

Este exemplar corresponde à redação final da
Tese defendida pelo aluno Marcos Sergio Figueira
da Silva, e aprovada pela Comissão Julgadora.

Marcos Sergio Figueira

**Expansão em Cumulantes para o
Modelo de Anderson Perlóico**

Marcos Sergio Figueira da Silva

Orientador: Prof. 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 1994.

Agradecimentos

Ao amigo e professor Mario Foglio, pela proposta do tema, pela orientação segura e pela impressionante dedicação ao longo do desenvolvimento do trabalho.

Ao amigo Gerardo Martinez, pelas valiosas discussões do início do trabalho.

Aos amigos da Unicamp, Barone, Pablo, Denise, Luis Guilherme, Edilson, Gian Carlo, Gleise, Carmen, Sandra, Marco, Flávio, George, Zig, Antônio Hélio, Djalma, Geraldo, Hélio, Gustavo, Mané, Marcia, Bajay.

Ao Prof. Marcus Aguiar, pela gentil permissão do uso das máquinas SUN do grupo de Caos.

Aos funcionários do Núcleo de Computação, da Biblioteca e da Secretaria do Departamento de Sólidos pela assistência na execução do trabalho.

Aos meus colegas do Departamento de Física da UFF, pelo incentivo durante o período do meu afastamento.

Ao Prof. Sergio Makler pela ajuda no cálculo numérico e pelas esclarecedoras sugestões sobre o trabalho.

Aos Profs. Enrique Anda, Andréa Latgé, Múcio Continentino e Norberto Majlis pelas discussões físicas, sempre muito proveitosas.

À Fátima pelo seu amor, sua dedicação e paciência durante todos esses anos de idas e vindas a Campinas. Agradeço também ao seu trabalho de correção dos meus inumeráveis erros de português.

Aos meus irmãos Rosane, Paulo e Júlio, pelo muito que fizeram por mim.

A D. Cleusa pela ajuda prestada durante minhas ausências e pelo incentivo para a conclusão do trabalho.

Aos meus alunos, toda a minha gratidão.

À FINEP e a CAPES-PICD, pelo apoio recebido.

Resumo

Estendeu-se para o Modelo de Anderson Periódico (MAP), uma expansão diagramática em cumulantes, empregada por Hubbard para estudar seu modelo de banda estreita de elétrons fortemente correlacionados. O modelo também foi estendido para considerar estados eletrônicos localizados, com um esquema arbitrário de níveis de energia, que é útil para estudar compostos de valência intermediária como o Eu ou o Tm.

Foram derivadas regras para o cálculo do potencial grand canônico e para as Funções de Green (FG) do modelo geral. Nesses cálculos, só aparecem diagramas conectados e as somas sobre os sítios da rede não são restritas. Para gerar as médias cumulantes, é necessário usar os campos externos "fictícios" de Grassmann ξ . É apresentado um modo simples de estender as regras diagramáticas para o caso em que os campos ξ são diferentes de zero.

A expansão cumulante foi aplicada ao MAP, para uma banda de condução retangular e para uma banda de condução de largura zero (limite atômico), no caso de repulsão infinita entre dois elétrons localizados no mesmo sítio ($U = \infty$). Foram efetuados cálculos das funções de Green para duas famílias diferentes de diagramas na fase paramagnética: 1) A Aproximação de Cadeias (AC), empregando somente cumulantes de segunda ordem, 2) Aproximação dos Múltiplos Anéis (AMA) que, além das cadeias, considera anéis simples fechados de todos os tamanhos, mas com, no máximo, cumulantes de quatro tempos. Foram calculados a partir das FG, os números de ocupação dos elétrons localizados e dos elétrons de condução, por sítio e por "spin". A falta de completude e a não analiticidade das FG fora do eixo real foram discutidas e apresentamos novos modos de tratar esses problemas.

Foram estudadas as aproximações Φ -deriváveis. Foi mostrado que a AC é uma Φ -derivável "exata", no qual a única aproximação usada foi a escolha dos diagramas para o cálculo do funcional Φ , usado para calcular as FG. Do estudo da AC fica claro que as aproximações Φ -deriváveis não resolvem o problema da falta de completude das FG no espaço dos números de ocupação f . Também estudamos uma Φ -derivável que é uma extensão da AMA, mas, nesse caso, é necessário efetuar uma aproximação adicional que limita os cumulantes usados na aproximação somente até quarta ordem. Neste último caso, os cálculos numéricos foram efetuados somente para o limite atômico, porque o cálculo para a banda larga exige um longo tempo de computação, e a partir dos resultados atômicos, não esperamos que essa aproximação resolva o problema da completude.

Na etapa final dessa pesquisa, foi descoberta uma técnica que resolve o problema da completude no contexto dos operadores X de Hubbard e apresentamos uma conjectura geral que foi verificada em todos os casos considerados. Foram dados resultados para duas dessas aproximações, tanto para o limite atômico quanto para a banda.

Abstract

The diagrammatic expansion in cumulants that was employed by Hubbard to study his model of a narrow band of strongly correlated electrons was extended to the Periodic Anderson Model (PAM). The model was also extended by considering localized electronic states with an arbitrary scheme of energy levels: this extension would be useful to study intermediate valence compounds of Eu or Tm with the present formalism.

The rules for the diagrammatic calculation of the grand canonical potential and of the Green's functions (GF) for the general model have been derived: only connected diagrams appear in those calculations, and the lattice sums are unrestricted. To generate the cumulant averages it was necessary to employ external fields ξ that are Grassman variables and it is presented a simple way to extend the diagrammatic rules for the $\xi \neq 0$ case.

The cumulant expansion was applied to the PAM for a wide rectangular band of conduction electrons (wide band) and for a conduction band of zero width (atomic limit), in the case of an infinite repulsion between two localized electrons at the same site ($U = \infty$). Two different families of diagrams were considered to calculate the one-particle GF in the paramagnetic phase: 1) the chain approximation (CHA) employing only second order cumulants, 2) the multiple loop approximation (MLA), that also considers rings of all sizes, but employs at most fourth order cumulants. The occupation numbers per site and per spin of the localized electrons (n_f) and of the conduction electrons (n_c) are obtained from the GF, and the lack of completeness in the space of localized electrons and the non-analiticity of the GF off the real axis are discussed: new approaches to treat these two problems are presented.

The Φ -derivable approximations were also employed. It was possible to show that CHA is a Φ -derivable approximation, in which the only approximation is the choice of the diagrams employed to calculate the functional Φ , from which the GF can be obtained. It was then clear that the Φ -derivable approximations do not solve the lack of completeness. We have also studied a Φ -derivable extension of the MLA, but in this case it was necessary to add a further approximation, namely to restrict the cumulants employed to fourth order only. In this last case the numerical calculations were only performed in the atomic limit, because the wide band case would require a rather long time of computation, and from the results in the atomic limit we did not expect that this approximation would solve the completeness problem.

In the final stages of the present work a technique that solve the completeness problem in a context of X Hubbard operators was discovered. A general conjecture, that has been verified in all the cases we considered, is presented. The numerical results for two of these approximations, both for the wide band and for the atomic limit, are given.

Conteúdo

Agradecimentos	iii
Resumo	iv
Abstract	v
Conteúdo	vi
Lista de Figuras	viii
1 CONCEITOS FUNDAMENTAIS	1
1.1 Introdução	1
1.2 O problema da impureza	4
1.2.1 O modelo de Anderson	7
1.2.2 O efeito Kondo	10
1.3 O problema da rede	15
1.3.1 Os regimes anômalos	17
1.3.2 Os modelos para a rede	20
1.4 Expansão em cumulantes para o modelo de Ising	22
1.4.1 A expansão em cumulantes - forma não renormalizada	22
1.4.2 A expansão em cumulantes - forma renormalizada	31
2 EXPANSÃO PERTURBATIVA PARA O MODELO DE ANDERSON PERIÓDICO	39
2.1 O modelo de Anderson periódico e os operadores de Hubbard	39
2.2 O operador de evolução temporal	44
2.3 Teorema do "linked cluster"	51
2.4 Regras diagramáticas no espaço real	57
2.5 Expansão diagramática para as funções de Green	61
2.6 Regras diagramáticas para o espaço recíproco	62

3	FUNÇÕES DE GREEN APROXIMADAS	68
3.1	Funções de Green livres	68
3.2	Aproximação de cadeias	71
3.3	O modelo de Anderson periódico com $U = \infty$	73
3.4	Aproximação dos múltiplos anéis	75
3.5	Cálculo dos números de ocupação	80
3.6	Completeza dos elétrons f	84
3.7	O limite atômico	85
3.8	Resultados para os números de ocupação	86
3.9	Banda de condução larga	95
4	APROXIMAÇÕES Φ-DERIVÁVEIS	103
4.1	Aproximação de cadeias	104
4.2	Aproximação dos anéis renormalizados	112
4.3	Resultados	119
5	APROXIMAÇÕES COMPLETAS	125
5.1	Aproximação de cadeia completa	126
5.2	Aproximação COMPLETA2	132
6	CONCLUSÕES	143
A	Propriedades gerais das médias ξ	145
B	O sinal da contribuição de um diagrama	150
C	Fatores de simetria	155
D	Generalização do teorema de Wick	157
	Bibliografia	161

Lista de Figuras

1.1	Momentos magnéticos de ligas diluídas.	5
1.2	Resistividade de ligas de ferro em cobre.	7
1.3	Diagrama de fase - MAP.	11
1.4	Regimes anômalos.	17
1.5	Entropia dos férmions pesados.	19
1.6	Resistividade do $Ce_xLa_{1-x}Pb_3$	20
1.7	Componentes dos diagramas.	25
1.8	Diagramas da função de partição.	26
1.9	Diagramas da energia livre W não renormalizada.	27
1.10	Diagramas do cumulante renormalizado M_n	29
1.11	Diagramas da função de correlação.	30
1.12	Dissociação, redução e renormalização de um diagrama.	32
1.13	Diagramas da auto-energia não renormalizada.	34
1.14	Diagramas da auto-energia renormalizada.	35
1.15	Diagramas da função de correlação.	36
1.16	Diagramas do funcional renormalizado Φ	37
3.1	Diagramas para a AC.	71
3.2	Diagramas de anéis - AMA.	76
3.3	Diagrama de anel.	77
3.4	Circuitos de integração.	82
3.5	Excitações do MAP.	87
3.6	Gráfico N_f vs. μ - AC.	88
3.7	Gráfico de $n_o + 2n_f$ vs. μ - AC e AMA.	90
3.8	Gráfico de n_f vs. μ - AC e AMA.	91
3.9	Gráfico da Fig. (3.8) renormalizado.	93
3.10	Gráfico de n_o vs. μ - AC e AMA.	94
3.11	Gráfico de $n_o + 2n_f$ vs. μ - AC e AMA.	96
3.12	Gráfico de n_f vs. μ - AC e AMA.	97
3.13	Densidade espectral f - AC.	99

3.14	Densidade espectral f - AMA	100
3.15	Detalhe do pico	101
4.1	Funcional para a AC	104
4.2	Auto-energia G_1 - AC	105
4.3	Funcional para a AAR	112
4.4	Diagrama de anel	113
4.5	Gráfico de n_f vs. μ - AAR	121
4.6	Gráfico de n_f vs. μ - AAR	122
4.7	Gráfico de n_f vs. μ - AAR renormalizada	123
4.8	Gráfico de $n_o + 2n_f$ vs. μ - AAR	124
5.1	Aproximação completa trivial	127
5.2	Diagramas para a ACC	128
5.3	Gráfico de $n_o + 2n_f$ vs. μ para a ACC	130
5.4	Gráfico de n_f vs. μ para a ACC	131
5.5	Gráfico de $n_o + 2n_f$ vs. μ para a ACC	133
5.6	Gráfico de n_f vs. μ para a ACC	134
5.7	Diagramas da FG para a AMA(C_3) COMPLETA	135
5.8	Diagramas da FG para a COMPLETA2	136
5.9	Gráfico de $n_o + 2n_f$ vs. μ para a COMPLETA2	139
5.10	Gráfico de n_f vs. μ para a COMPLETA2	140
5.11	Gráfico de $n_o + 2n_f$ vs. μ para a COMPLETA2	141
5.12	Gráfico de n_f vs. μ para a COMPLETA2	142

Capítulo 1

CONCEITOS FUNDAMENTAIS

1.1 Introdução

Desde os primórdios da Mecânica Quântica, a importância dos sistemas fortemente correlacionados já era reconhecida, e o modelo de Heitler-London da molécula de hidrogênio apresentava melhores resultados que o método dos orbitais moleculares. A simplicidade do segundo método permitiu um grande número de aplicações a muitos problemas e, embora o problema dos sistemas fortemente correlacionados não tivesse sido esquecido, só a partir da década de setenta, com a descoberta de fenômenos como a valência intermediária, sistemas Kondo e, em particular, os supercondutores de alta temperatura, é que o seu estudo se tornou um tema prioritário. Um dos primeiros modelos base para o estudo desses sistemas foi introduzido por Hubbard [1] e, até o presente momento, só existem soluções exatas deste modelo para valores dos parâmetros ou dimensões muito particulares. Por esta razão, é interessante estudar métodos aproximados para o tratamento dos sistemas com elétrons fortemente correlacionados, sendo esta a principal motivação da tese.

No quinto trabalho [2], de uma série de seis, Hubbard discutiu expansões cumulantes em torno do limite atômico. Uma técnica que já tinha sido aplicada [2, 3, 4, 5, 6] a diferentes tipos de sistemas localizados, tal como o modelo de Ising e o modelo de Heisenberg. Para descrever os estados eletrônicos, Hubbard introduziu os operadores X [7], $X_j^{ba} = |jb\rangle\langle ja|$ que transformam o estado local $|a\rangle$ no sítio j no estado local $|b\rangle$ no mesmo sítio. Com esses operadores, Hubbard incluiu todas as correlações locais em um Hamiltoniano não perturbado simples e considerou o “hopping” como perturbação. Um aspecto muito importante destes operadores, é que se torna simples escrever um Hamiltoniano não perturbado que descreva um subconjunto de estados iônicos em um dado sítio, e se pode estender os cálculos desde modelos simplificados

até modelos mais complexos que descrevam sistemas físicos de uma forma mais realista. Por esta razão, vamos seguir de perto o tratamento de Hubbard do problema, ao invés de considerar somente funções de Green que correspondem a operadores de Fermi usuais, como foi feito por Metzner [8]. Os operadores X de Hubbard não são nem operadores de Fermi, nem de Bose e, conseqüentemente, o Teorema de Wick deixa de ser válido. Entretanto, Hubbard desenvolveu um cálculo diagramático e foi capaz de provar a validade de uma expansão de "linked cluster" que envolve somente somas irrestritas de diagramas conectados. Esta técnica não foi muito explorada por seu autor, mas recentemente têm surgido vários trabalhos usando este formalismo para estudar o modelo de Hubbard [8, 9, 10].

O Modelo de Anderson Periódico (MAP) é uma extensão do modelo de Hubbard que descreve de um modo esquemático, o comportamento anômalo de vários compostos de terras-raras que apresentam efeitos de valência intermediária ou são sistemas do tipo Kondo. Este assunto tem recebido muita atenção nos últimos anos e existem vários artigos de revisão [11] dedicados ao tema.

Neste trabalho iremos estender a expansão em cumulantes originalmente proposta por Hubbard, para o MAP e para uma generalização deste último, que considera um sistema arbitrário de níveis localizados. A razão para desenvolver esta generalização é que vários dos compostos de terras-raras, que apresentam comportamentos anômalos, têm uma série de níveis relevantes às propriedades de interesse que, por sua vez, não podem ser descritos por um modelo simples como o MAP (por exemplo, compostos que têm íons do Európio e do Túlio). Embora as aplicações feitas se refiram ao MAP, as propriedades derivadas na expansão são válidas para este modelo mais geral.

As correlações são importantes nos sistemas de terras-raras porque os elétrons f são extremamente localizados nesses íons, e embora possamos aplicar este tratamento a sistemas com elétrons localizados de outros tipos, vamos nos referir a eles como sendo elétrons f . Quando a localização é muito forte, uma aproximação usual é considerar o MAP com uma repulsão infinita U entre os dois elétrons localizados no mesmo sítio e desprezar, deste modo, a ocupação dupla. Este modelo foi discutido por Hewson [12] que aplicou os resultados de Hubbard ao MAP sem uma derivação explícita. Ele calculou a correção de mais baixa ordem na susceptibilidade magnética, assim como, as Funções de Green (FG) na Aproximação de Cadeias (AC), que é o análogo da Aproximação Hubbard I [7] para o modelo de Hubbard. Em sua tese de doutorado, G. Martinez [13] apresentou uma derivação explícita do Teorema do "Linked Cluster" para a energia livre do MAP e a partir desta derivação, calculou a AC e derivou uma aproximação que inclui as cadeias e todos os diagramas do tipo anel simples de uma forma não autoconsistente, que chamou de Aproximação dos Múltiplos Anéis (AMA). Nessa tese faremos um estudo detalhado dessas duas aproximações.

No MAP, desprezamos a largura da banda dos elétrons f do modelo de Hubbard e adicionamos uma banda larga dos elétrons de condução, (que chamaremos de elétrons c a partir daqui) e um termo de hibridização que “mistura” os elétrons f e c . Neste ponto, surge a seguinte questão: Porque o teorema do “linked cluster”, que é válido no modelo de Hubbard (o Hamiltoniano não perturbado é composto por termos que descrevem elétrons localizados), irá permanecer verdadeiro quando elétrons estendidos de condução são adicionados ao problema? A resposta está no fato de que qualquer média cumulante que contém duas ou mais variáveis independentes é zero [14]. Em nosso tratamento, um elétron localizado em um sítio é estatisticamente independente de todos os elétrons localizados em outros sítios e dos elétrons de condução em qualquer estado de Bloch. Como consequência, qualquer média cumulante que contém elétrons localizados em sítios diferentes, ou elétrons de condução em estados diferentes, ou ambos, é automaticamente zero. Esta é a razão básica para a validade da expansão do “linked cluster” no caso do Hamiltoniano de Anderson Periódico.

A expansão do “linked cluster”, no trabalho de Hubbard, é não renormalizada. São usados vértices “nus” nos diagramas (a este respeito consulte o excelente trabalho de M. Wortis [3] sobre as expansões em cumulantes). Podemos reduzir a dificuldade “topológica” de somar todos esses diagramas considerando um conjunto muito menor de diagramas “irredutíveis” com vértices renormalizados que contém todas as possíveis “decorações”. Esta simplificação se faz ao alto custo de calcular os vértices renormalizados, mas com este método podemos estabelecer regras que forneçam um modo consistente de calcular todas as propriedades físicas de interesse, porque todas derivam de um único Potencial Grand Canônico (PGC) Ω . Esta técnica produz as chamadas aproximações “ Φ -deriváveis” que serão discutidas no quarto capítulo desta tese no contexto do MAP. Na derivação da expansão perturbativa, Hubbard usou “campos externos” de Grassman ξ na definição da função geratriz dos cumulantes, mas só apresentou regras diagramáticas para campos de Grassman nulos. Entretanto, na derivação das aproximações “ Φ - deriváveis”, são necessários diagramas para $\xi \neq 0$, o que nos levou a estender a expansão diagramática para este caso. A seguir apresentaremos um resumo do plano da tese.

No primeiro capítulo, incluímos uma breve revisão dos conceitos fundamentais, como o efeito Kondo e o modelo de Anderson, tanto para a impureza quanto para a rede. Além disso, discutimos os sistemas de terras-raras e actínídeos que apresentam propriedades anômalas. Concluímos apresentando um resumo da expansão em cumulantes para o modelo de Ising. O objetivo dessa discussão é introduzir a notação e apresentar alguns conceitos básicos para a expansão em cumulantes do MAP do capítulo 2, e para a construção das aproximações Φ -deriváveis do capítulo 4.

No segundo capítulo, introduzimos o modelo de Anderson periódico e desenvolvemos a expansão em cumulantes para a grand função de partição e para as funções

de correlação desse modelo. A expansão é feita em presença dos campos "fictícios" de Grassmann, tomando a hibridização como perturbação.

No terceiro capítulo, estudamos de forma sistemática duas aproximações para as funções de correlação do MAP obtidas a partir da expansão perturbativa e derivadas anteriormente por G. Martinez [13]: a AC e a AMA, calculamos as funções de Green correspondentes e analisamos os resultados obtidos para os números de ocupação.

No quarto capítulo, aplicamos as expansões perturbativas cumulantes do MAP em presença dos campos externos de Grassmann, para calcular as aproximações Φ -deriváveis para as funções de correlação do sistema. Provamos que a AC estudada no capítulo 3 é uma Φ -derivável "exata" (o sentido do termo "exata" será apresentado ao final da seção 1.3) e desenvolvemos uma Φ -derivável aproximada que incorpora processos de renormalização de vértices iônicos. A seguir, apresentamos resultados para o cálculo dos números de ocupação e concluímos com uma análise dessas aproximações.

No capítulo 5, apresentamos uma nova classe de aproximações para o MAP cujas funções de correlação satisfazem certas regras de soma nos números de ocupação dos estados localizados f (APROXIMAÇÕES COMPLETAS). Como exemplo do método, mostramos como transformar as aproximações AC e AMA em aproximações completas. A seguir, calculamos os números de ocupação para a AC completa (ACC) e para uma aproximação completa derivada da AMA (COMPLETA2), tanto para o caso atômico quanto para a banda e comparamos os resultados obtidos com as aproximações AC e AMA, que não satisfazem a completeza. Finalmente, concluímos a tese indicando os próximos passos no estudo das expansões em cumulantes.

1.2 O problema da impureza

Resultados experimentais indicam que quando íons de impurezas magnéticas como ferro, cobalto ou níquel são dissolvidos em uma matriz metálica, pode ocorrer a formação de momentos magnéticos localizados. Embora os momentos observados possam diferir de um metal para outro, sua formação depende, principalmente, das propriedades do metal hospedeiro. Em um trabalho fundamental, Clogston et al [15] dissolveram impurezas de ferro, a muito baixas concentrações, em vários metais de transição da segunda coluna (Zr, Nb, Mo, Re, Ru, Rh, Pd) e observaram que só havia formação de momentos localizados em alguns dos compostos (Mo, Rh e Pd), ao passo que nos restantes (Zr, Nb, Re, Ru), estes momentos não se formavam. O resultado desse experimento pode ser visto na Fig. (1.1). Para impurezas magnéticas dissolvidas em isolantes sempre haverá a formação de momentos de acordo com a regra de Hund. }

Nas medidas de susceptibilidade magnética, observou-se que nas amostras que apresentavam formação de momentos localizados, além da susceptibilidade de Pauli usual,



Figura 1.1: Momentos magnéticos em magnetons de Bohr de um átomo de ferro dissolvido em metais de transição e ligas diluídas em função da concentração de elétrons.

havia também uma susceptibilidade que dependia fortemente da temperatura e que podia ser ajustada por uma lei de Curie-Weiss da forma

$$\chi = \frac{\mu_{eff}^2}{3k(T - \Theta)} \quad (1.1)$$

onde μ_{eff} é o momento magnético efetivo e Θ a temperatura de Curie, que independe da concentração de impurezas.

A formação de momentos magnéticos neste tipo de sistemas foi aceita durante muito tempo como fato experimental sem que se questionasse como e em que condições eles se formavam. Friedel e seus colaboradores [16] foram os primeiros a enfrentar o problema. Eles observaram que as bandas de condução dos metais eram tão largas que geralmente os níveis de energia das impurezas se encontravam em seu interior e, conseqüentemente, esses estados não podiam estar verdadeiramente localizados. Para descrever estes sistemas, Friedel introduziu o conceito de estado virtual, i.e., um estado construído a partir de estados de elétrons livres do contínuo. Tal estado não pode estar verdadeiramente localizado, pois tem uma largura Δ e a partir de um tempo τ_Δ decai novamente em estados do contínuo. A formação de momentos localizados se resolve, pela determinação das condições segundo os quais os estados virtuais

para elétrons com "spin para cima" não serão equivalentes aos estados virtuais para elétrons com "spin para baixo"

$$\langle n_{\sigma} \rangle \neq \langle n_{\bar{\sigma}} \rangle \quad , \quad (1.2)$$

e um momento magnético existirá no estado de impureza. Na definição de Heeger [17], um momento magnético localizado só existirá experimentalmente se a contribuição da impureza à susceptibilidade for fortemente dependente da temperatura na forma da lei de Curie-Weiss (1.1). Se a susceptibilidade não depender da temperatura, não haverá formação de momento localizado.

Ligas com impurezas diluídas que apresentam formação de momentos locais, também apresentam um mínimo na resistividade elétrica a baixas temperaturas, que aumenta com o decréscimo da temperatura segundo $\ln(T)$ (veja Franck [18]). Kondo [19] foi o primeiro a associar os momentos magnéticos das impurezas com o mínimo na resistividade dessas ligas. A partir da teoria de perturbação, em 2ª ordem, na aproximação de Born, calculou a resistividade elétrica produzida pelo espalhamento de "spin-flip" de um elétron de condução por um momento localizado e obteve um resultado proporcional a $J^2 \ln(T)$, onde J é a integral de troca. Quando J é negativo (acoplamento antiferromagnético), e a temperatura está abaixo de uma certa temperatura característica T_K , conhecida como temperatura Kondo, este termo cresce e diverge para $T = 0$. Esta divergência não corresponde a resultados físicos, sendo apenas um indício de que abaixo da temperatura Kondo não é mais válida a teoria de perturbações. Os resultados experimentais indicam que a medida que a temperatura vai a zero, o crescimento da resistividade tende a saturar em um valor constante a $T = 0$ (veja Nagaoka [20]), tal como indicado na Fig. (1.2).

Abaixo da temperatura Kondo, a impureza praticamente perde o seu momento magnético. Embora a susceptibilidade exceda em muito a contribuição tipo Pauli do metal hospedeiro, não existe magnetismo dependente da temperatura. Geralmente, se aceita que o efeito Kondo leva a uma compensação total do momento localizado pela nuvem de elétrons de condução que se polarizam em torno da impureza, sendo o acoplamento entre estes elétrons e a impureza do tipo antiferromagnético. Este efeito coletivo se destrói à medida que a temperatura aumenta. A transição de Kondo do regime paramagnético para o regime não magnético acontece gradualmente. É claro que tal transição de fase não pode ser abrupta, uma vez que a condensação em torno da impureza é localizada no espaço real, havendo poucos graus de liberdade envolvidos no processo. Deste modo, devemos esperar variações suaves nas propriedades destes sistemas quando a temperatura varia (veja Daybell [21]).

No regime Kondo, as impurezas se encontram tão afastadas entre si que sua interação é praticamente desprezível. A medida que a concentração aumenta, a interação entre os momentos localizados começa a se tornar importante e, simultanea-

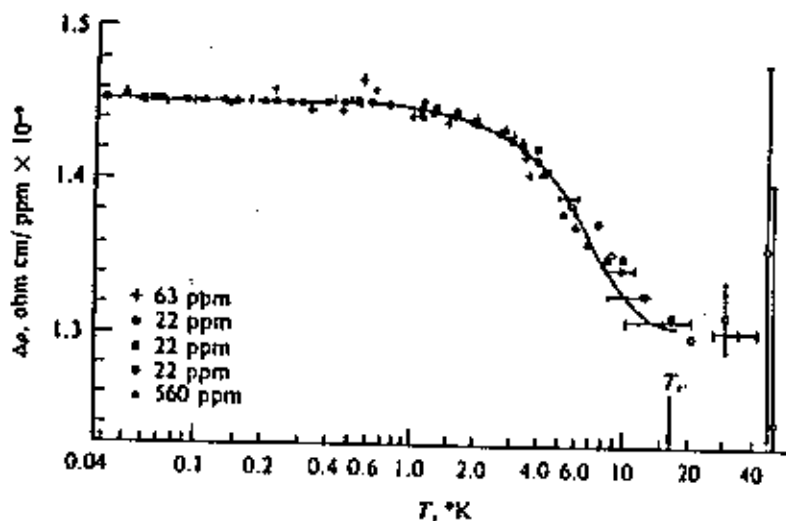


Figura 1.2: Resistividade, a muito baixas temperaturas, de ligas diluídas de ferro em cobre. A contribuição dos fônons já foi subtraída.

mente, o caráter de sistema desordenado se manifesta de forma mais intensa. Nesta região, as impurezas interagem fortemente via interação *RKKY* (interação entre os momentos magnéticos é mediada pelos elétrons de condução e tende a zero de forma oscilatória e proporcional a r^{-3}). Neste regime, altamente desordenado, ocorre uma transição de fase conhecida como regime de “ Vidro de Spin”. Na região de altas concentrações, as impurezas estão mais próximas e interagem via interação de troca direta passando o sistema a adquirir algum tipo de ordem magnética (ferromagnética ou antiferromagnética).

1.2.1 O modelo de Anderson

A teoria de bandas usual não é capaz de descrever adequadamente os sistemas metálicos com impurezas magnéticas diluídas. Isto acontece porque, de um modo geral, as energias dos estados localizados estão no interior da banda de condução do metal hospedeiro e a teoria de um elétron não é capaz de descrever a localização do estado da impureza. Para resolver essa dificuldade teórica, Anderson [22] supôs que a existência de momentos localizados em metais, se originava da correlação Coulombiana entre elétrons das camadas internas da impureza magnética. Com esta hipótese central, propôs um modelo que incluía, desde o início, a correlação entre elétrons no

mesmo sítio. O modelo de Anderson para a impureza é descrito pelo Hamiltoniano

$$H = H_c + H_f + H_{cf} + H_{corr} \quad , \quad (1.3)$$

onde H_c descreve a banda de condução do metal hospedeiro

$$H_c = \sum_{k,\sigma} \epsilon_k C_{k,\sigma}^\dagger C_{k,\sigma} \quad ; \quad (1.4)$$

H_f corresponde a energia não perturbada dos estados localizados no átomo de impureza

$$H_{of} = \epsilon_f \sum_{\sigma} f_{\sigma}^\dagger f_{\sigma} \quad ; \quad (1.5)$$

H_{cf} é a energia de hibridização entre os elétrons livres do metal hospedeiro e os estados localizados f

$$H_{cf} = \sum_{k,\sigma} V_{kf} (C_{k,\sigma}^\dagger f_{\sigma} + f_{\sigma}^\dagger C_{k,\sigma}) \quad ; \quad (1.6)$$

e H_{corr} é a energia de repulsão Coulombiana entre dois elétrons f de "spins" opostos no átomo de impureza

$$H_{corr} = U f_{\sigma}^\dagger f_{\sigma} f_{\bar{\sigma}}^\dagger f_{\bar{\sigma}} \quad ; \quad (1.7)$$

com U sendo dado por:

$$U = \int |\psi_f(1)|^2 \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} |\psi_f(2)|^2 d^3r_1 d^3r_2 \quad . \quad (1.8)$$

Anderson resolveu o Hamiltoniano (1.3) na aproximação Hartree-Fock usando o método da equação de movimento para as funções de Green de Zubarev [23]. Nesta aproximação o propagador dos elétrons f pode ser escrito como

$$G_{ff}^{\sigma}(\omega) = \frac{1}{\omega - E_{\sigma} - \Sigma(\omega)} \quad , \quad (1.9)$$

onde a energia E_{σ} é dada por

$$E_{\sigma} = \epsilon_f + U \langle n_{f\bar{\sigma}} \rangle \quad , \quad (1.10)$$

com $\langle n_{f\bar{\sigma}} \rangle$ representando o número médio de elétrons f com "spin" $\bar{\sigma}$.

A auto-energia $\Sigma(\omega)$ satisfaz a relação

$$\Sigma(\omega) = \sum_k \frac{|V_{fk}|^2}{\omega - \varepsilon_k + i\eta} \quad , \quad (1.11)$$

e o fator $i\eta$ foi introduzido para que a função de Green $G_{ff}^{\sigma}(\omega)$ seja a retardada.

A densidade de estados dos elétrons f das impurezas é obtida a partir da relação

$$\rho_{f\sigma}(\omega) = \frac{1}{\pi} \text{Im} G_{ff}^{\sigma}(\omega) \quad . \quad (1.12)$$

Substituindo a Eq. (1.11) em (1.9), obtemos a partir de (1.12)

$$\rho_{f\sigma}(\omega) = \frac{1}{\pi} \frac{\Delta}{(\omega - E_{\sigma})^2 + \Delta^2} \quad , \quad (1.13)$$

a densidade de estados dos elétrons f , que se comporta como se existisse um *estado de energia virtual* em $\omega = E_{\sigma}$ de largura Δ , onde

$$\Delta(\omega) = \pi \langle V^2 \rangle_{\sigma\nu} \rho_k(\omega) \quad , \quad (1.14)$$

sendo $\rho_k(\omega)$ a densidade de estados da banda de condução do metal hospedeiro.

Os números de ocupação dos elétrons f , a $T = 0$ são obtidos a partir da Eq. (1.13) usando a relação

$$\langle n_{f\sigma} \rangle = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\varepsilon_F} \text{Im} G_{ff}^{\sigma}(\omega) d\omega \quad . \quad (1.15)$$

Eliminando a representação de valores médios e indicando as orientações de "spin para cima" e "spin para baixo" por \pm respectivamente, teremos o seguinte sistema de equações que deve ser resolvido autoconsistentemente

$$n_{f\pm} = \frac{1}{\pi} \arctan [y(n_{f\pm} - x)] \quad , \quad (1.16)$$

com os parâmetros adimensionais x e y dados por

$$x = \frac{\varepsilon_F - \varepsilon_f}{\Delta} \quad , \quad (1.17)$$

e

$$y = \frac{U}{\Delta} \quad . \quad (1.18)$$

A curva de transição que separa a região magnética da não-magnética pode ser obtida a partir da Eq. (1.16), como uma relação entre os parâmetros x e y para os quais as soluções magnéticas degeneram em uma única solução $n_{f+} = n_{f-} = n$.

Juntamente com as condições $f(n) = 0$ e $f'(n) = 0$ obtemos a equação paramétrica da cicloide

$$x = \frac{1}{2\pi} (\theta - \sin \theta) \quad , \quad (1.19)$$

$$\frac{\pi}{y} = \frac{1}{2} (1 - \cos \theta) \quad , \quad (1.20)$$

$$\theta = 2\pi n_c \quad , \quad (1.21)$$

onde n_c é a concentração crítica. A equação da cicloide está representada na Fig. (1.3), onde vemos que a maior tendência ao magnetismo ($\langle n_{f+} \rangle \neq \langle n_{f-} \rangle$), ocorrerá no regime de alta correlação, quando y é grande e x está próximo de $1/2$. Esta situação corresponde ao caso onde o nível localizado ε_f e $\varepsilon_f + U$ são simétricos em relação ao nível de Fermi. Neste limite, um único elétron ocupa o estado $\langle n_{f+} \rangle$, ao passo que a ocupação do estado $\langle n_{f-} \rangle = 0$. Já, o caso não magnético ($\langle n_{f+} \rangle = \langle n_{f-} \rangle = n$), ocorrerá no regime de baixa correlação, quando y é pequeno e o nível f ocupado inicialmente por um elétron com "spin" σ , passa também a ser ocupado por outro elétron com "spin" $\bar{\sigma}$, gerando um estado de ocupação dupla, onde $\langle n_{f+} \rangle = \langle n_{f-} \rangle \simeq 1/2$.

A transição representada na Fig. (1.3), do regime magnético para o não magnético não é uma transição de fase verdadeira, uma vez que existem poucos graus de liberdade envolvidos no processo. Uma transição de fase verdadeira ocorre em um sistema macroscópico com um número muito grande de graus de liberdade e no limite do sistema infinito, onde as propriedades físicas de interesse tais como, energia e magnetização apresentam comportamento singular. No caso de sistemas finitos a transição é gradativa e as propriedades físicas variam suavemente como pode ser visto no trabalho de Daybell e Steyert [21].

1.2.2 O efeito Kondo

Inicialmente, vamos introduzir o Hamiltoniano H_{sd} usado por Kondo [19] para calcular o mínimo na resistividade elétrica de sistemas metálicos com baixa concentração de impurezas magnéticas diluídas. A proposta inicial deste modelo foi feita por Zener [24] para descrever metais de transição ferromagnéticos. Zener supôs que estes metais eram compostos de elétrons d localizados nos sítios iônicos e de elétrons s itinerantes ao longo do cristal. Ele considerou que existia uma interação de troca, entre estes dois tipos de elétrons, responsável pelas suas propriedades magnéticas. Este modelo também pode ser aplicado para os metais de terras-raras normais, uma vez que estes sistemas apresentam estados $4f$ localizados, imersos em bandas de condução muito largas. A derivação do Hamiltoniano $s-d$ é devida a Kasuya [25]

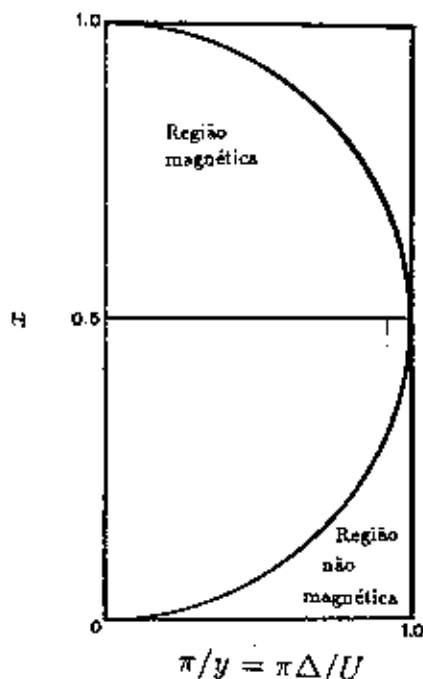


Figura 1.3: Diagrama de fase para a solução Hartree-Fock do modelo de Anderson para a impureza. A maior tendência para o magnetismo ocorre quando a correlação U é grande e quando $x \approx 0.5$.

$$H = H_c + H'_{sd} \quad , \quad (1.22)$$

onde H_c descreve a banda de condução formada pelos elétrons itinerantes

$$H_c = \sum_{k,\sigma} \epsilon_k C_{k,\sigma}^\dagger C_{k,\sigma} \quad , \quad (1.23)$$

e H'_{sd} representa a interação entre os elétrons de condução e os “spins” das impurezas localizadas

$$H'_{sd} = -N^{-1} \sum_{k,k',n} J \exp [i(\vec{k}' - \vec{k}) \cdot \vec{R}_n] [(C_{k,\sigma}^\dagger C_{k',\sigma} - C_{k,\bar{\sigma}}^\dagger C_{k',\bar{\sigma}}) S_{nz} + C_{k,\sigma}^\dagger C_{k',\bar{\sigma}} S_{n-} + C_{k,\bar{\sigma}}^\dagger C_{k',\sigma} S_{n+}] \quad , \quad (1.24)$$

o primeiro termo de H'_{sd} é diagonal nos índices de “spin” e representa os processos de espalhamento direto entre os elétrons de condução e os íons de impurezas. Já, o segundo termo é não diagonal nos índices de “spin” e representa o espalhamento de “spin-flip”, que de acordo com Kondo [19], produz comportamentos não usuais a

baixas temperaturas. N representa o número de impurezas da liga diluída e J é a integral de troca, definida por

$$J = \int \phi_k^\dagger(\vec{r}_1) \phi_l^\dagger(\vec{r}_2 - \vec{R}_n) \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \phi_l(\vec{r}_1 - \vec{R}_n) \phi_k(\vec{r}_2) d^3r_1 d^3r_2 \quad , \quad (1.25)$$

onde $\phi_k^\dagger(\vec{r})$ e $\phi_l^\dagger(\vec{r} - \vec{R}_n)$ representam as funções de onda dos elétrons de condução e localizados respectivamente.

Na derivação do Hamiltoniano (1.24) foi suposto que $\phi_l(\vec{r}_1 - \vec{R}_n)$ estava ocupado por somente um elétron

$$C_{n,\sigma}^\dagger C_{n,\sigma} + C_{n,\bar{\sigma}}^\dagger C_{n,\bar{\sigma}} = 1 \quad , \quad (1.26)$$

e os operadores de "spin" S_{nz} , S_{n+} e S_{n-} são definidos, respectivamente, pelo conjunto de relações abaixo:

$$\frac{1}{2} (C_{n,\sigma}^\dagger C_{n,\sigma} - C_{n,\bar{\sigma}}^\dagger C_{n,\bar{\sigma}}) = S_{nz} \quad ; \quad (1.27)$$

$$C_{n,\sigma}^\dagger C_{n,\bar{\sigma}} = S_{n+} \quad ; \quad (1.28)$$

$$C_{n,\bar{\sigma}}^\dagger C_{n,\sigma} = S_{n-} \quad . \quad (1.29)$$

A seguir, vamos analisar os processos de espalhamento entre a impureza e os elétrons de condução. Podemos ter processos de espalhamento em 2ª ordem nos quais elétrons com vetor de onda e "spin" (\vec{k}, σ) , respectivamente, são espalhados para estados finais (\vec{k}', σ) . Os estados intermediários destes processos podem ser divididos em quatro grupos:

1. O elétron (\vec{k}, σ) é espalhado para o estado desocupado (\vec{q}', σ) , e a seguir é espalhado para o estado (\vec{k}', σ) .
2. Um dos elétrons num estado ocupado (\vec{q}, σ) é espalhado para (\vec{k}', σ) então, o elétron no estado (\vec{k}, σ) preenche o estado (\vec{q}, σ) que anteriormente tinha ficado vazio.
3. O elétron (\vec{k}, σ) é espalhado para o estado $(\vec{q}', \bar{\sigma})$, enquanto a componente z do "spin" do n -ésimo átomo de impureza, que representaremos por M_n , aumenta de uma unidade ($M_n \rightarrow M_n + 1$). Novamente o elétron é espalhado para o estado (\vec{k}', σ) , enquanto a componente z do "spin" do elétron localizado retorna ao valor M_n .

- Um dos elétrons em um estado ocupado que indicaremos por $(\vec{q}, \vec{\sigma})$, é espalhado para o estado (\vec{k}', σ) e ao mesmo tempo M_n diminui uma unidade ($M_n \rightarrow M_n - 1$). O elétron com (\vec{k}, σ) preenche o estado $(\vec{q}, \vec{\sigma})$ que tinha ficado vazio e o átomo de impureza retoma o seu valor original M_n .

Outro tipo de processos de espalhamento em 2ª ordem, corresponde ao caso onde elétrons com vetor de onda e "spin" (\vec{k}, σ) são espalhados para estados finais $(\vec{k}', \vec{\sigma})$. Os estados intermediários destes processos também podem ser divididos em quatro grupos.

- O elétron (\vec{k}, σ) é espalhado para o estado $(\vec{q}', \vec{\sigma})$, enquanto a componente z do "spin" do n -ésimo átomo de impureza aumenta de uma unidade ($M_n \rightarrow M_n + 1$). Novamente o elétron é espalhado para o estado $(\vec{k}', \vec{\sigma})$, enquanto a componente z do "spin" da impureza permanece $M_n + 1$.
- Um dos elétrons em um estado ocupado que indicaremos por $(\vec{q}, \vec{\sigma})$, é espalhado para o estado $(\vec{k}', \vec{\sigma})$ e a componente z do elétron localizado M_n permanece inalterada. A seguir, o elétron com (\vec{k}, σ) preenche o estado $(\vec{q}, \vec{\sigma})$ que tinha ficado vazio e o átomo de impureza aumenta o seu valor original para $M_n + 1$.
- O elétron (\vec{k}, σ) é espalhado para o estado desocupado (\vec{q}', σ) e a componente z do "spin" do elétron localizado permanece M_n . A seguir, o elétron de condução é espalhado para o estado $(\vec{k}', \vec{\sigma})$ e a componente z do "spin" do n -ésimo átomo de impureza M_n aumenta de uma unidade, ou seja, passa para o valor $M_n + 1$.
- Um dos elétrons ocupados que indicaremos por (\vec{q}, σ) , é espalhado para o estado $(\vec{k}', \vec{\sigma})$ e M_n aumenta uma unidade ($M_n \rightarrow M_n + 1$). A seguir, o elétron com (\vec{k}, σ) preenche o estado $(\vec{q}, \vec{\sigma})$ que tinha ficado vazio e o átomo de impureza permanece com a componente z do "spin" inalterada, ou seja, $M_n + 1$.

Para simplificar os cálculos, Kondo [19, 26] considerou o Hamiltoniano (1.24) para o caso de uma única impureza em $\vec{R}_n = 0$, com somente processos de espalhamento do tipo: $(\vec{k}, \sigma) \rightarrow (\vec{k}', \sigma)$ e aproximou a banda dos elétrons de condução por uma banda quadrada definida pela seguinte densidade espectral

$$\rho(\varepsilon) = \begin{cases} \rho & \text{para } -D \leq \varepsilon \leq D \\ 0 & \text{para outros valores} \end{cases}, \quad (1.30)$$

onde ρ é uma constante e $2D$ é a largura da banda.

A partir dessas considerações e levando em conta processos de espalhamento com mudança de "spin" nos estados intermediários ("spin-flip"), Kondo calculou a resistividade elétrica até 2ª ordem, em teoria de perturbações na aproximação de Born, e obteve o seguinte resultado:

$$R = c\rho J^2 S(S+1)A \left[1 + 4J\rho \ln \left(\frac{k_B T}{D} \right) \right], \quad (1.31)$$

onde c é a concentração de impurezas e A uma constante.

Para acoplamento antiferromagnético $J < 0$, o termo logarítmico que aparece na Eq. (1.31) cresce à medida que a temperatura diminui e diverge quando T vai à zero. A origem desta divergência está na restrição imposta pelo Princípio de Pauli aos estados intermediários, que se manifesta na não comutatividade dos operadores de "spin". Esta divergência indica que abaixo de uma certa temperatura crítica T_K (temperatura de Kondo) a teoria de perturbações deixa de ser válida, ou seja, o espalhamento tipo "spin-flip" precisa ser tratado como um problema de muitos corpos, significando que o elétron que está sendo espalhado no estado (\vec{k}, σ) é sensível à ocupação de todos os outros elétrons nos estados (\vec{q}, σ') . Além disso, nesta região devemos esperar que não só o espalhamento "spin-flip", mas todas as propriedades termodinâmicas do sistema sejam calculadas levando-se em conta a natureza de muitos corpos do problema.

Se adicionarmos ao termo logarítmico a contribuição à resistividade dos fônons, que é proporcional à T^5 , teremos um mínimo na resistividade [18] que apresentará as seguintes características:

1. Um mínimo a temperatura T_K definida por $\left(\frac{dR(T)}{dT} \right) = 0$.
2. Para $T > T_K$, $R(T) = A + Bc(\ln T)$, onde c é a concentração de impurezas e A e B são constantes.
3. T_K é proporcional a $c^{\frac{1}{5}}$.

Deste modo, a resistividade obtida se ajusta bem aos resultados experimentais para temperaturas da ordem ou maiores que T_K . Para temperaturas abaixo de T_K , a Eq. (1.31) prevê uma divergência logarítmica, que não é confirmada pelos resultados experimentais, que mostram uma saturação na resistividade em um valor finito para $T = 0$ [20]. Isso é apenas uma indicação de que abaixo da temperatura Kondo a teoria de perturbações deixa de ser válida. Cálculos não perturbativos realizados por Nagaoka [20] e Suhl [27] resolveram o problema desta divergência a $T = 0$ e os resultados obtidos para a resistividade se ajustam bem aos resultados experimentais como pode ser visto na Fig. (1.2) e produzem o seguinte valor para a temperatura de Kondo

$$k_B T_K = D \exp\left(\frac{D}{2J}\right), \quad (1.32)$$

com o acoplamento sendo do tipo antiferromagnético.

Mattis [28] demonstrou formalmente que para um acoplamento antiferromagnético de troca, o Hamiltoniano (1.24) gera um estado fundamental não degenerado do tipo singleto. O efeito Kondo leva a uma compensação total do momento localizado pela nuvem de elétrons de condução que se polarizam em torno da impureza.

Finalmente, devemos indicar que o problema de Kondo para a impureza foi solucionado inicialmente por Wilson [29] usando a técnica do grupo de renormalização. A seguir, Andrei, Furuya e Lowenstein [30] obtiveram a solução para este mesmo problema usando a técnica do "Bethe-Ansatz". Podemos sumarizar os resultados obtidos, para o problema de Kondo da impureza, do seguinte modo [31]:

1. Existe uma temperatura característica T_K , dada pela Eq. (1.32), que separa dois regimes fisicamente distintos.
2. Para $T \gg T_K$, o "spin" da impureza flutua livremente dominado pela agitação térmica do metal. Neste limite é válida a teoria de perturbações.
3. Para $T \ll T_K$, o "spin" da impureza forma um estado singleto correspondendo a uma compensação total do "spin" pela nuvem dos elétrons de condução que ressoam em torno da impureza, resultando em um momento magnético total nulo.
4. Os resultados para a região do "Crossover" $T \approx T_K$ foram obtidos pelo grupo de renormalização [29] e pelo "Bethe-Ansatz" [30].

1.3 O problema da rede

Inicialmente, vamos discutir o comportamento dos metais de terras-raras [31]. Na tabela periódica, esta série é composta pelos quinze elementos que vão do Lantânio com número atômico 57 ao Lutécio de número atômico 71. A configuração eletrônica normal destes átomos é $4f^n 5d^1 6s^2$ e a camada $4f$ vai sendo preenchida com 0 a 14 elétrons à medida que o número atômico cresce a partir do primeiro elemento da série. Os elétrons das duas camadas externas são itinerantes e originam a banda de condução do metal, ao passo que, os elétrons da camada $4f$ são tão localizados que não existe superposição entre as funções de onda de dois átomos vizinhos. Assim, um metal de terra-rara normal pode ser considerado como uma coleção de N íons de terras-raras, imerso em um mar com $3N$ elétrons de condução. Em primeira aproximação, podemos separar as propriedades destes metais entre àquelas associadas aos

elétrons de condução: estrutura cristalina, raio atômico e calor específico e, àquelas associadas aos elétrons $4f$: magnetismo e resistividade.

Vamos definir valência como o número de elétrons de condução do metal. A valência das terras-raras é normalmente 3, com exceção do Európio e Ytérbio que é próxima de 2 e do Cério em sua fase α , que é próxima de 4.

De um modo geral, podemos separar os metais de terras-raras em duas categorias: normais e anômalos. Os normais apresentam valência 3, uma contribuição ao calor específico γ constante e um momento magnético igual ao do íon trivalente. As terras-raras anômalas têm uma valência diferente de 3, que pode variar com a pressão e a temperatura, uma contribuição ao calor específico γ e um momento magnético anômalo. São anômalos os metais Cério, Európio e Itérbio e muitas ligas com estes metais. Também podemos encontrar comportamentos anômalos em ligas com as terras-raras Samário, Túlio e Praseodímio e em compostos metálicos com os actinídeos. A origem, destes comportamentos, está nas camadas f incompletas destes sistemas cujos elétrons são fortemente localizados no caroço iônico e apresentam uma grande correlação Coulombiana local. Em geral, estes estados estão completamente imersos na banda de condução e devido a grande correlação entre seus elétrons f , não podem mais ser descritos pela teoria de bandas, mas pelos métodos da teoria quântica de muitos corpos.

Como exemplo de compostos que apresentam comportamentos anômalos, podemos citar o $CeAl_2$ e o $CeAl_3$, que são paramagnéticos a altas temperaturas com um momento magnético da ordem de $2.5 \mu_B$. O $CeAl_2$ apresenta um ordenamento antiferromagnético a $3.8K$, ao passo que o $CeAl_3$ não apresenta ordenamentos magnéticos até temperaturas muito baixas (da ordem de mK). Outro exemplo interessante é o caso do UPt_3 que tem um momento magnético da ordem de $2.9 \mu_B$ e que sofre uma transição para o estado supercondutor à temperatura de $0.5K$ sem, no entanto, sofrer qualquer tipo de ordenamento magnético. Conforme veremos a seguir, devido ao seu comportamento anômalo, estes compostos são chamados de férmions pesados. Existe até o momento três estados fundamentais diferentes para os férmions pesados

1. Antiferromagnético: $CeAl_2$ com a temperatura de Néel $T_N = 3.8K$; UCd_{11} com $T_N = 5.0K$ e U_2Zn_{17} com $T_N = 10.0K$.
2. Líquido de Fermi: $CeAl_3$ e $CeCu_6$ abaixo de $20mK$.
3. Supercondutor: UPt_3 com $T_C = 0.5K$; $CeCu_2Si_2$ com $T_C = 0.7K$ e UBe_{13} com $T_C = 0.9K$.

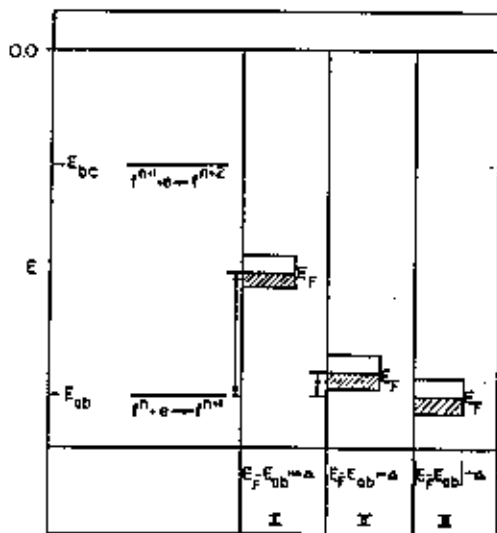


Figura 1.4: Representação pictórica dos três diferentes regimes que descrevem a física dos compostos de terras-raras e actinídeos.

1.3.1 Os regimes anômalos

Podemos entender de forma qualitativa as condições para a existência desses comportamentos anômalos, analisando as energias envolvidas no problema [32, 33]. A física destes materiais pode ser descrita em três regimes diferentes e para fazer a distinção entre eles, vamos usar os resultados obtidos na solução Hartree-Fock do modelo de Anderson para a impureza. Nas terras-raras anômalas, a energia de correlação U varia de 1ev a 10ev aproximadamente, a energia de hibridização V_{kf} é da ordem de 0.1ev e a largura do estado virtual Δ é da ordem de 0.01ev . Vamos considerar as configurações f^n , f^{n+1} e f^{n+2} de um mesmo íon em três estados de carga, e sejam os estados de multipletto fundamentais $|f^n, J_a\rangle$, $|f^{n+1}, J_b\rangle$ e $|f^{n+2}, J_c\rangle$ destas três configurações respectivamente. Na Fig. (1.4) representamos pictoricamente esta situação. As energias necessárias para agregar um elétron f a f^n e f^{n+1} são representadas pelos seguintes processos:

$$E_{ab} \text{ para o processo } |f^n, J_a\rangle + e^- \rightarrow |f^{n+1}, J_b\rangle,$$

$$E_{bc} \text{ para o processo } |f^{n+1}, J_b\rangle + e^- \rightarrow |f^{n+2}, J_c\rangle.$$

Vamos considerar uma banda de condução parcialmente cheia acoplada aos elé-

trons f por meio de uma interação de hibridização fraca. A probabilidade de transição entre os diferentes estados do sistema é caracterizada pelo parâmetro $\Delta = \pi V^2 \rho_0$ (veja Eq. (1.14)), sendo ρ_0 a densidade de estados da banda de condução no nível de Fermi E_F , e V a energia de hibridização.

I- Regime Magnético: Neste caso, $E_F - E_{ab} \gg \Delta$, que corresponde a maioria dos sistemas magnéticos conhecidos. Os íons magnéticos não apresentam flutuação de carga (a valência é inteira) e, podemos dizer que o sistema é um isolante de Mott. A condutividade elétrica dos elétrons f é desprezível e a interação dominante entre estes elétrons f de impurezas é do tipo $RKKY$. A baixas temperaturas, esta interação origina transições de fase para estados magneticamente ordenados do tipo ferromagnético, antiferromagnético ou outros arranjos mais complicados, e as excitações elementares são ondas de "spin". Os graus de liberdade dos momentos locais são descritos adequadamente por Hamiltonianos de "spin", tipo Heisenberg, e seu acoplamento com os elétrons de condução pode ser tratado de forma perturbativa.

II- Regime férmion pesado: Neste caso, $E_F - E_{ab} > \Delta$, a interação dos elétrons f com a banda de condução, produz efeitos muito mais importantes que no regime magnético, embora a baixas temperaturas os processos reais de transferência de carga entre esses elétrons e a banda de condução sejam desprezíveis. Os responsáveis pelas propriedades deste regime são os processos virtuais de superposição quântica, que permitem flutuações entre as componentes de "spin" do estado fundamental e do estado $|f^n, J_a\rangle$. Abaixo de certa temperatura, os graus de liberdade dos momentos locais contribuem com uma entropia típica de um líquido de Fermi, tal como indicado na Fig. (1.5), ao passo que, para o regime magnético, as contribuições à entropia se originam de "ondas de spin" abaixo da temperatura de Néel T_N e de flutuações paramagnéticas acima desta temperatura. Enquanto no regime magnético essas contribuições são distinguíveis e praticamente desacopladas uma da outra, no regime de férmion pesado elas estão de tal modo acopladas que não podem ser consideradas separadamente. O calor específico é linear com a temperatura, o que é uma característica dos líquidos de Fermi. A susceptibilidade segue a Lei de Curie-Weiss a altas temperaturas, mas os momentos magnéticos são parcialmente compensados quando a temperatura diminui. Para temperaturas da ordem de alguns graus Kelvin, os sistemas podem ser instáveis frente a estados antiferromagnéticos ($CeAl_2, U_2Zn_{17}, UCd_{11}, etc.$) ou frente a estados supercondutores, como é o caso dos compostos de terras raras ($CeCuSi_2, UB_{13}, UPt_3, etc.$), ou mantêm o estado de líquido de Fermi ($CeAl_3, CeCu_6, etc.$), até temperaturas muito baixas.

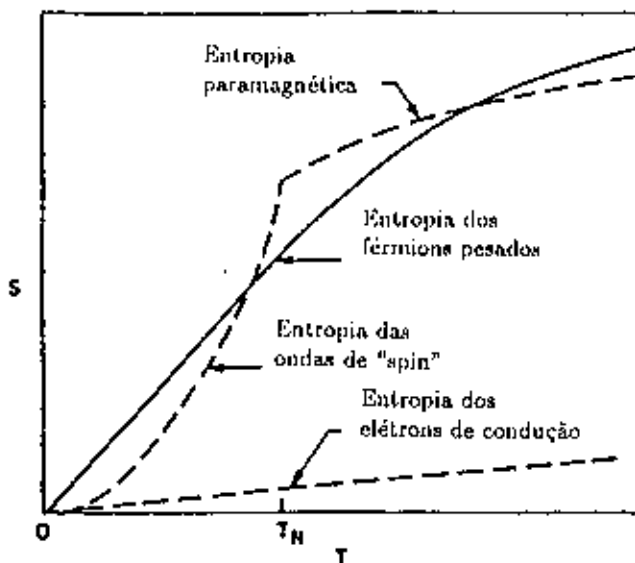


Figura 1.5: Contribuição magnética e dos elétrons de condução para a entropia de um metal magnético de terra-rara (linha pontilhada), comparada com a entropia de um material férmion pesado (linha cheia).

III- Regime de Valência Intermediária: No regime de valência intermediária [43] $|E_F - E_{ab}| \simeq \Delta$, neste caso, as probabilidades de ocupação dos dois estados de carga f^n , f^{n+1} podem ser da mesma ordem, e existem flutuações reais de carga e "spin" a $T > 0$. Como o nível de Fermi E_F praticamente coincide com E_{ab} , uma dada fração x dos íons estará no estado f^n , enquanto a outra parte ocupará o estado f^{n+1} de modo que o número total de elétrons é mantido constante. O resultado deste processo é que não só a valência dos elétrons assume um valor intermediário entre os dois estados de carga, como também, outras propriedades como calor específico, susceptibilidade, etc assumem valores médios entre os que correspondem aos íons com valência inteira. A valência intermediária é bastante freqüente em compostos de terras raras Ce , Tm , Yb , Sm , Eu . A separação entre os regimes férmion pesado e valência intermediária nem sempre é clara do ponto de vista fenomenológico uma vez que os vários métodos experimentais de sua determinação apresentam incerteza da ordem de 10%. Do ponto de vista teórico, o regime de valência intermediária apresenta, em igualdade de condições, flutuações de carga e momento, ao passo que no regime de férmion pesado as flutuações de carga são desprezíveis a baixas temperaturas.

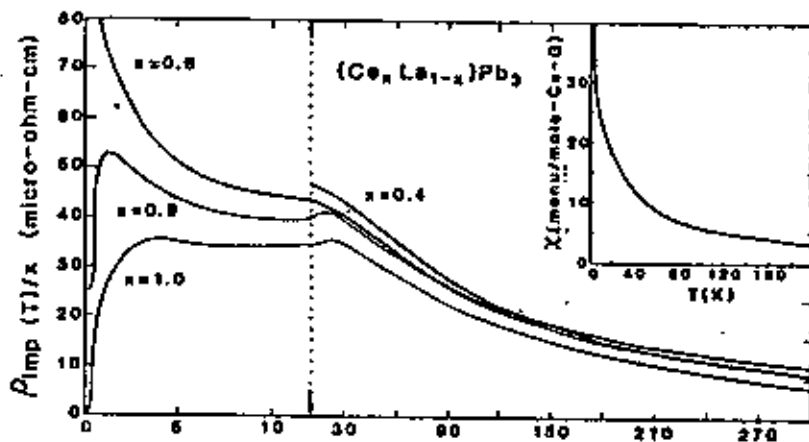


Figura 1.6: Resistividade por íon anômalo em função da temperatura para vários compostos de $Ce_xLa_{1-x}Pb_3$. A “coerência” é destruída gradualmente à medida que a concentração x de Cério aumenta.

1.3.2 Os modelos para a rede

O problema da impureza é bem descrito por um modelo que incorpora o efeito Kondo e efeitos de campo cristalino, entretanto a baixas temperaturas esse modelo deixa de ser válido. Como exemplos desta situação, podemos citar o caso do $CeAl_2$ e do $CeAl_3$ que somente são bem descritos por este tipo de modelo a temperaturas acima de $5K$ e $20K$, respectivamente. Isto acontece porque quando a temperatura decresce, a competição entre o efeito Kondo e a interação $RKKY$ entre os diferentes átomos da terra-rara se torna cada vez mais importante, de modo que, o sistema não pode mais ser considerado como uma coleção de átomos isolados. A baixas temperaturas, a rede de íons anômalos pode desenvolver três estados fundamentais diferentes: antiferromagnético, metal normal e supercondutor. As medidas de resistividade elétrica ilustram bem o tipo de dificuldades que aparece nesses sistemas. Observa-se experimentalmente que, em sistemas com impurezas diluídas, a baixas temperaturas, a resistividade cresce logaritmicamente até saturar em um valor constante em $T = 0$, o que não acontece na rede de íons anômalos. Nesse caso, a resistividade por íon coincide com a resistividade do sistema de impurezas até uma certa temperatura, após o qual, decresce rapidamente e vai a zero para $T = 0$. Assim, a rede desenvolve “coerência”, no sentido do Teorema de Bloch, ou seja, passa a se comportar como se fosse um metal normal. Estes resultados são muito bem ilustrados pelo experimento de medida de resistividade [34] na Fig. (1.6).

O desenvolvimento da "coerência" em sistemas de férmions pesados aliado ao fato de muitos deles se tornarem supercondutores a baixas temperaturas, indicam um caráter itinerante destes sistemas. Por outro lado, os altos valores de entropia por íon anômalo indicam um caráter localizado em suas excitações elementares. Assim, torna-se necessário conciliar em um modelo estas duas características conflitivas: o caráter itinerante sugerido pela "coerência" e pela supercondutividade em oposição à localização sugerida pela entropia. Outro problema que estes sistemas apresentam, é a ausência de ordenamento magnético em todo intervalo de temperaturas medido, apesar da existência da interação RKKY, a baixas temperaturas, o sistema se comporta como um líquido de Fermi. Um terceiro problema não resolvido é a natureza da transição supercondutora, apresentada por alguns sistemas de férmions pesados, uma vez que os parâmetros relevantes à teoria são muito maiores que nos supercondutores ordinários. Assim, não é claro se esta transição é do tipo usual, mediada pela interação elétron-fônon, ou de algum outro tipo.

Várias tentativas têm sido usadas para descrever os férmions pesados. Dentre elas podemos citar alguns métodos usando teoria de bandas, que apesar de não levar em conta a forte correlação entre os elétrons f , apresentam bons resultados para o cálculo de efeitos de estrutura cristalina, tais como raio atômico e calor específico. Este tipo de cálculo pode servir como um bom ponto de partida para modelos de muitos corpos. Geralmente se aceita que o modelo de Anderson periódico é adequado para estudar sistemas de férmions pesados, porque incorpora efeitos de correlação desde sua formulação. Dentre as diversas propostas de tratamento desse Hamiltoniano podemos citar: Os métodos da equação de movimento de Zubarev [35, 36] da integral funcional [38], do bóson escravo [39, 40] e de Gutzwiller [41] e expansões perturbativas em cumulantes [8, 9, 12, 13].

Concluindo, podemos dizer que uma série de questões ainda permanece sem resposta para os férmions pesados [32, 42]:

1. Qual é o mecanismo que produz a "coerência" a baixas temperaturas?
2. Como podem ser conciliadas as características de localização com o caráter itinerante apresentado pelos férmions pesados?
3. Qual o mecanismo que origina a supercondutividade nesses sistemas?
4. Existe alguma relação entre a grande massa efetiva apresentada pelos férmions pesados e a supercondutividade ou o magnetismo?
5. Como decidir a priori se um sistema será um sistema de íons magnéticos normais ou um sistema anômalo de férmions pesados?

1.4 Expansão em cumulantes para o modelo de Ising

Nesta seção vamos discutir a expansão em cumulantes para o modelo de Ising. O objetivo dessa discussão é introduzir a notação e apresentar alguns conceitos básicos para a expansão em cumulantes do Modelo de Anderson Periódico (MAP) do capítulo 2 e para a construção das aproximações Φ -deriváveis do capítulo 4. O estudo do modelo de Ising se justifica, porque os resultados obtidos, do ponto de vista topológico, são suficientemente gerais para serem adaptados a outros modelos mais complicados como o MAP, desde que se efetue as modificações apropriadas.

1.4.1 A expansão em cumulantes - forma não renormalizada

Nesta seção vamos seguir de perto os trabalhos de Wortis [3] e Englert [5], onde se discute em detalhe a expansão em cumulantes para o modelo de Ising, descrito pelo Hamiltoniano

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_o + \mathcal{H}' = -\frac{m}{S} \sum_i B(i) S_{z_i} - \frac{1}{S^2} \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} S_{z_i} S_{z_j} \quad , \quad (1.33)$$

com o símbolo $\langle i,j \rangle$ indicando soma sobre pares de "spins" diferentes. O primeiro termo $\mathcal{H}_o = -\frac{m}{S} \sum_i B(i) S_{z_i}$ será tomado como Hamiltoniano não perturbado, e eventualmente será levado a zero, ao final dos cálculos, se não existirem campos externos presentes. Cada "spin" $S_i (i = \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_N)$ está situado em um dos N sítios da rede e interage via componente z do momento magnético $m_{S_{z_i}} (S_z = -S, -S+1, \dots, S)$ com um campo magnético não-homogeneo $(1/S)B(i)$. Na expansão para o MAP do capítulo 2 estes campos serão substituídos por campos "fictícios" de Grassmann. O segundo termo corresponde a perturbação \mathcal{H}' e representa a interação entre pares de "spins" que se acoplam com uma energia $(-J_{ij}/S^2) S_{z_i} S_{z_j}$, com a integral de troca J_{ij} podendo em princípio ser diferente para cada par (i,j) e dependendo somente da diferença $\vec{R}_i - \vec{R}_j$. Devemos ainda notar que $J_{ii} = 0$, e os fatores $1/S$ são escolhidos de forma a normalizar a interação máxima entre "spins" paralelos.

É conveniente escrever o Hamiltoniano (1.33) em termos de variáveis adimensionais

$$-\beta\mathcal{H} = \mathcal{H}_o + \mathcal{H}' = \sum_i h(i)\mu(i) + \frac{1}{2} \sum_{\langle i,j \rangle} v(i,j)\mu(i)\mu(j) \quad , \quad (1.34)$$

com os operadores de "spin" $\mu = S_z/S$ sendo redefinidos de forma a variar no intervalo $[-1, 1]$, a integral de troca é igual a $v(i, j) = \beta J_{ij}$ e o campo magnético não homogêneo $h(i) \equiv \beta m B(i)$ com $\beta = 1/k_B T$ (k_B é a constante de Boltzmann). A função de partição $\mathcal{Z}(h, v)$ e as funções de correlação cumulantes $\mathcal{M}_n(1, 2 \dots n)$ são definidas por

$$\mathcal{Z}(h, v) = Tr[\exp(-\beta\mathcal{H})] \quad , \quad (1.35)$$

$$\mathcal{M}_n(1, 2, \dots, n) = \frac{\delta^n \ln \mathcal{Z}(h, v)}{\delta h(1) \dots \delta h(n)} \quad , \quad n = 1, 2, \dots \quad . \quad (1.36)$$

A função de partição (1.35) pode ser escrita como

$$\frac{\mathcal{Z}(h, v)}{\mathcal{Z}_o} = \langle \exp(\mathcal{H}') \rangle_o \quad , \quad (1.37)$$

com

$$\mathcal{Z}_o = tr[\exp(\mathcal{H}_o)] \quad , \quad (1.38)$$

e a média $\langle \dots \rangle_o$ é definida por

$$\langle A \rangle_o = \frac{1}{\mathcal{Z}_o} tr[\exp(\mathcal{H}_o) A] \quad . \quad (1.39)$$

Expandindo a Eq. (1.37) em série de potências teremos

$$\frac{\mathcal{Z}}{\mathcal{Z}_o} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \langle (\mathcal{H}')^n \rangle_o \quad . \quad (1.40)$$

Nesta expansão irão aparecer médias do tipo $\langle \mu_1 \dots \mu_l \rangle_o$. A regra geral para o cálculo destas médias pode ser sumarizada no seguinte teorema:

Teorema 1: $\langle \mu_1 \dots \mu_l \rangle_o =$ soma do produto de correlações cumulantes no qual cada termo corresponde a uma partição dos argumentos $1, 2 \dots l$ dos μ 's e toda partição possível aparece uma e somente uma vez.

Este teorema será estendido no capítulo 2 para o caso das médias ξ que irão aparecer no cálculo da expansão em cumulantes para o modelo de Anderson periódico. Abaixo indicamos alguns exemplos de correlações cumulantes para a expansão da

função de partição (1.40). Os valores médios $\langle \dots \rangle_0$ se referem ao "ensemble" canônico com $v = 0$

$$\langle \mu_1 \rangle_0 = \mathcal{M}_1(1) \quad , \quad (1.41)$$

$$\langle \mu_1 \mu_2 \rangle_0 = \mathcal{M}_2(12) + \mathcal{M}_1(1)\mathcal{M}_1(2) \quad , \quad (1.42)$$

$$\begin{aligned} \langle \mu_1 \mu_2 \mu_3 \rangle_0 = & \mathcal{M}_3(123) + \mathcal{M}_2(12)\mathcal{M}_1(3) + \mathcal{M}_2(13)\mathcal{M}_1(2) + \\ & + \mathcal{M}_2(23)\mathcal{M}_1(1) + \mathcal{M}_1(1)\mathcal{M}_1(2)\mathcal{M}_1(3) \quad . \quad (1.43) \end{aligned}$$

Para $v = 0$ os sítios da rede não se correlacionam: as correlações são espacialmente locais. Com isso, podemos escrever as médias cumulantes em termos de cumulantes de ordem zero M_n^o

$$\mathcal{M}_n(1 \dots n) |_{v=0} = \delta(1 \dots n) M_n^o(1) \quad , \quad (1.44)$$

os números $1 \dots n$ representam os índices de sítio da rede e $\delta(1, 2, \dots, n) = 1$, quando todos os pontos $1, 2, \dots, n$ coincidem e se anulam em caso contrário. De acordo com as Eqs. (1.36) e (1.44) os cumulantes não perturbados M_n^o , calculados com $\mathcal{H}' = 0$ podem ser definidos por

$$M_n^o = \frac{\delta^n \ln \mathcal{Z}_o(h)}{\delta h(1) \dots \delta h(n)} \quad . \quad (1.45)$$

Conhecendo o cumulante não perturbado $M_o^o(h) = \ln \mathcal{Z}_o(h)$ em presença de campos externos, podemos calcular todos os outros cumulantes de ordem superior através da relação

$$M_n^o = \frac{d^n}{dh^n} M_o^o(h) \quad , \quad (1.46)$$

e a partir da Eq. (1.44) reescrevemos as médias (1.41) a (1.43) em termos de cumulantes não perturbados

$$\langle \mu_1 \rangle_0 = M_1^o(1) \quad , \quad (1.47)$$

$$\langle \mu_1 \mu_2 \rangle_0 = M_2^o(1)\delta_{12} + M_1^o(1)M_1^o(2) \quad , \quad (1.48)$$

$$\langle \mu_1 \mu_2 \mu_3 \rangle_0 = M_3^o(1)\delta_{12}\delta_{23} + M_1^o(1)M_2^o(2)\delta_{23} + M_1^o(2)M_2^o(1)\delta_{13} +$$

$$+ M_1^o(3)M_2^o(1)\delta_{12} + M_1^o(1)M_1^o(2)M_1^o(3) \quad , \quad (1.49)$$

o que forma a base de uma expansão em diagramas de pontos e linhas. Antes é conveniente introduzir algumas definições gráficas:

1. **Diagrama:** É um conjunto de vértices (pontos) e linhas, com cada linha unindo dois vértices diferentes.

2. **Diagrama n -fixo:** Possui n vértices externos fixos, que são distintos dos outros vértices internos.

3. **Diagrama livre:** Só possui vértices internos.

4. **Diagrama conectado:** Qualquer par de seus vértices são ligados por uma seqüência contínua de linhas. O diagrama que não é conectado é dito ser **desconectado**.

5. **Diagramas isomorfos n -fixos:** Se seus vértices externos são colocados em correspondência um a um, então existe pelo menos um modo no qual seus vértices internos e suas linhas são colocados em correspondência um a um de modo que sua conectividade seja mantida.

6. **Fator de simetria:** É o número de modos diferentes no qual um diagrama pode ser isomorfo consigo próprio.

7. **Conjunto de diagramas topologicamente diferentes:** Se não existirem dois deles isomorfos entre si.

8. **Valência de um vértice:** É igual ao número de linhas que incide no vértice. Um vértice de valência n é chamado de n -valente.

Na Fig. (1.7) apresentamos alguns dos elementos gráficos dos diagramas

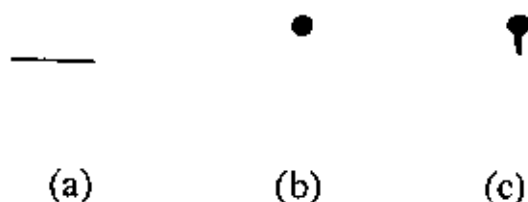


Figura 1.7: Elementos componentes dos diagramas: a) linha (interação $v(i, j)$) b) vértice interno c) vértice externo (fixo).

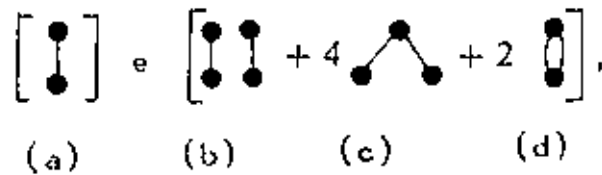


Figura 1.8: Diagramas da função de partição.

Como exemplo vamos construir os primeiros diagramas da expansão da função de partição \mathcal{Z} . Da Eq. (1.40)

$$\frac{\mathcal{Z}}{\mathcal{Z}_o} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \left\langle \left(\frac{1}{2} \sum_{i,j} v(i,j) \mu(i) \mu(j) \right)^n \right\rangle_o = 1 + \frac{1}{2} \sum_{1,2} v(1,2) \langle \mu(1) \mu(2) \rangle_o +$$

$$+ \frac{1}{8} \sum_{1,2} \sum_{3,4} v(1,2) v(3,4) \langle \mu(1) \mu(2) \mu(3) \mu(4) \rangle_o + \dots, \quad (1.50)$$

onde os números 1, 2, 3, 4 indicam índices de sítios. Representaremos os termos que aparecem nesta expansão, após a aplicação do teorema 1, por diagramas de pontos (vértices) e linhas (interação) e de acordo com a definição (1.45) os vértices serão associados aos cumulantes não perturbados M_n^o . Os vértices internos (livres) serão representados por círculos cheios, os vértices externos (fixos) por círculos cheios com um traço e a interação $v_{i,j}$ será associada a uma linha, tal como representado na Fig. (1.7). Os dois últimos termos da Eq. (1.50) são representados na Fig. (1.8).

Os fatores de simetria da Eq. (1.50) se originam de diferentes permutações dos índices mudos. Nesta expansão surgem diagramas conectados (a), (c) e (d) e desconectados (b), entretanto da não restrição das somas sobre sítios da rede na expansão (1.50), pode-se mostrar que os diagramas desconectados são iguais aos produtos de suas componentes conectadas, com cada diagrama contribuindo com um dado fator de simetria. Com isso, pode-se provar o seguinte resultado para a função de partição (veja demonstração no trabalho de Englert [5])

$$\frac{\mathcal{Z}}{\mathcal{Z}_o} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \langle (\mathcal{H}')^n \rangle_o = \exp \left[\sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \langle (\mathcal{H}')^n \rangle_{con} \right], \quad (1.51)$$

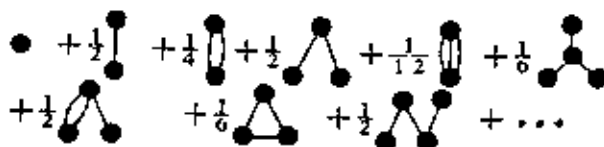


Figura 1.9: Diagramas da energia livre W não renormalizada.

onde $\langle \dots \rangle_{\text{con}}$ indica somente soma de diagramas conectados.

A energia livre $F(h, v)$ é definida por

$$F(h, v) = -k_B T W(h, v) \quad , \quad (1.52)$$

com a energia livre W sendo igual a

$$W(h, v) = \ln Z(h, v) \quad . \quad (1.53)$$

Substituindo a Eq. (1.51) em (1.53) obtemos

$$W(h, v) - W_0(h, v) = \left[\sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \langle (\mathcal{H}')^n \rangle_{\text{con}} \right] \quad , \quad (1.54)$$

que é o teorema do “linked cluster” para a energia livre W e pode ser enunciado como:

Teorema 2: A variação na energia livre devido a perturbação é igual a soma das contribuições de todos os diagramas livres conectados e topologicamente distintos.

No capítulo 2 este Teorema será estendido para o modelo de Anderson Periódico. Os diagramas da energia livre W se acham representados na Fig. (1.9).

O teorema 2 nos permite estabelecer a seguinte regra para o cálculo das contribuições dos diagramas da energia livre W

Regra 1: Energia livre W - não renormalizada

1. Associe um índice mudo a cada vértice interno.
2. Para cada linha unindo os vértices i e j associe um fator $v(i, j)$.
3. A cada vértice interno i de valência n associe um fator $M_n^o(i)$.
4. Some cada índice interno livremente sobre toda a rede.
5. Divida pelo fator de simetria do diagrama livre.

É conveniente definir os cumulantes renormalizados exatos $M_n(1)$ do Hamiltoniano total \mathcal{H} pela relação

$$M_n(1) \equiv \frac{\delta^n W}{\delta h^n(1)} \quad , \quad (1.55)$$

onde o efeito das derivações em relação ao campo externo h é “fixar” o vértice (como as derivadas são tomadas em relação a um único sítio o vértice externo será 1—fixo), e aumentar de n a ordem do cumulante não renormalizado associado a este vértice (veja Wortis [3] pg. 129).

A primeira destas médias é a magnetização do sistema

$$\langle \mu_1 \rangle_{\mathcal{H}} = \frac{\langle S_{iz} \rangle}{S} \equiv \mathcal{M}_1(1) \equiv \frac{\delta W}{\delta h(1)} \equiv M_1(1) \quad , \quad (1.56)$$

e $M_1(1)$ é o cumulante exato (renormalizado) do Hamiltoniano total.

Em analogia com as equações dos cumulantes não perturbados (1.47) a (1.49) podemos escrever

$$M_1(1) = \langle \mu_1 \rangle_{\mathcal{H}} \quad , \quad (1.57)$$

$$M_2(1) = \langle (\mu_1)^2 \rangle_{\mathcal{H}} - \langle \mu_1 \rangle_{\mathcal{H}}^2 \quad , \quad (1.58)$$

$$M_3(1) = \langle (\mu_1)^3 \rangle_{\mathcal{H}} - 3\langle (\mu_1)^2 \rangle_{\mathcal{H}} \langle \mu_1 \rangle_{\mathcal{H}} + 2\langle \mu_1 \rangle_{\mathcal{H}}^3 \quad , \quad (1.59)$$

onde as médias $\langle (\mu_1)^n \rangle_{\mathcal{H}}$ de n operadores de “spin” no mesmo sítio da rede, são calculadas sobre o Hamiltoniano total \mathcal{H} . Os índices de sítio foram omitidos nas equações acima, porque devido a simetria de translação da rede, os cumulantes são independentes dos sítios. O significado desses cumulantes renormalizados se tornará mais claro no contexto da renormalização da expansão na próxima seção e sua representação diagramática é apresentada na Fig. (1.10)

$$\begin{aligned}
 M_n(1) = & \text{diagrama 1} + \text{diagrama 2} + \frac{1}{2} \text{diagrama 3} + \text{diagrama 4} + \frac{1}{2} \text{diagrama 5} + \frac{1}{6} \text{diagrama 6} \\
 & + \frac{1}{2} \text{diagrama 7} + \frac{1}{6} \text{diagrama 8} + \frac{1}{2} \text{diagrama 9} + \frac{1}{2} \text{diagrama 10} \\
 & + \frac{1}{2} \text{diagrama 11} + \frac{1}{2} \text{diagrama 12} + \text{diagrama 13} + \text{diagrama 14} \\
 & + \dots
 \end{aligned}$$

Figura 1.10: Diagramas do cumulante renormalizado M_n .

O cálculo diagramático de M_n pode ser expresso da seguinte forma:

$M_n(1)$ = soma de todos os diagramas 1-fixo conectados e topologicamente distintos, calculados a partir da regra a seguir

Regra 2: Cumulantes renormalizados - forma não renormalizada

1. Associe um índice 1 ao vértice externo (fixo) e um índice mudo a cada vértice interno.
2. Para cada linha unindo os vértices i e j associe um fator $v(i, j)$.
3. Para cada vértice interno i de valência l associe um fator $M_l^o(i)$ e para cada vértice externo de valência l associe um fator $M_{n+l}^o(1)$.
4. Some cada índice interno livremente sobre toda a rede.
5. Divida pelo fator de simetria do diagrama 1-fixo.

$$\mathcal{M}_2(12) - \delta(1,2)M_2(1) = \text{Diagram 1} + \frac{1}{2} \text{Diagram 2} + \text{Diagram 3} + \text{Diagram 4} + \text{Diagram 5} + \frac{1}{6} \text{Diagram 6} + \text{Diagram 7} + \frac{1}{2} \text{Diagram 8} + \frac{1}{2} \text{Diagram 9}$$

Figura 1.11: Primeiros diagramas da função de correlação $\mathcal{M}_2(12) - \delta(1,2)M_2(1)$.

Outra quantidade que temos interesse em calcular é a função de correlação, que de acordo com as Eqs. (1.36) e (1.53) vem dada por

$$\mathcal{M}_2(12) \equiv \frac{\delta^2 W}{\delta h(1)\delta h(2)} = \langle (\mu_i - \langle \mu_i \rangle)(\mu_j - \langle \mu_j \rangle) \rangle = \langle \mu_i \mu_j \rangle - M_1^2 \quad , \quad (1.60)$$

onde $\langle \mu_i \mu_j \rangle$ é calculado sobre o Hamiltoniano total. Existem três tipos de termos na expansão de $\langle \mu_i \mu_j \rangle$. O primeiro corresponde a $i = j$ e gera o cumulante M_2 . O segundo consiste de diagramas desconectados com duas partes, uma contendo o vértice externo i e outra o vértice externo j . A soma de todas as contribuições destes diagramas produz $\langle \mu_i \rangle \langle \mu_j \rangle = M_1^2$, que anula o segundo termo da Eq. (1.60). Assim $\mathcal{M}_2(12) - \delta(1,2)M_2(1)$ é representada pelos diagramas 2-fixos da Fig. (1.11) e calculada por

$\mathcal{M}_2(12) = \delta(1,2)M_2(1) +$ soma das contribuições de todos os diagramas 2-fixos conectados e topologicamente distintos de acordo com a regra a seguir

Regra 3: Função de correlação - forma não renormalizada

1. Associe os índices 1 e 2 aos vértices externos (fixos) e um índice mudo a cada vértice interno.
2. Para cada linha unindo os vértices i e j associe um fator $v(i, j)$.
3. Para cada vértice interno i de valência l associe um fator $M_l^p(i)$ e para cada vértice externo $j = 1, 2$ de valência l associe um fator $M_{l+1}^p(j)$.
4. Some cada índice interno livremente sobre toda a rede.
5. Divida pelo fator de simetria do diagrama 2—fixo.

1.4.2 A expansão em cumulantes - forma renormalizada

Para tornar a expansão do “linked cluster” mais simples do ponto de vista topológico, sem se perder na inumerável soma de diagramas individuais, com seus respectivos fatores de simetria, efetuamos somas sobre certas classes de diagramas, tomando sempre o cuidado de não repetir o mesmo diagrama mais de uma vez. A esse processo chamamos de **Renormalização** e seu efeito é tornar o processo mais implícito, trocando a complexidade topológica por complexidade algébrica. A renormalização pode ser de vértices (cumulantes) ou de interações (linhas), mas no presente caso só iremos considerar a de cumulantes.

A idéia da renormalização é ilustrada na Fig. (1.12), onde um diagrama para a função de correlação é dissociado, reduzido e renormalizado. Um diagrama desse tipo pode ser considerado como composto de um “ESQUELETO” (diagrama resultante do processo de dissociação e redução), decorado pela adição de “INSERÇÕES”. A seguir os vértices do esqueleto são então renormalizados.

Dissociação de um vértice

Um vértice V de um dado diagrama G é dissociado seguindo o seguinte procedimento:

1. Separe todas as linhas de V , ou seja, divida G em um dado número de partes desconectadas.
2. Reagrupe em V todas as linhas separadas pertencentes a uma parte desconectada que contenha vértices externos.
3. Junte as terminações das partes pertencentes a cada parte conectada adicional.

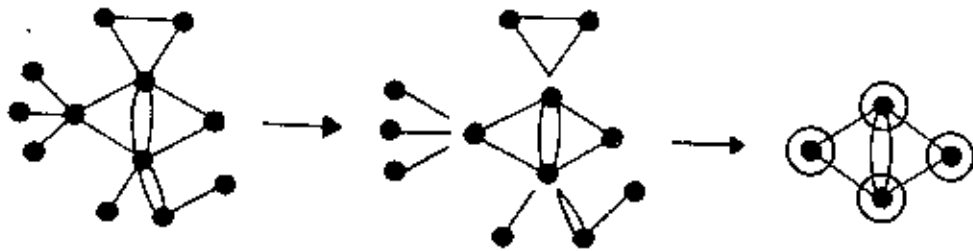


Figura 1.12: Processo de dissociação, redução e renormalização de um diagrama.

Antes de continuar, é conveniente introduzir algumas considerações gráficas:

1. **1-Inserção:** São as partes não fixas formadas no processo de dissociação de um diagrama.
2. **Vértice externo de uma 1-inserção:** Corresponde ao vértice separado de uma 1-inserção e será desenhado sem o círculo.
3. **Ponto de articulação de um diagrama com vértices fixos:** É um vértice cuja dissociação produz ao menos uma 1-inserção.
4. **Ponto de articulação de um diagrama com vértices livres:** É um vértice cuja dissociação produz ao menos duas 1-inserções.
5. **Diagrama 1-irredutível:** É um diagrama que não contém pontos de articulação, pois não pode mais ser dissociado.
6. **Diagrama 1-redutível:** Contém um ou mais pontos de articulação.
7. **1-Esqueleto de um diagrama fixo:** É o diagrama produzido pela dissociação de todos os seus vértices e pelo abandono de todas as 1-inserções produzidas.

Qualquer diagrama fixo tem um único esqueleto 1-irredutível. De modo inverso, qualquer diagrama fixo pode ser construído a partir de seu 1-esqueleto 1-irredutível adicionando combinações de 1-inserções apropriadas aos seus vértices. Um diagrama livre não possui uma única forma de construção a partir de um diagrama

de 1-esqueleto básico. O diagrama pode ser construído decorando qualquer um de seus vértices isolados. Devido a essa ambigüidade a energia livre precisa ser tratada de forma separada das correlações.

A renormalização consiste na substituição de todos os vértices não renormalizados M_n^o em um dado 1-esqueleto 1-irredutível pelos correspondentes vértices renormalizados M_n . Devido as somas irrestritas nas contribuições cumulantes, cada 1-inserção aparece como um fator na contribuição gráfica completa. Assim precisamos classificar as 1-inserções de acordo com a valência de cada vértice externo. Para isso vamos definir as auto-energias G_n de acordo com

$G_n(1)$ = Soma de todas as 1-inserções de valência n topologicamente diferentes de acordo com a regra abaixo

Regra 4: Auto-energia - forma não renormalizada

1. Associe o índice 1 ao vértice externo (fixo) e um índice mudo a cada vértice interno.
2. Para cada linha unindo os vértices i e j associe um fator $v(i, j)$.
3. Para cada vértice interno i de valência l associe um fator $M_l^o(i)$ e para cada vértice externo associe um fator 1.
4. Some cada índice interno livremente sobre toda a rede.
5. Divida pelo fator de simetria da 1-inserção.

Na Fig. (1.13) representamos diagramas das primeiras auto-energias.

Agora estamos em condições de calcular a contribuição de todos as possíveis decorações de um vértice de um dado esqueleto. O cumulante renormalizado M_n definido pela regra 2 pode ser reescrito em termos das auto-energias G_n definidas pela regra 4

$$M_n(1) = M_n^o(1) + \sum_{i=1}^{\infty} G_i(1) M_{n+i}^o(1) + \frac{1}{2} \sum_{l,m=1}^{\infty} G_l(1) G_m(1) M_{n+l+m}^o(1) + \dots \quad , \quad (1.61)$$

ou

$$M_n(1) = \left[\exp \sum_{i=1}^{\infty} G_i(1) \frac{\delta^i}{\delta h^i(1)} \right] M_n^o(1, h) \Big|_{h=h(1)} \quad . \quad (1.62)$$

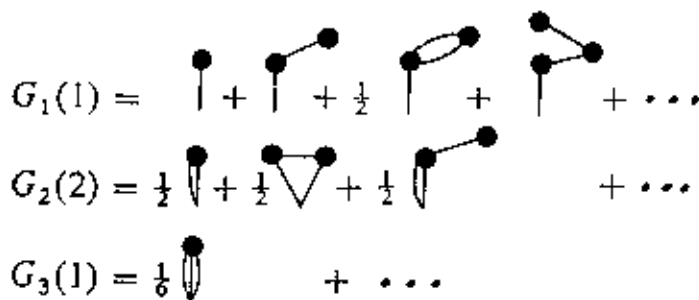


Figura 1.13: Diagramas da auto-energia não renormalizada.

O processo de renormalização também pode ser aplicado aos vértices não renormalizados das auto-energias G_n , o que implica em substituir $M_n^o \rightarrow M_n$. Com isso temos as auto-energias G_n em sua forma renormalizada tal como indicado na regra 5 a seguir

Regra 5: Auto-energia - forma renormalizada

$G_n(1) =$ soma de todas as 1-inserções 1-irredutíveis e topologicamente distintas que são n -valentes no vértice externo de acordo com a regra 4, exceto que para cada vértice interno i l -valente associamos um fator $M_l(i)$ e para cada vértice externo um fator 1.

Na Fig. (1.14) representamos os primeiros diagramas de auto-energia na forma renormalizada. Nesta forma as auto-energias passam a depender funcionalmente dos cumulantes renormalizados M_n ou seja: $G(1) = G[1; M, v]$ e a Eq. (1.62) se torna não linear. Esquemáticamente podemos escrever

$$M = \{ \exp G[M, v] \} M^o \quad . \quad (1.63)$$

Esta equação nos permite obter os cumulantes renormalizados e a partir daí cal-

$$\begin{aligned}
 G_1(1) &= \text{diagrama com um ponto} \\
 G_2(1) &= \frac{1}{2} \text{diagrama com um loop} + \frac{1}{2} \text{diagrama com um triângulo} + \frac{1}{4} \text{diagrama com um loop e um triângulo} + \frac{1}{2} \text{diagrama com um losango} + \dots \\
 G_3(1) &= \frac{1}{8} \text{diagrama com um loop e um ponto} + \frac{1}{2} \text{diagrama com um triângulo e um ponto} + \dots
 \end{aligned}$$

Figura 1.14: Diagramas da auto-energia renormalizada.

cular as funções de correlação (1.60), que agora podem ser expressas em sua forma renormalizada por

$\mathcal{M}_2(12) = \delta(1,2)\mathcal{M}_2(1) +$ soma das contribuições de todos os diagramas 2–fixos, 1–irreduzíveis conectados e topologicamente distintos de acordo com a regra a seguir

Os diagramas desta função de correlação se encontram representados na Fig. (1.15).

Regra 6: função de correlação - forma renormalizada

1. Associe os índices 1 e 2 aos vértices externos (fixos) e um índice mudo a cada vértice interno.
2. Para cada linha unindo os vértices i e j associe um fator $v(i, j)$.
3. Para cada vértice interno i de valência l associe um fator $M_l(i)$ e para cada vértice externo $j = 1, 2$ de valência l associe um fator $M_{l+1}(j)$.
4. Some cada índice interno livremente sobre toda a rede.
5. Divida pelo fator de simetria do diagrama 2–fixo.

Conforme já indicamos os diagramas da energia livre não podem ser construídos

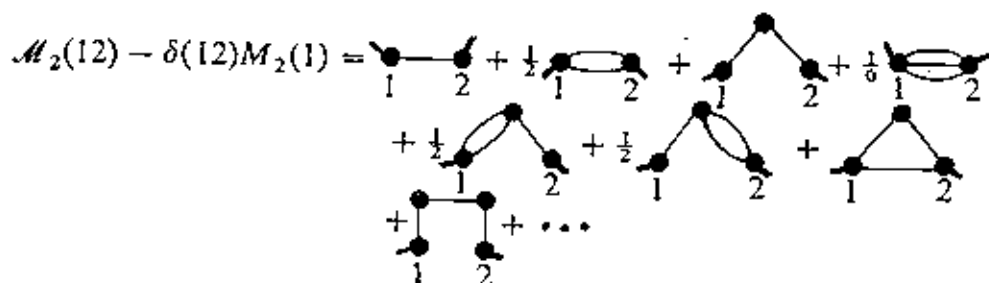


Figura 1.15: Primeiros diagramas da função de correlação $\mathcal{M}_2(12) - \delta(1,2)\mathcal{M}_2(1)$ renormalizada.

de forma única a partir de um dado esqueleto, como acontece com as funções de correlação. Desse modo, a renormalização direta de seus vértices em todos os diagramas livres não é aplicável o que levaria a se contar mais de uma vez os mesmos diagramas, entretanto pode-se demonstrar (veja o trabalho do Englert [5]) que a expressão correta da energia livre é dada por

$$W = M_0 + \Phi - \sum_{n=1}^{\infty} G_n M_n \quad , \quad (1.64)$$

com o funcional Φ sendo calculado pela seguinte regra

Regra 7: Funcional de energia livre ϕ - forma renormalizada

$\Phi[M, v]$ = soma de todos os diagramas livres 1-irredutíveis e topologicamente distintos de acordo com a regra 1, exceto que agora os vértices $M_I(1)$ são renormalizados e o vértice livre deve ser excluído da soma.

Os diagramas correspondentes ao funcional Φ são representados na Fig. (1.16) a seguir

Além disso pode-se demonstrar que

$$G_n = \frac{\delta\Phi}{\delta M_n} \quad , \quad (1.65)$$

e a função de correlação pode ser construída a partir de

$$\Phi[M, v] = \frac{1}{2} \text{diagram}_1 + \frac{1}{4} \text{diagram}_2 + \frac{1}{12} \text{diagram}_3 + \frac{1}{6} \text{diagram}_4 + \frac{1}{48} \text{diagram}_5 + \frac{1}{4} \text{diagram}_6 + \frac{1}{8} \text{diagram}_7 + \dots$$

Figura 1.16: Diagramas do funcional renormalizado Φ .

$$\mathcal{M}_2 = \frac{\delta^2 W}{\delta h(1) \delta h(2)} \quad (1.66)$$

Resumindo podemos dizer que os cumulantes e as auto-energias renormalizadas são calculados autoconsistentemente a partir das Eqs. (1.63), (1.65). Uma vez conhecidos M_n e G_n renormalizados, a energia livre é calculada a partir da Eq. (1.64) e a Eq. (1.66) produz as funções de correlação cumulantes. Com isso, o procedimento de renormalização está concluído. Esta expansão, em seus aspectos topológicos, tem uma validade geral e será aplicada no capítulo 4 ao modelo de Anderson periódico.

O processo de renormalização descrito anteriormente é exato e a série (1.62) para o cálculo dos cumulantes renormalizados exige um número infinito de termos, o que torna impossível o seu cálculo do ponto de vista prático. Assim, teremos de construir soluções aproximadas a partir das equações gerais. Estamos interessados em estudar as aproximações Φ -deriváveis [37, 53], cujas funções de correlação cumulantes são obtidas a partir de um mesmo funcional de energia livre Φ (1.64) em presença de campos externos não homogêneos h . De acordo com Wortis [3], estas aproximações devem ser construídas seguindo-se os três passos:

1. Escolha um funcional de energia livre $\overline{\Phi}[\overline{M}, v]$ consistindo de um subconjunto de diagramas da regra 7. A energia livre aproximada $\overline{W}[\overline{M}, v]$ é dada pela Eq. (1.64)

$$W[\bar{M}, v] = \bar{M}_0 + \bar{\Phi} - \sum_{n=1}^{\infty} \bar{G}_n \bar{M}_n \quad , \quad (1.67)$$

onde as barras indicam que aproximamos a função. Esta expressão depende de \bar{M} e \bar{G} , que devem ser calculados seguindo os passos 2 e 3.

2. Para calcular \bar{G} aplique a Eq. (1.65)

$$\bar{G}_n[1; \bar{M}, v] = \bar{G}_n(1) = \frac{\delta \bar{\Phi}}{\delta M_n} \quad , \quad (1.68)$$

que ainda permanece sendo um funcional dos \bar{M} .

3. Os \bar{M} são calculados como soluções da Eq. (1.62)

$$\bar{M}_n(1) = \left[\exp \sum_{l=1}^{\infty} \bar{G}_l \frac{\delta^l}{\delta h(l)} \right] M_n^0(h) \quad . \quad (1.69)$$

Ao seguir este procedimento teremos calculado \bar{M} e \bar{G} de forma autoconsistente e derivados de uma mesma energia livre W . Em princípio isto garante uma certa consistência termodinâmica indicando que as funções de correlação calculadas a partir das aproximações Φ -deriváveis devem ter comportando singular nos mesmos pontos e satisfazer certas regras de soma [3]. As funções de correlação são obtidas a partir de

$$\mathcal{M}_n(1 \cdots n)_{approx} = \frac{\delta^n W_{approx}}{\delta h(1) \cdots \delta h(n)} \quad . \quad (1.70)$$

No capítulo 4 aplicaremos este cálculo diagramático ao modelo de Anderson periódico e mostraremos que a Aproximação de Cadeias (AC), derivada no capítulo 3, somando uma certa classe de diagramas, é uma Φ -derivável "exata", (no sentido de que não são feitas outras aproximações além da escolha da sub-família de diagramas de Φ que compõem o $\bar{\Phi}$ aproximado). Além disso, construiremos uma aproximação Φ -derivável considerando todas as combinações possíveis de diagramas do tipo cadeias e diagramas fechados do tipo anel (Aproximação dos Anéis Renormalizados - AAR). Devido a dificuldades no cálculo, só incluiremos na AAR, diagramas de anel com no máximo cumulantes de quatro tempos, o que faz a aproximação deixar de ser "exata" no sentido discutido acima.

Capítulo 2

EXPANSÃO PERTURBATIVA PARA O MODELO DE ANDERSON PERIÓDICO

Neste capítulo, vamos estender em vários sentidos a expansão diagramática em cumulantes desenvolvida originalmente por Hubbard [2] para o seu modelo [7] e revisada mais recentemente por Metzner [8]. Nossa derivação será obtida para uma generalização do Modelo de Anderson Periódico (MAP), que considera um sistema de níveis arbitrários e em seguida aplicaremos os resultados para o MAP no limite de energia de correlação U infinita.

2.1 O modelo de Anderson periódico e os operadores de Hubbard

O modelo de Anderson periódico com energia de correlação U finita é expresso pelo Hamiltoniano

$$H = H_c + H_f + H_{cf} + H_{corr} \quad , \quad (2.1)$$

onde H_c descreve a banda de condução e vem dado por

$$H_c = \sum_{\vec{k},\sigma} E_{\vec{k},\sigma} C_{\vec{k},\sigma}^\dagger C_{\vec{k},\sigma} \quad , \quad (2.2)$$

H_f corresponde a energia não perturbada dos estados f localizados

$$H_f = \sum_{i,\sigma} E_{i,\sigma} f_{i,\sigma}^\dagger f_{i,\sigma} \quad , \quad (2.3)$$

com $f_{i,\sigma}^\dagger$ e $f_{i,\sigma}$ representando operadores de criação e destruição de elétrons f nos estados localizados de Wannier no sítio i , com componente de spin σ e energia $E_{i,\sigma} = E_\sigma$ independente do sítio.

H_{cf} é a energia de hibridização entre os elétrons da banda de condução e os estados localizados f

$$H_{cf} = \sum_{i,\vec{k},\sigma} (V_{i,\vec{k},\sigma} f_{i,\sigma}^\dagger C_{\vec{k},\sigma} + V_{i,\vec{k},\sigma}^* C_{\vec{k},\sigma}^\dagger f_{i,\sigma}) \quad , \quad (2.4)$$

onde

$$V_{i,\vec{k},\sigma} = \frac{1}{\sqrt{N_s}} V_\sigma(\vec{k}) \exp(i\vec{k} \cdot \vec{R}_j) \quad , \quad (2.5)$$

sendo $V_\sigma(\vec{k})$ independente do vetor de onda \vec{k} quando a hibridização é puramente local e N_s é o número total de sítios do sistema.

H_{corr} é a energia de repulsão Coulombiana entre dois elétrons f de spins opostos no mesmo sítio

$$H_{corr} = U \sum_i n_{i,\sigma} n_{i,\bar{\sigma}} \quad , \quad (2.6)$$

onde

$$n_{i,\sigma} = f_{i,\sigma}^\dagger f_{i,\sigma} \quad (2.7)$$

é o número de elétrons f com componente de spin σ no sítio i . O símbolo $\bar{\sigma}$ indica a componente de "spin" oposta a σ . A energia de correlação local U é dada por

$$U = \int |\psi_f(1)|^2 \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} |\psi_f(2)|^2 d^3r_1 d^3r_2 \quad , \quad (2.8)$$

A seguir, vamos expressar o Hamiltoniano (2.1) em termos dos operadores X de Hubbard [1]. De um modo geral, a parte do Hamiltoniano que depende somente do sítio i , e que inclui as correlações locais, pode ser facilmente diagonalizada. Considerando esses termos locais como Hamiltoniano não perturbado, teremos a seguinte solução do tipo atômico

$$H_o^i |i, \alpha\rangle = E_{i,\alpha} |i, \alpha\rangle \quad , \quad (2.9)$$

com

$$H_o^i = H_c^i + H_f^i + H_{corr}^i \quad (2.10)$$

Os operadores de Hubbard são definidos a partir das auto-funções do Hamiltoniano atômico H_o^i do seguinte modo:

$$X_i^{\alpha\beta} = |i, \alpha\rangle \langle i, \beta| \quad (2.11)$$

onde $|i, \alpha\rangle$, ($i = 1, 2, \dots, N$, $\alpha = 1, 2, \dots, p$) são os auto-estados do Hamiltoniano de um sítio (2.10), N é o número total de sítios e p o número total de elétrons presente na auto-função $|i, \alpha\rangle$. O operador $X_i^{\alpha\beta}$ destrói um átomo no estado $|i, \beta\rangle$, no sítio i e o recria no estado $|i, \alpha\rangle$ do mesmo sítio, enquanto todos os outros átomos da rede permanecem inalterados.

Da definição (2.11), os operadores de Hubbard associados ao mesmo sítio atômico satisfazem a seguinte regra de multiplicação

$$X_i^{\alpha\beta} \cdot X_i^{\gamma\delta} = \delta_{\beta\gamma} X_i^{\alpha\delta} \quad (2.12)$$

Se supomos que os $|i, \alpha\rangle$ formam uma base completa, então qualquer operador O_i que atua somente sobre elétrons do sítio i pode ser escrito em termos dos operadores $X_i^{\alpha\beta}$

$$O_i = \sum_{\alpha, \beta} \langle i, \alpha | O_i | i, \beta \rangle X_i^{\alpha\beta} \quad (2.13)$$

e em particular

$$C_{i,\mu} = \sum_{\alpha, \beta} \langle i, \alpha | C_{i,\mu} | i, \beta \rangle X_i^{\alpha\beta} \quad (2.14)$$

Os operadores $X_i^{\alpha\beta}$ também podem ser escritos em termos de combinações lineares de operadores de criação $C_{i,\mu}^\dagger$ e destruição $C_{i,\mu}$ ordinários. Diremos que $X_i^{\alpha\beta}$ é do tipo Fermi quando $|\alpha\rangle$ e $|\beta\rangle$ diferirem por um número ímpar de férmions e do tipo Bose se essa diferença for par. Teremos a relação de comutação

$$[X_i^{\alpha\beta}; X_j^{\gamma\delta}]_- = 0 \quad (i \neq j) \quad (2.15)$$

se $X_i^{\alpha\beta}$ ou $X_j^{\gamma\delta}$ tem caráter bosônico e a relação de anti-comutação

$$[X_i^{\alpha\beta}; X_j^{\gamma\delta}]_+ = 0 \quad (i \neq j) \quad (2.16)$$

se ambos tem caráter fermiônico.

Combinando as Eqs. (2.15) e (2.16) com (2.12) teremos a relação geral de comutação

$$[X_i^{\alpha\beta}; X_j^{\gamma\epsilon}]_{\mp} = \delta_{i,j}(\delta_{\beta\gamma}X_i^{\alpha\epsilon} \mp \delta_{\alpha\epsilon}X_i^{\gamma\beta}) \quad (2.17)$$

Além disso, os operadores de Hubbard diagonais satisfazem a relação de completudeza

$$\sum_{\alpha} X_i^{\alpha\alpha} = I. \quad (2.18)$$

No caso do modelo de Anderson periódico, teremos a seguinte base do subespaço de Hilbert, correspondente aos estados f do Hamiltoniano de um sítio (2.10):

$$\begin{aligned} |i, 0\rangle & \quad , \\ |i, \sigma\rangle & = f_{i,\sigma}^{\dagger} |i, 0\rangle \quad , \\ |i, \bar{\sigma}\rangle & = f_{i,\bar{\sigma}}^{\dagger} |i, 0\rangle \quad , \\ |i, 2\rangle & = f_{i,\sigma}^{\dagger} f_{i,\bar{\sigma}}^{\dagger} |i, 0\rangle \quad , \end{aligned} \quad (2.19)$$

com auto-energias $E_{i,0}$; $E_{i,\sigma}$; $E_{i,\bar{\sigma}}$ e $E_{i,2}$ respectivamente. Este subespaço define ao todo dezesseis operadores de Hubbard $X_i^{\alpha\beta}$, que descrevem transições do estado β ao estado α :

Quatro operadores diagonais do tipo Bose: $X_i^{\sigma\sigma}$; $X_i^{\bar{\sigma}\bar{\sigma}}$; $X_i^{2,2}$

Seis operadores não diagonais:

quatro do tipo Fermi: $X_i^{\sigma\bar{\sigma}}$; $X_i^{\bar{\sigma}\sigma}$; $X_i^{2,\sigma}$; $X_i^{2,\bar{\sigma}}$

dois do tipo Bose: $X_i^{\bar{\sigma}\sigma}$; $X_i^{2,0}$,

e seus conjugados, que obviamente tem os índices permutados.

Ao longo desse trabalho, vamos supor que a energia de correlação local U (veja Eq. 2.8) entre elétrons f no mesmo sítio iônico é infinita, o que implica que a ocupação dupla de qualquer sítio expressa pela Eq. (2.6) se anula. Com isso, só irão aparecer no Hamiltoniano original (2.1) operadores de Hubbard que descrevem a ocupação simples, e que podem ser escritos em termos de operadores de criação e destruição de uma partícula por

$$\begin{aligned} - X_i^{\sigma\bar{\sigma}} & = (1 - n_{i,\bar{\sigma}}) f_{i,\sigma} \quad , \\ - X_i^{\bar{\sigma}\sigma} & = (1 - n_{i,\sigma}) f_{i,\bar{\sigma}} \quad , \\ X_i^{\sigma\sigma} & = f_{i,\sigma}^{\dagger} f_{i,\sigma} \quad , \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
X_i^{\sigma\sigma} &= n_{i,\sigma}(1 - n_{i,\bar{\sigma}}) \quad , \\
X_i^{\bar{\sigma}\bar{\sigma}} &= n_{i,\bar{\sigma}}(1 - n_{i,\sigma}) \quad , \\
X_i^{\sigma\bar{\sigma}} &= 1 - (n_{i,\sigma} + n_{i,\bar{\sigma}}) \quad ,
\end{aligned} \tag{2.20}$$

com os correspondentes Hermiteanos conjugados: $X_i^{\sigma\sigma} = X_i^{(\sigma\sigma)\dagger}$.

A projeção de H_f e H_{cf} no subespaço de Hilbert correspondente ao Hamiltoniano de um sítio (2.10) vem dada por

$$H_f = \sum_{i\sigma} X_i^{(\sigma\sigma)\dagger} X_i^{\sigma\sigma} = \sum_{i\sigma} E_{i\sigma} X_i^{\sigma\sigma} \quad , \tag{2.21}$$

$$H_{cf} = \sum_{i\bar{k}\sigma} (V_{i\bar{k}\sigma} X_i^{(\sigma\sigma)\dagger} C_{\bar{k}\sigma}^{\dagger} + V_{i\bar{k}\sigma}^* C_{\bar{k}\sigma}^{\dagger} X_i^{\sigma\sigma}) \quad . \tag{2.22}$$

Das Eqs. (2.2), (2.21) e (2.22) o Hamiltoniano de Anderson no limite de $U \rightarrow \infty$ se torna

$$H = H_c + H_f + H_{cf} \quad , \tag{2.23}$$

$$H = \sum_{\bar{k},\sigma} E_{\bar{k},\sigma} C_{\bar{k},\sigma}^{\dagger} C_{\bar{k},\sigma} + \sum_{i\sigma} E_{i\sigma} X_i^{\sigma\sigma} + \sum_{i\bar{k}\sigma} (V_{i\bar{k}\sigma} X_i^{(\sigma\sigma)\dagger} C_{\bar{k}\sigma}^{\dagger} + V_{i\bar{k}\sigma}^* C_{\bar{k}\sigma}^{\dagger} X_i^{\sigma\sigma}) \quad . \tag{2.24}$$

A generalização de (2.1) para o caso de várias configurações, com uma escolha arbitrária de estados em cada uma, é imediata

$$H = \sum_{\bar{k},\sigma} E_{\bar{k},\sigma} C_{\bar{k},\sigma}^{\dagger} C_{\bar{k},\sigma} + \sum_{i\alpha} E_{i\alpha} X_i^{\alpha\alpha} + \sum_{i\alpha\beta\bar{k}\sigma} (V_{i\alpha\beta\bar{k}\sigma} X_i^{(\alpha\beta)\dagger} C_{\bar{k}\sigma}^{\dagger} + V_{i\alpha\beta\bar{k}\sigma}^* C_{\bar{k}\sigma}^{\dagger} X_i^{\alpha\beta}) \quad . \tag{2.25}$$

A condição necessária para satisfazer a conservação do número total de elétrons exige que as constantes de hibridização se anulem, a não ser no caso em que o estado $|\alpha\rangle$ tenha justamente um elétron a mais que o estado $|\beta\rangle$. Devemos ainda observar que na forma (2.25) o termo $E_{i\alpha}$ inclui todas as repulsões Coulombianas do tipo descrito por H_{corr} (veja Eq. (2.6)).

Como estamos interessados no ensemble grand canônico de elétrons, substituiremos o Hamiltoniano total (2.25) por

$$\mathcal{H} = H - \mu \left\{ \sum_{\bar{k},\sigma} C_{\bar{k},\sigma}^{\dagger} C_{\bar{k},\sigma} + \sum_{i\alpha} N_{\alpha} X_i^{\alpha\alpha} \right\} \quad , \tag{2.26}$$

onde μ é o potencial químico, $X_i^{\alpha\alpha}$ o número de ocupação do estado $|\alpha\rangle$ e Λ_α o número de elétrons nesse estado. A transformação indicada pela Eq. (2.26) é obtida substituindo-se as energias $E_{i\alpha}$ de todos os estados iônicos $|\alpha\rangle$ por

$$\varepsilon_{i\alpha} = E_{i\alpha} - \mu\Lambda_\alpha \quad , \quad (2.27)$$

e as energias $E_{\bar{k}\sigma}$ dos estados de condução por

$$\varepsilon_{\bar{k}\sigma} = E_{\bar{k}\sigma} - \mu \quad . \quad (2.28)$$

Como é usual, vamos separar o Hamiltoniano (2.26) em uma parte não perturbada H_o e uma perturbação $H' = H_{cf}$

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_o + H' \quad , \quad (2.29)$$

$$\mathcal{H}_o = \sum_{\bar{k},\sigma} \varepsilon_{\bar{k},\sigma} C_{\bar{k},\sigma}^\dagger C_{\bar{k},\sigma} + \sum_{i\alpha} \varepsilon_{i\alpha} X_i^{\alpha\alpha} \quad , \quad (2.30)$$

$$H' = H_{cf} = \sum_{i\alpha\beta\bar{k}\sigma} (V_{i\alpha\beta\bar{k}\sigma} X_i^{(\alpha\beta)\dagger} C_{\bar{k}\sigma} + V_{i\alpha\beta\bar{k}\sigma}^* C_{\bar{k}\sigma}^\dagger X_i^{\alpha\beta}) \quad , \quad (2.31)$$

com as energias $\varepsilon_{\bar{k}\sigma}$ e $\varepsilon_{i\alpha}$ dadas por (2.27) e (2.28) respectivamente.

Para derivar a expansão perturbativa do Potencial Grand Canônico (PGC) e das Funções de Green (FG) em presença de campos externos $\xi_\gamma(\tau)$ não nulos, vamos incluir no Hamiltoniano total \mathcal{H} (Eq. (2.29)) o operador Hamiltoniano da forma

$$H_c(\xi) = - \sum_\gamma \xi_\gamma(\tau) Y_\gamma = H_c[\xi(\tau)] \quad , \quad (2.32)$$

onde os operadores independentes do tempo Y_γ descrevem tanto operadores X de Hubbard para os elétrons f quanto operadores ordinários de criação e destruição para os elétrons de condução e os coeficientes γ abreviam todos os índices necessários para descrever esses operadores. Os campos externos $\xi_\gamma(\tau)$ são variáveis de Grassmann [44] e anti-comutam entre si e com os operadores Y_γ , de modo que, $H_c(\xi)$ é um operador tipo-bóson. A segunda igualdade enfatiza que, mesmo na representação de Schrödinger, $H_c(\xi)$ é função de τ através da dependência com os ξ .

2.2 O operador de evolução temporal

Vamos supor que $|\Psi(t')\rangle$ e $|\Psi(t)\rangle$ são funções de onda no tempo inicial t' e num tempo posterior t , respectivamente. O operador de evolução temporal para

tempos reais $U_r(t, t')$ é definido como o operador que produz $|\Psi(t)\rangle$ quando atua sobre $|\Psi(t')\rangle$

$$|\Psi(t)\rangle = U_r(t, t') |\Psi(t')\rangle \quad (2.33)$$

Podemos obter uma expressão formal para $U_r(t, t')$ usando o fato de $|\Psi(t)\rangle$ obedecer a equação de Schrödinger dependente do tempo

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\Psi(t)\rangle = H_r(t) |\Psi(t)\rangle \quad , \quad (2.34)$$

onde os índices r que aparecem em $U_r(t, t')$ e no Hamiltoniano total do sistema $H_r(t)$, enfatizam os tempos reais da representação de Schrödinger. Integrando formalmente a Eq. (2.34) de t' a t e iterando obtemos

$$|\Psi(t)\rangle = \left\{ I + \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{-i}{\hbar} \right)^n \int_{t'}^t dt_1 \int_{t'}^{t_1} dt_2 \cdots \int_{t'}^{t_{n-1}} dt_n H_r(t_1) \cdots H_r(t_n) \right\} |\Psi(t')\rangle \quad (2.35)$$

Dyson [45] mostrou que o n -ésimo termo da Eq. (2.35) pode ser reescrito de modo que os tempos variem de t' a t em todas as integrais

$$\begin{aligned} & \int_{t'}^t dt_1 \int_{t'}^{t_1} dt_2 \cdots \int_{t'}^{t_{n-1}} dt_n H_r(t_1) \cdots H_r(t_n) = \\ & \frac{1}{n!} \int_{t'}^t dt_1 \int_{t'}^t dt_2 \cdots \int_{t'}^t dt_n T[H_r(t_1) \cdots H_r(t_n)] \quad , \end{aligned} \quad (2.36)$$

onde T é o operador de ordenamento temporal de Dyson definido por

$T[O_1(t_1) \cdots O_r(t_r)] = (-1)^P \times$ operadores rearranjados, de tal modo, que o tempo decresce da esquerda para a direita, caso sejam diferentes (ordem própria). P é o número de permutações necessárias para levar os operadores da ordem que aparecem nas chaves à ordem própria. No caso de bósons não é necessário incluir o operador $(-1)^P$ na definição.

Se os tempos são iguais, os operadores devem ser rearranjados de modo que os operadores de criação apareçam à esquerda dos de destruição.

Substituindo a Eq. (2.36) em (2.35) teremos

$$|\Psi(t)\rangle = \left\{ I + \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{-i}{\hbar} \right)^n \frac{1}{n!} \int_{t'}^t dt_1 \cdots \int_{t'}^t dt_n T[H_r(t_1) \cdots H_r(t_n)] \right\} |\Psi(t')\rangle \quad , \quad (2.37)$$

que também pode ser escrita como

$$|\Psi(t)\rangle = U_r(t, t') |\Psi(t')\rangle \quad , \quad (2.38)$$

com

$$U_r(t, t') = \exp_+ \left\{ \left(\frac{-i}{\hbar} \right) \int_{t'}^t dt_1 H_r(t_1) \right\} \quad , \quad (2.39)$$

onde o símbolo \exp_+ indica que ordenamos temporalmente todos os termos na expansão formal da exponencial.

Substituindo a Eq. (2.38) em (2.34) e como $|\Psi(t)\rangle$ é arbitrário, podemos escrever a equação básica para o operador de evolução temporal $U_r(t, t')$ como

$$\frac{d}{dt} U_r(t, t') = \left(\frac{-i}{\hbar} \right) H_r(t) U_r(t, t') \quad , \quad (2.40)$$

cuja solução para $H(t) = H$ independente de t é

$$U_r(t, t') = \exp[-iH(t - t')] \quad . \quad (2.41)$$

Para estudar problemas à temperatura finita, Matsubara [16] introduziu os tempos complexos $\tau = it$. Efetuando essa mudança de variáveis na equação de movimento de Schrödinger (Eq. (2.34)) e fazendo cálculos análogos aos anteriores, teremos a seguinte equação de movimento para o operador de evolução temporal nas novas variáveis

$$\frac{d}{d\tau} U(\tau, \tau') = -H(\tau) U(\tau, \tau') \quad , \quad (2.42)$$

onde

$$U(\tau, \tau') = \exp_+ \left\{ - \int_{\tau'}^{\tau} d\tau_1 H(\tau_1) \right\} \quad . \quad (2.43)$$

Na dedução das Eqs. (2.42) e (2.43) foi usada a relação

$$U(\tau, \tau) = I \quad . \quad (2.44)$$

Quando $H(\tau) = H$ é independente de τ e $\tau' = 0$ a solução da equação de movimento (2.42) é

$$U(\tau) = U(\tau, 0) = \exp(-\tau H) \quad , \quad (2.45)$$

que é o operador estatístico para temperatura $k_B T = 1/\tau$, onde k_B é a constante de Boltzmann.

Vamos introduzir as seguintes definições

$$A(\tau) = \exp(\tau H_o) A \exp(-\tau H_o) \quad , \quad (2.46)$$

$$\hat{A}(\tau) = \exp(\tau H) A \exp(-\tau H) \quad , \quad (2.47)$$

para os operadores nas representações de Interação e Heisenberg respectivamente. Do mesmo modo, teremos relações análogas para o operador de Grassmann $H_e(\xi)$:

$$H_e(\tau, \xi) = \exp(\tau H_o) H_e[\xi(\tau)] \exp(-\tau H_o) \quad , \quad (2.48)$$

$$\hat{H}_e(\tau, \xi) = \exp(\tau H) H_e[\xi(\tau)] \exp(-\tau H) \quad , \quad (2.49)$$

que dependem duplamente de τ .

É conveniente definir, para um dado operador Hermiteano R , uma transformação que mapeia qualquer operador A em

$$A_R(\tau) = \exp(\tau R) A \exp(-\tau R) \quad , \quad (2.50)$$

além disso, o Hermiteano conjugado de A vem expresso por

$$A_R^\dagger(\tau) = A_R(-\tau) \quad . \quad (2.51)$$

Inicialmente vamos calcular $U(\tau, \tau', \xi)$ quando agregamos o Hamiltoniano externo de Grassmann $H_e(\xi)$ (Eq. (2.32)) ao Hamiltoniano (2.29). Substituindo na Eq. (2.42) $H(\tau) \rightarrow H + H_e(\tau, \xi) = H[\xi(\tau)]$ teremos

$$\frac{d}{d\tau} U(\tau, \tau', \xi) = -H[\xi(\tau)] U(\tau, \tau', \xi) \quad , \quad (2.52)$$

com

$$U(\tau, \tau', \xi) = \exp_+ \left\{ - \int_{\tau'}^{\tau} d\tau_1 H[\xi(\tau_1)] \right\} \quad , \quad (2.53)$$

que satisfaz as propriedades usuais

$$U^{-1}(\tau_1, \tau_2, \xi) = U(\tau_2, \tau_1, \xi) \quad , \quad (2.54)$$

$$U(\tau_1, \tau_2, \xi) U(\tau_2, \tau_3, \xi) = U(\tau_1, \tau_3, \xi) \quad . \quad (2.55)$$

A partir de $U(\tau, \tau', \xi)$ definimos o operador

$$\mathcal{S}_R(\tau, \tau', \xi) = U_R^{-1}(\tau)U(\tau, \tau', \xi)U_R(\tau') = \exp(R\tau)U(\tau, \tau', \xi)\exp(-R\tau') \quad , \quad (2.56)$$

onde por uma questão de generalidade, substituímos o Hamiltoniano H por um operador R independente de τ e usamos $U_R(\tau) = \exp(-R\tau)$. Derivando a Eq. (2.56) em relação a τ obtemos

$$\frac{d}{d\tau}\mathcal{S}_R(\tau, \tau', \xi) = -[H_R(\tau, \xi) - R]\mathcal{S}_R(\tau, \tau', \xi) \quad , \quad (2.57)$$

onde

$$H_R(\tau) = \exp(R\tau)H[\xi(\tau)]\exp(-R\tau) \quad , \quad (2.58)$$

com $H[\xi(\tau)]$ dado pela Eq. (2.32) e com o operador $\mathcal{S}_R(\tau, \tau', \xi)$ satisfazendo as relações

$$\mathcal{S}_R^{-1}(\tau_1, \tau_2, \xi) = \mathcal{S}_R(\tau_2, \tau_1, \xi) \quad , \quad (2.59)$$

$$\mathcal{S}_R(\tau_1, \tau_2, \xi)\mathcal{S}_R(\tau_2, \tau_3, \xi) = \mathcal{S}_R(\tau_1, \tau_3, \xi) \quad . \quad (2.60)$$

Integrando formalmente a Eq. (2.57) e iterando obtemos

$$\mathcal{S}_R(\tau, \tau', \xi) = \exp_+ \left\{ - \int_{\tau'}^{\tau} d\tau_1 [H_R(\tau_1, \xi) - R] \right\} \quad , \quad (2.61)$$

para

$$R = H \quad \rightarrow \quad H_R - R = \hat{H}_e(\tau, \xi) \quad (2.62)$$

e

$$R = H_o \quad \rightarrow \quad H_R - R = H' + \hat{H}_e(\tau, \xi) \quad . \quad (2.63)$$

Para $\tau = \beta$ e $\tau' = 0$, da definição (2.56) e das Eqs. (2.61) a (2.63) teremos para as representações de Heisenberg ($R = H$) e de Interação ($R = H_o$), respectivamente

$$\mathcal{S}_H(\beta, \xi) = \exp(\beta H)U(\beta, \xi) = \exp_+ \left\{ - \int_0^{\beta} d\tau \hat{H}_e(\tau, \xi) \right\} \quad , \quad (2.64)$$

$$\mathcal{S}_{H_o}(\beta, \xi) = \exp(\beta H_o)U(\beta, \xi) = \exp_+ \left\{ - \int_0^{\beta} d\tau [H'(\tau) + H_e(\tau, \xi)] \right\} \quad . \quad (2.65)$$

Usando as propriedades do ordenamento temporal podemos obter para os operadores H 's acima propriedades que usualmente são válidas somente para funções numéricas. Assim, podemos usar o desenvolvimento $\exp(A+B) = \exp A \cdot \exp B$, que nesse caso, está permitido uma vez que todos os H 's estão dentro do ordenamento temporal $(\dots)_+$ e portanto podem ser comutados. Assim podemos escrever (2.65) como

$$S_{H_0}(\beta, \xi) = \left(\exp_+ \left\{ - \int_0^\beta d\tau H'(\tau) \right\} \exp_+ \left\{ - \int_0^\beta d\tau H_c(\tau, \xi) \right\} \right)_+ , \quad (2.66)$$

que também pode ser escrita como

$$S_{H_0}(\beta, \xi) = \left(S_{H_0}^0(\beta) \mathcal{E}(\beta, \xi) \right)_+ , \quad (2.67)$$

onde de acordo com a Eq. (2.56), com $R = H_0$

$$S_{H_0}^0(\beta) = S_{H_0}(\beta, \xi = 0) = \exp(\beta H_0) U(\beta) , \quad (2.68)$$

ou ainda de acordo com a Eq. (2.66)

$$S_{H_0}^0(\beta) = \exp_+ \left\{ - \int_0^\beta d\tau H'(\tau) \right\} \quad (2.69)$$

e

$$\mathcal{E}(\beta, \xi) = \exp_+ \left\{ - \int_0^\beta d\tau H_c(\tau, \xi) \right\} . \quad (2.70)$$

Substituindo a Eq. (2.45) em (2.68) teremos as relações

$$\exp(-\beta H) = \exp(-\beta H_0) S_{H_0}^0(\beta) , \quad (2.71)$$

$$\exp(\beta H) = \left[S_{H_0}^0(\beta) \right]^{-1} \exp(\beta H_0) . \quad (2.72)$$

Antes de discutir as funções de Green, vamos introduzir a definição geral de média

$$\langle A(\tau) \rangle_R = \frac{\text{Tr} \{ \exp(-\beta R) A \}}{\text{Tr} \{ \exp(-\beta R) \}} , \quad (2.73)$$

para $R = H_0$, teremos a média estática usual de A , ou seja, quando $H' = 0$ e $\xi = 0$ (sistema não perturbado na ausência de campos externos).

As Funções de Green (FG) em presença de campos externos de Grassmann ξ , são definidas pela relação

$$\left\langle \left(\hat{Y}(l_1) \cdots \hat{Y}(l_n) \right)_+ \right\rangle^{v\xi} = \frac{\text{Tr} \left\{ \left(\hat{Y}(l_1) \cdots \hat{Y}(l_n) U(\beta, \xi) \right)_+ \right\}}{\mathcal{Z}(\beta, \xi)}, \quad (2.74)$$

onde o índice v em $\langle \cdots \rangle^v$, indica que a perturbação de hibridização está presente nessas médias e $\mathcal{Z}(\beta, \xi)$ é a Grand Função de Partição (GFP) em presença dos campos de Grassmann ξ

$$\mathcal{Z}(\beta, \xi) = \text{Tr} \{ U(\beta, \xi) \} = \text{Tr} \{ U_R(\beta) \mathcal{S}_R(\beta, \xi) \} \quad (2.75)$$

A FG (2.74) também pode ser escrita na forma usual

$$\left\langle \left(\hat{Y}(l_1) \cdots \hat{Y}(l_n) \right)_+ \right\rangle^{v\xi} = \frac{1}{\mathcal{Z}(\beta, \xi)} \frac{\delta^n \mathcal{Z}(\beta, \xi)}{\delta \xi(l_1) \cdots \delta \xi(l_n)}, \quad (2.76)$$

ou pode ser colocada em outra forma a partir das Eqs. (2.74), (2.75)

$$\left\langle \left(\hat{Y}(l_1) \cdots \hat{Y}(l_n) \right)_+ \right\rangle^{v\xi} = \frac{\left\langle \left(\hat{Y}(l_1) \cdots \hat{Y}(l_n) \mathcal{S}_H(\beta, \xi) \right)_+ \right\rangle_{\mathcal{H}}}{\langle \mathcal{S}_H(\beta, \xi) \rangle_{\mathcal{H}}} \quad (2.77)$$

A partir da Eq. (2.64), vemos que os operadores que aparecem dentro do ordenamento temporal, no numerador dessa equação, podem ser escritos como

$$\begin{aligned} & \left(Y(l_1) \cdots Y(l_n) \mathcal{S}_{H_0}(\beta) \mathcal{E}(\beta, \xi) \right)_+ = \\ & \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} \int_0^\beta d\tau_1 \cdots \int_0^\beta d\tau_n \left(\hat{Y}(l_1) \cdots \hat{Y}(l_n) \hat{H}_e(\tau_1, \xi) \cdots \hat{H}_e(\tau_n, \xi) \right)_+ \end{aligned} \quad (2.78)$$

Expressando os operadores do lado direito dessa equação na representação de Heisenberg (Eq. (2.47), usando as Eqs. (2.71), (2.72) e a propriedade (2.60), podemos mostrar a relação

$$\exp(-\beta H) \left(\hat{Y}(l_1) \cdots \hat{Y}(l_n) \mathcal{S}_H(\beta, \xi) \right)_+ = \exp(-\beta H_0) \left(Y(l_1) \cdots Y(l_n) \mathcal{S}_{H_0}(\beta, \xi) \right)_+, \quad (2.79)$$

que é válida quando $0 < \tau_j < \beta$ para todo $j = 1, \dots, n$. O índice $l_j = (\gamma_j, \tau_j)$ inclui todos os índices necessários para descrever o operador Y , assim como os tempos complexos τ . Os operadores \hat{Y} e Y estão nas representações de Heisenberg e Interação respectivamente.

Substituindo a Eq. (2.79) em (2.77), podemos expressar a FG em termos de operadores na representação de interação

$$\left\langle \left(\hat{Y}(l_1) \cdots \hat{Y}(l_n) \right)_+ \right\rangle^{ve} = \frac{\left\langle \left(Y(l_1) \cdots Y(l_n) S_{\mathcal{H}_0}^0(\beta) \mathcal{E}(\beta, \xi) \right)_+ \right\rangle_{\mathcal{H}_0}}{\left\langle \left(S_{\mathcal{H}_0}^0(\beta) \mathcal{E}(\beta, \xi) \right)_+ \right\rangle_{\mathcal{H}_0}} \quad (2.80)$$

O resultado (2.80) forma a base para uma expansão das FG em uma série de médias cumulantes com $H' = 0$ e $\xi \neq 0$. As médias que aparecem nas Eqs. (2.77) e (2.80), são obtidas a partir da definição (2.73), com $R = \mathcal{H}$ e $R = \mathcal{H}_0$ nas representações de Heisenberg e Interação respectivamente.

Os cumulantes para $H' \neq 0$ e $\xi \neq 0$ são definidos a partir da função geratriz $\ln \mathcal{Z}(\beta, \xi)$

$$\left\langle \left(\hat{Y}(l_1) \cdots \hat{Y}(l_n) \right)_+ \right\rangle_c^{ve} = \frac{\delta^n \ln[\mathcal{Z}(\beta, \xi)]}{\delta \xi(l_1) \cdots \delta \xi(l_n)} \quad (2.81)$$

esta definição continua sendo válida mesmo quando H' e ξ , ou ambos, são zero.

2.3 Teorema do "linked cluster"

Inicialmente vamos considerar a Grand Função de Partição (GFP) (2.75) em presença de campos de Grassmann ξ

$$\mathcal{Z}(\beta, \xi) = \text{Tr} \{ U(\beta, \xi) \} \quad (2.82)$$

onde

$$U(\beta, \xi) = U(\beta, 0, \xi) = \exp(-\beta H_0) S_{H_0}(\beta, \xi) \quad (2.83)$$

Seguindo o procedimento padrão, faremos uma expansão formal de $S_{H_0}(\beta, \xi)$, levando em conta que os operadores $H'(\tau)$ e $H_e(\tau, \xi)$ são bosônicos e podem ser deslocados dentro do ordenamento temporal, mesmo através de operadores de férmions, sem mudanças de sinal. Além disso $S_{H_0}(\beta, \xi)$ pode ser expresso de duas maneiras diferentes: pela Eq. (2.65)

$$S_{H_0}(\beta, \xi) = \exp(\beta H_0) U(\beta, \xi) = \exp_+ \left\{ - \int_0^\beta d\tau [H'(\tau) + H_e(\tau, \xi)] \right\} \quad (2.84)$$

ou pelas Eqs. (2.67-2.70)

$$S_{H_0}(\beta, \xi) = \left(S_{H_0}^0(\beta) \mathcal{E}(\beta, \xi) \right)_+ \quad , \quad (2.85)$$

com

$$S_{H_0}^0(\beta) = \exp_+ \left\{ - \int_0^\beta d\tau H'(\tau) \right\} \quad , \quad (2.86)$$

$$\mathcal{E}(\beta, \xi) = \exp_+ \left\{ - \int_0^\beta d\tau H_e(\tau, \xi) \right\} \quad . \quad (2.87)$$

Temos duas escolhas possíveis para esta expansão: expandir toda a exponencial em (2.84) ou somente $S_{H_0}^0(\beta)$ em (2.85). Estas duas escolhas originam regras diagramáticas diferentes que coincidem no limite $\xi = 0$. Vamos escolher a segunda opção, ou seja, expandir $S_{H_0}^0(\beta)$ porque as regras diagramáticas são iguais às obtidas para $\xi = 0$, exceto para a regra derivada da conservação do número de partículas que falha quando $\xi \neq 0$. Um termo típico dessa expansão é

$$\frac{(-1)^n}{n!} \int_0^\beta d\tau_1 \cdots \int_0^\beta d\tau_n \text{Tr} \left\{ \exp(-\beta H_0) (H'(\tau_1) \cdots H'(\tau_n) \mathcal{E}(\beta, \xi))_+ \right\} \quad , \quad (2.88)$$

que é o resultado usual, a não ser pela presença do $\mathcal{E}(\beta, \xi)$ que se transforma na identidade I quando $\xi = 0$. Vamos representar o primeiro termo dessa expansão por $\mathcal{Z}_0(\beta, \xi)$, que é igual a grand função de partição do sistema não perturbado ($H' = 0$), ou seja

$$\mathcal{Z}_0(\beta, \xi) = \text{Tr} \left\{ \exp(-\beta H_0) \exp_+ \left(- \int_0^\beta d\tau H_e(\tau, \xi) \right)_+ \right\} \quad . \quad (2.89)$$

Continuando, é conveniente reescrever a perturbação H' (veja a Eq. (2.31)) em uma forma mais compacta

$$H'(\tau) = \sum_{l,l'} V(l, l') Y(l) Y(l') \quad , \quad (2.90)$$

onde $Y(l)$ está expresso na representação de interação

$$Y(l) \equiv Y_\gamma(\tau) = \exp(\tau \mathcal{H}_0) Y_\gamma \exp(-\tau \mathcal{H}_0) \quad , \quad (2.91)$$

com \mathcal{H}_0 dado pela Eq. (2.30). Vamos empregar Y_γ para descrever os operadores de Hubbard X ou os operadores de criação e destruição de férmions C^+ e C ordinários, assim como seus Hermiteanos conjugados, com o índice γ fazendo a necessária identificação. Os únicos coeficientes de acoplamento $V(l, l')$ diferentes de zero são aqueles

que correspondem a correta combinação de índices l e l' em (2.31). O fator $1/2$ não é necessário em (2.90) se somente combinamos termos para os quais $Y(l)$ corresponde aos elétrons f e $Y(l')$ corresponde aos elétrons de condução (para obter essa ordem no segundo termo do parenteses da Eq. (2.31), precisamos anticomutar dois operadores do tipo Fermi). Substituindo a Eq. (2.90) em (2.88) teremos

$$\begin{aligned} \downarrow \\ \mathcal{Z}_V^? \end{aligned} \quad \frac{(-1)^n}{n!} \mathcal{Z}_o(\beta, \xi) \int_0^\beta d\tau_1 \sum_{l_1, l'_1} V(l_1, l'_1) \cdots \\ \cdots \int_0^\beta d\tau_n \sum_{l_n, l'_n} V(l_n, l'_n) \langle (Y(l_1)Y(l'_1) \cdots Y(l_n)Y(l'_n))_+ \rangle^\xi, \quad (2.92)$$

onde empregamos "médias ξ " definidas por:

$$\langle (Y(l_1)Y(l'_1) \cdots Y(l_n)Y(l'_n))_+ \rangle^\xi \equiv \frac{\langle (Y(l_1)Y(l'_1) \cdots Y(l_n)Y(l'_n)) \mathcal{E}(\beta, \xi) \rangle_+}{\langle \mathcal{E}(\beta, \xi) \rangle}, \quad (2.93)$$

com o símbolo $\langle \cdots \rangle$ indicando médias não perturbadas usuais ($H' = 0$ e $\xi = 0$). A definição (2.93) tem a mesma forma da expansão para $\xi = 0$, exceto que agora temos "médias ξ " ao invés de médias comuns.

A partir desse ponto, a derivação da expansão em cumulantes é efetuada tomando como base a propriedade geral dos cumulantes (veja [3] pg. 131), estendida neste trabalho, para campos de Grassman $\xi \neq 0$ e expressa no seguinte teorema

Teorema 1 : A média $\langle (Y(l_1) \cdots Y(l_n))_+ \rangle^\xi =$ soma de produtos de correlações cumulantes no qual cada termo corresponde a uma partição dos argumentos $l_1 \cdots l_n$ e, toda partição possível, aparece uma e somente uma vez. *Todo termo da expansão tem o sinal da permutação que ordena todos os seus operadores fermiônicos na ordem que estes mesmos operadores tem no lado esquerdo da igualdade.*

Esse teorema também é válido quando as médias apresentam operadores bosônicos. Sua demonstração se encontra no apêndice A e representa uma extensão do Teorema 1, para o modelo de Ising, estudado no primeiro capítulo dessa tese. Esse tipo mais geral de média foi considerado por Hubbard [2] e pode ser usado para estudar propriedades como a susceptibilidade magnética. Devemos ainda enfatizar que as médias ξ não são números, mas pertencem ao espaço de Grassmann e não comutam entre si

$$\langle (Y(l_1))_+ \rangle^\xi \langle (Y(l_2))_+ \rangle^\xi = - \langle (Y(l_2))_+ \rangle^\xi \langle (Y(l_1))_+ \rangle^\xi \quad (2.94)$$

O Teorema 1 tem validade geral (H' e ξ diferentes de zero), mas as médias cumulantes ξ que aparecem a partir da decomposição das médias na Eq. (2.93) correspondem aquelas definidas em (2.81) com $H' = 0$ ($v = 0$), ou seja

$$\left[\langle (Y(t_1) \cdots Y(t_n))_+ \rangle_c^\xi = \frac{\delta^n \ln[\mathcal{Z}_0(\beta, \xi)]}{\delta \xi(t_1) \cdots \delta \xi(t_n)} \right], \quad (2.95)$$

com \mathcal{Z}_0 expresso pela relação (2.89). A seguir, explicitaremos alguns exemplos de decomposição de médias ξ em médias cumulantes

$$\langle (Y(t_1))_+ \rangle_c^\xi = \langle (Y(t_1))_+ \rangle_c^\xi, \quad (2.96)$$

$$\langle (Y(t_1)Y(t_2))_+ \rangle_c^\xi = \langle (Y(t_1)Y(t_2))_+ \rangle_c^\xi + \langle (Y(t_1))_+ \rangle_c^\xi \langle (Y(t_2))_+ \rangle_c^\xi, \quad (2.97)$$

$$\begin{aligned} \langle (Y(t_1)Y(t_2)Y(t_3))_+ \rangle_c^\xi &= \langle (Y(t_1)Y(t_2)Y(t_3))_+ \rangle_c^\xi + \\ &+ \langle (Y(t_1))_+ \rangle_c^\xi \langle (Y(t_2)Y(t_3))_+ \rangle_c^\xi - \langle (Y(t_2))_+ \rangle_c^\xi \langle (Y(t_1)Y(t_3))_+ \rangle_c^\xi + \\ &+ \langle (Y(t_3))_+ \rangle_c^\xi \langle (Y(t_1)Y(t_2))_+ \rangle_c^\xi + \langle (Y(t_1))_+ \rangle_c^\xi \langle (Y(t_2))_+ \rangle_c^\xi \langle (Y(t_3))_+ \rangle_c^\xi. \end{aligned} \quad (2.98)$$

O próximo passo na derivação é expandir as médias ξ que aparecem na Eq. (2.92) em médias cumulantes do tipo (2.96) a (2.98). Como neste caso, $H' = 0$, dois operadores Y que correspondem a elétrons f em sítios diferentes, ou elétrons de condução com diferentes vetores de onda \vec{k} ou "spin" σ , ou um elétron f e um elétron de condução, são estatisticamente independentes, mesmo quando $\xi = 0$. Como consequência, os únicos cumulantes que aparecem em (2.92) contêm somente operadores Y de elétrons f no mesmo sítio ou somente operadores c com o mesmo \vec{k} ou "spin" σ , enquanto todos os outros cumulantes da expansão se anulam. A expansão gráfica que faremos a seguir é baseada neste resultado. A propriedade chave desta expansão não é a "localização" dos operadores Y , mas sim sua independência estocástica. Este fato permite o mesmo tipo de expansão cumulante usado por Hubbard no tratamento de seu modelo [2], onde todos os operadores que correspondem aos nossos Y 's são operadores "locais", enquanto no caso do Hamiltoniano de Anderson Periódico temos também operadores C que correspondem a funções de Bloch estendidas. O Teorema 1 é a base para uma expansão diagramática em termos de diagramas de vértices (pontos) e linhas. Vamos associar as médias cumulantes do tipo (2.96) a

(2.98) aos vértices, representar com um círculo cheio os vértices dos elétrons f (VF) que correspondem a cumulantes de operadores de Hubbard X e com um círculo vazio os vértices dos elétrons C (VC), que correspondem a cumulantes de operadores de fermi ordinários $C_{k\sigma}^\dagger$ e $C_{k\sigma}$. Na expansão da grand função de partição (2.82), todos os vértices são "internos", ou seja, todos os seus operadores $Y(l)$ se originam da perturbação de hibridização H' e aparecem em termos da forma (2.92) somados sobre todos os índices γ e integrados sobre os tempos τ , ambos caracterizados pelos índices l e l' . Diagramas que possuem somente linhas internas, são chamados de diagramas "livres" ou de "vácuo".

Cada linha incide em dois vértices diferentes e, devido ao tipo de interação usado como perturbação (hibridização), só pode ligar um VC a um VF. As linhas estão associadas aos coeficientes $V(l, l')$ de H' . Após a decomposição das médias ξ de (2.92) em cumulantes, vamos associar uma coleção de diagramas a cada ordem n na expansão. Nesta expansão surgem diagramas conectados e desconectados, com seus respectivos fatores de simetria. Na próxima seção apresentaremos regras detalhadas para calcular a contribuição associada a cada diagrama. Como as somas sobre os sítios da rede nessa expansão são irrestritas, podemos ter vértices diferentes associados ao mesmo sítio da rede (veja [8]) e a contribuição de um diagrama desconectado será igual ao produto das contribuições de suas componentes conectadas. Desse modo, recuperamos o teorema do "linked cluster", e podemos dizer que a expansão da grand função de partição (2.82), é igual a soma de todos os diagramas conectados da expansão (2.92) (para uma demonstração formal desse teorema, veja o trabalho do Englert [5]). Observe que, embora as contribuições dos diagramas sejam variáveis de Grassman para $\xi \neq 0$, todos os diagramas de "vácuo" tem um número par de operadores Y (Isto acontece devido a forma da interação perturbativa) e sua contribuição comuta com a de qualquer outro diagrama. O restante do cálculo segue a derivação de Wortis [3] para o modelo de Ising clássico (veja seção (1.3)) da tese.

É conveniente associar um índice α a cada um dos diagramas conectados topologicamente distintos, e indicar por W_α a contribuição do diagrama α . Somando todos os termos de (2.92) teremos

$$\mathcal{Z}(\beta, \xi) = \mathcal{Z}_o(\beta, \xi) \exp \left\{ \sum_\alpha W_\alpha \right\} \quad , \quad (2.99)$$

onde W_α já se encontra dividido pelo fator de simetria do diagrama correspondente g_α como será discutido na próxima seção. O Potencial Grand Canônico (PGC) para hibridização não nula é dado por

$$\Omega(\beta, \xi) = -k_B T \ln \{ \mathcal{Z}(\beta, \xi) \} \quad , \quad (2.100)$$

onde k_B é a constante de Boltzmann. Em todo o trabalho vamos medir a temperatura T em unidades de k_B .

Calculando logaritmos nos dois membros da Eq. (2.99) e usando a expressão do PGC em (2.100), podemos escrever a variação no PGC como

$$\Omega(\beta, \xi) - \Omega_0(\beta, \xi) = -T \left\{ \sum_{\alpha} W_{\alpha} \right\}, \quad (2.101)$$

onde $\Omega_0(\beta, \xi)$ é o valor de $\Omega(\beta, \xi)$ quando a perturbação $H' = 0$.

A Eq. (2.101) expressa o Teorema do "Linked Cluster" para o PGC. Com isso, enunciamos o

Teorema 2: A variação no Potencial Grand Canônico (PGC) devido a perturbação é igual a soma das contribuições de todos os diagramas de "vácuo" conectados e topologicamente distintos.

Esse teorema representa uma extensão do teorema 2, estudado na seção 1.3 do primeiro capítulo para o modelo de Ising. Para construir qualquer diagrama de vácuo para $\xi \neq 0$ aplicamos a

Regra 1 :

1. Marque qualquer número de vértices localizados f VF (círculos cheios) e de condução c VC (círculos vazios).
2. Adicione n linhas internas, cada uma ligando um VF a um VC.
3. Pelo menos uma linha precisa incidir em cada vértice, de modo que, o número máximo de cada tipo de vértices é igual à ordem n do termo na expansão perturbativa (2.92).
4. Associe em pares e de um modo arbitrário todas as linhas internas que incidem em cada um dos vértices (quando existe um número ímpar de linhas uma delas não deve ser emparelhada). Deste modo, as linhas formam anéis abertos e fechados: atribua a cada um desses anéis um dado sentido, indicado por flechas sobre as linhas.

Observe que não existe restrições quanto ao número de linhas que pode incidir em cada vértice quando $\xi \neq 0$. Quando $\xi = 0$, as médias ξ satisfazem a conservação de partículas e devido a forma da perturbação H' , somente um número par de linhas pode incidir em cada vértice (as únicas linhas internas para o modelo de Anderson periódico, correspondem a operadores de criação e destruição de um elétron).

Para $\xi = 0$, o Teorema de Wick junto com Teorema 1 discutido anteriormente, mostra que cumulantes com mais de dois operadores de criação e destruição de Fermi $C_{k\sigma}^\dagger$ e $C_{k\sigma}$ precisam se anular. Os resultados para $\xi = 0$ são apresentados na seguinte regra

Regra 2: Empregue a regra 1 com a seguinte restrição

5. Somente um número par de linhas internas pode incidir em qualquer vértice num diagrama de vácuo. Deve existir somente duas linhas incidindo em cada VC.

Devemos observar que não estudamos a validade do teorema de Wick para $\xi \neq 0$, porque após uma eventual derivação de um dado diagrama em relação a ξ , faremos $\xi = 0$ ao final dos cálculos (este é o procedimento padrão para a derivação das aproximações Φ -deriváveis do capítulo 4 dessa tese). Por esse processo, um VC com uma única linha interna pode ser transformado em outro com duas linhas internas e que não se anula quando fazemos $\xi = 0$ (veja a seção 4.1, onde demonstramos que a aproximação de cadeias é uma Φ -derivável "exata"). A contribuição dos VC com mais de duas linhas internas se anula quando $\xi = 0$, desse modo, só iremos considerar VC's com uma ou duas linhas internas quando $\xi \neq 0$.

2.4 Regras diagramáticas no espaço real

1.4

Nesta seção, além dos diagramas de vácuo, também vamos considerar diagramas "fixos" com linhas externas (veja definição na seção 1.3 do capítulo 1). Esses diagramas irão aparecer no cálculo das funções de Green $\langle \langle \hat{Y}(l_1) \cdots \hat{Y}(l_n) \rangle \rangle_+$, da próxima seção. Assim, na expansão perturbativa teremos de calcular médias ξ que contêm vários operadores externos Y "fixos", além daqueles que se originam da perturbação H' . Para representar um operador externo em um diagrama, vamos usar um segmento externo ligado ao vértice c ou f (essa convenção é a mesma usada na seção 1.3 do modelo de Ising - veja Fig (1.7)c). Na perturbação H' existem somente operadores Y_γ que criam ou destroem um único elétron. Entretanto, também vamos considerar operadores de Hubbard externos mais gerais do tipo Bose, que mudam o estado de um sítio local sem mudar o seu número de elétrons. Esses operadores são adequados para calcular propriedades como a susceptibilidade magnética. A seguir, os operadores do tipo Fermi irão se referir aos que criam ou destroem um elétron e os do tipo Bose aos que mudam o estado local, sem mudar o número de elétrons. Vamos chamar de linhas de Fermi ou de Bose àquelas que representam os correspondentes operadores externos em um diagrama (no caso do MAP todas as linhas internas são de Fermi). A regra para desenhar diagramas de ordem n na teoria de perturbação

quando $\xi \neq 0$ e quando existem r operadores externos fixos $Y(l_1), \dots, Y(l_r)$ que podem ser do tipo Fermi ou do tipo Bose é expressa por:

Regra 3:

1. Marque qualquer número de vértices localizados f (VF) e de vértices de condução c (VC).
2. Desenhe r linhas externas com índices correspondentes aos operadores externos $Y(l_1), \dots, Y(l_r)$. Cada linha externa incide em um (VF) quando o operador Y está associado aos elétrons f e a um (VC) quando está associado a elétrons de condução. Desenhe n linhas internas, cada uma conectando um (VF) a um (VC).
3. Pelo menos uma linha, interna ou externa, incide em cada vértice.
4. Associe arbitrariamente em pares todas as linhas internas e linhas de Fermi externas incidindo em cada vértice (quando existe um número ímpar de linhas uma delas não deve ser emparelhada). Dessa forma, as linhas de Fermi formam anéis abertos ou fechados. Assinale a cada um desses anéis um dado sentido indicado por flechas sobre as linhas.

Quando $\xi = 0$ teremos a seguinte regra:

Regra 4 :

Empregue a regra 3 com a seguinte restrição:

5. O número total de linhas de Fermi, internas ou externas, incidindo em cada vértice é par. Deve existir somente duas linhas de Fermi incidindo em cada vértice de condução (VC).

Para calcular a contribuição dos diagramas discutidos anteriormente, vamos considerar o Hamiltoniano em sua forma mais geral, definido nas Eqs. (2.29) a (2.31), discutindo posteriormente o limite de $U = \infty$ como caso especial. As regras são basicamente as mesmas obtidas por Hubbard [2], mas adaptadas para o nosso modelo. Neste ponto, torna-se necessário ser mais específico sobre os índices l dos operadores $Y(l)$ que aparecem em (2.90) que reescrevemos a seguir

$$H'(\tau) = \sum_{l,l'} V(l,l') Y(l) Y(l') \quad , \quad (2.102)$$

com $Y(l) = Y_\gamma(\tau)$ na representação de interação.

Vamos introduzir um índice de sinal $u = \pm$, de forma que quando o correspondente $Y_\gamma(\tau)$ for o operador de Hubbard X_j^{ba} , usaremos $\gamma = (f; j, \alpha, u)$, com $u = (-)$ e com

o índice α identificando a transição $|a\rangle \rightarrow |b\rangle$ e sujeito a restrição de que o estado $|a\rangle$ tenha um elétron a mais que o estado $|b\rangle$. A transição inversa $(X_j^{(ba)\dagger})$ é descrito pelo mesmo α , mas com $u = (+)$. O índice j identifica o sítio e f é usado somente quando é necessário evitar confusão. Esta notação é representada a seguir

$$Y_{(f;j,ba,u)}(\tau) = \begin{cases} X_j^{ba}(\tau) & \text{se } u = - \\ X_j^{(ba)\dagger}(\tau) & \text{se } u = + \end{cases} \quad (2.103)$$

Do mesmo modo, quando $Y_\gamma = C_{\vec{k}\sigma}$ vamos usar $\gamma = (c; \vec{k}, \sigma, u)$ com $u = (-)$ e $u = (+)$ para $Y_\gamma = C_{\vec{k}\sigma}^\dagger$, ou seja:

$$Y_{(c;\vec{k},\sigma,u)}(\tau) = \begin{cases} C_{\vec{k}\sigma}(\tau) & \text{se } u = - \\ C_{\vec{k}\sigma}^\dagger(\tau) & \text{se } u = + \end{cases} \quad (2.104)$$

Para evitar repetir o mesmo termo na Eq. (2.102), vamos supor que $V(l, l')$ é diferente de zero somente quando o primeiro índice corresponde a um operador X . Como esses coeficientes não dependem de τ ou τ' é conveniente escrever

$$V(j, \alpha, \vec{k}, \sigma, u) = \begin{cases} V(f; j, \alpha, +; c; \vec{k}, \sigma, -) = V_{j,ba,\vec{k},\sigma} & \text{se } u = + \\ -V(f; j, \alpha, -; c; \vec{k}, \sigma, +) = V_{j,ba,\vec{k},\sigma}^* & \text{se } u = - \end{cases}, \quad (2.105)$$

onde aparece um sinal negativo em $V_{j,ba,\vec{k},\sigma}^*$, porque anticomutamos os dois operadores tipo Fermi que aparecem na interação (2.102). Entretanto, este sinal será absorvido durante o cálculo do sinal de cada diagrama.

Não é necessário associar um parâmetro u a operadores Y_γ do tipo Bose. Para unificar a notação, vamos manter o u , mas colocando sempre $u = 1$ para estes operadores e não vamos fazer nenhuma restrição aos dois estados $|a\rangle$ e $|b\rangle$ da transição $\alpha = (b, a)$ como foi feito para os operadores do tipo Fermi.

Para calcular a contribuição de um dado diagrama para $\xi \neq 0$, obtido a partir das Regras 3 e 4, usaremos a seguinte regra

Regra 5:

1. Associe a cada vértice iônico (VF) um índice de sítio j_s e a cada linha interna, um tempo imaginário τ e um índice u_s . Ao lado VF da linha interna, associe um operador X com índices mudos α_s e $\pm u_s$ e do lado do vértice de condução (VC) os índices mudos \vec{k}_s , σ_s e $\mp u_s$. Utilize $+u_s$ no lado da linha para o qual apontam as setas do item 4 da regras 1 a 4 e $-u_s$ ao lado oposto. Cada linha externa já está associada pelo seus índices a um operador Y (veja o item 2 da regra 3). Observe que os operadores externos também podem ser do tipo Bose.

2. Forme o produto dos seguintes fatores:

- (a) Para cada vértice de elétrons localizados f (VF), associe um fator $\left\langle \left(Y(f; j_s, \alpha_1, \pm u_1, \tau_1) \cdots Y(f; j_s, \alpha_p, \pm u_p, \tau_p) \right)_+ \right\rangle_c^\xi$ quando existirem p linhas incidindo nesse vértice. Os índices α , u e τ são iguais aos valores assinalados para as linhas externas.
- (b) Para cada vértice de elétrons de condução (VC), associe um fator $\left\langle \left(Y(c; \vec{k}_s, \sigma_1, \mp u_1, \tau_1) \cdots Y(c; \vec{k}_s, \sigma_p, \mp u_p, \tau_p) \right)_+ \right\rangle_c^\xi$, quando existirem p linhas incidindo neste vértice ($p = 1, 2$). Os índices u , σ e τ são iguais aos valores assinalados para as linhas externas.
- (c) Um fator $V(j_s, \alpha, k, \sigma, \pm u)$ para cada linha interna ligando um (VF) no sítio j_s com índices α , $\pm u$ a um (VC) com índices \vec{k} , σ e $\mp u$. Quando $\xi \neq 0$, multiplique também o sinal $\pm u$ usado neste fator (este $\pm u$ é absorvido nas regras de sinal para $\xi = 0$).
- (d) Uma delta de Kronecker $\delta(j_i, j_s)$ para cada linha externa no sítio j_i do tipo X , incidindo em um sítio iônico (VF) com índice j_s e uma delta $\delta(\vec{k}_i, \vec{k}_s)$ para cada linha externa de operador C com vetor de onda \vec{k}_i incidindo em um (VC) com linha interna de índice \vec{k}_s . Os índices j_s e \vec{k}_s são mudos, mas as deltas de Kronecker deste item tomam o cuidado de fixar seus valores quando existe uma linha externa incidindo em um (VF) ou em um (VC). Quando H_0 é independente do "spin" σ , o cumulante ξ do item (b) desta regra, se anula a não ser que todos os índices de "spin" σ sejam iguais, do mesmo modo, o cumulante do item (a) se anula, a não ser que os índices de sítio j sejam iguais.
- (e) Um ± 1 determinado pelas regras dadas no apêndice B.
- (f) Um fator de simetria $1/g$ determinado pelas regras do apêndice C.

3. Some o produto resultante em relação aos:

- (a) Índices j_s de todos os (VF) e os índices α , de todos os operadores iônicos X internos de todos os (VF).
- (b) Índices \vec{k}_s de todos os (VC) e os índices σ_s de todos os operadores C internos de todos os (VC).
- (c) Índices u_s de todas as linhas internas.
- (d) Integre entre 0 e β sobre os tempos imaginários τ_s associados a todas as linhas internas.

Quando $\xi = 0$, o número de diagramas topologicamente distintos é drasticamente reduzido, mas poucas modificações na Regra 5 são necessárias e teremos:

Regra 6: (contribuição de um dado diagrama com $\xi = 0$)

Devemos seguir a Regra 5, mas mudando o item 2(b) em

2(b'). Para cada (VC) um fator $\left\langle \left(Y(c; \vec{k}_s, \sigma_2, -u_2, \tau_2) Y(c; \vec{k}_s, \sigma_1, +u_1, \tau_1) \right)_+ \right\rangle_+^\xi$, onde os índices 1 correspondem às linhas com flechas apontando no sentido do (VC).

2.5 Expansão diagramática para as funções de Green

As Funções de Green (FG) em presença dos campos externos de Grassman ξ são definidas pelas médias (consulte a Eq. (2.80))

$$G[Y(l_1), \dots, Y(l_n), \xi] = \left\langle \left(\hat{Y}(l_1) \cdots \hat{Y}(l_n) \right)_+ \right\rangle_+^{v\xi} = \frac{\left\langle \left(Y(l_1) \cdots Y(l_n) S_{H_0}^0(\beta) \mathcal{E}(\beta, \xi) \right)_+ \right\rangle_{\mathcal{H}_0}}{\left\langle \left(S_{H_0}^0(\beta) \mathcal{E}(\beta, \xi) \right)_+ \right\rangle_{\mathcal{H}_0}}, \quad (2.106)$$

com $S_{H_0}^0(\beta)$ e $\mathcal{E}(\beta, \xi)$ dados pelas Eqs. (2.69) e (2.70), respectivamente.

Para a FG definida pela Eq. (2.106), usaremos o mesmo tipo de expansão empregado no caso do Teorema do "Linked Cluster" para o cálculo do potencial grand canônico da seção 2.3. O numerador é igual a soma de todas as contribuições de todos os diagramas topologicamente distintos, construídos de acordo com a regra 3 para $\xi \neq 0$ e a regra 4 para $\xi = 0$, enquanto no denominador só aparecem contribuições de diagramas de "vácuo", obtidos a partir da regra 1 para $\xi \neq 0$ e a regra 2 para $\xi = 0$. Todas as contribuições são calculadas de acordo com as regras 5 para $\xi \neq 0$ e a regra 6 para $\xi = 0$. Seguindo os mesmos argumentos usados por Hubbard [2] (pag. 92), concluímos que o denominador na Eq. (2.106) cancela exatamente todos os diagramas com partes de "vácuo" do numerador, ou seja, subdiagramas que não têm linhas externas e que estão desconectados do resto do diagrama. Podemos expressar a regra para calcular as funções de Green através do seguinte teorema

Teorema 3: A função de Green $G[Y(l_1), \dots, Y(l_n), \xi]$ é igual a soma de todas as contribuições gráficas de diagramas conectados e topologicamente distintos, calculados de acordo com a regra 5 para $\xi \neq 0$ e a regra 6 para $\xi = 0$ e desenhados de acordo com a regra 3 para $\xi \neq 0$ e a regra 4 para $\xi = 0$.

2.6 Regras diagramáticas para o espaço recíproco

Nesta seção vamos calcular a transformada de Fourier da função de Green no espaço e no tempo para $\xi = 0$. Primeiro, consideraremos a transformada de Fourier em relação ao tempo

$$G(\gamma_1, \tau_1; \dots; \gamma_n, \tau_n) = \left\langle \left(\hat{Y}(\gamma_1, \tau_1) \cdots \hat{Y}(\gamma_n, \tau_n) \right)_+ \right\rangle_{\mathcal{H}}, \quad (2.107)$$

com os operadores \hat{Y} na representação de Heisenberg, com o tempo τ no intervalo $\beta \geq \tau \geq 0$ e com γ caracterizando o operador $Y(\gamma)$. Além dos operadores $Y(\gamma)$ que aparecem na perturbação H' , vamos também considerar operadores de Hubbard do tipo Bose, que não mudam o número de elétrons no estado considerado. Usaremos a mesma notação para ambos os tipos de operadores f , mas, como discutido anteriormente, colocaremos $u = 1$ para todos os operadores do tipo Bose e não faremos qualquer restrição aos estados a e b quando somarmos sobre todas as transições correspondentes $\alpha = (b, a)$.

Para fazer a transformada de Fourier das FG, é essencial que elas obedeçam a condição de contorno

$$\begin{aligned} & \left\langle \left(\hat{Y}(\gamma_1, \tau_1) \cdots \hat{Y}(\gamma_j, \tau_j = \beta) \cdots \hat{Y}(\gamma_n, \tau_n) \right)_+ \right\rangle_{\mathcal{H}}^v = \\ & \pm \left\langle \left(\hat{Y}(\gamma_1, \tau_1) \cdots \hat{Y}(\gamma_j, \tau_j = 0) \cdots \hat{Y}(\gamma_n, \tau_n) \right)_+ \right\rangle_{\mathcal{H}}^v, \end{aligned} \quad (2.108)$$

em relação a todos os operadores $\hat{Y}(\gamma_1, \tau_1) \cdots \hat{Y}(\gamma_n, \tau_n)$, com o sinal $(-)$ correspondendo a operadores do tipo Fermi e o sinal $(+)$ a operadores do tipo Bose. Na prova da Eq. (2.108) é necessário ter um número par de operadores do tipo Fermi, o que não acontece quando $\xi \neq 0$, por esta razão vamos considerar nessa seção somente o caso $\xi = 0$. Outra propriedade que não se cumpre mais quando $\xi \neq 0$, é a invariância do sistema frente a translações na rede.

Quando a Eq. (2.108) é satisfeita para todas as variáveis, podemos tratar as FG como anti-periódicas (operadores do tipo-Fermi) ou periódicas (operadores do tipo-Bose) com período β , ou seja

$$\left\langle \left(\hat{Y}(\gamma_1, \tau_1) \cdots \hat{Y}(\gamma_n, \tau_n) \right)_+ \right\rangle_{\mathcal{H}} =$$

$$\left(\beta^{-\frac{n}{2}} \right) \sum_{\omega_1, \dots, \omega_n} \left\langle \left(\hat{Y}(\gamma_1, \omega_1) \cdots \hat{Y}(\gamma_n, \omega_n) \right)_+ \right\rangle_{\mathcal{H}} \exp[-i(\omega_1 \tau_1 + \dots + \omega_n \tau_n)] \quad , \quad (2.109)$$

a notação $(\dots)_+$ dos coeficientes de Fourier na Eq. (2.109) é puramente simbólica, uma vez que o ordenamento temporal não tem significado no espaço recíproco. As frequências ω_j são diferentes para os dois tipos de operadores $Y(\gamma)$

$$\omega_j = \frac{\pi \nu_j}{\beta} = \begin{cases} \nu_j = 0, \mp 2, \mp 4 \dots & \text{tipo Bose} \\ \nu_j = 1, \mp 3, \mp 5 \dots & \text{tipo Fermi} \end{cases} \quad (2.110)$$

Para fazer a transformada espacial de Fourier devemos nos lembrar que os operadores dos elétrons de condução $C_{\vec{k}_s}$ já estão no espaço recíproco, sendo necessário apenas transformar os operadores do tipo f (tipo Fermi ou Bose). Para uma função de Green com r operadores do tipo Fermi ou Bose e $n - r$ operadores do tipo c podemos escrever

$$\begin{aligned} & \left\langle \left(\hat{Y}(f, \tau; 1) \cdots \hat{Y}(f, \tau; r) \hat{Y}(c, \tau; r+1) \cdots \hat{Y}(c, \tau; n) \right)_+ \right\rangle_{\mathcal{H}} = \\ & \beta^{-\frac{n}{2}} N_s^{-\frac{n}{2}} \sum_{\vec{k}_1 \dots \vec{k}_r} \sum_{\omega_1 \dots \omega_n} \exp[-i(\vec{k}_1 u_1 \cdot \vec{R}_1 + \cdots + \vec{k}_r u_r \cdot \vec{R}_r) - i(\omega_1 \tau_1 + \cdots + \omega_n \tau_n)] \times \\ & \times \left\langle \left(\hat{Y}(f, \omega; 1) \cdots \hat{Y}(f, \omega; r) \hat{Y}(c, \omega; r+1) \cdots \hat{Y}(c, \omega; n) \right)_+ \right\rangle_{\mathcal{H}} \quad (2.111) \end{aligned}$$

onde R_j é a posição do sítio j , e por simplicidade, empregamos a seguinte notação abreviada:

$$\begin{aligned} \hat{Y}(f, \tau; s) &= \hat{Y}(f; j_s, \alpha_s, u_s, \tau_s) \\ \hat{Y}(c, \tau; s) &= \hat{Y}(c; \vec{k}_s, \sigma_s, u_s, \tau_s) \end{aligned} \quad (2.112)$$

e

$$\begin{aligned} \hat{Y}(f, \omega; s) &= \hat{Y}(f; \vec{k}_s, \alpha_s, u_s, \omega_s) \\ \hat{Y}(c, \omega; s) &= \hat{Y}(c; \vec{k}_s, \sigma_s, u_s, \omega_s) \end{aligned} \quad (2.113)$$

Com a mesma notação a transformada inversa é

$$\left\langle \left(\hat{Y}(f, \omega; 1) \cdots \hat{Y}(f, \omega; r) \hat{Y}(c, \omega; r+1) \cdots \hat{Y}(c, \omega; n) \right) \right\rangle_{\mathcal{H}} = \beta^{-\frac{n}{2}} N_s^{-\frac{n}{2}} \sum_{j_1 \cdots j_r} \int_0^\beta d\tau_1 \cdots \int_0^\beta d\tau_n \exp[+i(\vec{k}_1 u_1 \cdot \vec{R}_1 + \cdots + \vec{k}_r u_r \cdot \vec{R}_r) + i(\omega_1 \tau_1 + \cdots + \omega_n \tau_n)] \times \left\langle \left(\hat{Y}(f, \tau; 1) \cdots \hat{Y}(f, \tau; r) \hat{Y}(c, \tau; r+1) \cdots \hat{Y}(c, \tau; n) \right) \right\rangle_{\mathcal{H}} \quad (2.114)$$

As Eqs: (2.111) e (2.114) são ligeiramente diferentes das equações obtidas por Hubbard [2], pois incluímos o parâmetro $u = \pm 1$ na dependência exponencial. O parâmetro u é conveniente para organizar nossos cálculos, mas não o incluímos na parte temporal da exponencial, pois não é útil neste caso.

A partir da invariância frente a translações temporais (H não depende do tempo), podemos mostrar que as FG nas Eqs. (2.109) e (2.114) se anulam, a não ser que

$$\omega_1 + \omega_2 + \cdots + \omega_n = 0 \quad (2.115)$$

Para provar a propriedade correspondente para os vetores de onda \vec{k}_j na Eq. (2.114), é necessário transformar os operadores dos elétrons de condução C para a representação de Wannier

$$C_{j\sigma}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{N_s}} \sum_{\vec{k}} \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{R}_j) C_{\vec{k}\sigma}^\dagger \quad (2.116)$$

Substituindo a Eq. (2.116) no lado direito de (2.114) e usando a invariância frente a translações na rede, obtemos que a função de Green em (2.114) se anula, a não ser que

$$\vec{k}_1 u_1 + \vec{k}_2 u_2 + \cdots + \vec{k}_n u_n = 0 \quad (2.117)$$

Como vimos anteriormente, os cumulantes que aparecem na Regra 6 correspondem a perturbação "desligada", ou seja, $H' = 0$ e todos os $Y(\gamma)$ em qualquer um deles precisa ser do tipo f e pertencer ao mesmo sítio ou ser do tipo c e ter o mesmo vetor de onda \vec{k} (e mesmo σ quando H_0 é independente do spin). Devido a invariância do sistema frente a translações na rede, os cumulantes locais que aparecem na Regra 6.2.a são independentes da posição do sítio e não é necessário fazer sua transformada espacial de Fourier, por outro lado, os $Y(\gamma)$ dos cumulantes de condução da regra 6.2.b já foram transformados. Assim, para obter a versão transformada de Fourier

da regra 6, teremos apenas de efetuar a transformada das variáveis temporais para as frequências nos cumulantes correspondentes. Com isso podemos escrever

$$\langle (Y(f; j, \alpha_p, u_p, \tau_p) \cdots Y(f; j, \alpha_1, u_1, \tau_1))_+ \rangle_c =$$

$$\beta^{-\frac{p}{2}} \sum_{\omega_1 \cdots \omega_p} \exp[-i(\omega_1 \tau_1 + \cdots + \omega_p \tau_p)] \langle (Y(j, \alpha_p, u_p, \omega_p) \cdots Y(j, \alpha_1, u_1, \omega_1))_+ \rangle_c, \quad (2.118)$$

$$\langle (Y(c; \vec{k}, \sigma_2, -u_2, \tau_2) Y(c; \vec{k}, \sigma_1, u_1, \tau_1))_+ \rangle_c =$$

$$\beta^{-1} \sum_{\omega_1, \omega_2} \exp[-i(\omega_1 \tau_1 + \omega_2 \tau_2)] \langle (C(\vec{k}, \sigma_2, -u_2, \omega_2) C(\vec{k}, \sigma_1, u_1, \omega_1))_+ \rangle_c. \quad (2.119)$$

Devemos observar que a invariância temporal garante que a Eq. (2.115) seja satisfeita para os cumulantes dependentes da frequência das Eqs. (2.118) e (2.119).

Para continuar com a transformação da Regra 6, vamos expressar a FG no lado direito da Eq. (2.114) como uma soma de médias cumulantes, com cada uma delas correspondendo a um diagrama. Na contribuição de cada diagrama, introduzimos as Eqs. (2.118) e (2.119), efetuamos explicitamente todas as integrações sobre τ e todas as somas irrestritas sobre os sítios j . Na integração sobre τ existem duas possibilidades: o τ corresponde a um operador externo ou a uma linha interna.

Quando τ_j corresponde a um operador externo $Y(\gamma_j, \tau_j)$, o integrando na Eq. (2.114) tem dois fatores: um $\exp(i\omega_j \tau_j)$ que vem da Eq. (2.114) e outro $\exp(-i\omega_s \tau_j)$ que vem da substituição das Eqs. (2.118) e (2.119) na Eq. (2.114). Como ω_j e ω_s são do mesmo tipo (tipo Fermi ou Bose - veja Eq. (2.110)), a integral se anula, a não ser que, $\omega_j = \omega_s$, e da soma sobre todos os ω , nas Eqs. (2.118) e (2.119) somente a frequência externa ω_j permanece.

Quando τ_s pertence a uma linha interna, a integração vem da expansão perturbativa (2.92) e o integrando é $\exp[-i(\omega_s + \omega'_s)\tau_s]$, onde ω_s e ω'_s se originam da expansão com a Eqs. (2.118) ou (2.119) dos dois cumulantes da Regra 6 que contém o operador C e o operador X da linha interna. A integração é novamente zero a não ser que, $\omega_s + \omega'_s = 0$, e podemos associar somente uma dessas duas frequências da linha interna nas regras transformadas.

Com a parte espacial, aplicamos a transformada de Fourier somente aos operadores externos X na Eq. (2.114). Assim, é conveniente escrever explicitamente a dependência com \vec{R}_j , da constante de acoplamento da Eq. (2.105)

$$V(j, \alpha, \vec{k}, \sigma, \pm u) = V(\alpha, \vec{k}, \sigma, \pm u) N_s^{-\frac{1}{2}} \exp(iu \vec{k} \cdot \vec{R}_j) \quad (2.120)$$

Dessa equação vemos que a expansão perturbativa associa um fator $\exp(iu \vec{k} \cdot \vec{R}_j)$ a cada linha interna com o mesmo u e \vec{R}_j que estão associados aos correspondentes operadores X (veja Eq. (2.92) e Regra 6), assim como, uma soma irrestrita sobre todos os sítios j .

Todos os \vec{k} satisfazem condições de contorno periódicas e as somas sobre os sítios devem se anular, a não ser que a soma de todos os produtos $u \vec{k}$ no sítio seja zero (a relação (2.117) é satisfeita em cada vértice).

Após esta discussão podemos enunciar a regra para calcular a contribuição de um diagrama obtido a partir da Regra 4

Regra 7:

1. Associe a cada linha interna um momento \vec{k}_s , uma frequência ω_s e um índice $\pm u_s$. Associe índices mudos α_s e $\pm u_s$, aos operadores X no lado do vértice f (VF) da linha interna, e índices mudos \vec{k}_s , σ_s e $\mp u_s$, aos operadores C do lado do vértice c (VC) dessa linha. Use $+u_s$ e $+\omega_s$ do lado das linhas para o qual as flechas apontam (consulte o item 4 da Regra 4) e $-u_s$ e $-\omega_s$ do lado oposto. Associe às linhas externas os índices dos operadores externos correspondentes, ou seja, o momento \vec{k}_s , a frequência ω_s , o parâmetro u_s e a transição $\alpha_s = (b_s, a_s)$ para os operadores X e a componente de "spin" σ_s para os operadores C (sempre usaremos $+u_s$ e $+\omega_s$ para as linhas externas).
2. Forme o produto dos seguintes fatores:
 - (a) Para cada (VF) com $s = 1, 2, \dots, p$ linhas internas ou externas incidindo nesse vértice o fator

$$N_s \delta(\pm u_p \vec{k}_p \pm \dots \pm u_2 \vec{k}_2 \pm u_1 \vec{k}_1) \times \left\langle (Y(j, \alpha_p, \pm u_p, \pm \omega_p) \cdots Y(j, \alpha_1, \pm u_1, \omega_1))_+ \right\rangle_c, \quad (2.121)$$

onde \vec{k}_s é o momento, ω_s a frequência da transição α_s e o parâmetro u_s são os índices dos operadores Y associados à linha s (sempre usaremos $+u_s$ e $+\omega_s$ para as linhas externas).

(b) Para cada (VC) um fator

$$\left\langle \left(C(\vec{k}_2, \sigma_2, -u_2, -\omega_2) C(\vec{k}_1, \sigma_1, u_1, \omega_1) \right)_+ \right\rangle_c, \quad (2.122)$$

onde $\vec{k}_1, \sigma_1, u_1, \omega_1$ são os parâmetros das linhas que apontam em direção aos (VC). Como discutimos anteriormente, este cumulante se anula, a não ser que $\vec{k}_1 = \vec{k}_2, u_1 = u_2$ e $\omega_1 = \omega_2$. Quando os estados de Bloch $|\vec{k}, \sigma\rangle$ são auto-estados de H_0 , temos também $\sigma_1 = \sigma_2$ e o fator indicado por (2.122) se torna

$$\frac{\delta(\vec{k}_1, \vec{k}_2) \delta(u_1, u_2) \delta(\sigma_1, \sigma_2) \delta(\omega_1, \omega_2)}{i\omega_1 + u_1 \varepsilon(\vec{k}_1, \sigma_1)}, \quad (2.123)$$

onde os parâmetros com índice 1 correspondem novamente às linhas com a flecha apontando no sentido dos (VC). Quando a linha que sai do vértice c é externa com um dado u e um dado ω , colocaremos $-u_2 = u$ e $-\omega_2 = \omega$.

- (c) Um fator $V(\alpha, \vec{k}, \sigma, \pm u)$ para cada linha interna com índices $\alpha, \pm u$ no lado (VF) e índices \vec{k}, σ e $\mp u$ no lado (VC).
- (d) Um fator ± 1 determinado pelas regras do apêndice B.
- (e) Um fator de simetria $1/g$ determinado pelas regras do Apêndice C.
- (f) Um fator $1/\sqrt{N_s}$ para cada linha interna externa.

3. Some o produto resultante em relação a:

- (a) O momento \vec{k}_s , as frequências ω_s e os índices u_s de todas as linhas internas. Multiplique cada soma sobre os momentos $1/\sqrt{N_s}$.
- (b) Os índices α_s dos operadores Y no lado (VF) de todas as linhas internas.
- (c) O índice σ_s dos operadores C no lado (VC) de todas as linhas internas.

Dois pontos devem ser enfatizados:

i) As frequências de cada cumulante local, no item 2.a dessa regra, satisfazem a Eq. (2.115), reduzindo deste modo, para um o número de somas nas frequências em cada (VF).

ii) As regras também são válidas para diagramas de "vácuo" e se aplicam ao cálculo da grand função de partição com o teorema do "Linked Cluster".

Capítulo 3

FUNÇÕES DE GREEN APROXIMADAS

No capítulo 2, discutimos a expansão perturbativa em cumulantes para o potencial grand canônico e para as FG do Hamiltoniano generalizado (2.29) - (2.31). Nesse capítulo vamos considerar um caso particular do modelo generalizado: o modelo de Anderson no limite $U \rightarrow \infty$, onde teremos duas configurações iônicas: uma não degenerada ($J_1 = 0$) e outra correspondendo a um “dublete de spin” ($J_2 = 1/2$), com a ocupação dupla sempre vazia. Serão apresentados resultados para o limite atômico e para a banda de condução larga. Vamos calcular duas aproximações para a FG de uma partícula: a Aproximação de Cadeias (AC) e a Aproximação dos Múltiplos Anéis (AMA), que correspondem a soma de diferentes famílias de infinitos diagramas. Com estas FG, calcularemos o número de ocupação médio por sítio dos elétrons localizados f e dos elétrons de condução c .

3.1 Funções de Green livres

As funções de Green livres são obtidas quando não existem interações presentes no sistema. Usando uma notação geral podemos escrever

$$G^0(\gamma_2\tau_2, \gamma_1\tau_1) \equiv \langle (Y(\gamma_2\tau_2)Y(\gamma_1\tau_1))_+ \rangle, \quad (3.1)$$

onde a dependência em τ é dada na Eq. (2.46) e

$$\langle A \rangle = \frac{\text{Tr} \{ \exp(-\beta\mathcal{H}_0) A \}}{\text{Tr} \{ \exp(-\beta\mathcal{H}_0) \}} \quad (3.2)$$

é a média não perturbada de A . Nesta seção, vamos considerar somente operadores

do tipo Fermi Y_γ com $\gamma = (c; \vec{k}, \sigma, u)$ ou $\gamma = (f; j, \alpha, u)$ (veja as Eqs. (2.103, 2.104)). As únicas funções de Green diferentes de zero são:

$$\begin{aligned} & \langle (Y(f; j_2, \alpha_2, u_2, \tau_2) Y(f; j_1, \alpha_1, u_1 = -u_2, \tau_1))_+ \rangle \equiv \\ & G_{fj_2\alpha_2u_2}^o(\tau_2, \tau_1) \delta(j_1, j_2) \delta(\alpha_1, \alpha_2) \end{aligned} \quad (3.3)$$

e

$$\begin{aligned} & \langle (Y(c; \vec{k}_2, \sigma_2, u_2, \tau_2) Y(c; \vec{k}_1, \sigma_1, u_1 = -u_2, \tau_1))_+ \rangle \equiv \\ & G_{c\vec{k}_2\sigma_2u_2}^o(\tau_2, \tau_1) \delta(\vec{k}_1, \vec{k}_2) \delta(\sigma_1, \sigma_2) \end{aligned} \quad (3.4)$$

mais as duas FG obtidas pela troca de + com - (supomos que os estados c são auto-estados da componente de "spin" σ), que se anulam quando $H' = 0$. A partir da Eq. (3.3), expressando os operadores Y na representação de Heisenberg e considerando os dois ordenamentos temporais possíveis, obtemos a FG livre para os elétrons f

$$G_{fj\alpha u}^o(\tau_2, \tau_1) = \exp[\epsilon_\alpha(\tau_2 - \tau_1)] \{ \theta(\tau_2 - \tau_1) \langle X_j^{bb} \rangle - \theta(\tau_1 - \tau_2) \langle X_j^{aa} \rangle \} \quad (3.5)$$

onde $\epsilon_\alpha = \epsilon_b - \epsilon_a$ e $\alpha = (b, a)$ com o estado iônico $|a\rangle$ tendo um elétron a mais que o estado iônico $|b\rangle$. Quando o sistema apresenta invariância translacional, $\langle X^{cc} \rangle = \langle X_j^{cc} \rangle$, todas essas médias não dependerão do sítio j e teremos

$$G_{fj\alpha u}^o(\tau_2, \tau_1) \equiv G_{f\alpha u}^o(\tau_2, \tau_1) \quad (3.6)$$

A FG para os elétrons de condução é dada por

$$\begin{aligned} & G_{c\vec{k}\sigma u}^o(\tau_2, \tau_1) = \langle (C_{\vec{k}\sigma}(\tau_2) C_{\vec{k}\sigma}^+(\tau_1))_+ \rangle = \\ & \exp[-\epsilon_{\vec{k}\sigma}(\tau_2 - \tau_1)] \{ \theta(\tau_2 - \tau_1) \langle C_{\vec{k}\sigma} C_{\vec{k}\sigma}^+ \rangle - \theta(\tau_1 - \tau_2) \langle C_{\vec{k}\sigma}^+ C_{\vec{k}\sigma} \rangle \} \end{aligned} \quad (3.7)$$

Devemos ainda observar que existe uma completa correspondência entre as FG nas Eqs. (3.5) e (3.7): $\langle X_j^{bb} \rangle$ e $\langle C_{\vec{k}\sigma} C_{\vec{k}\sigma}^+ \rangle$ são os números de ocupação dos estados $|b\rangle$ e $|0\rangle$, com um elétron a menos que os estados $|a\rangle$ e $|\sigma\rangle$ respectivamente, enquanto: $\langle X_j^{aa} \rangle$ e $\langle C_{\vec{k}\sigma}^+ C_{\vec{k}\sigma} \rangle$ correspondem aos estados $|a\rangle$ e $|\sigma\rangle$ com um elétron a mais que $|b\rangle$ e $|0\rangle$. Além disso, $\epsilon_\alpha = \epsilon_b - \epsilon_a$ corresponde a $-\epsilon_{\vec{k}\sigma}$ porque consideramos $\epsilon_\sigma = 0$ para o estado $|0\rangle$.

Quando existe invariância frente a translações na rede e no tempo é mais conveniente trabalhar com a transformada de Fourier das FG. Mas para isso, teremos de

anular os campos de Grassman ξ , introduzidos no desenvolvimento da expansão em cumulantes

$$G^o(\gamma_2\omega_2, \gamma_1\omega_1) \equiv \langle (Y(\gamma_2\omega_2)Y(\gamma_1\omega_1))_+ \rangle, \quad (3.8)$$

onde os índices $\nu_s = \pm 1, \pm 3, \dots$ estão associados as frequências de Fourier ω_s por $\omega_s = i\pi\nu_s/\beta$. Usando a Eq. (2.114) podemos calcular a transformada de Fourier da Eq. (3.3) no espaço e no tempo

$$\langle (Y(f; \vec{k}_2, \alpha_2, u_2, \omega_2) Y(f; \vec{k}_1, \alpha_1, u_1, \omega_1))_+ \rangle \equiv G_{f, \alpha_2 u_2}^o(\omega_2) \Delta(u_1 \vec{k}_1 + u_2 \vec{k}_2) \Delta(u_1 + u_2) \delta(\alpha_1, \alpha_2) \Delta(\omega_1 + \omega_2), \quad (3.9)$$

onde denotamos as deltas de Kronecker por $\Delta(s) = \delta(s, 0)$ com s só podendo assumir valores discretos. O caráter local dos elétrons f torna $G_{f, \alpha, u}^o(\omega)$ independente dos \vec{k} e sua expressão no espaço das frequências é muito simples

$$G_{f, \alpha, u}^o(\omega) = \int_0^\beta G_{f, \alpha, u}^o(\tau, 0) \exp[i\omega\tau] d\tau = -\frac{D_\alpha}{i\omega - u\epsilon_\alpha}, \quad (3.10)$$

com

$$D_\alpha = \langle \{X_\alpha; X_\alpha^+\} \rangle = \langle X^{bb} \rangle_o + \langle X^{aa} \rangle_o. \quad (3.11)$$

Para os elétrons c obtemos

$$\langle (Y(c; \vec{k}_2, \sigma_2, u_2, \omega_2) Y(c; \vec{k}_1, \sigma_1, u_1, \omega_1))_+ \rangle \equiv$$

$$G_{c, \vec{k}_2, \sigma_2, u_2}^o(\omega_2) \Delta(u_1 \vec{k}_1 + u_2 \vec{k}_2) \Delta(u_1 + u_2) \delta(\sigma_1, \sigma_2) \Delta(\omega_1 + \omega_2), \quad (3.12)$$

onde

$$G_{c, \vec{k}, \sigma, u}^o(\omega) = \int_0^\beta G_{c, \vec{k}, \sigma, u}^o(\tau, 0) \exp[i\omega\tau] d\tau = -\frac{1}{i\omega + u\epsilon_{\vec{k}, \sigma}}. \quad (3.13)$$

Devemos observar que estas FG foram calculadas no ensemble grand canônico, com $\epsilon_{\vec{k}, \sigma}$ e ϵ_b, ϵ_a em $\epsilon_\alpha = \epsilon_b - \epsilon_a$ definidas nas Eqs. (2.27) e (2.28). O fator $1/\beta$ na Eq. (2.114) cancela uma integração em τ nas Eqs. (3.10) e (3.13). Vamos seguir a convenção de sinais de Negele e Orland [44] usada anteriormente no capítulo 2, ou seja, a continuação analítica das Eqs. (3.10) e (3.13), para o eixo real, obtidas pela substituição $i\omega \rightarrow z$, produz o negativo da transformada de Fourier das FG de tempo real correspondentes.

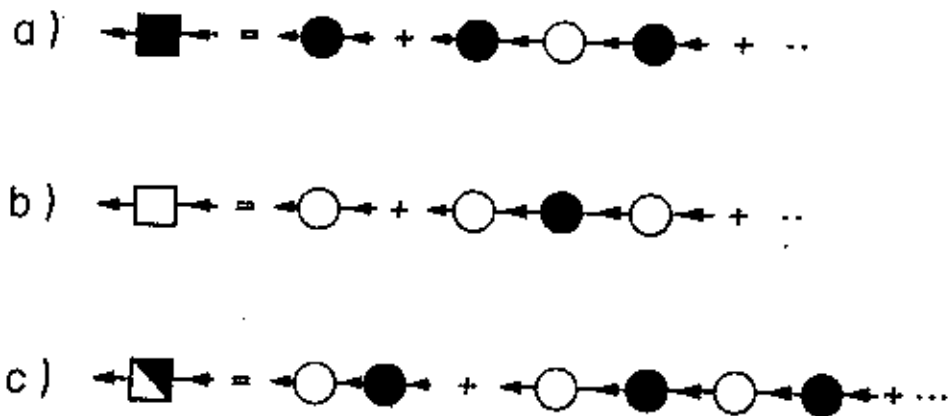


Figura 3.1: Diagramas para a aproximação de cadeias (AC) a) Família de diagramas que produzem a FG dos elétrons f b) Família de diagramas que correspondem as FG dos elétrons de condução c) Família de diagramas correspondentes às FG mistas. Usamos o símbolo à esquerda de a, b e c para indicar a soma infinita de diagramas à sua direita.

3.2 Aproximação de cadeias

Esta aproximação foi considerada anteriormente por Hewson [12] para o MAP e foi obtida por outros métodos tanto para o (MAP) quanto para o modelo $SU(N)$ [38, 50], mas com uma energia dos elétrons f renormalizada que não aparece na expansão em cumulantes.

Vamos definir a Aproximação de Cadeias (AC) para as FG dos elétrons f e dos elétrons c como a soma dos infinitos diagramas representados nas figuras (3.1a) e (3.1b) respectivamente. Os diagramas para as FG “mistas” são mostrados na figura (3.1c): um elétron f é destruído em um sítio e um elétron c é criado em outro sítio ou vice-versa.

Estamos interessados em sistemas que apresentam invariância frente a translações na rede e no tempo. Neste caso, a transformada de Fourier é simples porque em cada vértice existe conservação das frequências ω_s , (cf. Eq. 2.115) e dos momentos \vec{k}_s (cf. Eq. 2.117). Usando a Regra 7 do capítulo 2 na aproximação de cadeias, vemos que de todas as somas em frequências e momentos, apenas um momento \vec{k} e uma frequência ω permanece em cada diagrama. Para os elétrons f teremos da Fig. (3.1a)

$$\left((\hat{Y}(f; \vec{k}_2, \alpha_2, u_2 = -, \omega_2) \hat{Y}(f; \vec{k}_1, \alpha_1, u_1, \omega_1))_+ \right)_{\mathcal{H}} \equiv \Delta(u_2 \vec{k}_2 + u_1 \vec{k}_1) \Delta(u_2 + u_1) \Delta(\omega_2 + \omega_1) G_{\alpha_2 \alpha_1}^{ff}(\vec{k}_2, \omega_2) \quad (3.14)$$

A notação do lado esquerdo desta equação é simbólica, e devemos ter em mente que ela é a transformada de Fourier da função de Green exata $\left((\hat{Y}(\gamma, \tau) \hat{Y}(\gamma', \tau'))_+ \right)_{\mathcal{H}}$, onde

$$\langle A \rangle_{\mathcal{H}} = \text{Tr} \{ \exp(-\beta \mathcal{H}) A \} / \text{Tr} \{ \exp(-\beta \mathcal{H}) \} \quad (3.15)$$

é a média calculada com o Hamiltoniano completo.

Usando a Regra 7 do capítulo 2 e as Eqs. (3.9,3.13) obtemos

$$G_{\alpha \alpha'}^{ff}(\vec{k}, \omega) = G_{f, \alpha, -}^o(\omega) \left\{ \delta(\alpha, \alpha') + A_{\alpha \alpha'}(\vec{k}, \omega) + \sum_{\alpha_1} A_{\alpha \alpha_1}(\vec{k}, \omega) A_{\alpha_1 \alpha'}(\vec{k}, \omega) + \dots \right\} \quad (3.16)$$

com

$$A_{\alpha \alpha'}(\vec{k}, \omega) = \sum_{\alpha} V_{\alpha \vec{k} \alpha'} V_{\alpha' \vec{k} \alpha}^* \frac{D_{\alpha'}}{(i\omega - \epsilon_{\vec{k}\alpha}) (i\omega + \epsilon_{\alpha'})} \quad (3.17)$$

onde omitiremos o subíndice de ω_s , sempre que não existir possibilidade de confusão das frequências de Matsubara $i\omega_s$, com as frequências reais ao longo do eixo real.

A seguir, vamos definir a matriz $\mathbf{A}(\mathbf{k}, \omega)$ com elementos $A_{\alpha \alpha'}(\vec{k}, \omega)$, o que nos permite escrever a Eq. (3.16) na forma

$$G_{\alpha \alpha'}^{ff}(\vec{k}, \omega) = G_{f, \alpha, -}^o(\omega) [\mathbf{I} - \mathbf{A}(\mathbf{k}, \omega)]_{\alpha \alpha'}^{-1} \quad (3.18)$$

com $[\mathbf{I}]_{\alpha \alpha'} = \delta(\alpha, \alpha')$. Resultados similares são obtidos para as FG dos elétrons c , $G_{\alpha \alpha'}^{cc}(\vec{k}, \omega)$ e para as duas FG "mistas" $G_{\alpha \alpha'}^{cf}(\vec{k}, \omega)$ e $G_{\alpha \alpha'}^{fc}(\vec{k}, \omega)$. A derivação das Eqs. (3.14,3.18) é válida para o modelo geral (veja as Eqs. (2.29) - (2.31)).

3.3 O modelo de Anderson periódico com $U = \infty$

Nesse caso, existem duas transições $\alpha = (o, \sigma)$ com somente dois valores de σ ; a extensão ao Modelo SU(N) é simples, mas não faremos essa discussão aqui [32, 50]. Se supomos que a perturbação H' conserva a componente de "spin" ao longo do eixo usado para definir σ , os únicos $V_{\alpha\vec{k}\sigma}$ não nulos são $V_{(o,+),\vec{k}\uparrow}$ e $V_{(o,-),\vec{k}\downarrow}$, com as componentes de "spin" dos elétrons f sendo representadas por (+) e (-) e as dos elétrons c com (\uparrow) e (\downarrow). Também podemos considerar um campo magnético ao longo do eixo de quantização de "spin" e usar valores diferentes para $\epsilon_{\vec{k}\uparrow}$ e $\epsilon_{\vec{k}\downarrow}$ e para ϵ_{f+} e ϵ_{f-} , mas vamos supor que o potencial de hibridização não depende de σ . Com isso podemos escrever

$$V((0, +), \vec{k}, \uparrow, u = +) = V((0, -), \vec{k}, \downarrow, u = +) = V_{\vec{k}} \quad (3.19)$$

A matriz $\mathbf{A}(\mathbf{k}, \omega)$ é diagonal e representa as transições $\alpha = (o, \sigma)$, ou seja

$$A_{\sigma\sigma'}(\vec{k}, \omega) = |V_{\vec{k}}|^2 \frac{D_{\sigma}}{(i\omega - \epsilon_{\vec{k}\sigma})(i\omega - \epsilon_{f\sigma})} \delta(\sigma, \sigma') \quad (3.20)$$

e a matriz inversa $[I - \mathbf{A}(\mathbf{k}, \omega)]$ é trivial, e pode ser escrita como

$$G_{\sigma\sigma'}^{ff}(\vec{k}, \omega) = -\frac{D_{\sigma} (i\omega - \epsilon_{\vec{k}\sigma})}{(i\omega - \epsilon_{\vec{k}\sigma})(i\omega - \epsilon_{f\sigma}) - D_{\sigma} |V_{\vec{k}}|^2} \delta(\sigma, \sigma') \quad (3.21)$$

que é similar ao caso não correlacionado, mas com uma hibridização reduzida $|V_{\vec{k}}|^2$ multiplicada pelo fator $D_{\sigma} = (X_{o\sigma} + X_{\sigma\sigma})$. A continuação analítica destas FG, obtidas pela substituição $i\omega \rightarrow z$, tem dois polos $\epsilon_{1\sigma}$ e $\epsilon_{2\sigma}$, para cada componente de "spin" σ

$$\epsilon_{i,\sigma}(\vec{k}) = \frac{1}{2} \left\{ \epsilon_{\vec{k}\sigma} + \epsilon_{f\sigma} \pm \sqrt{(\epsilon_{\vec{k}\sigma} - \epsilon_{f\sigma})^2 + 4D_{\sigma} |V_{\vec{k}}|^2} \right\} \quad (3.22)$$

onde usamos + para $i = 1$ e - para $i = 2$. Omitindo o índice σ para simplificar a notação, podemos escrever a Eq. (3.21) na forma

$$G_{\sigma\sigma}^{ff}(\vec{k}, \omega) = -\frac{A_{\vec{k}}}{i\omega - \epsilon_1(\vec{k})} - \frac{B_{\vec{k}}}{i\omega - \epsilon_2(\vec{k})} \quad (3.23)$$

onde

$$A_{\vec{k}} = \frac{\epsilon_1(\vec{k}) - \epsilon_{\vec{k}}}{\epsilon_1(\vec{k}) - \epsilon_2(\vec{k})} D_{\sigma} \quad ; \quad B_{\vec{k}} = \frac{\epsilon_{\vec{k}} - \epsilon_2(\vec{k})}{\epsilon_1(\vec{k}) - \epsilon_2(\vec{k})} D_{\sigma} \quad (3.24)$$

A função de Green dos elétrons de condução é dada pela contribuição dos diagramas na Fig. (3.1b) e pode ser escrita como

$$G_{\sigma\sigma'}^{cc}(\vec{k}, \omega) = -\frac{(i\omega - \epsilon_{f\sigma})}{(i\omega - \epsilon_{\vec{k}\sigma})(i\omega - \epsilon_{f\sigma}) - D_{\sigma} |V_{\vec{k}}|^2} \delta(\sigma, \sigma') \quad . \quad (3.25)$$

As funções de Green locais para os elétrons f e c correspondendo a esta aproximação são dadas por:

$$C_{f,\sigma}(\omega) = \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}} G_{\sigma\sigma}^{ff}(\vec{k}, \omega) = \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}} \frac{G_{f,\sigma}^o(\omega)}{1 - |V_{\vec{k}}|^2 G_{f,\sigma}^o(\omega) G_{\vec{k},\sigma}^o(\omega)} \quad , \quad (3.26)$$

e

$$C_{c,\sigma}(\omega) = \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}} G_{\sigma\sigma}^{cc}(\vec{k}, \omega) = \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}} \frac{G_{\vec{k},\sigma}^o(\omega)}{1 - |V_{\vec{k}}|^2 G_{f,\sigma}^o(\omega) G_{\vec{k},\sigma}^o(\omega)} \quad . \quad (3.27)$$

Nestas equações devemos usar as FG não perturbadas (3.10) e (3.13)

$$G_{f,\sigma}^o(\omega) = -\frac{D_{\sigma}}{i\omega - \epsilon_{f\sigma}} \quad , \quad (3.28)$$

e

$$G_{\vec{k},\sigma}^o(\omega) = -\frac{1}{i\omega - \epsilon_{\vec{k},\sigma}} \quad , \quad (3.29)$$

que são independentes do sítio, pois o sistema apresenta invariância translacional.

Por simplicidade vamos considerar uma banda retangular com largura $2D$, centrada na energia E_0 , tal que, a densidade de estados por unidade de energia, por sítio e por "spin" é

$$\rho_o(\omega) = \rho_o = \frac{1}{2D} \quad -D + E_0 < \omega + \mu < D + E_0 \quad , \quad (3.30)$$

onde ω é a variável de energia real e está deslocada de μ , porque no ensemble grand canônico usamos variáveis de energia $\epsilon = E - \mu$. Com este modelo de banda podemos obter facilmente uma expressão analítica para $C_{f,\sigma}(\omega)$

$$C_{f,\sigma}(\omega) = G_{f,\sigma}^o(\omega) \left\{ 1 - G_{f,\sigma}^o(\omega) \rho_o |V|^2 \ln [R^o(\omega)] \right\} \quad , \quad (3.31)$$

com a suposição

$$V_{\vec{k}} = V \quad , \quad (3.32)$$

correspondendo a uma hibridização puramente local e

$$R^o(\omega) = \frac{(i\omega - \epsilon_1^m)(i\omega - \epsilon_2^m)}{(i\omega - \epsilon_1^M)(i\omega - \epsilon_2^M)} \quad (3.33)$$

Os ϵ_i^m e ϵ_i^M são respectivamente os valores mínimo e máximo de cada uma das “bandas” $\epsilon_{i,\sigma}(\vec{k})$ na AC, onde usamos $i = 1$ para a “banda superior” e $i = 2$ para a “banda inferior” (cf. Eq. 3.22). Para os elétrons c obtemos

$$C_{c,\sigma}(\omega) = \rho_o \ln [R^o(\omega)] \quad (3.34)$$

3.4 Aproximação dos múltiplos anéis

Os diagramas que definem a correção dos múltiplos anéis à AC são apresentados na Fig. (3.2) e a Aproximação dos Múltiplos Anéis (AMA) é obtida adicionado-se esses diagramas aos da aproximação de cadeias da Fig (3.1).

Existem muitos diagramas de anéis diferentes na AMA, mas iniciaremos a análise com o mais simples de todos e que não está incluído na AC. Este diagrama é o primeiro na Fig. (3.2a), e está repetido na Fig. (3.3) para identificarmos todos os índices necessários ao cálculo de sua contribuição, que de acordo com a regra 7 do capítulo 2 vem dada por

$$\left\langle \left(\hat{Y}(f; \vec{k}, \alpha, u, \omega) \hat{Y}(f; \vec{k}', \alpha', u', \omega') \right) \right\rangle_{+H} \equiv \Delta(u\vec{k} + u'\vec{k}') \Delta(u + u') \Delta(\omega + \omega') S_{\alpha\alpha'}^{ff}(\vec{k}, u, \omega) \quad (3.35)$$

onde

$$S_{\alpha\alpha'}^{ff}(\vec{k}, u, \omega) = -\frac{1}{N} \sum_{\alpha_1\alpha_2} \sum_{\vec{k}_1\omega_1\sigma_1} \frac{V(\alpha_1, \vec{k}_1, \sigma_1, -) V(\alpha_2, \vec{k}_1, \sigma_1, +)}{i\omega_1 + \epsilon(\vec{k}_1, \sigma_1)} \times \left\langle (X(\alpha, u, \omega) X(\alpha', -u, -\omega) X(\alpha_1, u_1 = -, -\omega_1) X(\alpha_2, u_2 = +, \omega_1)) \right\rangle_{+c} \quad (3.36)$$

onde devemos observar que nesta equação, existe um cumulante com quatro operadores X do tipo Fermi (A regra do produto no mesmo sítio (2.12), torna estes operadores diferentes dos operadores de Fermi “verdadeiros”). Os cumulantes de ordem superior dos operadores X são diferentes de zero, devido as correlações que foram incorporadas na construção dos estados iônicos. Para obter as médias correspondentes à esses operadores, vamos empregar um procedimento desenvolvido inicialmente por Yang e Wang [47] para operadores X do tipo-Bose e que foi generalizado posteriormente

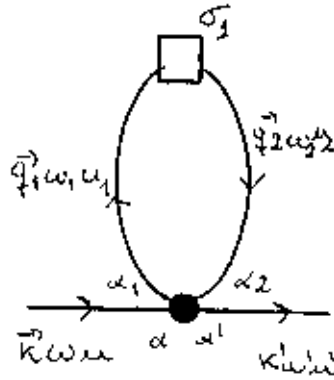


Figura 3.3: Primeiro diagrama da Fig (3.2a) com a indicação dos índices adequados ao cálculo de sua contribuição.

onde

$$S_{\sigma}^{\circ}(\omega) = -\frac{1}{N} \sum_{\vec{k}} |V_{\vec{k}}|^2 \left\{ [D_{\sigma}(1 - D_{\sigma}) - x_{\sigma}^2] K_{\sigma}(\omega) \beta I_{1,\sigma}^{\circ}(\vec{k}) - \right. \\ \left. - [D_{\sigma}(1 - D_{\sigma}) + x_{\sigma}] K_{\sigma}^2(\omega) G_{\vec{k},\sigma}^{\circ}(\omega) - D_{\sigma} [K_{\sigma}(\omega) I_{2,\sigma}^{\circ}(\vec{k}) + K_{\sigma}^2(\omega) I_{1,\sigma}^{\circ}(\vec{k})] \right\} \quad (3.38)$$

e

$$x_{\sigma} = \langle X_{\sigma\sigma} \rangle \quad , \quad (3.39)$$

$$K_{\sigma}(\omega) = G_{f,\sigma}^{\circ}(\omega)/D_{\sigma} = -\frac{1}{i\omega - \epsilon_{f\sigma}} \quad , \quad (3.40)$$

$$I_{1,\sigma}^{\circ}(\vec{k}) = \frac{1}{\beta} \sum_{\omega_1} G_{\vec{k},\sigma}^{\circ}(\omega_1) K_{\sigma}(\omega_1) \quad , \quad (3.41)$$

$$I_{2,\sigma}^o(\vec{k}) = \frac{1}{\beta} \sum_{\omega_1} G_{\vec{k},\sigma}^o(\omega_1) K_\sigma^2(\omega_1) \quad . \quad (3.42)$$

Um ponto importante que devemos observar é que $S_\sigma^o(\omega)$ na Eq. (3.38) é independente de \vec{k} , o que irá facilitar os cálculos. A partir das técnicas usuais de integração complexa [13], [51] obtemos para campo magnético nulo

$$I_{1,\sigma}^o(\vec{k}) = \frac{f_T(\epsilon_{\vec{k}}) - f_T(\epsilon_f)}{\epsilon_{\vec{k}} - \epsilon_f} \quad , \quad (3.43)$$

$$I_{2,\sigma}^o(\vec{k}) = -\frac{f_T(\epsilon_{\vec{k}}) - f_T(\epsilon_f)}{(\epsilon_{\vec{k}} - \epsilon_f)^2} + \frac{f_T'(\epsilon_f)}{\epsilon_{\vec{k}} - \epsilon_f} \quad , \quad (3.44)$$

onde $f_T(z)$ é a função de Fermi

$$f_T(z) = \frac{1}{1 + \exp(z/T)} \quad , \quad (3.45)$$

e

$$f_T'(z) = \frac{df_T(z)}{dz} \quad . \quad (3.46)$$

Para continuar com a construção da AMA devemos notar que na Fig. (3.2a) existem infinitos diagramas do mesmo tipo do desenhado na Fig. (3.3), e da Eq. (3.38), vemos que para obter a contribuição dessa família é suficiente substituir $G_{\vec{k},\sigma}^o(\omega)$ nas Eqs. (3.38, 3.41, 3.42) pelas FG da Fig. (3.1b) (veja a Eq. 3.34). Se além disso, consideramos a banda de condução retangular (3.30), então podemos somar todos os infinitos diagramas da Fig. (3.2a) e teremos a seguinte contribuição desta família

$$S_\sigma^{CH}(\omega) = -|V|^2 \left\{ A K_\sigma(\omega) + B K_\sigma^2(\omega) C_{c,\sigma}(\omega) + C K_\sigma^2(\omega) \right\} \quad (3.47)$$

onde $C_{c,\sigma}(\omega)$ é dado pela Eq. (3.34) e

$$A = \left[D_\sigma (1 - D_\sigma) - x_\sigma^2 \right] \beta I_1 - D_\sigma I_2 \quad , \quad (3.48)$$

$$B = D_\sigma (1 - D_\sigma) + x_\sigma \quad , \quad (3.49)$$

$$C = -D_\sigma I_1 \quad , \quad (3.50)$$

$$I_1 = \frac{1}{N\beta} \sum_{\omega_1} C_{c,\sigma}(\omega_1) K_\sigma(\omega_1) \quad , \quad (3.51)$$

$$I_2 = \frac{1}{N\beta} \sum_{\omega_1} C_{c,\sigma}(\omega_1) K_{\sigma}^2(\omega_1) \quad (3.52)$$

Com o resultado (3.47), a família de diagramas na Fig. (3.2b) pode ser facilmente somada, e podemos escrever sua contribuição como

$$\tilde{S}_{\sigma}(\vec{k}, \omega) = \frac{S_{\sigma}^{CH}(\omega)}{1 - |V|^2 G_{\sigma\sigma}^{cc}(\vec{k}, \omega) S_{\sigma}^{CH}(\omega)} \quad (3.53)$$

com $G_{\sigma\sigma}^{cc}(\vec{k}, \omega)$ dado pela Eq. (3.25). Finalmente, a FG dos elétrons f na AMA é igual a contribuição da família de diagramas na Fig. (3.2c), que é dada por

$$S_{f,\sigma}(\vec{k}, \omega) = \tilde{S}_{\sigma}(\vec{k}, \omega) \left\{ 1 + |V|^2 G_{k,\sigma}^c(\omega) G_{\sigma\sigma}^{ff}(\vec{k}, \omega) \right\}^2 \quad (3.54)$$

que depende do vetor de onda \vec{k} . Esta expressão se simplifica se notarmos que

$$\left\{ 1 + |V|^2 G_{k,\sigma}^c(\omega) G_{\sigma\sigma}^{ff}(\vec{k}, \omega) \right\} = \frac{(i\omega - \epsilon_{k,\sigma}^+)(i\omega - \epsilon_{f,\sigma})}{(i\omega - \epsilon_{1,\sigma})(i\omega - \epsilon_{2,\sigma})} \quad (3.55)$$

onde $G_{\sigma\sigma}^{ff}(\vec{k}, \omega)$ é a FG definida na Eq. (3.21), e $\epsilon_{1,\sigma}$ e $\epsilon_{2,\sigma}$ são as raízes da Eq. (3.22). Substituindo a Eq. (3.55) em (3.54), considerando a banda de condução retangular (3.30) e incluindo a contribuição da AC dada pelas Eqs. (3.31) para $C_{f,\sigma}(\omega)$ e (3.34) para $C_{c,\sigma}(\omega)$, obtemos a seguinte expressão analítica para as FG dos elétrons f e c na AMA

$$S_{f,\sigma}(\omega) = G_{f\sigma}^c(\omega) + S_{\sigma}^{CH}(\omega) - |V|^2 \rho_0 \left[\frac{D_{\sigma} - (i\omega - \epsilon_{f,\sigma}) S_{\sigma}^{CH}(\omega)}{(i\omega - \epsilon_{f,\sigma})} \right]^2 \ln[R(\omega)] \quad (3.56)$$

$$S_{c,\sigma}(\omega) = -\rho_0 \ln[R(\omega)] \quad (3.57)$$

onde

$$R(\omega) = \frac{(i\omega - \epsilon_1^m)(i\omega - \epsilon_2^m) + |V|^2 (i\omega - \epsilon_{f,\sigma}) S_{\sigma}^{CH}(\omega)}{(i\omega - \epsilon_1^M)(i\omega - \epsilon_2^M) + |V|^2 (i\omega - \epsilon_{f,\sigma}) S_{\sigma}^{CH}(\omega)} \quad (3.58)$$

Todas as FG discutidas aqui são do tipo Matsubara, e para obter a densidade espectral, é necessário fazer a continuação analítica $i\omega \rightarrow z$ dessas funções para o eixo real, com a parte real de z tendo agora frequência real.

3.5 Cálculo dos números de ocupação

Nesta seção vamos estudar algumas propriedades estáticas para o MAP, no limite de $U = \infty$, usando a aproximação de cadeias (AC) e a aproximação dos múltiplos anéis (AMA). Vamos calcular os números de ocupação por sítio e por "spin" dos elétrons f ($n_{f,j,\sigma}$) e dos elétrons c ($n_{c,j,\sigma}$), tanto para o limite atômico quanto para o caso da banda larga.

Os números de ocupação eletrônicos são definidos por

$$n_{f,j,\sigma} = \langle X_{j,\sigma\sigma} \rangle = \langle X_{j,\sigma\sigma}^\dagger X_{j,\sigma\sigma} \rangle \quad (3.59)$$

e

$$n_{c,j,\sigma} = \langle C_{j,\sigma}^\dagger C_{j,\sigma} \rangle \quad , \quad (3.60)$$

onde usamos a representação de Wannier dos operadores C (veja Eq. 2.116). Vamos supor que o sistema é paramagnético, (todos os subíndices de "spin" serão desprezados) e invariante frente a translações na rede. Isso implica que as médias em diferentes sítios são iguais e podemos escrever $n_f = n_{f,j,\sigma}$ e $n_c = n_{c,j,\sigma}$. Para transformar as FG da seção anterior para o espaço real e tempos τ imaginários, vamos usar a Eq. (2.111)

$$\begin{aligned} & \left\langle \left(\hat{Y}(f; j, \sigma\sigma, u, \tau) \hat{Y}(f; j', \sigma\sigma, u', \tau') \right)_+ \right\rangle_{\mathcal{H}} = \\ & \frac{1}{\beta N} \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} \sum_{\omega\omega'} \exp \left[-i \left(u\vec{k} \cdot R_j + u'\vec{k}' \cdot R_{j'} \right) - i(\omega\tau + \omega'\tau') \right] \times \\ & \times \left\langle \left(\hat{Y}(f; \vec{k}, \sigma\sigma, u, \omega) \hat{Y}(f; \vec{k}', \sigma\sigma, u', \omega') \right)_+ \right\rangle_{\mathcal{H}} \quad , \quad (3.61) \end{aligned}$$

onde \vec{R}_j é a posição do sítio j . Uma relação semelhante para a FG dos elétrons c pode ser obtida usando-se a transformação dos operadores $C_{\vec{k},\sigma}$ para a representação de Wannier. Devido a hipótese de invariância do sistema frente a translações na rede e no tempo, a Eq. (3.14) é válida e podemos associar os valores $G_{\sigma\sigma}^{fff}(\vec{k}, \omega)$ aos pontos $i\pi\nu_s/\beta$ ao longo do eixo imaginário de freqüências complexas $z = \omega + iy$, onde ω é a variável de energia real (já deslocada de μ , como discutido anteriormente). Então é possível fazer a continuação analítica dos valores discretos de $G_{\sigma\sigma}^{fff}(\vec{k}, \omega)$ aos semi-planos superior e inferior de freqüências complexas z [51], e a função resultante $\overline{G}_{\sigma\sigma}^{fff}(\vec{k}, z)$ é igual ao negativo da transformada de Fourier de tempo real. O procedimento usual para calcular as propriedades do sistema é empregar as FG de tempo real ou, no nosso caso, sua densidade espectral dada por

$$\rho_{f\sigma}(\vec{k}, \omega) = \frac{1}{\pi} \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \text{Im} \left\{ \overline{G}_{\sigma\sigma}^{ff}(\vec{k}, \omega + i\epsilon) \right\} \quad (\epsilon > 0) \quad (3.62)$$

A FG correspondente a solução exata é analítica fora do eixo real, entretanto, este resultado nem sempre se cumpre para soluções aproximadas. As FG obtidas com a AC satisfazem essa propriedade, o que não é o caso da AMA, que para valores representativos dos parâmetros do sistema pode gerar uma FG não analítica fora do eixo real. Nesse caso, calcularemos as propriedades diretamente a partir da FG de tempo imaginário e usaremos a Eq. (3.61) para relacioná-las as soluções no espaço das frequências. Estamos interessados em calcular os números de ocupação n_f e n_o , e a partir das Eqs. (3.59,3.60) obtemos

$$n_f = \left[\left\langle \left(\hat{Y}(f; j, \sigma\sigma, u = -, \tau = 0) \hat{Y}(f; j', \sigma\sigma, u' = +, \tau' = \eta) \right)_+ \right\rangle_{\mathcal{H}} \right] \quad (3.63)$$

onde $\eta > 0$ e tomaremos $\eta \rightarrow 0$ no final do cálculo. A partir das Eqs. (3.14,3.61) podemos escrever

$$n_f = \frac{1}{\beta N} \sum_{\vec{k}, \omega} \exp[+i\omega\eta] G_{\sigma\sigma}^{ff}(\vec{k}, \omega) \quad (3.64)$$

Substituindo $\tau' = -\eta$ em (3.63) e seguindo o mesmo procedimento teremos os números de ocupação do vácuo

$$n_o = \langle X_{j,\sigma\sigma} \rangle = \langle X_{j,\sigma\sigma} X_{j,\sigma\sigma}^\dagger \rangle = \frac{1}{\beta N} \sum_{\vec{k}, \omega} \exp[-i\omega\eta] G_{\sigma\sigma}^{ff}(\vec{k}, \omega) \quad (3.65)$$

A técnica usualmente empregada para calcular este tipo de soma, é a de transformá-las em integrais no espaço das frequências complexas z . Como função de z , a função de Fermi $f_T(z)$ tem pólos simples com resíduos $-1/\beta$ justamente nos pólos de Matsubara $\omega_s = i\pi\nu_s/\beta$, e com isso, podemos escrever

$$n_f = -\frac{i}{2\pi} \oint_{C_1} f_T(z) \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}} \exp[z\eta] \overline{G}_{\sigma\sigma}^{ff}(\vec{k}, z) dz \quad (3.66)$$

onde o circuito C_1 é mostrado na figura (3.4A). Podemos mostrar que mudando o circuito C_1 no circuito $C_3(A)$ na figura (3.4B), a Eq. (3.66) ainda permanece válida quando $A \rightarrow \infty$, e podemos tomar $\eta \rightarrow 0$. Nesta figura, as linhas onduladas no plano complexo dos circuitos $C_3(A)$ e C_2 representam os "cortes" que podem aparecer nas FG da AMA.

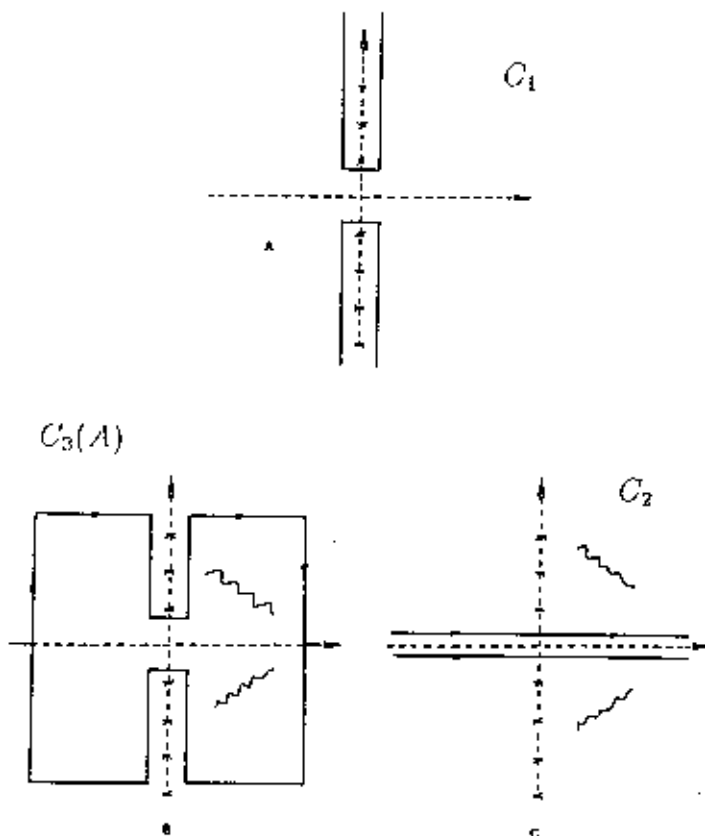


Figura 3.4: Contornos usados na transformação de somas sobre as frequências de Matsubara $\omega_s = i\pi\nu_s/\beta$ em integrações complexas. Nos circuitos (B) e (C) indicamos com linhas onduladas os “cortes” que podem aparecer nas FG da AMA. A) Circuito C_1 usado na Eq. (3.66). B) Circuito $C_3(A)$ produz o mesmo resultado do circuito C_1 , no cálculo de n_f , no limite $A \rightarrow \infty$. C) Circuito C_2 produz o mesmo resultado que o circuito $C_3(\infty)$ quando as FG de Matsubara são analíticas fora do eixo real.

A presença de $\exp[+i\omega\eta]$ na Eq. (3.64), ou o fator $\exp[z\eta]$ na Eq. (3.66), é essencial para provar esta propriedade. Não é possível repetir este procedimento com a Eq. (3.65) devido à mudança do sinal da exponencial. Para trabalhar com essa equação é melhor usar a condição de contorno

$$\left\langle \left(\hat{Y}(\gamma_2, \tau_2) \hat{Y}(\gamma_1, \tau_1 = \beta) \right)_+ \right\rangle_{\mathcal{H}} = - \left\langle \left(\hat{Y}(\gamma_2, \tau_2) \hat{Y}(\gamma_1, \tau_1 = 0) \right)_+ \right\rangle_{\mathcal{H}} \quad , \quad (3.67)$$

que é válida para $0 < \tau_2 < \beta$. Fazendo $\gamma_2 = (f; j, o\sigma, u = -)$ e $\gamma_1 = (f; j, o\sigma, u = +)$ obtemos

$$\begin{aligned} n_o &= \left\langle \left(\hat{Y}(\gamma_2, \eta) \hat{Y}(\gamma_1, 0) \right)_+ \right\rangle_{\mathcal{H}} = - \left\langle \left(\hat{Y}(\gamma_2, \eta) \hat{Y}(\gamma_1, \beta) \right)_+ \right\rangle_{\mathcal{H}} = \\ &= - \frac{i}{2\pi} \oint_{C_1} f_T(z) \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}} \exp[z(\beta - \eta)] \bar{G}_{\sigma\sigma}^{ff}(\vec{k}, z) dz \quad . \end{aligned} \quad (3.68)$$

Como $\beta - \eta > 0$, podemos mudar C_1 em $C_3(A)$ e então tomar os limites $A \rightarrow \infty$ e $\eta \rightarrow 0$:

$$n_o = - \frac{i}{2\pi} \oint_{C_3} (1 - f_T(z)) \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}} \bar{G}_{\sigma\sigma}^{ff}(\vec{k}, z) dz \quad , \quad (3.69)$$

onde usamos $f_T(z) \exp(z\beta) = 1 - f_T(z)$.

Quando $\bar{G}_{\sigma\sigma}^{ff}(\vec{k}, z)$ é analítica fora do eixo real, podemos usar o teorema de Cauchy para deformar o circuito $C_3(\infty)$ no circuito C_2 da Fig. (3.4C). As duas linhas do circuito estão a uma distância $\epsilon > 0$ do eixo real e tomando $\epsilon \rightarrow 0$ obtemos

$$n_f = \int_{-\infty}^{\infty} \rho_f(\omega) f(\omega) d\omega \quad (3.70)$$

$$n_o = \int_{-\infty}^{\infty} \rho_f(\omega) (1 - f(\omega)) d\omega \quad , \quad (3.71)$$

onde

$$\rho_f(\omega) = \frac{1}{\pi} \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \text{Im} \left\{ \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}} \bar{G}_{\sigma\sigma}^{ff}(\vec{k}, \omega + i\epsilon) \right\} \quad (3.72)$$

é a densidade espectral total do elétrons f . Para obter essa equação usamos a propriedade

$$\bar{G}_{\sigma\sigma}^{ff}(\vec{k}, z^*) = \left(\bar{G}_{\sigma\sigma}^{ff}(\vec{k}, z) \right)^* \quad (3.73)$$

que é válida para todas essas FG.

Como já discutimos anteriormente, para certos valores dos parâmetros do modelo, a AMA apresenta comportamento não analítico em pontos fora do eixo real. Nesse caso, não podemos deformar o circuito $C_3(\infty)$ em C_2 , e com isso, as Eqs. (3.70) e (3.71) deixam de ser válidas. Em nossos cálculos, vamos deformar o circuito $C_3(\infty)$ em um circuito retangular que deixa todas as singularidades em seu interior. Com essa geometria, os cálculos numéricos se tornam mais fáceis do que no circuito C_1 .

3.6 Completeza dos elétrons f

Antes de continuar o cálculo dos números de ocupação, vamos discutir o problema da completeza no espaço dos estados locais f . Como supomos que o sistema é paramagnético e uniforme, a condição de completeza para os elétrons f é expressa pela relação

$$n_o + 2n_f = D_\sigma + n_f = 1 \quad , \quad (3.74)$$

onde $n_f = n_{f,j,\sigma}$, e n_o são definidos pelas Eqs. (3.64) e (3.65), $D_\sigma = n_o + n_f$ e o estado de dupla ocupação está vazio, pois supomos $U = \infty$.

Na aproximação de cadeias usamos as Eqs. (3.21) e (3.70) a (3.72) para calcular n_o e n_f , mas dentro do espírito do cálculo perturbativo desse trabalho, D_σ na Eq. (3.21), deve ser calculado para o sistema não perturbado, ou seja

$$D_\sigma^o = \frac{1 + \exp(-\beta\epsilon_f)}{1 + 2 \exp(-\beta\epsilon_f)} \quad , \quad (3.75)$$

e não existem parâmetros livres para serem alterados. Seguindo este procedimento, a Eq. (3.74), para a aproximação de cadeias, não é satisfeita quando μ se encontra em um intervalo em torno de E_f , que corresponde justamente a região mais interessante para se estudar a correlação. O modelo descrito pelas FG na Eq. (3.21) aparece em diferentes tipos de aproximações [38] e o problema da completeza é tratado por métodos que não são válidos em uma expansão perturbativa. No caso do método do bóson escravo [39], os elétrons são descritos ao final do cálculo por duas bandas hibridizadas de elétrons não correlacionados e as energias ϵ_f são renormalizadas de modo que $n_f \leq 0.5$. Um procedimento que já usamos [13] para satisfazer a Eq. (3.74) consiste em calcular D_σ auto-consistentemente usando n_f e n_o obtidos a partir das Eqs. (3.70) e (3.71). Embora este procedimento seja usado no método das equações de movimento, não devemos emprega-lo em um método perturbativo sem uma clara justificativa.

O emprego do método autoconsistente usado por Martinez em sua tese de doutorado [13], na aproximação dos múltiplos anéis, apresenta uma dificuldade adicional: as FG aproximadas obtidas dependem de D_σ e $x_\sigma = n_f$ (veja as Eqs. (3.47), (3.49) e (3.56)). Com isso, torna-se necessário satisfazer separadamente duas equações de autoconsistência, que têm uma única solução, D_σ e n_f , e que em geral, não satisfazem a Eq. (3.74). No caso da aproximação de cadeias, estas duas soluções são degeneradas e existem infinitas soluções D_σ e n_f , tal que, sempre podemos escolher uma que satisfaça a Eq. (3.74).

Para evitar essa dificuldade, adotamos um procedimento de renormalização "ad hoc" que consiste em dividir a FG dos elétrons f pela quantidade $D_\sigma + n_f$, calculada a partir da FG aproximada com $D_\sigma = D_\sigma^o$ satisfazendo deste modo, a Eq. (3.74). Comparando os números de ocupação n_σ, n_f para a aproximação de cadeias, com os obtidos com o método autoconsistente, conseguimos uma boa concordância entre os dois métodos. Em vista disso, vamos adotar neste capítulo a renormalização "ad hoc", mas no capítulo 5 apresentaremos uma forma de construção diagramática para as FG que, dentro do espírito da teoria de perturbações discutido anteriormente, satisfaz a completeza.

3.7 O limite atômico

Neste limite a banda de condução tem largura zero, ou seja, $E_{\vec{k},\sigma} = E_\sigma$ para todos os vetores de onda \vec{k} em H_σ (veja a Eq. (2.2)). O problema de autovalores do Hamiltoniano na Eq. (2.1) tem solução exata [48] e as FG podem ser calculadas de forma direta. Como o problema é essencialmente local, vamos omitir os índices de sítio e usar a representação de Wannier para os elétrons c .

Vamos indicar por $|n, r\rangle$ os autoestados do Hamiltoniano H com autovalores $E_{n,r}$, onde n representa o número total de elétrons neste estado e r indica os diferentes estados com o mesmo n . Estes estados satisfazem:

$$\mathcal{H} |n, r\rangle = \epsilon_{n,r} |n, r\rangle \quad , \quad (3.76)$$

onde \mathcal{H} já foi definido na Eq. (2.26), e usaremos $\epsilon_{n,r} = E_{n,r} - n\mu$ que é adequado para cálculos no ensemble grand canônico.

As FG para este problema serão obtidas para os operadores de Hubbard X_γ , que criam ou destroem um único elétron e a transformada de Fourier destas funções no espaço das frequências vem dada por

$$\left\langle \left(\widehat{X}_{j,\alpha}(\omega) \widehat{X}_{j,\alpha}^\dagger(\omega') \right)_+ \right\rangle_{\mathcal{H}} = \Delta(\omega + \omega') G_\alpha^{ff}(\omega) \quad , \quad (3.77)$$

onde

$$G_{\alpha}^{ff}(\omega) = -\exp(\beta\Omega) \times \sum_{n,r,r'} \frac{\exp(-\beta\epsilon_{n,r}) + \exp(-\beta\epsilon_{n-1,r'})}{i\omega + \epsilon_{n-1,r'} - \epsilon_{n,r}} |\langle n-1, r' | X_{\alpha} | n, r \rangle|^2 \quad (3.78)$$

e

$$\Omega = -k_B T \ln \sum_{n,r} \exp(-\beta\epsilon_{n,r}) \quad (3.79)$$

é o potencial grand canônico.

Para os elétrons c existem quantidades equivalentes as Eqs. (3.77) e (3.78), com $G_{\sigma}^{cc}(\omega)$ obtido pela substituição de $|\langle n-1, r' | X_{\alpha} | n, r \rangle|^2$ na Eq. (3.78) por $|\langle n-1, r' | C_{j,\sigma} | n, r \rangle|^2$, onde usamos a representação de Wannier. As funções de Green $G_{\alpha}^{ff}(\omega)$ e $G_{\sigma}^{cc}(\omega)$ são suficientes para o cálculo dos números de ocupação exatos n_f e n_c que serão usados nesta seção.

Para o MAP no limite de ($U = \infty$), temos doze estados $|n, r\rangle$ e podemos escrever as FG na forma

$$G_{\alpha}(\omega) = -\exp(\beta\Omega) \sum_{i=1}^8 \frac{m_i}{i\omega - u_i}, \quad (3.80)$$

onde u_i são os pólos e m_i os resíduos das FG. Existem somente oito estados u_i , pois algumas transições possuem a mesma energia. Na Fig. (3.5) mostramos um diagrama com as transições que correspondem a diferentes u_i para um caso com $E_f < E_o$ e $\mu = 0$ e com os resíduos de algumas transições se anulando no limite de hibridização nula. Para maiores detalhes consulte a tese de Doutorado de Martinez [13].

A seguir, usaremos os resultados exatos e aproximados das FG derivadas anteriormente para calcular os números de ocupação n_f , n_c e $n_t = n_f + n_c$. Vamos analisar os seguintes aspectos do problema: completudeza, problemas de analiticidade das FG (singularidades fora do eixo real) e o aparecimento de "ondas" nos gráficos de n_t versus μ para baixas temperaturas, o que indica a existência de soluções não físicas nessa região. Em todos os casos, no limite atômico, os resultados aproximados serão comparados com os exatos.

3.8 Resultados para os números de ocupação

Na Fig. (3.6) consideramos um gráfico do número total de elétrons N_t em função do potencial químico μ , para a solução exata e para a aproximação de cadeias no

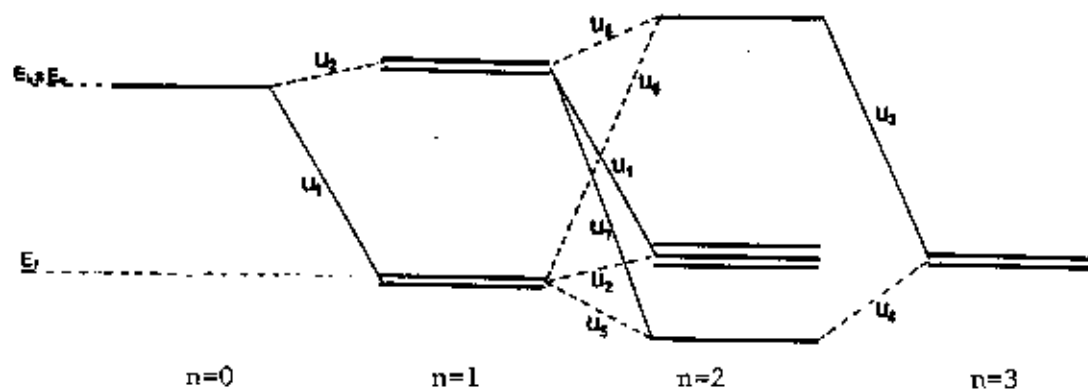


Figura 3.5: Excitações elementares no limite atômico do MAP. As energias $\epsilon_{n,r} = E_{n,r} - n\mu$ correspondem aos valores exatos no limite atômico: cada coluna corresponde ao número n de elétrons por sítio. Usamos $E_f < E_o$ e $\mu = 0$ neste desenho. As transições u_i da Eq. (3.80) são indicadas por linhas ligando os dois níveis associados à transição. As linhas tracejadas têm resíduo nulo no limite $V \rightarrow 0$.

limite atômico. Este gráfico mostra como o sistema vai sendo ocupado por elétrons f à medida que o potencial químico cresce. As FG das cadeias são analíticas para quaisquer valores dos parâmetros, e podemos usar as Eqs. (3.70) e (3.72) para calcular n_f , e expressões similares para n_o .

A linha cheia da Fig. (3.6) representa a solução exata do limite atômico do MAP, enquanto a linha com traços pequenos indicada por AC: (Não-renormalizado) representa a solução da aproximação de cadeias calculada dentro do espírito do método perturbativo, ou seja, considerando os números de ocupação não perturbados no cálculo das FG de ordem zero. A principal característica desta curva é o aparecimento no gráfico de uma “onda”, indicada pelas letras (a,b,c,d), com uma correspondente região de soluções não físicas no trecho $b \rightarrow c$. Nesse intervalo de valores de μ , à medida que o potencial químico aumenta ocupando mais a banda f , o número total de elétrons diminui. Esta “onda” geralmente aparece no regime de baixas temperaturas. Na aproximação de cadeias este problema pode ser melhorado renormalizando “ad hoc” as FG ou efetuando o cálculo autoconsistente de D_o . Os resultados destes dois métodos são apresentados nas curvas de traços grandes (AC: Renormalizado) e na curva pontilhada (AC: Autoconsistente). A figura mostra que os dois métodos

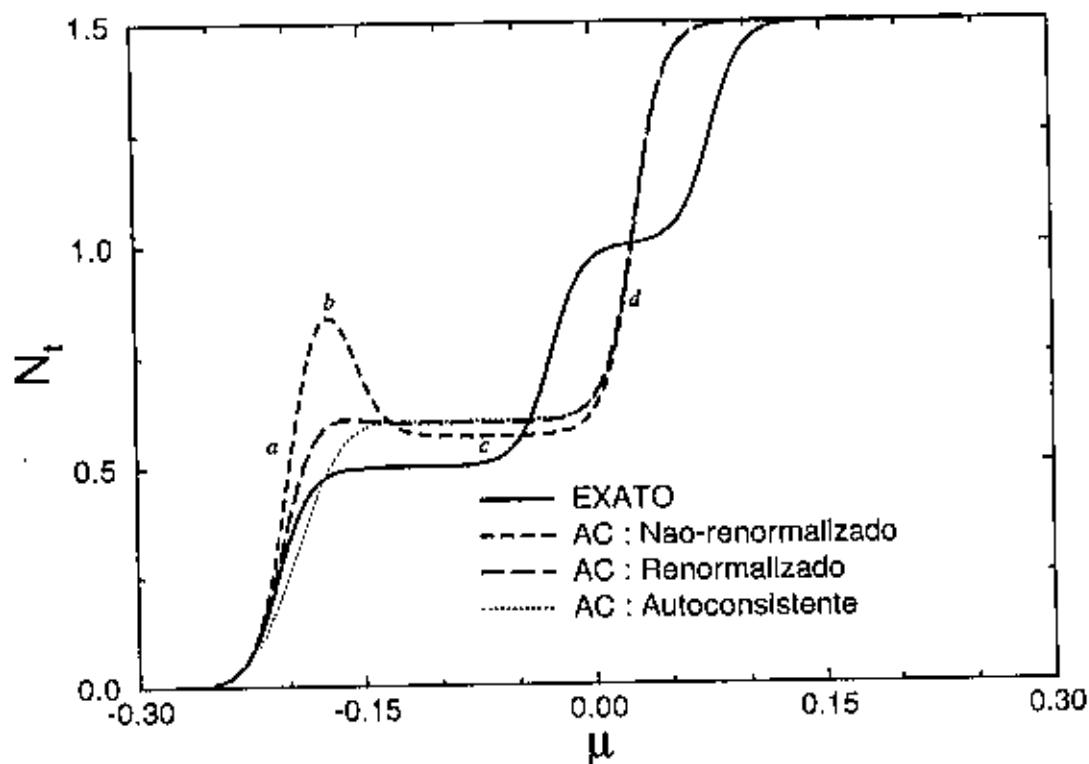


Figura 3.6: Gráfico do número total de elétrons N_s por sítio e por "spin" em função do potencial químico μ , no limite atômico da solução exata e da AC. Os valores dos parâmetros são: $E_f = -0.15$, $E_0 = 0$, $V = 0.1$ e $T = 0.01$, medidos nas mesmas unidades de energia.

aproximados produzem resultados praticamente iguais para $\mu > -0.15$, e resultados não muito diferentes para $\mu < -0.15$, com a curva renormalizada concordando um pouco melhor com o resultado exato. Repetimos este tipo de cálculo para outros conjuntos de parâmetros representativos, obtendo boa concordância com os resultados exatos. Para altas temperaturas, os resultados das cadeias praticamente coincidem com a solução exata.

Não vamos considerar o cálculo autoconsistente para a aproximação dos múltiplos anéis porque, em geral, não é possível obter valores autoconsistentes de n_o e n_f e, simultaneamente satisfazer a completeza, mas vamos analisar os problemas colocados pela não analiticidade das FG, assim como, sua relação com a completeza.

Como as FG da AMA podem apresentar singularidades fora do eixo real, vamos discutir dois métodos alternativos de cálculo de propriedades estáticas para essa aproximação. Um deles é usar a Eq. (3.72) para obter $\rho_f(\omega)$ e, a partir da densidade espectral, calcular diferentes quantidades como n_o e n_f nas Eqs. (3.70) e (3.71) (caso haja singularidades fora do eixo real este método as exclui). Chamaremos este método de $AMA(C_2)$. A outra alternativa é considerar as FG de Matsubara para tempos imaginários e calcular n_o e n_f usando as Eqs. (3.68) e (3.66) ao longo do circuito $C_3 \equiv C_3(\infty)$ ou através do circuito deformado obtido a partir de C_3 , incluindo em seu interior, qualquer singularidade no plano das frequências complexas z , (vamos chamar este método de $AMA(C_3)$).

Na Fig. (3.7) representamos a completeza $n_o + 2n_f$ em função do potencial químico μ , usando os dois circuitos C_2 e C_3 , no limite atômico das aproximações AC e AMA, para os seguintes valores dos parâmetros: $E_f = -0.05$, $E_0 = 0$, $V = 0.1$ e $T = 0.025$, medidos nas mesmas unidades de energia. Evidentemente, a solução exata satisfaz a completeza e não está representada no gráfico. A linha cheia representa a AC que se afasta bastante da completeza no intervalo $-0.20 > \mu > 0.20$. Os circuitos C_2 e C_3 coincidem até um certo ponto em torno de $\mu \approx -0.17$ (FG analítica) e, a partir daí, (FG não-analítica), o circuito C_2 apresenta sempre piores resultados que o C_3 , inclusive tendendo a um valor diferente da unidade quando $\mu \rightarrow \infty$. Os resultados indicam que em $AMA(C_2)$ falta a contribuição das singularidades fora do eixo real para produzir a correta dependência quando $\mu \rightarrow \infty$. Assim concluímos

1. Da Fig. (3.6), que a renormalização "ad hoc", embora não justificada do ponto de vista teórico, produz bons resultados quando comparada com os resultados exatos e, desse modo, pode ser usada quando o procedimento autoconsistente não se justifica, como acontece com a AMA.
2. Da Fig. (3.7), que a contribuição das singularidades fora do eixo real é essencial para se obter bons resultados com a AMA.

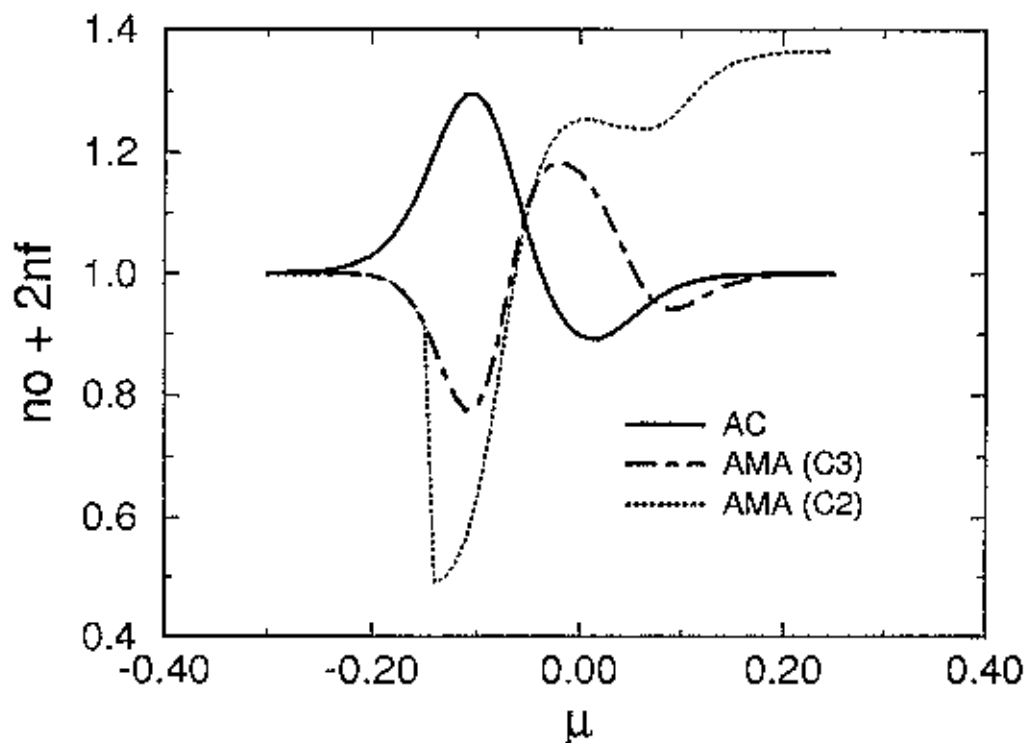


Figura 3.7: Gráfico da completude $n_o + 2n_f$ em função do potencial químico μ no limite atômico da solução exata e das aproximações AC e AMA para os seguintes valores dos parâmetros: $E_f = -0.05$, $E_0 = 0$, $V = 0.1$ e $T = 0.025$, medidos nas mesmas unidades de energia. Como indicado na figura uma curva corresponde a AC e as outras duas correspondem a AMA, uma usando o circuito C_2 e outra o circuito C_3 .

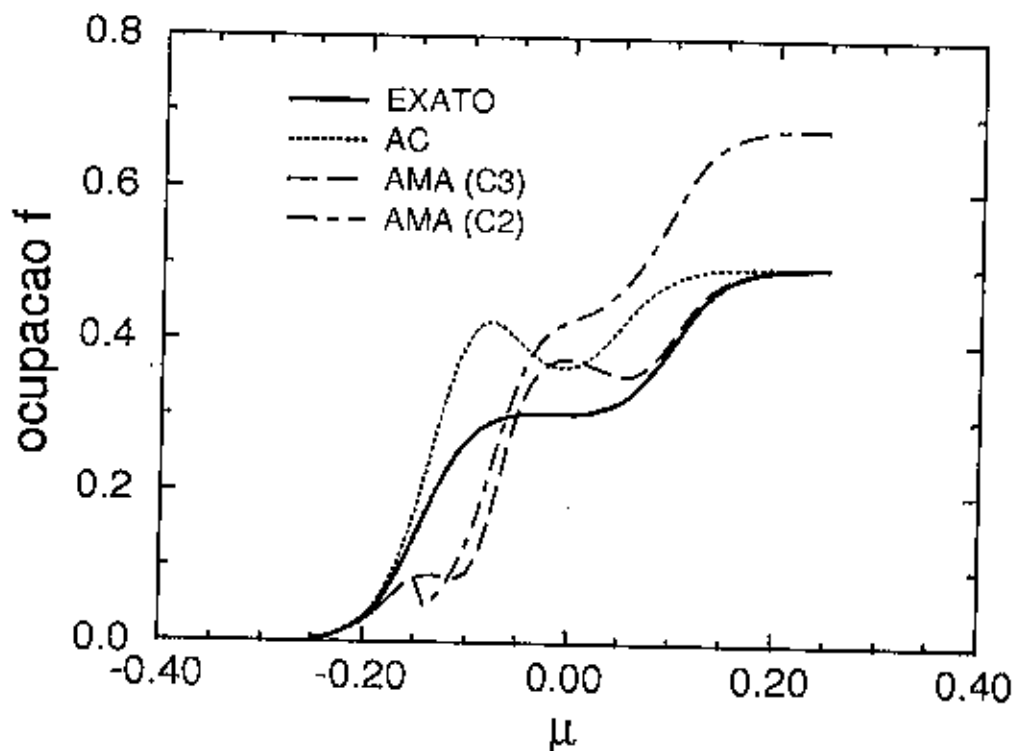


Figura 3.8: Gráfico da ocupação dos elétrons n_f em função do potencial químico μ , no limite atômico da solução exata e das aproximações de AC e AMA, para o mesmo conjunto de parâmetros usado na Fig. (3.7) ($E_f = -0.05$, $E_0 = 0$, $V = 0.1$ e $T = 0.025$). Resultado exato (linha cheia), AC (pontinhos), AMA(C_2) (traços longos e curtos) e AMA(C_3) (traços longos).

Na Fig. (3.8) apresentamos um gráfico não renormalizado de n_f vs. μ com os mesmos parâmetros usados na Fig. (3.7). Nessa figura, mostramos a curva exata, assim como os resultados aproximados calculados com a AC e com a AMA ao longo dos circuitos C_2 e C_3 . Comparando com a curva exata, vemos que $AMA(C_3)$ produz uma melhor concordância do que AC no intervalo $0.03 < \mu < 0.20$ da região de alta correlação, com a situação se invertendo no intervalo $-0.20 < \mu < -0.15$. Isto parece indicar que $AMA(C_3)$ superestima os efeitos da correlação na região de baixa ocupação f , ao passo que, AC sobreestima estes efeitos na região de alta ocupação f . A partir da curva $AMA(C_2)$, que corresponde ao circuito que despreza a contribuição dos pólos complexos da FG, vemos que o valor assintótico da ocupação f quando $\mu \rightarrow \infty$, é igual a $n_f \sim 0.68$ ao invés do valor correto $n_f = 0.5$ que é mostrado por $AMA(C_3)$. Isto indica que a contribuição dos pólos fora do eixo real é essencial para se obter o resultado correto. Outra característica interessante de $AMA(C_2)$ surge em $\mu \sim -0.15$, onde a curva repentinamente decresce para um valor mais baixo de n_f . A causa deste comportamento é que os dois pólos que estavam no eixo real se juntam em um pólo duplo em $\mu \sim -0.15$ e, para um valor de μ maior, se separam em dois pólos fora do eixo real. As duas curvas $AMA(C_2)$ e $AMA(C_3)$ coincidem até este ponto, mas para valores maiores de μ o circuito $AMA(C_2)$ passa a não incluir os resíduos destes dois pólos e n_f cai subitamente para um valor menor.

Na Fig. (3.9) apresentamos os valores renormalizados correspondentes aos da Fig. (3.8). Vemos que as “ondas” que aparecem no resultado não-renormalizado entre $\mu = -0.20$ and $\mu = 0.10$, desaparecem após o processo de renormalização. Entretanto, para baixas temperaturas, isso não acontece, o que indica que a região não física deve ser excluída do cálculo usando o critério da energia mínima de Helmholtz. Devemos ainda notar que, embora $AMA(C_3)$ produza melhores resultados que as cadeias para $\mu > -0.07$, sua concordância com a solução exata é pior do que no caso não renormalizado. O que mostra que a renormalização “ad hoc” é um procedimento primário, posto que é empregado somente para forçar a completeza no espaço dos elétrons f . Como já indicamos, no capítulo 5 deste trabalho, apresentaremos um método de construção de aproximações no contexto da expansão em cumulantes que garante a completeza, sem entretanto, garantir a analiticidade das FG obtidas, como será visto na análise da aproximação COMPLETA2 daquele capítulo, o que indica que a analiticidade e a completeza são dois problemas independentes.

Na Fig. (3.10) apresentamos o gráfico de n_c vs. μ , para o limite atômico da solução exata e para a AC e AMA, com o mesmo conjunto de parâmetros das Figs. (3.8) e (3.9) com as curvas sendo independentes da renormalização “ad hoc”, pois como, os operadores c são férmions “verdadeiros”, seus números de ocupação satisfazem a completeza no espaço dos c . A curva mais interessante da Fig. (3.10) é $AMA(C_2)$, pois mostra que mesmo para $\mu \rightarrow \infty$, n_c tende para um valor assintótico

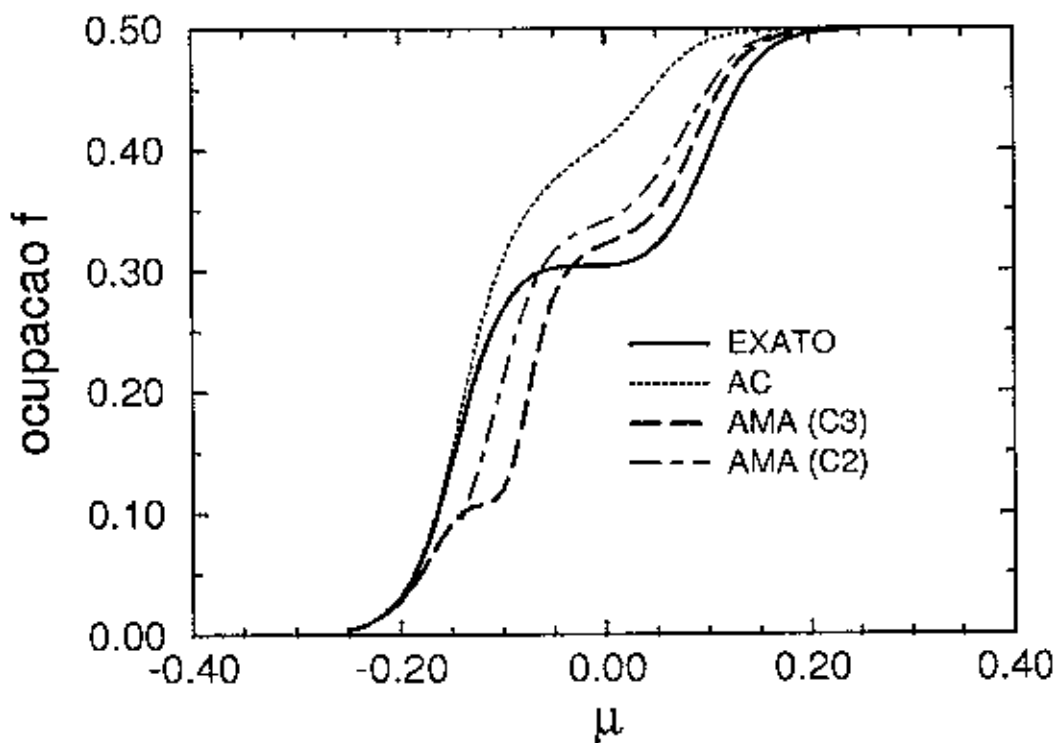


Figura 3.9: Mesmo resultado da Fig. (3.8), mas usando a renormalização “ad hoc”.

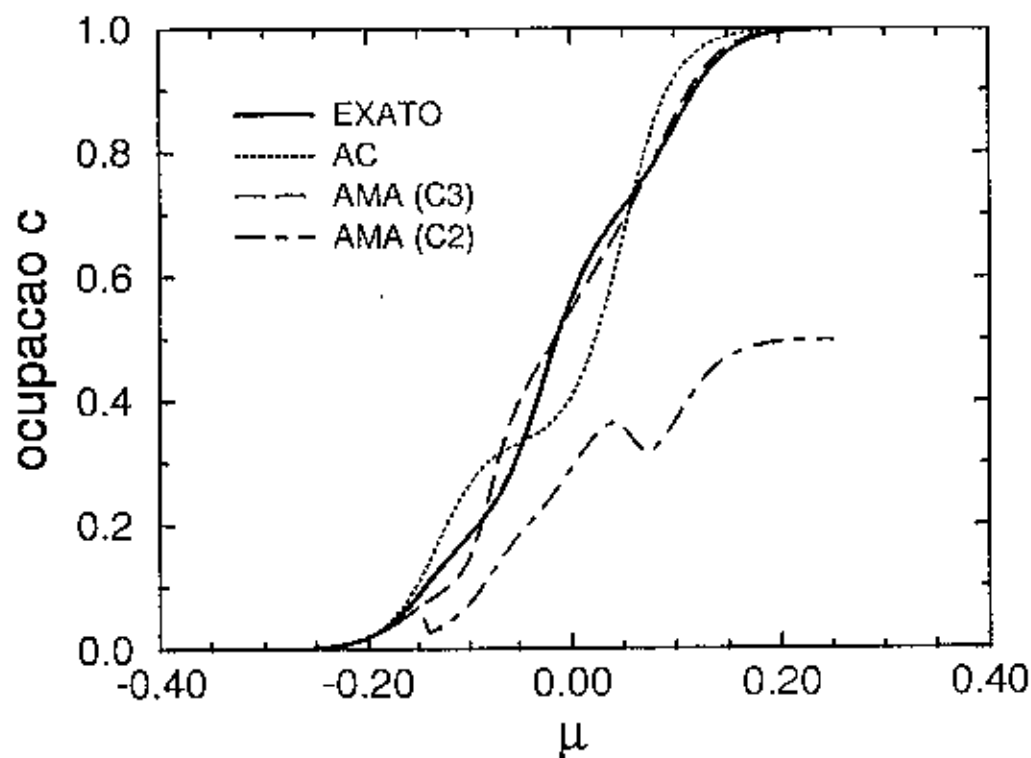


Figura 3.10: Mesmo resultado da Fig. (3.8), mas para os números de ocupação dos elétrons de condução.

igual a $n_c = 0.5$, que é igual a metade do valor correto ($n_c = 1$). Entretanto, tanto AC quanto AMA(C_3) apresentam o valor assintótico correto quando $\mu \rightarrow \infty$. Este resultado mostra que as singularidades das FG, fora do eixo real, contribuem com os outros 0.5 para a ocupação c que, evidentemente, não foram incluídos no circuito AMA(C_2), o que indica a necessidade de incluir estas singularidades no cálculo de propriedades estáticas. Como era de se esperar, o mesmo tipo de decréscimo no número de ocupação n_f , apresentado por AMA(C_2) em $\mu \sim -0.15$, também é mostrado por n_c na mesma região.

As duas aproximações discutidas nesta seção (AC) e (AMA) mostram que os valores de propriedades estáticas como números de ocupação concordam razoavelmente bem com os resultados exatos do limite atômico. A presença de singularidades fora do eixo real para algumas regiões dos parâmetros da AMA, indicam sérias dificuldades na prolongação analítica das FG de Matsubara para as FG de tempo real. Estas observações são confirmadas pelos resultados incorretos obtidos pela AMA quando a densidade espectral, calculada através da Eq. (3.72), que ignora as singularidades fora do eixo real, é usada. Isto indica que a AMA não é capaz de descrever bem a densidade espectral, assim como, as propriedades dinâmicas descritas pelas FG de tempo real.

3.9 Banda de condução larga

Nesta seção, vamos apresentar os resultados obtidos para o MAP para uma banda de condução centrada na origem (veja Eq. (3.30)) with $E_o = 0$. Usaremos a experiência adquirida com o modelo atômico para analisar a validade dos resultados obtidos.

Na Fig. (3.11) apresentamos um gráfico da completude $n_o + 2n_f$ vs. o potencial químico μ de AC e AMA para o caso da banda larga, com os resultados não renormalizados. A presença de singularidades fora do eixo real (neste caso não mais pólos isolados, mas sim "cortes"), para as FG é clara, pois AMA(C_2) e AMA(C_3) produzem resultados coincidentes até em torno do valor $\mu \approx -1.0$. A partir daí, AMA(C_2) se afasta consideravelmente da completude, indicando o surgimento de "cortes" na FG que ficaram excluídos deste contorno. Outro aspecto a ser enfatizado, é que AMA(C_3), que inclui os "cortes" da FG no contorno, praticamente satisfaz a completude, exceto em uma pequena região na vizinhança de $\mu \sim E_f$, sendo a discrepância muito menor que no caso atômico (veja a Fig. (3.7)). Novamente, surge a necessidade de incluir as singularidades fora do eixo real na AMA para se obter bons resultados.

Na Fig. (3.12) representamos n_f vs. μ , não renormalizados para o mesmo conjunto de parâmetros da Fig. (3.11), mas para $T = 0.01$, ao invés de $T = 0.025$. O cálculo foi feito a baixa temperatura para evidenciar as diferenças entre as duas curvas,

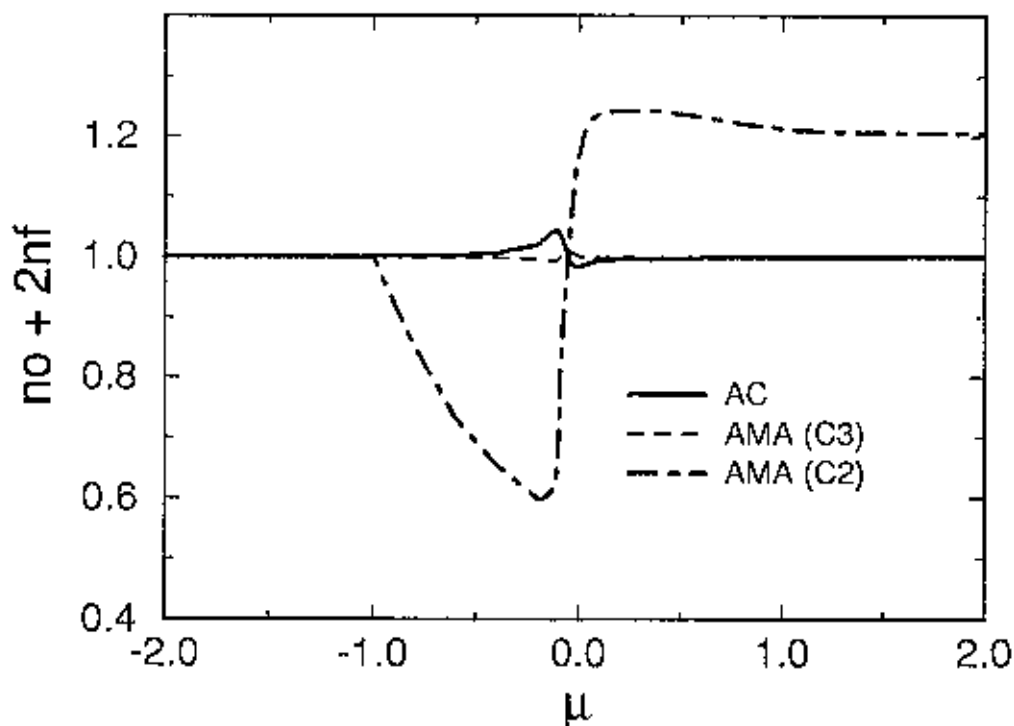


Figura 3.11: Gráfico da completude $n_o + 2n_f$ vs. o potencial químico μ de AC e AMA para o caso da banda larga, com os valores de parâmetros iguais a: $E_f = -0.05$, $2D = \pi$, $V = 0.1$ e $T = 0.025$, medidos nas mesmas unidades de energia. Como indicado na figura, uma curva corresponde a AC e as outras duas correspondem a AMA, uma usando o circuito C_2 e outra o circuito C_3 .

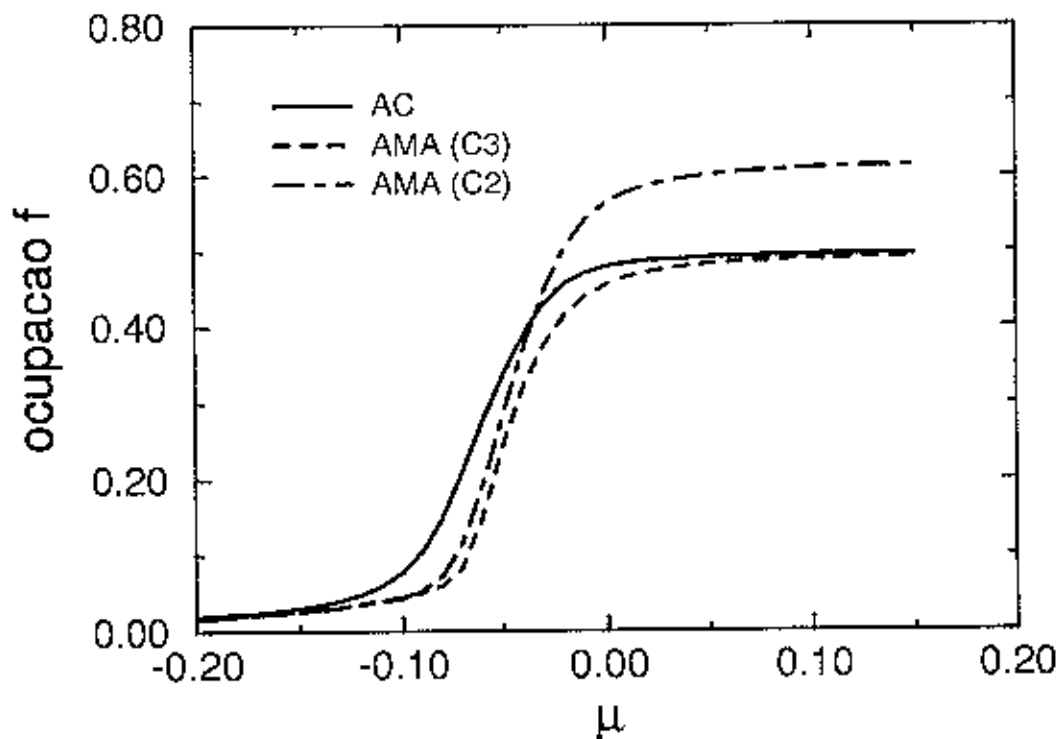


Figura 3.12: Gráfico ocupação dos elétrons f vs. o potencial químico μ para o caso da banda larga. O conjunto de parâmetros usado é o mesmo da Fig. (3.11), mas com baixa temperatura ($T = 0.01$), para enfatizar a diferença entre as curvas. O resultado não está renormalizado e as aproximações apresentadas estão indicadas na figura.

porque a temperaturas altas as curvas produzidas pela AC e pela AMA praticamente coincidem. Os resultados indicam que em torno de $\mu \approx -0.08$ as FG deixam de ser analíticas para a AMA, mas com o circuito C_3 produzindo resultados mais corretos.

O problema da banda pode ser pensado como uma superposição de muitas cópias do modelo atômico, com diferentes valores de E_f . Embora esta representação seja simplista, ela mostra que todas as discrepâncias do caso atômico para $\mu \sim E_f$ se tornam muito menos aparentes na banda, pois existem muitas cópias com μ diferente de E_f . A diferença entre AC e AMA para as propriedades estáticas como números de ocupação, são muito pequenas para os diferentes conjuntos de parâmetros usados no cálculo, o que parece indicar que a convergência no caso da banda é muito melhor que no caso atômico. Ao mesmo tempo, quando as FG apresentam singularidades fora do eixo real, AMA não é adequada para calcular propriedades dinâmicas.

Comparando os diferentes resultados obtidos com os dois circuitos C_2 e C_3 para a AMA, vemos que suas FG apresentam singularidades fora do eixo real em um grande intervalo de parâmetros representativos do modelo, exceto a baixas temperaturas onde a AMA exibe uma região analítica em torno do limite Kondo. Estas singularidades são causadas pelo termo $\ln[R(\omega)]$ na Eq. (3.58), que introduz "cortes" na FG e que estão simetricamente localizados em relação ao eixo real. Apesar disso, vamos fazer um breve estudo da densidade espectral obtida a partir da Eq. (3.72), mas tendo em vista que as Eqs. (3.70), (3.71) não fornecem resultados corretos quando as FG são não analíticas.

Na Fig. (3.13) apresentamos o gráfico da densidade espectral dos elétrons f como função da energia ω , para a AC, no caso da banda larga. A densidade espectral não perturbada dos elétrons f é uma função δ localizada em $\epsilon_f = E_f - \mu$. Na aproximação de cadeias se transforma em uma banda, abrindo um "gap" em torno de ϵ_f , com as FG sendo sempre analíticas.

Na Fig. (3.14) apresentamos um exemplo de curva de densidade espectral para o caso da AMA, numa região dos parâmetros em que esta aproximação é analítica. O "gap" na densidade espectral se mantém, mas suas bordas são suavizadas. Na fig. (3.15) apresentamos um detalhe desse "gap", mostrando que o pico é duplo. Esses picos mudam sua posição e orientação com μ , se apresentando negativo na região de muito baixa ocupação f e se tornando positivo a medida que μ se aproxima de ϵ_f . Quando n_f é muito pequeno, as FG na AMA são analíticas fora do eixo real e, embora os picos no "gap" sejam negativos, eles dão uma contribuição ao n_f muito pequena e para valores maiores de n_f , o pico se torna positivo. As FG são não analíticas para a maior parte dos valores dos parâmetros analisados, mas para baixas temperaturas ($T < 0.001$) e para $n_f \sim 0.5$, essas funções se tornam analíticas fora do eixo real.

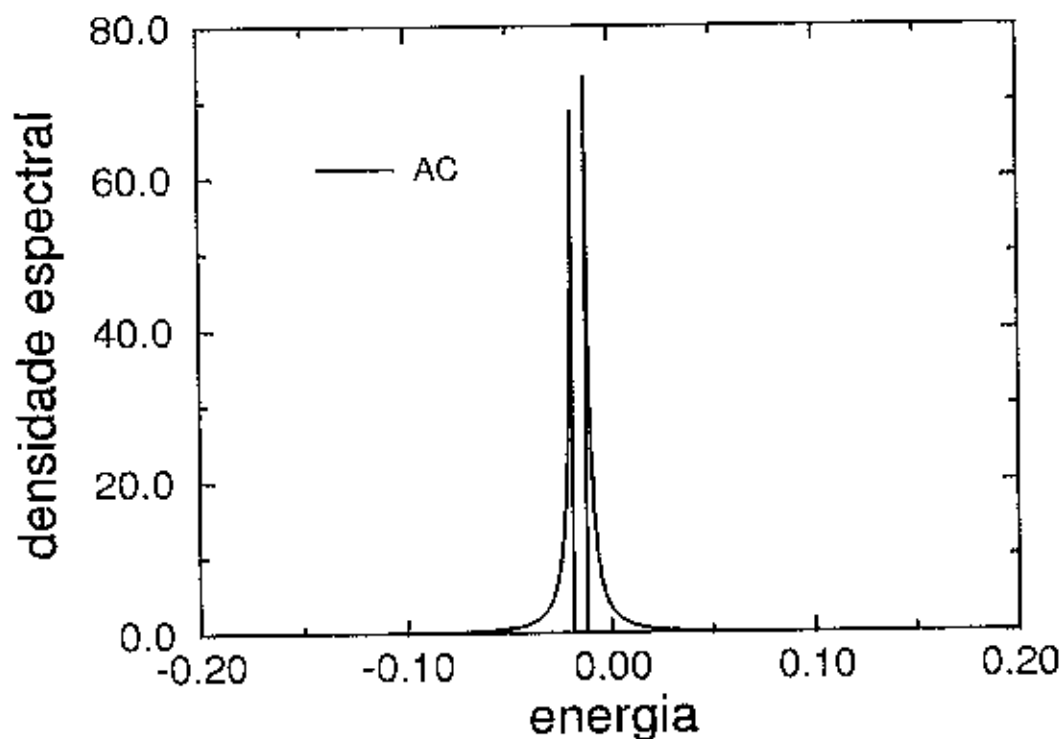


Figura 3.13: Gráfico da densidade espectral dos elétrons f , como função da energia ω , para a AC no caso da banda larga e para o conjunto de parâmetros $E_f = -0.05$, $2D = \pi$, $V = 0.1$, $T = 0.001$ e $\mu = -0.035$. As FG são analíticas fora do eixo real e se abre um “gap” em $\omega \sim \epsilon_f = E_f - \mu$.

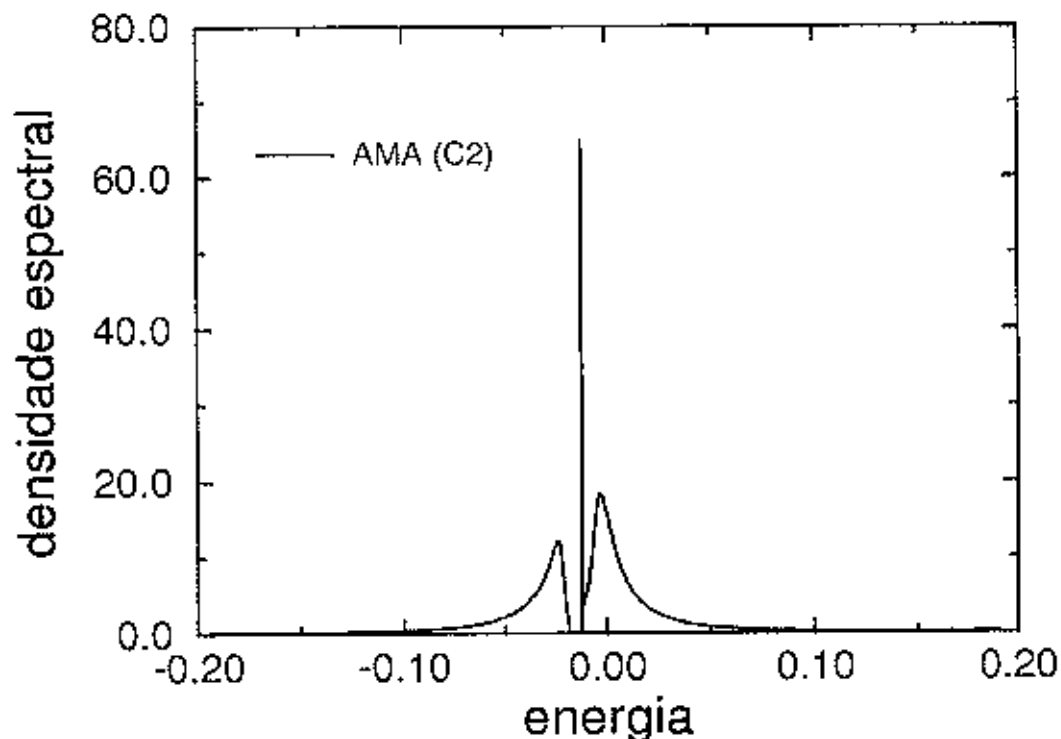


Figura 3.14: Gráfico da densidade espectral dos elétrons f , como função da energia ω para a AMA, no caso da banda larga e para o conjunto de parâmetros $E_f = -0.05$, $2D = \pi$, $V = 0.1$, $T = 0.001$ e $\mu = -0.035$. Para este conjunto de parâmetros, as FG são analíticas fora do eixo real e na região do "gap" $\omega \sim \epsilon_f = E_f - \mu$ surge um pico duplo tal como mostrado em detalhe na Fig. (3.15).

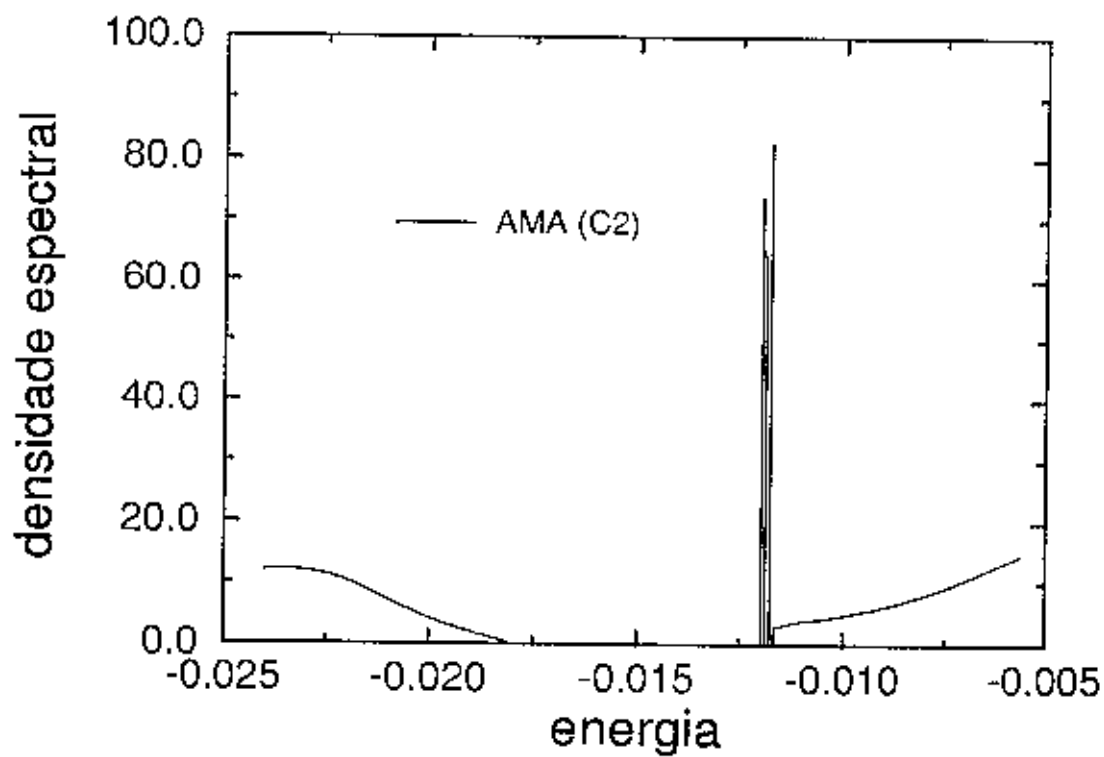


Figura 3.15: Detalhe do “gap” da Fig. (3.14).

Como é possível localizar no cumulante de quarta ordem os termos que correspondem ao “spin-flip”, concluímos que os dois picos que aparecem no interior do “gap” na AMA correspondem exclusivamente a este tipo de interação. Isto foi provado mostrando que o pico duplo desaparecia da densidade espectral quando os termos de “spin-flip” do cumulante de quarta ordem eram eliminados do cálculo das FG. Assim, podemos dizer que estes picos se originam exclusivamente do espalhamento incoerente entre elétrons de “spins” opostos. Entretanto, não se constituem na ressonância de Kondo, pois eles estão sempre no interior do “gap” ao invés de se localizarem próximos ao potencial químico μ e não desaparecem mesmo no limite de altas temperaturas. Embora a AMA incorpore infinitos cumulantes de quarta ordem que contêm transições do tipo “spin-flip”, e que são a base do efeito Kondo [12], a ressonância Kondo não foi observada nessa aproximação. Isto parece indicar que faltam alguns ingredientes importantes na AMA para se obter uma descrição do MAP na região de Kondo. Atribuímos o surgimento dos picos negativos na densidade espectral para valores muito pequenos de n_f , às inconsistências que não são fáceis de determinar, na escolha apropriada dos diagramas para a construção da AMA. No próximo capítulo apresentaremos uma implementação das Aproximações Φ -deriváveis [3],[51] que incorporam os cumulantes de quarta ordem de uma forma autoconsistente. Estas aproximações, são os análogos do cálculo das FG obtidas de forma autoconsistente na formulação de Feynmann.

Capítulo 4

APROXIMAÇÕES Φ -DERIVÁVEIS

Na seção (1.3) do capítulo 1 deste trabalho, discutimos a expansão em cumulantes para o modelo de Ising. O principal objetivo da discussão, foi introduzir os elementos básicos da teoria no contexto de um modelo simples e que, posteriormente, pudesse ser estendido a modelos mais complexos. Isto se justifica porque do ponto de vista topológico, a expansão obtida é geral não se restringindo ao modelo de Ising. A introdução da mecânica quântica no Cap. 2 para tratar o modelo de Anderson periódico, não altera basicamente o formalismo, a novidade é que as médias cumulantes passam a ser feitas sobre operadores não comutativos mais gerais do tipo Hubbard. O cálculo da expansão da grand função de partição passa a apresentar um novo tipo de médias em presença de campos “fictícios” de Grassmann, tal como indicado na Eq. (2.93), que são calculadas com os operadores na representação de interação.

Outro ponto discutido na seção (1.3), no contexto do modelo de Ising, foram as aproximações conservativas introduzidas inicialmente por Baym e Kadanoff [37] para estudar propriedades de transporte em sistemas de muitas partículas com interação (por exemplo o gás de elétrons). Eles construíram aproximações para as funções de correlação que conservavam o número total de partículas, o momento e a energia. No contexto das expansões em cumulantes, estas aproximações foram chamadas de Φ -deriváveis (veja Wortis [3]). Neste capítulo, vamos retomar o seu estudo para o modelo de Anderson periódico. As linhas gerais que iremos seguir já foram apresentadas no capítulo 1 para o modelo de Ising. Inicialmente, vamos mostrar que a aproximação de cadeias (AC), estudada no capítulo 3, é uma Φ -derivável “exata” no sentido da discussão ao final da seção (1.3). A seguir, construiremos uma Φ -derivável aproximada que inclui todas as combinações possíveis de diagramas de cadeias e anéis simples fechados, com os vértices iônicos renormalizados com outros

anéis do mesmo tipo, onde cada diagrama pode ter no máximo cumulantes de quatro tempos. Esta limitação se justifica devido a dificuldades matemáticas apresentadas pelo cálculo de diagramas com cumulantes de ordem maior que quatro. Chamaremos esta Φ -derivável de Aproximação dos Anéis Renormalizados (AAR), e ela representa uma generalização da Aproximação do Anel Múltiplo (AMA) discutida no capítulo 3 deste trabalho.

4.1 Aproximação de cadeias

Para mostrar que a aproximação de cadeias é uma Φ -derivável “exata”, seguiremos os passos indicados pelas Eqs. (1.67) a (1.69) da seção (1.3). No que segue, sempre que não haja possibilidade de confusão, usaremos Φ , G e M para representar o funcional $\bar{\Phi}$, a auto-energia \bar{G} e os cumulantes \bar{M} aproximados respectivamente. O funcional Φ é representado pelo diagrama da Fig. (4.1).

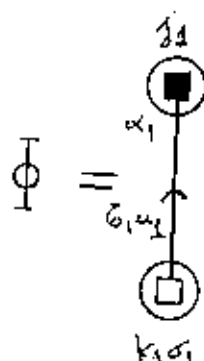


Figura 4.1: Família de diagramas para a aproximação de cadeias. Os vértices de condução (um quadrado vazio no interior de um círculo) e o vértice iônico (um quadrado cheio no interior de um círculo), são associados aos cumulantes M_1 renormalizados correspondentes.

Um ponto a ser enfatizado é que devemos manter os campos de Grassmann pre-

sentos no cálculo do funcional Φ . Aplicando a regra 5 do capítulo 2 para o cálculo da contribuição do diagrama da Fig. (4.1) com $\xi \neq 0$, teremos

$$\Phi = \sum_{\vec{k}_1 \sigma_1 \alpha_1 j_1 u_1} \int_0^\beta d\tau_1 M_1(\vec{k}_1; \sigma_1(-u_1)\tau_1; \xi) V(j_1, \alpha_1, \vec{k}_1, \sigma_1, u_1) M_1(j_1; \alpha_1 u_1 \tau_1; \xi) \quad , \quad (4.1)$$

onde

$$M_1(\vec{k}; \sigma u \tau; \xi) = \langle (Y(c; \vec{k}; \sigma, u, \tau))_+ \rangle_c^\xi \equiv M_1^k \quad , \quad (4.2)$$

$$M_1(j, \alpha u \tau; \xi) = \langle (Y(f; j, \alpha, u, \tau))_+ \rangle_c^\xi \equiv M_1^j \quad . \quad (4.3)$$

Eventualmente, usaremos a notação compacta $M_n^{\vec{k}}$ ou M_n^j para nos referirmos aos cumulantes de condução ou iônicos respectivamente. Para calcular a auto-energia G_1 aplicaremos a Eq. (1.68) ao funcional Φ expresso por (4.1). Os diagramas correspondentes a estas auto-energias se acham representados na Fig. (4.2):

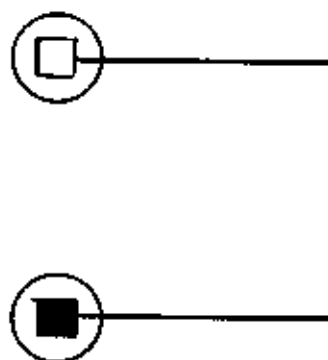


Figura 4.2: Família de diagramas para a auto-energia G_1 . O vértice de condução (um quadrado vazio no interior de um círculo) e o vértice iônico (um quadrado cheio no interior de um círculo), são associados aos cumulantes M_1 renormalizados correspondentes.

$$G(j_1; \alpha_1 u_1 \tau_1; \xi) = \frac{\delta \Phi}{\delta M_1^j} = \sum_{\vec{k}_1 \sigma_1} V(j_1, \alpha_1, \vec{k}_1, \sigma_1, u_1) M_1(\vec{k}_1; \sigma_1(-u_1)\tau_1; \xi) \quad , \quad (4.4)$$

$$G(\vec{k}_1; \sigma_1 u_1 \tau_1; \xi) = \frac{\delta \Phi}{\delta M_1^k} = \sum_{j_1 \sigma_1} V(j_1, \alpha_1, \vec{k}_1, \sigma_1, (-u_1)) M_1(j_1; \alpha_1 (-u_1) \tau_1; \xi) \quad (4.5)$$

Os cumulantes renormalizados M_1 são calculados como soluções da Eq. (1.69)

$$M_1(j, \alpha u \tau; \xi) = \exp \left\{ \sum_{\alpha_1 u_1} \int_0^\beta d\tau_1 G_1(j; \alpha_1 u_1 \tau_1; \xi) \frac{\delta}{\delta \xi(j; \alpha_1 u_1 \tau_1)} \right\} M_1^o(j, \alpha u \tau; \xi) \quad (4.6)$$

$$M_1(\vec{k}; \sigma u \tau; \xi) = \exp \left\{ \sum_{u_1 \sigma_1} \int_0^\beta d\tau_1 G_1(\vec{k}; \sigma_1 u_1 \tau_1; \xi) \frac{\delta}{\delta(\vec{k}_1; \sigma_1 u_1 \tau_1; \xi)} \right\} M_1^o(\vec{k}; \sigma u \tau; \xi) \quad (4.7)$$

A função de correlação (função de Green) é obtida derivando as Eqs. (1.56) e (1.70) em relação aos campos externos ξ de Grassmann

$$\mathcal{M}_2(12) = \frac{\delta^2 W}{\delta \xi(1) \delta \xi(2)} = \frac{\delta M_1}{\delta \xi(2)} \quad (4.8)$$

substituindo a Eq. (4.6) em (4.8) teremos a função de Green dos elétrons localizados

$$\begin{aligned} \mathcal{M}_2(j \alpha u \tau; j' \alpha' u' \tau'; \xi) &= \frac{\delta M_1(j \alpha u \tau; \xi)}{\delta \xi(j' \alpha' u' \tau')} = M_2(j \alpha u \tau; j' \alpha' u' \tau'; \xi) \delta(j, j') + \\ &+ \sum_{\alpha_1 u_1} \int_0^\beta d\tau_1 M_2(j; \alpha u \tau; \alpha_1 u_1 \tau_1; \xi) \frac{\delta G_1(j; \alpha_1 u_1 \tau_1; \xi)}{\delta \xi(j' \alpha' u' \tau')} \quad (4.9) \end{aligned}$$

A derivada da auto-energia que aparece em (4.9) é calculada a partir de (4.4) e o resultado é

$$\frac{\delta G_1(j; \alpha_1 u_1 \tau_1; \xi)}{\delta \xi(j' \alpha' u' \tau')} = \sum_{\vec{k}_1 \sigma_1} V(j, \alpha_1, \vec{k}_1, \sigma_1, u_1) \mathcal{M}_2(\vec{k}_1; \sigma_1 (-u_1) \tau_1, j'; \alpha' u' \tau'; \xi) \quad (4.10)$$

onde usamos a definição da função de correlação (4.8). Substituindo (4.10) em (4.9) teremos

$$\mathcal{M}_2(j \alpha u \tau; j' \alpha' u' \tau'; \xi) = M_2(j \alpha u \tau; j' \alpha' u' \tau'; \xi) \delta(j, j') +$$

$$\begin{aligned}
& + \sum_{\alpha_1 u_1 \vec{k}_1 \sigma_1} \int_0^\beta d\tau_1 M_2(j; \alpha u \tau; \alpha_1 u_1 \tau_1; \xi) \times \\
& \times V(j, \alpha_1, \vec{k}_1, \sigma_1, u_1) \mathcal{M}_2(\vec{k}_1; \sigma_1(-u_1) \tau_1, j'; \alpha' u' \tau'; \xi) \quad , \quad (4.11)
\end{aligned}$$

Nessa equação aparece uma nova função de Green do tipo mista que tem um vértice externo iônico e um vértice externo de condução. Analogamente à Eq. (4.8), ela satisfaz a relação

$$\mathcal{M}_2(\vec{k}_1; \sigma_1(-u_1) \tau_1; j' \alpha' u' \tau'; \xi) = \frac{\delta M_1(\vec{k}_1; \sigma_1(-u_1) \tau_1; \xi)}{\delta \xi(j' \alpha' u' \tau')} =$$

$$\frac{\delta}{\delta \xi(j' \alpha' u' \tau')} \exp \left\{ \sum_{u_2 \sigma_2} \int_0^\beta d\tau_2 G_1(\vec{k}_1; \sigma_2 u_2 \tau_2; \xi) \frac{\delta}{\delta \xi(\vec{k}_1; \sigma_2 u_2 \tau_2; \xi)} \right\} M_1^o(\vec{k}_1; \sigma_1 u_1 \tau_1) \quad , \quad (4.12)$$

onde na última igualdade desta equação utilizamos a Eq. (4.7). Efetuando as derivadas e observando que os cumulantes de condução de ordem maior que dois se anulam quando $\xi = 0$, vemos que a Eq. (4.12) pode ser escrita como

$$\begin{aligned}
& \mathcal{M}_2(\vec{k}_1; \sigma_1(-u_1) \tau_1; j' \alpha' u' \tau'; \xi) = \\
& \sum_{u_2 \sigma_2} \int_0^\beta d\tau_2 \frac{\delta G_1(\vec{k}_1; \sigma_2 u_2 \tau_2; \xi)}{\delta \xi(j' \alpha' u' \tau')} M_2(\vec{k}_1; \sigma_1(-u_1) \tau_1, \sigma_2 u_2 \tau_2; \xi) \quad , \quad (4.13)
\end{aligned}$$

com o cumulante M_2^k já renormalizado. Substituindo (4.5) em (4.13) e efetuando a derivada teremos

$$\begin{aligned}
& \mathcal{M}_2(\vec{k}_1; \sigma_1(-u_1) \tau_1; j' \alpha' u' \tau'; \xi) = \sum_{j_2 \sigma_2 u_2 \sigma_2} \int_0^\beta d\tau_2 M_2(\vec{k}_1; \sigma_1(-u_1) \tau_1, \sigma_2 u_2 \tau_2; \xi) \times \\
& \times V(j_2, \alpha_2, \vec{k}_1, \sigma_2, (-u_2)) M_2(j_2; \alpha_2(-u_2) \tau_2; j' \alpha' u' \tau'; \xi) \quad , \quad (4.14)
\end{aligned}$$

deste modo, conseguimos expressar a função de Green mista em termos de uma nova função de Green iônica do tipo representado na Eq. (4.11). Substituindo (4.14) em (4.11) obtemos

$$M_2(j \alpha u \tau; j' \alpha' u' \tau'; \xi) = M_2(j \alpha u \tau; \alpha' u' \tau'; \xi) \delta(j, j') +$$

$$+ \sum_{\alpha_1 u_1 \vec{k}_1 \sigma_1} \sum_{j_2 \alpha_2 u_2 \sigma_2} \int_0^\beta d\tau_1 d\tau_2 M_2(j; \alpha u \tau; \alpha_1 u_1 \tau_1; \xi) V(j, \alpha_1, \vec{k}_1, \sigma_1, u_1) \times$$

$$\times V(j_2, \alpha_2, \vec{k}_1, \sigma_2, (-u_2)) M_2(\vec{k}_1; \sigma_1(-u_1)\tau_1, \sigma_2 u_2 \tau_2; \xi) \mathcal{M}_2(j_2 \alpha_2 (-u_2) \tau_2; j' \alpha' u' \tau'; \xi), \quad (4.15)$$

que para $\xi = 0$ é a expressão geral para a aproximação de cadeias no espaço real, entretanto, é conveniente obter a transformada de Fourier desta equação. Para recuperar a invariância do sistema frente a translações na rede, "desligamos" os campos de Grassmann ξ e os cumulantes iônicos passam a independem do sítio j , podendo ser representados por

$$M_2(j; \alpha u \tau, \alpha' u' \tau') = M_2(f; \alpha u \tau, \alpha' u' \tau') \quad , \quad (4.16)$$

com o índice f indicando cumulante iônico independente do sítio.

Inicialmente, vamos efetuar a transformada de Fourier sobre as variáveis espaciais de (4.15). De acordo com as Eqs. (2.114) e (2.120), podemos escrever

$$M_2(\vec{k} \alpha u \tau; \vec{k}' \alpha' u' \tau') = \frac{1}{N} \sum_{jj'} \exp[i(u \vec{k} \cdot \vec{R}_j + u' \vec{k}' \cdot \vec{R}_{j'})] M_2(j \alpha u \tau; j' \alpha' u' \tau') \quad . \quad (4.17)$$

e

$$V(j, \alpha, \vec{k}, \sigma, u) = N^{-\frac{1}{2}} V(\alpha, \vec{k}, \sigma, u) \exp(iu \vec{k} \cdot \vec{R}_j) \quad , \quad (4.18)$$

Substituindo as Eqs. (4.16) a (4.17) em (4.15) e rearranjando os termos, teremos a transformada espacial de Fourier

$$M_2(\vec{k} \alpha u \tau; \vec{k}' \alpha' u' \tau') = \frac{1}{N} \sum_j \exp[i(u \vec{k} + u' \vec{k}') \cdot \vec{R}_j] M_2(f; \alpha u \tau, \alpha' u' \tau') +$$

$$+ \sum_{\alpha_1 u_1 \sigma_1} \sum_{\alpha_2 u_2 \sigma_2} \int_0^\beta d\tau_1 d\tau_2 \sum_{\vec{k}_1} \frac{1}{N} \sum_j \exp[i(u \vec{k} + u_1 \vec{k}_1) \cdot \vec{R}_j] \times$$

$$\times M_2(f; \alpha u \tau; \alpha_1 u_1 \tau_1) M_2(\vec{k}; \sigma_1(-u_1)\tau_1, \sigma_2 u_2 \tau_2) V(\alpha_1, \vec{k}_1, \sigma_1, u_1) \times$$

$$\times V(\alpha_2, \vec{k}_1, \sigma_2, (-u_2)) \frac{1}{N} \sum_{j'j_2} \exp[i(u' \vec{k}' \cdot \vec{R}_{j'} + u_2 \vec{k}_1 \cdot \vec{R}_{j_2})] M_2(j_2 \alpha_2 (-u_2) \tau_2; j' \alpha' u' \tau') \quad , \quad (4.19)$$

onde o último somatório desta equação é a transformada de Fourier de \mathcal{M}_2 .

Pela conservação do número de partículas para $\xi = 0$, teremos a contração dos índices u 's nos cumulantes iônicos e de condução

$$\mathcal{M}_2(f; \alpha u \tau, \alpha' u' \tau'; \xi = 0) = \Delta(u + u') \mathcal{M}_2(f; \alpha u \tau, \alpha' (-u) \tau'; \xi = 0) \quad , \quad (4.20)$$

$$\mathcal{M}_2(\vec{k} \sigma u \tau, \sigma' u' \tau'; \xi = 0) = \Delta(u + u') \mathcal{M}_2(\vec{k} \sigma u \tau, \sigma' (-u) \tau'; \xi = 0) \quad . \quad (4.21)$$

Somando em u_1 e u_2 na Eq. (4.19) e usando a propriedade

$$\Delta(\vec{k}) \equiv \frac{1}{N} \sum_j \exp(i\vec{k} \cdot \vec{R}_j) \quad , \quad (4.22)$$

teremos

$$\begin{aligned} \mathcal{M}_2(\vec{k} \alpha u \tau; \vec{k}' \alpha' u' \tau') &= \Delta(u \vec{k} + u' \vec{k}') \Delta(u + u') \mathcal{M}_2(f; \alpha u \tau, \alpha' u' \tau') + \\ &+ \sum_{\alpha_1 \sigma_1} \sum_{\alpha_2 \sigma_2} \int_0^\beta d\tau_1 d\tau_2 \mathcal{M}_2(f; \alpha u \tau; \alpha_1 u' \tau_1) \mathcal{M}_2(\vec{k}; \sigma_1 u \tau_1, \sigma_2 u' \tau') \times \\ &\times V(\alpha_1, \vec{k}, \sigma_1, u') V(\alpha_2, \vec{k}, \sigma_2, u) \mathcal{M}_2(\vec{k}; \alpha_2 u \tau_2, \vec{k}' \alpha' u' \tau') \quad . \quad (4.23) \end{aligned}$$

De acordo com a Eq. (2.114), podemos usar a transformada temporal de Fourier da função de Green (4.23) para escrever

$$\mathcal{M}_2(\vec{k} \alpha u \omega; \vec{k}' \alpha' u' \omega') = \frac{1}{\beta} \int_0^\beta d\tau d\tau' \exp[i(\omega \tau + \omega' \tau')] \mathcal{M}_2(\vec{k} \alpha u \tau; \vec{k}' \alpha' u' \tau') \quad . \quad (4.24)$$

Substituindo a Eq. (4.23) na Eq. (4.24) obtemos

$$\begin{aligned} \mathcal{M}_2(\vec{k} \alpha u \omega; \vec{k}' \alpha' u' \omega') &= \Delta(u \vec{k} + u' \vec{k}') \Delta(u + u') \mathcal{M}_2(f; \alpha u \tau, \alpha' u' \tau') + \\ &+ \frac{1}{\beta} \sum_{\alpha_1 \sigma_1} \sum_{\alpha_2 \sigma_2} \int_0^\beta d\tau d\tau' d\tau_1 d\tau_2 \mathcal{M}_2(f; \alpha u \tau; \alpha_1 u' \tau_1) \mathcal{M}_2(\vec{k}; \sigma_1 u \tau_1, \sigma_2 u' \tau') \times \\ &\times V(\alpha_1, \vec{k}, \sigma_1, u') V(\alpha_2, \vec{k}, \sigma_2, u) \mathcal{M}_2(\vec{k}; \alpha_2 u \tau_2, \vec{k}' \alpha' u' \tau') \exp[i(\omega \tau + \omega' \tau')] \quad . \quad (4.25) \end{aligned}$$

Efetuada a transformada temporal de Fourier (2.111) nos M 's e na função de correlação \mathcal{M}_2 do último termo da Eq. (4.25) e usando a propriedade

$$\frac{1}{\beta} \int_0^\beta d\tau_1 d\tau_2 F(\tau_1, \tau_2) \exp[i(\omega_1 \tau_1 + \omega_2 \tau_2)] = \Delta(\omega_1 + \omega_2) \int_0^\beta d\tau F(\tau) \exp[i(\omega_1 \tau)] \quad , \quad (4.26)$$

obtemos

$$\begin{aligned} \mathcal{M}_2(\vec{k}\alpha u\omega; \vec{k}'\alpha' u'\omega') &= \Delta(u\vec{k} + u'\vec{k}')\Delta(u + u')\Delta(\omega + \omega')M_2(f; \alpha u\omega, \alpha' u'\omega') + \\ &+ \sum_{\alpha_1 \sigma_1} \sum_{\alpha_2 \sigma_2} M_2(f; \alpha u\omega; \alpha_1 u'(-\omega))M_2(\vec{k}; \sigma_1 u(-\omega), \sigma_2 u'\omega) \times \\ &\times V(\alpha_1, \vec{k}, \sigma_1, u')V(\alpha_2, \vec{k}, \sigma_2, u)\mathcal{M}_2(\vec{k}\alpha_2 u\omega, \vec{k}'\alpha' u'\omega') \quad . \quad (4.27) \end{aligned}$$

A parte não homogênea (primeiro termo do lado direito) da Eq. (4.27), só não se anula se $\omega' = -\omega$, $u' = -u$ e $\vec{k}' = -\vec{k}$. Com isso podemos escrever

$$\begin{aligned} \mathcal{M}_2(\vec{k}\alpha u\omega; (-\vec{k})\alpha'(-u)(-\omega)) &= M_2(f; \alpha u\omega, \alpha'(-u)(-\omega)) + \\ &+ \sum_{\alpha_1 \sigma_1} \sum_{\alpha_2 \sigma_2} M_2(f; \alpha u\omega; \alpha_1(-u)(-\omega))M_2(\vec{k}; \sigma_1 u(-\omega), \sigma_2(-u)\omega) \times \\ &\times V(\alpha_1, \vec{k}, \sigma_1, (-u))V(\alpha_2, \vec{k}, \sigma_2, u)\mathcal{M}_2(\vec{k}; \alpha_2 u\omega, (-\vec{k})\alpha'(-u)(-\omega)) \quad . \quad (4.28) \end{aligned}$$

Para o modelo de Anderson Periódico com $U = \infty$, a interação V limita os índices de "spin" α , aos valores $\alpha_1 = \alpha_2 = (\sigma\sigma) \equiv \sigma$. Considerando a conservação do "spin" e índices externos $\alpha = \alpha' = (\sigma\sigma)$, a Eq. (4.28) se transforma em

$$\begin{aligned} \mathcal{M}_2(\vec{k}\sigma u\omega; (-\vec{k})\sigma(-u)(-\omega)) &= M_2(f; \sigma u\omega, \sigma(-u)(-\omega)) + \\ &M_2(f; \sigma u\omega; \sigma(-u)(-\omega))M_2(\vec{k}; \sigma u(-\omega), \sigma(-u)\omega) \times \\ &\times V(\sigma, \vec{k}, (-u))V(\sigma, \vec{k}, u)\mathcal{M}_2(\vec{k}; \sigma u\omega, (-\vec{k})\sigma(-u)(-\omega)) \quad , \quad (4.29) \end{aligned}$$

e pode se escrita como

$$\mathcal{M}_2(\vec{k}\sigma u\omega) = \frac{M_2(f; \sigma u\omega)}{1 - |V(\vec{k}, \sigma)|^2 M_2(\vec{k}; \sigma u\omega) M_2(f; \sigma u\omega)} \quad , \quad (4.30)$$

onde introduzimos as seguintes abreviações

$$\mathcal{M}_2(\vec{k}\sigma u\omega) \equiv \mathcal{M}_2(\vec{k}\sigma u\omega; (-\vec{k})\sigma(-u)(-\omega)) \quad ; \quad (4.31)$$

$$M_2(f; \sigma u\omega) \equiv M_2(f; \sigma u\omega, \sigma(-u)(-\omega)) \quad ; \quad (4.32)$$

$$M_2(\vec{k}; \sigma u\omega) \equiv M_2(\vec{k}; \sigma u(-\omega), \sigma(-u)\omega) \quad ; \quad (4.33)$$

$$V(\vec{k}, \sigma) \equiv V(\vec{k}, \sigma, u) \quad ; \quad (4.34)$$

$$V^*(\vec{k}, \sigma) \equiv V(\vec{k}, \sigma, (-u)) \quad . \quad (4.35)$$

Devemos observar que para campos de Grassmann nulos e da Eq. (1.69), a auto-energia G_1 se anula, e podemos escrever para os cumulantes iônicos e de condução

$$M_2 = \left[\exp G_1(\xi) \frac{\delta}{\delta \xi} \right] M_2^o(\xi) = M_2^o(f; \sigma u\omega) \quad (4.36)$$

e

$$M_2(\vec{k}; \sigma u\omega) = M_2^o(\vec{k}; \sigma u\omega) \quad . \quad (4.37)$$

Substituindo as Eqs. (4.36) e (4.37) em (4.30) obtemos

$$\mathcal{M}_2(\vec{k}\sigma u\omega) = \frac{M_2^o(f; \sigma u\omega)}{1 - |V(\vec{k}, \sigma)|^2 M_2^o(\vec{k}; \sigma u\omega) M_2^o(f; \sigma u\omega)} \quad , \quad (4.38)$$

que é a aproximação das cadeias obtida no capítulo 3 (veja as Eqs. (3.26) e (3.27)). Assim, demonstramos que a aproximação das cadeias é uma Φ -derivável “exata”. Este é um resultado muito interessante, pois nos permite comparar as “propriedades conservativas” da aproximação de campo médio, análoga da aproximação de cadeias, (veja Wortis pg. 150) do modelo de Ising, com os resultados obtidos para a aproximação de cadeias (4.38) do modelo de Anderson Periódico. Ao final deste capítulo, voltaremos a esta discussão.

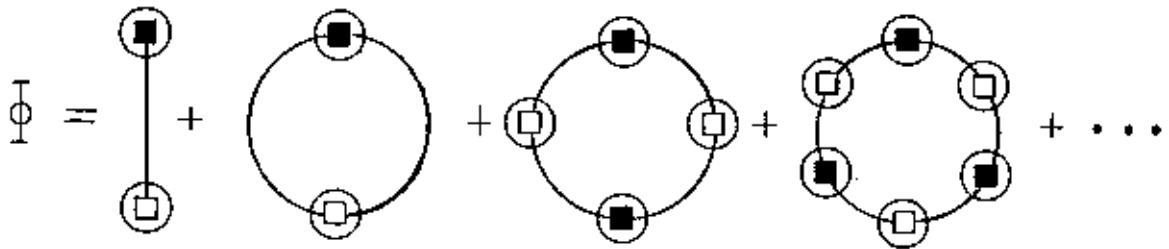


Figura 4.3: Família de diagramas para a aproximação dos anéis renormalizados. Os vértices de condução (um quadrado vazio no interior de um círculo) e os vértices iônicos (um quadrado cheio no interior de um círculo), são associados aos cumulantes M_2 renormalizados correspondentes.

4.2 Aproximação dos anéis renormalizados

Para calcular esta aproximação seguiremos os mesmos passos da seção anterior. O funcional Φ é formado por todos os diagramas do tipo anel simples fechado, incluído o funcional que origina a aproximação de cadeias e que na Fig. (4.3) é representado pelo primeiro diagrama.

Na Fig. (4.4) representamos, de acordo com as regras 1 a 4 do capítulo 2, um diagrama genérico de anel correspondente ao funcional Φ .

Para o cálculo do funcional Φ da Fig. (4.3), em presença dos campos de Grassmann ξ , vamos aplicar a regra 5 do capítulo 2 ao diagrama genérico de anel Φ , representado na Fig. (4.4)

$$\Phi = \sum_i \Phi_i \quad , \quad (4.39)$$

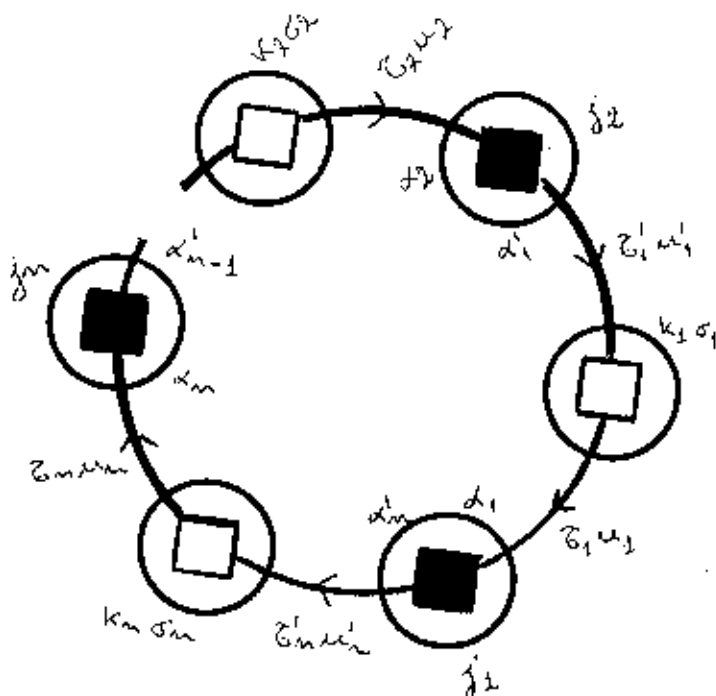


Figura 4.4: Diagrama genérico de anel correspondente ao funcional Φ .

$$\Phi_i = \sum_{\vec{k}_1 \sigma_1 \alpha_1 j_1 u_1} \int_0^\beta d\tau_1 M_1(\vec{k}_1; \sigma_1(-u_1)\tau_1; \xi) V(j_1, \alpha_1, \vec{k}_1, \sigma_1, u_1) M_1(j_1; \alpha_1 u_1 \tau_1; \xi) +$$

$$+ \sum_n \frac{(-1)^n}{2^n} \sum_{\alpha_1 \dots \alpha_n} \sum_{\alpha'_1 \dots \alpha'_n} \sum_{j_1 \dots j_n} \sum_{\vec{k}_1 \dots \vec{k}_n} \sum_{\sigma_1 \dots \sigma_n} \sum_{u_1 \dots u_n} \sum_{u'_1 \dots u'_n} \int_0^\beta d\tau_1 \dots d\tau_n d\tau'_1 \dots d\tau'_n$$

$$[V(j_1, \alpha_1, \vec{k}_1, \sigma_1, u_1) M_2(\vec{k}_1 \sigma_1; (-u_1)\tau_1 u'_1 \tau'_1; \xi) V(j_2, \alpha'_1, \vec{k}_1, \sigma_1, (-u_1)) \times$$

$$\times M_2(j_2; \alpha'_1(-u_1)\tau'_1, \alpha_2 u_2 \tau_2; \xi)] [V(j_2, \alpha_2, \vec{k}_2, \sigma_2, u_2) M_2(\vec{k}_2 \sigma_2; (-u_2)\tau_2 u'_2 \tau'_2; \xi) \times$$

$$\times V(j_3, \alpha'_2, \vec{k}_2, \sigma_2, (-u_2)) M_2(j_3; \alpha'_2(-u_2)\tau'_2, \alpha_3 u_3 \tau_3; \xi)] \dots [V(j_n, \alpha_n, \vec{k}_n, \sigma_n, u_n) \times$$

$$\times M_2(\vec{k}_n \sigma_n; (-u_n)\tau_n u'_n \tau'_n; \xi) V(j_1, \alpha'_n, \vec{k}_n, \sigma_n, (-u_n)) \times M_2(j_1; \alpha'_n(-u_n)\tau'_n, \alpha_1 u_1 \tau_1; \xi)],$$

(4.40)

o sinal negativo (-1) do segundo termo, corresponde ao sinal da contribuição do diagrama de anel simples fechado (veja Apêndice B) e o termo $1/2n$ é o fator de simetria do diagrama de anel correspondente (veja Apêndice C).

O cálculo da função de correlação dos elétrons f , $\mathcal{M}_2(\vec{k}\sigma u\omega)$, para a Aproximação dos Anéis Renormalizados (AAR), é obtido a partir do funcional Φ , de forma análoga ao desenvolvimento da seção (4.1) para a aproximação de cadeias. Assim, omitiremos os passos intermediários da demonstração e só apresentaremos o resultado final que é expresso por

$$\begin{aligned} \mathcal{M}_2(\vec{k}\alpha u\omega; \vec{k}'\alpha' u'\omega') &= \Delta(u\vec{k} + u'\vec{k}')\Delta(u + u')\Delta(\omega + \omega')M_2(f; \alpha u\omega, \alpha' u'\omega') + \\ &+ \sum_{\alpha_1\sigma_1} \sum_{\alpha_2\sigma_2} M_2(f; \alpha u\omega; \alpha_1 u'(-\omega))M_2(\vec{k}; \sigma_1 u(-\omega), \sigma_2 u'\omega) \times \\ &\times V(\alpha_1, \vec{k}, \sigma_1, u')V(\alpha_2, \vec{k}, \sigma_2, u)M_2(\vec{k}\alpha_2 u\omega, \vec{k}'\alpha' u'\omega') \quad , \end{aligned} \quad (4.41)$$

que tem a mesma forma da equação derivada para o caso da Φ -derivável de cadeias Eq. (4.38) da seção 4.1, sendo que agora os cumulantes iônicos não renormalizados M_2^o foram substituídos pelos cumulantes “vestidos” M_2 . Estes cumulantes “vestidos” são obtidos a partir da solução do sistema nas variáveis M_2^f e G_2 , representado pelas equações

$$\begin{aligned} M_2(f; \alpha u\omega, \alpha' u'\omega') &= M_2^o(f; \alpha u\omega, \alpha' u'\omega') + \\ &+ \frac{1}{N} \sum_{\alpha_1} \sum_{\alpha_2} \sum_{\vec{k}} \sum_{\sigma} \sum_{\omega_1} \sum_{u_1} G_2(f; \alpha_1\alpha_2, \vec{k}\sigma, (-u_1)(-\omega_1)u_1\omega_1) \times \\ &\times \langle (X_\alpha(u, \omega)X_{\alpha'}(u', \omega')X_{\alpha_1}((-u_1), (-\omega_1))X_{\alpha_2}(u_1, \omega_1))_+ \rangle_c \end{aligned} \quad (4.42)$$

e

$$G_2(f; \alpha_i\alpha_j\vec{k}\sigma u\omega) = \left(\frac{-1}{2}\right) \sum_{\alpha, \alpha'} \left\{ \frac{V(\alpha, \vec{k}, \sigma, u)M_2(\vec{k}\sigma; (-u)(-\omega)u\omega)V(\alpha_i, \vec{k}, \sigma, (-u))}{1 - \sum_{\alpha'} V(\alpha_j, \vec{k}, \sigma, u)M_2(\vec{k}\sigma; (-u)(-\omega)u\omega)V(\alpha', \vec{k}, \sigma, (-u))M_2(f; \alpha'\alpha u\omega)} \right\} ,$$

(4.43)

onde o termo $\langle \dots \rangle_c$ na Eq. (4.42) é o cumulante iônico não renormalizado de ordem quatro. O cálculo desse cumulante é apresentado no apêndice D da tese e devido a

dificuldades matemáticas no cálculo de cumulantes de ordem superior, só consideraremos nessa equação, cumulantes não renormalizados de quarta ordem. O cálculo do cumulante de ordem seis, apesar de laborioso, foi realizado, mas o seu resultado não será apresentado neste trabalho. Já para o cálculo do cumulante não renormalizado de ordem oito torna-se necessário o emprego de computação algébrica. Conforme veremos no próximo capítulo, precisamos conhecer estes cumulantes para construir aproximações completas mais elaboradas. Assim por exemplo, para transformar a aproximação dos múltiplos anéis, estudada no capítulo 3, em uma aproximação completa, precisamos incluir no cálculo os cumulantes não renormalizados de ordem seis e oito (veja a Fig. (5.7)).

Uma vez que de acordo com (4.37) os cumulantes de condução se reduzem aos não renormalizados $M_2^o(\vec{k}\sigma u)$, o sistema constituído pelas Eqs. (4.42) e (4.43) deve ser resolvido de forma autoconsistente nas variáveis G_2 e M_2^f (este ponto já foi indicado na discussão do modelo de Ising (veja a Eq. (1.63)).

A aplicação do resultado expresso nas Eqs. (4.42) e (4.43) para o modelo de Anderson periódico no limite de $U \rightarrow \infty$, segue os mesmos passos desenvolvidos anteriormente para o caso das cadeias (veja discussão a partir da Eq. (4.28)). Neste modelo, a interação de hibridização limita os índices α aos valores $\alpha = \sigma\sigma \equiv \sigma$. Substituindo a Eq. (4.43) em (4.42), levando em conta a conservação do "spin" nas somas sobre os α 's e somando sobre os u 's teremos

$$M_2(\omega) = M_2^o(\omega) - \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}} \sum_{\omega_1} \sum_{\sigma_1} \frac{|V(\vec{k}, \sigma)|^2 M_2^o(\vec{k}\sigma_1\omega_1)}{1 - |V(\vec{k}, \sigma)|^2 M_2^o(\vec{k}; \sigma_1\omega_1) M_2(f; \sigma_1\omega_1)} \times \\ \times \langle (X_\sigma(-\omega) \bar{X}_\sigma(\omega) X_{\sigma_1}(-\omega_1) \bar{X}_{\sigma_1}(\omega_1)) \rangle_c, \quad (4.44)$$

devemos observar que M_2 não depende de \vec{k} , o que facilitará muito os cálculos.

Somando sobre os índices σ_1 , considerando o caso paramagnético (a energia do estado localizado f não depende do "spin", $\varepsilon_{f\sigma} = \varepsilon_{f\bar{\sigma}} = \varepsilon_f$) e supondo que a interação de hibridização não depende de \vec{k} e σ , $|V(\vec{k}, \sigma)| = V$ teremos

$$M_2(\omega) = M_2^o(\omega) - \frac{V^2}{N} \sum_{\vec{k}} \sum_{\omega_1} \frac{M_2^o(\vec{k}\omega_1)}{1 - V^2 M_2^o(\vec{k}\omega_1) M_2(f; \omega_1)} \times \\ \times \left[\langle (X_\sigma(\omega) \bar{X}_{-\sigma}(\omega) X_\sigma(\omega_1) \bar{X}_\sigma(-\omega_1)) \rangle_+ \right]_c + \langle (X_\sigma(\omega) \bar{X}_\sigma(-\omega) X_{\bar{\sigma}}(\omega_1) \bar{X}_{\bar{\sigma}}(-\omega_1)) \rangle_+ \Big], \quad (4.45)$$

onde o primeiro cumulante não renormalizado dentro dos colchetes está associado ao espalhamento coerente, ao passo que o segundo cumulante representa o espalhamento

do tipo "spin-flip", ou seja, o espalhamento que ocorre com mudança de sinal nos índices de "spin" e que está associado ao efeito Kondo.

Os cumulantes livres que aparecem na Eq. (4.45) são dados por

$$M_2^o(\omega) = \frac{-D_\sigma}{\omega - \varepsilon_f} = D_\sigma K_\sigma \quad , \quad (4.46)$$

e

$$M_2^o(\vec{k}\omega_1) = \frac{-1}{\omega_1 - \varepsilon_{\vec{k}}} \quad , \quad (4.47)$$

com $D_\sigma = n_\sigma + n_f$ (veja Eq. (3.74)) e $\varepsilon_f = E_f - \mu$, onde E_f é a posição do nível f e μ o potencial químico.

Os cumulantes não perturbados de ordem quatro que aparecem na Eq. (4.45) são discutidos no Apêndice D. Os resultados são

$$\begin{aligned} & \left(\left(X_\sigma(\omega) \bar{X}_\sigma(-\omega) X_\sigma(\omega_1) \bar{X}_\sigma(-\omega_1) \right)_+ \right)_c = D_\sigma (1 - D_\sigma) \times \\ & \times \left\{ K_\sigma(\omega) K_\sigma(\omega_1) - K_\sigma^2(\omega) \Delta(\omega_1 - \omega) \right\} \end{aligned} \quad (4.48)$$

e

$$\begin{aligned} & \left(\left(X_\sigma(\omega) \bar{X}_\sigma(-\omega) X_{\bar{\sigma}}(\omega_1) \bar{X}_{\bar{\sigma}}(-\omega_1) \right)_+ \right)_c = \\ & \left\{ \left[\langle X_{\sigma\sigma} \rangle - D_\sigma^2 \right] K_\sigma(\omega) - \frac{1}{\beta} D_\sigma K_\sigma^2(\omega) \right\} K_\sigma(\omega_1) - \\ & - \langle X_{\sigma\sigma} \rangle K_\sigma^2(\omega) \Delta(\omega_1 - \omega) - \frac{1}{\beta} D_\sigma K_\sigma(\omega) K_\sigma^2(\omega_1) \quad . \end{aligned} \quad (4.49)$$

Substituindo as Eqs. (4.48) e (4.49) em (4.45) teremos

$$\begin{aligned} M_2(\omega) = & M_2^o(\omega) + \frac{C_1 V^2}{N} K_\sigma^2(\omega) \sum_{\vec{k}} \frac{M_2^o(\vec{k}\omega)}{1 - V^2 M_2^o(\vec{k}\omega) M_2(f; \omega)} + \\ & + \frac{V^2}{N} \left[\frac{1}{\beta} D_\sigma K_\sigma^2(\omega) - C_2 K_\sigma(\omega) \right] \sum_{\vec{k}\omega_1} \frac{M_2^o(\vec{k}\omega_1) K_\sigma(\omega_1)}{1 - V^2 M_2^o(\vec{k}\omega_1) M_2(f; \omega_1)} + \\ & + \frac{V^2}{N} \frac{1}{\beta} D_\sigma K_\sigma(\omega) \sum_{\vec{k}\omega_1} \frac{M_2^o(\vec{k}\omega_1) K_\sigma^2(\omega_1)}{1 - V^2 M_2^o(\vec{k}\omega_1) M_2(f; \omega_1)} \quad , \end{aligned} \quad (4.50)$$

com

$$C_1 = D_\sigma(1 - D_\sigma) + \langle X_{\sigma\sigma} \rangle \quad , \quad (4.51)$$

$$C_2 = D_\sigma(1 - 2D_\sigma) + \langle X_{\sigma\sigma} \rangle \quad . \quad (4.52)$$

Como no capítulo 3, vamos considerar uma banda retangular com largura $2D$ (veja Eq. (3.30)), centrada na energia E_0 , tal que a densidade de estados por unidade de energia, por sítio e por "spin" é

$$\rho_0(\omega) = \rho_0 = \frac{1}{2D} \quad -D + E_0 < \omega + \mu < D + E_0 \quad , \quad (4.53)$$

onde ω é a variável de energia real e está deslocada de μ , porque no ensemble grand canônico usamos variáveis de energia $\epsilon = E - \mu$. Com este modelo de banda a Eq. (4.50) se torna

$$\begin{aligned} M_2(\omega) = & M_2^0(\omega) + \frac{C_1 V^2}{2D} K_\sigma^2(\omega) \int_{-D}^D \frac{d\varepsilon_{\vec{k}} M_2^0(\vec{k}\omega)}{1 - V^2 M_2^0(\vec{k}\omega) M_2(f; \omega)} + \\ & + \frac{V^2}{2D} \left[\frac{1}{\beta} D_\sigma K_\sigma^2(\omega) - C_2 K_\sigma(\omega) \right] \sum_{\omega_1} K_\sigma(\omega_1) \int_{-D}^D \frac{d\varepsilon_{\vec{k}} M_2^0(\vec{k}\omega_1)}{1 - V^2 M_2^0(\vec{k}\omega_1) M_2(f; \omega_1)} + \\ & + \frac{V^2 D_\sigma}{2D\beta} K_\sigma(\omega) \sum_{\omega_1} K_\sigma^2(\omega_1) \int_{-D}^D \frac{d\varepsilon_{\vec{k}} M_2^0(\vec{k}\omega_1)}{1 - V^2 M_2^0(\vec{k}\omega_1) M_2(f; \omega_1)} \quad , \quad (4.54) \end{aligned}$$

a integral que aparece nesta equação é imediata, uma vez que $M_2(f; \omega)$ não depende de \vec{k} . O resultado é

$$\int_{-D}^D \frac{d\varepsilon_{\vec{k}} M_2^0(\vec{k}\omega)}{1 - V^2 M_2^0(\vec{k}\omega) M_2(f; \omega)} = \ln \left(\frac{\omega - D + V^2 M_2(\omega)}{\omega + D + V^2 M_2(\omega)} \right) \quad , \quad (4.55)$$

substituindo a Eq. (4.55) em (4.54), teremos finalmente

$$\begin{aligned} M_2(\omega) = & M_2^0(\omega) + \frac{C_1 V^2}{2D} K_\sigma^2(\omega) \ln \left(\frac{\omega - D + V^2 M_2(\omega)}{\omega + D + V^2 M_2(\omega)} \right) + \\ & + \frac{V^2}{2D} \left[\frac{1}{\beta} D_\sigma K_\sigma^2(\omega) - C_2 K_\sigma(\omega) \right] S_1 + \frac{V^2 D_\sigma}{2D\beta} K_\sigma(\omega) S_2 \quad , \quad (4.56) \end{aligned}$$

com os números S_1 e S_2 sendo obtidos através de somas sobre as frequências de Matsubara, ou seja

$$S_1 = \sum_{\omega_1} K_\sigma(\omega_1) \ln \left(\frac{\omega_1 - D + V^2 M_2(\omega_1)}{\omega_1 + D + V^2 M_2(\omega_1)} \right) \quad , \quad (4.57)$$

$$S_2 = \sum_{\omega_1} K_\sigma^2(\omega_1) \ln \left(\frac{\omega_1 - D + V^2 M_2(\omega_1)}{\omega_1 + D + V^2 M_2(\omega_1)} \right) \quad . \quad (4.58)$$

A equação (4.56) é altamente implícita, pois M_2 aparece no logaritmo do segundo termo do lado direito, o que exige um cálculo autoconsistente para cada frequência externa ω . Entretanto, M_2 também aparece no cálculo de S_1 e S_2 dependendo de todas as frequências de Matsubara ω_1 . Do ponto de vista numérico, a principal dificuldade está no cálculo destas somas, porque teremos de resolver a Eq. (4.56) de forma autoconsistente para cada uma das frequências de Matsubara. Uma vez conhecida a solução autoconsistente M_2 , a função de correlação é obtida a partir da Eq. (4.41), que para a banda larga do MAP pode ser escrita como

$$M_2(\omega) = \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}} \frac{M_2(\omega)}{1 - V^2 M_2^o(\vec{k}\omega) M_2(\omega)} \quad . \quad (4.59)$$

Podemos ainda mostrar que a aproximação dos múltiplos anéis (AMA), analisada extensivamente no capítulo 3, é um caso particular da Aproximação dos Anéis Renormalizados (AAR), representada pelas Eqs. (4.56) a (4.59). Para obter a AMA, basta fazer $M_2(\omega) = M_2^o(\omega)$ nos termos logarítmicos que aparecem nas Eqs. (4.56) a (4.58).

Devido a dificuldades numéricas no cálculo da AAR para a banda larga, só iremos apresentar resultados para o seu limite atômico (veja seção 3.3.7). Neste limite a Eq. (4.56) se transforma em

$$M_2(\omega) = M_2^o(\omega) + C_1 V^2 \frac{K_\sigma^2(\omega) M_2^o(\vec{k}\omega)}{1 - V^2 M_2^o(\vec{k}\omega) M_2(f; \omega)} + \\ + V^2 \left[\frac{1}{\beta} D_\sigma K_\sigma^2(\omega) - C_2 K_\sigma(\omega) \right] S_1 + \frac{V^2 D_\sigma}{\beta} K_\sigma(\omega) S_2 \quad , \quad (4.60)$$

com

$$S_1 = \sum_{\omega_1} \frac{M_2^o(\vec{k}\omega_1) K_\sigma(\omega_1)}{1 - V^2 M_2^o(\vec{k}\omega_1) M_2(\omega_1)} \quad , \quad (4.61)$$

$$S_2 = \sum_{\omega_1} \frac{M_2^o(\vec{k}\omega_1) K_\sigma^2(\omega_1)}{1 - V^2 M_2^o(\vec{k}\omega_1) M_2(\omega_1)} \quad , \quad (4.62)$$

como S_1 e S_2 são números, podemos considerar a Eq. (4.60) uma equação algébrica do segundo grau em M_2 . Devemos observar que somente uma das soluções desta equação tem significado físico, assim, durante os cálculos, devemos ter o cuidado de sempre escolher esta solução. O cálculo das somas S_1 e S_2 , nas frequências de Matsubara, deve ser feito de forma autoconsistente a partir da solução de M_2 obtida da equação do 2º grau. A seguir, apresentaremos alguns resultados deste limite para um conjunto de parâmetros representativo do modelo. Além disso, iremos comparar os resultados obtidos com os correspondentes da aproximação das cadeias e dos múltiplos anéis analisada no capítulo 3. Finalmente, faremos uma análise preliminar dos resultados obtidos com estas aproximações Φ -deriváveis.

4.3 Resultados

No capítulo 3 fizemos um estudo sistemático da aproximação dos múltiplos anéis (AMA). Entre os problemas apresentados por essa aproximação, se encontram a não analiticidade das funções de Green para determinados valores dos parâmetros, o surgimento de soluções não físicas a baixas temperaturas e a falta de completude nos números de ocupação, quando o potencial químico μ se encontra em uma região em torno do nível localizado f (veja Fig. (3.11)). Na tentativa de superar esses problemas, estudamos a Aproximação dos Anéis Renormalizados (AAR), que mesmo não sendo uma Φ -derivável exata conforme discutido na seção (4.2), incorpora muito mais diagramas que a AMA. Devido a dificuldades numéricas na solução das Eqs. (4.56) a (4.58) para a banda larga, nos limitaremos a apresentar resultados para o caso atômico, representado pelas equações Eqs. (4.60) a (4.62).

Na Fig. (4.5) apresentamos resultados do limite atômico da solução exata, da AC, da AMA e da AAR para o regime de altas temperaturas. Representamos um gráfico da ocupação dos elétrons f vs. o potencial químico μ , para o seguinte conjunto de parâmetros: $E_f = -0.05$, $E_0 = 0$, $V = 0.1$ e $T = 0.05$, medidos nas mesmas unidades de energia. O resultado da AAR (traços longos) é comparado com a solução exata (linha cheia), com a AC (linha de pontinhos) e com a AMA (traços curtos). Neste regime de altas temperaturas a AAR praticamente coincide com a AMA e as duas se aproximam mais do resultado exato que a AC. Para temperaturas muito altas todas as soluções coincidem com o resultado exato. Devemos procurar os efeitos da AAR a temperaturas mais baixas.

Na Fig. (4.6) representamos o mesmo gráfico da Fig. (4.5), com os mesmos parâmetros, exceto a temperatura que agora está reduzida à metade. Na região de baixa ocupação de elétrons f a AC sempre produz os melhores resultados. Nessa região para ($\mu < -0.10$), a AAR produz resultados melhores que a AMA. Na região de alta correlação ($\mu > 0.10$), os resultados da AAR e da AMA praticamente coincidem e

são muito melhores que os da AC. Entretanto, na região intermediária ($-0.10 > \mu > 0.10$), a AAR produz resultados piores que a AMA.

Na Fig. (4.7) representamos o mesmo gráfico da Fig. (4.6), mas com os resultados renormalizados "ad hoc" (veja discussão da renormalização do capítulo 3). Do gráfico vemos que quando renormalizamos as curvas, a AAR passa a apresentar um resultado muito mais satisfatório, sendo melhor que a AMA na região de baixa ocupação f .

Na Fig. (4.8) representamos a variação da completeza $n_o + 2n_f$ com o potencial químico μ , no limite atômico da solução exata, AC, AMA e AAR, para o mesmo conjunto de parâmetros da (4.5). Evidentemente a solução exata satisfaz a completeza e não está representada no gráfico. Na figura a linha cheia representa a AAR, que é a que mais se afasta do resultado $n_o + 2n_f = 1$. Os resultados das outras duas aproximações já foram analisados na Fig. (3.7) do capítulo 3.

A partir desses resultados, concluímos que para o caso atômico a AAR permanece com os mesmos problemas discutidos anteriormente para a AMA, não satisfaz a completeza, produz funções de Green não analíticas para certos valores dos parâmetros e apresenta regiões com soluções não físicas. Além disso, verificamos pela análise das figuras que os resultados produzidos pela AMA são melhores que os da AAR. De um modo geral, a análise acima permanece válida para outros conjuntos de parâmetros, mas não é definitiva, uma vez que devido a dificuldades de ordem numérica ainda não obtivemos resultados da AAR para o caso da banda larga, o que deverá ser feito futuramente para concluir o estudo destas aproximações. Poderíamos argumentar que os problemas assinalados acima para a AAR, se devem a aproximação que fizemos durante sua derivação, que despreza todos os cumulantes não renormalizados de ordem maior que quatro. Entretanto, na seção (4.1) mostramos que a aproximação de cadeias é uma Φ -derivável "exata", no sentido indicado ao final da seção (1.3), e a análise dessa aproximação feita no capítulo 3, indica que mesmo sendo analítica, não conserva a completeza (veja Figs. (3.7) e (3.11)) e apresenta regiões com soluções não físicas (veja Fig. (3.6)), tanto para o caso atômico quanto para a banda larga. Os resultados obtidos para as Φ -deriváveis no caso atômico, indicam que essas aproximações não resolvem o problema básico da completeza. No próximo capítulo, apresentaremos um método de construção de aproximações para as funções de correlação, que satisfaz essa propriedade e em princípio nos permitirá construir uma infinidade de aproximações completas. Este método será o ponto de partida para a continuação de nossos estudos das expansões em cumulantes.

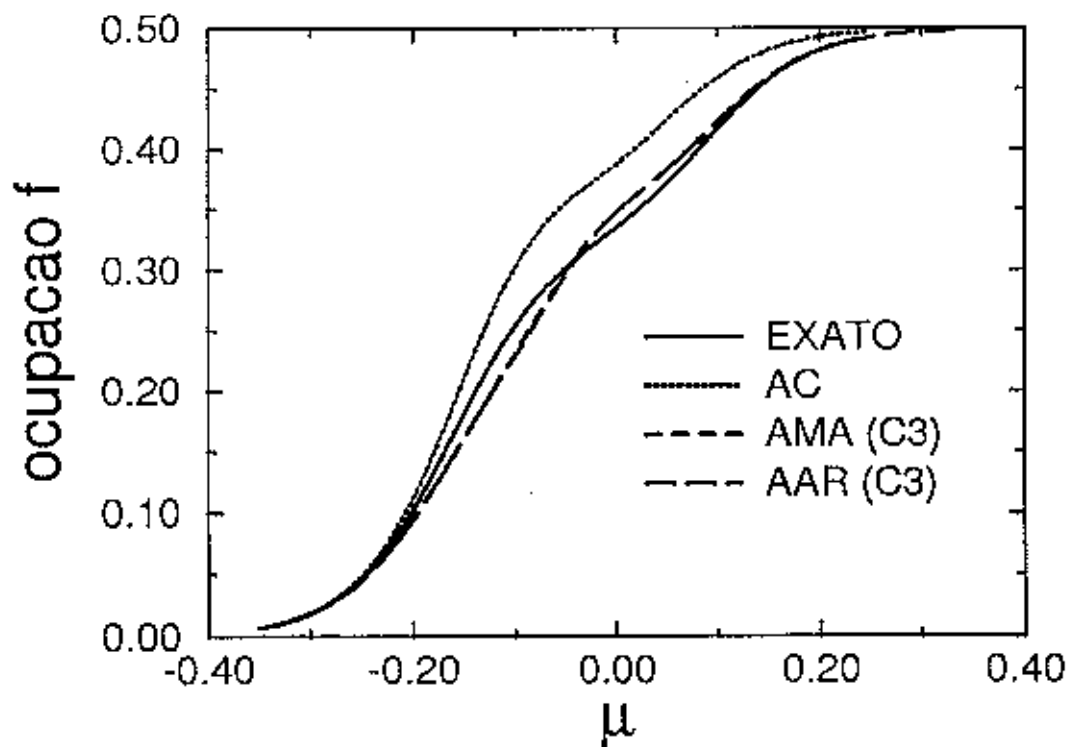


Figura 4.5: Gráfico da ocupação dos elétrons n_f em função do potencial químico μ , para o limite atômico da solução exata e das aproximações AC, AMA e AAR. Os resultados correspondem ao seguinte conjunto de parâmetros: $E_f = -0.05$, $E_0 = 0$, $V = 0.1$ e $T = 0.050$.

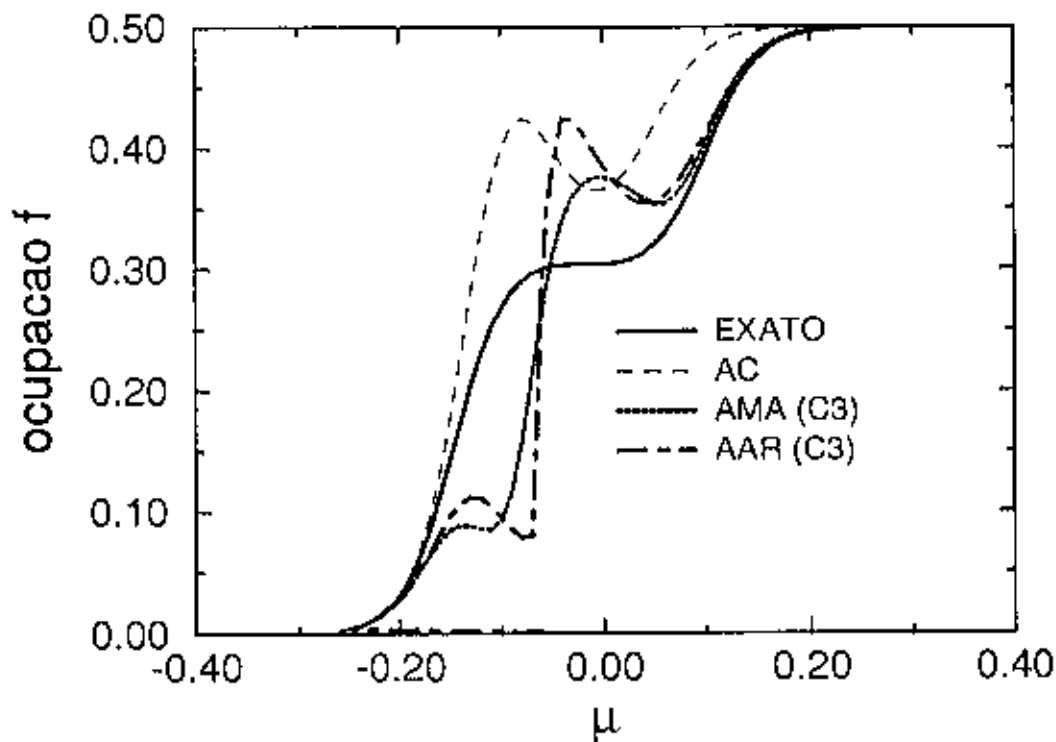


Figura 4.6: Gráfico da ocupação dos elétrons n_f em função do potencial químico μ , no limite atômico da AAR, para o seguinte conjunto de parâmetros: $E_f = -0.05$, $E_0 = 0$, $V = 0.1$ e $T = 0.025$.

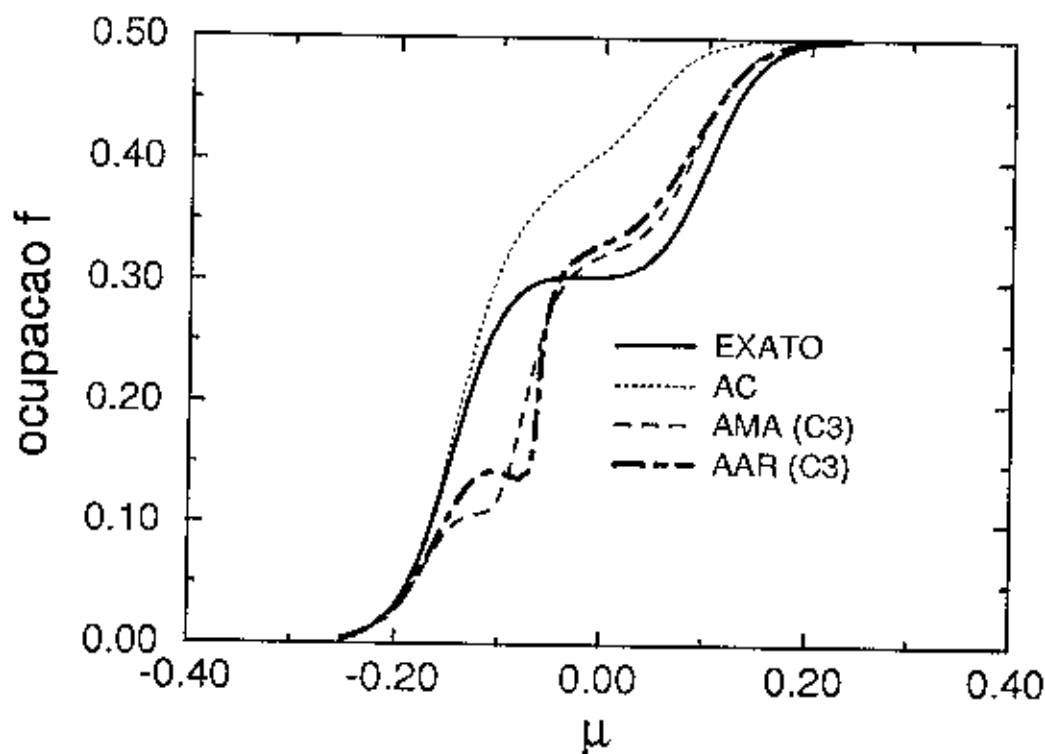


Figura 4.7: Gráfico da ocupação dos elétrons n_f vs. o potencial químico μ , com as curvas renormalizadas “ad hoc”, no limite atômico da solução exata, e das aproximações AC, AMA e AAR, para o seguinte conjunto de parâmetros: $E_f = -0.05$, $E_0 = 0$, $V = 0.1$ e $T = 0.025$.

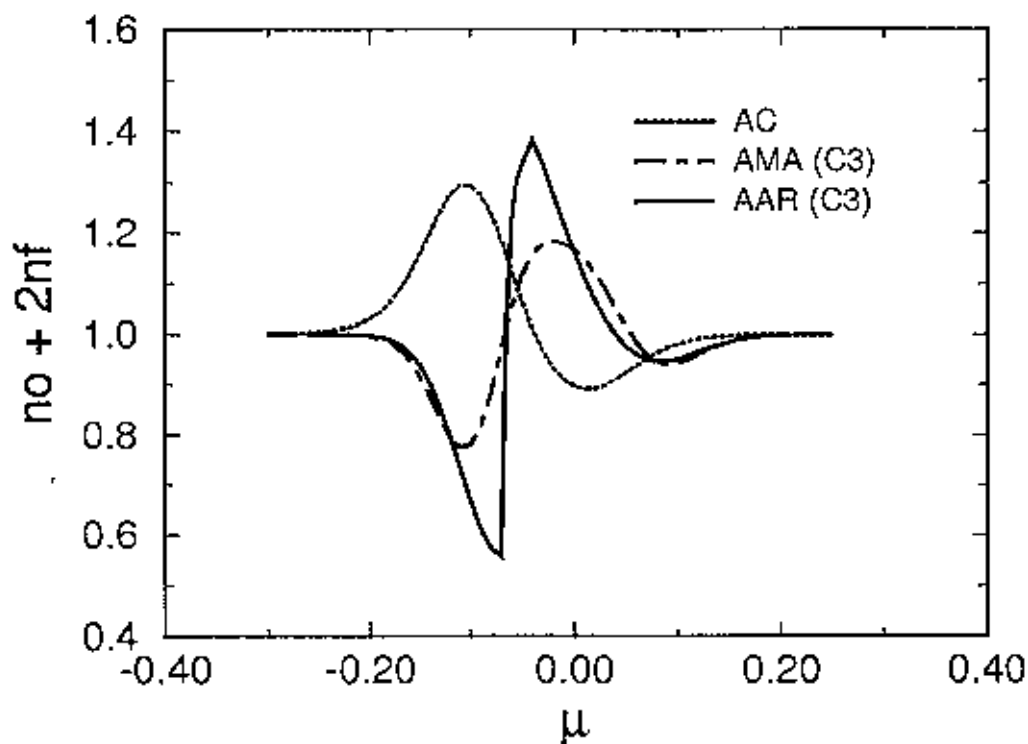


Figura 4.8: Gráfico da completude $n_o + 2n_f$ versus o potencial químico μ , no limite atômico da solução exata e das aproximações AC, AMA e AAR, para os seguintes valores de parâmetros: $E_f = -0.05$, $E_0 = 0$, $V = 0.1$ e $T = 0.025$.

Capítulo 5

APROXIMAÇÕES COMPLETAS

Podemos dizer que, grande parte do trabalho desenvolvido nesta tese, se orientou no sentido da busca de aproximações que apresentam completeza nos números de ocupação f . Neste capítulo, vamos introduzir um método de construção de aproximações para as funções de correlação do sistema, que dentro do espírito da expansão perturbativa do capítulo 2, satisfazem esta propriedade de forma automática. A completeza dos elétrons de condução sempre é satisfeita, uma vez que estes elétrons são férmions ordinários e satisfazem a estatística de Fermi-Dirac. Para os elétrons f , do modelo de Anderson periódico no limite $U \rightarrow \infty$, a completeza é expressa pela relação (3.74) do capítulo 3

$$n_o + 2n_f = D_o + n_f = 1 \quad , \quad (5.1)$$

uma vez que o estado de dupla ocupação está vazio. Evidentemente a relação de completeza é satisfeita para o sistema não perturbado, com os números de ocupação de ordem zero sendo calculados a partir de

$$n_f^o = \frac{\exp(-\beta\epsilon_f)}{1 + 2\exp(-\beta\epsilon_f)} \quad , \quad (5.2)$$

$$D_o^o = \frac{1 + \exp(-\beta\epsilon_f)}{1 + 2\exp(-\beta\epsilon_f)} \quad . \quad (5.3)$$

Todas as aproximações estudadas neste trabalho, foram obtidas somando-se certas classes de infinitos diagramas. Na aproximação de cadeias (Φ -derivável "exata"), somamos todos os diagramas possíveis com cumulantes não renormalizados de ordem dois. Na aproximação dos múltiplos anéis somamos todas as combinações possíveis de diagramas de cadeias e de anéis simples fechados com, no máximo, cumulantes não renormalizados de ordem quatro. Já a aproximação dos anéis renormalizados (Φ -derivável aproximada) corresponde a uma generalização da aproximação dos

múltiplos anéis, onde cada vértice iônico de qualquer diagrama é renormalizado com outros anéis simples fechados com, no máximo, cumulantes não renormalizados de ordem quatro. Todas essas aproximações estudadas não satisfazem a relação de completeza no espaço dos elétrons f , inclusive a aproximação dos anéis renormalizados, que do ponto de vista diagramático é a mais rica, incluindo na sua construção processos de renormalização de vértices. A satisfação da completeza não depende somente da quantidade de diagramas que são somados em uma dada aproximação: se isso fosse verdade, a aproximação dos anéis renormalizados, das aproximações estudadas, seria a que apresentaria melhor relação de completeza. Entretanto, esta aproximação é a que apresenta uma das relações de completeza que mais se afastam do resultado correto, como pode ser visto da Fig. (4.8).

Para se obter aproximações para as funções de correlação do sistema, que satisfaçam a completeza no espaço dos números de ocupação f (chamaremos estas aproximações de COMPLETAS), dentro do espírito perturbativo da expansão diagramática do capítulo 2, vamos fazer a seguinte conjectura, que foi induzida a partir da descoberta de uma série de conjuntos de diagramas que satisfazem essa propriedade

CONJECTURA: *Uma aproximação para as funções de correlação é COMPLETA se o conjunto de diagramas considerado é tal que, para qualquer diagrama com vértices externos i e j , a aproximação também inclui o diagrama que resulta da “união” de i com j .*

A aproximação completa mais simples que podemos construir para a função de correlação dos elétrons f , do modelo de Anderson Periódico, resulta nos diagramas representados na Fig. (5.1), onde vemos que a “união” dos vértices iônicos i e j do segundo diagrama dessa figura produz o terceiro diagrama que, por sua vez, apresenta um cumulante de quatro tempos. A título de teste resolvemos essa aproximação e verificamos que é completa, tanto para o limite atômico quanto para o caso da banda larga. A seguir, faremos um estudo de duas aproximações completas mais elaboradas.

5.1 Aproximação de cadeia completa

De acordo com nossa “conjectura” para que a aproximação de cadeias, que é uma Φ -derivável “exata”, se transforme em uma aproximação completa, devemos incluir diagramas “fechados” (fazendo $i = j$) em cada um dos diagramas de cadeia da Fig. (3.1). Chamaremos esta aproximação de Aproximação de Cadeias Completas (ACC), e sua função de Green dos elétrons f , que indicaremos por $G_{f,\sigma}^{ACC}(\omega)$, está representada na Fig. (5.2). As outras FG são iguais às da AC.

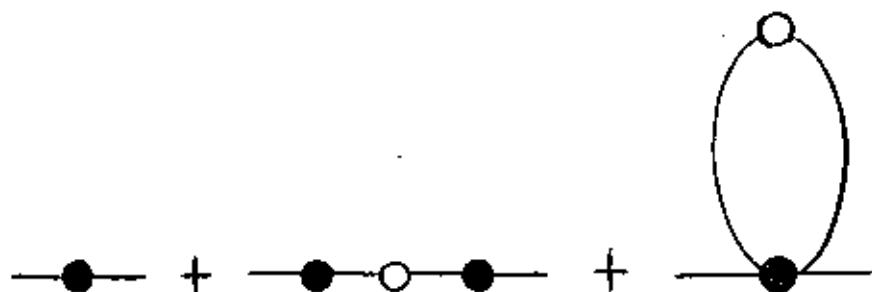


Figura 5.1: Diagramas para a FG dos elétrons f da aproximação completa mais simples que pode ser construída. Os vértices de condução (círculos vazios) e os vértices iônicos (círculos cheios), estão associados aos cumulantes não renormalizados M_2^0 respectivos.

Essas funções de Green já foram calculadas no capítulo 3, como um subconjunto dos diagramas correspondentes à aproximação dos múltiplos anéis (naquele momento não sabíamos que esta era uma aproximação completa). A função de Green dos elétrons f corresponde a soma das Eqs. (3.26) e (3.47), que reproduzimos abaixo por uma questão de clareza

$$G_{f,\sigma}^{ACC}(\omega) = C_{f,\sigma}(\omega) + S_{\sigma}^{GH}(\omega) \quad , \quad (5.4)$$

onde

$$C_{f,\sigma}(\omega) = \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}} G_{\sigma\sigma}^{ff}(\vec{k}, \omega) = \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}} \frac{G_{f,\sigma}^0(\omega)}{1 - |V_{\vec{k}}|^2 G_{f,\sigma}^0(\omega) G_{\vec{k},\sigma}^0(\omega)} \quad , \quad (5.5)$$

e

$$S_{\sigma}^{GH}(\omega) = - |V|^2 \left\{ A K_{\sigma}(\omega) + B K_{\sigma}^2(\omega) C_{c,\sigma}(\omega) + C K_{\sigma}^2(\omega) \right\} \quad , \quad (5.6)$$

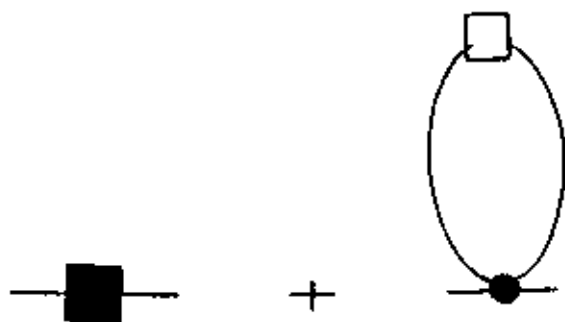


Figura 5.2: Diagramas para a FG dos elétrons f da Aproximação de Cadeias Completas (ACC).

com

$$A = [D_\sigma (1 - D_\sigma) - n_f^2] \beta I_1 - D_\sigma I_2 \quad , \quad (5.7)$$

$$B = D_\sigma (1 - D_\sigma) + n_f \quad , \quad (5.8)$$

$$C = -D_\sigma I_1 \quad , \quad (5.9)$$

$$I_1 = \frac{1}{N\beta} \sum_{\vec{k}} \sum_{\omega_1} C_{c,\sigma}(\omega_1) K_\sigma(\omega_1) \quad , \quad (5.10)$$

$$I_2 = \frac{1}{N\beta} \sum_{\vec{k}} \sum_{\omega_1} C_{c,\sigma}(\omega_1) K_\sigma^2(\omega_1) \quad . \quad (5.11)$$

A função de Green dos elétrons c corresponde a Eq. (3.27), ou seja

$$C_{\alpha,\sigma}(\omega) = \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}} G_{\sigma\sigma}^{cc}(\vec{k}, \omega) = \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}} \frac{G_{\vec{k},\sigma}^0(\omega)}{1 - |V_{\vec{k}}|^2 G_{f,\sigma}^0(\omega) G_{\vec{k},\sigma}^0(\omega)} \quad (5.12)$$

Em todas estas equações devemos usar as FG não perturbadas

$$G_{f,\sigma}^0(\omega) = -\frac{D_{\sigma}}{i\omega - \epsilon_{f\sigma}} \quad , \quad (5.13)$$

e

$$G_{\vec{k},\sigma}^0(\omega) = -\frac{1}{i\omega - \epsilon_{\vec{k},\sigma}} \quad . \quad (5.14)$$

Como o sistema apresenta invariância translacional, estas FG locais são independentes do sítio.

A seguir, faremos uma análise do limite atômico e da banda larga para a ACC. Esta aproximação é analítica, de modo que não teremos os problemas apresentados por funções de Green com "pólos" ou "cortes" fora do eixo real, como aconteceu com a AMA.

Na Fig. (5.3) representamos a variação da completeza $n_o + 2n_f$ em função do potencial químico μ , no limite atômico das aproximações AC (pontinhos), AMA(C_3) (traços) e ACC (linha cheia). Os cálculos foram feitos para o seguinte conjunto de parâmetros: $E_f = -0.05$, $E_o = 0$, $V = 0.1$ e $T = 0.025$, medidos nas mesmas unidades de energia. A ACC satisfaz a completeza para todos os valores do potencial químico μ calculados, enquanto as outras duas têm comportamentos opostos nas regiões onde não satisfazem esta propriedade.

Na Fig. (5.4) representamos um gráfico da ocupação dos elétrons f vs. o potencial químico μ , no limite atômico da solução exata (linha cheia), das aproximações AC (pontinhos), AMA(C_3) (traços finos) e ACC (traços longos e curtos). O conjunto de parâmetros usado é o mesmo da Fig. (5.3). Embora a ACC satisfaça a completeza para todos os valores de μ , verificamos que as "ondas" que aparecem nas soluções AC e AMA(C_3), também aparecem em seus resultados, o que indica a presença de soluções não físicas nesse regime de temperaturas. Para baixa ocupação ($\mu < -0.10$), ACC concorda bem com o resultado exato, reproduzindo nesta região o comportamento das cadeias. Já para ($\mu > 0.10$), ACC não concorda tanto com o resultado exato, mas seus resultados são melhores que a AC. Nesta região AMA(C_3) produz os melhores resultados. Esta análise mostra que a ACC sobreestima menos a correlação que a AC e ao mesmo tempo superestima menos a correlação que a AMA(C_3).

A seguir passaremos a analisar os resultados da ACC para a banda larga:

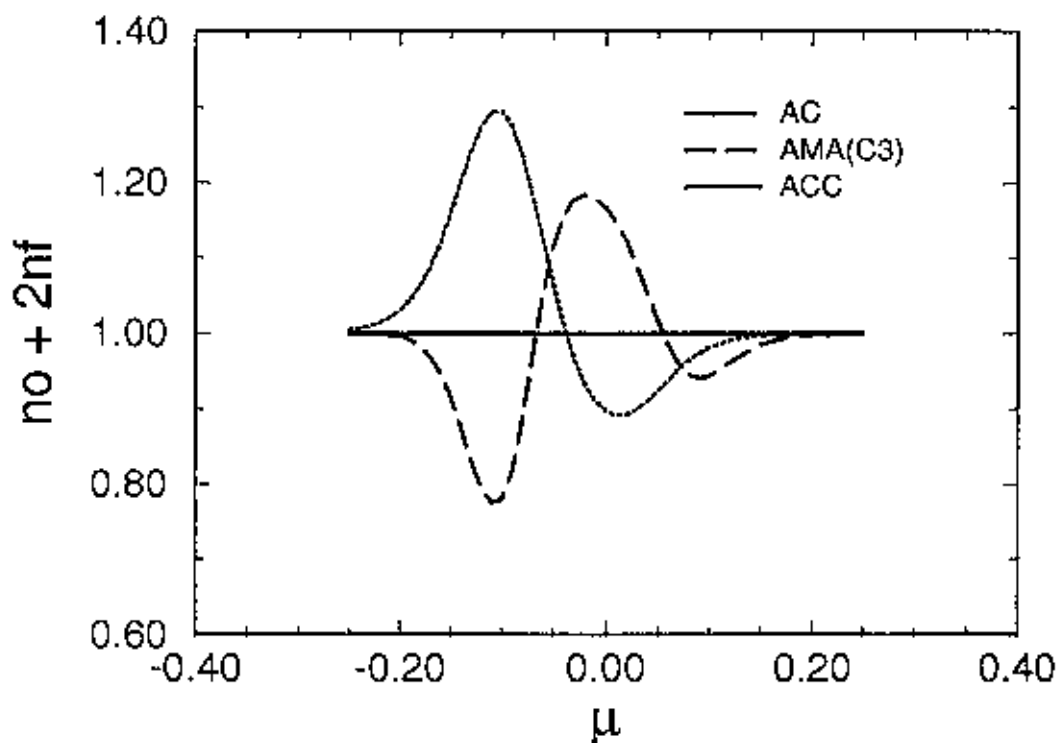


Figura 5.3: Gráfico da completude $n_o + 2n_f$ em função do potencial químico μ , no limite atômico das aproximações AC, AMA(C_3) e ACC, para o seguinte conjunto de parâmetros: $E_f = -0.05$, $E_0 = 0$, $V = 0.1$ e $T = 0.025$, medidos nas mesmas unidades de energia.

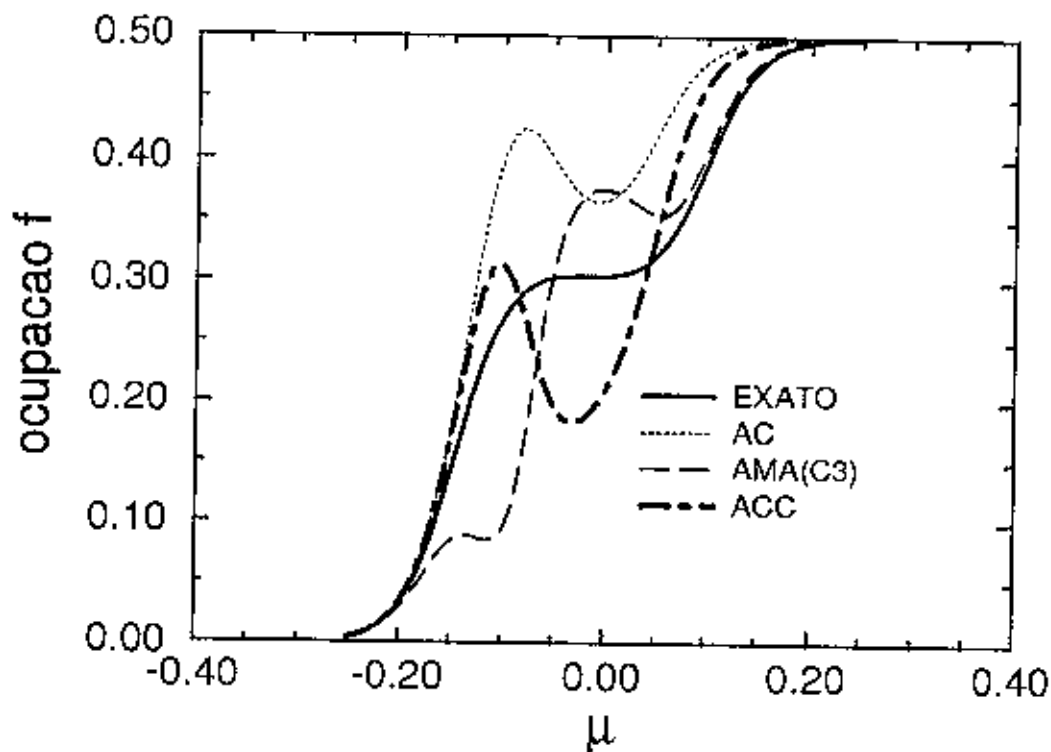


Figura 5.4: Gráfico da ocupação dos elétrons f versus o potencial químico μ , no limite atômico da solução exata (linha cheia) e das aproximações AC, AMA(C_3) e ACC, para o mesmo conjunto de parâmetros da Fig. (5.3).

Na Fig (5.5) apresentamos um gráfico da completudeza $n_o + 2n_f$ em função do potencial químico μ , para a banda larga da AC (pontinhos), da $AMA(C_3)$ (traços) e para a ACC (linha cheia). Os cálculos foram feitos para o seguinte conjunto de parâmetros: $Ef = -0.05$, $2D = \pi$, $V = 0.1$ e $T = 0.025$, medidos nas mesmas unidades de energia. O comportamento é basicamente o mesmo do caso atômico analisado na Fig. (5.3). A ACC satisfaz a completudeza para todos os valores do potencial químico μ calculados, enquanto as outras duas têm comportamentos opostos nas regiões onde não satisfazem essa propriedade.

Na Fig. (5.6) representamos um gráfico da ocupação dos elétrons f vs. o potencial químico μ para a banda larga da AC (linha cheia), $AMA(C_3)$ (pontinhos) e ACC (traços). O conjunto de parâmetros é o mesmo da Fig. (5.5). Como nesse caso não conhecemos a solução exata, iremos comparar os resultados da ACC com a AC e $AMA(C_3)$. Do gráfico vemos que a ACC, nessa temperatura, praticamente coincide com a $AMA(C_3)$, incorporando as correlações de forma bastante efetiva, sem entretanto, apresentar os problemas de não analiticidade da $AMA(C_3)$.

No estudo da $AMA(C_3)$ do capítulo 3, discutimos os problemas de não analiticidade apresentados por essa aproximação e concluímos que o cálculo de propriedades estáticas, como os números de ocupação, deve ser efetuado através de somas sobre as frequências de Matsubara (veja Eqs. (3.64) e (3.65)), ou de forma equivalente, usando o contorno C_3 da Fig. (3.4), que inclui os "pólos" ou "cortes" fora do eixo real em seu interior. Já a forma tradicional faz uma continuação analítica para o eixo real (veja as Eqs. (3.70) a (3.72)), calcula a densidade espectral usando o contorno C_2 da Fig. (3.4) e, a partir daí, as propriedades estáticas. Na próxima seção, estudaremos uma aproximação completa que apresenta regiões de parâmetros para os quais as funções de Green são não-analíticas. Com isso, teremos a oportunidade de calcular os números de ocupação usando os dois contornos para verificar em qual deles a completudeza é satisfeita.

5.2 Aproximação COMPLETA2

De acordo com a conjectura da seção 5.1, para transformar a aproximação dos múltiplos anéis do capítulo 3 em uma aproximação completa (chamaremos esta generalização da AMA de $AMA(C_3)$ COMPLETA), devemos somar o conjunto de diagramas da Fig. (5.7) para as funções de Green dos elétrons f .

Devemos observar que, nessa figura, aparecem diagramas com cumulantes não renormalizados de seis tempos (G,I) e oito tempos (H,J). Conforme já discutimos anteriormente, o cálculo desses cumulantes, apesar de factível, é extremamente trabalhoso. Sendo assim, vamos construir uma aproximação completa que considera diagramas com, no máximo, cumulantes não renormalizados de quatro tempos. Nes-

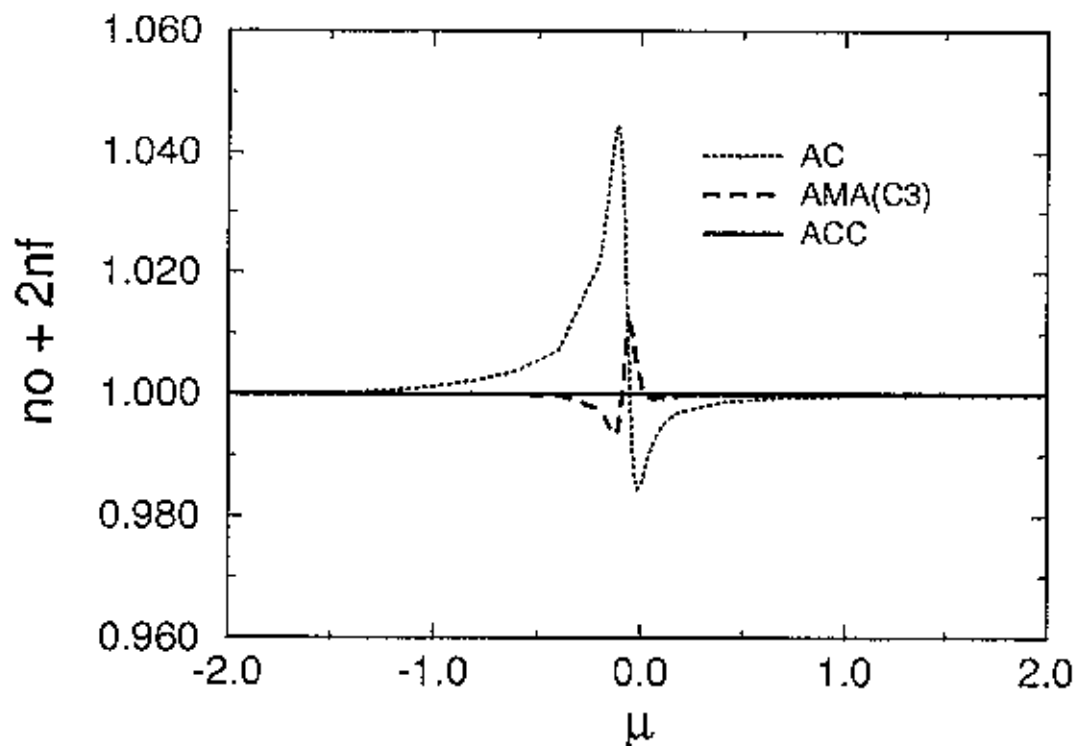


Figura 5.5: Gráfico da completude $n_o + 2n_f$ em função do potencial químico μ , para a banda larga das aproximações AC, AMA(C_3) e ACC, para o seguinte conjunto de parâmetros: $E_f = -0.05$, $2D = \pi$, $V = 0.1$ e $T = 0.025$, medidos nas mesmas unidades de energia.

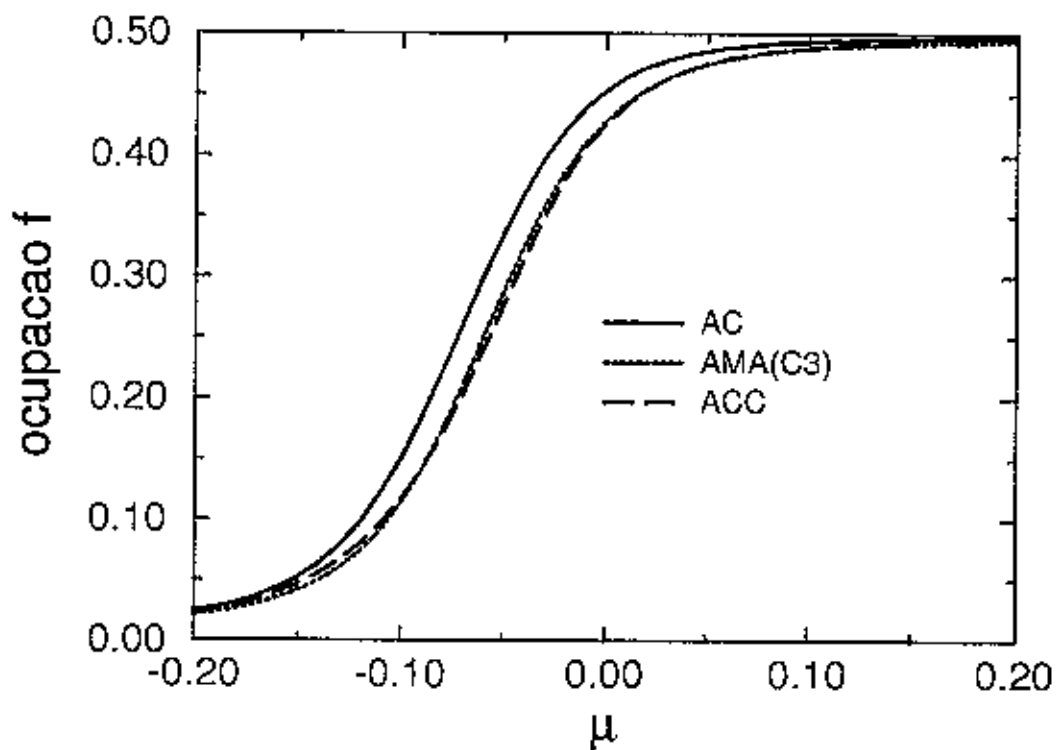


Figura 5.6: Gráfico da ocupação dos elétrons f vs. o potencial químico μ para a banda larga da AC, AMA(C₃) e ACC, para o mesmo conjunto de parâmetros da Fig. (5.5).

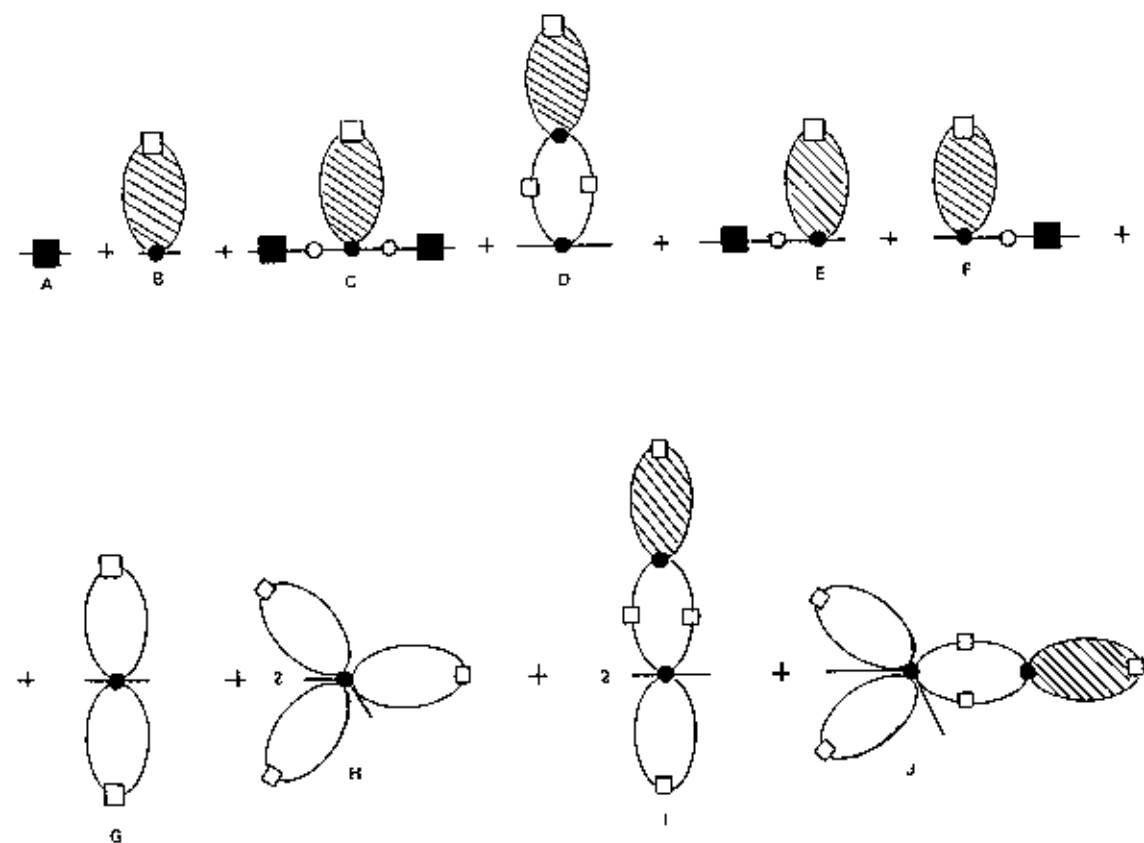


Figura 5.7: Diagramas da FG dos elétrons f para a aproximação AMA(C₃) COMPLETA.

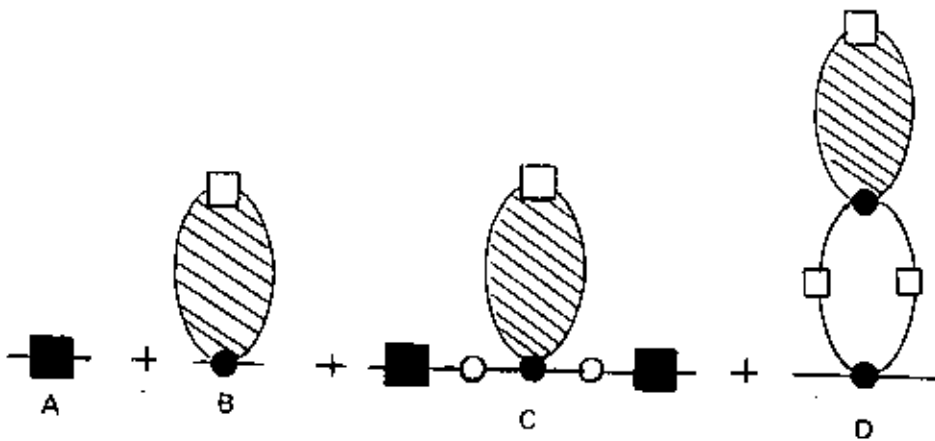


Figura 5.8: Diagramas da função de Green dos elétrons f para a aproximação COMPLETA2.

nas condições, de acordo com a conjectura das completas, só irão sobreviver os quatro primeiros diagramas da Fig. (5.7), sendo que o segundo deve ser modificado. Chamaremos esta aproximação de COMPLETA2 e a função de Green dos elétrons f será formada pelos diagramas representados na Fig. (5.8), podendo ser escrita como

$$G_{f;\sigma}^{COMPLETA2}(\omega) = G_{f;\sigma}^{ACC}(\omega) + S_{\sigma}^{GH2}(\omega) \quad (5.15)$$

Os dois primeiros diagramas da Fig. (5.8) correspondem à aproximação ACC já analisada na seção 5.1 e os dois últimos produzem o seguinte resultado

$$S_{\sigma}^{GH2}(\omega) = -|V|^2 \{A_2 K_{\sigma}(\omega) + B_2 K_{\sigma}(\omega) I(\omega) + C_2 K_{\sigma}^2(\omega)\} \quad (5.16)$$

com

$$A_2 = [D_{\sigma} (1 - D_{\sigma}) - n_f^2] \beta I'_1 - D_{\sigma} I'_2 \quad (5.17)$$

$$B_2 = V^2(n_f + D_{\sigma}) \quad (5.18)$$

$$C_2 = -D_{\sigma} I'_1 \quad (5.19)$$

$$I'_1 = \sum_{\omega_1} I(\omega_1) \quad , \quad (5.20)$$

$$I'_2 = \sum_{\omega_1} \frac{I(\omega_1)}{\omega_1 - \varepsilon_f} \quad , \quad (5.21)$$

$$I(\omega) = \frac{-1}{N\beta(\omega - \varepsilon_f)} \sum_{\vec{k}} \frac{[G_{\sigma\sigma}^{cc}(\vec{k}, \omega)]^2 S_{\sigma}^{GH}(\omega)}{1 - V^2 G_{\sigma\sigma}^{cc}(\vec{k}, \omega) S_{\sigma}^{GH}(\omega)} \quad , \quad (5.22)$$

com $S_{\sigma}^{GH}(\omega)$ e $G_{\sigma\sigma}^{cc}(\vec{k}, \omega)$ sendo dados pelas Eqs. (5.6) e (5.12).

A seguir, passamos a discutir os resultados dessa aproximação para o caso atômico e para a banda larga.

Na Fig. (5.9) representamos a completiza $n_o + 2n_f$ em função do potencial químico μ , no limite atômico das aproximações AC (pontinhos), AMA(C_3) (traços), COMPLETA2 (C_2) (traços longos e curtos) e COMPLETA2 (C_3) (linha cheia). Os cálculos foram feitos para o mesmo conjunto de parâmetros da Fig. (5.3). Como as funções de Green da COMPLETA2 apresentam problemas de analiticidade para certas regiões dos parâmetros (da figura vemos que a FG deixa de ser analítica para $\mu > -0.16$), calculamos os números de ocupação através dos dois contornos da Fig. (3.4): C_2 e C_3 . Do gráfico vemos que a COMPLETA2 satisfaz a relação de completiza para o contorno C_3 que inclui os pólos fora do eixo real em seu interior. Isso vem confirmar os resultados obtidos no capítulo 3 com a AMA, que indicam que quando a FG apresenta problemas de não-analiticidade, as propriedades estáticas devem ser calculadas a partir de somas diretas sobre as frequências de Matsubara.

Na Fig. (5.10) representamos um gráfico da ocupação dos elétrons f vs. o potencial químico μ , no limite atômico da solução exata (linha cheia), AC (pontinhos), AMA(C_3) (traços finos) e COMPLETA2 (C_3) (traços longos e curtos). O cálculo foi feito para o mesmo conjunto de parâmetros da Fig. (5.3). Podemos observar do gráfico que a solução COMPLETA2 (C_3) segue, em linhas gerais, o mesmo comportamento da ACC (veja Fig. (5.4)), mas com a "amplitude" da onda das soluções não físicas aumentada.

Na Fig. (5.11) representamos a completiza $n_o + 2n_f$ em função do potencial químico μ , para a banda larga das aproximações AC (pontinhos), COMPLETA2 (C_2) (traços) e COMPLETA2 (C_3) (linha cheia). Os cálculos foram feitos para o seguinte conjunto de parâmetros: $E_f = -0.025$, $2D = \pi$, $V = 0.1$ e $T = 0.01$, medidos nas mesmas unidades de energia. Como as funções de Green da COMPLETA2 apresentam problemas de analiticidade para certas regiões dos parâmetros, calculamos os números de ocupação através dos dois contornos da Fig. (3.4), C_2 e C_3 . O gráfico mostra que os dois contornos produzem os mesmos resultados para a região

de baixa correlação $\mu < -0.10$ e alta correlação $\mu > 0.10$, o que indica que nestas regiões a função de Green dos elétrons f é analítica. Na região intermediária, a partir de $\mu \approx -0.05$, a FG deixa de ser analítica e os dois contornos produzem resultados diferentes, com o COMPLETA2 (C_3) produzindo resultados adequados. Entretanto, em torno de $\mu \approx 0.10$ a FG volta a ser analítica e continua assim até o limite de μ 's grandes (limite magnético). O resultado desse gráfico deve ser comparado com os resultados equivalentes da AMA(C_2) e AMA(C_3) da Fig. (3.11), onde esta FG permanece não analítica na região de alta correlação para qualquer valor de μ . Esta é uma característica da AMA para um grande intervalo de parâmetros representativos do modelo. Assim, vemos que a COMPLETA2 é capaz de gerar FG analíticas no limite de μ 's grandes (limite magnético).

Na Fig. (5.12) representamos um gráfico da ocupação dos elétrons f vs. o potencial químico μ , para a banda larga da AC (pontinhos), COMPLETA2 (C_2) (traços) e COMPLETA2 (C_3) (linha cheia). O cálculo foi realizado para o mesmo conjunto de parâmetros da Fig. (5.11). Como nesse caso, não conhecemos a solução exata, iremos comparar os resultados da COMPLETA2 (C_3) com a AC. O gráfico reproduz o comportamento da completeza da Fig. (5.11), com as soluções dos dois contornos produzindo resultados idênticos nas regiões de alta e baixa correlação, onde a FG é analítica. Evidentemente na região de não analiticidade, o contorno C_3 produz o resultado correto. Este resultado deve ser comparado com os resultados análogos da AMA, na figura (3.12), onde as FG geralmente são não analíticas na região de alta correlação.

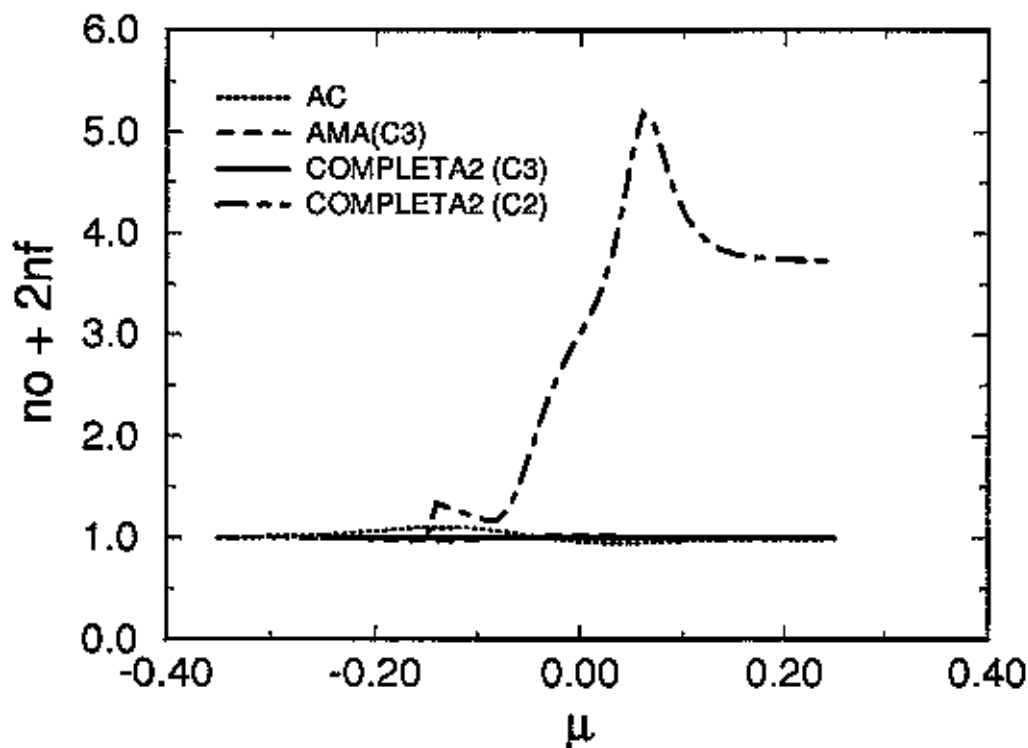


Figura 5.9: Gráfico da completude $n_o + 2n_f$ em função do potencial químico μ , no limite atômico das aproximações AC, AMA(C_3), COMPLETA2 (C_2) e COMPLETA2 (C_3), para o mesmo conjunto de parâmetros da Fig. (5.3).

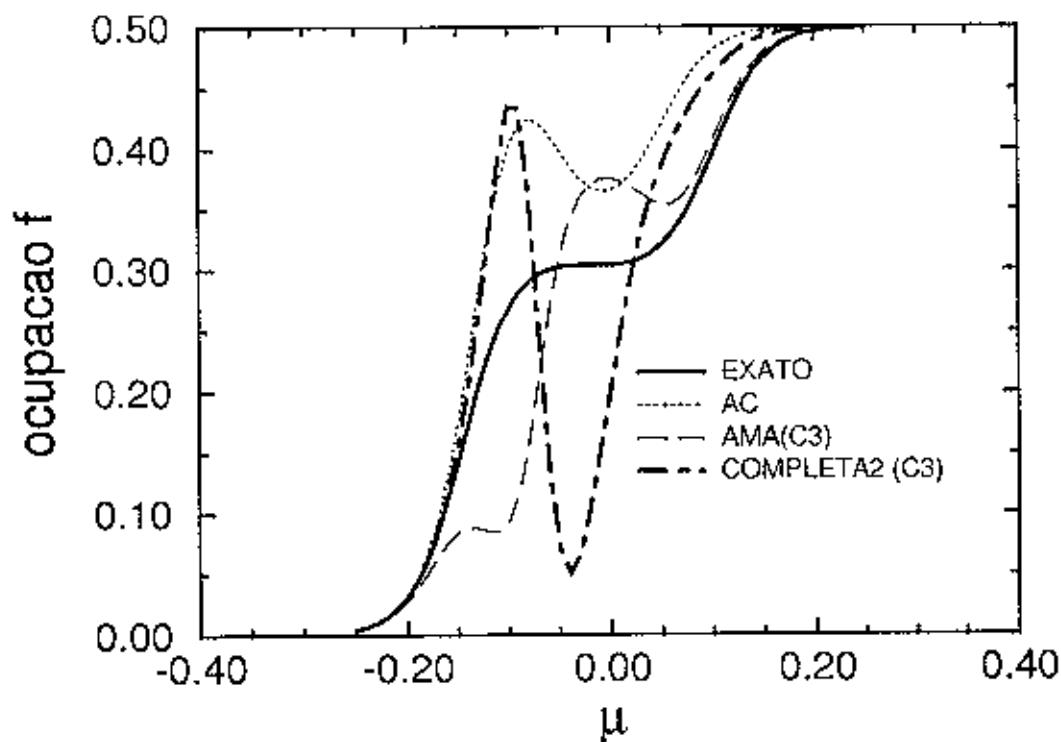


Figura 5.10: Gráfico da ocupação dos elétrons f vs. o potencial químico μ , no limite atômico da solução exata e das aproximações AC, AMA(C_3) e COMPLETA2 (C_3), para o mesmo conjunto de parâmetros da Fig. (5.9).

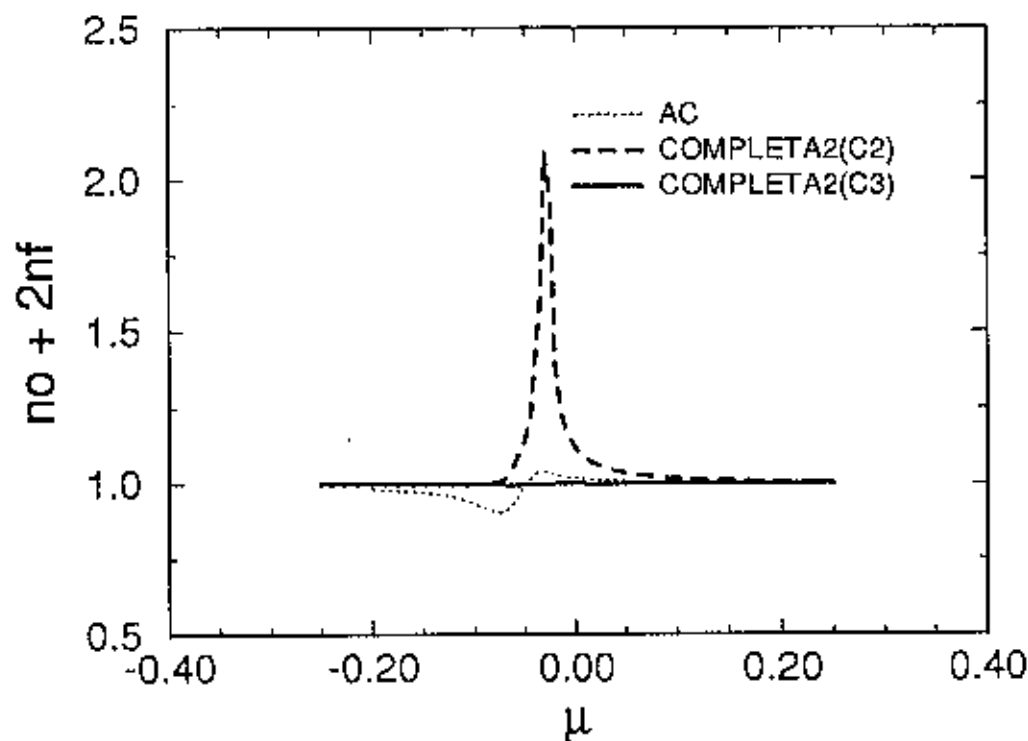


Figura 5.11: Gráfico da completude $n_0 + 2n_f$ em função do potencial químico μ , para a banda larga das aproximações AC, COMPLETA2 (C_2) e COMPLETA2 (C_3), para o seguinte conjunto de parâmetros: $E_f = -0.05$, $2D = \pi$, $V = 0.1$ e $T = 0.01$, medidos nas mesmas unidades de energia.

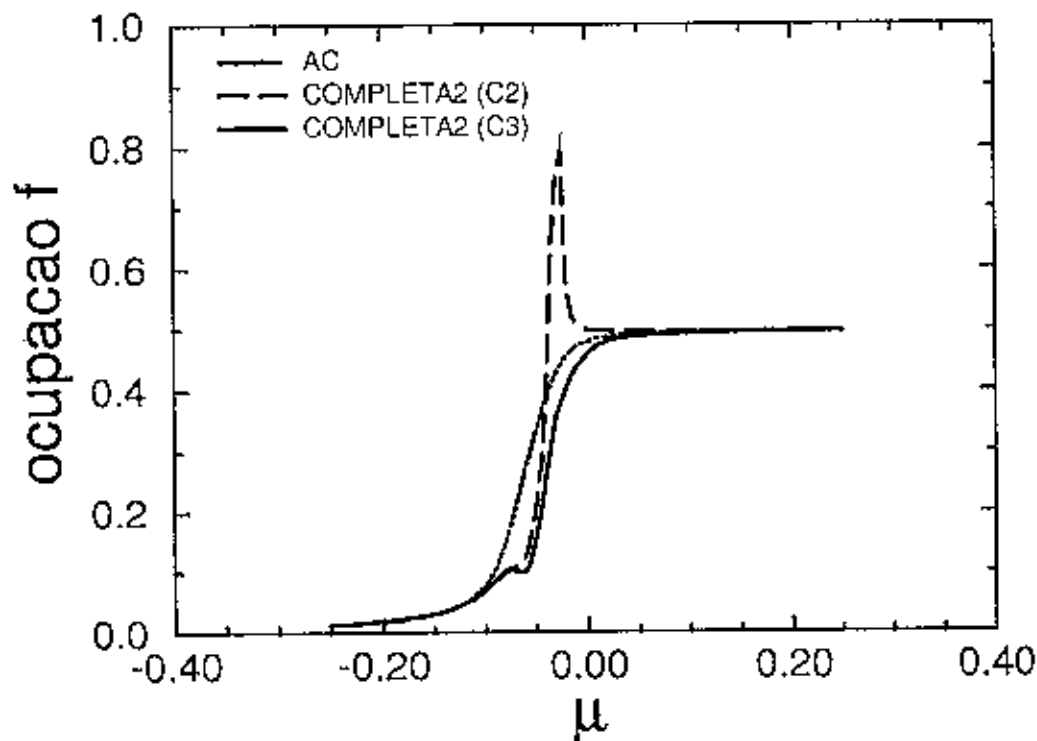


Figura 5.12: Gráfico da ocupação dos elétrons f vs. o potencial químico μ para a banda larga da AC, COMPLETA2 (C_2) e COMPLETA2 (C_3), para o mesmo conjunto de parâmetros da Fig. (5.11).

Capítulo 6

CONCLUSÕES

Nestas conclusões finais faremos um sumário dos principais resultados obtidos com o trabalho, assim como, seus futuros desdobramentos. Basicamente, todo o trabalho desenvolvido nesta tese, se orientou no sentido do cálculo de aproximações para as funções de Green do MAP, que conservassem a completeza no espaço dos elétrons f . Entretanto, tanto a AC e a AMA quanto as aproximações Φ -deriváveis estudadas, não conservam essa propriedade.

No início do trabalho, fizemos um grande esforço no desenvolvimento da expansão perturbativa em cumulantes para o MAP em presença de campos externos “fictícios” de Grassmann $\xi \neq 0$. O cálculo da expansão para $\xi \neq 0$, juntamente com as regras de cálculo dos diagramas, se justifica porque estamos interessados em estudar as aproximações Φ -deriváveis que, para o seu cálculo, exigem a presença destes campos “ligados”. Esta expansão se constitui no eixo principal da tese e seus resultados serão aplicados em todo o trabalho posterior.

Outro resultado importante do trabalho, se relaciona ao estudo de funções de Green não analíticas (apresentam “pólos” ou “cortes” fora do eixo real), em determinadas regiões dos parâmetros do modelo. No Cap. III, fizemos um estudo sistemático da AMA que apresenta este tipo de problemas em suas funções de Green. Concluimos que o cálculo das propriedades estáticas como números de ocupação, deve ser feito através de somas diretas sobre as frequências de Matsubara, ou, de forma equivalente, usando um contorno no plano complexo que contenha em seu interior todas as não analiticidades das funções de Green. O cálculo destas propriedades usando um contorno ao longo do eixo real não produz bons resultados porque exclui as não analiticidades de seu interior.

No Cap. IV, a partir das expansões em cumulantes em presença dos campos “fictícios” de Grassmann, desenvolvemos duas aproximações Φ -deriváveis: aproximação de cadeias e a aproximação dos anéis renormalizados. Em nosso estudo

dessas aproximações, mostramos que a AC é uma Φ -derivável “exata” (no sentido de que não são feitas outras aproximações, além da escolha da sub-família de diagramas do funcional Φ aproximado). A análise da AC indica que mesmo sendo uma aproximação analítica, não conserva a completeza e apresenta regiões com soluções não físicas. A outra aproximação estudada (AAR) também apresenta os mesmos problemas. Assim, os resultados obtidos com essas aproximações, pelo menos no que diz respeito ao caso atômico (o caso da banda da AAR, ainda não foi analisado devido a dificuldades numéricas), nos indicam que elas não se constituem num bom ponto de partida para o estudo do MAP.

Finalmente, devemos indicar como um dos resultados mais importantes do trabalho, o desenvolvimento das aproximações completas. No Cap. V, apresentamos um método de construção de aproximações para as funções de Green do sistema, que dentro do espírito da expansão perturbativa em cumulantes, satisfaz a completeza dos elétrons f de forma automática. Como exemplo do método, mostramos como transformar as aproximações AC e AMA em aproximações completas. A seguir, calculamos os números de ocupação para a AC completa (ACC) e para uma aproximação completa derivada da AMA (COMPLETA2), tanto para o caso atômico quanto para a banda. Concluimos o trabalho indicando que estas aproximações se constituirão no ponto de partida para nossos estudos futuros das expansões em cumulantes.

Apêndice A

Propriedades gerais das médias ξ

Neste apêndice, demonstraremos o teorema básico da expansão em cumulantes formulado no segundo capítulo desta tese:

Teorema 1: A média $\left\langle \left(\hat{Y}(l_1) \hat{Y}(l_2) \cdots \hat{Y}(l_n) \right)_+ \right\rangle^{\nu\xi}$ = soma dos produtos de correlações cumulantes no qual cada termo corresponde a uma partição dos argumentos $l_1 l_2 \cdots l_n$ e toda partição possível aparece uma e somente uma vez. *Todo termo tem o sinal da permutação que ordena todos os operadores fermiônicos na ordem que os mesmos operadores tem no lado esquerdo da igualdade.*

Inicialmente, vamos demonstrar a seguinte propriedade:

$$\begin{aligned} \left\langle \left(\hat{Y}(l) \hat{Y}(l_1) \cdots \hat{Y}(l_n) \right)_+ \right\rangle^{\nu\xi} &= \langle Y(l) \rangle^{\nu\xi} \left\langle \left(\hat{Y}(l_1) \cdots \hat{Y}(l_n) \right)_+ \right\rangle^{\nu\xi} + \\ &+ \frac{\delta}{\delta\xi(l)} \left\langle \left(\hat{Y}(l_1) \cdots \hat{Y}(l_n) \right)_+ \right\rangle^{\nu\xi} \end{aligned} \quad (\text{A.1})$$

A prova desta propriedade para o modelo de Ising pode ser encontrada no trabalho de G. Horwitz e H. B. Callen [4] (Eq. 32) e para o modelo de Heisenberg quântico no trabalho de R. B. Stinchcombe et al [6] (apêndice B). No caso do Hamiltoniano de Anderson Periódico, temos operadores fermiônicos, o que nos leva a introduzir os campos externos de Grassman e tomar um cuidado extra com os sinais. Na prova deste apêndice vamos supor que todos os operadores $Y(l)$ são do “tipo-Fermi”, ou seja, criam ou destroem um único elétron. Entretanto, tanto o Teorema 1 quanto a propriedade acima serão estabelecidos de tal modo que continuam válidos, mesmo quando alguns dos operadores $Y(l)$ são do “tipo-Bose”.

A partir da Eq. (2.74) podemos escrever

$$\left\langle \left(\hat{Y}(l_1) \cdots \hat{Y}(l_r) \right)_+ \right\rangle^{\nu\xi} =$$

$$= \frac{1}{\mathcal{Z}(\beta, \xi)} \text{Tr} \left\{ \exp(-\beta H_0) \left(Y(l_1) \cdots Y(l_r) \exp_+ \left\{ - \int_0^\beta d\tau H'[\tau, \xi] \right\} \right) \right\}_+ , \quad (\text{A.2})$$

com

$$\mathcal{Z}(\beta, \xi) = \text{Tr} \left\{ \exp(-\beta H_0) \exp_+ \left(- \int_0^\beta d\tau H'[\tau, \xi] \right) \right\}_+ , \quad (\text{A.3})$$

onde $H'(\tau, \xi) = H'(\tau) + H_e(\tau, \xi)$ (veja as Eqs. (2.31), (2.32)), é a perturbação expressa na representação de interação. Calculando a derivada da Eq. (A.2) teremos

$$\begin{aligned} \delta(l) \left\langle \left(\hat{Y}(l_1) \cdots \hat{Y}(l_r) \right)_+ \right\rangle^{\text{ve}} &= \frac{1}{\mathcal{Z}(\beta, \xi)} \delta(l) \\ &\text{Tr} \left\{ \exp(-\beta H_0) \left(Y(l_1) \cdots Y(l_r) \exp_+ \left\{ - \int_0^\beta d\tau H'[\tau, \xi] \right\} \right) \right\}_+ - \\ &\frac{\text{Tr} \left\{ \exp(-\beta H_0) \left(Y(l_1) \cdots Y(l_r) \exp_+ \left\{ - \int_0^\beta d\tau H'[\tau, \xi] \right\} \right) \right\}_+}{[\mathcal{Z}(\beta, \xi)]^2} \delta(l) \mathcal{Z}(\beta, \xi), \quad (\text{A.4}) \end{aligned}$$

onde representamos a derivada $\delta/\delta\xi(l)$ por $\delta(l)$. Ao expandir a exponencial no primeiro traço do lado direito de (A.4), teremos à ordem n o termo

$$\begin{aligned} &\frac{(-1)^n}{n!} \int_0^\beta d\tau_1 \cdots \int_0^\beta d\tau_n \frac{\delta}{\delta\xi(l)} \\ &\left\{ \text{Tr} \left[\exp(-\beta H_0) \left(Y(l_1) \cdots Y(l_r) H'(\tau_1, \xi) \cdots H'(\tau_n, \xi) \right)_+ \right] \right\}_+ , \quad (\text{A.5}) \end{aligned}$$

e para efetuar esta derivada, teremos de deslocar a variável de Grassman $\xi(l)$ que aparece nos termos do Hamiltoniano $H'(\tau, \xi)$ para a direita da derivada $\delta/\delta\xi(l)$, para então eliminarmos o $\xi(l)$, o que eventualmente pode implicar numa mudança de sinal. Entretanto, ao derivarmos o termo H_i do traço na Eq. (A.5), só sobreviverá o termo $Y(l)$ e será necessário renomear as variáveis $\tau_{l+1} \cdots \tau_n \rightarrow \tau_l \cdots \tau_{n-1}$. Como existem n termos dentro do ordenamento temporal $(\cdots)_+$, teremos de incluir um fator n no resultado, assim como, um sinal negativo que vem da definição do Hamiltoniano de Grassmann Eq. (2.32). Com isso, a expressão acima se torna

$$-n \frac{(-1)^n}{n!} \int_0^\beta d\tau_1 \cdots \int_0^\beta d\tau_{n-1} \frac{\delta}{\delta \xi(t)}$$

$$\left\{ \text{Tr} \left[\exp(-\beta H_0) (Y(t)Y(t_1) \cdots Y(t_r) H'(\tau_1, \xi) \cdots H'(\tau_{n-1}, \xi))_+ \right] \right\} \quad , \quad (\text{A.6})$$

efetuando a mudança de variáveis $n - 1 = s$ teremos

$$\frac{(-1)^s}{s!} \int_0^\beta d\tau_1 \cdots \int_0^\beta d\tau_s$$

$$\text{Tr} \left\{ \exp(-\beta H_0) (Y(t)Y(t_1) \cdots Y(t_r) H'(\tau_1, \xi) \cdots H'(\tau_s, \xi))_+ \right\} \quad . \quad (\text{A.7})$$

Substituindo a Eq. (A.7) em (A.4) e usando a definição (A.3) obtemos

$$\begin{aligned} & \delta(t) \left\langle \left(\hat{Y}(t_1) \cdots \hat{Y}(t_r) \right)_+ \right\rangle^{vc} = \\ & \frac{\text{Tr} \left\{ \exp(-\beta H_0) \left(Y(t)Y(t_1) \cdots Y(t_r) \exp_+ \left\{ - \int_0^\beta d\tau H'[\tau, \xi] \right\} \right)_+ \right\}}{\mathcal{Z}(\beta, \xi)} \\ & - \frac{\text{Tr} \left\{ \exp(-\beta H_0) \left(Y(t) \exp_+ \left\{ - \int_0^\beta d\tau H'[\tau, \xi] \right\} \right)_+ \right\}}{\mathcal{Z}(\beta, \xi)} \times \\ & \times \frac{\text{Tr} \left\{ \exp(-\beta H_0) \left(Y(t_1) \cdots Y(t_r) \exp_+ \left\{ - \int_0^\beta d\tau H'[\tau, \xi] \right\} \right)_+ \right\}}{\mathcal{Z}(\beta, \xi)} \quad , \quad (\text{A.8}) \end{aligned}$$

que de acordo com a definição das médias expressa em (A.2), a Eq. (A.8) se transforma em (A.1) e com isso demonstramos a Propriedade (A.1). Da definição dos cumulantes Eq. (2.81) e da aplicação repetida da Propriedade (A.1), podemos obter de uma forma sistemática os cumulantes de todas as ordens

$$\left\langle \left(\hat{Y}(t_1) \hat{Y}(t_2) \cdots \hat{Y}(t_n) \right)_+ \right\rangle_c^{vc} = \frac{\delta^n \ln[\mathcal{Z}(\beta, \xi)]}{\delta \xi(t_1) \cdots \delta \xi(t_n)} \quad . \quad (\text{A.9})$$

O cálculo para os de mais baixa ordem produz

$$\left\langle (Y(t_1))_+ \right\rangle_c^{vc} = \left\langle (Y(t_1))_+ \right\rangle^{vc} \quad , \quad (\text{A.10})$$

$$\langle (Y(t_1)Y(t_2))_+ \rangle_c^{v\xi} = \langle (Y(t_1)Y(t_2))_+ \rangle^{v\xi} - \langle (Y(t_1))_+ \rangle^\xi \langle (Y(t_2))_+ \rangle^\xi \quad . \quad (\text{A.11})$$

Agora, estamos em condições de discutir a primeira parte do Teorema 1. Deixaremos a determinação do sinal (parte escrita em itálico no enunciado do Teorema no início do apêndice) para posterior consideração. Para mostrar que para qualquer n

A média $\langle (\hat{Y}(t_1) \cdots \hat{Y}(t_n))_+ \rangle^{v\xi}$ é igual a soma dos produtos de correlações cumulantes no qual cada termo corresponde a uma partição dos argumentos $t_1 \cdots t_n$ e toda partição possível aparece uma e somente uma vez, vamos usar indução completa. O teorema é verdadeiro para $n = 1$ (veja (A.10)), temos de mostrar que se é verdadeiro para n operadores Y , então também será verdadeiro para $n + 1$ operadores.

Da Propriedade A.1, é claro que a expansão $\langle (\hat{Y}(t)\hat{Y}(t_1) \cdots \hat{Y}(t_n))_+ \rangle^{v\xi}$ com $n + 1$ operadores é igual a soma de dois tipos de termos:

1 - Aqueles obtidos pela aplicação de $\delta(t)$ a todos os termos na expansão de $\langle (\hat{Y}(t)\hat{Y}(t_1) \cdots \hat{Y}(t_n))_+ \rangle^{v\xi}$.

2 - Aqueles obtidos pela multiplicação de $\langle (Y(t))_+ \rangle^{v\xi}$ por cada um dos termos na expansão de $\langle (\hat{Y}(t_1) \cdots \hat{Y}(t_n))_+ \rangle^{v\xi}$.

É imediato mostrar que se o Teorema é verdadeiro para n operadores, todos os cumulantes obtidos por 1 e 2 satisfazem a primeira parte do Teorema 1, ou seja, todas as partições $(1, 1, 2, \dots, n)$ estarão presentes e cada uma das partições estará presente uma única vez.

A segunda parte do Teorema 1 vem expressa por:

Existe uma mudança de sinal associada com a permutação de dois cumulantes ou duas médias $v\xi$, quando ambos têm um número ímpar de operadores Y do tipo-Fermi.

Devemos observar que quando $\xi = 0$, todos os cumulantes têm um número par de operadores Y do tipo-Fermi e, nesse caso, eles podem ser permutados livremente sem mudança de sinal. Isto acontece porque o Hamiltoniano não perturbado H_0 conserva o número de partículas e todos os Y_j criam ou destroem um férmion.

Para provar o Teorema 1 para as médias $v\xi$, vamos expandir a exponencial ordenada na Eq. (A.2) cujo n -ésimo termo tem a forma

$$\text{Tr} \left\{ \exp(-\beta H_0) (Y(t_1) \cdots Y(t_r) H'(\tau_1, \xi) \cdots H'(\tau_n, \xi))_+ \right\} \quad , \quad (\text{A.12})$$

que é claramente um polinômio de ordem n nas variáveis de Grassman $\xi(t_1) \cdots \xi(t_n)$. Entretanto, o traço da média (A.12) irá se anular sempre que existir um número

ímpar de operadores tipo-Fermi em $Y(l_1) \cdots Y(l_n)$. Isto acontece porque uma vez que os operadores $H'(\tau_1, \xi) \cdots H'(\tau_n, \xi)$ sempre serão do tipo-Bose, o produto dentro do ordenamento cronológico $(\cdots)_+$ será do tipo-Fermi o que faz o traço se anular, pois o Hamiltoniano não perturbado H_0 conserva o número de partículas.

Então, concluímos que o termo (A.12) é um polinômio nas variáveis de Grassman ξ_j que contém somente potências de ξ_j com a mesma paridade que o número n de operadores $Y(l_1) \cdots Y(l_n)$. Como consequência da Eq. (A.2), a grand função de partição $Z(\beta, \xi)$ contém somente potências pares de ξ_j e o Teorema 1 é então verdadeiro.

Para completar a prova do Teorema para médias cumulantes, devemos notar que $\left\langle \left(\hat{Y}(l) \hat{Y}(l_1) \cdots \hat{Y}(l_n) \right)_+ \right\rangle^{v\xi}$ é igual a soma de produtos de médias $v\xi$, de tal modo, que o número total de operadores Y que se distribuem nos diversos cumulantes é igual a n . Assim, a prova do **Teorema 1** está completa.

Apêndice B

O sinal da contribuição de um diagrama

Neste apêndice, calcularemos o sinal da contribuição de um diagrama quando $\xi = 0$ e quando $\xi \neq 0$. No capítulo 2 deste trabalho estabelecemos as regras para a obtenção dos diagramas da expansão perturbativa: as Regras 1 e 2 são para desenhar diagramas de vácuo, enquanto as regras 3 e 4 são para desenhar os diagramas que aparecem no cálculo das médias

$$\langle (Y(l_1), Y(l_2) \cdots Y(l_n))_+ \rangle^\xi \quad . \quad (\text{B.1})$$

No item “d” destas regras, as linhas do tipo Fermi que incidem em cada vértice foram emparelhadas em um modo arbitrário, ao passo que, quando o número dessas linhas era ímpar uma delas não era emparelhada. Muitos anéis fechados foram formados deste modo, e um sentido definido foi associado a cada um deles de forma arbitrária: chamaremos a esta direção de “sentido do anel”. Quando $\xi = 0$, todos os anéis abertos precisam ter dois vértices externos, mas quando $\xi \neq 0$, os anéis abertos podem também ter só um vértice externo ou não ter nenhum. Isto acontece porque, pode haver um número ímpar de linhas incidindo em um vértice. Na discussão a seguir, vamos considerar somente operadores do tipo Fermi, porque a posição dos operadores do tipo Bose não afeta o sinal da contribuição. A partir daqui, quando falarmos em “operador” estaremos nos referindo a operadores do tipo Fermi.

Definição B.1

Um diagrama está numa “ordem perfeita” quando:

1. Para todos os anéis abertos, o tempo τ cresce em todos os seus vértices no “sentido do anel”.

2. Para todo anel fechado, o tempo τ cresce no “sentido do anel” para todos os vértices menos para um (é impossível satisfazer o item 1 para um anel fechado).
3. Todos os tempos τ , num dado anel, são ao mesmo tempo menores ou maiores que todos os tempos τ em todos os outros anéis do diagrama.

Existem muitos modos de escolher uma “ordem perfeita” em um diagrama, mas uma escolha particular não é importante, desde que, após a escolha a mesma regra seja sempre usada.

Definição B.2

Vários operadores do tipo Fermi estão numa “ordem perfeita” quando:

1. Os operadores Y são escritos da direita para a esquerda, seguindo a “ordem perfeita” escolhida para esse diagrama.
2. Para dois operadores de cada linha interna (possuem o mesmo τ), escrevemos o operador X à esquerda do operador C .

Sinal de um diagrama quando $\xi \neq 0$

Nesse caso, a presença de um número ímpar de linhas incidindo em alguns vértices, torna difícil a extensão das regras obtidas por Hubbard [2] para $\xi = 0$. Assim vamos apresentar regras que são simples de se obter, mas são menos sistemáticas de serem aplicadas que as de Hubbard. Vamos considerar explicitamente diagramas para funções de Green $\left\langle \left(\hat{Y}(l_1) \cdots \hat{Y}(l_r) \right)_+ \right\rangle_{\mathcal{H}}$, com r operadores externos $\hat{Y}(l_1) \cdots \hat{Y}(l_r)$, entretanto as regras dadas abaixo também serão válidas para diagramas de vácuo. O n -ésimo termo desta função de Green contém a média

$$\left\langle \left(\hat{Y}(l_1) \cdots \hat{Y}(l_r) (H'(\tau_1) \cdots H'(\tau_n)) \right)_+ \right\rangle_{\mathcal{H}}, \quad (\text{B.2})$$

e a aplicação do Teorema 1 a esta equação gera todos os diagramas de ordem n .

Regra B.1

Para obter o sinal associado a um dado diagrama, multiplique as paridades das seguintes permutações:

1. Desloque os operadores da ordem usada para escrever o termo (B.2) até a “ordem perfeita”.
2. Desloque os operadores da “ordem perfeita” até a ordem em que aparecem na expressão final das contribuições do gráfico.

Como os operadores H' são do tipo Bose e podem ser movidos livremente dentro do ordenamento temporal na média (B.2), é necessário considerar somente a permutação que leva os operadores de Fermi até a "ordem perfeita". Este procedimento é justamente a aplicação do Teorema 1 em dois passos, e a única razão para proceder deste modo é que a "ordem perfeita" dos operadores Y em um diagrama fornece uma referência para organizar o cálculo.

O sinal de um diagrama quando $\xi = 0$

Neste caso, devido a similaridade entre nossas regras e as de Hubbard, vamos usar os seus índices [2]. Para $\xi = 0$, existe somente um número par de linhas incidindo em cada vértice, e para qualquer vértice de condução C este número é dois. Isto simplifica o tratamento e o primeiro passo é o mesmo do item 1 empregado no caso $\xi \neq 0$ que é justamente a "regra d" de Hubbard.

Para calcular a mudança de sinal que corresponde ao item 2 das regras para $\xi \neq 0$, vamos proceder em três passos.

Primeiro, vamos considerar todos os anéis abertos que passam através de cada vértice. Devemos ainda observar que na "ordem perfeita", o operador X está à esquerda do operador C em cada linha interna. Para emparelhar operadores do mesmo tipo em cada vértice (de outro modo o cumulante correspondente se anula), é necessário mudar a ordem destes dois operadores (com uma mudança de sinal), quando a flecha sobre a linha aponta em direção ao (VC). Para corrigir o sinal que está faltando na Eq. (2.105) precisamos também adicionar um fator $(\pm u)$ ao $V(j, \alpha, k, \sigma, (\pm u))$ da Regra 3.5.2.c e estes dois fatores correspondem à "regra b" de Hubbard. Temos somente duas linhas incidindo em cada vértice (VC), e quando estas linhas são internas, o efeito se cancela e a regra não é necessária. Para provar este resultado, note que de acordo com a Regra 3.6.2.b', o cumulante

$$\left\langle \left(Y(c; \vec{k}_s, \sigma_2, (-u_2), \tau_2) Y(c; \vec{k}_s, \sigma_1, (+u_1), \tau_1) \right)_+ \right\rangle_c \quad (\text{B.3})$$

em cada vértice (VC) já está escrito com os operadores Y na "ordem perfeita", com $(-u_2)$ correspondendo a flecha que aponta em direção oposta ao (VC). A contribuição da Regra 3.5.2.c das duas linhas internas incidindo em um vértice (VC), após a correção do sinal na Eq. (2.105) é então

$$(+u_2)V(j_2, \alpha_2, k_s, \sigma_2, (+u_2))(+u_1)V(j_2, \alpha_1, k_s, \sigma_1, (-u_1)) \quad (\text{B.4})$$

Como existe conservação de partículas, teremos $u_1 = u_2$, e quando multiplicarmos pelo sinal negativo devido à linha com a flecha apontando na direção ao (VC), o sinal resultante será sempre positivo. Assim, a "regra b" de Hubbard não é necessária para todos os vértices (VC) com duas linhas internas.

Para qualquer (VC) com uma única linha interna precisamos multiplicar o termo $V(j, \alpha, k, \sigma, (\pm u))$ por $(\pm u)$ e também por (-1) quando as linhas internas apontam em direção ao vértice (VC). Este é o único efeito que permanece da “regra b” de Hubbard.

A discussão acima falha para anéis fechados porque τ pode crescer no “sentido do anel” em todos os vértices menos em um. Após colocar todos os operadores na “ordem perfeita” e trocar os operadores Y com os operadores C para todas as linhas apontando para um vértice (VC), o primeiro e o último operador pertencem ao mesmo vértice e assim devem ser colocados juntos na expressão resultante. Estes dois operadores são separados por um número par de operadores de Fermi, mas ao trazê-los juntos por uma permutação par, eles ainda permanecem fora da ordem do anel, ou seja, o operador da esquerda corresponde à linha com a seta apontando na direção do vértice. Então, precisamos ainda de uma permutação de ordem ímpar para levar todos os operadores de qualquer anel fechado para a “ordem perfeita”, esta é a “regra c” de Hubbard.

Após esses três passos discutidos acima, os operadores Y que estavam numa dada ordem na média (B.2) estarão agora emparelhados em cada vértice de acordo com os anéis do diagrama considerado, cada par escrito no “sentido do anel”. Vamos indicar por (α_s, β_s) , os dois índices de cada um dos operadores Y de cada um destes pares, já escritos no “sentido do anel”, isto é, $\beta_s \rightarrow \alpha_s$. Todos os pares que correspondem a um dado vértice ainda estão separados por muitos pares que pertencem a outros vértices do diagrama, mas é necessário apenas uma permutação par para colocar juntos todos os pares de cada vértice. O par associado a cada vértice C já está na mesma ordem do cumulante da Regra 3.6.2.b’ e somente resta considerar os cumulantes associados a cada vértice f (VF). Se existem p anéis cruzando um (VF), já temos os operadores correspondentes na ordem $(\alpha_1, \beta_1), (\alpha_2, \beta_2) \cdots (\alpha_p, \beta_p)$, enquanto pela regra 3.6.2.a, o cumulante associado a este vértice tem a ordem $Y(\gamma_1)Y(\gamma_2) \cdots Y(\gamma_{2p})$, onde $\gamma_1\gamma_2 \cdots \gamma_{2p}$ corresponde aos mesmos $(\alpha_1, \beta_1), (\alpha_2, \beta_2) \cdots (\alpha_p, \beta_p)$, mas em uma ordem diferente. É necessário associar a cada um desses cumulantes um sinal \pm dado pela paridade da permutação que leva $(\alpha_1, \beta_1), (\alpha_2, \beta_2) \cdots (\alpha_p, \beta_p)$ em $\gamma_1\gamma_2 \cdots \gamma_{2p}$. Esta é a “regra a” de Hubbard.

É conveniente juntar as regras para o cálculo dos sinais (Regra 3.6.2.c)

Regra B.2

Para calcular o sinal de um diagrama com $\xi = 0$.

1. Defina a “ordem perfeita” de um diagrama de acordo com a definição B.1.
2. O sinal de um diagrama é o produto dos seguintes fatores:
 - (a) Quando existem p anéis cruzando um (VF), associe os índices

(α_s, β_s) aos dois operadores X do s -ésimo anel deste vértice ($s = 1, 2, \dots, p$), já escrito no "sentido do anel", ou seja, $(\beta_s \rightarrow \alpha_s)$. Os $2p$ operadores do tipo Fermi aparecem em cada vértice (VF) nos cumulantes da Regra 3.6.2.a, na ordem $Y(\gamma_1) \cdots Y(\gamma_{2p})$, onde os $\gamma_1 \cdots \gamma_{2p}$ são os mesmos $(\alpha_1, \beta_1) \cdots (\alpha_p, \beta_p)$ em uma ordem diferente. Para cada (VF), multiplique por ± 1 dado pela paridade da permutação que leva $(\alpha_1, \beta_1) \cdots (\alpha_p, \beta_p)$ em $\gamma_1 \cdots \gamma_{2p}$.

- (b) Para cada vértice de condução C com somente uma linha interna, multiplique $V(j, \alpha, k, \sigma, (\pm u))$ da Regra 3.6.2.c por $(\pm u)$ e, também, por (-1) quando as linhas internas apontam em direção ao vértice (VC).
- (c) Existe um fator (-1) para cada anel fechado.
- (d) Se o diagrama é usado para calcular uma função de Green com r operadores do tipo Fermi escritos na ordem $\hat{Y}(l_1) \cdots \hat{Y}(l_r)$, multiplique pelo sinal dado pela paridade da permutação que leva os operadores $Y(l_1) \cdots Y(l_r)$ a serem escritos na "ordem perfeita" escolhida para este diagrama. Este item não se aplica a diagramas de vácuo.

Apêndice C

Fatores de simetria

Como discutido no apêndice B, o n -ésimo termo na expansão perturbativa da função de Green $\langle (\hat{Y}(l_1) \cdots \hat{Y}(l_n))_+ \rangle_{\mathcal{K}}$ contém médias do tipo

$$\langle (Y(l_1)Y(l'_1) \cdots Y(l_n)Y(l'_n))_+ \rangle^{\xi} \quad (\text{C.1})$$

e sua contribuição tem a mesma forma da Eq. (2.92), mas com r operadores externos $Y(l_1) \cdots Y(l_n)$ incluídos nas médias. Quando o Teorema 1 é aplicado nessas médias, a n -ésima contribuição pode ser associada a uma família de diagramas, com muitos deles desconectados e compostos de vários outros conectados. Como no capítulo 3, vamos associar um índice α a cada diagrama distinto topologicamente conectado, e um índice n_α para indicar o número de vezes que o diagrama α aparece em um diagrama de uma dada ordem. É claro que podem existir muitas contribuições idênticas associadas ao mesmo diagrama de ordem n , porque todas as $n!$ permutações de suas linhas produzem a mesma contribuição, embora algumas delas correspondam a mesma partição em cumulantes. O número de vezes que um diagrama de ordem n topologicamente distinto produz a mesma contribuição é

$$n! \prod_{\alpha=1}^{\infty} \frac{1}{n_\alpha! g_\alpha^{n_\alpha}}, \quad (\text{C.2})$$

onde g_α é o fator de simetria do diagrama conectado α que é calculado usando a regra C.1 a seguir. Para derivar este resultado, vamos aplicar os mesmos argumentos de Wortis [3]. O fator 2^n desta referência não está presente em nossa expressão porque um par de vértices de qualquer linha interna não pode se trocar, como pode ser visto da discussão que segue após a Eq. (2.91).

Para calcular o fator de simetria é suficiente adaptar a regra dada por Hubbard [2] no apêndice B.

Definição C.1

Um vértice é dito ser interno quando todas as linhas que incidem nele são linhas internas. No caso do Hamiltoniano de Anderson Periódico, devido a forma da interação, todas as linhas internas são do tipo Fermi.

Regra C.1

1. Vamos representar o número de (VF) e (VC) como p_f e p_c , respectivamente. Vamos numerá-los como $1, 2, \dots, p_f$ e $1, 2, \dots, p_c$ tal que $1, 2, \dots, q_f$ corresponde a todos os (VF) internos e $1, 2, \dots, q_c$ corresponde a todos os (VC) internos.
2. Vamos formar a matriz N com $p_f \times p_c$ elementos $N_{i,j}$, com $N_{i,j}$ sendo o número de linhas de Fermi ligando o vértice (VF) i ao vértice (VC) j .
3. Seja g_1 a ordem do grupo das permutações \mathcal{P}_1 dos $q_f \times q_c$ pares ordenados (i, j) , o qual tem a propriedade que se qualquer permutação de \mathcal{P}_1 é aplicada aos índices $i = 1, \dots, q_f$ e $j = 1, \dots, q_c$ da matriz N , então a matriz permanece inalterada.
4. O fator de simetria é então:

$$g = g_1 \prod_{j=1}^{q_f} \prod_{i=1}^{q_c} (N_{i,j}!) \quad . \quad (C.3)$$

Apêndice D

Generalização do teorema de Wick

Na expansão diagramática do capítulo 2, é necessário calcular cumulantes dos operadores de Hubbard X em cada vértice local dos diagramas (veja Regra 3.5 no capítulo 2). Como as propriedades físicas são obtidas para campos de Grassmann nulos (temos de fazer $\xi = 0$ ao final dos cálculos), vamos considerar somente $\xi = 0$ neste apêndice. Os cumulantes que aparecem na expansão são $\langle (Y(\gamma_1, \tau_1) \dots Y(\gamma_n, \tau_n))_+ \rangle_c$ (onde todos os $\gamma_i = (f; j_s, \alpha_i, u_i)$ correspondem ao mesmo sítio j_s). Para calculá-los é suficiente conhecer [14] todas as médias $\langle (Y(\gamma_1, \tau_1) \dots Y(\gamma_r, \tau_r))_+ \rangle$ que são obtidas com as partições dos $Y(\gamma_i, \tau_i)$ que aparecem no cumulante (os cumulantes são calculados invertendo-se relações do tipo representado nas Eqs. (2.96) a (2.98) do capítulo 2). Como todos os $Y(\gamma_i, \tau_i)$ correspondem ao mesmo sítio, vamos considerar um único sítio. As médias usuais podem se escritas como

$$\langle (Y(\gamma_1, \tau_1) \dots Y(\gamma_n, \tau_n))_+ \rangle = \frac{\text{Tr} \left\{ \exp(-\beta \mathcal{H}_f) (Y(\gamma_1, \tau_1) \dots Y(\gamma_n, \tau_n))_+ \right\}}{\text{Tr} \left\{ \exp(-\beta \mathcal{H}_f) \right\}}, \quad (\text{D.1})$$

onde

$$\mathcal{H}_f = \sum_c \epsilon_c X_{cc} \quad (\text{D.2})$$

e

$$\epsilon_c = E_c - \nu_c \mu \quad (\text{D.3})$$

As médias usuais de operadores de Fermi ou Bose são calculadas de um modo sistemático empregando uma versão estatística do teorema de Wick. Uma derivação

deste teorema [52], que é baseada em relações de comutação ou anti-comutação dos operadores de Fermi ou Bose, foi estendida por Yang e Wang [47] para operadores do tipo Bose. Este tratamento foi posteriormente generalizado por Hewson [12] para operadores do tipo Fermi. A técnica é baseada na redução da média de n operadores $Y(\gamma, \tau)$ em uma combinação linear de $n - 1$ operadores $Y(\gamma, \tau)$. Este procedimento é repetido até que só restem médias de dois operadores $Y(\gamma, \tau)$, como no caso do teorema de Wick. O número de termos na expressão resultante é mais complicado que no teorema de Wick, porque cada comutador ou anti-comutador de operadores de Hubbard X produz uma combinação linear de até dois outros operadores de Hubbard ao invés de um número, como acontece com bósons ou férmions (veja Eq. (2.17)).

Nesta derivação só vamos estabelecer a **Regra de Redução** que expressa uma média simples de n operadores $Y(\gamma, \tau)$, como uma combinação linear de médias com $n - 1$ operadores $Y(\gamma, \tau)$. A derivação segue Yang e Wang [47] e a única diferença está na determinação correta do sinal de cada termo, pois o operador $Y(\gamma, \tau)$ pode ser do tipo Fermi.

Neste apêndice todos os $Y(\gamma, \tau)$ correspondem aos elétrons f no mesmo sítio e os índices γ servem apenas para caracterizar as transições $|a\rangle \rightarrow |b\rangle$, ou seja, $Y_\gamma = |b\rangle\langle a|$. No modelo geral, representado pela Eq. (2.25), consideramos um esquema de níveis arbitrários para $|a\rangle$ e $|b\rangle$. Não vamos limitar o estado $|b\rangle$ a ter um elétron a menos que o estado $|a\rangle$, como fizemos na expansão perturbativa do capítulo 2, porque operadores Y_γ mais gerais podem aparecer no cálculo das médias. Por razões tipográficas, geralmente vamos escrever $Y(\gamma) = Y_\gamma$. Usando o Hamiltoniano \mathcal{H}_f da Eq. (D.2) é imediato provar

$$\exp(-\beta\mathcal{H}_f) = \sum_c (\exp(-\beta\epsilon_c)) X_{cc} \quad , \quad (D.4)$$

e com esta equação obtemos a relação básica usada para provar a regra de redução:

$$Y(\gamma, \tau) \exp(-\beta\mathcal{H}_f) = \exp[\beta\epsilon(\gamma)] \exp(-\beta\mathcal{H}_f) Y(\gamma, \tau) \quad , \quad (D.5)$$

e

$$Y(\gamma, \tau) = Y(\gamma) \exp[\beta\epsilon(\gamma)] \quad , \quad (D.6)$$

onde $\epsilon(\gamma) = \epsilon_b - \epsilon_a$ corresponde a transição γ , ou seja, para $|a\rangle \rightarrow |b\rangle$.

Antes de estabelecer a Regra da Redução, vamos definir algumas quantidades associadas ao par de operadores $Y(\gamma_r)$ e $Y(\gamma_s)$

$$[Y(\gamma_r, \tau_r); Y(\gamma_s, \tau_s)]_\eta = Y(\gamma_r, \tau_r) Y(\gamma_s, \tau_s) - \eta_{rs} Y(\gamma_s, \tau_s) Y(\gamma_r, \tau_r) \quad , \quad (D.7)$$

onde

$$1. \quad \eta_{rs} = \begin{cases} -1 & \text{ambos do tipo Fermi} \\ +1 & \text{de outro modo} \end{cases}, \quad (D.8)$$

$$2. \quad \eta(\gamma_r) = \begin{cases} -1 & Y(\gamma_r) \text{ do tipo Fermi} \\ +1 & Y(\gamma_r) \text{ do tipo Bose} \end{cases}. \quad (D.9)$$

Agora vamos estabelecer a

Regra de Redução

Dada a média $\langle (Y(\gamma_1, \tau_1) \dots Y(\gamma_n, \tau_n))_+ \rangle$, escolha um operador $Y(\gamma_i, \tau_i)$ que será chamado de "gerador", tal que os dois estados $|a_i\rangle$ e $|b_i\rangle$ em γ_i são diferentes, então se cumpre a seguinte relação

$$\begin{aligned} \langle (Y(\gamma_1, \tau_1) \dots Y(\gamma_n, \tau_n))_+ \rangle &= \sum_{r \neq i} N(i, r) K(\gamma_i, \tau_i - \tau_r) \times \\ &\times \langle (Y(\gamma_1, \tau_1) \dots Y(\gamma_{r-1}, \tau_{r-1}) [Y(\gamma_r, \tau_r); Y(\gamma_i, \tau_i)]_n Y(\gamma_{r+1}, \tau_{r+1}) \dots Y(\gamma_n, \tau_n))_+ \rangle. \end{aligned} \quad (D.10)$$

Nesta expressão

1. Em cada termo do lado direito, um $Y(\gamma_i, \tau_i)$ da média original desapareceu e outro $Y(\gamma_r, \tau_r)$ foi substituído por $[Y(\gamma_r, \tau_r); Y(\gamma_i, \tau_i)]_n$ com $Y(\gamma_i, \tau_i)$ no mesmo tempo imaginário de $Y(\gamma_r, \tau_r)$.
2. $N(i, r) = -1$, se $Y(\gamma_i)$ é do tipo Fermi, e existe um número ímpar de operadores do tipo Fermi que $Y(\gamma_i)$ tem que atravessar para aparecer justamente à esquerda de $Y(\gamma_r)$, e $N(i, r) = +1$ de outro modo.

$$3. \quad K(\gamma_i, \tau) = \exp[\tau \epsilon(\gamma_i)] \left\{ \frac{\theta(\tau) + \theta(-\tau) \eta(\gamma_i) \exp[\beta \epsilon(\gamma_i)]}{1 - \eta(\gamma_i) \exp[\beta \epsilon(\gamma_i)]} \right\}. \quad (D.11)$$

A restrição de que o gerador não deve ser um operador de Hubbard X_{cc} do tipo Bose não é importante para médias com poucos operadores, porque neste caso o cálculo direto é simples. Apesar disso, derivamos a regra de redução para este tipo de geradores, mas não a apresentaremos aqui porque não é necessária neste trabalho.

Como nesse apêndice não existe restrição aos dois estados $|a\rangle$ e $|b\rangle$, não precisaremos do u em $\gamma = (\alpha, u)$ e vamos usar γ para indicar a transição $|a\rangle \rightarrow |b\rangle$. Como usualmente empregamos a transformada de Fourier dos cumulantes (veja a Eq. 2.114), vamos precisar da transformada de $K(\gamma, \tau)$ na Eq. (D.11), que é dada por (veja a Eq. (3.10))

$$K(\gamma, \omega) = -\frac{1}{i\omega + \epsilon_\gamma} . \quad (\text{D.12})$$

Este $K(\gamma, \omega)$ é válido quando X_γ é do tipo Fermi ou do tipo Bose, e tem uma estrutura muito mais simples que $K(\gamma, \tau)$. A FG correspondente a este caso é

$$G_\gamma^{(\eta)}(\tau) = \theta(\tau) \langle X_\gamma(\tau) X_\gamma^\dagger \rangle + \eta(\gamma) \theta(-\tau) \langle X_\gamma^\dagger X_\gamma(\tau) \rangle \quad (\text{D.13})$$

e está relacionada ao $K(\gamma, \tau)$ por

$$G_\gamma^{(\eta)}(\tau) = D_\gamma^{(\eta)} K(\gamma, \tau) \quad , \quad (\text{D.14})$$

onde

$$D_\gamma^{(\eta)} = \langle X_{bb} \rangle - \eta(\gamma) \langle X_{aa} \rangle . \quad (\text{D.15})$$

A partir da regra de redução, podemos obter o cumulante não renormalizado de ordem quatro no espaço de Fourier. O cálculo detalhado pode ser encontrado no Apêndice C da tese de Martinez [13], e o resultado geral é

$$\langle (X_\mu(\omega_1) \bar{X}_\mu(\omega_2) X_{\mu'}(\omega_3) \bar{X}_{\mu'}(\omega_4))_+ \rangle_{\epsilon=}$$

$$\delta_{\mu\mu'} D_\mu (1 - D_\mu) K_\mu(\omega_1) K_\mu(\omega_3) \{ \Delta(\omega_1 + \omega_2) \Delta(\omega_3 + \omega_4) - \Delta(\omega_3 + \omega_2) \Delta(\omega_1 + \omega_4) \} -$$

$$- (1 - \delta_{\mu\mu'}) \{ \langle X_{\sigma\sigma} \rangle_{H_0}^2 K_\mu(\omega_1) K_{\mu'}(\omega_3) \Delta(\omega_1 + \omega_2) \Delta(\omega_3 + \omega_4) +$$

$$+ \langle X_{\sigma\sigma} \rangle_{H_0} K_{\mu'}(\omega_1) K_\mu(\omega_3) \Delta(\omega_3 + \omega_2) \Delta(\omega_1 + \omega_4) +$$

$$+ (D_\mu K_\mu(\omega_1) + D_{\mu'} K_{\mu'}(\omega_3)) K_\mu(-\omega_2) K_{\mu'}(-\omega_4) \Delta(\omega_1 + \omega_2 + \omega_3 + \omega_4) \} \quad , \quad (\text{D.16})$$

onde no caso do MAP os índices $\mu = (\sigma\sigma)$, os $K_\mu(\omega_n)$ são expressos pela Eq. (3.40) e $\Delta(\omega_i + \omega_j)$ é a delta de Krönecker. Embora os parenteses $(\dots)_+$ não façam mais sentido para cumulantes em frequências, eles serão mantidos nas expressões tipo (D.16) para lembrar que se originam do produto ordenado no espaço- τ .

Bibliografia

- [1] J. Hubbard *Proc. Roy. Soc. A* **281**, 542 (1964).
- [2] J. Hubbard *Proc. Roy. Soc. A* **296**, 82 (1966).
- [3] M. Wortis *Phase Transitions e Critical Phenomena* (Editado por C. Domb e M. S. Green ; Academic - London) **3**, 113 (1974).
- [4] G. Horwitz e H. B. Callen, *Phys. Rev.* **124**, 1757 (1961).
- [5] R. Englert, *Phys. Rev.* **129**, 567 (1963).
- [6] R. B. Stinchcombe, G. Horwitz, F. Englert e R. Brout, *Phys. Rev.* **130**, 155 (1963).
- [7] J. Hubbard, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **276**, 238 (1964); **277**, 237 (1964a); **281**, 401 (1964b): estes são os três primeiros trabalhos de uma série de seis.
- [8] W. Metzner *Phys. Rev. B* **43**, 8548 (1991).
- [9] Yu. Yzyumov, B. M. Letfulov, E. V. Shipitsyn, M. Bartkowiak e K. A. Chao, *Phys. Rev. B* **46**, 697 (1992).
- [10] L. Craco, *Tese de Doutorado - Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) Porto Alegre RGS Brasil* (1991).
- [11] Alguns artigos recentes de revisão sobre o assunto são: G. R. Stewart, *Rev. Mod. Phys.* **56**, 755 (1984); N. B. Brandt e V. V. Moshchalkov, *Adv. in Phys.* **33**, 373 (1984); R. D. Parks, *Hyperfine Interactions*, **24-26**, 565 (1985); G. Czycholl, *Phys. Rep.* **143**, 278 (1986); P. A. Lee, T. M. Rice, J. W. Serene, L. J. Sham e J. W. Wilkins, *Comments Cond. Mat. Phys.* **12**, 99 (1986); P. Fulde, J. Keller e G. Zwicknagl, *Sol. St. Phys.* **41**, 1 (1988); P. Schlottmann, *Phys. Rep.* **181**, 1 (1989); E. Bauer, *Adv. in Phys.* **40**, 417 (1991).
- [12] A. C. Hewson, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **10**, 4973 (1977).

- [13] G. G. Martinez Pino, *Tese de Doutorado - Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP) Campinas, SP Brasil* (1989).
- [14] R. Kubo, *J. Phys. Soc. (Japan)* **17**, 1100 (1962).
- [15] A. M. Clogston, B. T. Mathias, M. Peter, H. J. Williams, E. Corenzwit, e R. C. Sherwood *Phys. Rev.* **125**, 541 (1962).
- [16] J. Friedel *Nuovo Cimento (Suppl.)* **7**, 287 (1958).
- [17] A. J. Heeger, *Sol. St. Phys.* **23**, 283 (1969).
- [18] J. P. Franck, F. D. Manchester e Douglas L. Martin *Proc. Roy. Soc. (London)* **A263**, 494 (1961).
- [19] J. Kondo *Progr. Theoret. Phys.* **32**, 37 (1964).
- [20] Y. Nagaoka *Phys. Rev.* **138**, A1112 (1965).
- [21] M. D. Daybell e W. A. Steyert *Phys. Rev. Lett.* **18**, 398 (1967).
- [22] P. W. Anderson *Phys. Rev.* **124**, 41 (1961).
- [23] D. N. Zubarev *Soviet Phys. Uspekhi* **3**, 320 (1960).
- [24] C. Zener *Phys. Rev.* **81**, 440 (1951).
- [25] T. Kasuya *Progr. Theoret. Phys. (Kyoto)* **16**, 58 (1956).
- [26] J. Kondo *Sol. St. Phys.* **23**, 183 (1969).
- [27] H. Suhl *Phys. Rev.* **138**, A515 (1965).
- [28] D. C. Mattis *Phys. Rev. Lett.* **19**, 1478 (1967).
- [29] K. G. Wilson *Rev. Mod. Phys.* **47**, 773 (1975).
- [30] N. Andrei, K. Furuya e J. H. Lowenstein *Rev. Mod. Phys.* **55**, 331 (1983).
- [31] B. Coqblin *Acta Cient. Venezuelana* **32**, 7 (1981)
- [32] M. E. Foglio *Curso de Valência Intermediária - Curso apresentado na 1ª Escola de Estrutura Eletrônica na Universidade de Brasília*, (1987).
- [33] C. M. Varma *Comments on Condensed Matter Physics* **11**, 221 (1985).

- [34] C. L. Lin et al. *Phys. Rev. Lett.* **54**, 2541 (1985).
- [35] T. A. Costi, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **19**, 5665 (1986).
- [36] H. Kaga e H. Kubo, *Phys. Rev. B* **37**, 341 (1988).
- [37] G. Baym e L. P. Kadanoff, *Phys. Rev.* **124**, 287 (1961) e G. Baym, *Phys. Rev.* **127**, 1391 (1962).
- [38] M. E. Foglio, *Phys. Rev. B* **43**, 3192 (1991)
- [39] P. Coleman, *Phys. Rev. B* **29**, 3035 (1984).
- [40] D. M. Newns e N. Read, *Adv. Phys.* **36**, 799 (1987).
- [41] M. C. Gutzwiller, *Phys. Rev.* **137**, A1726 (1965).
- [42] P. A. Lee, T. M. Rice, J. W. Serene, L. J. Sham e J. M. Wilkins *Comments on Condensed Matter Physics* **12**, 99 (1986).
- [43] D. K. Wohlleben e B. R. Coles *Magnetism - Magnetic Properties of Metallic Alloys - Editor: Harry Suhl*, **5**, 1 (1969).
- [44] J. W. Negele e H. Orland *Quantum Many-Particle Systems (Addison-Wesley, New York) Capitolo 2* (1988).
- [45] R. D. Mattuck *A Guide to Feynman Diagrams in the Many-Body Problem, Second Edition - McGraw-Hill* Apendice D, (1976).
- [46] T. Matsubara *Prog. Theoret. Phys. (Kyoto)* **14**, 351 (1955).
- [47] D. H. Y. Yang e Y. L. Wang, *Phys. Rev. B* **10**, 4714 (1975).
- [48] M. E. Foglio e L. M. Falicov, *Phys. Rev. B* **20**, 4554 (1979); M. E. Foglio, C. A. Balseiro e L. M. Falicov, *Phys. Rev.* **20**, 4560 (1979).
- [49] B. R. Alascio, R. Allub e A. Aligia, *J. Phys. C: Solid St. Phys.* **13**, 2869 (1980).
- [50] C. M. Varma, W. Weber e L. J. Randall, *Phys. Rev. B* **33**, 1015 (1987).
- [51] L. P. Kadanoff e G. Baym, *Quantum Statistical Mechanics* (Benjamin, New York, 1962).
- [52] M. Gaudin, *J. Nucl. Phys.* **15**, 89 (1960).
- [53] C. Bloch e J. S. Langer, *J. Math. Phys.* **6**, 554 (1965).