

**EFEITOS DE CORRELAÇÕES EM METAIS DE TRANSIÇÃO LEVANDO  
EM CONTA HIBRIDIZAÇÃO DAS BANDAS s e d**

Ronaldo Mota

Departamento de Física. Centro de Ciências Naturais e Exatas. UFSM.  
Santa Maria, RS.

RESUMO

Desenvolveu-se uma formulação analítica para o caso em que se leva em conta efeitos de correlações para o sistema consistindo das bandas s e d, da interação intra-atômica entre os elétrons d e da hibridização das bandas s e d. As energias de excitação de uma partícula do sistema estão relacionadas aos polos das funções de Green e são determinadas pelas três raízes de uma equação cúbica. Nos so tratamento generaliza os anteriores para o caso em que o parâmetro intra-atômico entre os elétrons d é finito.

SUMMARY

MOTA, R. 1984. Correlation effects in transition metals taking into account hibridization of s and d bands. *Ciência e Natura*, 6:7-15, 1984.

An analitic formulation is developed for correlation effects in a system consisting of s and d bands, d eletrons intra-atomic interaction and the hibridization of s and d bands. One particle's excitation energies of a system are related to zeros of Green functions and are determined by three branches of a cubic equation. Our approach generalizes the usual ones for the case when the intra-atomic parameter between d electrons is finite.

INTRODUÇÃO

Como é bem conhecido, (Herring, 1; Beebey, 2; Blandin,3;) a aproximação Hartree-Fock substitui a interação entre os elétrons, a qual é dinâmica, por um potencial médio estático. Uma aproximação superior que pode ser realizada, denominada teoria de correlação, consiste basicamente em truncar o desacoplamento das funções de Green do sistema, de ordem mais alta em termos das de ordem mais baixa, uma linha além da utilizada na aproximação Hartree-Fock.

Consideraremos um sistema simplificado, a partir do hamiltoniano, consistindo de elétrons s e d, descrito como

$$H = \sum_{\vec{k}\sigma} \epsilon_{\vec{k}\sigma}^s n_{\vec{k}\sigma}^s + \sum_{ij\sigma} T_{ij\sigma}^d a_{i\sigma}^{d\dagger} a_{j\sigma}^d + \frac{U}{2} \sum_{i\sigma} n_{i\sigma}^d n_{i\sigma}^d + \sum_{\vec{k}\sigma} (V_{\vec{k}\sigma} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_i} a_{i\sigma}^{s\dagger} a_{i\sigma}^d + V_{\vec{k}\sigma}^* e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}_i} a_{i\sigma}^{d\dagger} a_{i\sigma}^s) \quad (1)$$

onde  $\epsilon_{\vec{k}}^s$  é a energia, calculada no modelo de um elétron, de um elétron  $s$  de vetor de onda  $\vec{k}$ ;  $a_{\vec{k}\sigma}^s(d)^+$  e  $a_{\vec{k}\sigma}^s(d)$  são operadores de criação e aniquilação, respectivamente, para os elétrons  $s$  ( $d$ ).

$T_{ij}^d$  é o elemento de matriz do hamiltoniano entre dois orbitais em sítios diferentes, dado por

$$T_{ij}^d = \langle \phi^d(\vec{r}-\vec{R}_i) | p^2/2m + V(\vec{r}) | \phi^d(\vec{r}-\vec{R}_j) \rangle \quad (2)$$

onde  $\phi^d(\vec{r}-\vec{R}_\alpha)$  é a função de Wannier da banda  $d$  no sítio  $\alpha$ .

Na eq. (1) não levamos em conta as interações diretas entre os elétrons  $d$  em sítios vizinhos e  $U = \langle ii | 1/r | ii \rangle$  é a interação coulombiana intra-banda  $d$ , e  $V_{\vec{k}d}$  é dado por

$$V_{\vec{k}d} = \int \phi^d(\vec{r}-\vec{R}_i) H_0(\vec{r}) \psi^s(\vec{k}) d\vec{r} \quad (3)$$

sendo  $H_0(\vec{r})$  o hamiltoniano a uma partícula para um elétron em presença do potencial periódico da rede.

#### TEORIA DE CORRELAÇÃO

Para discutir os efeitos de correlações temos que considerar a equação de movimento para a função de Green  $\langle\langle n_{i-\sigma}^d a_{i\sigma}^d; a_{\nu\sigma'}^+ \rangle\rangle_\omega$  onde  $\nu$  é  $j$  ou  $\vec{k}$ . A equação de movimento de acordo com Zubarev (4) expressa por

$$\omega \langle\langle A; B \rangle\rangle_\omega = \frac{1}{2\pi} \langle [A, B] \rangle + \langle\langle [A, H]; B \rangle\rangle_\omega \quad (4)$$

levando em conta o hamiltoniano expresso pela eq. 1, é dada por

$$\begin{aligned} \omega \langle\langle n_{i-\sigma}^d a_{i\sigma}^d; a_{\nu\sigma'}^+ \rangle\rangle_\omega &= \frac{\langle n_{i-\sigma}^d \rangle \delta_{i\nu} \delta_{\sigma\sigma'}}{2\pi} + \sum_{\ell} T_{i\ell}^d \langle\langle a_{i-\sigma}^d a_{i-\sigma}^d a_{\ell\sigma}^d; a_{\nu\sigma'}^+ \rangle\rangle_\omega + \\ &+ U \langle\langle n_{i-\sigma}^d a_{i\sigma}^d; a_{\nu\sigma'}^+ \rangle\rangle_\omega + \sum_{\vec{k}} V_{\vec{k}}^* e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}_i} \langle\langle n_{i-\sigma}^d a_{\vec{k}\sigma}^s; a_{\delta\sigma'}^+ \rangle\rangle_\omega - \sum_{\vec{k}} V_{\vec{k}d} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_i} \\ &\langle\langle a_{\vec{k}-\sigma}^s a_{i-\sigma}^d a_{i\sigma}^d; a_{\nu\sigma'}^+ \rangle\rangle_\omega + \sum_{\vec{k}} V_{\vec{k}}^* e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}_i} \langle\langle a_{\vec{k}-\sigma}^s a_{i-\sigma}^d a_{i\sigma}^d; a_{\nu\sigma'}^+ \rangle\rangle_\omega \quad (5) \end{aligned}$$

De forma similar à aproximação Hartree-Fock, assumimos que as correlações entre os elétrons em diferentes sítios e entre os elétrons  $s$  e  $d$  são muito pequenas comparadas às correlações entre elétrons no mesmo sítio. Além disso, desacoplamos as funções de Green do lado direito da equação acima substituindo os operadores no mesmo sítio por seus respectivos valores médios, resultando

$$\langle\langle n_{i-\sigma}^d a_{i\sigma}^d; a_{\nu\sigma'}^+ \rangle\rangle_\omega \approx \langle n_{d-\sigma} \rangle G_{di\nu}^{\sigma\sigma'}(\omega) \quad (6)$$

$$\langle\langle n_{i-\sigma}^d a_{\vec{k}\sigma}^d ; a_{\nu\sigma'}^+ \rangle\rangle_{\omega} \approx \langle n_{d-\sigma} \rangle G_{s\vec{k}\nu}^{\sigma\sigma'}(\omega) \quad (7)$$

De acordo com estas aproximações, obtemos

$$\langle\langle n_{i-\sigma}^d a_{i\sigma}^d ; a_{\nu\sigma'}^+ \rangle\rangle_{\omega} = \frac{1/2\pi \langle n_{d-\sigma} \rangle \delta_{i\nu} + \sum_{\ell \neq i} T_{i\ell}^d \langle n_{d-\sigma} \rangle G_{d\ell\nu}^{\sigma\sigma'}(\omega) + \sum_{\vec{k}} V_{\vec{k}}^* e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_i} \langle n_{d-\sigma} \rangle G_{s\vec{k}\nu}^{\sigma\sigma'}(\omega)}{(\omega + T_0 - U)} \quad (8)$$

Substituindo este resultado para  $\langle\langle n_{i-\sigma}^d a_{i\sigma}^d ; a_{\nu\sigma'}^+ \rangle\rangle_{\omega}$  nas equações de movimento

$$\omega G_{disk'}^{\sigma\sigma'}(\omega) = \sum_{\ell} T_{i\ell}^d G_{d\ell s\vec{k}}^{\sigma\sigma'}(\omega) + U \langle\langle n_{i-\sigma}^d a_{i\sigma}^d ; a_{\vec{k}\sigma'}^+ \rangle\rangle_{\omega} + \sum_{\ell} K_{i\ell} \cdot \langle\langle n_{\ell\sigma_1}^d a_{i\sigma}^d ; a_{\vec{k}\sigma'}^+ \rangle\rangle_{\omega} + \sum_{\ell} J_{i\ell} \langle\langle a_{\ell\sigma_1}^+ a_{i\sigma_1}^d a_{\ell\sigma}^d ; a_{\vec{k}\sigma'}^+ \rangle\rangle_{\omega} \quad (9)$$

e

$$\omega G_{didj}^{\sigma\sigma'}(\omega) = \frac{\delta_{ij} \delta_{\sigma\sigma'}}{2\pi} + \sum_{\ell} T_{i\ell}^d G_{\ell j}^{\sigma\sigma'}(\omega) + U \langle\langle n_{i-\sigma}^d a_{i\sigma}^d ; a_{j\sigma'}^+ \rangle\rangle_{\omega} + \sum_{\ell} K_{i\ell} \langle\langle n_{\ell\sigma_1}^d a_{i\sigma}^d ; a_{j\sigma'}^+ \rangle\rangle_{\omega} + \sum_{\ell} J_{i\ell} \langle\langle a_{\ell\sigma_1}^+ a_{i\sigma_1}^d a_{\ell\sigma}^d ; a_{j\sigma'}^+ \rangle\rangle_{\omega} + \sum_{\vec{k}} V_{\vec{k}}^* e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_i} G_{s\vec{k}dj}^{\sigma\sigma'}(\omega) \quad (10)$$

para o caso  $K = 0$  e  $J = 0$ , obtemos

$$G_{s\vec{k}s\vec{k}'}^{\sigma\sigma'}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \left\{ \frac{\delta_{\vec{k}\vec{k}'} \cdot \delta_{\sigma\sigma'}}{(\omega - \epsilon_{\vec{k}}^s) - \frac{V^2 |\omega - T_0 - U(1 - \langle n_{d-\sigma} \rangle)|}{(\omega - \epsilon_{\vec{k}}^d)(\omega - T_0 - U) - (\epsilon_{\vec{k}}^d - T_0)U \langle n_{d-\sigma} \rangle}} \right\} \quad (11)$$

e

$$G_{d\vec{k}d\vec{k}'}^{\sigma\sigma'}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \left[ \frac{\delta_{\vec{k}\vec{k}'} \cdot \delta_{\sigma\sigma'}}{(\omega - T_0)(\omega - T_0 - U) - (\epsilon_{\vec{k}}^d - T_0)U \langle n_{d-\sigma} \rangle} - \frac{V^2}{\omega - \epsilon_{\vec{k}}^s} \right] \quad (12)$$

Da mesma maneira, os polos destas funções de Green correspondem às energias de excitação do sistema. No caso, ambas as funções de Green têm as mesmas singularidades. Há portanto três bandas

híbridas que são as raízes da equação

$$\begin{aligned}
 & (\omega - \epsilon_{\vec{k}}^s) (\omega - \epsilon_{\vec{k}}^d) (\omega - T_0 - U) - (\omega - \epsilon_{\vec{k}}^s) (\epsilon_{\vec{k}}^d - T_0) U <n_{d-\sigma}> + \\
 & - V^2 \left[ (\omega - T_0 - U (1 - <n_{d-\sigma}>)) \right] = 0 \quad (13)
 \end{aligned}$$

As três raízes desta equação cúbica, as quais determinam os polos das funções de Green, não são necessariamente todas reais. Kishore e Joshi (5) evitaram esta situação assumindo o limite  $U \rightarrow \infty$ . Neste limite a banda superior vai para infinito e restam novamente duas bandas por considerar.

Estamos interessados em tratar o caso de largura da banda  $d$  não nula, levando em conta a hibridização com a banda  $s$ , e para o caso em que o parâmetro de interação intra-atômico coulombiano é finito, ou seja, evitando o limite  $U \rightarrow \infty$  utilizado por Kishore e Joshi.

Vejamus inicialmente a solução aproximada no limite de largura de banda zero, ou seja, vamos assumir no limite de hibridização zero ( $V=0$ ) que  $\epsilon_{\vec{k}}^d = T_0$  para todo  $\vec{k}$ . Podemos notar a partir das equações (11) e (12) que as soluções de  $G_{s\vec{k}s\vec{k}'}^{\sigma\sigma'}(\omega)$  e  $G_{d\vec{k}d\vec{k}'}^{\sigma\sigma'}(\omega)$  levam ao comportamento correto neste limite, a primeira representando o propagador de elétron livre com energia  $\epsilon_{\vec{k}}^s$  para a banda  $s$  de condução e a segunda representa a função de Green atômica com polos  $T_0$  e  $T_0 + U$ , de forma similar à obtida por Hubbard (6).

A solução da equação de terceiro grau (13) necessariamente envolve a discussão de um discriminante associado a ela, e cujo valor positivo, nulo ou negativo corresponde a uma raiz positiva e duas complexo-conjugadas, 3 raízes reais e duas iguais e três raízes reais diferentes, respectivamente. Em geral as raízes desta equação não são todas reais, porém, no caso em que  $V \ll U$  elas provavelmente o serão, ou seja, o discriminante é menor do que zero. Esta região corresponde efetivamente à nossa região de interesse (ferro, cobalto e níquel) e também aquele em que o nosso desacoplamento tem melhor significado. No entanto, para efeito de um tratamento generalizando nosso cálculo analítico será efetuado para as três possibilidades, de acordo com o valor do discriminante.

Para o caso do discriminante positivo ( $D_\sigma > 0$ ) obtêm-se o número médio de elétrons  $d$  por átomo por spin na forma

$$\begin{aligned}
 <n_{d\sigma}> = 1/3 \int_{-\infty}^{+\infty} d\epsilon_{\vec{k}}^d n(\epsilon_{\vec{k}}^d) \left\{ Y_\sigma (a_\sigma^2 + a_\sigma c_\sigma - a_\sigma \epsilon_{\vec{k}}^s + \right. \\
 & \left. - \epsilon_{\vec{k}}^s c_\sigma) \right\} \left[ 1 + e^{B(a_\sigma - \mu_F)} \right]^{-1} \quad (14)
 \end{aligned}$$

e para o número médio de elétrons  $s$  por átomo por spin resulta, de forma análoga,

$$\langle n_{s\sigma} \rangle = 1/3 \int_{-\infty}^{+\infty} d \epsilon_{\vec{k}}^s n(\epsilon_{\vec{k}}^s) \left[ Y_{\sigma} (a_{\sigma}^2 - a_{\sigma} \epsilon_{\vec{k}}^d + a_{\sigma} A_{\sigma} - A_{\sigma} \epsilon_{\vec{k}}^d - B_{\sigma}) \right] \quad (15)$$

$$\left[ 1 + e^{\beta(a_{\sigma} - \mu_F)} \right]^{-1}$$

onde nas equações (14) e (15),  $n(\epsilon_{\vec{k}}^d)$  e  $n(\epsilon_{\vec{k}}^s)$  são as densidades das bandas não perturbadas d e s, respectivamente. Para o caso de assumirmos as bandas não perturbadas na forma parabólica, tal como na figura (1), resultam das equações (14) e (15), respectivamente,

$$\langle n_{d\sigma} \rangle = 1/3 \int_{T_0 - \ell/2}^{T_0 + \ell/2} d \epsilon_{\vec{k}}^d b(\epsilon_{\vec{k}}^d - T_0 + \ell/2)^{1/2} \left\{ Y_{\sigma} (a_{\sigma}^2 + a_{\sigma} C_{\sigma} - a_{\sigma} \epsilon_{\vec{k}}^s + \right. \\ \left. - \epsilon_{\vec{k}}^s C_{\sigma}) \right\} \left[ 1 + e^{\beta(a_{\sigma} - \mu_F)} \right]^{-1} \quad (16)$$

$$\langle n_{s\sigma} \rangle = 1/3 \int_0^{\Delta} d \epsilon_{\vec{k}}^s a(\epsilon_{\vec{k}}^s)^{1/2} \left\{ Y_{\sigma} (a_{\sigma}^2 - a_{\sigma} \epsilon_{\vec{k}}^d + a_{\sigma} A_{\sigma} - A_{\sigma} \epsilon_{\vec{k}}^d - B_{\sigma}) \right\} \cdot \\ \cdot \left[ 1 + e^{\beta(a_{\sigma} - \mu_F)} \right]^{-1} \quad (17)$$

onde  $\ell$  é a largura da banda d e  $T_0$  o valor médio da energia da banda, e  $\Delta$  a largura da banda s.

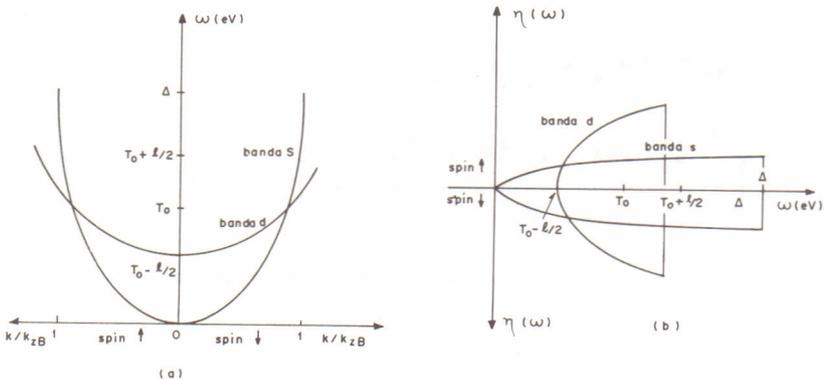


Figura 1. Representação esquemática das bandas s e d não perturbadas. (a) dispersões; (b) densidades de estados.

Para o caso do discriminante nulo ( $D_{\sigma} = 0$ ) obtêm-se para  $\langle n_{d\sigma} \rangle$  e  $\langle n_{s\sigma} \rangle$ , respectivamente,

$$\langle n_{d\sigma} \rangle = 1/3 \int_{-\infty}^{+\infty} d \epsilon_{\vec{k}}^d n(\epsilon_{\vec{k}}^d) \left[ - \frac{a_{\sigma}^2 - \epsilon_{\vec{k}}^s a_{\sigma} + C_{\sigma} a_{\sigma} - C_{\sigma} \epsilon_{\vec{k}}^s}{(a_{\sigma} - b_{\sigma})^2} \right] \cdot \left( 1 + e^{\beta(a_{\sigma} - \mu_F)} \right)^{-1} \quad (18)$$

$$\langle n_{s\sigma} \rangle = 1/3 \int_{-\infty}^{+\infty} d \epsilon_{\vec{k}}^s n(\epsilon_{\vec{k}}^s) \left[ - \frac{a_{\sigma}^2 - a_{\sigma} A_{\sigma} - a_{\sigma} \epsilon_{\vec{k}}^d - A_{\sigma} \epsilon_{\vec{k}}^d - B_{\sigma}}{(a_{\sigma} - b_{\sigma})^2} \right] \cdot \left( 1 + e^{\beta(a_{\sigma} - \mu_F)} \right)^{-1} \quad (19)$$

Da mesma forma, para o caso de assumirmos as bandas nas formas parabólicas, tal como na Figura 1, resulta

$$\langle n_{d\sigma} \rangle = 1/3 \int_{T_0 - \ell/2}^{T_0 + \ell/2} d \epsilon_{\vec{k}}^d b(\epsilon_{\vec{k}}^d - T_0 + \ell/2)^{1/2} \cdot \left[ - \frac{a_{\sigma}^2 - a_{\sigma} \epsilon_{\vec{k}}^s + a_{\sigma} C_{\sigma} - C_{\sigma} \epsilon_{\vec{k}}^s}{(a_{\sigma} - b_{\sigma})^2} \right] \left( 1 + e^{\beta(a_{\sigma} - \mu_F)} \right)^{-1} \quad (20)$$

$$\langle n_{s\sigma} \rangle = 1/3 \int_0^{\Delta} d \epsilon_{\vec{k}}^s a(\epsilon_{\vec{k}}^s)^{1/2} \cdot \left[ - \frac{a_{\sigma}^2 - a_{\sigma} A_{\sigma} - a_{\sigma} \epsilon_{\vec{k}}^d - A_{\sigma} \epsilon_{\vec{k}}^d - B_{\sigma}}{(a_{\sigma} - b_{\sigma})^2} \right] \cdot \left( 1 + e^{\beta(a_{\sigma} - \mu_F)} \right)^{-1} \quad (21)$$

Finalmente, para o caso do discriminante menor do que zero ( $D_{\sigma} < 0$ ) obtêm-se para  $\langle n_{d\sigma} \rangle$  e  $\langle n_{s\sigma} \rangle$ , respectivamente,

$$\langle n_{d\sigma} \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} d \epsilon_{\vec{k}}^d n(\epsilon_{\vec{k}}^d) \left\{ \frac{a_{\sigma}^2 - \epsilon_{\vec{k}}^s a_{\sigma} + C_{\sigma} a_{\sigma} - C_{\sigma} \epsilon_{\vec{k}}^s}{(a_{\sigma} - b_{\sigma})(a_{\sigma} - \ell_{\sigma})} \cdot \left( 1 + e^{\beta(a_{\sigma} - \mu_F)} \right)^{-1} - \frac{b_{\sigma}^2 - \epsilon_{\vec{k}}^s b_{\sigma} + C_{\sigma} b_{\sigma} - C_{\sigma} \epsilon_{\vec{k}}^s}{(b_{\sigma} - a_{\sigma})(b_{\sigma} - \ell_{\sigma})} \cdot \left( 1 + e^{\beta(b_{\sigma} - \mu_F)} \right)^{-1} + \right.$$

$$- \frac{\left[ \ell_{\sigma}^2 - \epsilon_{\vec{k}}^s \ell_{\sigma} + C_{\sigma} \ell_{\sigma} - C_{\sigma} \epsilon_{\vec{k}}^s \right]}{(\ell_{\sigma} - a_{\sigma})(\ell_{\sigma} - b_{\sigma})} \cdot \left[ 1 + e^{\beta(\ell_{\sigma} - \mu_F)} \right]^{-1} \quad (22)$$

$$\begin{aligned} \langle n_{s\sigma} \rangle = & \int_{-\infty}^{+\infty} d \epsilon_{\vec{k}}^s n(\epsilon_{\vec{k}}^s) \left\{ - \frac{\left[ a_{\sigma}^2 + A_{\sigma} a_{\sigma} - \epsilon_{\vec{k}}^d a_{\sigma} - B_{\sigma} \right]}{(a_{\sigma} - b_{\sigma})(a_{\sigma} - \ell_{\sigma})} \cdot \right. \\ & \left. \left[ 1 + e^{\beta(a_{\sigma} - \mu_F)} \right]^{-1} - \frac{\left[ b_{\sigma}^2 + A_{\sigma} b_{\sigma} - \epsilon_{\vec{k}}^d b_{\sigma} - B_{\sigma} \right]}{(b_{\sigma} - a_{\sigma})(b_{\sigma} - \ell_{\sigma})} \cdot \left[ 1 + e^{\beta(b_{\sigma} - \mu_F)} \right]^{-1} + \right. \\ & \left. - \frac{\left[ \ell_{\sigma}^2 + A_{\sigma} \ell_{\sigma} - \epsilon_{\vec{k}}^d \ell_{\sigma} - B_{\sigma} \right]}{(\ell_{\sigma} - a_{\sigma})(\ell_{\sigma} - b_{\sigma})} \cdot \left[ 1 + e^{\beta(\ell_{\sigma} - \mu_F)} \right]^{-1} \right\} \quad (23) \end{aligned}$$

Para o caso de assumirmos as densidades de estados das bandas na forma parabólica, tal como na Figura 1, resulta

$$\begin{aligned} \langle n_{d\sigma} \rangle = & \int_{T_0 - \ell/2}^{T_0 + \ell/2} d \epsilon_{\vec{k}}^d b(\epsilon_{\vec{k}}^d - T_0 + \ell/2)^{1/2} \left\{ - \frac{\left[ a_{\sigma}^2 - \epsilon_{\vec{k}}^s a_{\sigma} + C_{\sigma} a_{\sigma} - C_{\sigma} \epsilon_{\vec{k}}^s \right]}{(a_{\sigma} - b_{\sigma})(a_{\sigma} - \ell_{\sigma})} \right. \\ & \left. \left[ 1 + e^{\beta(a_{\sigma} - \mu_F)} \right]^{-1} - \frac{\left[ b_{\sigma}^2 - \epsilon_{\vec{k}}^s b_{\sigma} + C_{\sigma} b_{\sigma} - C_{\sigma} \epsilon_{\vec{k}}^s \right]}{(b_{\sigma} - a_{\sigma})(b_{\sigma} - \ell_{\sigma})} \cdot \left[ 1 + e^{\beta(b_{\sigma} - \mu_F)} \right]^{-1} + \right. \\ & \left. - \frac{\left[ \ell_{\sigma}^2 - \epsilon_{\vec{k}}^s \ell_{\sigma} + C_{\sigma} \ell_{\sigma} - C_{\sigma} \epsilon_{\vec{k}}^s \right]}{(\ell_{\sigma} - a_{\sigma})(\ell_{\sigma} - b_{\sigma})} \cdot \left[ 1 + e^{\beta(\ell_{\sigma} - \mu_F)} \right]^{-1} \right\} \quad (24) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle n_{s\sigma} \rangle = & \int_0^{\Delta} d \epsilon_{\vec{k}}^s a(\epsilon_{\vec{k}}^s)^{1/2} \left\{ - \frac{\left[ a_{\sigma}^2 + A_{\sigma} a_{\sigma} - \epsilon_{\vec{k}}^d a_{\sigma} - A_{\sigma} \epsilon_{\vec{k}}^d - B_{\sigma} \right]}{(a_{\sigma} - b_{\sigma})(a_{\sigma} - \ell_{\sigma})} \right. \\ & \left. \left[ 1 + e^{\beta(a_{\sigma} - \mu_F)} \right]^{-1} - \frac{\left[ b_{\sigma}^2 + A_{\sigma} b_{\sigma} - \epsilon_{\vec{k}}^d b_{\sigma} - A_{\sigma} \epsilon_{\vec{k}}^d - B_{\sigma} \right]}{(b_{\sigma} - a_{\sigma})(b_{\sigma} - \ell_{\sigma})} \cdot \left[ 1 + e^{\beta(b_{\sigma} - \mu_F)} \right]^{-1} + \right. \\ & \left. - \frac{\left[ \ell_{\sigma}^2 + A_{\sigma} \ell_{\sigma} - \epsilon_{\vec{k}}^d \ell_{\sigma} - A_{\sigma} \epsilon_{\vec{k}}^d - B_{\sigma} \right]}{(\ell_{\sigma} - a_{\sigma})(\ell_{\sigma} - b_{\sigma})} \cdot \left[ 1 + e^{\beta(\ell_{\sigma} - \mu_F)} \right]^{-1} \right\} \quad (25) \end{aligned}$$

## CONCLUSÕES

Desenvolvemos uma formulação analítica para o caso em que se toma em conta efeitos de correlações para o sistema consistindo das bandas  $s$  e  $d$ , da interação intra-atômica entre elétrons  $d$  e da hibridização das bandas  $s$  e  $d$ .

Para o caso de não se levar em conta a hibridização ( $V=0$ ) e para o caso de largura da banda  $d$  zero (limite atômico) recupera-se, a partir do resultado geral, os valores obtidos por Hubbard (6). Neste limite, obtêm-se soluções das funções de Green para as bandas  $s$  e  $d$ ; a primeira representando o propagador de elétron livre com energia  $\epsilon_k^s$  para a banda  $s$  de condução, e a segunda representando a função de Green atômica para a banda  $d$  com polos  $T_0$  e  $T_0 + U$ .

No caso geral, as energias de excitação do sistema estão relacionadas aos polos das funções de Green determinados pelas três raízes de uma equação cúbica, expressa pela eq. (13). Estas três raízes não são necessariamente reais. Kishore e Joshi (5) evitaram esta situação tomando o limite  $U \rightarrow \infty$ . Neste limite a banda superior vai para infinito e restam somente duas bandas para considerar, fazendo com que as bandas  $s$  e  $d$  sejam misturadas em duas bandas híbridas, similares àquelas obtidas na aproximação Hartree-Fock.

Desenvolvemos, portanto, uma formulação analítica geral para o caso da largura da banda  $d$  não nula, levando em conta a hibridização com a banda  $s$ , e para o caso em que o parâmetro de interação coulombiano é finito. Como vimos, para o caso mais comum, onde o parâmetro de interação coulombiano intra-atômico é muito maior do que o parâmetro de hibridização,  $U \gg V$ , a solução da equação do terceiro grau envolve normalmente um discriminante negativo e as três raízes da equação são todas reais. No entanto, para  $U$  da ordem de  $V$ ,  $U \approx V$ , podem ocorrer valores do discriminante nulo ou negativo que exigem um tratamento diferenciado no cálculo da densidade de estados e correspondentes números médios de elétrons  $d$  e  $s$  por átomo por spin. Os cálculos conhecidos envolvem normalmente três raízes reais, ou seja, são específicos para o caso correspondente ao discriminante da equação do terceiro grau negativo. O nosso tratamento geral permite aproveitamento em qualquer situação no que diz respeito ao sinal do discriminante. Sendo assim, metais e ligas com parâmetros  $U$  e  $V$  de mesma ordem de grandeza são bons candidatos à aplicação numérica dos resultados analíticos aqui apresentados.

## AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi parcialmente financiado pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

## BIBLIOGRAFIA CITADA

1. HERRING, C. *Magnetism*. New York, Academic Press, 1966. 470 p.

- 
2. BEEBY, J.L. *Theory of Magnetism in Transition Metals*. New York, Academic Press, 1967.
  3. BLANDIN, A. *Magnetism Selected Topics*. New York, Gordon and Breach Science Publisher, 1976, 320 p.
  4. ZUBAREV, D.N. *Soviet Phys. USP* 3: 320-335, 1960.
  5. KISHORE, R. & JOSHI, S.K. *Phys. Rev. B* 2: 1411-1428, 1970.
  6. UBBARD, J. *Proc. Roy. Soc. A* 276: 238-256, 1963.

Recebido em novembro, 1984; aceito em dezembro, 1984.

