o fator de simetria  $g = 4$ . Novamente as leis de conservação contraem muitos índices internos. Elas reduzem de seis para tres as variáveis de momenta, de frequência e de sinais, respectivamente. Uma das deltas de conservação de momento reduz mais uma variável  $q$  ficando uma soma dupla na Zona de Brillouin. Os cumulantes iônicos reduzem uma das tres somas em frequências e uma das tres somas nos sinais. De maneira que a expressão, para  $d = (-)$ ,  $d' = (+)$  e  $\omega = -\omega'$  se reduz ao seguinte (tirando a linha em  $\omega'$ )

$$\begin{aligned} D_{\mu}(k\omega) &= -\frac{1}{4N^2} \sum_{\mu_1 \mu'_1} \sum_{\mu_2 \mu'_2} \sum_{\mu_3 \mu'_3} \sum_{\sigma_1 \sigma_2 \sigma_3} \sum_{q_1 q_3} \sum_{\omega_1 \omega_3} \sum_{d_1 d_3} \\ &V_{\mu_1 q_1 \sigma_1}(-d_1) V_{\mu'_1 q_1 \sigma_1}(d_1) V_{\mu'_2 q_1 \sigma_2}(-d_1) V_{\mu_2 q_1 \sigma_2}(d_1) V_{\mu_3 q_3 \sigma_3}(-d_3) V_{\mu'_3 q_3 \sigma_3}(d_3) \\ &\frac{1}{i\omega_1 + \epsilon_{q_1 \sigma_1} d_1} \frac{1}{i\omega_1 + \epsilon_{q_1 \sigma_2} d_1} \frac{1}{i\omega_3 + \epsilon_{q_3 \sigma_3} d_3} \\ &< (X_{\mu}(-\omega) \bar{X}_{\mu}(\omega) X_{\mu_1}(-\omega_1, -d_1) X_{\mu_2}(\omega_1 d_1))_+ >_{cum} \\ &< (X_{\mu'_1}(\omega_1 d_1) X_{\mu'_2}(-\omega_1, -d_1) X_{\mu'_3}(\omega_3 d_3) X_{\mu_3}(-\omega_3, -d_3))_+ >_{cum} \end{aligned} \quad (2.76)$$

As somas sobre os índices de sinal  $d_1, d_3$  dão quatro combinações possíveis  $(++)$ ,  $(+-)$ ,  $(-+)$ ,  $(--)$ , sendo que todas elas tem a mesma contribuição. Isto pode se mostrar com o recurso anterior, substituindo  $\mu_i \leftrightarrow \mu_j$  e  $\omega_k \leftrightarrow -\omega_k$  nos lugares correspondentes. Portanto

$$\begin{aligned} D_{\mu}(k\omega) &= -\frac{1}{4N^2} \sum_{\mu_1 \mu'_1} \sum_{\mu_2 \mu'_2} \sum_{\mu_3 \mu'_3} \sum_{\sigma_1 \sigma_2 \sigma_3} \sum_{q_1 q_3} \sum_{\omega_1 \omega_3} \\ &V_{\mu_1 q_1 \sigma_1}^* V_{\mu'_1 q_1 \sigma_1} V_{\mu'_2 q_1 \sigma_2}^* V_{\mu_2 q_1 \sigma_2} V_{\mu_3 q_3 \sigma_3}^* V_{\mu'_3 q_3 \sigma_3} \\ &\frac{1}{i\omega_1 + \epsilon_{q_1 \sigma_1}} \frac{1}{i\omega_1 + \epsilon_{q_1 \sigma_2}} \frac{1}{i\omega_3 + \epsilon_{q_3 \sigma_3}} \\ &< (X_{\mu}(-\omega) \bar{X}_{\mu}(\omega) X_{\mu_1}(-\omega_1) \bar{X}_{\mu_2}(\omega_1))_+ >_{cum} \\ &< (\bar{X}_{\mu'_1}(\omega_1) X_{\mu'_2}(-\omega_1) \bar{X}_{\mu'_3}(\omega_3) X_{\mu_3}(-\omega_3))_+ >_{cum} \end{aligned} \quad (2.77)$$

Agora, para continuar calculando é necessário especificar os índices iônicos e assim aplicar as regras de seleção dadas pelos parâmetros de hibridização. Novamente o caso de Anderson restringe-os a  $\mu_1 = \mu'_1 = (o\sigma_1)$ ,  $\mu_2 = \mu'_2 = (o\sigma_2)$ ,  $\mu_3 = \mu'_3 = (o\sigma_3)$ . De maneira que neste caso temos

$$\begin{aligned}
D_\sigma(k, \omega) &= -\frac{1}{N^2} \sum_{\sigma_1 \sigma_2 \sigma_3} \sum_{q_1 q_3} \sum_{\omega_1 \omega_3} \frac{|V_{q_1}|^4 |V_{q_3}|^2}{(i\omega_1 + \epsilon_{q_1})^2 (i\omega_3 + \epsilon_{q_3})} \\
&\quad \langle (X_\sigma(-\omega) \bar{X}_\sigma(\omega) X_{\sigma_1}(-\omega_1) \bar{X}_{\sigma_2}(\omega_1))_+ \rangle_{cum} \\
&\quad \langle (X_{\sigma_2}(-\omega_1) \bar{X}_{\sigma_1}(\omega_1) X_{\sigma_3}(-\omega_3) \bar{X}_{\sigma_3}(\omega_3))_+ \rangle_{cum}
\end{aligned} \tag{2.78}$$

onde foram trocados de posição os operadores no último cumulante. As possíveis combinações de spin para estes cumulantes são as seguintes

$\sigma$	$\sigma$	$\sigma_1$	$\sigma_2$	$\sigma_2$	$\sigma_1$	$\sigma_3$	$\sigma_3$
$\sigma$	$\sigma$	$\sigma$	$\sigma$	$\sigma$	$\sigma$	$\sigma$	$\sigma$
$\sigma$	$\sigma$	$\sigma$	$\sigma$	$\sigma$	$\sigma$	$\bar{\sigma}$	$\bar{\sigma}$
$\sigma$	$\sigma$	$\bar{\sigma}$	$\bar{\sigma}$	$\bar{\sigma}$	$\bar{\sigma}$	$\sigma$	$\sigma$
$\sigma$	$\sigma$	$\bar{\sigma}$	$\bar{\sigma}$	$\bar{\sigma}$	$\bar{\sigma}$	$\bar{\sigma}$	$\bar{\sigma}$
$\sigma$	$\sigma$	$\sigma$	$\bar{\sigma}$	$\bar{\sigma}$	$\sigma$	$\sigma$	$\sigma$
$\sigma$	$\sigma$	$\sigma$	$\bar{\sigma}$	$\bar{\sigma}$	$\sigma$	$\bar{\sigma}$	$\bar{\sigma}$
$\sigma$	$\sigma$	$\bar{\sigma}$	$\sigma$	$\sigma$	$\bar{\sigma}$	$\sigma$	$\sigma$
$\sigma$	$\sigma$	$\bar{\sigma}$	$\sigma$	$\sigma$	$\bar{\sigma}$	$\bar{\sigma}$	$\bar{\sigma}$

sendo que as quatro últimas anulam-se, pelas propriedades dos cumulantes iônicos. A aplicação da fatorização de Yang e Wang sobre as quatro primeiras combinações gera, depois de reduzir termos semelhantes, a seguinte expressão

$$\begin{aligned}
D_\sigma(k, \omega) &= \frac{V^6}{N^2} \sum_{q_1 q_3} \left( -X_\sigma^2 (2 - X_\sigma^2) K_\sigma^4(\omega) G_{q_1}^2(\omega) G_{q_3}(\omega) + \sum_{\omega_1} \left\{ (X_\sigma^4 - 3X_\sigma^3 + X_\sigma^2 + 1) \right. \right. \\
&\quad \cdot \left[ K_\sigma^3(\omega) G_{q_1}^2(\omega) K_\sigma(\omega_1) G_{q_3}(\omega_1) + K_\sigma(\omega) G_{q_1}^2(\omega_1) K_\sigma^3(\omega_1) G_{q_3}(\omega_1) \right] \\
&\quad + X_\sigma (2 - X_\sigma) (D_\sigma / \beta) \left[ K_\sigma^4(\omega) G_{q_1}^2(\omega) K_\sigma(\omega_1) G_{q_3}(\omega_1) + K_\sigma^3(\omega) G_{q_1}^2(\omega) K_\sigma^2(\omega_1) G_{q_3}(\omega_1) \right. \\
&\quad \left. \left. + K_\sigma^2(\omega) G_{q_1}^2(\omega_1) K_\sigma^3(\omega_1) G_{q_3}(\omega_1) + K_\sigma(\omega) G_{q_1}^2(\omega_1) K_\sigma^4(\omega_1) G_{q_3}(\omega_1) \right] \right\} \\
&\quad + \sum_{\omega_1 \omega_3} \left\{ X_\sigma^2 (2X_\sigma^2 - 2X_\sigma - 1) K_\sigma(\omega) K_\sigma^2(\omega_1) G_{q_1}^2(\omega_1) K_\sigma(\omega_3) G_{q_3}(\omega_3) \right. \\
&\quad - 2(1 - X_\sigma^2) (D_\sigma / \beta) K_\sigma(\omega) K_\sigma^3(\omega_1) G_{q_1}^2(\omega_1) K_\sigma(\omega_3) G_{q_3}(\omega_3) - (1 - X_\sigma^2) (D_\sigma / \beta) \\
&\quad \cdot \left[ K_\sigma(\omega) K_\sigma^2(\omega_1) G_{q_1}^2(\omega_1) K_\sigma^2(\omega_3) G_{q_3}(\omega_3) + K_\sigma^2(\omega) K_\sigma^2(\omega_1) G_{q_1}^2(\omega_1) K_\sigma(\omega_3) G_{q_3}(\omega_3) \right] \\
&\quad + (D_\sigma / \beta)^2 \left[ K_\sigma^2(\omega) K_\sigma^3(\omega_1) G_{q_1}^2(\omega_1) K_\sigma(\omega_3) G_{q_3}(\omega_3) + K_\sigma^2(\omega) K_\sigma^2(\omega_1) G_{q_1}^2(\omega_1) K_\sigma^2(\omega_3) G_{q_3}(\omega_3) \right] \\
&\quad \left. + (D_\sigma / \beta)^2 \left[ K_\sigma(\omega) K_\sigma^4(\omega_1) G_{q_1}^2(\omega_1) K_\sigma(\omega_3) G_{q_3}(\omega_3) + \right. \right.
\end{aligned}$$

$$+ K_\sigma(\omega) K_\sigma^3(\omega_1) G_{q_1}^2(\omega_1) K_\sigma^2(\omega_3) G_{q_3}(\omega_3) \left. \right\} \left. \right\} \quad (2.80)$$

As somas sobre frequências podem ser feitas pelo método de integral de contorno, como já indicado, ficando por resolver as integrais duplas na Zona de Brillouin. Porém, é fácil observar que estas integrais desacoplam em produtos de integrais simples sobre  $q_1$  e sobre  $q_3$  separadamente. Este fato não acontece com o diagrama intersítios.

a) Diagrama de dois-laços intersítios: A descrição gráfica detalhada deste diagrama se mostra na seguinte figura

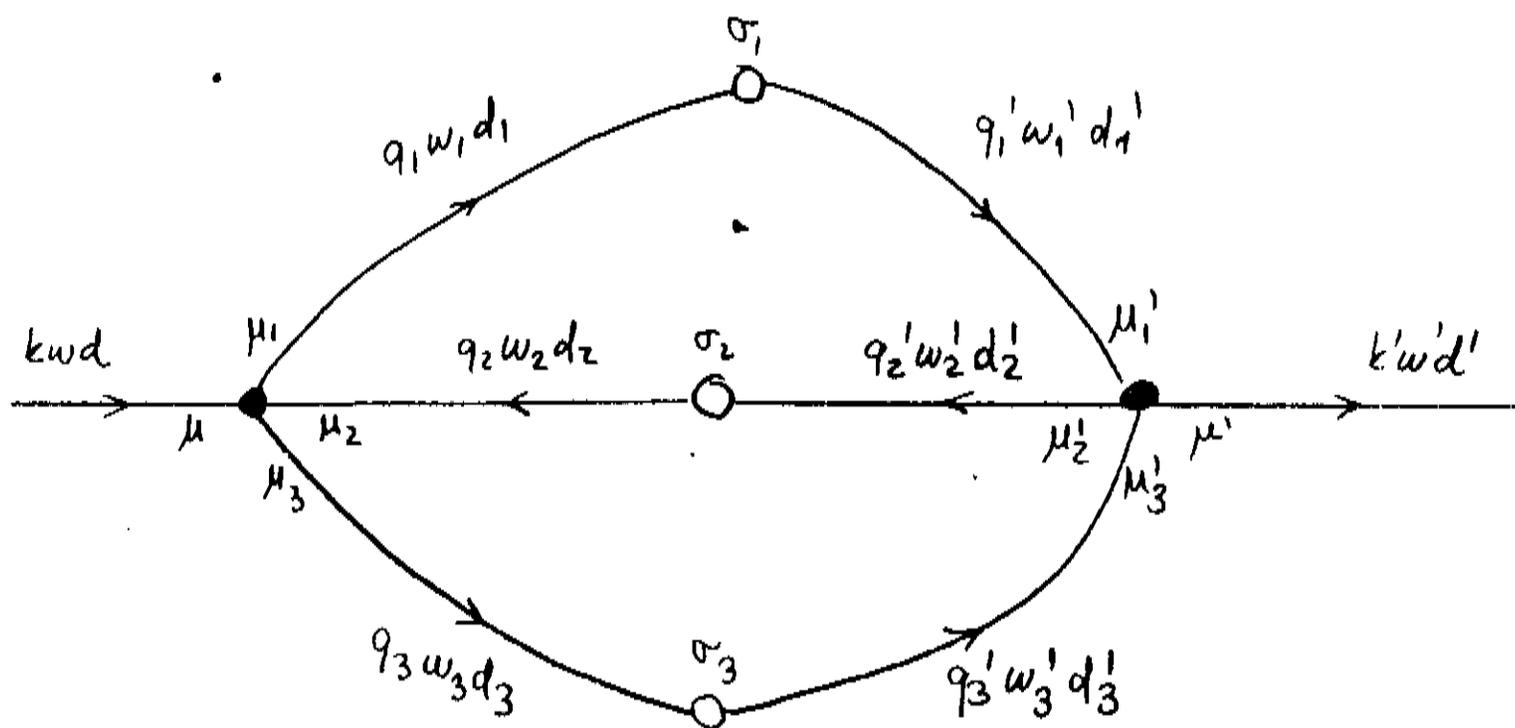


Figura 2.8: Diagrama de dois-laços intersítios

A aplicação das regras nos da o seguinte para este diagrama

$$B_\mu(k\omega d, k'\omega' d') = (\pm) \frac{1}{g} \sum_{\mu_1 \mu'_1} \sum_{\mu_2 \mu'_2} \sum_{\mu_3 \mu'_3} \sum_{\sigma_1 \sigma_2 \sigma_3} \left( \frac{1}{\sqrt{N}} \right)^6 \sum_{q_1 q'_1} \sum_{q_2 q'_2} \sum_{q_3 q'_3} \sum_{\omega_1 \omega'_1} \sum_{\omega_2 \omega'_2} \sum_{\omega_3 \omega'_3} \sum_{d_1 d'_1} \sum_{d_2 d'_2} \sum_{d_3 d'_3}$$

$$\delta_{q_1 q'_1} \delta_{q_2 q'_2} \delta_{q_3 q'_3} \Delta(-\omega'_1 + \omega_1) \Delta(\omega'_2 - \omega_2) \Delta(-\omega'_3 + \omega_3)$$

$$\Delta(-d'_1 + d_1) \Delta(d'_2 - d_2) \Delta(-d'_3 + d_3) \Delta(\omega - \omega_1 + \omega_2 - \omega_3) \Delta(\omega' + \omega'_1 - \omega'_2 + \omega'_3)$$

$$N \delta(kd - q_1 d_1 + q_2 d_2 - q_3 d_3) N \delta(k'd' + q'_1 d'_1 - q'_2 d'_2 + q'_3 d'_3)$$

$$V_{\mu_1 q_1 \sigma_1}(-d_1) V_{\mu_2 q_2 \sigma_2}(d_2) V_{\mu_3 q_3 \sigma_3}(-d_3) V_{\mu'_1 q'_1 \sigma_1}(d'_1) V_{\mu'_2 q'_2 \sigma_2}(-d'_2) V_{\mu'_3 q'_3 \sigma_3}(d'_3)$$

$$\langle (C_{q'_1 \sigma_1}(-\omega'_1, -d'_1) C_{q_1 \sigma_1}(\omega_1 d_1))_+ \rangle_{cum} \langle (C_{q_2 \sigma_2}(-\omega_2, -d_2) C_{q'_2 \sigma_2}(\omega'_2 d'_2))_+ \rangle_{cum}$$

$$\begin{aligned}
& \langle (C_{q_3 \sigma_3}(-\omega_3', -d_3') C_{q_3 \sigma_3}(\omega_3 d_3))_+ \rangle_{cum} \\
& \left(\frac{1}{\sqrt{N}}\right)^2 \langle (X_\mu(\omega d) X_{\mu_1}(-\omega_1, -d_1) X_{\mu_2}(\omega_2 d_2) X_{\mu_3}(-\omega_3, -d_3))_+ \rangle_{cum} \\
& \langle (X_{\mu'}(\omega' d') X_{\mu'_1}(\omega'_1 d'_1) X_{\mu'_2}(-\omega'_2, -d'_2) X_{\mu'_3}(\omega'_3 d'_3))_+ \rangle_{cum}
\end{aligned} \tag{2.81}$$

O fator de simetria deste diagrama é  $3!=6$ , o sinal associado é  $(-1)$ . As possíveis combinações de sinal que dão cumulantes iônicos não-nulos são

$$(dd_1 d_2 d_3) = \begin{cases} + + + + \\ + - - + \\ + + - - \end{cases} \tag{2.82}$$

Novamente, mudanças apropriadas dos índices internos dão o mesmo valor nos tres casos. Logo, reduzindo os outros índices com ajuda das leis de conservação obtemos

$$\begin{aligned}
B_\mu(k, \omega) &= \frac{-1}{2N^2} \sum_{\mu_1 \mu'_1} \sum_{\mu_2 \mu'_2} \sum_{\mu_3 \mu'_3} \sum_{\sigma_1 \sigma_2 \sigma_3} \sum_{q_1 q_2 q_3} \sum_{\omega_1 \omega_2 \omega_3} \delta(k - q_1 + q_2 - q_3) \Delta(\omega - \omega_1 + \omega_2 - \omega_3) \\
& V_{\mu_1 q_1 \sigma_1}^* V_{\mu_2 q_2 \sigma_2} V_{\mu_3 q_3 \sigma_3}^* V_{\mu'_1 q_1 \sigma_1} V_{\mu'_2 q_2 \sigma_2} V_{\mu'_3 q_3 \sigma_3} G_{q_1}(\omega_1) G_{q_2}(\omega_2) G_{q_3}(\omega_3) \\
& \langle (X_\mu(\omega) \bar{X}_{\mu_1}(-\omega_1) X_{\mu_2}(\omega_2) \bar{X}_{\mu_3}(-\omega_3))_+ \rangle_{cum} \\
& \langle (\bar{X}_\mu(-\omega) X_{\mu'_1}(\omega_1) \bar{X}_{\mu'_2}(-\omega_2) X_{\mu'_3}(\omega_3))_+ \rangle_{cum}
\end{aligned} \tag{2.83}$$

Observa-se neste resultado que a soma sobre os momenta é uma genuína soma dupla na Zona de Brillouin, porquanto a delta mistura as componentes com o índice de momento externo. Analogamente acontece para as frequências. A aplicação para o caso de Anderson deriva no seguinte

$$\begin{aligned}
B_\sigma(k, \omega) &= -\frac{V^6}{2N^2} \sum_{q_1 q_2 q_3} \sum_{\omega_1 \omega_2 \omega_3} \delta(k - q_1 + q_2 - q_3) \Delta(\omega - \omega_1 + \omega_2 - \omega_3) \\
& G_{q_1}(\omega_1) G_{q_2}(\omega_2) G_{q_3}(\omega_3) \\
& \left\{ \langle (X_\sigma(\omega) \bar{X}_\sigma(-\omega_1) X_\sigma(\omega_2) \bar{X}_\sigma(-\omega_3))_+ \rangle_{cum} \right. \\
& \cdot \langle (\bar{X}_\sigma(-\omega) X_\sigma(\omega_1) \bar{X}_\sigma(-\omega_2) X_\sigma(\omega_3))_+ \rangle_{cum} \\
& + 2 \langle (X_\sigma(\omega) \bar{X}_\sigma(-\omega_1) X_{\bar{\sigma}}(\omega_2) \bar{X}_{\bar{\sigma}}(-\omega_3))_+ \rangle_{cum} \\
& \left. \cdot \langle (\bar{X}_\sigma(-\omega) X_\sigma(\omega_1) \bar{X}_{\bar{\sigma}}(-\omega_2) X_{\bar{\sigma}}(\omega_3))_+ \rangle_{cum} \right\}
\end{aligned} \tag{2.84}$$

O uso da decomposição de Yang e Wang nos da finalmente

$$\begin{aligned}
B_\sigma(k, \omega) = & \frac{V^6}{N^2} \sum_{q_1 q_2 q_3} \delta(k - q_1 + q_2 - q_3) \left\{ X_\sigma^2 (1 - 4X_\sigma + X_\sigma^2) G_{q_1}(\omega) G_{q_2}(\omega) G_{q_3}(\omega) K_\sigma^4(\omega) \right. \\
& + 2X_\sigma (1 - X_\sigma^2) \frac{1}{\beta} K_\sigma^2(\omega) G_{q_1}(\omega) \sum_{\omega_1} G_{q_2}(\omega_1) G_{q_3}(\omega_1) K_\sigma^3(\omega_1) \\
& - 2X_\sigma \left[ X_\sigma (1 - X_\sigma + X_\sigma^2) - (1 - X_\sigma^2) \frac{1}{\beta} K_\sigma(\omega) \right] K_\sigma^2(\omega) G_{q_1}(\omega) \sum_{\omega_1} G_{q_2}(\omega_1) G_{q_3}(\omega_1) K_\sigma^2(\omega_1) \\
& - 2(D_\sigma/\beta)^2 K_\sigma^2(\omega) \sum_{\omega_1 \omega_2} K_\sigma(\omega_1) G_{q_1}(\omega_1) K_\sigma^2(\omega_2) G_{q_2}(\omega_2) K_\sigma(\omega_1 + \omega_2 - \omega) G_{q_3}(\omega_1 + \omega_2 - \omega) \\
& - 2(D_\sigma/\beta)^2 K_\sigma(\omega) \sum_{\omega_1 \omega_2} K_\sigma(\omega_1) G_{q_1}(\omega_1) K_\sigma^2(\omega_2) G_{q_2}(\omega_2) \\
& \left. \cdot K_\sigma^2(\omega_1 + \omega_2 - \omega) G_{q_3}(\omega_1 + \omega_2 - \omega) \right\} \quad (2.85)
\end{aligned}$$

Este resultado apresenta certas dificuldades no cálculo das somatórias em frequências, porém, elas são realizáveis com a técnica de integração de contorno. O fato de ter propagadores cuja dependência em frequência é do tipo  $\omega_1 + \omega_2 - \omega$  gera, além da função distribuição de Fermi, a função distribuição de Bose para alguns dos termos do resultado. A maneira de ver isto é mediante um exemplo. Escolhendo o penúltimo termo em 2.85 para efetuar a soma em  $\omega_1$ , vemos que é necessário realizar a seguinte integral

$$I = \oint \frac{dz}{2\pi i} \frac{n_F(z)}{(z - \epsilon_\sigma)(z - \epsilon_{q_1})(z + \omega_2 - \omega - \epsilon_\sigma)(z + \omega_2 - \omega - \epsilon_{q_3})} \quad (2.86)$$

Este procedimento leva ao seguinte resultado

$$\begin{aligned}
& \frac{1}{\beta} \sum_{\omega_1} K_\sigma(\omega_1) G_{q_1}(\omega_1) K_\sigma(\omega_1 + \omega_2 - \omega) G_{q_3}(\omega_1 + \omega_2 - \omega) = \\
& n_F(\epsilon_\sigma) G_{q_1}(\epsilon_\sigma) K_\sigma(\epsilon_\sigma + \omega_2 - \omega) G_{q_3}(\epsilon_\sigma + \omega_2 - \omega) \\
& + K_\sigma(\epsilon_{q_1}) n_F(\epsilon_{q_1}) K_\sigma(\epsilon_{q_1} + \omega_2 - \omega) G_{q_3}(\epsilon_{q_1} + \omega_2 - \omega) \\
& + K_\sigma(\epsilon_\sigma + \omega - \omega_2) G_{q_1}(\epsilon_\sigma + \omega - \omega_2) n_F(\epsilon_\sigma + \omega - \omega_2) G_{q_3}(\epsilon_\sigma) \\
& + K_\sigma(\epsilon_{q_3} + \omega - \omega_2) G_{q_1}(\epsilon_{q_3} + \omega - \omega_2) K_\sigma(\epsilon_{q_3}) n_F(\epsilon_{q_3} + \omega - \omega_2) \quad (2.87)
\end{aligned}$$

Mas nesta expressão aparecem funções de Fermi com a frequência  $\omega_2$  no argumento. É fácil mostrar que

$$\begin{aligned}
n_F(\epsilon_\sigma + \omega - \omega_2) &= -n_B(\epsilon_\sigma + \omega) \\
n_F(\epsilon_{q_3} + \omega - \omega_2) &= -n_B(\epsilon_{q_3} + \omega) \quad (2.88)
\end{aligned}$$

onde  $n_B(\epsilon + \omega)$  é a função de Bose. O cálculo da outra somatória em  $\omega_2$  gerará somas de produtos destas funções e suas derivadas.

Esta maneira de obter o resultado apresenta o seguinte defeito: As singularidades (reais) que aparecem em cada termo isolado em 2.87 são um artefacto do procedimento, porquanto elas não existem na expressão 2.85. De maneira que na avaliação deste diagrama deve desenvolver-se um procedimento (numérico) que calcule as integrais duplas na Zona de Brillouin considerando os termos reagrupados na forma que aparecem em 2.85.

## 2.5 Método de renormalização

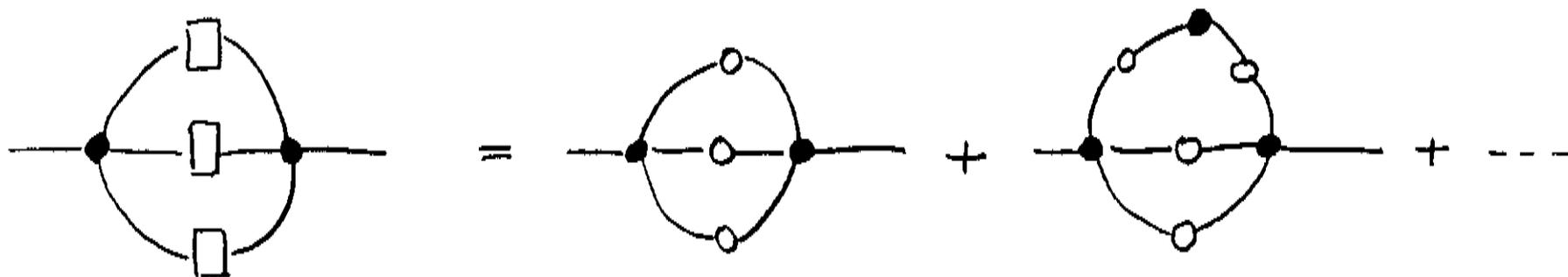
Tendo calculado os diagramas de interesse da teoria e discutido a aproximação de cadeias, proporemos um método de renormalização, ou seja, soma de infinitos diagramas de um certo tipo, para calcular o propagador de estados iônicos e o dos elétrons de condução.

Em princípio, a aproximação de cadeias pode ser tomada como ponto de partida para fazer as correções. Se denotamos gráficamente esta aproximação para o propagador-f e para o propagador-d como

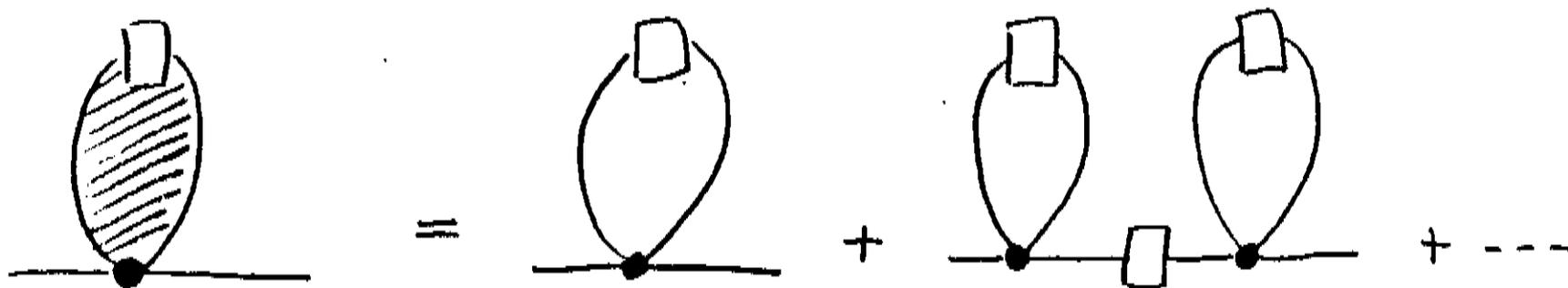
respectivamente, então o diagrama de um-laço fica formalmente corrigido da seguinte forma

Isto equivale a substituir funcionalmente a dependência no propagador  $G_q^0$  pelo  $C_q$ , onde  $C_q$  é o propagador-d na aproximação das cadeias (veja expressão 2.44). Analogamente, os diagramas de ordem superior podem ser "renormalizados" da mesma forma

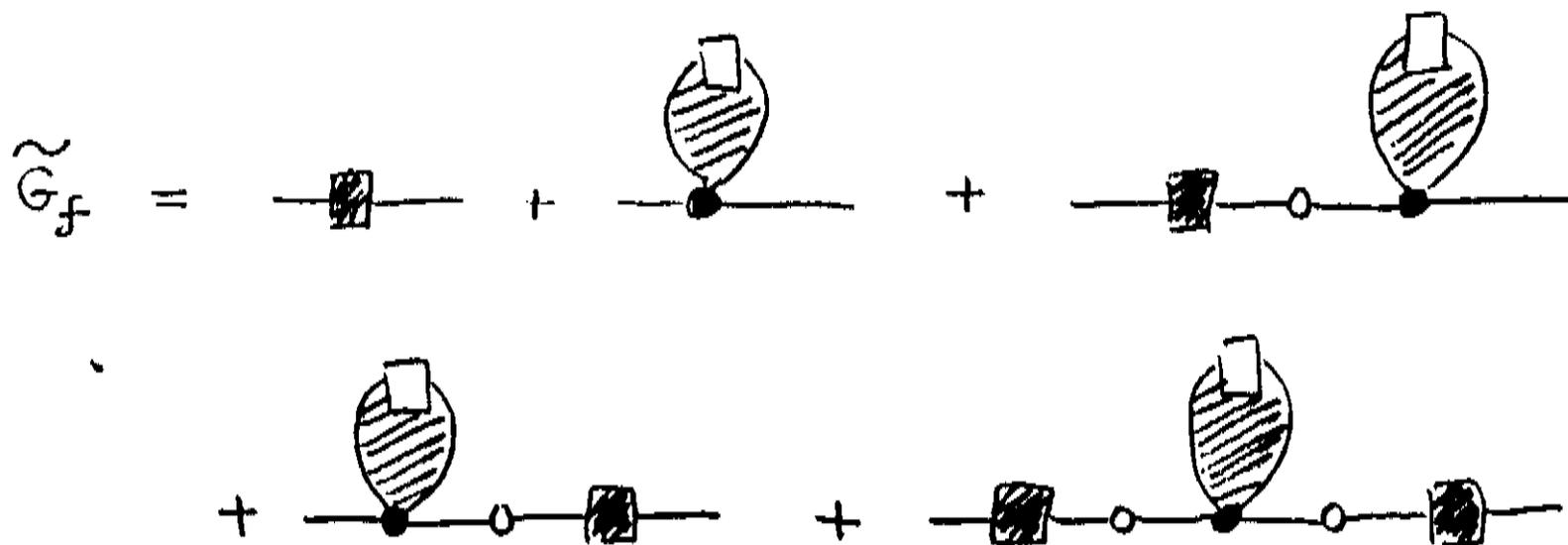
e também para o diagrama intersítios



A partir de agora a análise será restrita no que tange ao diagrama de um-laço e suas correções. A inclusão de todas as correções de ordem superior que combinam o diagrama de um-laço e as cadeias se ilustra na seguinte figura



De maneira que uma aproximação ao propagador-f que inclua todas estas correções é a seguinte



Da mesma forma, o propagador-d corrigido (dentro do mesmo esquema) é o seguinte

$$\tilde{G}_D = \text{---} \square \text{---} + \text{---} \square \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \square \text{---}$$

Agora restringiremos a análise ao caso de Anderson para calcular estas expressões. Supondo uma densidade de estados constante para a banda  $\rho_0(\omega) = 1/2D$ , onde  $2D$  é a largura da banda, e usando a expressão 2.43, o propagador completo na aproximação de cadeias é

$$\begin{aligned} \tilde{C}_f(\omega) &= \frac{1}{N} \sum_q \text{---} \square \text{---} = \frac{1}{N} \sum_q C_f(q, \omega) = \frac{1}{N} \sum_q \frac{G_f^0}{1 - V_q^2 G_{q\sigma}^0 G_f^0} \\ &= -\frac{1}{2D} \int_{-D}^D d\varepsilon_q \frac{D_\sigma}{\omega - \varepsilon_f - V^2 \frac{D_\sigma}{\omega - \varepsilon_q}} \\ &= -\frac{D_\sigma}{\omega - \varepsilon_f} - \frac{D_\sigma^2 V^2}{(\omega - \varepsilon_f)^2} \frac{1}{2D} \log \left\{ \frac{(\omega - \varepsilon_1^m)(\omega - \varepsilon_2^m)}{(\omega - \varepsilon_1^M)(\omega - \varepsilon_2^M)} \right\} \end{aligned} \quad (2.89)$$

onde

$$\begin{aligned} \varepsilon_2^m &= \frac{1}{2} \left\{ \varepsilon_f - D - \sqrt{(D + \varepsilon_f)^2 + 4V^2 D_\sigma} \right\} \\ \varepsilon_2^M &= \frac{1}{2} \left\{ \varepsilon_f + D - \sqrt{(D - \varepsilon_f)^2 + 4V^2 D_\sigma} \right\} \end{aligned} \quad (2.90)$$

$$\begin{aligned} \varepsilon_1^m &= \frac{1}{2} \left\{ \varepsilon_f - D + \sqrt{(D + \varepsilon_f)^2 + 4V^2 D_\sigma} \right\} \\ \varepsilon_1^M &= \frac{1}{2} \left\{ \varepsilon_f + D + \sqrt{(D - \varepsilon_f)^2 + 4V^2 D_\sigma} \right\} \end{aligned} \quad (2.91)$$

são os bordes de duas sub-bandas que denotaremos como banda 2 (inferior) e banda 1 (superior). O resultado 2.89 apresenta um “gap de hibridização”, cujo valor está dado por

$$\text{gap} = \varepsilon_1^m - \varepsilon_2^M \quad (2.92)$$

como será visto no próximo capítulo. Analogamente, o propagador-d completo na aproximação de cadeias é o seguinte

$$\begin{aligned}
\tilde{C}_d(\omega) &= \frac{1}{N} \sum_{\vec{q}} \text{---}\square\text{---} = \frac{1}{N} \sum_{\vec{q}} C_{q\sigma}(\omega) = \frac{1}{N} \sum_{\vec{q}} \frac{G_{q\sigma}^0}{1 - V_q^2 G_{q\sigma}^0 G_f^0} \\
&= -\frac{1}{2D} \int_{-D}^D d\varepsilon_q \frac{1}{\omega - \varepsilon_q - V^2 \frac{D_\sigma}{\omega - \varepsilon_f}} \\
&= -\frac{1}{2D} \log \left\{ \frac{(\omega - \varepsilon_1^m)(\omega - \varepsilon_2^m)}{(\omega - \varepsilon_1^M)(\omega - \varepsilon_2^M)} \right\} \tag{2.93}
\end{aligned}$$

Ele também apresenta a estrutura de um gap como o propagador-f. Agora, para obter as correções feitas no diagrama de um-laço usaremos o resultado 2.71. Neste caso a renormalização deste diagrama, ao substituir funcionalmente o propagador livre pela aproximação das cadeias, fica da seguinte forma

$$\begin{aligned}
S_\sigma^{cud}(k, \omega) &= \text{---}\square\text{---} = \text{---}\circ\text{---} + \text{---}\circ\text{---} + \text{---}\circ\text{---} + \text{---}\circ\text{---} + \text{---}\circ\text{---} + \dots \\
&= \frac{-1}{N} \sum_{\vec{q}} |V_q|^2 \left\{ X_\sigma (1 - 2X_\sigma) K_\sigma(\omega) \sum_{\omega_1} C_{q\sigma}(\omega_1) K_\sigma(\omega_1) \right. \\
&\quad - X_\sigma (2 - X_\sigma) K_\sigma^2(\omega) C_{q\sigma}(\omega) - (D_\sigma/\beta) K_\sigma(\omega) \sum_{\omega_1} C_{q\sigma}(\omega_1) K_\sigma^2(\omega_1) \\
&\quad \left. - (D_\sigma/\beta) K_\sigma^2(\omega) \sum_{\omega_1} C_{q\sigma}(\omega_1) K_\sigma(\omega_1) \right\} \tag{2.94}
\end{aligned}$$

onde  $C_{q\sigma}$  corresponde ao integrando de 2.93. As somas sobre as frequências são realizadas com o procedimento mencionado anteriormente e geram, neste caso, as seguintes expressões

$$\sum_{\omega_1} C_{q\sigma}(\omega_1) K_\sigma(\omega_1) = \sum_{\omega_1} G_1(\omega_1) G_2(\omega_1) = \beta \frac{n_F(\varepsilon_1) - n_F(\varepsilon_2)}{\varepsilon_1 - \varepsilon_2} \tag{2.95}$$

$$\begin{aligned}
\sum_{\omega_1} C_{q\sigma}(\omega_1) K_\sigma^2(\omega_1) &= \sum_{\omega_1} G_1(\omega_1) G_2(\omega_1) K_\sigma(\omega_1) = \\
&= \beta \frac{n_F(\varepsilon_1)}{(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)(\varepsilon_1 - \varepsilon_\sigma)} - \beta \frac{n_F(\varepsilon_2)}{(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)(\varepsilon_2 - \varepsilon_\sigma)} - \beta \frac{n_F(\varepsilon_\sigma)}{(\varepsilon_\sigma - \varepsilon_1)(\varepsilon_\sigma - \varepsilon_2)} \tag{2.96}
\end{aligned}$$

onde as energias  $\varepsilon_1, \varepsilon_2$  são as soluções 2.45 das cadeias

$$\varepsilon_{1,2}(q) = \frac{1}{2} \left( \varepsilon_q + \varepsilon_f \pm \sqrt{(\varepsilon_q - \varepsilon_f)^2 + 4V^2 D_\sigma} \right) \tag{2.97}$$

e as funções  $G_1, G_2$  são os propagadores livres calculados nestas bandas hibridizadas:  $G_{1,2} = -1/(\omega - \epsilon_{1,2})$ . Logo, a expressão definitiva de  $S_\sigma^{cad}$  é a seguinte

$$S_\sigma^{cad}(k, \omega) = [\alpha K_\sigma(\omega) + \lambda K_\sigma^2(\omega) \tilde{C}_d(\omega) + \gamma K_\sigma^2(\omega)] \quad (2.98)$$

onde temos definido os seguintes coeficientes:

$$\alpha = V^2 X_\sigma (1 - 2X_\sigma) \beta I_1 + V^2 D_\sigma \{I_2 + I_3 + I_4\} \quad (2.99)$$

$$\lambda = -V^2 X_\sigma (2 - X_\sigma) \quad (2.100)$$

$$\gamma = -V^2 D_\sigma I_1 \quad (2.101)$$

As integrais  $I_1, I_2, I_3, I_4$  terão um papel paramétrico no cálculo de densidades de estado no próximo capítulo. Elas estão definidas por

$$I_1 = \frac{1}{N} \sum_q \frac{n_F(\epsilon_1) - n_F(\epsilon_2)}{\epsilon_1 - \epsilon_2} = \frac{1}{2D} \int_{\epsilon_2^m}^{\epsilon_2^M} \frac{n_F(\epsilon) d\epsilon}{\epsilon - \epsilon_f} + \frac{1}{2D} \int_{\epsilon_1^m}^{\epsilon_1^M} \frac{n_F(\epsilon) d\epsilon}{\epsilon - \epsilon_f} \quad (2.102)$$

$$I_2 = \frac{1}{N} \sum_q \frac{n_F(\epsilon_1)}{(\epsilon_1 - \epsilon_2)(\epsilon_1 - \epsilon_f)} = \frac{1}{2D} \int_{\epsilon_1^m}^{\epsilon_1^M} \frac{n_F(\epsilon) d\epsilon}{(\epsilon - \epsilon_f)^2} \quad (2.103)$$

$$I_3 = \frac{1}{N} \sum_q \frac{n_F(\epsilon_2)}{(\epsilon_2 - \epsilon_1)(\epsilon_2 - \epsilon_f)} = \frac{1}{2D} \int_{\epsilon_2^m}^{\epsilon_2^M} \frac{n_F(\epsilon) d\epsilon}{(\epsilon - \epsilon_f)^2} \quad (2.104)$$

$$I_4 = \frac{1}{N} \sum_q \frac{n_F(\epsilon_f)}{(\epsilon_f - \epsilon_1)(\epsilon_f - \epsilon_2)} = \frac{n_F(\epsilon_f)}{2D} \frac{2D}{D_\sigma V^2} = \frac{n_F(\epsilon_f)}{D_\sigma V^2} \quad (2.105)$$

onde as segundas expressões foram escritas em termos das sub-bandas. A  $I_4$  é integrável analiticamente. As outras tres integrais, como pode ver-se destas expressões, são finitas pois a singularidade  $\epsilon_f$  fica no meio do gap, ou seja, fora do domínio de integração.

Um aspecto interessante de mencionar é que o resultado 2.98 independe do vetor  $k$ , isto é, tem o mesmo valor em toda a banda. Porém, as combinações deste diagrama com as cadeias adquirem dependência com  $k$ . O cálculo é o seguinte: por cada estado  $q$  temos

$$\hat{S}(q, \omega) = \begin{array}{c} \text{Diagrama 1} \\ \text{Diagrama 2} \\ \text{Diagrama 3} \\ \text{Diagrama 4} \end{array} = \text{Diagrama 1} + \text{Diagrama 2} + \text{Diagrama 3} + \dots$$

$$= S^{cad} + S^{cad} V C_q V S^{cad} \dots = \frac{S^{cad}}{1 - V^2 C_q S^{cad}} \quad (2.106)$$

A dependência em  $q$  provém das inserções de cadeias entre os diagramas de laço nesta expressão. Se agora compormos  $\tilde{S}(q, \omega)$  com cadeias-f nas linhas externas obtemos

$$\begin{aligned} \tilde{S}_f(q, \omega) &= \text{diagrama 1} + \text{diagrama 2} + \text{diagrama 3} + \text{diagrama 4} \\ &= \tilde{S}(q, \omega) \left\{ 1 + G_q^0(\omega) C_f(q, \omega) V^2 \right\}^2 \end{aligned} \quad (2.107)$$

onde  $C_f(q, \omega)$  corresponde ao integrando de 2.89. Por outro lado, é fácil mostrar que se cumpre a seguinte identidade

$$1 + G_q^0(\omega) C_f(q, \omega) V^2 = \frac{(\omega - \epsilon_q)(\omega - \epsilon_f)}{(\omega - \epsilon_1)(\omega - \epsilon_2)} \quad (2.108)$$

De maneira que a contribuição  $\tilde{S}_f(\omega)$  completa, integrada sobre a banda, é a seguinte

$$\begin{aligned} \tilde{S}_f(\omega) &= \int d\epsilon \rho_0(\epsilon) \tilde{S}_f(q, \omega) \\ &= \frac{1}{2D} \int_{-D}^D d\epsilon_q \tilde{S}(q, \omega) \left\{ \frac{(\omega - \epsilon_q)(\omega - \epsilon_f)}{(\omega - \epsilon_1)(\omega - \epsilon_2)} \right\}^2 \\ &= \frac{(\omega - \epsilon_f)^2 S^{cad}}{2D} \int_{-D}^D d\epsilon_q \frac{(\omega - \epsilon_q)^2}{(\omega - \epsilon_1)^2 (\omega - \epsilon_2)^2 [1 - V^2 C_q S^{cad}]} \end{aligned} \quad (2.109)$$

O denominador desta expressão pode ser escrito da seguinte forma

$$[(\omega - \epsilon_f)(\omega - \epsilon_q) - D_\sigma V^2] [(\omega - \epsilon_f)(\omega - \epsilon_q) - D_\sigma V^2 + V^2(\omega - \epsilon_f) S^{cad}] \quad (2.110)$$

Esta integral tem solução analítica [33]. O resultado é

$$\begin{aligned} \tilde{S}_f(\omega) &= S^{cad}(\omega) + \frac{D_\sigma^2 V^2}{(\omega - \epsilon_f)^2} \frac{1}{2D} \log \left\{ \frac{(\omega - \epsilon_1^m)(\omega - \epsilon_2^m)}{(\omega - \epsilon_1^M)(\omega - \epsilon_2^M)} \right\} \\ &\quad + V^2 \frac{[D_\sigma - (\omega - \epsilon_f) S^{cad}]^2}{(\omega - \epsilon_f)^2} \frac{1}{2D} \log \left\{ \frac{(\omega - \epsilon_1^m)(\omega - \epsilon_2^m) + V^2(\omega - \epsilon_f) S^{cad}}{(\omega - \epsilon_1^M)(\omega - \epsilon_2^M) + V^2(\omega - \epsilon_f) S^{cad}} \right\} \end{aligned} \quad (2.111)$$



# Capítulo 3

## Cálculo de densidades de estados

### 3.1 Limite de banda estreita

Vamos supor que a banda de condução tem largura de banda nula,  $2D = 0$ . Desta maneira eliminamos do Hamiltoniano as contribuições de “hopping”, ou seja, os efeitos de intersítios. Embora, isto possa parecer um pouco estranho, na realidade o que se faz é analisar as relações entre um determinado estado  $k$  da banda e um estado iônico caracterizado por uma energia  $\varepsilon_f$ . A vantagem deste procedimento é que as aproximações podem ser testadas com a solução exata: quando a largura da banda é nula é possível diagonalizar completamente o Hamiltoniano, tanto nos casos de Anderson e magnético. Devido a que a análise desta solução raramente é encontrada na literatura (com exceção de [34]), vamos realizar este cálculo para caracterizar a solução exata em ambos os casos, de Anderson e magnético, antes de fazer a comparação com o nosso método.

Para obter a densidade espectral faremos uso da expressão de Zubarev [35]

$$G_{\mu}(\omega) = e^{\beta\Omega} \sum_n \sum_{jj'} \left( e^{-\beta E_{nj}} + e^{-\beta E_{n-1j'}} \right) \frac{|\langle n-1, j' | X_{\mu} | nj \rangle|^2}{\omega - (E_{nj} - E_{n-1j'})} \quad (3.1)$$

onde os autovalores  $E_{nj}$  e autovetores  $|nj\rangle$  correspondem às soluções completas do Hamiltoniano sem o termo de “hopping”. Os dois casos mencionados, de Anderson e magnético, são simples de resolver.

#### 3.1.1 Solução exata caso de Anderson

No caso de Anderson, as possibilidades de ocupação dos estados da banda são quatro:  $(0, \uparrow, \downarrow, \uparrow\downarrow)$ , enquanto que nos sítios- $f$  temos:  $(0, +\frac{1}{2}, -\frac{1}{2})$ , devido à restrição de ocupação dupla ( $U \rightarrow \infty$ ). Isto gera um espaço de Fock de 12 estados, que caracterizamos por  $|m, \sigma\rangle$

$ m, \sigma \rangle$	$E$	$n$	$S_z$	$V$
$ 0, 0 \rangle$	0	0	0	
$ \frac{1}{2}, 0 \rangle$	$\epsilon_f$	1	1/2	a
$ \frac{-1}{2}, 0 \rangle$	$\epsilon_f$	1	-1/2	b
$ 0, \uparrow \rangle$	$\epsilon_q$	1	1/2	a
$ 0, \downarrow \rangle$	$\epsilon_q$	1	-1/2	b
$ \frac{1}{2}, \uparrow \rangle$	$\epsilon_f + \epsilon_q$	2	1	
$ \frac{1}{2}, \downarrow \rangle$	$\epsilon_f + \epsilon_q$	2	0	c
$ \frac{-1}{2}, \uparrow \rangle$	$\epsilon_f + \epsilon_q$	2	0	c
$ \frac{-1}{2}, \downarrow \rangle$	$\epsilon_f + \epsilon_q$	2	-1	
$ 0, \uparrow\downarrow \rangle$	$2\epsilon_q$	2	0	c
$ \frac{1}{2}, \uparrow\downarrow \rangle$	$\epsilon_f + 2\epsilon_q$	3	1/2	
$ \frac{-1}{2}, \uparrow\downarrow \rangle$	$\epsilon_f + 2\epsilon_q$	3	-1/2	

Tabela 3.1: Estados da rede de Anderson no limite  $2D = V = 0$ .

A hibridização mistura estados com igual número de partículas e mesma componente-z de spin, como indicado na tabela 3.1 acima. A matriz que devemos diagonalizar, de  $12 \times 12$ , tem estrutura de blocos o que facilita o cálculo. O resultado deste cálculo se mostra na tabela 3.2. O esquema destes autoestados, supondo um nível de Fermi coincidente com os estados da banda,  $\mu = \epsilon_q = 0$ , se mostra na figura 3.1. Observe que neste caso o singlete (estado  $|9 \rangle$ ) do sub-espço de 2 partículas é o estado fundamental. Ele segue sendo o estado fundamental para diferentes valores da diferença de energias  $(\epsilon_q - \epsilon_f)/V$  em unidades da hibridização, como se mostra na figura 3.2(a). Somente quando  $\mu \neq 0$  pode haver um estado fundamental que corresponda a um estado de zero, um ou tres elétrons. Isto se mostra na figura 3.2(b).

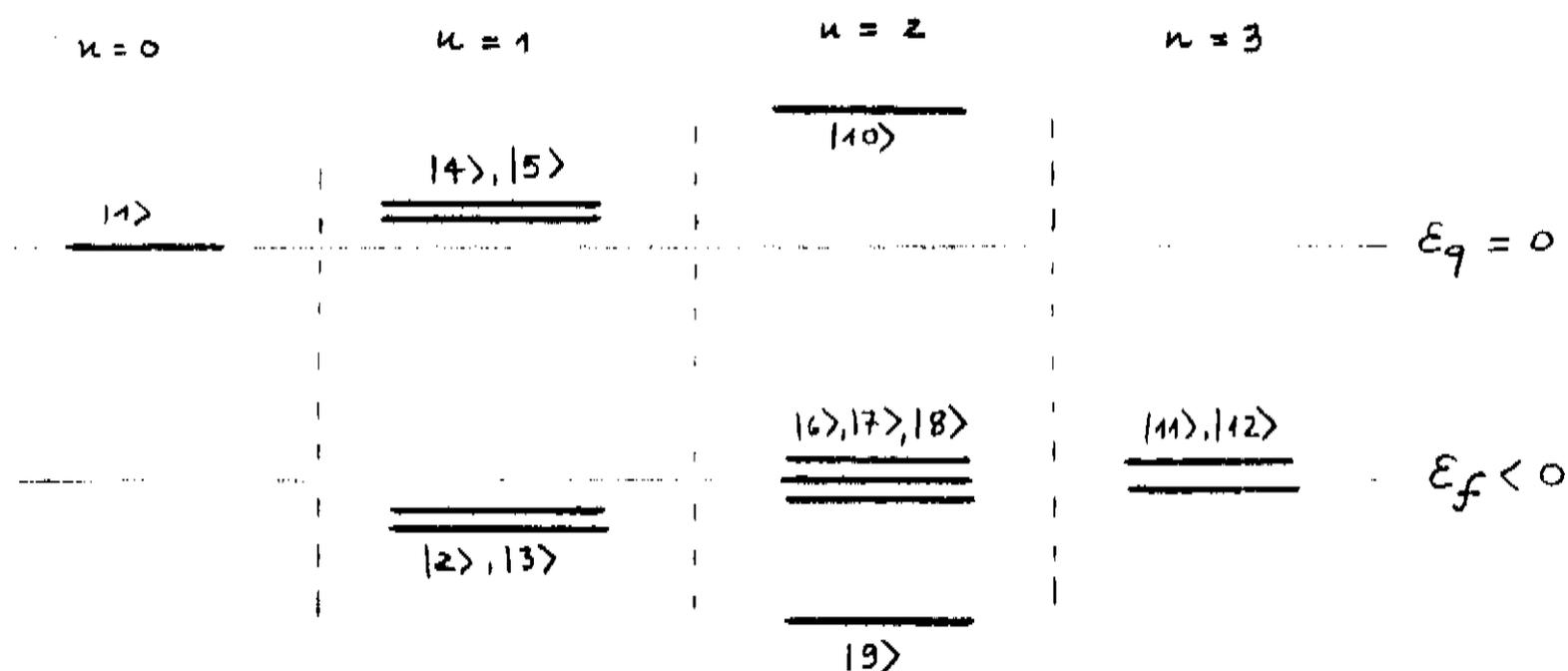


Figura 3.1: Esquema de níveis no caso de Anderson

Tabela 3.2: Autoestados no caso de Anderson  $J_1 = 0, J_2 = 1/2$ 

Autoestados	Energia	$n$	$s$	$s_z$
$ 1\rangle =  0,0\rangle$	0	0	0	0
$ 2\rangle = \cos\phi  -\frac{1}{2}0\rangle - \text{sen}\phi  0+\rangle$	$\frac{1}{2}(\epsilon_f + \epsilon_q - \Delta)$	1	1/2	-1/2
$ 3\rangle = \cos\phi  \frac{1}{2}0\rangle - \text{sen}\phi  0+\rangle$	$\frac{1}{2}(\epsilon_f + \epsilon_q - \Delta)$	1	1/2	+1/2
$ 4\rangle = \text{sen}\phi  -\frac{1}{2}0\rangle + \cos\phi  0+\rangle$	$\frac{1}{2}(\epsilon_f + \epsilon_q + \Delta)$	1	1/2	-1/2
$ 5\rangle = \text{sen}\phi  \frac{1}{2}0\rangle + \cos\phi  0+\rangle$	$\frac{1}{2}(\epsilon_f + \epsilon_q + \Delta)$	1	1/2	+1/2
$ 6\rangle =  -\frac{1}{2}+\rangle$	$\epsilon_f + \epsilon_q$	2	1	-1
$ 7\rangle = 1/\sqrt{2}( \frac{1}{2}+\rangle +  -\frac{1}{2}+\rangle)$	$\epsilon_f + \epsilon_q$	2	1	0
$ 8\rangle =  \frac{1}{2}+\rangle$	$\epsilon_f + \epsilon_q$	2	1	+1
$ 9\rangle = \cos\lambda / \sqrt{2}( \frac{1}{2}+\rangle -  -\frac{1}{2}+\rangle) - \text{sen}\lambda  0,++\rangle$	$\frac{1}{2}(\epsilon_f + 3\epsilon_q - \Delta')$	2	0	0
$ 10\rangle = \text{sen}\lambda / \sqrt{2}( \frac{1}{2}+\rangle -  -\frac{1}{2}+\rangle) + \cos\lambda  0,++\rangle$	$\frac{1}{2}(\epsilon_f + 3\epsilon_q + \Delta')$	2	0	0
$ 11\rangle =  -\frac{1}{2},++\rangle$	$\epsilon_f + 2\epsilon_q$	3	1/2	-1/2
$ 12\rangle =  \frac{1}{2},++\rangle$	$\epsilon_f + 2\epsilon_q$	3	1/2	+1/2

onde

$$\Delta = \{(\epsilon_q - \epsilon_f)^2 + 4V^2\}^{1/2} \quad ; \quad \Delta' = \{(\epsilon_q - \epsilon_f)^2 + 8V^2\}^{1/2}$$

$$\tan\phi = \frac{2V}{\epsilon_q - \epsilon_f + \Delta} \quad ; \quad \tan\lambda = \frac{2\sqrt{2}V}{\epsilon_q - \epsilon_f + \Delta'}$$

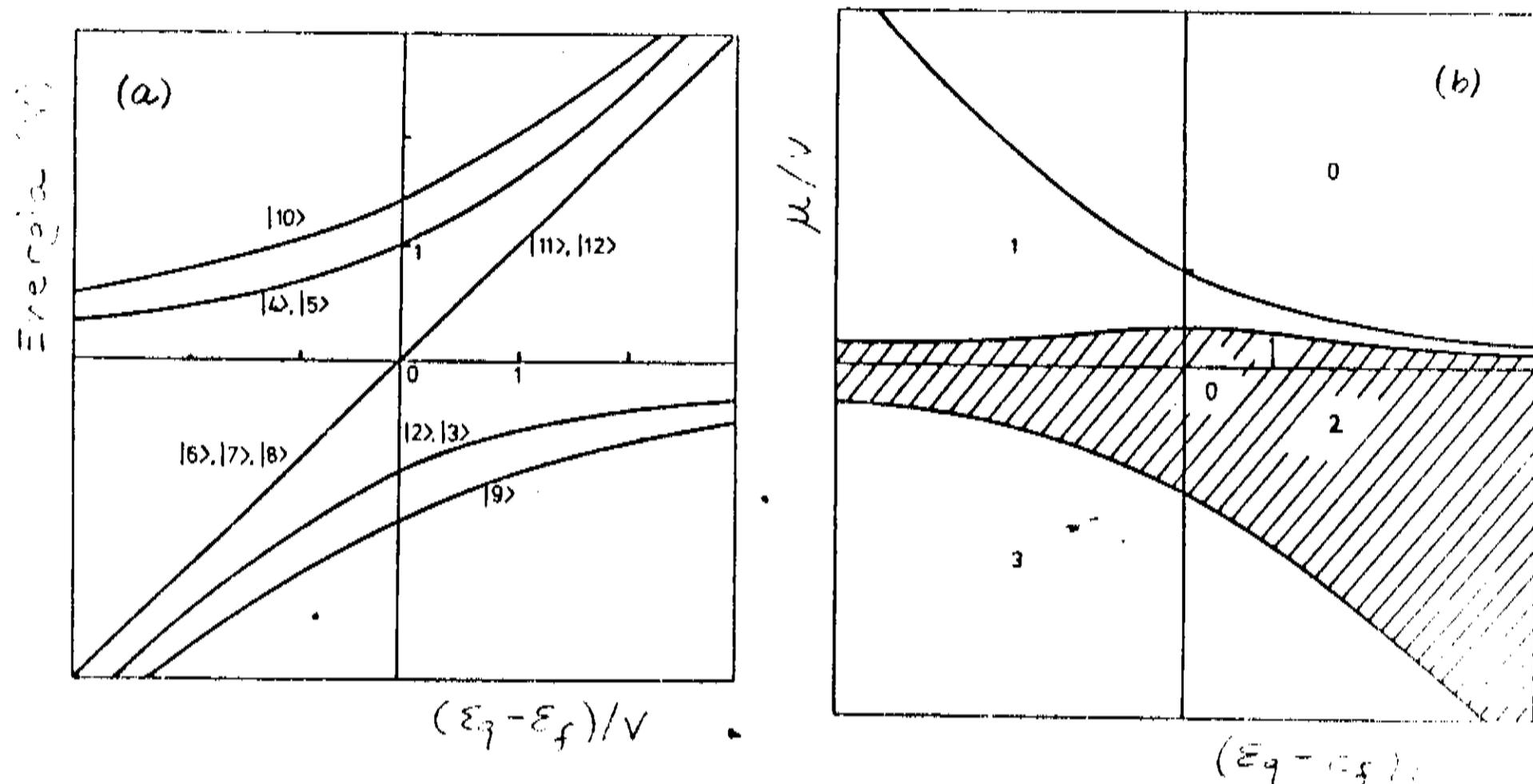


Figura 3.2: (a) Níveis de energia da rede de Anderson para  $\mu = 2D = 0$  como função de  $(\epsilon_q - \epsilon_f)/V$ . Os números correspondem aos autoestados na tabela 3.2. (b) Região dos parâmetros para um estado fundamental com zero, uma, duas ou tres partículas. A área sombreada contém o caso  $\mu = 0$ . (Figuras tomadas de referência [34]).

Com esta informação podemos calcular o propagador exato. Usando a relação 3.1 para a transição iônica  $\mu = (0 \frac{1}{2})$ , o resultado é o seguinte

$$G_{\mu}(\omega) = e^{\beta\Omega} \sum_{i=1}^8 \frac{m_i}{\omega - u_i} \quad (3.2)$$

onde os polos estão dados por

$$u_1 = E_3 - E_1 = E_8 - E_5 = E_7 - E_4 = \frac{1}{2} (\epsilon_q + \epsilon_f - \Delta)$$

$$u_2 = E_5 - E_1 = E_8 - E_3 = E_7 - E_2 = \frac{1}{2} (\epsilon_q + \epsilon_f + \Delta)$$

$$u_3 = E_{12} - E_{10} = \frac{1}{2} (\epsilon_q + \epsilon_f - \Delta')$$

$$u_4 = E_{12} - E_9 = \frac{1}{2} (\epsilon_q + \epsilon_f + \Delta')$$

$$u_5 = E_9 - E_2 = \epsilon_q - \frac{1}{2} (\Delta' - \Delta)$$

$$u_6 = E_{10} - E_2 = \epsilon_q + \frac{1}{2} (\Delta' + \Delta)$$

$$u_7 = E_9 - E_4 = \varepsilon_q - \frac{1}{2}(\Delta' + \Delta)$$

$$u_8 = E_{10} - E_4 = \varepsilon_q + \frac{1}{2}(\Delta' - \Delta)$$

e os resíduos são

$$m_1 = \cos^2 \phi \left[ 1 + e^{-\frac{1}{2}\beta(\varepsilon_f + \varepsilon_q - \Delta)} + \frac{3}{2}e^{-\frac{1}{2}\beta(\varepsilon_f + \varepsilon_q + \Delta)} + \frac{3}{2}e^{-\beta(\varepsilon_f + \varepsilon_q)} \right]$$

$$m_2 = \sin^2 \phi \left[ 1 + e^{-\frac{1}{2}\beta(\varepsilon_f + \varepsilon_q + \Delta)} + \frac{3}{2}e^{-\frac{1}{2}\beta(\varepsilon_f + \varepsilon_q - \Delta)} + \frac{3}{2}e^{-\beta(\varepsilon_f + \varepsilon_q)} \right]$$

$$m_3 = \cos^2 \lambda \left[ e^{-\frac{1}{2}\beta(\varepsilon_f + 3\varepsilon_q + \Delta')} + e^{-\frac{1}{2}\beta(\varepsilon_f + 2\varepsilon_q)} \right]$$

$$m_4 = \sin^2 \lambda \left[ e^{-\frac{1}{2}\beta(\varepsilon_f + 3\varepsilon_q - \Delta')} + e^{-\frac{1}{2}\beta(\varepsilon_f + 2\varepsilon_q)} \right]$$

$$m_5 = \frac{1}{2} \sin^2 \phi \cos^2 \lambda \left[ e^{-\frac{1}{2}\beta(\varepsilon_f + \varepsilon_q - \Delta)} + e^{-\frac{1}{2}\beta(\varepsilon_f + 3\varepsilon_q - \Delta')} \right]$$

$$m_6 = \frac{1}{2} \sin^2 \phi \sin^2 \lambda \left[ e^{-\frac{1}{2}\beta(\varepsilon_f + \varepsilon_q - \Delta)} + e^{-\frac{1}{2}\beta(\varepsilon_f + 3\varepsilon_q + \Delta')} \right]$$

$$m_7 = \frac{1}{2} \cos^2 \phi \cos^2 \lambda \left[ e^{-\frac{1}{2}\beta(\varepsilon_f + \varepsilon_q + \Delta)} + e^{-\frac{1}{2}\beta(\varepsilon_f + 3\varepsilon_q - \Delta')} \right]$$

$$m_8 = \frac{1}{2} \cos^2 \phi \sin^2 \lambda \left[ e^{-\frac{1}{2}\beta(\varepsilon_f + \varepsilon_q + \Delta)} + e^{-\frac{1}{2}\beta(\varepsilon_f + 3\varepsilon_q + \Delta')} \right]$$

As diferentes excitações do sistema dadas pela solução 3.2 correspondem às transições entre estados com  $n$  e  $n \pm 1$  partículas que satisfazem  $\langle n - 1j' | X_\mu | nj \rangle \neq 0$ . Elas se mostram esquematicamente na figura 3.3

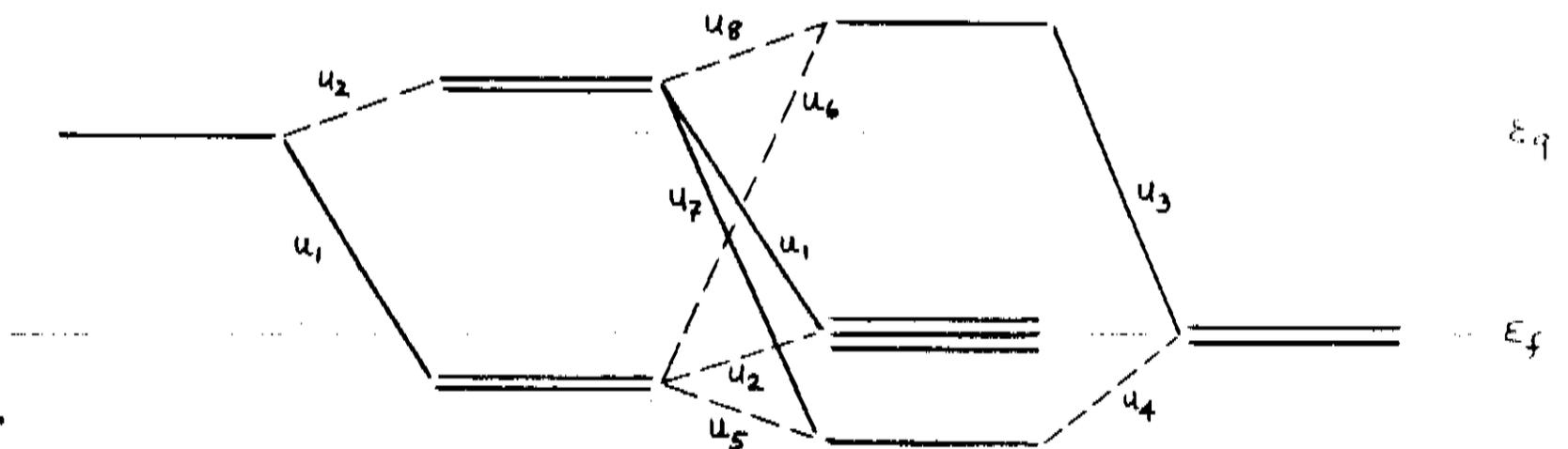


Figura 3.3: Excitações elementares no caso de Anderson de largura de banda nula. As linhas tracejadas tem resíduo nulo no limite  $V \rightarrow 0$ .

A caracterização desta solução, a intensidade dos polos como função da temperatura, e seus valores projetados para o limite  $T \rightarrow 0$  como função de  $(\epsilon_f - \epsilon_k)/V$  se mostram nas figuras 3.4 e 3.5, respectivamente. Observa-se destas figuras que no limite de temperatura nula (os gráficos foram calculados até os valores  $kT/V \geq .001$ ), e na região de Valência Intermediária:  $(\epsilon_f - \epsilon_k)/V \ll 1$  as únicas soluções que permanecem "ligadas" são as 4,5,7, que correspondem às transições ao estado fundamental, e que na região de Kondo:  $\epsilon_f \ll \epsilon_k$  as soluções não-nulas são as 1,3,7, que no limite  $|\epsilon_f - \epsilon_k| \gg V$  tem uma energia  $\sim \epsilon_f$ , ou seja, são as únicas que transitam entre o estado local e a banda. Uma relação semelhante vale para as soluções 2,4,6 no extremo oposto, ou seja, quando  $\epsilon_f \gg \epsilon_k$ . Por outro lado, o limite de temperaturas altas tende a um valor assintótico, como se observa na figura 3.4. Este valor de saturação para cada residuo é uma função dos parâmetros do sistema, como pode se inferir das relações 3.2.

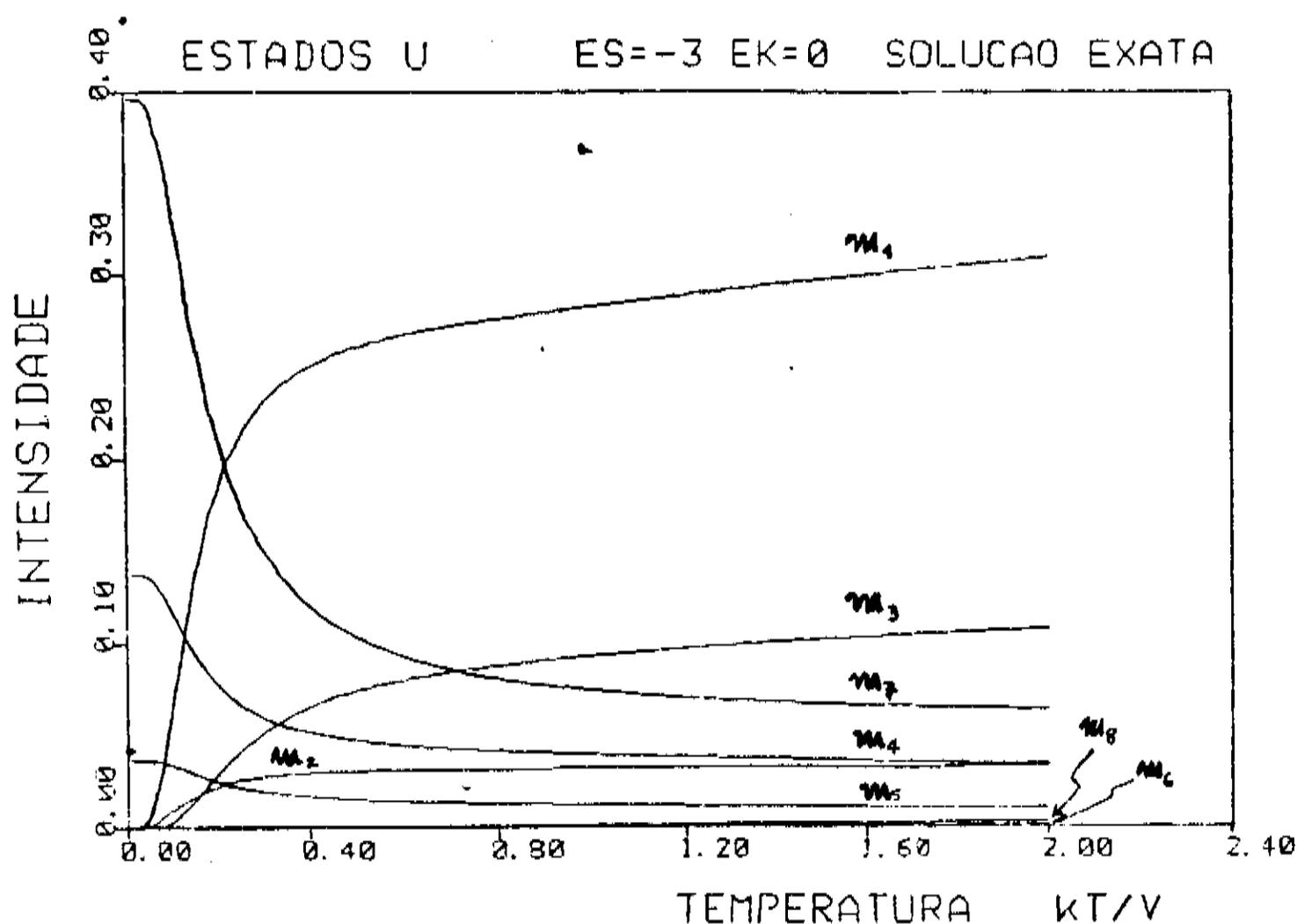


Figura 3.4: Intensidade das soluções exatas no caso de Anderson de largura nula como função da temperatura para  $\epsilon_f = -3$ ,  $\epsilon_k = 0$ .

### 3.1.2 Solução exata caso magnético

O caso magnético pode ser analisado com o mesmo esquema dado para o modelo de Anderson. Neste caso, quando a largura de banda e a hibridização são nulas, o íon pode estar em uma das duas configurações  $J_1 = 1/2$  ou  $J_2 = 1$ . De maneira que as possíveis ocupações nos sítios-f são:  $(+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, +1, 0, -1)$ , as que combinadas com os estados da banda geram 20 possíveis estados (veja Tabela 3.3)

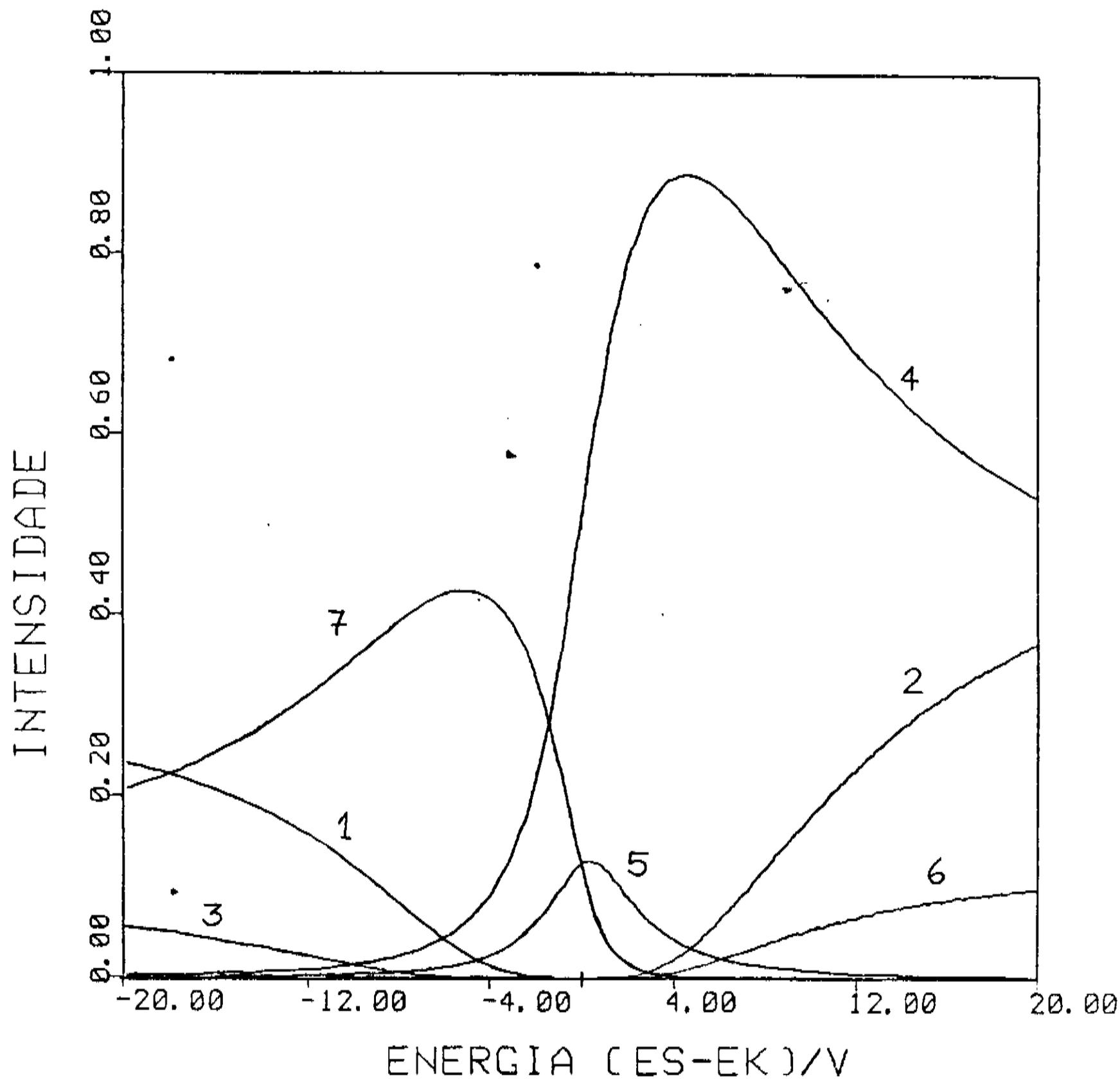


Figura 3.5: Intensidade das soluções exatas no caso de Anderson de largura de banda nula para  $T \rightarrow 0$  em função de  $(\epsilon_f - \epsilon_k)/V$ . Observa-se que para  $\epsilon_f \sim \epsilon_k$  (limite de Valência Intermediária) as soluções não nulas são as 4,5,7 enquanto que para  $\epsilon_f \ll \epsilon_k$  (região de Kondo) temos as soluções 1,3,7 não nulas.

$ m, \sigma\rangle$	$E$	$n$	$S_z$	$V$
$ \frac{1}{2}, 0\rangle$	0	1	1/2	
$ \frac{1}{2}, 0\rangle$	0	1	-1/2	
$ 1, 0\rangle$	$\epsilon_f$	2	1	a
$ 0, 0\rangle$	$\epsilon_f$	2	0	b
$ -1, 0\rangle$	$\epsilon_f$	2	-1	c
$ \frac{1}{2}, \uparrow\rangle$	$\epsilon_q$	2	1	a
$ \frac{1}{2}, \downarrow\rangle$	$\epsilon_q$	2	0	b
$ \frac{1}{2}, \uparrow\rangle$	$\epsilon_q$	2	0	b
$ \frac{1}{2}, \downarrow\rangle$	$\epsilon_q$	2	-1	c
$ 1, \uparrow\rangle$	$\epsilon_f + \epsilon_q$	3	3/2	
$ 1, \downarrow\rangle$	$\epsilon_f + \epsilon_q$	3	1/2	d
$ 0, \uparrow\rangle$	$\epsilon_f + \epsilon_q$	3	1/2	d
$ 0, \downarrow\rangle$	$\epsilon_f + \epsilon_q$	3	-1/2	e
$ -1, \uparrow\rangle$	$\epsilon_f + \epsilon_q$	3	-1/2	e
$ -1, \downarrow\rangle$	$\epsilon_f + \epsilon_q$	3	-3/2	
$ \frac{1}{2}, \uparrow\downarrow\rangle$	$2\epsilon_q$	3	1/2	d
$ \frac{1}{2}, \uparrow\downarrow\rangle$	$2\epsilon_q$	3	-1/2	e
$ 1, \uparrow\downarrow\rangle$	$\epsilon_f + 2\epsilon_q$	4	1	
$ 0, \uparrow\downarrow\rangle$	$\epsilon_f + 2\epsilon_q$	4	0	
$ -1, \uparrow\downarrow\rangle$	$\epsilon_f + 2\epsilon_q$	4	-1	

Tabela 3.3: Estados no caso magnético quando  $2D = V = 0$ .

Quando incluímos a hibridização neste sistema temos a estrutura de autoestados dados na tabela 3.4. A solução do estado fundamental é agora um dubleto de spin 1/2 quando  $\mu = 0$ , como se observa na figura 3.6. Nesta figura temos incluído já as transições permitidas que se obtém do cálculo da função de Green 3.3. Notamos que uma destas transições corresponde à passagem do estado  $|12\rangle \rightarrow |6\rangle$ . Ela tem uma energia igual a  $\epsilon_f$  independente do valor de  $V$ , ou seja, ela não hibridiza. Esta solução aparece também na aproximação das cadeias, como foi visto no capítulo anterior.

O propagador dos estados-f se obtém usando novamente 3.1 neste exemplo. O resultado para a transição iônica  $\mu = (\frac{1}{2}1)$  é o seguinte

$$G_\mu(\omega) = e^{\beta\Omega} \sum_{i=1}^9 \frac{n_i}{\omega - v_i} \quad (3.3)$$

onde agora os polos são os seguintes

$$v_1 = E_5 - E_2 = E_{13} - E_9 = E_{12} - E_8 = \frac{1}{2}(\epsilon_f + \epsilon_q - \Delta)$$

$$v_2 = E_9 - E_2 = E_{13} - E_5 = E_{12} - E_4 = \frac{1}{2}(\epsilon_f + \epsilon_q + \Delta)$$

Tabela 3.4: Autoestados no caso magnético  $J_1 = 1/2$  e  $J_2 = 1$ .

Autoestados	Energia	n	s	$s_z$
$ 1\rangle =  -\frac{1}{2}0\rangle$	0	1	1/2	-1/2
$ 2\rangle =  \frac{1}{2}0\rangle$	0	1	1/2	+1/2
$ 3\rangle = \cos\phi   -10\rangle - \text{sen}\phi   -\frac{1}{2}+\rangle$	$\frac{1}{2}(\epsilon_f + \epsilon_q - \Delta)$	2	1	-1
$ 4\rangle = \cos\phi  00\rangle - \text{sen}\phi/\sqrt{2} \{  \frac{1}{2}+\rangle +  -\frac{1}{2}+\rangle \}$	$\frac{1}{2}(\epsilon_f + \epsilon_q - \Delta)$	2	1	0
$ 5\rangle = \cos\phi  10\rangle - \text{sen}\phi  \frac{1}{2}+\rangle$	$\frac{1}{2}(\epsilon_f + \epsilon_q - \Delta)$	2	1	+1
$ 6\rangle = 1/\sqrt{2} \{  \frac{1}{2}+\rangle -  -\frac{1}{2}+\rangle \}$	$\epsilon_q$	2	0	0
$ 7\rangle = \text{sen}\phi   -10\rangle + \cos\phi   -\frac{1}{2}+\rangle$	$\frac{1}{2}(\epsilon_f + \epsilon_q + \Delta)$	2	1	-1
$ 8\rangle = \text{sen}\phi  00\rangle + \cos\phi/\sqrt{2} \{  \frac{1}{2}+\rangle +  -\frac{1}{2}+\rangle \}$	$\frac{1}{2}(\epsilon_f + \epsilon_q + \Delta)$	2	1	0
$ 9\rangle = \text{sen}\phi  10\rangle + \cos\phi  \frac{1}{2}+\rangle$	$\frac{1}{2}(\epsilon_f + \epsilon_q + \Delta)$	2	1	+1
$ 10\rangle =  -1+\rangle$	$\epsilon_f + \epsilon_q$	3	3/2	-3/2
$ 11\rangle = 1/\sqrt{3} \{  -1+\rangle - \sqrt{2} 0+\rangle \}$	$\epsilon_f + \epsilon_q$	3	3/2	-1/2
$ 12\rangle = 1/\sqrt{3} \{  1+\rangle - \sqrt{2} 0+\rangle \}$	$\epsilon_f + \epsilon_q$	3	3/2	+1/2
$ 13\rangle =  1+\rangle$	$\epsilon_f + \epsilon_q$	3	3/2	+3/2
$ 14\rangle = \cos\psi/\sqrt{3} \{ \sqrt{2} -1+\rangle +  0+\rangle \} - \text{sen}\psi  -\frac{1}{2}, ++\rangle$	$\frac{1}{2}(\epsilon_f + 3\epsilon_q - \Delta'')$	3	1/2	-1/2
$ 15\rangle = \cos\psi/\sqrt{3} \{ \sqrt{2} 1+\rangle +  0+\rangle \} - \text{sen}\psi  \frac{1}{2}, ++\rangle$	$\frac{1}{2}(\epsilon_f + 3\epsilon_q - \Delta'')$	3	1/2	+1/2
$ 16\rangle = \text{sen}\psi/\sqrt{3} \{ \sqrt{2} -1+\rangle +  0+\rangle \} + \cos\psi  -\frac{1}{2}, ++\rangle$	$\frac{1}{2}(\epsilon_f + 3\epsilon_q + \Delta'')$	3	1/2	-1/2
$ 17\rangle = \text{sen}\psi/\sqrt{3} \{ \sqrt{2} 1+\rangle +  0+\rangle \} + \cos\psi  \frac{1}{2}, ++\rangle$	$\frac{1}{2}(\epsilon_f + 3\epsilon_q + \Delta'')$	3	1/2	+1/2
$ 18\rangle =  -1, ++\rangle$	$\epsilon_f + 2\epsilon_q$	4	2	-1
$ 19\rangle =  0, ++\rangle$	$\epsilon_f + 2\epsilon_q$	4	2	0
$ 20\rangle =  1, ++\rangle$	$\epsilon_f + 2\epsilon_q$	4	2	+1

onde

$$\Delta = \{ (\epsilon_q - \epsilon_f)^2 + 4V^2 \}^{1/2} \quad ; \quad \Delta'' = \{ (\epsilon_q - \epsilon_f)^2 + 6V^2 \}^{1/2}$$

$$\tan\phi = \frac{2V}{\epsilon_q - \epsilon_f + \Delta} \quad ; \quad \tan\psi = \frac{\sqrt{6}V}{\epsilon_q - \epsilon_f + \Delta''}$$

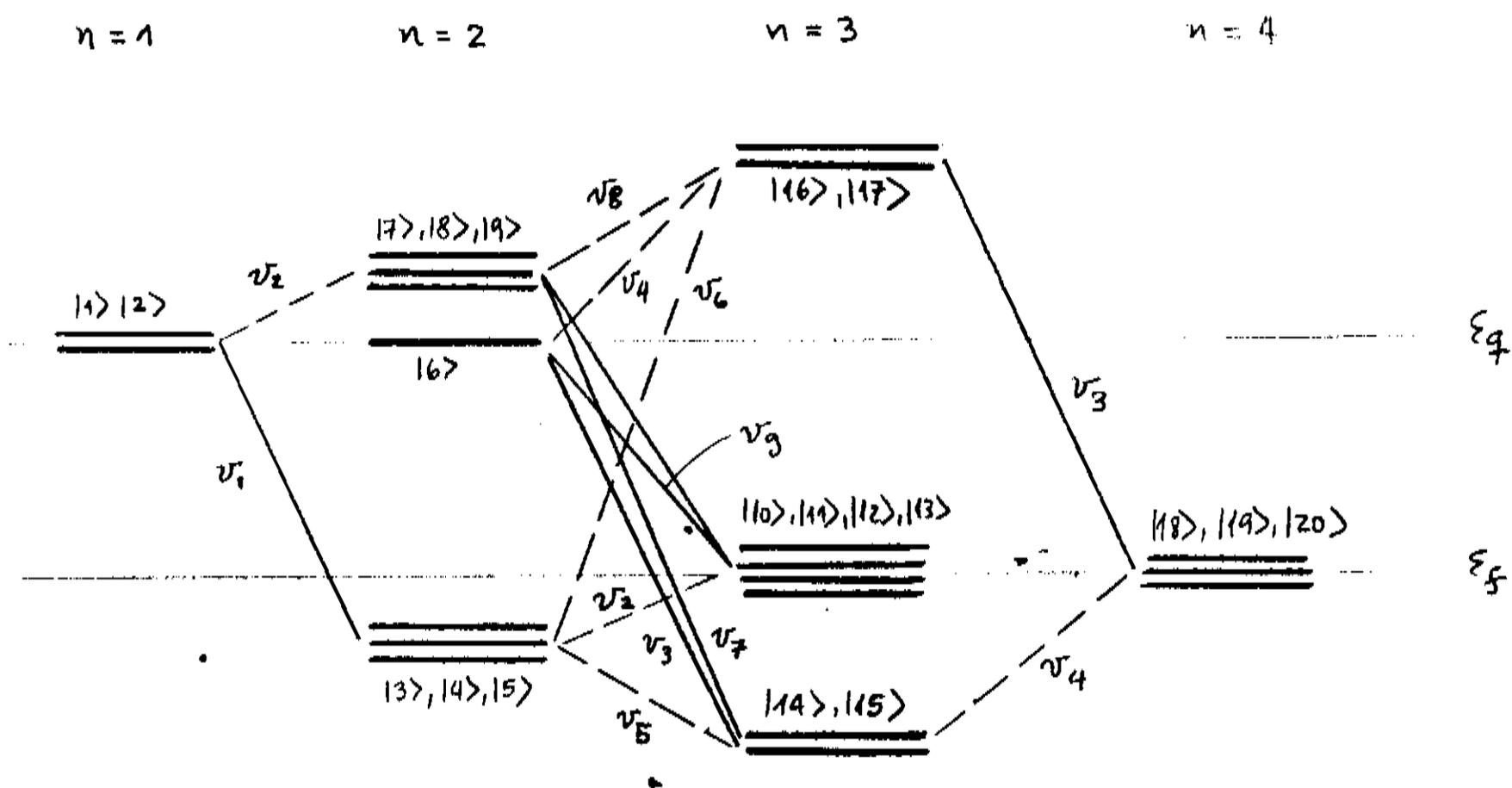


Figura 3.6: Esquema de níveis e transições permitidas no caso magnético para  $\mu = (\frac{1}{2}1)$ . As linhas tracejadas indicam as excitações de resíduo nulo no limite  $V \rightarrow 0$ . Observe que o estado fundamental neste caso é o dubleto correspondente ao sub-espaco  $n = 3$  partículas.

$$v_3 = E_{15} - E_6 = E_{20} - E_{17} = \frac{1}{2}(\epsilon_f + \epsilon_q - \Delta'')$$

$$v_4 = E_{17} - E_6 = E_{20} - E_{15} = \frac{1}{2}(\epsilon_f + \epsilon_q + \Delta'')$$

$$v_5 = E_{15} - E_4 = \epsilon_q - \frac{1}{2}(\Delta'' - \Delta)$$

$$v_6 = E_{17} - E_4 = \epsilon_q + \frac{1}{2}(\Delta'' + \Delta)$$

$$v_7 = E_{15} - E_8 = \epsilon_q - \frac{1}{2}(\Delta'' + \Delta)$$

$$v_8 = E_{17} - E_8 = \epsilon_q + \frac{1}{2}(\Delta'' - \Delta)$$

$$v_9 = E_{12} - E_6 = \epsilon_f$$

e os resíduos são neste caso

$$n_1 = \cos^2 \phi \left[ 1 + e^{-\frac{1}{2}\beta(\epsilon_f + \epsilon_q - \Delta)} + \frac{7}{6}e^{-\frac{1}{2}\beta(\epsilon_f + \epsilon_q + \Delta)} + \frac{7}{6}e^{-\beta(\epsilon_f + \epsilon_q)} \right]$$

$$n_2 = \sin^2 \phi \left[ 1 + e^{-\frac{1}{2}\beta(\epsilon_f + \epsilon_q + \Delta)} + \frac{7}{6}e^{-\frac{1}{2}\beta(\epsilon_f + \epsilon_q - \Delta)} + \frac{7}{6}e^{-\beta(\epsilon_f + \epsilon_q)} \right]$$

$$n_3 = \cos^2 \psi \left[ e^{-\frac{1}{2}\beta(\epsilon_f + 3\epsilon_q + \Delta'')} + e^{-\beta(\epsilon_f + 2\epsilon_q)} + \frac{1}{3}e^{-\beta\epsilon_q} + \frac{1}{3}e^{-\frac{1}{2}\beta(\epsilon_f + 3\epsilon_q - \Delta'')} \right]$$

$$n_4 = \sin^2 \psi \left[ e^{-\frac{1}{2}\beta(\epsilon_f + 3\epsilon_q - \Delta'')} + e^{-\beta(\epsilon_f + 2\epsilon_q)} + \frac{1}{3}e^{-\beta\epsilon_q} + \frac{1}{3}e^{-\frac{1}{2}\beta(\epsilon_f + 3\epsilon_q + \Delta'')} \right]$$

$$n_5 = \frac{1}{3} \sin^2 \phi \cos^2 \psi \left[ e^{-\frac{1}{2}\beta(\epsilon_f + \epsilon_q - \Delta)} + e^{-\frac{1}{2}\beta(\epsilon_f + 3\epsilon_q - \Delta'')} \right]$$

$$n_6 = \frac{1}{3} \sin^2 \phi \sin^2 \psi \left[ e^{-\frac{1}{2}\beta(\epsilon_f + \epsilon_q - \Delta)} + e^{-\frac{1}{2}\beta(\epsilon_f + 3\epsilon_q + \Delta'')} \right]$$

$$n_7 = \frac{1}{3} \cos^2 \phi \cos^2 \psi \left[ e^{-\frac{1}{2}\beta(\epsilon_f + \epsilon_q + \Delta)} + e^{-\frac{1}{2}\beta(\epsilon_f + 3\epsilon_q - \Delta'')} \right]$$

$$n_8 = \frac{1}{3} \cos^2 \phi \sin^2 \psi \left[ e^{-\frac{1}{2}\beta(\epsilon_f + \epsilon_q + \Delta)} + e^{-\frac{1}{2}\beta(\epsilon_f + 3\epsilon_q + \Delta'')} \right]$$

$$n_9 = \frac{1}{6} \left[ e^{-\beta\epsilon_f} + e^{-\beta(\epsilon_f + \epsilon_q)} \right]$$

A caracterização desta solução segue um esquema parecido com o caso de Anderson e não será repetido aqui. Da mesma forma, poderíamos também realizar cálculos semelhantes para o propagador dos elétrons de condução, mas a análise que fazemos aqui para o propagador-f aplica-se analogamente ao propagador dos elétrons da banda, de maneira que seria redundante mostrar estes resultados.

### 3.1.3 Comparação com as cadeias

A densidade de estados-f da solução exata está representada por uma estrutura de oito picos delta nos valores de energia 3.2 no caso de Anderson, e pelos nove picos delta 3.3 no caso magnético. Este resultado se mostra, para o caso de Anderson, na figura 3.7 para valores  $\epsilon_f = -3$ ,  $\epsilon_k = 0$ ,  $T = 1$  e  $V = 1$ . Na figura temos incluído uma parte imaginária finita na energia,  $\eta = 0.05$ , para visualizar a solução, mas o aspecto qualitativo é claro.

As excitações correspondentes às energias  $u_1$ ,  $u_3$ ,  $u_7$  agrupam-se em torno, ou perto, do valor de  $\epsilon_f$ , enquanto que as energias  $u_2$ ,  $u_4$ ,  $u_5$ ,  $u_8$  ficam perto do valor de  $\epsilon_k$  ( $u_8$  não aparece na escala da figura, ela fica entre os valores  $u_5 < u_8 < u_2$ ). Uma outra solução,  $u_6$ , fica em torno de  $-\epsilon_f$  fora do âmbito da figura (veja figura 3.3) mas, por ser este um processo de segunda ordem, ela tem um peso muito pequeno ( $u_6$  e  $u_8$  transitam entre dois estados hibridizados que, ademais, não vinculam ao estado fundamental como o caso de  $u_5$ ).

Uma análise semelhante pode ser feita para o caso magnético, que inclui um polo extra exactamente em  $\epsilon_f$ , que não hibridiza.

Agora, a solução das cadeias para um determinado valor de  $q$  está representada pelas duas deltas (Eq.: 2.44) no caso de Anderson ou as tres deltas (Eq.: 2.57) no caso magnético. Elas ficam posicionadas ao redor dos dois grupos de deltas exatas. De maneira que pode pensar-se as cadeias como uma solução de tipo “campo médio”, onde cada grupo da solução exata é aproximado por uma espécie de média térmica, representada neste caso

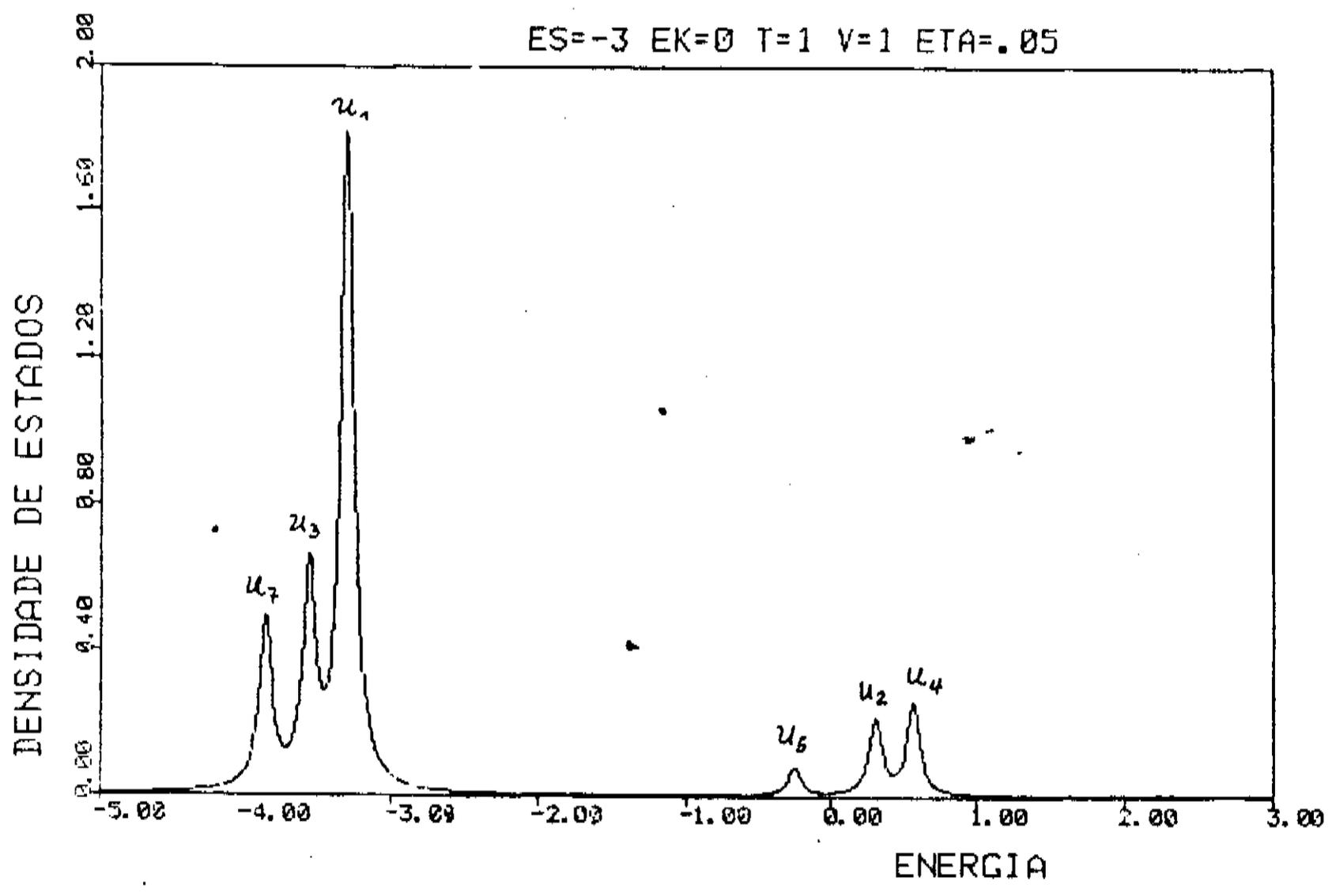


Figura 3.7: Solução exata no caso de Anderson de largura de banda nula, para  $\epsilon_f = -3$ ,  $\epsilon_k = 0$ ,  $T = 1$ ,  $V = 1$  e  $\eta = 0.05$ . A numeração corresponde às energias em 3.2

por uma delta num valor de energia e com um peso que dependem da temperatura. Esta solução para o caso de Anderson se mostra na figura 3.8. (A solução para os elétrons da banda é análoga somente que os pesos relativos das deltas se invertem). Esta interpretação explicaria a variação suave com a temperatura da solução das cadeias em comparação com os picos individuais da solução exata (veja figura 3.4), porquanto as cadeias representam a 'soma' das deltas em cada grupo. Obviamente, a solução  $u_6$  não fica compreendida nesta aproximação, mas a contribuição dela é muito pequena como já mencionamos.

Para as correções com o diagrama de um-laço, tomando somente um valor de  $q$  na expressão 2.94 e compondo da maneira como em 2.107, obtemos a correção  $\tilde{S}_f$  para banda de largura nula:

$$\tilde{S}_f(q, \omega) = \tilde{S}(q, \omega) (1 + G_q^0(\omega) C_f(q, \omega) V^2)^2 = \frac{(\omega - \epsilon_q)^2 (\omega - \epsilon_f)}{(\omega - \epsilon_1)(\omega - \epsilon_2)} \frac{A(\omega - \epsilon_f)(\omega - \epsilon_1)(\omega - \epsilon_2) + B(\omega - \epsilon_f) - C(\omega - \epsilon_1)(\omega - \epsilon_2)}{(\omega - \epsilon_f)(\omega - \epsilon_1)^2(\omega - \epsilon_2)^2 + V^2 [A(\omega - \epsilon_f)(\omega - \epsilon_1)(\omega - \epsilon_2) + B(\omega - \epsilon_f) - C(\omega - \epsilon_1)(\omega - \epsilon_2)]} \quad (3.4)$$

onde A, B, C são os coeficientes  $\alpha$ ,  $\lambda$ ,  $\gamma$  do capítulo anterior (expressões 2.99, 2.100 e 2.101, respectivamente) para o caso de largura de banda nula. Observe que esta expressão

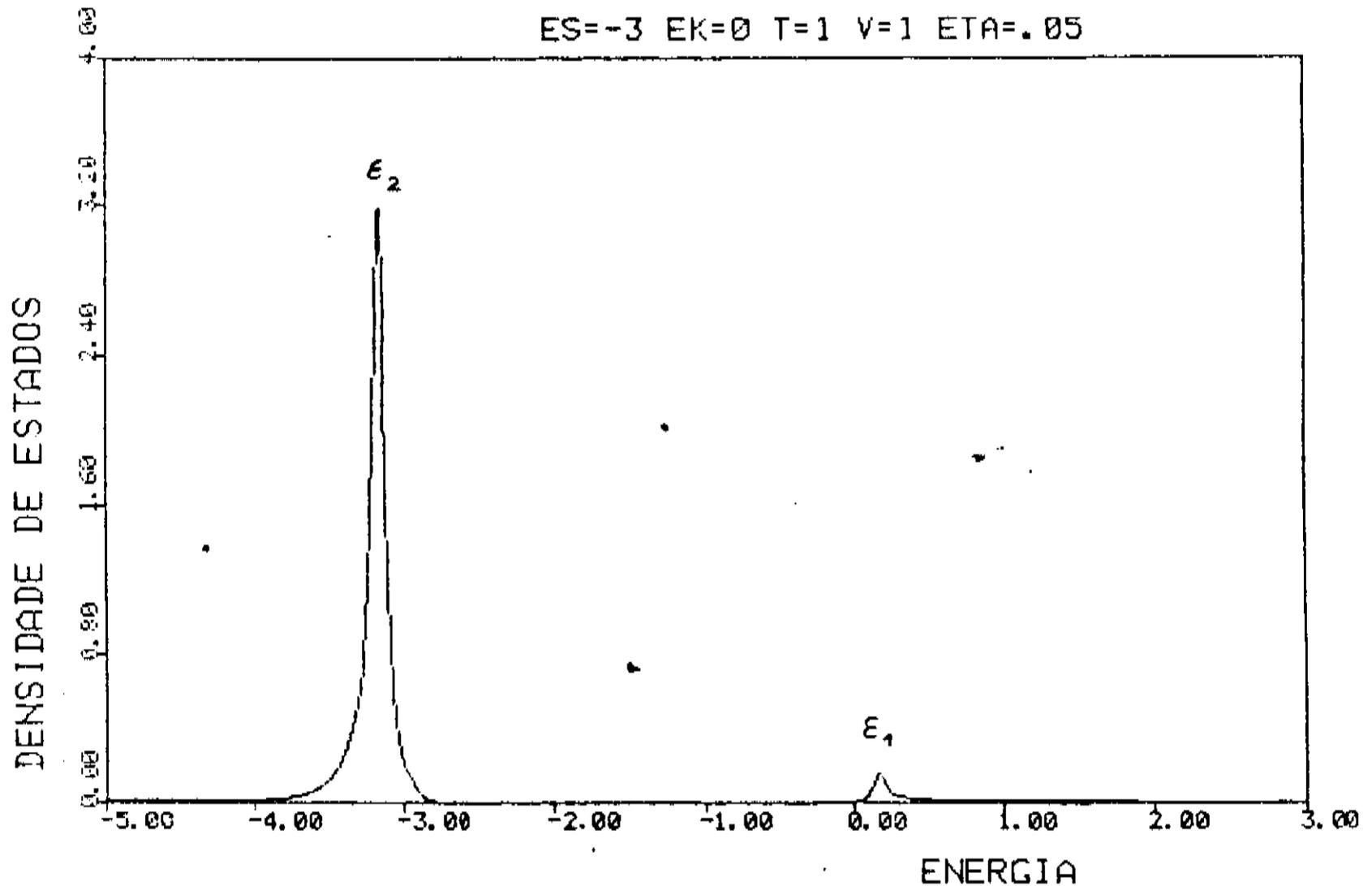


Figura 3.8: Solução das cadeias no caso de Anderson de banda nula. Parâmetros:  $\varepsilon_f = -3$ ,  $\varepsilon_k = 0$ ,  $T = 1$ ,  $V = 1$ ,  $\eta = 0.05$ .

apresenta dois polos em  $\varepsilon_1(q)$  e  $\varepsilon_2(q)$ , e mais cinco polos correspondentes aos zeros do polinômio no denominador. A análise gráfica deste resultado para diferentes valores de  $\varepsilon_f$ ,  $\varepsilon_q^0$ ,  $T$ ,  $V$  mostra que os polos das soluções das cadeias são substituídos por outros picos em posições diferentes, como se observa na figura 3.9. Nesta figura vemos que os picos em  $\varepsilon_1 = 0.162$  e em  $\varepsilon_2 = -3.162$  são substituídos por outros posicionados em 0.175 e em -3.197, respectivamente. Aparece também um pico real em -2.96.

### 3.2 Caso de banda finita

A densidade de estados-f na aproximação das cadeias no caso de Anderson (a partir de agora só faremos o estudo do modelo de Anderson) está dada pela parte imaginária  $/\pi$  da expressão 2.89 (em  $\omega + i\delta$  com  $\delta \rightarrow 0^+$ ). A forma analítica desta é a seguinte:

$$\rho_f(\omega) = \frac{1}{2D} \frac{D_\sigma^2 V^2}{(\omega - \varepsilon_f)^2} \left\{ \theta(\omega - \varepsilon_1^m) \theta(\varepsilon_1^M - \omega) + \theta(\omega - \varepsilon_2^m) \theta(\varepsilon_2^M - \omega) \right\} \quad (3.5)$$

Note que a delta em  $\varepsilon_f$  que aparece em 2.89 é compensada pelo termo do logaritmo (é fácil convencer-se disto com uma expansão de Taylor de primeira ordem em torno de

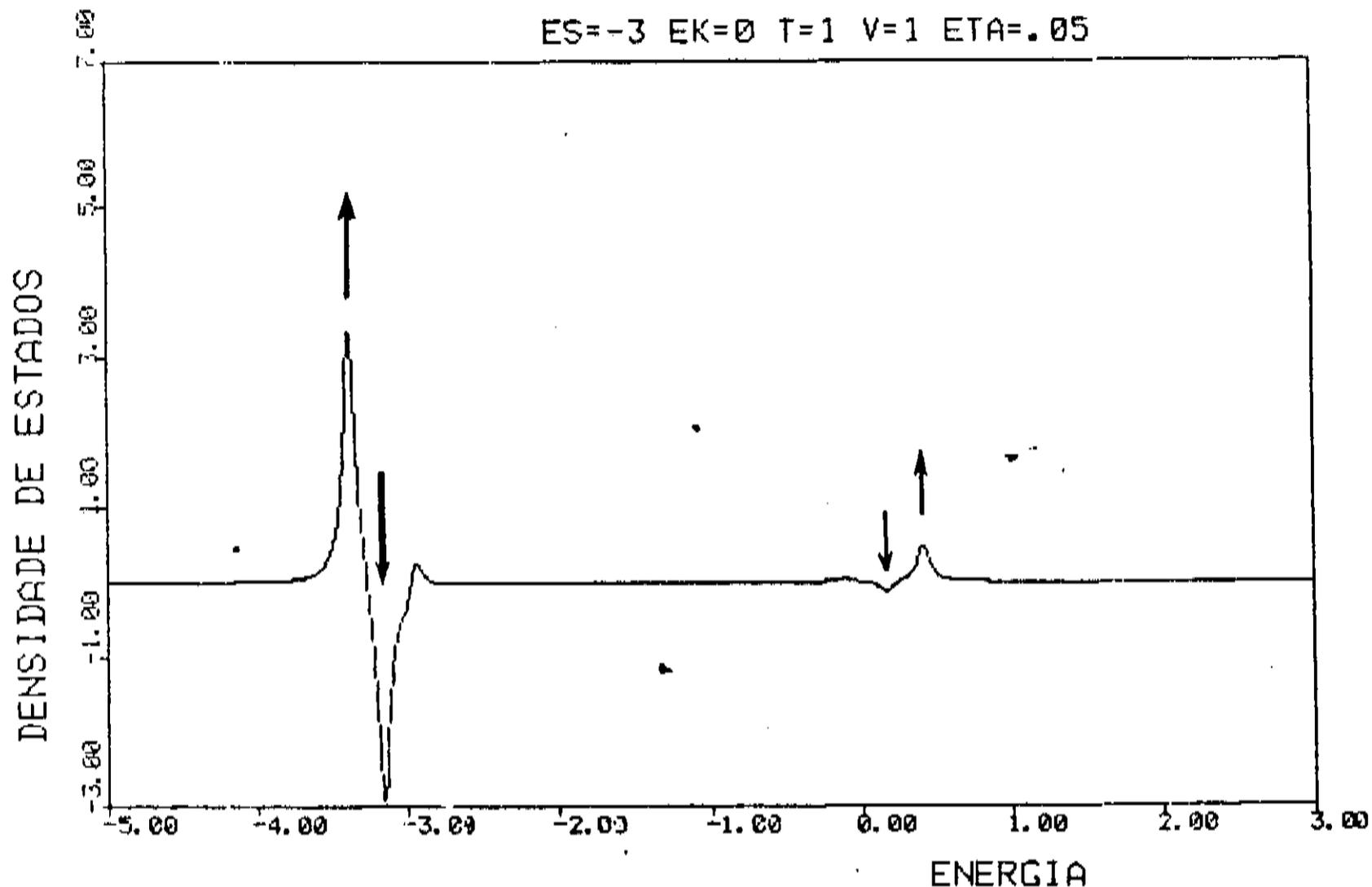


Figura 3.9: Solução das correções de um-laço no caso de Anderson para banda nula. Parâmetros como na figura 3.8. As flechas ↓ indicam a substituição dos polos das cadeias por outros ↑ na vizinhança deles.

$\epsilon_f$ ). Analogamente, a parte imaginária/ $\pi$  de 2.93 nos dá o seguinte para os elétrons de condução:

$$\rho_d(\omega) = \frac{1}{2D} \left\{ \theta(\omega - \epsilon_1^m) \theta(\epsilon_1^M - \omega) + \theta(\omega - \epsilon_2^m) \theta(\epsilon_2^M - \omega) \right\} \quad (3.6)$$

Estes resultados apresentam um gap de hibridização na vizinhança de  $\epsilon_f$ , a energia do elétron-f. Este gap tem um valor  $\epsilon_1^{\min} - \epsilon_2^{\max} \sim \sqrt{D_c} V$  como se deduz destas expressões, ou seja, da ordem da hibridização reduzido num fator de escala  $\sqrt{D_c}$ . Esta solução é representada de maneira esquemática na figura 3.10.

Um aspecto interessante de salientar é que esta redução da hibridização aparece na teoria de campo médio no tratamento de “bóson-escravo” do modelo de Anderson [8], embora a interpretação dos resultados seja diferente no nosso caso (nos cálculos de bóson-escravo além de renormalizar a hibridização num fator  $\sqrt{1 - n_f}$  também renormaliza-se a posição de  $\epsilon_f$  para um valor acima do potencial químico). As formas das curvas de densidade de estados que nós obtemos (expressões 3.5 e 3.6) também são coincidentes com as do “bóson escravo”. Estes resultados justificam ainda mais a hipótese de ser as cadeias

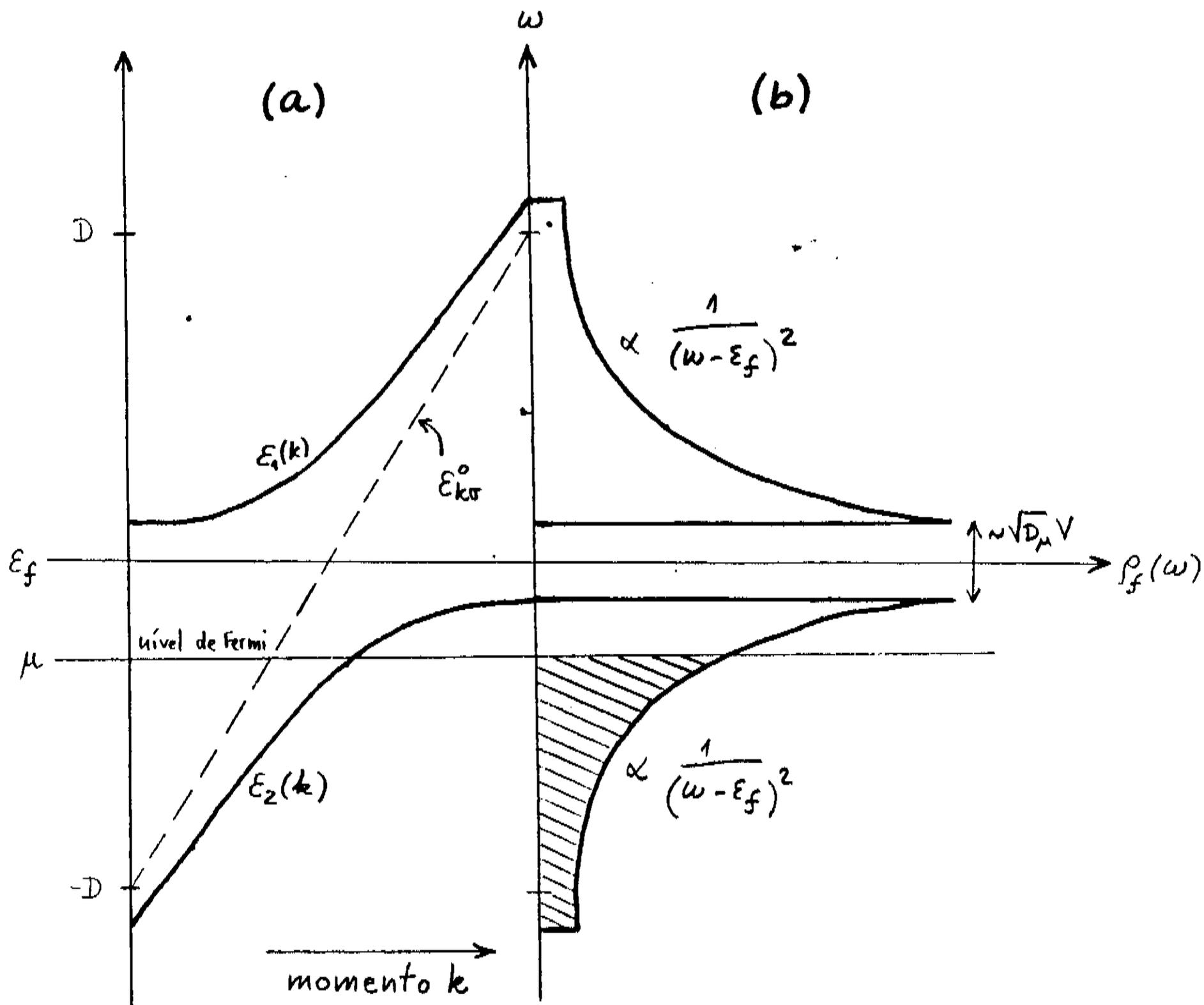


Figura 3.10: Aproximação de cadeias: (a) esquema de bandas de quase-partículas, (b) densidade de estados-f.  $2D$  é a largura da banda não-perturbada.

uma aproximação de tipo campo médio. Os aspectos qualitativos relevantes desta solução são o gap e o aumento da densidade dos estados-f nas bordas deste gap (vide figura 3.10). Isto último poderia explicar os engrandecimentos de massa que são observados em sistemas de Férmions Pesados [7], nos casos em que o nível de Fermi se ubica nestes lugares.

È fácil verificar que as expressões 3.5 e 3.6 satisfazem as seguintes regras de soma

$$\int \rho_f(\omega) d\omega = D_\sigma \quad (3.7)$$

$$\int \rho_d(\omega) d\omega = 1 \quad (3.8)$$

independente do valor da hibridização. A Eq. 3.7 representã os efeitos de correlação no sistema, porquanto o nosso modelo restringe a ocupação dupla nos sítios-f ( $U \rightarrow \infty$ ). A segunda regra de soma expressa simplesmente uma lei de conservação de área da banda retangular.

Quando incluímos as correções com p diagrama de um-laço devemos calcular a densidade de estados usando agora as expressões 2.111 e 2.112, para os elétrons-f e de condução, respectivamente. Desta vez não temos expressões analíticas claras como no caso das cadeias. A representação gráfica destas correções para a densidade de estados-f e de condução se mostra nas figuras 3.11 e 3.12, respectivamente.

Observa-se nestas figuras que as correções-f são parecidas com o caso das cadeias, mantendo a estrutura do gap. As correções para os elétrons da banda são muito menores. Não existe nenhuma singularidade em  $\epsilon_f$  como aparentam as expressões 2.111 e 2.112 (o qual pode verificar-se com uma expansão de Taylor de terceira ordem em torno de  $\epsilon_f$ ). O aspecto interessante desta solução são os novos estados que aparecem no gap e que tendem a preenchê-lo. Eles não aparecem na aproximação das cadeias e são portanto uma consequência de ter levado em conta as correlações entre duas partículas na série perturbativa.

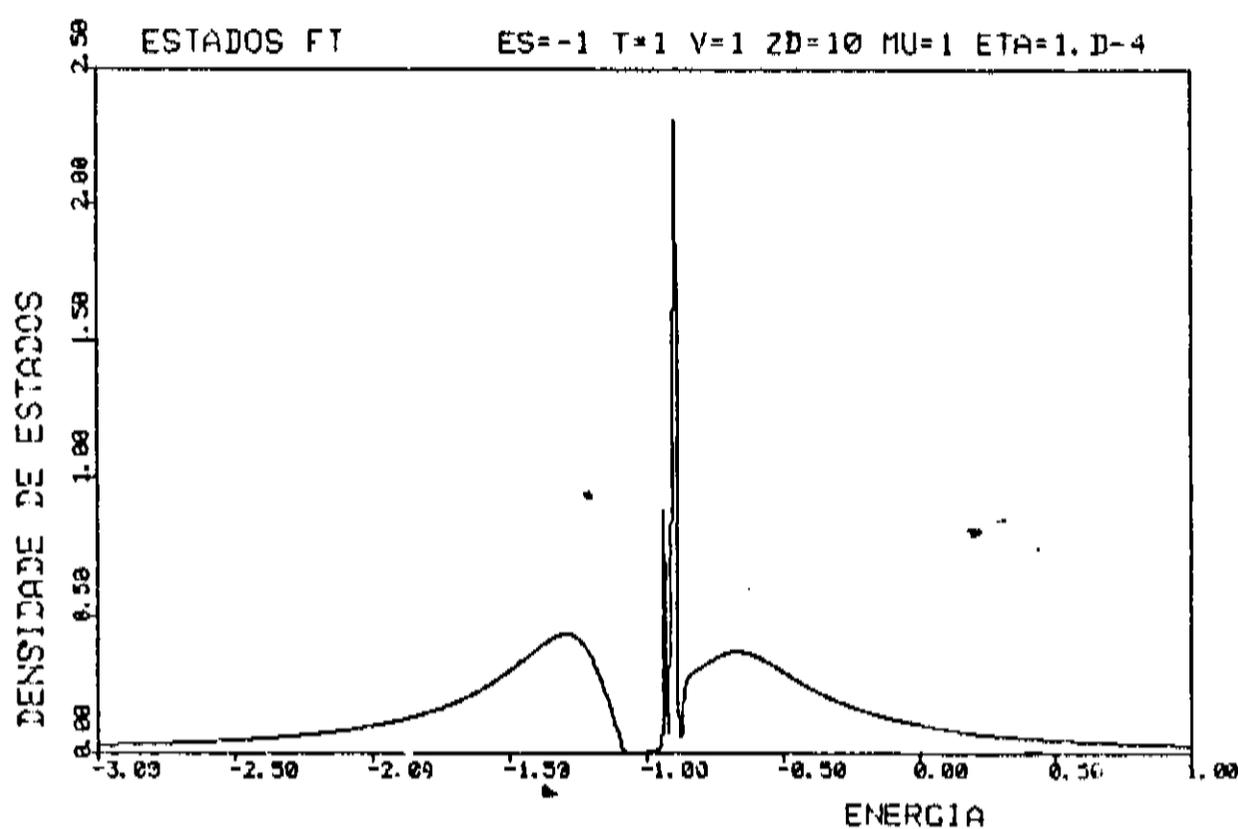


Figura 3.11: Densidade de estados-f incluindo as correções devidas ao diagrama de um-laço. Observa-se uma estrutura de picos no gap. Parâmetros:  $\epsilon_f = -1$ ,  $T = 1$ ,  $V = 1$ ,  $2D = 10$ ,  $\mu = 1$ ,  $\eta = 10^{-4}$ .

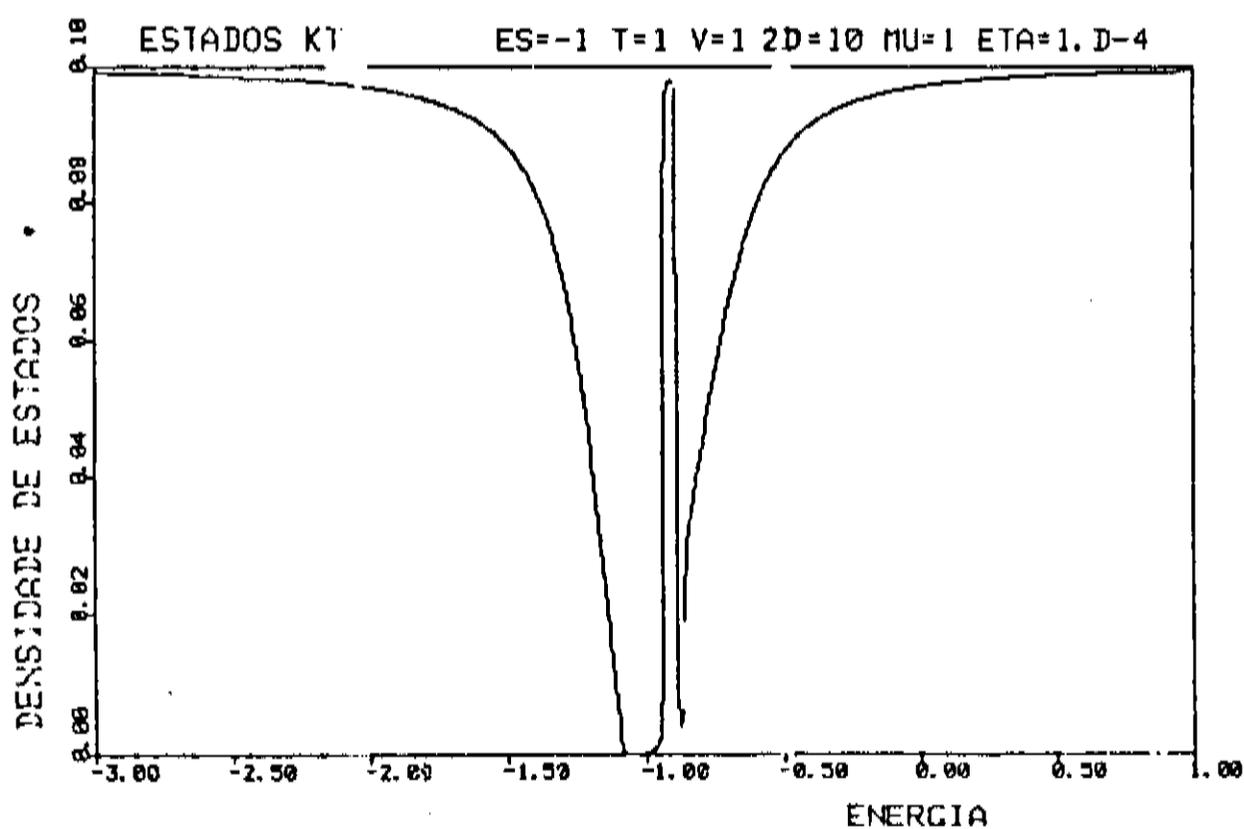


Figura 3.12: Densidade de estados da banda incluindo as correções devidas ao diagrama de um-laço. Observa-se uma estrutura no gap como na figura anterior. Parâmetros iguais aos da figura 3.11.

A integral da densidade de estados vezes a função distribuição de Fermi nos dá a ocupação eletrônica dos estados-f e de condução, respectivamente

$$n_f = \int \rho_f(\omega) n_F(\omega) d\omega \quad (3.9)$$

$$n_d = \int \rho_d(\omega) n_F(\omega) d\omega \quad (3.10)$$

O nível de Fermi geralmente é determinado ao especificar o número total de elétrons. De maneira que a equação

$$n_t = n_f + n_d \quad (3.11)$$

é uma equação implícita para determinar o nível de Fermi quando se dá  $n_t$ , o número total de elétrons por sítio do sistema. Agora, do ponto de vista computacional é mais fácil fixar um valor do potencial químico e obter os números totais de elétrons que são gerados neste caso. Apresentaremos os resultados desta última forma.

Observe que devido à relação de completude 2.19, temos que o propagador-f deve satisfazer a seguinte expressão

$$\int (1 + n_F(\omega)) \rho_f(\omega) d\omega = 1 \quad (3.12)$$

designaremos esta expressão pela letra R (regra de soma).

Por outro lado, o valor de  $X_\sigma$  usado no cálculo de perturbações coincide com  $n_f$  em ausência da hibridização, e na solução exata. Mas, em geral estas duas quantidades são diferentes para as diversas aproximações perturbativas. Porém, podemos intentar um cálculo autoconsistente impondo que  $X_\sigma = n_f$ , o que temos feito resolvendo numericamente pelo processo iterativo.

Os resultados deste cálculo na aproximação de cadeias se mostra na tabela 3.5. para valores de  $\epsilon_f = -1$ ,  $2D = 10$ ,  $T = 1$ ,  $V = 1$ ,  $\eta = 10^{-3}$ , quando a banda de condução está centrada em zero.

Observa-se destes resultados que a ocupação eletrônica  $n_f$ , embora não seja idêntica, tem uma boa concordância com  $X_\sigma^0$  do cálculo não-perturbado (expressão 2.18) ao longo de toda a banda. O cálculo autoconsistente geralmente corrige a regra de soma R em dois ou tres dígitos decimais. Esta correção é justamente a diferença entre  $X_\sigma^0$  e  $n_f$ . A convergência do cálculo é obtida tipicamente após quatro ou cinco iterações, sendo que fica mais lenta na região  $\mu \sim \epsilon_f$ , indicando possivelmente algum tipo de instabilidade numérica nessa região dos parâmetros. Esta instabilidade é mais evidente no cálculo com o propagador corrigido com o diagrama do laço.

Usando os mesmos parâmetros que na tabela 3.5, fizemos o cálculo autoconsistente para os propagadores -f e de condução com as correções devidas ao diagrama de um-laço (expressões 2.111 e 2.112, respectivamente). O resultado se mostra na tabela 3.6

Podemos ver que existem duas regiões onde a regra de soma não se satisfaz. Para valores de  $\mu$  entre  $-4$  e  $-1$  temos valores de R menores que 1, e para valores de  $\mu$  a partir

Tabela 3.5: Cálculo autoconsistente na aproximação de cadeias

$\mu$	$X_{\sigma}^0$	$n_f$	$n_t$	R
10	0.0001234	0.0008829	0.0011352	1.000000
6	0.0666484	0.0109109	0.048892	1.000000
-4	0.0452785	0.0612358	0.207606	1.000000
-2	0.2119416	0.225533	0.539828	1.000002
-1	0.3333333	0.335045	0.739112	1.000011
0	0.4223188	0.418118	0.915042	1.00009
1	0.4683105	0.46392	1.056205	0.99977
2	0.4878555	0.484724	1.172852	0.99979
5	0.4993811	0.498909	1.42537	1.000003
7	0.4999161	0.49982	1.48606	0.999999

Tabela 3.6: Cálculo autoconsistente com correções do laço

$\mu$	$X_{\sigma}^0$	$n_f$	$n_t$	R
10	0.0001234	0.0002528	0.0011351	0.999909
-6	0.0666484	0.010833	0.04877	0.995878
-4	0.0452785	0.049494	0.195132	0.787779
2	0.2119416	0.17837	0.48732	0.81554
1	0.3333333	0.30138	0.69193	0.93255
0	0.4223188	0.43193	0.904812	1.06490
1	0.4683105	0.52389	1.0814	1.1540
2	0.4878555	0.55393	1.20076	1.1594
5	0.4993811	0.59658	1.47578	1.19843
7	0.4999161	0.60251	1.54054	1.20588
20	0.5000000	0.603732	1.555285	1.207469

de +1 e por cima da banda R adquire até 20% de excesso do valor 1. Temos incluído na tabela o caso  $\mu = 20$  para indicar que o valor de R estabiliza em aproximadamente neste 20% de excesso. Os valores resultantes para  $n_f$  na região por cima da banda nesta aproximação não estão corretos porquanto, por um lado, o número total de elétrons  $n_t$  supera o valor máximo 1.5 (valor máximo correspondente a tres elétrons por sítio, incluindo ambas componentes de spin) e, por outro lado, a regra de soma não é satisfeita.

Agora, para discernir a possível instabilidade numérica na região  $\mu \sim \epsilon_f$  temos feito os mesmos cálculos autoconsistentes com as correções devidas ao diagrama do laço para uma temperatura baixa:  $T = 0.01$ . Estes resultados se mostram na tabela 3.7

Observa-se destes resultados que a região de instabilidade é reduzida aos valores -2 e 1, onde não se cumpre a regra de soma. A função que representa a densidade de estados varia muito nesta região, fazendo com que a convergência seja mais demorada. Esta região coincide aproximadamente com a posição do gap e portanto na vizinhança de  $\epsilon_f$ . Nestes pontos os valores de  $X_{\sigma}^0$  e  $n_f$  diferem muito um do outro. Por último, vemos que para

Tabela 3.7: Cálculo a baixa temperatura com correções do laço

$\mu$	$X_\sigma^0$	$n_f$	$n_t$	R
-10	0.000000	0.000036	0.000071	1.000000
-5	0.000000	0.001473	0.025126	0.99945
-4	0.000000	0.010203	0.134028	1.024817
-3	0.000000	0.04031	0.26823	1.09649
-2	0.000000	0.361	0.7013	2.3141
-1	0.333333	0.478	0.8845	1.5421
0	0.500000	0.50656	0.95868	1.0939
1	0.500000	0.5171	1.0638	1.0642
4	0.500000	0.554	1.404	1.1110
5	0.500000	0.59882	1.54252	1.19787
7	0.500000	0.60372	1.55523	1.20746
10	0.500000	0.60372	1.55526	1.20746

valores de  $\mu$  por cima da banda a regra de soma está novamente excedida em  $\sim 20\%$ .

Com relação a este ponto, em que temos regiões onde a aproximação não satisfaz as regras de soma, acreditamos que isto seja um defeito do procedimento de renormalização, ou seja, do critério de seleção de diagramas para fazer uma teoria renormalizada do propagador. É possível que a seleção de diagramas minimais (com vértices de quatro-tempos como máximo) que temos feito não corresponda a uma aproximação autoconsistente que preserve as regras de soma. Stinchcombe [36] discute este aspecto da teoria para o modelo de Heisenberg, baseandose no trabalho previo de Baym e Kadanoff [37]. Uma análise semelhante deveria ser feita para o nosso modelo, para obter uma aproximação autoconsistente que mantenha as leis de conservação requeridas pelo modelo.

### 3.3 Conclusões

Neste trabalho temos extendido o método perturbativo baseado em cumulantes, iniciado por Hewson [17], para descrever as propriedades de Sistemas de Valência Intermediária. A extensão consiste em ir além do cálculo de quarta ordem de Hewson, incluindo uma sequência infinita de diagramas de um certo tipo. Estabelecemos as regras de construção dos diagramas na versão espaço-tempo da teoria, e sua transformada de Fourier no espaço de momento-frequência, adaptando o cálculo de Hubbard [29] ao nosso problema específico. Foi considerada a aproximação das cadeias, que só contém vértices iônicos de dois-tempos e as correções devidas ao diagrama de um-laço, que contém vértices iônicos de quatro-tempos. As expressões resultantes para os propagadores são simples de obter com o procedimento de decomposição de Yang e Wang [28]. Porém, a inclusão de diagramas com vértices de ordem superior (seis-, oito- tempos, etc.) é extremamente trabalhosa pela quantidade de termos gerados com este procedimento (os 6 termos do resultado no apêndice C passam para 648 se consideramos vértices de seis-tempos). Ficamos portanto com diagramas que só contém vértices de quatro-tempos como máximo. Além do dia-

grama de um-laço, obtivemos as expressões analíticas de diagramas de dois-laços com essa característica. Esta versão da teoria descreve portanto uma teoria minimal, onde os procedimentos de renormalização são feitos com os diagramas mais reduzidos possíveis.

Aplicamos estes resultados para o modelo da rede de Anderson e para um modelo com duas configurações magnéticas. No caso da aproximação de cadeias observa-se a formação de um estado coerente com um gap de hibridização na vizinhança do nível localizado  $\epsilon_f$ . A solução obtida neste caso é equivalente à formação de duas bandas hibridizadas. Porém, os efeitos de muitos-corpos estão presentes na redução do parâmetro de hibridização num fator

$$\sqrt{D_\sigma} = \sqrt{1 - X_\sigma} = \sqrt{1 - n_f}$$

A interpretação deste fator está na restrição que o modelo faz de ocupação dupla proibida nos sítios-f da rede ( $U \rightarrow \infty$ ). A probabilidade de um elétron pular de um sítio para outro está condicionada a que o segundo sítio esteja vazio, isto é, numa configuração  $f^0$ . Portanto, a razão em que tais processos ocorrem deve ser ponderada pela densidade (média) de sítios- $f^0$ , ou seja, por  $1 - n_f$ .

$$\frac{V^2}{2D} \longrightarrow (1 - n_f) \frac{V^2}{2D}$$

Esta descrição do sistema corresponde a uma visão de tipo campo médio da teoria, onde as energias efetivas das excitações do sistema dependem da temperatura, via este fator de 'renormalização' da hibridização.

Por outro lado, a solução das cadeias para o caso magnético é parecida com a solução no modelo de Anderson, a única diferença consiste num estado de simetria diferente que não hibridiza com os estados da banda. Isto pode ser interessante no contexto da discussão de Zou-Anderson [38].

As correções sucessivas à aproximação das cadeias com a inclusão do diagrama de um-laço mantém a estrutura da densidade de estados com a formação de um gap. Porém, aparecem novos estados neste gap que tendem a preenchê-lo na região de valência intermediária. A existência destes novos estados no gap são uma consequência de ter incluído as correlações entre duas partículas no sistema através dos vértices iônicos de quatro-tempos. Seria interessante procurar algum experimento que possa decidir sobre a existência destes estados no gap.

Com relação às ocupações eletrônicas obtidas nesta teoria podemos dizer que a aproximação das cadeias conserva as regras de soma, portanto é uma aproximação autoconsistente (a palavra autoconsistente é usada aqui no sentido dado por Stinchcombe [36], de construção de aproximações conservativas que mantenham as regras de soma do modelo e não deve ser confundida com o procedimento de autoconsistência usado para gerar os resultados nas tabelas 3.5 a 3.7). O mesmo não pode ser dito das correções que incluem ao diagrama de um-laço. Estas correções requerem um tratamento mais refinado no processo de seleção de diagramas e na forma como renormalizar os propagadores para obter uma aproximação 'autoconsistente', à maneira de Stinchcombe. Mas isto é matéria de trabalho futuro.

Podemos concluir, em base a estes resultados, que o método desenvolvido nesta tese tem boas chances de aplicação à Sistemas de Valência Intermediária e/ou Férmions Pesados. Se a autoconsistência fosse bem sucedida, teríamos uma proposta alternativa aos métodos de cálculo de Grewe [39], Keiter e Morandi [40] e Kuramoto [41], para analisar as propriedades físicas destes materiais.

# Apêndices

# Apêndice A

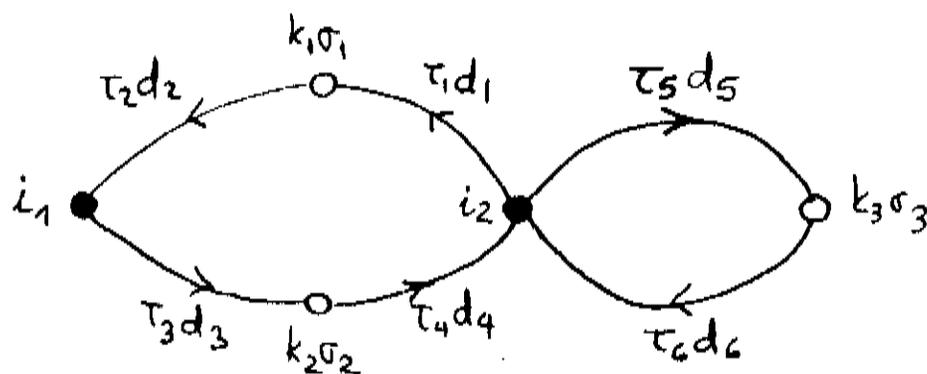
## Sinal associado a um diagrama

Neste apêndice adaptamos o cálculo do sinal feito por Hubbard [29] ao nosso problema específico<sup>1</sup>. O problema do sinal dos diagramas a ser analisado provém do fato de ter operadores de transferência tipo fermiônicos, que obrigam a inverter o sinal toda vez que dois operadores  $X_\mu(\tau)$  são trocados de lugar. Como a nossa teoria trata somente com operadores de tipo fermiônicos, a prescrição para calcular o sinal da contribuição de um dado diagrama

$$\langle (X_{\mu_1}(\tau_1)X_{\mu_2}(\tau_2)X_{\mu_3}(\tau_3)\cdots X_{\mu_n}(\tau_n))_+ \rangle_H$$

é a seguinte:

Observe primeiro que nos termos  $\langle (H_\eta(\tau_1)\cdots H_\eta(\tau_n))_+ \rangle_{H_0}$  da expansão perturbativa (c.f. cap. 1) podemos movimentar livremente os  $H_\eta(\tau_i)$  dentro do valor médio. Isto por tratarse de somas de produtos de dois férmions e por estar dentro do produto ordenado cronologicamente: qualquer re-arranjo que fizemos deles não muda o sinal nem o seu valor. Podemos portanto escolher uma ordem arbitrária para escrevê-lo. Resulta conveniente então atribuir a cada diagrama um ordenamento parcial caracterizado por flechas sobre as linhas, de tal maneira que em cada vértice o número de flechas que saem seja igual ao das que entram. Aclaremos isto com um exemplo (veja figura A.1):



<sup>1</sup> Este cálculo é feito à semelhança com as regras do apêndice A do artigo de Hubbard [29], embora com algumas diferenças devidas ao tipo diferente da interação utilizada em nosso caso: a hibridização.

Neste exemplo, de ordem sexta na energia livre, temos escolhido  $\tau_4 > \tau_3 > \tau_2 > \tau_1$  e também  $\tau_6 > \tau_5$ . Esta escolha arbitrária dos tempos dará o mesmo sinal que o ordenamento cronológico. Escrevemos então  $\langle (H_\eta(\tau_1) \cdots H_\eta(\tau_n))_+ \rangle_{H.}$  na ordem temporal escolhida e depois fazemos a transformação a cumulantes mantendo em cada um deles a ordem arbitrária dada pelas flechas. A continuação comparamos esta forma de escrever os cumulantes com a expressão efetivamente dada ao diagrama considerado.

Para fazer isto vamos emparelhar as linhas do diagrama que chegam a cada vértice iônico de alguma maneira arbitrária, de tal forma que elas componham laços abertos e fechados. Designaremos este emparelhamento com os índices  $(\alpha_s, \beta_s)$ , a linha  $\alpha_s$  foi emparelhada com a linha  $\beta_s$ , sendo o sentido  $\beta_s \rightarrow \alpha_s$  (crescente em  $\tau$  para esquerda). Como cada par  $(\alpha_s, \beta_s)$  corresponde a dois férmions, podemos reordenar o conjunto de todos os pares  $(\alpha_s, \beta_s)$  que passam por um certo vértice iônico de maneira arbitrária sem alterar o sinal. Agora comparamos esta ordem de todos os pares do vértice  $(\alpha_1\beta_1, \alpha_2\beta_2 \cdots \alpha_p\beta_p)$  com a ordem  $(\gamma_1\gamma_2 \cdots \gamma_{2p})$  em que os operadores iônicos aparecem no cumulante  $\langle (X_{\mu_1}(\tau_1)X_{\mu_2}(\tau_2) \cdots X_{\mu_q}(\tau_q))_+ \rangle_{cum}$  associado a esse vértice. Dependendo da paridade da permutação que leva um ordenamento ao outro

$$(\alpha_1\beta_1\alpha_2\beta_2 \cdots \alpha_p\beta_p) \longrightarrow (\gamma_1\gamma_2 \cdots \gamma_{2p})$$

devemos associar um  $+1$  ou um  $-1$  caso esta permutação seja par ou ímpar, respectivamente. Isto corresponde à regra (a) de Hubbard:

regra (a) :

Existe um fator  $(\pm 1)$  associado a cada vértice cumulante iônico do tipo  $\langle (X_{\mu_1}(\tau_1)X_{\mu_2}(\tau_2) \cdots X_{\mu_q}(\tau_q))_+ \rangle_{cum}$  dependendo da paridade da permutação que leva da ordem  $(\gamma_1\gamma_2 \cdots \gamma_{2p})$  em que aparecem os operadores no mencionado vértice e a ordem  $(\alpha_1\beta_1\alpha_2\beta_2 \cdots \alpha_p\beta_p)$ , que é a ordem em que os operadores iônicos aparecem em  $\langle (X_{\mu_1}(\tau_1)X_{\mu_2}(\tau_2) \cdots X_{\mu_n}(\tau_n))_+ \rangle_H$ .

Para tratar com a próxima regra, lembre a forma em que foi escrita a nossa perturbação (c.f. cap. 1)

$$H_{hyb} = \sum_{i\mu, k\sigma} v_{i\mu, k\sigma}(d) X_{i\mu}(d) C_{k\sigma}(-d) \cdot d \quad (A.1)$$

para  $d = (+)$  temos  $V_{i\mu, k\sigma} X_{i\mu}^\dagger C_{k\sigma}$  enquanto que para  $d = (-)$  temos  $-V_{i\mu, k\sigma} X_{i\mu} C_{k\sigma}^\dagger$ . Por outra parte, o teorema de Wick aplicado aos operadores fermiônicos da banda nos dá sempre os seguintes cumulantes:  $\langle (C_{k\sigma}(\tau_1) \bar{C}_{k\sigma}(\tau_2))_+ \rangle_{cum}$  associados aos vértices de condução, ou seja, temos somente duas linhas em cada vértice (o) : uma que chega e outra que sai.

Portanto, a regra (b) de Hubbard pode ser simplesmente esquecida, se para cada linha associamos fatores  $V_{i\mu, k\sigma}$  ou  $V_{i\mu, k\sigma}^\dagger$  (em lugar de  $-V_{i\mu, k\sigma}^\dagger$ ), pois o sinal de  $V_{i\mu, k\sigma}^\dagger$  sempre se compensa com a direção oposta entre o correspondente  $v_{i\mu, k\sigma}(\pm)$  e uma das flechas que chegam ao vértice (o). Isto modifica a regra (b) de Hubbard:

regra (b) :

dispensada se usarmos a convenção seguinte

$$v_{i\mu, k\sigma}(+) = V_{i\mu, k\sigma} \qquad v_{i\mu, k\sigma}(-) = +V_{i\mu, k\sigma}^*$$

na nossa perturbação, ou seja, sinal mais nas duas linhas que chegam aos vértices de condução (o) do diagrama.

Observemos agora que ao expressar  $\langle (H_\eta(\tau_1) \cdots H_\eta(\tau_n))_+ \rangle_{H..}$  como soma de produtos de cumulantes, os operadores  $X_{i\mu}$  e  $C_{k\sigma}$  devem aparecer em cada cumulante na mesma ordem que em  $\langle (X_{i\mu_1}(\tau_1 d_1) C_{k_1 \sigma_1}(\tau_1 d_1) \cdots X_{i\mu_n}(\tau_n d_n) C_{k_n \sigma_n}(\tau_n \vec{d}_n))_+ \rangle_{H..}$ . De maneira que devemos ter uma regra para eliminar ambiguidades quando temos mais de um laço. Vamos supor que dados dois laços quaisquer do diagrama, todos os tempos de um circuito serão menores que todos os tempos do outro. Ou seja, além de ordenar cada laço por separado, como foi feito até agora, ordenaremos perfeitamente todos os laços do diagrama (no exemplo dado na figura A.1 podemos escolher, por exemplo, um ordenamento perfeito  $\tau_6 > \tau_5 > \tau_4 > \tau_3 > \tau_2 > \tau_1$ ). Isto dará obviamente o mesmo sinal que o ordenamento cronológico em  $\langle (H_\eta(\tau_1) \cdots H_\eta(\tau_n))_+ \rangle_{H..}$ . Por meio deste artifício se mostra que o ordenamento arbitrário dos  $\tau_i$  nos circuitos deixará sempre juntos os pares  $(\alpha_s \beta_s)$  de cada vértice. Dados dois emparelhamentos  $(\alpha_s \beta_s)$  e  $(\alpha_t \beta_t)$  de dois laços, sempre teremos então  $\tau(\alpha_s) > \tau(\beta_s) > \tau(\alpha_t) > \tau(\beta_t)$  ou  $\tau(\alpha_t) > \tau(\beta_t) > \tau(\alpha_s) > \tau(\beta_s)$ , mas nunca ordenamentos cruzados de tempos entre pares  $(\alpha\beta)$  de laços diferentes. Por último, lembre que um dos pares  $(\alpha\beta)$  em cada laço fechado está com a ordem temporal invertida e portanto há um sinal  $(-1)$  por cada circuito fechado. Teremos então que os ordenamentos  $(\alpha_1 \beta_1 \cdots \alpha_p \beta_p)$  correspondentes a cada vértice iônico tem o mesmo sinal que o ordenamento cronológico se multiplicarmos por  $(-1)$  por cada circuito fechado. Isto é a regra (c) de Hubbard:

regra (c) :

Existe um fator  $(-1)$  por cada circuito fechado no diagrama.

A última regra só é usada para o cálculo de funções de Green onde temos diagramas abertos, com linhas externas (o emparelhamento das mesmas formam laços abertos). Suponha que uma linha externa  $\alpha_s$  está emparelhada com outra linha externa  $\beta_s$ , sendo o sentido do laço de  $\beta_s \rightarrow \alpha_s$ . Aqui podemos argumentar de maneira análoga à regra (a) onde foram tratadas as linhas internas formando laços fechados; logo temos um fator  $(+1)$  extra, que é a paridade da permutação que leva  $(\alpha_1 \beta_1 \alpha_2 \beta_2 \cdots \alpha_p \beta_p)$  em  $(\gamma_1 \gamma_2 \cdots \gamma_{2p})$ . Isto é a regra (d) de Hubbard:

regra (d) :

Existe um fator  $(\pm 1)$  extra associado às linhas externas, e que corresponde à paridade da permutação que leva  $(\alpha_1 \beta_1 \alpha_2 \beta_2 \cdots \alpha_p \beta_p)$  em  $(\gamma_1 \gamma_2 \cdots \gamma_{2p})$ .

# Apêndice B

## Cálculo de fatores de simetria

O número de transformações isomorfas que um gráfico admite é chamado de fator de simetria do gráfico. Este número corresponde ao número de permutações de linhas e/ou de vértices que o deixam invariante, e pode ser calculado de acordo com as seguintes regras<sup>1</sup>:

1. Se o diagrama tem  $p$  vértices, rotule-se eles  $1, 2, \dots, p$  de tal forma que os primeiros  $q$ :  $1, 2, \dots, q$  sejam vértices internos (um vértice se diz interno se todas as linhas que chegam a ele são linhas internas).
2. Forme a matriz  $N$ , onde os  $N_{ij} = N_{ji}$  representam o número de linhas que unem os vértices  $i$  e  $j$ .
3. Seja  $g_1$  a ordem do grupo  $G_1$  das permutações dos vértices internos  $1, 2, \dots, q$  que deixam invariante a matriz  $N$ , isto é, quando aplicamos qualquer permutação de  $G_1$  simultaneamente às primeiras  $q$  colunas e às primeiras  $q$  filas a matriz  $N$  permanece inalterada. O grupo  $G_1$  é, obviamente, o chamado grupo de simetria do gráfico.
4. Desta forma o fator de simetria está dado por

$$g = g_1 \prod_{i < j} (N_{ij}) !$$

Vejam os um exemplo que ilustre a aplicação destas regras. Tome-se o seguinte caso específico (veja figura B.1), de um diagrama de ordem dez no cálculo da função de Green iônica. Lembre-se que a ordem do diagrama está estipulada pelo número de linhas internas.

---

<sup>1</sup> Adaptação do apêndice B do artigo de Hubbard [29].

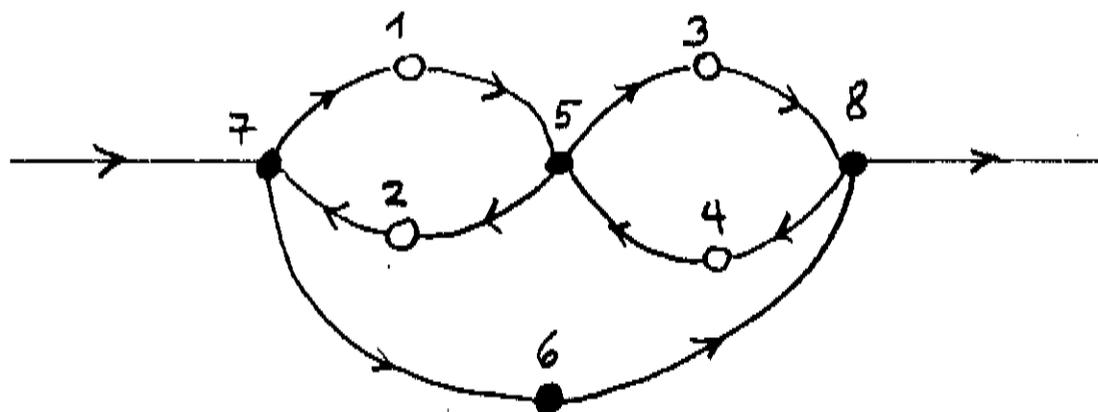


Figura B.1: diagrama de ordem dez na função de Green iônica

Devido às características de nossa interação o número de linhas que unem dois vértices são uma ou nenhuma, sendo que cada vértice suporta somente um número par de linhas. Os vértices 1, 2, ..., 6 da figura são vértices internos e os vértices 7, 8 são externos. A matriz  $N$  é portanto

$$N = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Logo  $\prod_{i < j} (N_{ij})! = 1$ . Por outro lado, as permutações de vértices internos que deixam  $N$  inalterada são: 1, (12), (34), {(12), (34)}. Total são quatro, portanto  $g = g_1 = 4$ .

Finalmente, lembre-se que o fator de simetria se escreve da forma  $1/g$  na contribuição do diagrama. Isto porque, embora não temos estritamente diagramas de Feynman (mas sim uma espécie de duais deles), aplicam-se aqui as mesmas regras para o cálculo de  $g$  que na teoria de perturbações convencional. Veja a discussão ao respeito disto no recente livro de Negele e Orland [23].

# Apêndice C

## Procedimento de Yang e Wang

O fato da expansão em cumulantes usada nesta tese conter funções de Green de muitos-tempos do tipo\*

$$G_{\mu\mu'}^{(2)}(\tau_1, \tau_2, \tau_3, \tau_4) = \langle (X_\mu(\tau_1)\bar{X}_\mu(\tau_2)X_{\mu'}(\tau_3)\bar{X}_{\mu'}(\tau_4))_+ \rangle_{H_0} \quad (C.1)$$

nos exige dar uma regra para calculá-las. Em princípio, elas podem ser obtidas da sua própria definição, avaliando o traço sobre os estados de  $H_0$  explicitamente. Porém, uma maneira menos tediosa consiste em reduzir estas funções de Green a produtos de propagadores de dois-tempos mediante uma técnica que é essencialmente a generalização do teorema de Wick. Este procedimento foi obtido por Yang e Wang [28] para operadores iônicos tipo bosônicos e por Hewson [17] para operadores tipo fermiônicos. Neste apêndice ilustraremos esta técnica para obter a função de Green C.1 e a sua transformada de Fourier. A diferença com o cálculo de Hewson é que aplicaremos a técnica para o modelo de Anderson, onde o índice iônico é da forma  $\mu = (o\sigma)^1$ . Isto simula compostos de Cério em oposição ao cálculo de Hewson, que discute a técnica para compostos de Samário. Os dois tipos de materiais estão relacionados por uma simetria de inversão elétron-buraco.

Suponha que no cálculo de C.1 tenha-se escolhido um ordenamento temporal particular:  $\tau_1 > \tau_2 > \tau_3 > \tau_4$ , então fica  $\langle X_\mu(\tau_1)\bar{X}_\mu(\tau_2)X_{\mu'}(\tau_3)\bar{X}_{\mu'}(\tau_4) \rangle_{H_0}$ . Agora vamos escolher um dos operadores, digamos  $\bar{X}_\mu(\tau_2)$ , como gerador e trocaremos sua posição (para esquerda) com os outros operadores usando as regras de anticomutação

$$\begin{aligned} \langle X_\mu(\tau_1)\bar{X}_\mu(\tau_2)X_{\mu'}(\tau_3)\bar{X}_{\mu'}(\tau_4) \rangle_{H_0} &= - \langle \bar{X}_\mu(\tau_2)X_\mu(\tau_1)X_{\mu'}(\tau_3)\bar{X}_{\mu'}(\tau_4) \rangle_{H_0} \\ &+ \langle \{X_\mu(\tau_1), \bar{X}_\mu(\tau_2)\}X_{\mu'}(\tau_3)\bar{X}_{\mu'}(\tau_4) \rangle_{H_0} \end{aligned} \quad (C.2)$$

Neste ponto observemos que para continuar com este processo devemos trocar a posição de  $\bar{X}_\mu(\tau_2)$  com o operador  $e^{-\beta H_0}$ . Isto se faz usando a propriedade

$$e^{-\beta H_0} X_\mu(\tau) = e^{\beta \epsilon_\mu} X_\mu(\tau) e^{-\beta H_0} \quad (C.3)$$

\*em geral podemos ter  $\mu = (oM)$  com  $M = -J, -J + 1, \dots, +J$  neste apêndice, mas a maior parte do trabalho da tese foi restrita ao caso  $J = S = 1/2$

que, junto com a propriedade de invariância cíclica do traço, nos fornece o seguinte resultado para o primeiro termo do lado direito em C.2:  $-e^{\beta\epsilon_\mu} \langle X_\mu(\tau_1)X_{\mu'}(\tau_3)\bar{X}_{\mu'}(\tau_4)\bar{X}_\mu(\tau_2) \rangle_{H..}$ . Continuando com este processo de levar  $\bar{X}_\mu(\tau_2)$  para a esquerda finalmente encontraremos ele na sua posição original. O resultado desta operação é o seguinte

$$\begin{aligned} & \langle X_\mu(\tau_1)\bar{X}_\mu(\tau_2)X_{\mu'}(\tau_3)\bar{X}_{\mu'}(\tau_4) \rangle_{H..} (1 + e^{\beta\epsilon_\mu}) = \\ & \langle \{X_\mu(\tau_1), \bar{X}_\mu(\tau_2)\}X_{\mu'}(\tau_3)\bar{X}_{\mu'}(\tau_4) \rangle_{H..} - e^{\beta\epsilon_\mu} \langle X_\mu(\tau_1)X_{\mu'}(\tau_3)\{\bar{X}_{\mu'}(\tau_4), \bar{X}_\mu(\tau_2)\} \rangle_{H..} \\ & + e^{\beta\epsilon_\mu} \langle X_\mu(\tau_1)\{X_{\mu'}(\tau_3), \bar{X}_\mu(\tau_2)\}\bar{X}_{\mu'}(\tau_4) \rangle_{H..} \end{aligned} \quad (C.4)$$

Os anticomutadores podem ser avaliados usando as identidades

$$\begin{aligned} \{X_\mu(\tau_1), \bar{X}_\mu(\tau_2)\} &= e^{\epsilon_\mu\tau_{12}}\{X_\mu(\tau_1), \bar{X}_\mu(\tau_1)\} = e^{\epsilon_\mu\tau_{12}}(X_{oo}(\tau_1) + X_{\sigma\sigma}(\tau_1)) \\ \{X_{\mu'}(\tau_3), \bar{X}_\mu(\tau_2)\} &= e^{\epsilon_{\mu'}\tau_{32}}\{X_{\mu'}(\tau_3), \bar{X}_\mu(\tau_3)\} = e^{\epsilon_{\mu'}\tau_{32}}(\delta_{\sigma\sigma'}X_{oo}(\tau_3) + X_{\sigma\sigma'}(\tau_3)) \end{aligned}$$

onde  $\tau_{ij} = \tau_i - \tau_j$ . Logo, e observando que  $\{\bar{X}_{\mu'}(\tau_4), \bar{X}_\mu(\tau_2)\} = 0$ , obtemos para C.2 o seguinte resultado

$$\begin{aligned} & \langle X_\mu(\tau_1)\bar{X}_\mu(\tau_2)X_{\mu'}(\tau_3)\bar{X}_{\mu'}(\tau_4) \rangle_{H..} = \\ & e^{\epsilon_\mu\tau_{12}} \frac{1}{1 + e^{\beta\epsilon_\mu}} \langle (X_{oo}(\tau_1) + X_{\sigma\sigma}(\tau_1))X_{\mu'}(\tau_3)\bar{X}_{\mu'}(\tau_4) \rangle_{H..} \\ & + e^{\epsilon_{\mu'}\tau_{32}} \frac{e^{\beta\epsilon_\mu}}{1 + e^{\beta\epsilon_\mu}} \langle X_\mu(\tau_1)(\delta_{\sigma\sigma'}X_{oo}(\tau_3) + X_{\sigma\sigma'}(\tau_3))\bar{X}_{\mu'}(\tau_4) \rangle_{H..} \end{aligned} \quad (C.5)$$

Agora se combinarmos este resultado com todos os ordenamentos temporais possíveis então

$$\begin{aligned} & \langle (X_\mu(\tau_1)\bar{X}_\mu(\tau_2)X_{\mu'}(\tau_3)\bar{X}_{\mu'}(\tau_4))_+ \rangle_{H..} = \\ & K_\mu(\tau_{12}) \langle ((X_{oo}(\tau_1) + X_{\sigma\sigma}(\tau_1))X_{\mu'}(\tau_3)\bar{X}_{\mu'}(\tau_4))_+ \rangle_{H..} \\ & - K_\mu(\tau_{32}) \langle (X_\mu(\tau_1)(\delta_{\sigma\sigma'}X_{oo}(\tau_3) + X_{\sigma\sigma'}(\tau_3))\bar{X}_{\mu'}(\tau_4))_+ \rangle_{H..} \end{aligned} \quad (C.6)$$

onde  $K_\mu(\tau)$  é o fator que acompanha o propagador livre, ou seja,  $G_\mu^o(\tau) = D_\mu K_\mu(\tau)$ . Até aqui reduzimos o nosso problema original a funções de Green de três-tempos, que por sua vez podem ser reduzidas da mesma forma. Observe que nestas funções de Green aparecem operadores iônicos tipo bósons, para os quais deve-se aplicar o comutador. Se repetimos o processo para a ordem temporal  $\tau_1 > \tau_3 > \tau_4$  escolhendo  $\bar{X}_{\mu'}(\tau_4)$  como gerador, encontramos os seguintes resultados:

$$\begin{aligned} & \langle X_{oo}(\tau_1)X_{\mu'}(\tau_3)\bar{X}_{\mu'}(\tau_4) \rangle_{H..} (1 + e^{\beta\epsilon_{\mu'}}) = \\ & \langle X_{oo}(\tau_1)\{X_{\mu'}(\tau_3), \bar{X}_{\mu'}(\tau_4)\} \rangle_{H..} - \langle [X_{oo}(\tau_1), \bar{X}_{\mu'}(\tau_4)]X_{\mu'}(\tau_3) \rangle_{H..} . \end{aligned} \quad (C.7)$$

$$\begin{aligned} & \langle X_{\sigma\sigma}(\tau_1)X_{\mu'}(\tau_3)\bar{X}_{\mu'}(\tau_4) \rangle_{H..} (1 + e^{\beta\epsilon_{\mu'}}) = \\ & \langle X_{\sigma\sigma}(\tau_1)\{X_{\mu'}(\tau_3), \bar{X}_{\mu'}(\tau_4)\} \rangle_{H..} - \langle [X_{\sigma\sigma}(\tau_1), \bar{X}_{\mu'}(\tau_4)]X_{\mu'}(\tau_3) \rangle_{H..} . \end{aligned} \quad (C.8)$$

$$\begin{aligned} & \langle X_{\mu}(\tau_1)X_{oo}(\tau_3)\bar{X}_{\mu'}(\tau_4) \rangle_{H..} (1 + e^{\beta\epsilon_{\mu'}}) = \\ & \langle X_{\mu}(\tau_1)[X_{oo}(\tau_3), \bar{X}_{\mu'}(\tau_4)] \rangle_{H..} + \langle \{X_{\mu}(\tau_1), \bar{X}_{\mu'}(\tau_4)\}X_{oo}(\tau_3) \rangle_{H..} . \end{aligned} \quad (C.9)$$

$$\begin{aligned} & \langle X_{\mu}(\tau_1)X_{\sigma\sigma'}(\tau_3)\bar{X}_{\mu'}(\tau_4) \rangle_{H..} (1 + e^{\beta\epsilon_{\mu'}}) = \\ & \langle X_{\mu}(\tau_1)[X_{\sigma\sigma'}(\tau_3), \bar{X}_{\mu'}(\tau_4)] \rangle_{H..} + \langle \{X_{\mu}(\tau_1), \bar{X}_{\mu'}(\tau_4)\}X_{\sigma\sigma'}(\tau_3) \rangle_{H..} . \end{aligned} \quad (C.10)$$

que serão usados na expressão C.6. Uma vez avaliados explicitamente os comutadores e anticomutadores destas expressões e o resultado combinado com todos os ordenamentos temporais possíveis, obtemos a decomposição de Yang e Wang para C.1. A forma final desta função de Green é a seguinte:

$$\begin{aligned} & \langle (X_{\mu}(\tau_1)\bar{X}_{\mu}(\tau_2)X_{\mu'}(\tau_3)\bar{X}_{\mu'}(\tau_4))_+ \rangle_{H..} = \\ & \delta_{\mu\mu'}D_{\mu}\{K_{\mu}(\tau_{12})K_{\mu}(\tau_{34}) - K_{\mu}(\tau_{32})K_{\mu}(\tau_{14})\} \\ & + (1 - \delta_{\mu\mu'})\{\langle X_{oo} \rangle_{H..} K_{\mu}(\tau_{12})K_{\mu'}(\tau_{34}) - K_{\mu}(\tau_{32})K_{\mu'}(\tau_{14})H_{\sigma'\sigma}(\tau_{13}) \\ & - D_{\mu'}K_{\mu}(\tau_{12})K_{\mu'}(\tau_{31})K_{\mu'}(\tau_{14}) - D_{\mu}K_{\mu}(\tau_{32})K_{\mu}(\tau_{13})K_{\mu'}(\tau_{34})\} \end{aligned} \quad (C.11)$$

Neste resultado aparece uma nova função de Green  $H_{\sigma'\sigma}(\tau_1 - \tau_3)$ , que corresponde a um propagador tipo "spin-flip"

$$H_{\sigma'\sigma}(\tau_1 - \tau_3) = \langle (X_{\sigma'\sigma}(\tau_1)\bar{X}_{\sigma'\sigma}(\tau_3))_+ \rangle_{H..} . \quad (C.12)$$

A forma cumulante da função de Green  $G^{(2)}$  pode ser obtida da maneira como foi discutida no capítulo 2. Essencialmente consiste em subtrair os produtos de todas as partições possíveis de funções de Green de ordem inferior. Neste caso os termos a serem subtraídos de C.11 são

$$\begin{aligned} & G_{\mu}^o(\tau_{12})G_{\mu'}^o(\tau_{34}) - \delta_{\mu\mu'}G_{\mu}^o(\tau_{32})G_{\mu'}^o(\tau_{14}) = \\ & D_{\mu}D_{\mu'}K_{\mu}(\tau_{12})K_{\mu'}(\tau_{34}) - \delta_{\mu\mu'}D_{\mu}^2K_{\mu}(\tau_{32})K_{\mu'}(\tau_{14}) \end{aligned} \quad (C.13)$$

Observe que quando é válido o teorema de Wick, isto é, para um sistema sem spin, temos  $\mu = (oo)$  e portanto  $D_\mu = 1$ . Neste caso os termos em C.13 e em C.11 cancelam e a função de Green  $G_{cum}^{(2)}$  se anula. Isto é válido para todas as funções de Green  $G_{cum}^{(n)}$  com  $n > 2$ . Neste caso os únicos diagramas que sobrevivem são os do tipo cadeias discutidos no texto. Em geral, temos contribuições de vértices de ordem superior, que no caso que estamos calculando vale:

$$\begin{aligned}
G_{cum}^{(2)}(\tau_1, \tau_2, \tau_3, \tau_4) = & \\
& \delta_{\mu\mu'} D_\mu (1 - D_\mu) \{K_\mu(\tau_{12}) K_\mu(\tau_{34}) - K_\mu(\tau_{32}) K_\mu(\tau_{14})\} \\
& + (1 - \delta_{\mu\mu'}) \{(\langle X_{oo} \rangle_{H_o} - D_\mu D_{\mu'}) K_\mu(\tau_{12}) K_{\mu'}(\tau_{34}) - K_\mu(\tau_{32}) K_{\mu'}(\tau_{14}) H_{\sigma'\sigma}(\tau_{13}) \\
& - D_{\mu'} K_\mu(\tau_{12}) K_{\mu'}(\tau_{31}) K_{\mu'}(\tau_{14}) - D_\mu K_\mu(\tau_{32}) K_\mu(\tau_{13}) K_{\mu'}(\tau_{34})\}. \quad (C.14)
\end{aligned}$$

Para obter a transformada de Fourier deste vértice vamos supor que a configuração magnética é degenerada no índice de spin. Como no modelo de Anderson temos  $\varepsilon_\mu = \varepsilon_o = \varepsilon_\sigma$ , isto significa  $\varepsilon_\sigma = \varepsilon_{\bar{\sigma}}$  e portanto o propagador de "spin-flip" não depende explicitamente do tempo, e vale  $H_{\sigma'\sigma}(\tau) = \langle X_{\sigma\sigma} \rangle_{H_o}$ .

Em cálculos a temperatura finita usa-se a propriedade de (anti-) periodicidade das funções de Green no intervalo  $(0, \beta)$  para representá-las por uma série de Fourier

$$G_\mu(\tau_1, \tau_2, \tau_3, \tau_4) = \frac{1}{\beta^2} \sum_{\omega_1, \omega_2, \omega_3, \omega_4} G_\mu(\omega_1, \omega_2, \omega_3, \omega_4) e^{-i\omega_1\tau_1 - i\omega_2\tau_2 - i\omega_3\tau_3 - i\omega_4\tau_4}. \quad (C.15)$$

Os coeficientes desta série são definidos por

$$G_\mu(\omega_1, \omega_2, \omega_3, \omega_4) = \frac{1}{\beta^2} \int_0^\beta d\tau_1 d\tau_2 d\tau_3 d\tau_4 G_\mu(\tau_1, \tau_2, \tau_3, \tau_4) e^{+i\omega_1\tau_1 + i\omega_2\tau_2 + i\omega_3\tau_3 + i\omega_4\tau_4} \quad (C.16)$$

onde as frequências (de Matsubara) são discretas e tomam os seguintes valores

$$\omega_i = \frac{(2n_i + 1)\pi i}{\beta} \quad n_i = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm \infty \quad (C.17)$$

para o caso de operadores tipo fermiônicos.

A transformada de Fourier da função de Green pode ser achada simplesmente pela continuação analítica destas variáveis discretas ao plano complexo, ou seja, pela mera substituição no resultado final das variáveis (discretas)  $\omega_i$  por variáveis (contínuas)  $\omega$ . A este respeito veja discussão no livro de Mahan [30].

Para efetuar as integrais requeridas em C.16 observamos que nos quatro primeiros termos de C.14 as integrais separam-se em grupos de duas. O expoente em C.16 pode ser reagrupado das seguintes formas:

$$\begin{aligned}
\omega_1\tau_1 + \omega_2\tau_2 + \omega_3\tau_3 + \omega_4\tau_4 &= \\
\omega_1\tau_{12} + (\omega_1 + \omega_2)\tau_2 + \omega_3\tau_{34} + (\omega_3 + \omega_4)\tau_4 &= \\
\omega_1\tau_{14} + (\omega_1 + \omega_4)\tau_4 + \omega_3\tau_{32} + (\omega_3 + \omega_2)\tau_2 &= \\
(\omega_1 + \omega_2 + \omega_3 + \omega_4)\tau_1 + \omega_2\tau_{21} + \omega_3\tau_{31} + \omega_4\tau_{41} &= \\
(\omega_1 + \omega_2 + \omega_3 + \omega_4)\tau_3 + \omega_1\tau_{13} + \omega_2\tau_{23} + \omega_4\tau_{43} &=
\end{aligned} \tag{C.18}$$

sendo que as duas últimas formas são convenientes para os dois últimos termos em C.14. Finalmente, um simples câmbio de variáveis permite obter uma expressão analítica para as integrais. Os coeficientes C.16 que correspondem a C.14, são:

$$\begin{aligned}
&\langle (X_\mu(\omega_1)\bar{X}_\mu(\omega_2)X_{\mu'}(\omega_3)\bar{X}_{\mu'}(\omega_4))_+ \rangle_{cum} = \\
&\delta_{\mu\mu'} D_\mu(1 - D_\mu)K_\mu(\omega_1)K_\mu(\omega_3)\{\Delta(\omega_1 + \omega_2)\Delta(\omega_3 + \omega_4) - \Delta(\omega_3 + \omega_2)\Delta(\omega_1 + \omega_4)\} \\
&- (1 - \delta_{\mu\mu'})\{\langle X_{\sigma\sigma} \rangle_{H..}^2 K_\mu(\omega_1)K_{\mu'}(\omega_3)\Delta(\omega_1 + \omega_2)\Delta(\omega_3 + \omega_4) \\
&+ \langle X_{\sigma\sigma} \rangle_{H..} K_{\mu'}(\omega_1)K_\mu(\omega_3)\Delta(\omega_3 + \omega_2)\Delta(\omega_1 + \omega_4) \\
&+ \beta^{-1}(D_\mu K_\mu(\omega_1) + D_{\mu'} K_{\mu'}(\omega_3))K_\mu(-\omega_2)K_{\mu'}(-\omega_4)\Delta(\omega_1 + \omega_2 + \omega_3 + \omega_4)\}
\end{aligned} \tag{C.19}$$

onde

$$K_\mu(\omega_n) = \int_0^\beta d\tau K_\mu(\tau) e^{i\omega_n\tau} = \frac{-1}{i\omega_n + \epsilon_\mu} \tag{C.20}$$

e  $\Delta(\omega_i + \omega_j)$  é a delta de Kronecker. Aqui supomos a hipótese de degenerescência, de modo que  $K_\mu = K_{\mu'}$ . Observe que a delta de Kronecker do último termo não é necessária pois o cumulante completo em C.19 satisfaz essa propriedade. Finalmente uma questão de notação no que se refere ao operador de ordenamento temporal. Embora os parenteses  $( )_+$  não façam mais sentido para cumulantes em frequências, eles serão mantidos nas expressões tipo C.19 no texto para lembrar que se originam do produto ordenado no espaço- $\tau$ .

# Bibliografia

- [1] Proceedings of the 4th International Conference on Valence Fluctuations (held in Cologne), Eds. E. Müller-Hartmann, B. Roden and D. Wohlleben, reprinted from *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vols. 47&48, (1984).
- [2] Proceedings of the 8th Taniguchi Symposium (held in Shima Kanko, Japan), "Theory of Heavy Fermions and Valence Fluctuations", Eds. T. Kasuya and T. Saso, Springer Verlag, (1985).
- [3] Proceedings of the International Conference on Anomalous Rare-Earths and Actinides (held in Grenoble), Eds. J. X. Boucherle, J. Flouquet, C. Lacroix and J. Rossat-Mignod, reprinted from *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vols. 63&64, (1986).
- [4] Proceedings of the 5th International Conference on Valence Fluctuations (held in Bangalore), Eds. L. C. Gupta, S. K. Malik and R. Vijayaraghavan, (1987).
- [5] Proceedings of the 6th International Conference on Crystal-Field Effects and Heavy-Fermion Physics (held in Frankfurt), Eds. P. Fulde, B. Lüthi and F. Steglich, to be published by *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, (1988).
- [6] J. G. Berdnoz and K. A. Müller, "Possible High  $T_c$  superconductivity in the Ba-La-Cu-O system", *Z. Phys. B - Condensed Matter* 64, 189, (1986).
- [7] G. R. Stewart, "Heavy-Fermion Systems", *Reviews of Modern Physics* 56, 755, (1984).
- [8] D. M. Newns and N. Read, "Mean-field theory of intermediate valence/heavy fermion systems", *Advances in Physics* 36, 799, (1987).
- [9] K. G. Wilson, "The renormalization group: Critical phenomena and the Kondo problem", *Reviews of Modern Physics* 47, 773, (1975).
- [10] H. R. Krishnamurthy, J. W. Wilkins and K. G. Wilson, "Renormalization group approach to the Anderson model of dilute magnetic alloys", *Phys. Rev. B* 21, 1003, (1980); *Ibid.*, 1044, (1980).
- [11] N. Andrei, K. Furuya and J. H. Lowenstein, "Solution of the Kondo problem", *Reviews of Modern Physics* 55, 331, (1983).

- [12] A. M. Tsvelick and P. B. Wiegmann, "Exact solution of the Anderson model (Bethe Ansatz method)", *J. Phys. C: Solid St. Phys.* **16**, 2281; *Ibid.*, 2321, (1983).
- [13] K. Yamada and K. Yosida, in *Theory of Heavy Fermions and Valence Fluctuations*, Eds. T. Kasuya and T. Saso (Springer Verlag, New York, 1985), p. 181. Furthermore, V. Zlatic and B. Horvatic, *Phys. Rev. B* **28**, (1983).
- [14] M. E. Foglio and L. M. Falicov, "New approach to the theory of intermediate valence. I: General Formulation", *Phys. Rev. B* **20**, 4554, (1979).
- [15] M. E. Foglio, C. A. Balseiro and L. M. Falicov, "New approach to the theory of intermediate valence. II: Magnetic susceptibility and magnetic instabilities", *Phys. Rev. B* **20**, 4560, (1979).
- [16] J. Hubbard, "Electron correlations in narrow energy bands, IV: The atomic representation", *Proc. Roy. Soc. A* **285**, 542, (1965).
- [17] A. C. Hewson, "Magnetic moment and valence fluctuations in a model for rare earth compounds", *J. Phys. C: Solid St. Phys.* **10**, 4973, (1977).
- [18] J. F. Hersbt, R. E. Watson and J. W. Wilkins, "4f excitation energies in rare-earth metals: Relativistic calculations", *Phys. Rev. B* **13**, 1439, (1976).
- [19] P. Fulde and M. Loewenhaupt, "Magnetic excitations in crystal-field split 4f systems", *Advances in Physics* **34**, 589, (1986).
- [20] L. L. Hirst, "Theory of Magnetic Impurities in Metals", *Phys. Kondens. Mater.* **11**, 255, (1970).
- [21] P. W. Anderson, "Localized magnetic states in metals", *Phys. Rev.* **129**, 41, (1961).
- [22] A. A. Abrikosov, L. P. Gorkov and I. E. Dzyaloshinski, "Methods of Quantum Field Theory in Statistical Physics", Prentice-Hall, (1963).
- [23] John W. Negele and Henri Orland, "Quantum Many-Particle Systems", Series *Frontiers in Physics*, Vol. **68**, Addison-Wesley Publishing Co., (1988).
- [24] H. Keiter and N. Grewe, in *Proceedings of the International Conference on Valence Fluctuations in Solids*, Eds. L. M. Falicov, W. Hanke and M. B. Maple (North Holland, 1981), p. 129.
- [25] R. Kubo, "Generalized cumulant expansion method", *J. Phys. Soc. (Japan)* **17**, 1100, (1962).
- [26] M. Wortis, "Linked cluster expansion", in *Phase Transitions and Critical Phenomena*, Eds. C. Domb and M. S. Green, Vol. **3**, Academic Press, (1974), p. 114.
- [27] C. Itzykson and J. B. Zuber, "Quantum Field Theory", McGraw Hill, NY, (1980).

- [28] D. H-Y Yang and Y-L Wang, "Green's-function diagrammatic technique for complicated level systems", *Phys. Rev. B* **10**, 4174, (1975).
- [29] J. Hubbard, "Electron correlations in narrow energy bands, V: A perturbation expansion about the atomic limit", *Proc. Roy. Soc. A* **296**, 82, (1966).
- [30] Gerald D. Mahan, "Many-Particle Physics", Plenum Press, (1981).
- [31] J. Hubbard, "Electron correlations in narrow energy bands, I: The narrow s-band case", *Proc. Roy. Soc. A* **276**, 238, (1963).
- [32] C. P. Kadanoff and G. Baym, "Quantum Statistical Mechanics", New York: Benjamin, (1962).
- [33] I. S. Gradshteyn and I. M. Ryzhik, "Tables of Integrals, Series and Products", New York: Academic Press, (1965).
- [34] B. R. Alascio, R. Allub and A. Aligia, "Localised description of valence fluctuations", *J. Phys. C: Solid St. Phys.* **13**, 2869, (1980).
- [35] D. N. Zubarev, "Double-time Green's Functions in Statistical Physics", *Soviet Phys. Uspekhi* **3**, 320, (1960).