

UM MODELO VARIACIONAL PARA ELETRONS EM
BANDA ESTREITA SEMI - CHEIA

Pedro Muanis Persechini

UM MODELO VARIACIONAL PARA ELETRONS EM
BANDA ESTREITA SEMI - CHEIA

Pedro Muanis Persechini

*Tese apresentada à Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito
parcial para obtenção do grau de MESTRE EM FÍSICA.*

ABRIL.- 1976

AGRADEÇO

- Ao Professor Nilton Penha Silva pela orientação.
- Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo auxílio financeiro.
- À Maria Elizabeth Rocha Costa e Maria Helena Michel Portes pelo serviço datilográfico.
- A todos aqueles que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho.

ÍNDICE

	<i>Página</i>
RESUMO	i
ABSTRACT	ii
CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO	01
CAPÍTULO II - O HAMILTONIANO EXATO	04
CAPÍTULO III - O HAMILTONIANO DE HUBBARD E O MODELO DE ANDERSON	08
CAPÍTULO IV - O MODELO VARIACIONAL	16
IV.1 - O Modelo Variacional para Banda Estreita	16
IV.2 - O "Melhor" Hamiltoniano de Hubbard	20
CAPÍTULO V - EQUAÇÕES DE ESTACIONARIDADE	23
CAPÍTULO VI - REGIME DE BAIXA TEMPERATURA	29
CAPÍTULO VII - RESOLUÇÃO DAS EQUAÇÕES DE ESTACIONARIDADE	35
CAPÍTULO VIII - CONCLUSÃO	52
APÊNDICE I - O PRINCÍPIO VARIACIONAL DE MECÂNICA ESTATÍSTICA PARA A ENERGIA LIVRE	57
APÊNDICE II	64
APÊNDICE III - O CASO DE DOIS SÍTIOS	74

	<i>Página</i>
TABELAS -	79
FIGURAS -	83

RESUMO

Derivamos um Hamiltoniano efetivo \tilde{H} para eletrons em banda estreita semi-cheia. Este contém termos de uma-partícula (banda) e de duas-partículas (correlação), que são escolhidos simultaneamente de modo a satisfazer o princípio variacional da Mecânica Estatística para a energia livre. Os cálculos são feitos para um sistema gran-canônico de eletrons s de uma rede com átomos do tipo Hidrogênio fixos, em regime de baixa temperatura. O uso do princípio variacional nos permitiu obter informações não só sobre estados mais baixos, como também sobre estados mais excitados.

ABSTRACT

We have derived an effective Hamiltonian \tilde{H} for narrow half-filled energy band electrons. It contains one-particle terms (band) as well as two-particle terms (correlations) which are chosen simultaneously to satisfy the variational principle of Statistical Mechanics for the free energy. The calculations were done for a grand-canonical system of s-electrons in a lattice of fixed Hydrogen-like atoms, in the low-temperature region. The use of the variational principle has allowed us to obtain information on the lowest states, as well as on the excited ones.

INTRODUÇÃO

Neste trabalho apresentamos a dedução de um Hamiltoniano aproximado para elétrons em banda estreita, baseada no princípio variacional da Mecânica Estatística para a energia livre^{1,2}.

Elétrons em banda estreita são, por exemplo, os elétrons d dos metais de transição e de seus óxidos, elétrons f em terras raras e outros, onde os átomos magnéticos encontram-se relativamente bastante afastados de modo que a superposição ("overlap") entre as funções de onda dos elétrons seja pequena; os níveis atômicos são pouco modificados^{3,4,5}, decorrendo daí a estreiteza da banda. Neste caso, a energia cinética dos elétrons é pequena quando comparada com a energia máxima de interação entre eles e o movimento de um elétron é altamente dependente da posição dos elétrons vizinhos^{3,6}. Diz-se então que tais elétrons estão altamente correlacionados e que a repulsão coulombiana entre eles correlaciona seu movimento de tal modo, que eles têm uma tendência maior de se localizarem junto a um determinado sítio (átomo), tendo portanto características atômicas⁴. Mais precisamente esta situação ocorre quando a distância média entre os elétrons é bem maior que o raio orbital do elétron no átomo livre³, os núcleos estão muito afastados e a densidade eletrônica é baixa. No caso dos metais de transição, por exemplo, a largura da banda d é de 1 a 4 eV⁴ e a repulsão coulombiana entre elétrons de um mesmo átomo é da ordem de 10 eV⁶.

Basicamente, é a correlação eletrônica em banda estreita que determina as propriedades elétricas e magnéticas desses materiais, uma vez que nesses casos esta banda está próxima do nível de Fermi⁵. Nos óxidos de metais de transição a banda 2p dos íons oxigênio está completamente cheia, a banda 2s do metal está acima do nível de Fermi e portanto vazia, enquanto a banda d proveniente do metal está parcialmente cheia⁵.

O fato de entre os cristais de banda estreita encontrar mos situações tão distintas quanto isolantes antiferromagnéticos como Cr_2O_3 , MnO , FeO , Fe_2O_3 e NiO , metais antiferromagnéticos como ReO_3 , TiO , VO , Cr e Mn , metais ferromagnéticos como CrO_2 , CoS_2 , Fe , Co e Ni , torna impossível a formulação de uma teoria satisfatória do tipo um - eletron ou eletron - independente (aqui usaremos as terminologias um-eletron e eletron-independente indistintamente e significando a mesma coisa) que explique cada uma destas propriedades^{5,3,7}. O problema principal é que em muitos dos isolantes magnéticos a banda estreita é semi-cheia e portanto as teorias do tipo eletron-independente prevêm propriedades metálicas para estes materiais^{3,4,5,7}. Tome-se como exemplo o MnO . À temperatura ambiente ele tem uma estrutura cristalina do tipo NaCl , de modo que a banda 3d é subdividida pelo campo cúbico cristalino em duas outras bandas: a t_{2g} , mais baixa, que é seis vezes degenerada, e a e_g , mais alta, que é quatro vezes degenerada. O acoplamento spin-órbita pode ainda subdividir a banda t_{2g} em duas outras que são quatro e duas vezes degenerada, respectivamente. O MnO contém cinco eletrons 3d por célula unitária e portanto não existe um meio simples de se evitar que haja uma banda parcialmente cheia, sendo portanto esperado, de acordo com teorias de uma-partícula, ou melhor, teorias de banda, que ele seja metálico. No entanto a condutividade do MnO é da ordem de $10^{-15} (\Omega\text{cm})^{-1}$ o que o torna um excelente isolante.

Uma análise das tentativas de aplicar teorias do tipo eletron-independente a cristais de banda estreita foi feita por vários autores^{5,7,8,9,10} e não nos estenderemos mais neste sentido. A conclusão a que se chega^{5,7} é que os modelos do tipo eletron-independente, ao substituírem a correlação eletrônica por potenciais efetivos, superestimam as propriedades de itinerância dos eletrons e, embora sejam aplica

das com sucesso em cristais de banda larga, não alcançam sucesso, nem mesmo qualitativamente, quando aplicadas a elétrons em banda estreita⁵.

Por outro lado não podemos tratar o problema com modelos localizados, como o Hamiltoniano de Heisenberg, que superestimam os efeitos de correlação e não serão capazes de explicar, por exemplo, fenômenos de transporte⁴. Um modelo para a interação de elétrons em banda estreita deverá conter necessariamente os efeitos de correlação e os efeitos de banda explicitamente⁴.

Neste trabalho estamos interessados em materiais isolantes de banda estreita parcialmente cheia. Embora nosso estudo se refira particularmente a elétrons s por simplicidade de tratamento, temos em mente, por exemplo, como já dissemos, os elétrons d dos óxidos dos metais de transição.

Antes de comentarmos algumas tentativas de formulação de um modelo aproximado que leve em consideração os dois aspectos acima referidos dos elétrons de banda estreita^{4,6,7}, devemos caracterizar melhor o modelo considerado "exato" e no qual se baseiam essas tentativas. Isto será feito no Capítulo II. No Capítulo III falaremos resumidamente dos modelos propostos por Hubbard⁴ e Anderson⁶. No Capítulo IV apresentaremos o modelo proposto por Silva⁷ que é baseado no princípio variacional da Mecânica Estatística. Este modelo foi estudado por Silva⁷ no caso especial de dois átomos fixos com um elétron por átomo e o nosso principal objetivo nos capítulos seguintes será generalizar seus resultados para o caso de um número arbitrário de sítios. Assim, no Capítulo V discutiremos as equações de estacionaridade que decorrem do princípio variacional e no Capítulo VI restringiremos estas equações para o regime de baixas temperaturas. Finalmente, no Capítulo VII discutiremos nossa solução para estas equações.

CAPÍTULO II

O HAMILTONIANO "EXATO"

O Hamiltoniano exato que descreve um sistema contendo um número arbitrário de átomos de vários elementos é complicado demais para que possamos usá-lo mesmo como ponto de partida para as aproximações a serem feitas. No entanto, várias simplificações podem ser introduzidas sem perda de generalidade.

Inicialmente desprezamos a existência de fonons, por simplicidade de cálculo, de modo que cada elétron esteja sujeito ao potencial repulsivo dos demais elétrons e ao potencial atrativo dos núcleos fixos em sítios da rede. Neste modelo, o Hamiltoniano que descreve o sistema de N_e elétrons e N_s sítios é :

$$H = \sum_i \left[\frac{p_i^2}{2m} + V(r_i) \right] + \frac{1}{2} \sum'_{ij} \frac{e^2}{r_{ij}} . \quad (1)$$

Na primeira somatória de (1) $p_i^2/2m$ é o operador energia cinética do i -ésimo elétron e $V(r_i)$ é o potencial atrativo "visto" por ele, devido aos núcleos. A segunda somatória representa a interação coulombiana entre os elétrons e o símbolo \sum' indica que, na somatória, os termos para os quais $i = j$ são excluídos. No Hamiltoniano (1) não incluímos interação magnética entre os elétrons e núcleos e consideramos a inexistência também de campos externos, por simplicidade.

Se resolvemos o problema de um elétron submetido apenas ao potencial periódico $\sum_i V(\mathbf{r}_i)$, encontramos um conjunto completo e ortogonal de funções do tipo elétron-independente, $\{\phi_k(\vec{r})\}$, as funções de Bloch, e que poderá ser usado para a obtenção de outro conjunto completo e ortonormal $\{W_i(\vec{r})\}$, as funções de Wannier, conveniente para ser usado como base para se escrever as auto funções do sistema. Se $C_{i\sigma}^+$ e $C_{i\sigma}$ são operadores criação e destruição de elétrons no estado $W_i(\vec{r})$ com spin σ , o Hamiltoniano (1) pode ser escrito como :

$$H = \sum_{ij} \sum_{\sigma} h_{ij} C_{i\sigma}^+ C_{j\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{i,j,k,l} \sum_{\sigma\sigma'} v_{ijkl} C_{i\sigma}^+ C_{j\sigma'}^+ C_{l\sigma'} C_{k\sigma} . \quad (2)$$

Os primeiros termos são do tipo um-elétron, os últimos termos são interações entre os elétrons ou do tipo dois-elétrons e,

$$h_{ij} \equiv \int d^3\vec{r} W_i^*(\vec{r}) \left[\sum_i \frac{p_i^2}{2m} + V(\mathbf{r}_i) \right] W_j(\vec{r}) , \quad (3)$$

$$v_{ijkl} \equiv \int d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2 W_i^*(\vec{r}_1) W_j^*(\vec{r}_2) \left(\frac{-e^2}{r_{12}} \right) W_k(\vec{r}_1) W_l(\vec{r}_2) . \quad (4)$$

Neste ponto introduzimos uma nova simplificação. Consideremos que a rede seja formada por átomos do tipo do Hidrogênio, com um nível não degenerado como é o nível s do átomo de Hidrogênio (tem apenas a degenerescência de spin). Estaremos, portanto, lidando com uma banda s semi-cheia. Embora, como já citamos, nos casos reais o nível de interesse seja geralmente o d ou o f , o nível s é comumente usado na literatura e contém os aspectos físicos mais importantes do problema^{3,4,7,12}. Como já mencionamos, o conjunto das funções de Wannier $\{W_i(\vec{r})\}$ é o conveniente para se escrever as auto funções do sistema. Isto porque a situação que nos interessa aqui é a de uma grande separação entre os átomos e neste limite as funções de Wannier se parecem muito com as funções atômicas¹¹.

As funções de Wannier são definidas a partir das funções de Bloch $\phi_{\vec{k}}^*(\vec{r})$ da seguinte maneira¹¹:

$$W_i(\vec{r}) = N_s^{-1/2} \sum_{\vec{k}} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_i} \phi_{\vec{k}}^*(\vec{r}), \quad (5)$$

onde R_i é a posição do sítio i , e \vec{k} , vetor de onda, pertence à primeira zona de Brillouin. As funções de Wannier, $W_i(\vec{r})$ são ortogonais, localizadas em torno do sítio i e tendem para as funções s no limite atômico¹¹, o que justifica a conveniência de sua escolha.

O Hamiltoniano (2) pode ser escrito de um modo mais conveniente se agrupamos os termos semelhantes nas duas somatórias⁷:

$$H = H_0 + H_1 + H_2 + H_3, \quad (6)$$

onde

$$H_0 = \sum_i \left[h_{11} N_i + v N_{i+} N_{i+} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} v_{ijij} N_i N_j \right], \quad (7)$$

$$H_1 = \sum_{ij} \sum_{\sigma} \left[h_{ij} + v_{ijji} (N_{i\sigma^-} + N_{j\sigma^-}) + \sum_{k \neq i,j} v_{ikjk} N_k \right] C_{i\sigma}^+ C_{j\sigma}, \quad (8)$$

$$H_2 = \frac{1}{2} \sum_{ij} \sum_{\sigma} v_{ijji} \left[(C_{i\sigma^-}^+ C_{j\sigma^-} + C_{j\sigma^-}^+ C_{i\sigma^-}) C_{i\sigma}^+ C_{j\sigma} - N_{i\sigma} N_{j\sigma} \right], \quad (9)$$

$$H_3 = \frac{1}{2} \sum_{ijk} v_{iijk} (C_{i\sigma^-}^+ C_{k\sigma^-} + C_{k\sigma^-}^+ C_{j\sigma^-}) C_{i\sigma}^+ C_{j\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{ijkl} \sum_{\sigma\sigma'} v_{ijkl} C_{i\sigma}^+ C_{j\sigma'}^+ C_{l\sigma'} C_{k\sigma} \quad (10)$$

$N_{i\sigma} = C_{i\sigma}^+ C_{i\sigma}$ é o operador número de partículas no sítio i com spin σ , $\bar{\sigma}$ é o spin oposto a σ e $N_i = N_{i\uparrow} + N_{i\downarrow}$ é o operador número de partículas no sítio i . A última somatória na equação (10) contém todos os demais termos de H não incluídos explicitamente nos primeiros termos. h_{11} é uma energia associada a cada partícula, $V \equiv v_{iiii}$ corresponde à interação coulombiana entre dois elétrons em um mesmo sítio e v_{ijij} é a interação coulombiana entre elétrons de sítios distintos i e j . Os termos em H_1 , H_2 e H_3 dependem da superposição entre as funções de onda dos elétrons e não encontram análogos clássicos¹³.

Quando a distância entre os núcleos é grande, todos os termos que dependem da superposição entre os orbitais atômicos são pequenos. Os coeficientes de H_1 são proporcionais à superposição e em H_2 , v_{ijji} é proporcional ao quadrado da superposição entre os orbitais atômicos de i e j ^{3,4,7,14}. Os termos de H_3 são considerados de ordem superior a dois. A superposição S_{ij} entre duas funções $\psi_i(\vec{r}_1)$ e $\psi_j(\vec{r}_2)$ é dada pela integral¹³:

$$S_{ij} = \int \psi_i^*(\vec{r}_1) \psi_j(\vec{r}_2) d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2 . \quad (11)$$

Por exemplo, para a banda d dos óxidos dos metais de transição, S para vizinhos mais próximos tem um valor típico entre $1/10$ e $1/20$ de modo que os coeficientes de H_1 são de ordem 10^{-1} eV^{3,4}. Os termos de H_0 são de ordem zero em S^7 .

O Hamiltoniano (6) no limite de pequena superposição S será o ponto de partida para todas as aproximações que faremos nos próximos capítulos.

CAPÍTULO III

O HAMILTONIANO DE HUBBARD E O MODELO DE ANDERSON

Em 1963, num artigo chamado "*Electron correlations in narrow energy bands*", J. Hubbard⁴ propôs um modelo para eletrons em bandas estreitas, cujo Hamiltoniano leva hoje o seu nome. Em verdade o mesmo Hamiltoniano já havia sido anteriormente discutido por des Cloi-seaux na década de 50 e também por Gutzwiller em 1963. Mas foi Hubbard o único que tentou mais rigorosamente derivá-lo.

O Hamiltoniano de Hubbard é:

$$H_H = \sum_{ij} \sum_{\sigma} t_{ij} C_{i\sigma}^{\dagger} C_{j\sigma} + U \sum_i N_{i\uparrow} N_{i\downarrow} . \quad (12)$$

A primeira parte de H_H consiste de termos de uma-partícula (banda) e a segunda parte, de termos de duas-partículas (correlação). Este Hamiltoniano é altamente atraente pois é o Hamiltoniano mais simples que leva em conta efeitos de banda e correlação explicitamente⁵.

Segundo o modelo de Hubbard, os eletrons são permitidos saltar de sítio em sítio e tem uma energia de correlação quando estão no mesmo sítio. O Hamiltoniano de Hubbard tem sido amplamente usado e uma revisão sobre sua aplicação pode ser encontrada, por exemplo, nos artigos de Khomskiy³ e Adler⁵. A maioria das vezes seu uso é feito de

maneira puramente fenomenológica, ou seja b_{ij} (comumente chamada de integral de transferência, para $i \neq j$) e U são tratados como parâmetros ajustáveis de acordo com os dados experimentais. É interessante notar que neste sentido fenomenológico ele pode ser apropriado para outras larguras de banda, dependendo da razão b_{ij}/U . Se, por exemplo, esta razão for muito maior que um, tem-se que o efeito de banda é muito mais importante que o efeito de correlação. É justamente esta propriedade de não se restringir a apenas bandas estreitas, que tem atraído um número grande de estudos das implicações do modelo de Hubbard, porque é interessante conhecer como fazer a conexão, conceitualmente e também quantitativamente, entre um sistema de elétrons localizados ou em banda muito estreita e um de elétrons que se movem em bandas muito largas.

Outro aspecto do Hamiltoniano de Hubbard é o de sua derivação. Segundo o próprio Hubbard, em seu trabalho original, b_{ij} e U não são simplesmente parâmetros ajustáveis, mas obtidos do Hamiltoniano (2) através de uma série de aproximações⁴. Inicialmente o Hamiltoniano (2) é escrito na representação das funções de Bloch $\phi_{\vec{k}}(\vec{r})$:

$$H = \sum_{\vec{k}\sigma} h_{\vec{k}} a_{\vec{k}\sigma}^{\dagger} a_{\vec{k}\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}_3, \vec{k}_4} \sum_{\sigma\sigma'} v_{\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}_3, \vec{k}_4} a_{\vec{k}_1, \sigma}^{\dagger} a_{\vec{k}_2, \sigma'}^{\dagger} a_{\vec{k}_4, \sigma} a_{\vec{k}_3, \sigma'} \quad (13)$$

onde as somatórias nos vetores de onda são na primeira zona de Brillouin $a_{\vec{k}\sigma}^{\dagger}$ e $a_{\vec{k}\sigma}$ são os operadores criação e destruição de elétrons na função de Bloch com vetor de onda \vec{k} e spin σ e,

$$h_{\vec{k}} = \int d^3\vec{r} \phi_{\vec{k}}^*(\vec{r}) \left[\sum_i \frac{p_i^2}{2m} + V(r_i) \right] \phi_{\vec{k}}(\vec{r}) \quad (14)$$

$$v_{\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}_3, \vec{k}_4} = \int d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2 \phi_{\vec{k}_1}^*(\vec{r}_1) \phi_{\vec{k}_2}^*(\vec{r}_2) \left(\frac{e^2}{r_{12}} \right) \phi_{\vec{k}_3}(\vec{r}_1) \phi_{\vec{k}_4}(\vec{r}_2) \quad (15)$$

Em seguida é feita a aproximação de Hartree-Fock do Hamiltoniano (13), que consiste em transformá-lo em outro, H_{HF} , de forma

10.

$$H_{HF} = \sum_{\vec{k}\sigma} \epsilon_{\vec{k}} C_{\vec{k}\sigma}^{\dagger} C_{\vec{k}\sigma}, \quad (16)$$

sendo que

$$\epsilon_{\vec{k}} = h_{\vec{k}} + \lambda_{\vec{k}}, \quad (17)$$

com

$$\lambda_{\vec{k}} = \sum_{\vec{k}'} v_{\vec{k},\vec{k}'} (2 v_{\vec{k},\vec{k}'} \vec{k}' - v_{\vec{k},\vec{k}'} \vec{k} \vec{k}'), \quad (18)$$

onde $v_{\vec{k}}$ é o número de ocupação médio do estado \vec{k} .

Usando a relação (17), o Hamiltoniano (13) fica:

$$H = \sum_{\vec{k}\sigma} (\epsilon_{\vec{k}} - \lambda_{\vec{k}}) a_{\vec{k}\sigma}^{\dagger} a_{\vec{k}\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}_3, \vec{k}_4} \sum_{\sigma\sigma'} v_{\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}_3, \vec{k}_4} a_{\vec{k}_1\sigma}^{\dagger} a_{\vec{k}_2\sigma'}^{\dagger} a_{\vec{k}_4\sigma'} a_{\vec{k}_3\sigma}. \quad (19)$$

Na representação das funções de Wannier (5), o Hamiltoniano (19) fica*:

$$H = \sum_{ij} \sum_{\sigma} C_{i\sigma}^{\dagger} C_{j\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{i,j,k,l} \sum_{\sigma\sigma'} v_{ijkl} C_{i\sigma}^{\dagger} C_{j\sigma'}^{\dagger} C_{l\sigma'} C_{k\sigma} - \sum_{ijkl} \sum_{\sigma} (2v_{ijkl} - v_{ijlk}) v_{jl} C_{i\sigma}^{\dagger} C_{k\sigma}, \quad (20)$$

onde

$$h_{ij} = b_{ij} - \lambda_{ij}, \quad (21)$$

$$b_{ij} = \frac{1}{N_s} \sum_{\vec{k}} \epsilon_{\vec{k}} \exp i \vec{k} \cdot \vec{R}_{ij} \quad (22)$$

$$\lambda_{ij} = \sum_{kl} (2 v_{ikjl} - v_{iklj}) v_{jl} \quad (23)$$

e

$$v_{jl} = \frac{1}{N_s} \sum_{\vec{k}} v_{\vec{k}} \exp i \vec{k} \cdot \vec{R}_{jl} \quad (24)$$

No caso específico de banda estreita, as funções de Wannier são muito parecidas com as funções s e portanto de raio menor que a distância interatômica. Assim Hubbard⁴ argumentou que a interação intra-atômica $v_{llll} \equiv U$, é muito maior que os demais coeficientes do tipo v_{ijkl} em (20) e que então foram desprezados. Nesta aproximação, o Hamiltoniano (20) fica reduzido a (12) depois de desprezar-se uma constante aditiva. Note que deste modo b_{ij} , o termo de banda das teorias de um-elétron, é obtido independentemente da correlação U entre os elétrons.

A repulsão coulombiana intra-atômica U para os óxidos dos metais de transição é aproximadamente $10 \text{ ev}^{3,4,15}$ mas se levarmos em consideração efeitos de blindagem devido a elétrons de outras bandas, o que é uma consideração mais realista, seu valor fica reduzido para aproximadamente 5 ev^4 . Excluindo a interação coulombiana v_{ijij} entre elétrons de sítios vizinhos, os termos desprezados em (20) são da ordem de S ou S^2 (b_{ij} é da ordem de $0,4 \text{ ev}$ para vizinhos mais próximos^{2,4}).

A teoria da perturbação de segunda ordem na energia (Cap. II da ref. 1), quando aplicada ao Hamiltoniano de Hubbard, mostra que, para os estados mais baixos, este Hamiltoniano é equivalente ao Hamiltoniano de Heisenberg.

$$H_{\text{Heis.}} = - \sum_{ij} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (25)$$

onde a integral de "exchange" J_{ij} , chamada "exchange" de Heisenberg,⁵ é:

$$J_{ij} = - \frac{2b_{ij}^2}{U} \quad (26)$$

onde a integral de transferência b_{ij} é dada por

$$b_{ij} = h_{ij} + \sum_{kl} (2v_{ikjl} - v_{iklj}) v_{kl} \quad (27)$$

No entanto a mesma teoria de perturbação aplicada ao Hamiltoniano (6) leva a um Hamiltoniano equivalente ao dado em (25), mas com a integral de "exchange" J_{ij} dada por ⁶:

$$J_{ij} = v_{ijji} - \frac{2 t_{ij}^2}{(V - v_{ijij})} \quad (28)$$

$$t_{ij} = h_{ij} + v_{ijji} + \sum_{1 \neq i,j} v_{ilj1} \quad (29)$$

t_{ij} é uma integral de transferência que pode ser chamada de exata.

Comparando a integral de "exchange" de Hubbard (26) com a do Hamiltoniano exato (28), vemos que os dois resultados são distintos. Além disto Silva⁷ notou que, quando a distância interatômica R_{ij} fica muito grande, ou seja, no limite atômico, o valor de J_{ij} dado em (28) tende exponencialmente a zero, enquanto o valor correspondente para o Hamiltoniano de Hubbard, equação (26), oscila senoidalmente com um comprimento de onda da ordem do comprimento de onda de Fermi e tende a zero segundo uma potência de R_{ij} .

Para efeito de ilustração do que acabamos de dizer, considere o caso de dois sítios e dois elétrons (molécula de Hidrogênio). Da expressão (27) obtemos:

$$b_{12} = h_{12} + (2v_{1121} + 2v_{1122} + 2v_{1221} + 2v_{1222} - v_{1112} - v_{1222} - v_{1122} - v_{1212})v_{12}$$

ou melhor:

$$b_{12} = h_{12} + (2v_{1121} + v_{1122} + 2v_{1221} - v_{1212})v_{12}$$

As funções de Wannier são reais e portanto $v_{1122} = v_{1221}$. Da expressão (24) obtemos que $v_{12} = 1/2$ pois v_k é igual a um e k é zero ou $\frac{2\pi}{R_{12}}$. Desta forma obtemos:

$$b_{12} = h_{12} + v_{1121} + \frac{3}{2} v_{1221} - \frac{1}{2} v_{1212} \quad (30)$$

Todos os termos à direita da equação (30), exceto v_{1212} , são proporcionais à superposição entre as funções s dos dois sítios e portanto se comportam como $\exp - \alpha R_{12}$ para grandes distâncias entre os sítios¹³. A grandeza v_{1212} representa a interação coulombiana entre os elétrons e se comporta como $1/R_{12}$ para grandes separações¹³. Deste modo b_{12} tem essencialmente um comportamento do tipo $1/R_{12}$, e conseqüentemente a separação entre os dois estados de mais baixa energia, $2J_{12} = 4 b_{12}/U$, prevista pelo modelo de Hubbard (veja a figura 2), se comporta com $1/R_{12}$ diferindo bastante do comportamento exponencial obtido diretamente do Hamiltoniano exato (2) e dado em (28).

O estado fundamental do Hamiltoniano de Hubbard é isolante, superando assim a principal dificuldade encontrada nas teorias do

tipo eletron-independente, mas, como a integral de "exchange" dada em (26) é sempre negativa, ele prevê apenas estados antiferromagnéticos, não conseguindo explicar a existência de estados ferromagnéticos.

P.W. Anderson⁶ elaborou uma teoria bem mais complicada que a de Hubbard, cujo Hamiltoniano em baixas temperaturas é o de Heisenberg, com o "exchange" J_{ij} igual a:

$$J_{ij} = - \frac{2b_{ij}^2}{U} + v_{ijji} \quad (31)$$

onde U, a diferença em energia quando um eletron vai do sítio i ao sítio j, é $V - v_{ijij}$. A integral de transferência b_{ij} é calculada a partir de um Hamiltoniano de Hartree-Fock, no qual os estados ocupados tem spins paralelos (Anderson deu o nome de "exchange" cinético ao termo $- 2b_{ij}^2/U$ e de "exchange" potencial a v_{ijji}). Assim, se os estados ocupados são $W_{1\uparrow}, W_{2\uparrow}, W_{3\uparrow}, \dots, W_{n\uparrow}$, tem-se

$$\begin{aligned} b_{ij}^2 &= \langle W_{i\sigma} | H_{HF}(W_{1\uparrow}, W_{2\uparrow}, \dots, W_{n\uparrow}) | W_{i\sigma} \rangle \equiv \\ &\equiv h_{ij} + \sum_{m=1}^n \left[\langle W_{i\sigma}, W_{m\uparrow} | v | W_{j\sigma}, W_{m\uparrow} \rangle - \right. \\ &\left. - \langle W_{i\sigma}, W_{m\uparrow} | v | W_{m\uparrow}, W_{j\sigma} \rangle \right], \end{aligned} \quad (32)$$

onde

$$\langle W_{i\sigma}, W_{m\uparrow} | v | W_{n\sigma}, W_{j\sigma} \rangle \equiv \int d^3r_1 d^3r_2 W_i^*(\vec{r}_1) W_m^*(\vec{r}_2) \left[- \frac{e^2}{r_{12}} \right] W_n(\vec{r}_1) W_j(\vec{r}_2). \quad (33)$$

Para o caso específico de dois sítios, por exemplo, tem-se:

$$\begin{aligned}
 b_{12}^i &= \langle W_{1\sigma} | H_{HF}(W_{1\uparrow}, W_{2\uparrow}) | W_{2\sigma} \rangle = \\
 &= \sum_{m=1}^2 \left\{ \langle W_{1\sigma}, W_{m\uparrow} | v | W_{2\sigma}, W_{m\uparrow} \rangle - \langle W_{1\sigma}, W_{m\uparrow} | v | W_{m\uparrow}, W_{2\sigma} \rangle \right\} = \\
 &= \begin{cases} h_{12} + v_{1121} + v_{1222} - v_{1112} - v_{1222} , & \text{para } \sigma = \uparrow \\ h_{12} + v_{1121} + v_{1222} , & \text{para } \sigma = \downarrow \end{cases} \quad (34)
 \end{aligned}$$

$$b_{12}^i = \begin{cases} h_{12} , & \text{para } \sigma = \uparrow \\ h_{12} + 2v_{1121} , & \text{para } \sigma = \downarrow \end{cases} \quad (35)$$

Pode-se mostrar que o "exchange" de Heisenberg calculado a partir de (31) não é o mesmo que o exato (28), qualquer que seja a escolha de b_{ij}^i em (35). Lembrando que a integral de transferência exata é $t_{12} = h_{12} + v_{1121}$, existe uma diferença entre t_{12} e b_{12}^i que é de primeira ordem na superposição, acarretando um erro apreciável no "exchange" cinético. Uma discussão mais detalhada pode ser encontrada na referência (7).

O problema principal com estas tentativas^{4,6} de se incluir efeitos de correlação é que o termo de banda é sempre escolhido de maneira associada conceitualmente a elétrons independentes⁷.

CAPÍTULO IV

O MODELO VARIACIONAL

Seguindo Anderson⁶ e Hubbard⁴, Silva⁷ e Silva-Kaplan^{16,17} reconheceram a importância de termos de duas partículas que não poderiam ser aproximados mesmo que grosseiramente por potenciais efetivos do tipo uma-partícula. Além disso Silva propôs que as previsões fossem feitas a partir de um Hamiltoniano efetivo \bar{H} , simplificado, que contivesse ambos tipos de termos: de uma-partícula e de duas-partículas. Os termos de uma-partícula em \bar{H} dariam a estrutura de bandas e seriam escolhidos variacionalmente e simultaneamente com os termos de duas-partículas. Silva⁷ derivou inicialmente um Hamiltoniano efetivo \bar{H}_H na forma do Hamiltoniano de Hubbard⁴ e em seguida sugeriu um outro Hamiltoniano melhor que o primeiro e que incluísse, além da repulsão coulombiana entre elétrons de um mesmo sítio como no caso de Hubbard, um termo que representasse o "exchange" potencial entre elétrons de sítios vizinhos. Este último modelo foi explorado para o caso especial de dois sítios com um elétron por sítio e o nosso principal objetivo neste trabalho é generalizar os resultados obtidos, para um número arbitrário de sítios.

IV.1 - O modelo variacional para banda estreita

O que Silva⁷ e Silva-Kaplan¹⁶ propuseram foi aproximar o Hamiltoniano (6) por um Hamiltoniano tentativa H que incluísse as contribuições acima mencionadas:

$$\tilde{H} = \sum_{ij} \sum_{\sigma} b_{ij} C_{i\sigma}^+ C_{j\sigma} + \sum_i U N_{i\uparrow} N_{i\downarrow} - \frac{1}{2} \sum_{ij} \sum_{\sigma\sigma'} U_{ij} C_{i\sigma}^+ C_{i\sigma'} C_{j\sigma}^+ C_{j\sigma'} , \quad (36)$$

onde os parâmetros b_{ij} , U e U_{ij} devem ser determinados de modo a satisfazer o princípio variacional da Mecânica Estatística^{1,2} para a energia livre:

$$F(H) \leq F(\tilde{H}) = -\beta^{-1} \ln [\text{tr exp } (-\beta\tilde{H}')] + \frac{\text{tr } \{ (H' - \tilde{H}') \text{ exp } (-\beta\tilde{H}') \}}{\text{tr exp } (-\beta\tilde{H}')} , \quad (37)$$

$F(H)$ é a energia livre de um sistema de volume V , descrito pelo Hamiltoniano H , à temperatura t e potencial químico μ :

$$F(H) = -\beta^{-1} \ln \text{tr exp } (-\beta H') , \quad (38)$$

$$H' = H - \mu N , \quad (39)$$

$$\beta = (kt)^{-1} . \quad (40)$$

Estamos portanto lidando com um conjunto gran-canônico. Segundo o princípio acima, \tilde{H}' é uma aproximação arbitrária para H' e os operadores do lado direito da equação (37) devem ser representados no espaço das autofunções de \tilde{H}' . Uma demonstração da relação (37) é apresentada no apêndice (1).

A energia livre aproximada $F(\tilde{H})$ é um limite superior rigoroso para o valor exato da energia livre do sistema e desta forma, se \tilde{H}' depende de parâmetros λ , o melhor Hamiltoniano aproximado pode ser determinado minimizando-se $F(\tilde{H})$ com relação a tais parâmetros, ou seja:

$$\frac{\delta F(\tilde{H})}{\delta \lambda} = 0 . \quad (41)$$

A interpretação dos resultados obtidos, a compreensão da natureza das aproximações feitas e suas justificativas são mais facilmente entendidas quando usamos este método². O uso do princípio variacional nos permite obter informação sobre o sistema na vizinhança de um determinado estado de equilíbrio, ao contrário de outros métodos, como o princípio variacional de Rayleigh-Ritz, que só fornece informação sobre o estado fundamental.

Uma outra vantagem do princípio variacional é que os resultados obtidos com o seu uso, embora possam depender da temperatura t e do potencial químico μ , não destroem a coerência entre a Mecânica Estatística e a Termodinâmica¹⁸, nos permitindo determinar parâmetros termodinâmicos aproximados usando o Hamiltoniano aproximado \tilde{H} do mesmo modo que se faz com o Hamiltoniano exato¹⁸.

Considere, por exemplo, a entropia de um sistema de volume V , potencial químico μ e temperatura t ¹⁵:

$$S = - \frac{\delta F(t, \mu, V)}{\delta t} = -k \operatorname{tr} \rho \ln \rho , \quad (42)$$

onde $F(t, \mu, V)$ é a energia livre do sistema e ρ é o operador densidade:

$$\rho = \frac{\exp(-\beta H')}{\operatorname{tr} \exp(-\beta H')} . \quad (43)$$

O uso do princípio variacional para determinar \tilde{H}' permite a obtenção de um valor aproximado para a entropia¹⁶:

$$\tilde{S} = - \frac{\delta \tilde{F}(t, \mu, V)}{\delta t} = -k \operatorname{tr} \tilde{\rho} \ln \tilde{\rho} , \quad (44)$$

onde

$$\bar{\rho} = \frac{\exp(-\beta\bar{H}')}{\text{tr} \exp(-\beta\bar{H}')} \quad (45)$$

Isto pode parecer óbvio mas não é, uma vez que o melhor \bar{H}' pode depender da temperatura e do potencial químico. Afirmativas errôneas contrárias à respectiva coerência se encontram na literatura¹⁹.

Como o potencial químico é uma propriedade bem definida de um sistema, podemos escolher \bar{H}' tal que

$$\bar{H}' = \bar{H} - \mu N \quad (46)$$

Na tentativa de simplificar consideram-se apenas interações entre vizinhos mais próximos no modelo \bar{H} :

$$\begin{aligned} \bar{H} = & b_{11} \sum_i N_i + U \sum_i N_{i\uparrow} N_{i\downarrow} + b_{12} \sum_{\langle ij \rangle} \sum_{\sigma} C_{i\sigma}^+ C_{j\sigma} - \\ & - \frac{1}{2} U_{12} \sum_{\langle ij \rangle} \sum_{\sigma\sigma'} C_{i\sigma}^+ C_{i\sigma'} C_{j\sigma'}^+ C_{j\sigma} \quad (47) \end{aligned}$$

onde $\langle i,j \rangle$ significa que i e j são vizinhos mais próximos.

Em (47), os termos contendo b_{12} e U_{12} serão considerados como uma perturbação aos primeiros termos. Para facilitar a aplicação da teoria de perturbação, reescrevemos o Hamiltoniano \bar{H} (47) do seguinte modo:

$$\bar{H} = \bar{H}_0 + \bar{H}_1 + \bar{H}_2 \quad (48)$$

onde

$$\tilde{H}_0 = b_{11} \sum_i N_i + U \sum_i N_{i\uparrow} N_{i\downarrow} \quad (49)$$

$$\tilde{H}_1 = b_{12} \sum_{\langle ij \rangle} \sum_{\sigma} C_{i\sigma}^{\dagger} C_{j\sigma} \quad (50)$$

$$\tilde{H}_2 = -\frac{1}{2} U_{12} \sum_{\langle ij \rangle} \sum_{\sigma\sigma'} C_{i\sigma}^{\dagger} C_{i\sigma'} C_{j\sigma'}^{\dagger} C_{j\sigma} \quad (51)$$

\tilde{H}_0 , \tilde{H}_1 e \tilde{H}_2 são considerados de ordem S^0 , S^1 e S^2 respectivamente.

O problema de determinar o melhor Hamiltoniano tentativa ficou então reduzido essencialmente à determinação de quatro parâmetros: b_{11} , U , b_{12} e U_{12} , que deverão satisfazer à condição de mínimo da energia livre, equação (41).

Na equação (47) $C_{i\sigma}^{\dagger}$ e $C_{i\sigma}$ são os operadores criação e destruição de partícula com spin σ nas funções de Wannier $W_i(\vec{r})$. Estas funções são definidas em (5) a partir das funções de Bloch que são determinadas a menos de um fator de fase. Poderíamos então, em princípio, determinar as melhores funções $W_i(\vec{r})$ com o uso do princípio variacional. No entanto Silva⁷ mostrou que se impomos a condição de que as funções de Wannier, assim como as funções s , sejam reais, invariantes sob inversão de \vec{R}_1 e tendam continuamente para as funções s no limite atômico, então as funções de Wannier ficam unicamente determinadas, não havendo necessidade de parametrizá-las.

A determinação de b_{11} , U , b_{12} e U_{12} nos dará a melhor aproximação na forma do Hamiltoniano $H(47)$ para o Hamiltoniano exato $H(2)$.

IV.2 - O "melhor" Hamiltoniano de Hubbard

Silva⁷ e Silva-Kaplan¹⁶ aplicaram o princípio variacional (37) ao Hamiltoniano \tilde{H} (47) fazendo inicialmente $U_{12} = 0$ para um conjunto canônico de N_s elétrons em banda s , em baixas temperaturas. Neste ca

so o parâmetro b_{11} não é relevante e nem pode ser determinado variacionalmente pois é apenas um deslocamento na energia total. O Hamiltoniano (47) ficou então formalmente idêntico ao Hamiltoniano de Hubbard; o uso do princípio variacional permitiu assim que fosse determinado o "melhor" Hamiltoniano de Hubbard⁷:

$$\tilde{H}_H = b_{12} \sum_{\langle ij \rangle} \sum_{\sigma} C_{i\sigma}^+ C_{j\sigma} + U \sum_i N_{i\uparrow} N_{i\downarrow} \quad (52)$$

onde agora

$$b_{12} = t_{12} \left(1 + \frac{v_{1221}}{k_{12}} \right) \quad (53)$$

$$U = (V - v_{1212}) \left(1 + \frac{v_{1221}}{k_{12}} \right) \quad (54)$$

t_{12} é definido em (29) e o "exchange" cinético k_{12} é:

$$k_{12} = \frac{-2 t_{12}^2}{(V - v_{1212})} \quad (55)$$

Note que (53) e (54) não são os mesmos de Hubbard.

Estes resultados são mais satisfatórios que os obtidos por Hubbard sob vários aspectos. Primeiramente a teoria da perturbação mostra que em primeira ordem as auto funções de \tilde{H}_H correspondentes aos primeiros estados excitados de $\tilde{H}' = \tilde{H}_H - \mu N$ são uma mistura de estados com um elétron em cada sítio e estados com um sítio desocupado e outro com dois elétrons. A razão desta mistura é b_{12}/U . A mesma teoria da perturbação aplicada ao Hamiltoniano H (6) exato leva a uma conclusão análoga mas a razão da mistura é $t_{12}/(V - v_{1212})$. Ora, de (53) e (54) concluímos que

$$\frac{b_{12}}{U} = \frac{t_{12}}{(V - v_{1212})} \quad (56)$$

indicando que o princípio variacional ajustou as auto funções de \tilde{H}_H e de H , em primeira ordem. Além disto podemos facilmente inferir de (53) e (54) que

$$-\frac{2b_{12}^2}{U} = v_{1221} - \frac{2t_{12}}{V - v_{1212}} \quad (57)$$

A comparação de (57) com os resultados (26) e (28) mostra que a integral de "exchange" J_{ij} dos dois Hamiltonianos, e conseqüentemente a separação entre os auto valores dos estados mais baixos de \tilde{H}_H e H são exatamente os mesmos em segunda ordem⁷. No entanto, os resultados (53) e (54) falham quando $v_{1221} > K_{12}$ ^{7,16}. Neste caso U poderia ser muito pequeno ou mesmo negativo o que contrariaria a suposição inicial de que $U \gg b_{12}$, essencial para a aplicação de teoria da perturbação usada na obtenção destes resultados. Silva⁷ e Silva-Kaplan¹⁶ consideraram que esta dificuldade seria eliminada se o Hamiltoniano (47) fosse usado sem alteração, isto é, com $U_{12} \neq 0$. Esta tentativa foi feita e a dificuldade eliminada no caso simples de dois sítios com um número médio de um elétron por sítio, para um conjunto gran-canônico de elétrons. A generalização destes resultados para um número arbitrário de sítios, é nosso objetivo nos capítulos seguintes, de onde o problema de dois sítios e o de $U_{12} = 0$ ("melhor" Hubbard) surgirão como casos particulares.

CAPÍTULO V

EQUAÇÕES DE ESTACIONARIDADE

A condição de mínimo da energia livre $F(\tilde{H})$, equação (41), pode ser colocada em uma forma mais conveniente⁷:

$$0 = \frac{\partial F(\tilde{H})}{\partial \lambda} = -kT (\text{Tr exp-}\beta\tilde{H}')^{-1} \text{Tr } \frac{\partial}{\partial \lambda} \text{exp-}\beta\tilde{H}' + \text{Tr } \frac{\partial}{\partial \lambda} \left[(\tilde{H}' - \tilde{H}') \cdot (\text{exp-}\beta\tilde{H}') \cdot (\text{Tr exp-}\beta\tilde{H}')^{-1} \right], \quad (58)$$

$$0 = \frac{\partial F(\tilde{H})}{\partial \lambda} = \left[\text{Tr } (\text{exp-}\beta\tilde{H}') \int_0^1 (\text{exp } \beta\tilde{H}'x) \frac{\partial \tilde{H}'}{\partial \lambda} (\text{exp-}\beta\tilde{H}'x) dx \right] \cdot \left[\text{Tr exp-}\beta\tilde{H}' \right]^{-1} + \text{Tr } \frac{\partial}{\partial \lambda} \left[(\text{exp-}\beta\tilde{H}') (\text{Tr exp-}\beta\tilde{H}')^{-1} \right] (\tilde{H}' - \tilde{H}') - \text{Tr } \left[(\text{exp-}\beta\tilde{H}') \frac{\partial \tilde{H}'}{\partial \lambda} \right] (\text{Tr exp-}\beta\tilde{H}')^{-1}, \quad (59)$$

onde usamos a seguinte relação demonstrada no Apêndice (1) :

$$\frac{\partial}{\partial \epsilon} \text{exp. } A(\epsilon) = \text{exp. } A(\epsilon) \int_0^1 (\text{exp- } A(\epsilon)x) \frac{\partial A(\epsilon)}{\partial \epsilon} (\text{exp } A(\epsilon)x) dx. \quad (60)$$

Introduzindo em (59) o operador densidade definido em (45), temos :

$$0 = \frac{\partial F(\tilde{H})}{\partial \lambda} = \text{Tr} \tilde{\rho} \int_0^1 (\exp \beta \tilde{H}' x) \frac{\partial \tilde{H}'}{\partial \lambda} (\exp -\beta \tilde{H}' x) dx + \text{Tr} \left(\frac{\partial \tilde{\rho}}{\partial \lambda} \right) (\tilde{H}' - \tilde{H}') - \text{Tr} \tilde{\rho} \frac{\partial \tilde{H}'}{\partial \lambda} \quad (61)$$

Usando uma representação onde \tilde{H}' seja diagonal, o primeiro termo do lado direito da relação (61) fica :

$$\begin{aligned} \text{Tr} \tilde{\rho} \int_0^1 (\exp \beta \tilde{H}' x) \frac{\partial \tilde{H}'}{\partial \lambda} (\exp -\beta \tilde{H}' x) dx &= \sum_n \tilde{\rho}_n \int_0^1 (\exp \beta \tilde{H}'_n x) \left(\frac{\partial \tilde{H}'_n}{\partial \lambda} \right) (\exp -\beta \tilde{H}'_n x) dx \\ &= \text{Tr} \left(\tilde{\rho} \frac{\partial \tilde{H}'}{\partial \lambda} \right) . \end{aligned} \quad (62)$$

Usando este resultado em (61) obtemos :

$$0 = \frac{\partial F(\tilde{H})}{\partial \lambda} = \text{Tr} \left(\frac{\partial \tilde{\rho}}{\partial \lambda} \right) (\tilde{H}' - \tilde{H}') \quad (63)$$

Mas

$$\begin{aligned} \frac{\partial \tilde{\rho}}{\partial \lambda} &= \left[\left(\frac{\partial}{\partial \lambda} \exp -\beta \tilde{H}' \right) (\text{Tr} \exp -\beta \tilde{H}') - (\exp -\beta \tilde{H}') \text{Tr} \left(\frac{\partial}{\partial \lambda} \exp -\beta \tilde{H}' \right) \right] \\ &\quad \cdot \left[\text{Tr} \exp -\beta \tilde{H}' \right]^{-2} . \end{aligned} \quad (64)$$

Então, usando (60), temos:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \bar{\rho}}{\partial \lambda} = & \left\{ -\beta (\exp -\beta \bar{H}') \int_0^1 (\exp \beta \bar{H}' x) \frac{\partial \bar{H}'}{\partial \lambda} (\exp -\beta \bar{H}' x) dx \cdot \text{Tr} \exp -\beta \bar{H}' + \right. \\ & \left. + \beta (\exp -\beta \bar{H}') \text{Tr} \left[(\exp -\beta \bar{H}') \int_0^1 (\exp \beta \bar{H}' x) \frac{\partial \bar{H}'}{\partial \lambda} (\exp -\beta \bar{H}' x) dx \right] \right\} \\ & \cdot (\text{Tr} \exp -\beta \bar{H}')^{-2} , \end{aligned} \quad (65)$$

$$\frac{\partial \bar{\rho}}{\partial \lambda} = -\beta \bar{\rho} \int_0^1 Q_\lambda(x) dx + \beta \bar{\rho} \text{Tr} \left(\bar{\rho} \int_0^1 Q_\lambda(x) dx \right) , \quad (66)$$

onde definimos

$$Q_\lambda(x) \equiv (\exp \beta \bar{H}') \frac{\partial \bar{H}'}{\partial \lambda} (\exp -\beta \bar{H}') . \quad (67)$$

Usando a relação (62) em (66), obtemos :

$$\frac{\partial \bar{\rho}}{\partial \lambda} = -\beta \bar{\rho} \int_0^1 Q_\lambda(x) dx + \beta \bar{\rho} \text{Tr} \left(\bar{\rho} \frac{\partial \bar{H}'}{\partial \lambda} \right) . \quad (68)$$

Desta forma a relação (63) fica :

$$0 = \frac{F(\bar{H})}{\partial \lambda} = -\beta \text{Tr} \left[\bar{\rho} \int_0^1 Q_\lambda(x) dx (H' - \bar{H}') \right] + \beta \left[\text{Tr} \bar{\rho} (H' - \bar{H}') \right] \text{Tr} \left(\bar{\rho} \frac{\partial \bar{H}'}{\partial \lambda} \right) . \quad (69)$$

Finalmente, a condição de mínimo (41) fica :

$$\left\langle \int_0^1 Q_\lambda(x) dx (H' - \bar{H}') \right\rangle - \langle (H' - \bar{H}') \rangle \left\langle \frac{\partial \bar{H}'}{\partial \lambda} \right\rangle = 0 , \quad (70)$$

onde $\langle A \rangle \equiv \text{Tr}(\bar{\rho} A)$ é a média térmica do operador A.

Se $\frac{\partial \tilde{H}'}{\partial \lambda}$ comuta com \tilde{H}' , a integral em (70) pode ser efetuada facilmente e obtemos :

$$\left\langle \frac{\partial \tilde{H}'}{\partial \lambda} (\tilde{H}' - \tilde{H}') \right\rangle - \left\langle \frac{\partial \tilde{H}'}{\partial \lambda} \right\rangle \langle \tilde{H}' - \tilde{H}' \rangle = 0 . \quad (71)$$

Esta última simplificação não é geralmente possível mas (70) pode ser colocada em forma mais operacional : sejam $|\gamma\rangle$ e $|\psi\rangle$ duas auto funções quaisquer de \tilde{H}' e, $\langle \gamma | A | \psi \rangle \equiv A_{\gamma\psi}$, $\langle \gamma | A | \gamma \rangle \equiv A_{\gamma}$ elementos de matriz de um operador A. Então a equação (70) fica :

$$\begin{aligned} \sum_{\gamma} \tilde{\rho}_{\gamma} \int_0^1 (Q_{\lambda}(x) \tilde{H}')_{\gamma} - \sum_{\gamma} \tilde{\rho}_{\gamma} \int_0^1 (Q_{\lambda}(x) \tilde{H}')_{\gamma} - \sum_{\gamma\psi} \tilde{\rho}_{\gamma} H'_{\gamma} \tilde{\rho}_{\psi} \left(\frac{\partial \tilde{H}'}{\partial \lambda} \right)_{\psi} + \\ + \sum_{\gamma\psi} \tilde{\rho}_{\gamma} H'_{\gamma} \tilde{\rho}_{\psi} \left(\frac{\partial \tilde{H}'}{\partial \lambda} \right)_{\psi} = 0 . \end{aligned} \quad (72)$$

Multiplicando a primeira e a segunda somatórias da relação (72) por $1 = \text{Tr } \tilde{\rho} = \sum_{\psi} \rho_{\psi}$, obtemos :

$$\sum_{\gamma\psi} \tilde{\rho}_{\gamma} \rho_{\psi} \left\{ \int_0^1 (Q_{\lambda}(x) H')_{\gamma} dx - \int_0^1 (Q_{\lambda}(x))_{\gamma} \tilde{H}'_{\gamma} - H'_{\psi} \left(\frac{\partial \tilde{H}'}{\partial \lambda} \right)_{\gamma} + \tilde{H}'_{\psi} \left(\frac{\partial \tilde{H}'}{\partial \lambda} \right)_{\psi} \right\} = 0 , \quad (73)$$

onde trocamos γ por ψ nas duas últimas somatórias de (72). A segunda integral em (73) é :

$$\begin{aligned} I_2 = \int_0^1 (Q_{\lambda}(x))_{\gamma} \tilde{H}'_{\gamma} = \tilde{H}'_{\gamma} \int_0^1 (\exp \beta \tilde{H}'_{\gamma} x) \left(\frac{\partial \tilde{H}'}{\partial \lambda} \right)_{\gamma} (\exp -\beta \tilde{H}'_{\gamma} x) dx, \\ I_2 = \tilde{H}'_{\gamma} \left(\frac{\partial \tilde{H}'}{\partial \lambda} \right)_{\gamma} . \end{aligned} \quad (74)$$

A primeira integral em (73) é :

$$I_1 = \sum_{\omega} \int_0^1 (Q_{\lambda}(x))_{\gamma\omega} H'_{\omega\gamma} \cdot ,$$

$$I_1 = \sum_{\omega} \int_0^1 (\exp \beta \tilde{H}'_{\gamma} x) \left(\frac{\partial \tilde{H}'_{\gamma}}{\partial \lambda} \right)_{\gamma\omega} (\exp -\beta \tilde{H}'_{\omega} x) dx H'_{\omega\gamma} , \quad (75)$$

$$I_1 = \sum_{\omega} \left\{ \left[\exp \beta (\tilde{H}'_{\gamma} - \tilde{H}'_{\omega}) \right] - 1 \right\} \left[\beta (\tilde{H}'_{\gamma} - \tilde{H}'_{\omega}) \right]^{-1} \left(\frac{\partial \tilde{H}'_{\gamma}}{\partial \lambda} \right)_{\gamma\omega} H'_{\omega\gamma} . \quad (76)$$

Levando (74) e (76) em (73), obtemos :

$$\sum_{\gamma\psi} \tilde{\rho}_{\gamma} \tilde{\rho}_{\psi} \left\{ \sum_{\omega} \left\{ \left[\exp \beta (\tilde{H}'_{\gamma} - \tilde{H}'_{\omega}) \right] - 1 \right\} \left[\beta (\tilde{H}'_{\gamma} - \tilde{H}'_{\omega}) \right]^{-1} \left(\frac{\partial \tilde{H}'_{\gamma}}{\partial \lambda} \right)_{\gamma\omega} H'_{\omega\gamma} + \left(\frac{\partial \tilde{H}'_{\gamma}}{\partial \lambda} \right)_{\gamma} (\tilde{H}'_{\psi} - \tilde{H}'_{\gamma} - H'_{\psi}) \right\} = 0 . \quad (77)$$

Em (17) podemos separar a somatória em ω em termos para os quais $\omega = \gamma$ e $\omega \neq \gamma$. Como

$$\lim_{x \rightarrow 0} \frac{\exp x - 1}{x} = 1 ,$$

obtemos :

$$\sum_{\gamma\psi} \tilde{\rho}_{\gamma} \tilde{\rho}_{\psi} \left\{ \sum_{\omega \neq \gamma} \left\{ \left[\exp \beta (\tilde{H}'_{\gamma} - \tilde{H}'_{\omega}) \right] - 1 \right\} \left[\beta (\tilde{H}'_{\gamma} - \tilde{H}'_{\omega}) \right]^{-1} \left(\frac{\partial \tilde{H}'_{\gamma}}{\partial \lambda} \right)_{\gamma\omega} H'_{\omega\gamma} + \left(\frac{\partial \tilde{H}'_{\gamma}}{\partial \lambda} \right)_{\gamma} (\tilde{H}'_{\psi} - \tilde{H}'_{\gamma} - H'_{\psi} + H'_{\gamma}) \right\} = 0 . \quad (78)$$

A equação (78) é geral. Para o caso em que estamos interessados $\tilde{H}' = \tilde{H} - \mu N$. Então, fazendo $\tilde{H}'_{\psi} \equiv E_{\psi}$, encontramos

$$\sum_{\gamma\psi} \exp-\beta \left[E_{\psi} + E_{\gamma} - \mu(N_{\psi} + N_{\gamma}) \right] \left\{ \sum_{\omega \neq \gamma} \left\{ \left[\exp \beta (E_{\gamma} - E_{\omega}) \right] - 1 \right. \right. \\ \left. \left. + \left[\beta (E_{\gamma} - E_{\omega})^{-1} \left(\frac{\partial \bar{H}}{\partial \lambda_{\gamma\omega}} H_{\omega\gamma} \right) + \left(\frac{\partial \bar{H}}{\partial \lambda_{\gamma}} \left[(E_{\psi} - E_{\gamma}) - (H_{\psi} - H_{\gamma}) \right] \right) \right] \right\} = 0. \quad (79)$$

Após o cálculo dos elementos de matriz da equação (79), obteremos quatro equações para $\lambda = b_{11}$, U , b_{12} e U_{12} , respectivamente e que, uma vez resolvidas, nos fornecerão os valores destes parâmetros em termos dos h_{ij} e v_{ijk1} , os quais são supostamente conhecidos.

CAPÍTULO VI

REGIME DE BAIXA TEMPERATURA

O regime de baixa temperatura é determinado pela passagem do sistema de um estado de ordem magnética para um estado paramagnético. Isto ocorre quando a energia térmica média dos eletrons é da ordem do "exchange" de Heisenberg³, de modo que kt é, no máximo, da ordem do quadrado da superposição S^2 entre as funções de onda dos eletrons vizinhos. Nesta faixa de temperatura apenas o estado fundamental de $\tilde{H} - \mu N$ e seus primeiros estados excitados deverão ser relevantes na resolução da equação (79). Antes de tentarmos determinar mais precisamente quais serão estes estados, vamos caracterizar melhor os auto estados de \tilde{H} sob o ponto de vista da teoria da perturbação, tratando \tilde{H}_0 , dado por (49), como Hamiltoniano não perturbado.

Seja G_ψ um conjunto degenerado de estados de \tilde{H}_0 , $|\psi_0\rangle$ um destes auto estados e E_ψ^0 o auto valor correspondente. Seja $|\psi\rangle$ um auto estado de \tilde{H} originado de G_ψ e E_ψ o correspondente auto valor; Se P_ψ é o operador projetor de uma função de onda qualquer em G_ψ e $Q_\psi = (1 - P_\psi)$ o operador que projeta fora de G_ψ , a teoria da perturbação em segunda ordem na energia fornece (Capítulo II da ref. 1):

$$|\psi\rangle = C_\psi \left[1 - \hat{U}_\psi Q_\psi \tilde{H}_1 - \hat{U}_\psi Q_\psi \tilde{H}_2 - \hat{U}_\psi (E_\psi^1 - Q_\psi \tilde{H}_1) \hat{U}_\psi Q_\psi \tilde{H}_1 \right] |\psi_0\rangle . \quad (80)$$

$$E_\psi = \langle \psi_0 | (\tilde{H}_0 + \tilde{H}_1 + \tilde{H}_2 - \tilde{H}_1 Q_\psi \hat{U}_\psi Q_\psi \tilde{H}_1) | \psi_0 \rangle , \quad (81)$$

ou

$$E_\psi = E_\psi^0 + E_\psi^1 + E_\psi^2, \quad (82)$$

onde

$$E_\psi^0 = \langle \psi_0 | \tilde{H}_0 | \psi_0 \rangle, \quad (83)$$

$$E_\psi^1 = \langle \psi_0 | \tilde{H}_1 | \psi_0 \rangle, \quad (84)$$

$$E_\psi^2 = \langle \psi_0 | (\tilde{H}_2 - \tilde{H}_1 Q_\psi \hat{U}_\psi Q_\psi \tilde{H}_1) | \psi_0 \rangle. \quad (85)$$

C_ψ é a constante de normalização de $|\psi\rangle$ e \hat{U}_ψ é um operador que atua do seguinte modo¹:

$$\langle \gamma_0 | \hat{U}_\psi Q_\psi A | \psi_0 \rangle = \begin{cases} \frac{\langle \gamma_0 | Q_\psi A | \psi_0 \rangle}{(E_\gamma^0 - E_\psi^0)} & \text{se } E_\gamma^0 \neq E_\psi^0 \\ 0 & \text{se } E_\gamma^0 = E_\psi^0 \end{cases} \quad (86)$$

onde A é um operador Hermitiano qualquer. O elemento de matriz de um operador B qualquer é obtido de (80) :

$$\begin{aligned} B_{\psi\gamma} \equiv \langle \psi | B | \gamma \rangle &= C_\psi C_\gamma \left[\langle \psi_0 | B | \gamma_0 \rangle - \langle \psi_0 | B \hat{U}_\gamma Q_\gamma \tilde{H}_1 | \gamma_0 \rangle - \right. \\ &- \langle \psi_0 | \tilde{H}_1 Q_\psi \hat{U}_\psi B | \psi_0 \rangle + \langle \psi_0 | B \hat{U}_\gamma (Q_\gamma \tilde{H}_1 - E_\gamma^1) \hat{U}_\gamma Q_\gamma \tilde{H}_1 | \gamma_0 \rangle + \\ &\left. + \langle \psi_0 | \tilde{H}_1 Q_\psi \hat{U}_\psi (\tilde{H}_1 Q_\psi - E_\psi^1) \hat{U}_\psi B | \psi_0 \rangle + \langle \psi_0 | \tilde{H}_1 Q_\psi \hat{U}_\psi B \hat{U}_\gamma Q_\gamma \tilde{H}_1 | \gamma_0 \rangle \right]. \quad (87) \end{aligned}$$

Os auto estados de \tilde{H}_0 a serem usados são formados por estados caracterizados pelo número de ocupação e pelo spin de cada sítio e são escolhidos de modo a fazer os auto estados de \tilde{H} serem ortonormalizados. A condição de ortonormalização é :

$$\langle \psi | \gamma \rangle = \delta_{\gamma\psi} , \quad (88)$$

e pode ser obtida de (87) se fazemos B igual ao operador identidade.

O estado fundamental $|n_0\rangle$ de $\tilde{H}_0 - \mu N$, para um número médio de um elétron por sítio, tem todos os sítios com número de ocupação 1^{7,14} e $E_n^0 = N_s b_{11}$. Os primeiros estados excitados de $\tilde{H}_0 - \mu N$ têm um desnível da ordem de U para o estado fundamental e, a menos que este último não contribua para a equação (79), devem ser desprezados⁷. De fato, o primeiro estado excitado $|\phi_0\rangle$ de \tilde{H}_0 obtido a partir de $|n_0\rangle$ transferindo-se um elétron de um sítio para outro sítio já ocupado tem energia $E_\phi^0 = N_s b_{11} + U$. Assim, o desnível entre os estados correspondentes de $\tilde{H}_0 - \mu N$ é :

$$\Delta E = (E_\phi^0 - \mu N_s) - (E_n^0 - \mu N_s) = U . \quad (89)$$

Um desnível igual ocorre para cada nova transferência de elétrons em $|n_0\rangle$. Por outro lado, os estados de \tilde{H}_0 obtidos a partir de $|n_0\rangle$ introduzindo ou retirando um elétron do sistema são representados respectivamente por $|n_0 + 1\rangle$ e $|n_0 - 1\rangle$ e seus auto valores são :

$$E_{n+1}^0 = b_{11} (N_s + 1) + U \quad (90)$$

$$E_{n-1}^0 = b_{11} (N_s - 1) \quad (91)$$

Pode-se mostrar⁷ que o potencial químico μ necessário para fazer com que o sistema descrito por \bar{H}_0 tenha, em média, um elétron por sítio é :

$$\mu = b_{11} + \frac{U}{2} . \quad (92)$$

Então o desnível entre o estado fundamental de $\bar{H}_0 - \mu N$ e os estados com $N_s + 1$ e $N_s - 1$ elétrons é $U/2$. Estes resultados não devem ser alterados significativamente ao acrescentarmos a perturbação $\bar{H}_1 + \bar{H}_2$ a \bar{H}_0 .

Para $\lambda = b_{11}$, $\frac{\partial \bar{H}}{\partial \lambda} = N = \sum N_i$. Este é um operador que só tem elementos na diagonal e portanto a equação (79) fica :

$$\sum_{\gamma\psi} \exp-\beta \left[E_\psi + E_\gamma - \mu(N_\psi + N_\gamma) \right] \left\{ N_\gamma \left[(E_\psi - E_\gamma) - (H_\psi - H_\gamma) \right] \right\} = 0. \quad (93)$$

A equação (93) só não será identicamente nula se $|\gamma\rangle$ e $|\psi\rangle$ tiverem um número diferente de elétrons. Apenas neste caso então, os estados provenientes dos estados excitados $|n_0 + 1\rangle$ e $|n_0 - 1\rangle$ de \bar{H}_0 serão relevantes. Como ficará claro no cálculo dos elementos de matriz envolvidos na equação (79), uma simplificação análoga não pode ser feita para os demais parâmetros. Concluímos então que, para $\lambda = b_{11}$, $|\gamma\rangle$ e $|\psi\rangle$ na equação (79) devem pertencer a G_n e/ou G_{n+1} ou a G_n e/ou G_{n-1} , enquanto que, para $\lambda = U$, b_{12} , e U_{12} , $|\gamma\rangle$ e $|\psi\rangle$ deverão pertencer a G_n .

Antes de prosseguirmos com o cálculo dos elementos de matriz da equação (79), algumas simplificações podem ser feitas. Nesta equação, se λ é U , b_{12} , ou U_{12} , $|\gamma\rangle$ e $|\psi\rangle$ devem pertencer a G_n como já concluímos. Como $H_{\omega\gamma}$ é nulo quando $|\gamma\rangle$ e $|\omega\rangle$ pertencem a G_n e são diferentes (veja Apêndice 3), vemos que, na somatória entre chaves da equação (79), $|\omega\rangle$ deve originar dos estados excitados de $|n_0\rangle$ e portanto $(E_\gamma - E_\omega)$ é da ordem de $-U$. Desta forma :

$$\frac{\exp \beta(E_\gamma - E_\omega) - 1}{\beta(E_\gamma - E_\omega)} \approx - \frac{1}{\beta(E_\gamma - E_\omega)} \quad (94)$$

e a equação (79) fica :

$$\sum_{m,n} \left[\exp -\beta(E_m + E_n - 2\mu N_s) \right] \left\{ \sum_{\omega} \frac{kt}{(E_\omega - E_m)} \left(\frac{\partial \bar{H}}{\partial \lambda} \right)_{m\omega} H_{\omega m} + \left(\frac{\partial \bar{H}}{\partial \lambda} \right)_m \left[(E_n - E_m) - (H_n - H_m) \right] \right\} = 0 \quad (95)$$

onde $|m\rangle$ e $|n\rangle$ pertencem a G_n .

Uma análise da equação (87) mostra que apenas os estados $|\omega\rangle$ provenientes do primeiro estado excitado de $|n_0\rangle$ serão relevantes pois se $|\omega\rangle$ originasse do segundo estado excitado de $|n_0\rangle$, $\left(\frac{\partial \bar{H}}{\partial \lambda} \right)_{m\omega} H_{\omega m}$ seria necessariamente de ordem superior a dois, e como kt é no máximo de ordem dois, a somatória em $|\omega\rangle$ ultrapassaria a precisão do termo diagonal em (95). Podemos finalmente, escrever as equações de estacionaridade para $\lambda = b_{12}$, U e U_{12} no regime de baixa temperatura :

$$\sum_{m,n} \left[\exp -\beta(E_m + E_n - 2\mu N_s) \right] \left\{ \frac{kt}{U} \sum_{\phi} \left(\frac{\partial \bar{H}}{\partial \lambda} \right)_{m\phi} H_{\phi m} + \left(\frac{\partial \bar{H}}{\partial \lambda} \right)_m \left[(E_n - E_m) - (H_n - H_m) \right] \right\} = 0 \quad (96)$$

onde $|\phi\rangle$ origina de $|\phi_0\rangle$ que por sua vez, é caracterizado pela existência de um sítio duplamente ocupado, outro sítio desocupado e os demais com número de ocupação igual a um.

Por outro lado, para $\lambda = b_{11}$ a equação (93) (ou (97)) no mesmo regime de baixa temperatura fica :

$$\begin{aligned}
& \sum_{m,n+1} \left\{ \exp -\beta \left[E_m + E_{n+1} - \mu(2N_S + 1) \right] \right\} \left[(E_m - H_m) - (E_{n+1} - H_{n+1}) \right] - \\
& - \sum_{m,n-1} \left\{ \exp -\beta \left[E_m + E_{n-1} - \mu(2N_S - 1) \right] \right\} \left[(E_m - H_m) - (E_{n-1} - H_{n-1}) \right] = 0,
\end{aligned}
\tag{97}$$

onde consideramos apenas os primeiros estados excitados com número de elétrons diferente do número de sítios.

A seguir passamos a uma melhor caracterização das funções de onda e à resolução das equações de estacionaridade (96) e (97).

CAPÍTULO VII

RESOLUÇÃO DAS EQUAÇÕES DE ESTACIONARIDADE

Sejam $|n_o\rangle$ e $|m_o\rangle$ dois estados pertencentes a G_n . A condição de ortonormalização, $\langle m|n\rangle = \delta_{mn}$ fornece:

$$\langle m|n\rangle = C_m C_n (\langle m_o|n_o\rangle + \langle m_o|\hat{H}_1 \hat{Q} \hat{U} \hat{Q} \hat{H}_1|n_o\rangle), \quad (98)$$

onde $Q_m = Q_n \equiv Q$ e $\hat{U}_m = \hat{U}_n \equiv \hat{U}$.

$$\langle m|n\rangle = C_m C_n \left[\delta_{mn} + \frac{b_{12}^2}{U} \langle m_o | \left(\sum_{\langle ij\rangle} C_{ij}^+ C_{j\sigma} \right) Q \cdot \right. \\ \left. \cdot \left(\sum_{\langle lp\rangle} C_{lp}^+ C_{p\sigma} \right) |n_o\rangle \right]. \quad (99)$$

$$\langle m|n\rangle = C_m C_n \left[\delta_{mn} + \frac{b_{12}^2}{U} \langle m_o | C_{i\sigma}^+ C_{j\sigma} C_{j\sigma}^+ C_{i\sigma} |n_o\rangle \right]. \quad (100)$$

Seja A o operador Hermitiano,

$$A \equiv \sum_{\langle ij \rangle} \sum_{\sigma\sigma'} C_{i\sigma}^+ C_{j\sigma'} C_{j\sigma}^+ C_{i\sigma} \quad (101)$$

Escolhemos então as auto funções pertencentes a G_n como sendo auto funções de $P_n A P_n$. A relação (100) fornece então:

$$\langle n|n \rangle = C_n^2 \left[1 + \frac{b_{12}^2}{U} A_n \right] \delta_{nm} \quad (102)$$

onde

$$A_n = \langle n_0 | P_n A P_n | n_0 \rangle = \langle n_0 | A | n_0 \rangle \quad (103)$$

Os auto valores de \tilde{H} pertencentes a G_n podem ser obtidos de (81):

$$E_n^0 = \langle n_0 | \tilde{H}_0 | n_0 \rangle = N_s b_{11} \quad (104)$$

$$E_n^1 = \langle n_0 | \tilde{H}_1 | n_0 \rangle = b_{12} \sum_{\langle ij \rangle} \sum_{\sigma} \langle n_0 | C_{i\sigma}^+ C_{j\sigma} | n_0 \rangle \quad (105)$$

O operador $C_{i\sigma}^+ C_{j\sigma}$ aqui transfere um eletrón de um sítio para outro já ocupado criando assim um estado excitado ao atuar em $|n_0\rangle$. Portanto

$$E_n^1 = 0 \quad (106)$$

$$\begin{aligned} E_n^2 &= \langle n_0 | \tilde{H}_2 | n_0 \rangle - \langle n_0 | \tilde{H}_1 \hat{Q} \tilde{H}_1 | n_0 \rangle = \\ &= \langle n_0 | \tilde{H}_2 | n_0 \rangle - \frac{b_{12}^2}{U} A_n \end{aligned} \quad (107)$$

mas em (107)

$$\langle n_o | \tilde{H}_2 | n_o \rangle = -\frac{1}{2} U_{12} \langle n_o | \sum_{\langle ij \rangle} \sum_{\sigma\sigma'} C_{i\sigma}^+ C_{i\sigma'} C_{j\sigma}^+ C_{j\sigma'} | n_o \rangle \quad (108)$$

$$\langle n_o | \tilde{H}_2 | n_o \rangle = -\frac{1}{2} U_{12} \langle n_o | \sum_{\langle ij \rangle} \sum_{\sigma} (N_{i\sigma} N_{j\sigma} + C_{i\sigma}^+ C_{i\bar{\sigma}} C_{j\bar{\sigma}}^+ C_{j\sigma}) | n_o \rangle \quad (109)$$

onde $\bar{\sigma}$ é o spin oposto de σ . Somando e subtraindo dentro dos parêntesis em (109) o seguinte termo

$$N_{i\sigma} (1 - N_{j\sigma}) = C_{i\sigma}^+ C_{j\sigma} C_{j\sigma}^+ C_{i\sigma} \quad (110)$$

obtemos:

$$\begin{aligned} \langle n_o | \tilde{H}_2 | n_o \rangle &= -\frac{1}{2} U_{12} \left(\sum_{\langle ij \rangle} \sum_{\sigma} N_{i\sigma} - A_n \right) = \\ &= \frac{1}{2} U_{12} A_n - \frac{1}{2} U_{12} N_s N_{vp} \quad (111) \end{aligned}$$

onde N_{vp} é o número de vizinhos mais próximos de um sítio da rede. Levando (111) em (107) temos:

$$E_n^2 = \left(\frac{1}{2} U_{12} - \frac{b_{12}^2}{U} \right) A_n - \frac{1}{2} U_{12} N_s N_{vp} \quad (112)$$

e, finalmente, o auto valor de energia até segunda ordem é:

$$E_n = N_s b_{11} - \frac{1}{2} U_{12} N_s N_{vp} + \left(\frac{1}{2} U_{12} - \frac{b_{12}^2}{U} \right) A_n \quad (113)$$

As auto funções são dadas pela relação (80). Notando que a equação (111) implica que $Q_n \tilde{H}_2 |n_0\rangle = 0$, obtemos:

$$|n\rangle = C_n (1 + \tilde{U}_n Q_n \tilde{H}_1 + \tilde{U}_n Q_n \tilde{H}_1 \tilde{U}_n Q_n \tilde{H}_1) |n_0\rangle \quad (114)$$

Da equação (106) vemos que $|n_0\rangle$ e $(\frac{1}{2} U_{12} - \frac{b_{12}^2}{U}) A_n$ são auto funções e auto valores respectivamente, do Hamiltoniano efetivo:

$$H_{ef} = (\frac{1}{2} U_{12} - \frac{b_{12}^2}{U}) P_n A P_n \quad (115)$$

H_{ef} pode ser expresso em termos dos operadores de spin se relacionamos estes operadores com os operadores criação e destruição que temos usado, da seguinte maneira^{6,7}:

$$C_{i\uparrow}^\dagger C_{i\uparrow} = S_{i+} = S_{ix} + i S_{iy} \quad (116)$$

$$C_{i\uparrow}^\dagger C_{i\downarrow} = S_{i-} = S_{ix} - i S_{iy} \quad (117)$$

$$\frac{1}{2} (N_{i\uparrow} - N_{i\downarrow}) = S_{iz} \quad (118)$$

Substituindo estes valores no operador A, equação (101), obtem-se^{6,7}:

$$H_{ef} = 2 (\frac{1}{2} U_{12} - \frac{b_{12}^2}{U}) \sum_{ij} (-\tilde{S}_i \cdot \tilde{S}_j) \quad (119)$$

que é o Hamiltoniano de Heisenberg, a menos de uma constante aditiva $i\hbar$

relevante, com integral de "exchange" para vizinhos mais próximos dada por:

$$J_{12} = 2 \left(\frac{1}{2} U_{12} - \frac{b_{12}^2}{U} \right) \quad (120)$$

A condição de ortonormalidade para os estados $|n+1\rangle$ e $|n-1\rangle$ é:

$$\langle n_0 \mp 1 | n_0 \mp 1 \rangle = C_{n\mp 1}^2 \left(1 + \frac{b_{12}^2}{U^2} A_{n\mp 1} \right) = \delta_{mn} \quad (121)$$

$$A_{n\mp 1} = \langle n_0 \mp 1 | \sum_{\langle ij \rangle} \sum_{\sigma\sigma'} C_{i\sigma}^+ C_{j\sigma'} Q_{n\mp 1} C_{j\sigma}^+ C_{i\sigma} | n_0 \mp 1 \rangle \quad (122)$$

onde escolhemos as auto funções pertencentes a $G_{n\mp 1}$ como sendo as auto funções de $P_{n\mp 1} = \sum_{\langle ij \rangle} \sum_{\sigma\sigma'} C_{i\sigma}^+ C_{j\sigma'} Q_{n\mp 1} C_{j\sigma}^+ C_{i\sigma} P_{n\mp 1}$.

Os auto valores de $|n+1\rangle$ e $|n-1\rangle$ também podem ser obtidos de (81):

$$E_{n+1}^0 = b_{11}(N_s + 1) + U \quad (123)$$

$$E_{n-1}^0 = b_{11}(N_s - 1) \quad (124)$$

$$E_{n+1}^1 = \langle n_0 + 1 | \tilde{H}_1 | n_0 + 1 \rangle = \sum_{ij} \sum_{\sigma} b_{12} \langle n_0 + 1 | C_{i\sigma}^+ C_{j\sigma} | n_0 + 1 \rangle \quad (125)$$

Ao contrário do que ocorreu com E_n^1 , a aplicação do operador $C_{i\sigma}^+ C_{j\sigma}$ em $|n_0 + 1\rangle$ pode simplesmente transferir um elétron de um sítio duplamente ocupado para outro com apenas um elétron obtendo um estado pertencente a G_{n+1} . E_{n+1}^1 não é, então, necessariamente nulo e obtemos:

$$E_{n+1}^1 = b_{12} a_{n+1} \quad , \quad (126)$$

onde

$$a_{n+1} = \sum_{\langle ij \rangle} \sum_{\sigma} \langle n_0 + 1 | C_{i\sigma}^+ C_{j\sigma} | n_0 + 1 \rangle \quad . \quad (127)$$

Analogamente encontramos:

$$E_{n-1}^1 = b_{12} a_{n-1} \quad , \quad (128)$$

onde

$$a_{n-1} = \sum_{\langle ij \rangle} \sum_{\sigma} \langle n_0 - 1 | C_{i\sigma}^+ C_{j\sigma} | n_0 - 1 \rangle \quad (129)$$

Por outro lado,

$$E_{n+1}^2 = \langle n_0 + 1 | \tilde{H}_2 | n_0 + 1 \rangle - \frac{b_{12}^2}{U} \langle n_0 + 1 | \sum_{\langle ij \rangle} \sum_{\sigma\sigma'} C_{i\sigma}^+ C_{j\sigma} Q_{n+1} C_{j\sigma'}^+ C_{i\sigma'} | n_0 + 1 \rangle \quad , \quad (130)$$

$$E_{n+1}^2 = \langle n_0 + 1 | \tilde{H}_2 | n_0 + 1 \rangle - \frac{b_{12}^2}{U} A_{n+1} \quad . \quad (131)$$

♠

Mas, em (131),

$$\langle n_0 + 1 | \tilde{H}_2 | n_0 + 1 \rangle = -\frac{1}{2} U_{12} \langle n_0 + 1 | \sum_{\langle ij \rangle} \sum_{\sigma} (N_{i\sigma} N_{j\sigma} -$$

$$- C_{i\sigma}^+ C_{j\sigma} C_{j\sigma}^+ C_{i\sigma} |n_0 + 1\rangle \quad (132)$$

A função $C_{i\sigma}^+ C_{j\sigma} C_{j\sigma}^+ C_{i\sigma} |n_0 + 1\rangle$ é necessariamente igual a zero se o sítio i ou j está duplamente ocupado. Então,

$$A_{n+1} = \langle n_0 + 1 | \sum_{\langle ij \rangle} \sum_{\sigma} C_{i\sigma}^+ C_{j\sigma} C_{j\sigma}^+ C_{i\sigma} + N_{i\sigma} (1 - N_{j\sigma}) |n_0 + 1\rangle \quad (133)$$

com $N_i = N_j = 1$.

Comparando (132) com (133) temos:

$$\begin{aligned} \langle n_0 + 1 | \bar{H}_2 |n_0 + 1\rangle &= -\frac{1}{2} U_{12} \langle n_0 + 1 | \sum_{\langle ij \rangle} \sum_{\sigma} N_{i\sigma} N_{j\sigma} + \\ &\quad (N_i \text{ ou } N_j = 2) \\ &+ \sum_{\langle ij \rangle} N_i |n_0 + 1\rangle + \frac{1}{2} U_{12} A_{n+1} \quad (134) \\ (N_i = N_j = 1) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle n_0 + 1 | \bar{H}_2 |n_0 + 1\rangle &= -\frac{1}{2} U_{12} \left[2 N_{vp} + N_s N_{vp} - 2 N_{vp} \right] + \frac{1}{2} U_{12} A_{n+1} = \\ &= -\frac{1}{2} U_{12} N_s N_{vp} + \frac{1}{2} U_{12} A_{n+1} \quad (135) \end{aligned}$$

Assim:

$$E_{n+1}^2 = \left(\frac{1}{2} U_{12} - \frac{b_{12}^2}{U} \right) A_{n+1} - \frac{1}{2} U_{12} N_s N_{vp} \quad (136)$$

Analogamente obtemos: \downarrow

$$E_{n-1}^2 = \left(\frac{1}{2} U_{12} - \frac{b_{12}^2}{U} \right) A_{n-1} - \frac{1}{2} U_{12} (N_s - 2) N_{vp} \quad (137)$$

Finalmente, para os auto valores da energia, temos:

$$E_{n+1} = b_{11} (N_s + 1) + U + b_{12} a_{n+1} + \left(\frac{1}{2} U_{12} - \frac{b_{12}^2}{U} \right) A_{n+1} - \frac{1}{2} U_{12} N_s N_{vp} \quad (138)$$

$$E_{n-1} = b_{11} (N_s - 1) + b_{12} a_{n-1} + \left(\frac{1}{2} U_{12} - \frac{b_{12}^2}{U} \right) A_{n-1} - \frac{1}{2} U_{12} (N_s - 2) N_{vp} \quad (139)$$

As auto funções são obtidas da equação (80):

$$|n \mp 1\rangle = C_{n\mp 1} \left[1 + \hat{U}_{n\mp 1} Q_{n\mp 1} \tilde{H}_1 + \hat{U}_{n\mp 1} (b_{12} a_{n\mp 1} - Q_{n\mp 1} \tilde{H}_1) \hat{U}_{n\mp 1} Q_{n\mp 1} \tilde{H}_1 \right] |n_0 \mp 1\rangle \quad (140)$$

Os elementos de matriz relevantes de H são obtidos substituindo-se o operador B da relação (87) pela expressão (6). Os cálculos estão no apêndice (2). O resultado é:

$$H_{mm} = \langle m | H | n \rangle = \left\{ h_{11} N_s + \frac{1}{2} \sum_{\langle ij \rangle} v_{ijij} - \frac{1}{2} N_s N_{vp} v_{1221} + \left[\frac{b_{12}^2}{U} (V - v_{1212}) + \frac{1}{2} v_{1221} - 2 \frac{b_{12}}{U} t_{12} \right] A_n \right\} \delta_{mm} \quad (141)$$

$$H_{n+1} = \langle n+1 | H | n+1 \rangle = h_{11} (N_s + 1) + V + \frac{1}{2} \sum_{ij} v_{ijij} + N_{vp} v_{1212} \quad (142)$$

$$H_{n-1} = \langle n-1 | H | n-1 \rangle = h_{11} (N_s - 1) + \frac{1}{2} \sum_{ij} v_{ij} i j - N_{vp} v_{1212} \quad (143)$$

Os elementos de matriz que envolvem $|n-1\rangle$ foram calculados apenas na diagonal de acordo com a equação (97). Além disto, para estes elementos, não calculamos as contribuições de primeira e segunda ordem pois estes termos não são simples o suficiente para serem tratados. No entanto isto não nos impedirá de escrever as contribuições principais da equação (79) para os quatro parâmetros.

O cálculo de $(\frac{\partial \tilde{H}}{\partial \lambda})_m$ também está no apêndice (2) e os resultados são:

$$(\frac{\partial \tilde{H}}{\partial U})_m = \frac{b_{12}^2}{U^2} A_m \quad (144)$$

$$(\frac{\partial \tilde{H}}{\partial b_{12}})_m = \frac{3b_{12}^2}{U^2} B_m - \frac{2b_{12}}{U} A_m \quad (145)$$

$$(\frac{\partial \tilde{H}}{\partial U_{12}})_m = (\frac{A_n}{2} - \frac{1}{2} N_s N_{vp}) + \frac{b_{12}^2}{U} (D_n - \frac{1}{2} A_n^2 + \frac{1}{2} N_s N_{vp} A_n) \quad (146)$$

onde

$$B_n = \frac{1}{b_{12}^3} \langle n_0 | \tilde{H}_1 Q_n \tilde{H}_1 Q_n \tilde{H}_1 | n_0 \rangle \quad (147)$$

$$D_n = \frac{1}{U_{12} b_{12}^2} \langle n_0 | \tilde{H}_1 Q_n \tilde{H}_2 P_\phi \tilde{H}_1 | n_0 \rangle \quad (148)$$

$$F_n = \frac{1}{U_{12} b_{12}^2} \langle n_0 | \tilde{H}_2 Q_\phi \tilde{H}_1 P_\phi \tilde{H}_1 | n_0 \rangle \quad (149)$$

Os estados $|\phi\rangle$ são dados por:

$$|\phi\rangle = C_\phi \left[1 - \hat{U}_\phi \tilde{H}_1 - \hat{U}_\phi (E_\phi^1 - Q_\phi \tilde{H}_1) \hat{U}_\phi Q_\phi \tilde{H}_1 \right] |\phi_0\rangle \quad (150)$$

A condição de ortonormalização é:

$$\langle \phi | \phi' \rangle = C_\phi^2 \left[1 + \frac{b_{12}^2}{U_{12}} A_\phi \right] \delta_{\phi\phi'} = 1 \quad (151)$$

onde

$$A_\phi = \langle \phi_0 | \sum_{\langle ij \rangle} \sum_{\sigma\sigma'} C_{i\sigma}^+ C_{j\sigma'} Q_\phi C_{j\sigma}^+ C_{i\sigma'} | \phi_0 \rangle \quad (152)$$

e $|\phi_0\rangle$ é auto estado do Hamiltoniano efetivo $P_\phi \sum_{\langle ij \rangle} \sum_{\sigma\sigma'} C_{i\sigma}^+ C_{j\sigma'} Q_\phi C_{j\sigma}^+ C_{i\sigma'} P_\phi$.
Para os auto valores de \tilde{H} pertencentes a G_ϕ temos:

$$E_\phi^0 = \langle \phi_0 | \tilde{H}_0 | \phi_0 \rangle = b_{11} N_s + U \quad (153)$$

$$E_\phi^1 = \langle \phi_0 | \tilde{H}_1 | \phi_0 \rangle = b_{12} a_\phi \quad (154)$$

onde

$$a_\phi = \langle \phi_0 | \sum_{\langle ij \rangle} \sum_{\sigma} C_{i\sigma}^+ C_{j\sigma} | \phi_0 \rangle \quad (155)$$

Não será necessário calcular E_ϕ^2 pois somente estamos interessados na auto função. Podemos agora calcular os elementos de matriz que envolvem $|\phi\rangle$ em (96):

$$H_{\phi m} = C_m C_\phi \left[\langle \phi_0 | H | m_0 \rangle - \langle \phi_0 | H \hat{U}_m Q_m \tilde{H}_1 | m_0 \rangle - \langle \phi_0 | \tilde{H}_1 Q_\phi \hat{U}_\phi H | m_0 \rangle + \right.$$

$$\begin{aligned}
& + \langle \phi_0 | \hat{H} \hat{U}_m Q_m \tilde{H}_1 \hat{U}_m Q_m \tilde{H}_1 | m_0 \rangle + \langle \phi_0 | \tilde{H}_1 Q_\phi \hat{U}_\phi (\tilde{H}_1 Q_\phi - E_\phi^1) \hat{U}_\phi H | m_0 \rangle + \\
& + \langle \phi_0 | \tilde{H}_1 Q_\phi \hat{U}_\phi \hat{U}_m Q_m \tilde{H}_1 | m_0 \rangle \Big] \quad (156)
\end{aligned}$$

e

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\partial \tilde{H}}{\partial \lambda} \right)_{m\phi} & = C_m C_\phi \left[\langle m_0 | \frac{\partial \tilde{H}}{\partial \lambda} | \phi_0 \rangle - \langle m_0 | \frac{\partial \tilde{H}}{\partial \lambda} \hat{U}_\phi Q_\phi \tilde{H}_1 | \phi_0 \rangle - \right. \\
& - \langle m_0 | \tilde{H}_1 Q_m \hat{U}_m \frac{\partial \tilde{H}}{\partial \lambda} | \phi_0 \rangle + \langle m_0 | \tilde{H}_1 Q_m \hat{U}_m \tilde{H}_1 Q_m \hat{U}_m \frac{\partial \tilde{H}}{\partial \lambda} | \phi_0 \rangle \\
& + \langle m_0 | \frac{\partial \tilde{H}}{\partial \lambda} \hat{U}_\phi (Q_\phi \tilde{H}_1 - E_\phi^1) \hat{U}_\phi \tilde{H}_1 | \phi_0 \rangle + \\
& \left. + \langle m_0 | \tilde{H}_1 Q_m \hat{U}_m \frac{\partial \tilde{H}}{\partial \lambda} \hat{U}_\phi Q_\phi \tilde{H}_1 | \phi_0 \rangle \right] \quad (157)
\end{aligned}$$

Uma análise destas duas últimas equações e da equação (96) mostra que a penas as contribuições principais de (156) e (157) são relevantes para a contribuição principal de (96). Definimos então

$$I_\lambda = \sum_\phi \left(\frac{\partial \tilde{H}}{\partial \lambda} \right)_{m\phi} H_{\phi m} = \sum_\phi \langle m | \frac{\partial \tilde{H}}{\partial \lambda} | \phi \rangle \langle \phi | H | m \rangle \quad (158)$$

Os cálculos estão no apêndice (2) e os valores encontrados em primeira ordem são:

$$\langle \phi | H | m \rangle = \left[t_{12} + \frac{b_{12}}{U} (v_{1212} - V) \right] \frac{\langle \phi_0 | \tilde{H}_1 | m_0 \rangle}{b_{12}} \quad (159)$$

$$I_U = -\frac{b_{12}}{U} \left[\frac{b_{12}}{U} (v_{1212} - V) + t_{12} \right] A_m, \quad (160)$$

$$I_{b_{12}} = \left[\frac{b_{12}}{U} (v_{1212} - V) + t_{12} \right] A_m, \quad (161)$$

$$I_{U_{12}} = \frac{b_{12}}{U} \left[\frac{b_{12}}{U} (v_{1212} - V) + t_{12} \right] (D_m - E_m). \quad (162)$$

Finalmente obtemos a condição $\frac{\partial F(H)}{\partial \lambda}$ para $\lambda = b_{11}$, U , b_{12} e U_{12} respectivamente, usando as equações (96) e (97) e os elementos de matriz relevantes:

$$\sum_{m,n+1} \{ \exp - \beta [E_m + E_{n+1} - \mu(2N_s + 1)] \} (h_{11} - b_{11} + N_{vp} v_{1212} + V - U) + \sum_{m,n-1} \{ \exp - \beta [E_m + E_{n-1} - \mu(2N_s - 1)] \} (h_{11} - b_{11} + N_{vp} v_{1212}) = 0, \quad (163)$$

$$\sum_{m,n} \{ \exp - \beta (E_m + E_n - 2\mu N_s) \} \left[-\frac{kt}{U} \frac{b_{12}}{U} X A_n + \frac{b_{12}^2}{U^2} Y A_n (A_m - A_n) \right] = 0, \quad (164)$$

$$\sum_{m,n} \{ \exp - \beta (E_m + E_n - 2\mu N_s) \} \left[\frac{kt}{U} X A_n - \frac{2b_{12}}{U} Y A_n (A_m - A_n) \right] = 0, \quad (165)$$

$$\sum_{m,n} \{ \exp - \beta (E_m + E_n - 2\mu N_s) \} \left[\left(\frac{A_n}{2} - \frac{1}{2} N_{vp} N_s \right) Y (A_m - A_n) \right] = 0, \quad (166)$$

onde definimos:

$$X = \frac{b_{12}}{U} (v_{1212} - V) + t_{12}, \quad (167)$$

$$Y = \frac{1}{2} U_{12} - \frac{b_{12}^2}{U} - \left[\frac{b_{12}^2}{U} (V - v_{1212}) + \frac{1}{2} v_{1221} - \frac{2b_{12}t_{12}}{U} \right]. \quad (168)$$

A solução das equações (164), (165) e (166) é:

$$X = 0 \quad , \quad (169)$$

$$Y = 0 \quad . \quad (170)$$

Uma solução da equação (163) é:

$$h_{11} - b_{11} + N_{vp} v_{1212} + V - U = 0 \quad , \quad (171)$$

$$h_{11} - b_{11} + N_{vp} v_{1212} = 0 \quad . \quad (172)$$

Resolvendo as equações (169)-(172) obtemos:

$$b_{11} = h_{11} + N_{vp} v_{1212} \quad , \quad (173)$$

$$U = V \quad , \quad (174)$$

$$b_{12} = \frac{t_{12}V}{(V - v_{1212})} \quad , \quad (175)$$

$$U_{12} = v_{1221} + \frac{2t_{12}^2 v_{1212}}{(V - v_{1212})^2} = v_{1221} - \frac{K_{12} v_{1212}}{(V - v_{1212})} \quad , \quad (176)$$

onde K_{12} é o "exchange" cinético definido em (55).

Como as equações (163)-(166) somente contêm as contribuições principais, o mesmo ocorre com os parâmetros dados em (173)-(176).

As equações (169)-(172) estão de acordo com os resultados encontrados por Silva⁷. Se fazemos $X = 0$, $Y = 0$ e $U_{12} = 0$ encontramos o resultado já comentado no Capítulo 4.2 para o "melhor" Hamiltoniano de Hubbard para um conjunto canônico de N_s eletrons, sendo as equações (171) e (172) sem sentido neste caso. O caso de dois sítios é encontrado se fazemos $N_{vp} = 1$ em (173). De passagem notamos que se $U = U_{12} = 0$ o Hamiltoniano \tilde{H} conteria apenas termos de uma partícula e a aplicação do princípio variacional nos levaria à aproximação térmica de Hartree-Fock².

Comparando a equação (169) com o resultado (159) vemos que $H_{\phi m} = 0$ até primeira ordem. Já havíamos encontrado que $H_{mn} = 0$ para $m \neq n$, donde concluímos que o princípio variacional permitiu "diagonalizar" o Hamiltoniano exato na representação das auto funções de \tilde{H} . Em outras palavras, as auto funções de \tilde{H} se comportam como auto funções de H . Podemos mostrar isto de outro modo: Da equação (169) concluímos que:

$$\frac{b_{12}}{U} = \frac{t_{12}}{(V - v_{1212})} \quad (177)$$

que é o mesmo resultado obtido em (56) indicando que, em primeira ordem, as auto funções de H e \tilde{H} foram corretamente ajustadas. (Note que apesar de termos introduzido o termo \tilde{H}_2 em \tilde{H}_H , as auto funções de H e \tilde{H}_H tem o mesmo comportamento).

Da relação (141) temos:

$$\frac{\partial H_m}{\partial b_{11}} = 0 \quad (178)$$

$$\frac{\partial H_m}{\partial U} = -\frac{2 b_{12}}{U} \left[\frac{b_{12}}{U} (V - v_{1212}) - t_{12} \right] = 0 \quad (179)$$

$$\frac{\partial H_m}{\partial b_{12}} = \frac{2}{U} \left[\frac{b_{12}}{U} (V - v_{1212}) - t_{12} \right] = 0 \quad (180)$$

$$\frac{\partial H_m}{\partial U_{12}} = 0 \quad (181)$$

A segunda igualdade das equações (179) e (180) segue de (169). Vemos assim que o princípio variacional da Rayleigh-Ritz é automaticamente satisfeito, como era de se esperar^{1,2}. Note porém que obtivemos um resultado bem mais geral, que forneceu informação também sobre os estados excitados do sistema. Assim, da equação (169) podemos escrever:

$$\frac{1}{2} U_{12} - \frac{b_{12}^2}{U} = \frac{b_{12}}{U} t_{12} + \frac{1}{2} v_{1221} \quad (182)$$

ou

$$\frac{1}{2} U_{12} - \frac{b_{12}^2}{U} = - \frac{t_{12}^2}{(V - v_{1212})} + \frac{1}{2} v_{1221} \quad (183)$$

Comparando esta última relação com (28) e (120) vemos que as integrais de "exchange" correspondentes a H e \tilde{H} são as mesmas, indicando que, até segunda ordem, os auto valores dos primeiros estados excitados de $H - \mu N$ e de $\tilde{H} - \mu N$ coincidem, a menos de uma constante irrelevante. No entanto este resultado não está restrito à condição $v_{1221} > K_{12}$ obtida para o "mean field" Hamiltoniano de Hubbard \tilde{H}_H , como já havia notado Silva⁷ quando estudou o caso particular de dois sítios.

As equações (171) e (172) são equivalentes a:

$$E_m^0 - E_{m+1}^0 = H_m^0 - H_{m+1}^0 \quad (184)$$

e

$$E_m^0 - E_{m-1}^0 = H_m^0 - H_{m-1}^0 \quad (185)$$

Mas H_m^0 , H_{m+1}^0 e H_{m-1}^0 são exatamente os auto valores de H em ordem zero, isto é, no limite atômico. Desta forma estas equações garantem que o des-nível entre o estado fundamental de $\tilde{H} - \mu N$ e os estados com $N_S + 1$ e $N_S - 1$ eletrons é igual ao des-nível correspondente em $H - \mu N$. Note que podemos obter o "melhor" Hamiltoniano de Hubbard para um conjunto gran-canônico de eletrons se usamos os resultados (53) e (54) obtidos por Silva⁷ para determinar b_{11} na equação (163). A solução obtida não será mais equivalente a (184) e (185) o que é uma outra vantagem de termos usado o potencial de "exchange", \tilde{H}_2 em \tilde{H} .

Se tentássemos obter o melhor Hamiltoniano \tilde{H} para um conjunto canônico de eletrons, a equação (163) não teria significado pois não existiriam estados com $N_S \mp 1$ eletrons e, como as equações (164)-(166) não são independentes, teríamos que aumentar a ordem da perturbação usada. Isto levaria a complicações análogas às encontrada no cálculo das correções de segunda ordem em H_{n+1} .

Finalmente notamos que, no limite atômico o potencial químico μ_0 correspondente ao Hamiltoniano H é⁷:

$$\mu_0 = h_{11} + \frac{V}{2} + \sum_{j \neq 1} v_{1j1j} = h_{11} + \frac{V}{2} + N_{vp} v_{1212} \quad (186)$$

e conseqüentemente o potencial químico $\tilde{\mu}_0$ para um sistema descrito pelo Hamiltoniano \tilde{H} é:

$$\tilde{\mu}_0 = b_{11} + \frac{U}{2} \quad (187)$$

Dos resultados (173) e (174) para b_{11} e U concluímos que

$$\tilde{\mu}_0 = \mu_0 \quad (188)$$

Para ilustrar a discussão anterior considere o caso da molécua de Hidrogênio (2 sítios e 2 eletrons) em que o Hamiltoniano exato (6), o Hamiltoniano proposto \tilde{H} (47) e o Hamiltoniano de Hubbard (12) podem ser exatamente diagonalizados. Isto está feito no apêndice (3) e nas figuras 1, 2 e 3 representamos, de maneira comparativa, seus auto valores, usando resultados obtidos pelo princípio variacional.

CAPÍTULO VIII

CONCLUSÃO

Estudamos um modelo para um sistema gran-canônico de elétrons em banda estreita baseado no princípio variacional da Mecânica Estatística. Este modelo já havia sido proposto por Silva⁷, que considerou a insuficiência de modelos anteriormente propostos (Capítulo III) e o estudou no caso particular de dois sítios e uma banda semi-cheia. Explicitamente, estudamos o seguinte Hamiltoniano .

$$\bar{H} = b_{11} \sum_i N_i + U \sum_i N_{i\uparrow} N_{i\downarrow} + b_{12} \sum_{\langle ij \rangle} \sum_{\sigma} c_{i\sigma}^{\dagger} c_{j\sigma} - \frac{1}{2} U_{12} \sum_{\langle ij \rangle} \sum_{\sigma\sigma'} c_{i\sigma}^{\dagger} c_{j\sigma'}^{\dagger} c_{j\sigma} c_{i\sigma}$$

Este Hamiltoniano é uma aproximação para descrever os elétrons em uma banda s semi-cheia de átomos de tipo Hidrogênio fixos em sítios de uma determinada rede. Considerando que nesta situação os elétrons são descritos exatamente pelo Hamiltoniano H(2), determinamos a melhor aproximação na forma de \bar{H} impondo a condição que b_{11} , U , b_{12} e U_{12} satisfaçam ao princípio variacional da Mecânica Estatística :

$$F(H) \leq F(\bar{H}) = -\beta^{-1} \ln \left[\text{Tr} \exp(-\beta \bar{H}') \right] + \frac{\text{Tr} \left[(\bar{H}' - \bar{H}) \exp(-\beta \bar{H}') \right]}{\text{Tr} \exp(-\beta \bar{H}')},$$

onde $F(H)$ é a energia livre "exata" para o sistema. Desta forma obtive

mos os seguintes resultados:

$$b_{11} = h_{11} + N_{vp} v_{1212} .$$

$$U = V$$

$$b_{12} = \left(\frac{V}{v_{1212} - V} \right) t_{12} .$$

$$U_{12} = v_{1221} + \left(\frac{v_{1212}}{v_{1212} - V} \right) K_{12}$$

Em cada uma das expressões acima estão representadas apenas as contribuições principais de cada parâmetro, pois não nos foi possível determinar correções de ordem superior (b_{11} , U , b_{12} e U_{12} são da ordem S^0 , S^0 , S^1 , S^2 , respectivamente, onde S é a superposição entre orbitais s de sítios vizinhos e definida em (11)). No entanto, estes resultados são satisfatórios, pois superam as dificuldades apontadas nos modelos anteriormente propostos por Hubbard e Anderson (Capítulo III) e no modelo variacional simplificado (o "melhor" modelo de Hubbard) proposto por Silva⁷ (Capítulo IV.2). Deste modo, as funções de onda dos primeiros estados excitados do Hamiltoniano H e do Hamiltoniano proposto \tilde{H} , foram ajustados até primeira ordem e os auto valores de energia correspondentes, dados pelo Hamiltoniano de Heisenberg com integral de "exchange" dada em (28) e (120), respectivamente, foram ajustados até segunda ordem. Além disto, o princípio variacional de Rayleigh-Ritz para o estado fundamental do sistema foi satisfeito.

Os resultados anteriormente obtidos por Silva⁷ para o "melhor" modelo de Hubbard e para o modelo proposto \tilde{H} no caso simples de dois sítios foram obtidos como casos particulares de nossos resultados.

O uso do princípio variacional nos permitiu ainda obter informações sobre os estados mais excitados do sistema, mesmo no limite

de temperaturas próximas de zero. Assim, os auto valores de energia dos estados com $N_S + 1$ e $N_S - 1$ eletrons de \tilde{H} e H são os mesmos em ordem zero.

Estas conclusões nos levam a crer que o uso do Hamiltoniano \tilde{H} para obter previsões físicas para o sistema de eletrons em questão fornecerá resultados satisfatórios. No entanto, em muitos dos casos de interesse, os eletrons ocupam bandas d, o que torna possível a presença de mais de dois eletrons em um mesmo sítio e seria portanto, conveniente acrescentarmos no Hamiltoniano tentativa \tilde{H} , termos representando interações entre eletrons de bandas distintas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

- 1 . S.V. Tyablikov, "Methods in the Quantum Theory of Magnetism", Plenum Press, New York, 1967.
- 2 . A. Hubber, in "Mathematical Methods in Solid State and Superfluid Theory", Scottish Universities Summer School (1967) (Ed. R. C. Clark e G.H. Derrick), Plenum Press, New York, 1968.
- 3 . D.I. Khomskiy, Phys. Metal Metallor, 29, 31 (1970).
- 4 . J. Hubbard, Proc. Roy. Soc. A276, 238 (1963).
- 5 . D. Adler, in "Solid State Physics, 21", (Ed. F. Seitz e D. Turnbull), Academic Press, New York, 1968.
- 6 . P.W. Anderson, in "Solid State Physics," 14, (Ed. F. Seitz e D. Turnbull), Academic Press, New York, 1963.
- 7 . N.P. Silva, "Variational Approach to an Approximate Hamiltonian for Strongly Correlated Narrow-Band Electrons - Relation to Band Calculations and Theory of Exchange in Insulators", (Tese submetida à Michigan State University para obtenção do grau de Doctor of Philosophy), 1974.
- 8 . T.A. Kaplan, Bull. Am. Phys. Soc. 13, 386 (1968).
- 9 . T.A. Kaplan e P.N. Argyres, Phys. Rev. B1, 2457 (1970).

10. J.C. Slater et all, Phys. Rev. 184, 672 (1969).
11. J.M. Ziman, "Principles of the Theory of Solids", Cambridge University Press, Cambridge, 1965.
12. B. Yang, "Magnetic Phase of Narrow Band Solids in the Hubbard Model;" (Tese submetida ao Graduate College of the University of Illinois para obtenção do grau de Doctor of Phylosophy), 1973.
13. J.C. Slater, "Quantum Theory of Molecules and Solids," Vol.1, McGraw - Hill Book Co. New York, 1963.
14. L. Matheiss, Phys. Rev. B2, 3918 (1970).
15. P.W. Anderson, Phys. Rev. 115, 2 (1959).
16. N.P. Silva e T.A. Kaplan, in AIP Conf. Proc. Nº 18, "Magnetism and Magnetic Materials", p. 656, 1973.
17. N.P. Silva e T.A. Kaplan, Bull. Am. Phys. Soc. 18, 450 (1973).
18. P.N. Argyres, T.A. Kaplan e N.P. Silva, Phys. Rev. A4, 1716 (1974).
19. D.A. Kirzhnits, "Field Theoretical Methods in Many - Body System", Pergamon Press, 1967.

APÊNDICE I

O PRINCÍPIO VARIACIONAL
DA MECÂNICA ESTATÍSTICA PARA A ENERGIA LIVRE

Considere um operador hermitiano qualquer A , função de um parâmetro θ , $A = A(\theta)$. Definimos:

$$f(\theta) = -c \ln \text{Tr} \exp A(\theta) \quad (1.1)$$

onde c é uma constante positiva. Temos então a seguinte propriedade de convexidade de $f(\theta)$:

$$\text{se } \frac{\partial^2 f(\theta)}{\partial \theta^2} \leq 0, \text{ então } f(\theta) \leq f(0) + \theta \left[\frac{\partial f(\theta)}{\partial \theta} \right]_{\theta=0} . \quad (1.2)$$

A seguir vamos mostrar que a condição (1.2) é satisfeita e recai na equação (37) se fazemos uma escolha adequada para o operador $A(\theta)$. Com efeito:

$$\frac{\partial f(\theta)}{\partial \theta} = -c \left[\text{Tr} \exp A(\theta) \right]^{-1} \frac{\partial}{\partial \theta} \text{Tr} \exp A(\theta) . \quad (1.3)$$

e conseqüentemente

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 f(\theta)}{\partial \theta^2} = & -c \left[\text{Tr exp } A(\theta) \right]^{-1} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} \text{Tr exp } A(\theta) + \\ & + c \left[\frac{\partial}{\partial \theta} \text{Tr exp } A(\theta) \right]^2 \left[\text{Tr exp } A(\theta) \right]^{-2}, \end{aligned} \quad (1.4)$$

ou

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 f(\theta)}{\partial \theta^2} = & -c \left[\text{Tr exp } A(\theta) \right]^{-1} \left\{ \frac{\partial^2 \text{Tr exp } A(\theta)}{\partial \theta^2} - \right. \\ & \left. - \left[\frac{\partial \text{Tr exp } A(\theta)}{\partial \theta} \right]^2 \left[\text{Tr exp } A(\theta) \right]^{-1} \right\}. \end{aligned} \quad (1.5)$$

Mas

$$\frac{\partial}{\partial \theta} \text{Tr exp } A(\theta) = \text{Tr} \frac{\partial}{\partial \theta} \text{exp } A(\theta). \quad (1.6)$$

Neste ponto abrimos um parêntesis para encontrar uma expressão para $\frac{\partial}{\partial \theta} \text{exp } A(\theta)$. Considere um operador $A(\theta)$. x onde x é um outro parâmetro:

$$\frac{\partial}{\partial x} \text{exp } (A(\theta)x) = A(\theta) \text{exp } A(\theta)x, \quad (1.7)$$

então

$$\frac{\partial}{\partial x} \left\{ \frac{\partial}{\partial \theta} \text{exp } A(\theta)x \right\} = \frac{\partial}{\partial \theta} \left\{ \frac{\partial}{\partial x} \text{exp } A(\theta)x \right\} = \left(\frac{\partial A(\theta)}{\partial \theta} \right) \text{exp } A(\theta)x +$$

$$+ A(\theta) \frac{\partial \exp A(\theta)x}{\partial \theta} \quad x, \quad (1.8)$$

$$\frac{\partial}{\partial \theta} \exp A(\theta)x = 0 \quad \text{se } x = 0. \quad (1.9)$$

Supondo que

$$\frac{\partial \exp A(\theta)x}{\partial \theta} = (\exp A(\theta)x) \cdot V(\theta) \quad (1.10)$$

a relação (1.8) fornece :

$$\frac{\partial (\exp A(\theta)x V(\theta))}{\partial x} = A(\theta) (\exp A(\theta)x) V(\theta) + \frac{\partial A(\theta)}{\partial \theta} \exp A(\theta)x, \quad (1.11)$$

donde

$$A(\theta) (\exp A(\theta)x) V(\theta)' + (\exp A(\theta)x) \frac{\partial V(\theta)}{\partial x} = A(\theta) (\exp A(\theta)x) V(\theta) +$$

$$\frac{\partial A(\theta)}{\partial \theta} \exp A(\theta)x, \quad (1.12)$$

ou

$$\frac{\partial V(\theta)}{\partial x} = (\exp - A(\theta)x) \frac{\partial A(\theta)}{\partial \theta} (\exp A(\theta)x), \quad (1.13)$$

$$V(\theta) = 0 \quad \text{se } x = 0. \quad (1.14)$$

e, portanto

$$V(\theta) = \int_0^{x'} (\exp - A(\theta)x) \frac{\partial A(\theta)}{\partial \theta} (\exp A(\theta)x) dx . \quad (1.15)$$

Substituindo (1.15) em (1.10) e fazendo $x' = 1$, obtemos a expressão desejada :

$$\frac{\partial}{\partial \theta} \exp A(\theta) = \exp A(\theta) \int_0^1 (\exp - A(\theta)x) \frac{\partial A(\theta)}{\partial \theta} (\exp A(\theta)x) dx . \quad (1.16)$$

Fazendo $A(\theta) = B + \theta C$, $\frac{A(\theta)}{\theta} = C$ e usando o resultado (1.16) em (1.6) obtemos :

$$\frac{\partial \text{Tr} \exp A(\theta)}{\partial \theta} = \text{Tr} \frac{\partial \exp A(\theta)}{\partial \theta} = \text{Tr} (\exp A(\theta) \int_0^1 (\exp - A(\theta)x) C (\exp A(\theta)x) dx . \quad (1.17)$$

Usando uma representação em que $A(\theta)$ seja diagonal, obtemos :

$$\begin{aligned} \frac{\partial \text{Tr} \exp A(\theta)}{\partial \theta} &= \sum_n (\exp A_n) \int_0^1 (\exp - A_n x) C_n (\exp A_n x) dx = \\ &= \sum_n (\exp A_n) C_n . \end{aligned} \quad (1.18)$$

$$\frac{\partial \text{Tr} \exp A(\theta)}{\partial \theta} = \text{Tr} (\exp A(\theta)) C . \quad (1.19)$$

Consequentemente

$$\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} \text{Tr} \exp A(\theta) = \frac{\partial}{\partial \theta} \text{Tr} (\exp A(\theta)) C =$$

$$= \text{Tr} (\exp A(\theta)) \left[\int_0^1 (\exp - A(\theta)x) C (\exp A(\theta)x) dx \right] C, \quad (1.20)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} \text{Tr} \exp A(\theta) &= \sum_{m,n} (\exp A_m) \left[\int_0^1 (\exp - A_m x) C_{mn} (\exp A_n x) dx \right] C_{nm} = \\ &= \sum_{m,n} [C_{mn}]^2 (\exp A_m) \left[\frac{\exp (A_n - A_m)x}{A_n - A_m} \right]_0^1, \end{aligned} \quad (1.21)$$

$$\frac{\partial^2 \text{Tr} \exp A(\theta)}{\partial \theta^2} = \sum_{m,n} |C_{mn}|^2 \frac{(\exp A_n) - (\exp A_m)}{A_n - A_m}. \quad (1.22)$$

Como

$$\lim_{x \rightarrow y} \frac{e^x - e^y}{x-y} = e^x, \quad (1.23)$$

obtemos :

$$\frac{\partial^2 \text{Tr} \exp A(\theta)}{\partial \theta^2} = \sum_n C_n^2 \exp A_n + \sum_{m \neq n} |C_{mn}|^2 \frac{(\exp A_n) - (\exp A_m)}{A_n - A_m}. \quad (1.24)$$

Substituindo (1.19) e (1.24) em (1.5), obtemos :

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 f(\theta)}{\partial \theta^2} &= -c \left[\text{Tr} \exp A(\theta) \right]^{-1} \left\{ \sum_n C_n^2 \exp A_n + Y - \right. \\ &\left. - \left[\sum_{mn} \exp (A_m + A_n) C_m C_n \right] \left(\sum_m \exp A_m \right)^{-1} \right\}. \end{aligned} \quad (1.25)$$

onde

$$Y = \sum_{m \neq n} |C_{mn}|^2 \frac{(\exp A_n) - (\exp A_m)}{\Lambda_n - \Lambda_m} \quad (1.26)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 f(\theta)}{\partial \theta^2} &= -c \left[\text{Tr} \exp A(\theta) \right]^{-2} \left\{ \sum_{m,n} \left[C_n^2 \exp(A_m + A_n) - \exp(A_m + A_n) C_m C_n \right] + \right. \\ &\left. \left[\sum_m (\exp A_m) \right] Y \right\} = \\ &= -c \left[\text{Tr} \exp A(\theta) \right]^{-2} \left\{ \sum_{m,n} \left[\exp(A_m + A_n) \right] (C_n^2 - C_m C_n) + Y \sum_m (\exp A_m) \right\}. \end{aligned} \quad (1.27)$$

Na relação (1.27) apenas contribuem termos para os quais $m \neq n$. Além disso, para cada par $m = i, n = j$ existe um par correspondente, $m = j, n = i$ de modo que podemos agrupar a somatória do seguinte modo:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 f(\theta)}{\partial \theta^2} &= -c \left[\text{Tr} \exp A(\theta) \right]^{-2} \left\{ \frac{1}{2} \sum_{\substack{m,n \\ m > n}} \left[\exp(A_m + A_n) \right] (C_m^2 + C_n^2 - 2 C_m C_n) + \right. \\ &\left. + \left[\sum_m (\exp A_m) \right] Y \right\} \end{aligned} \quad (1.28)$$

e finalmente temos :

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 f(\theta)}{\partial \theta^2} &= -c \left[\text{Tr} \exp A(\theta) \right]^{-2} \left\{ \frac{1}{2} \sum_{\substack{m,n \\ m > n}} \left[\exp(A_m + A_n) \right] (C_m - C_n)^2 + \right. \\ &\left. + \sum_m (\exp A_m) Y \right\}. \end{aligned} \quad (1.29)$$

É fácil ver de (1.26) que $Y > 0$ e portanto temos : $\frac{\partial^2 f(\theta)}{\partial \theta^2} \leq 0$. Deste modo vemos que a condição (1.2) é verdadeira. Se escolhermos

$$c = \beta^{-1} ; A(\theta) = -\beta H'(\theta) = -\beta \left[\bar{H}' + \theta (H' - \bar{H}') \right],$$

obtemos :

$$f(\theta) = F(H) \leq -\beta^{-1} \ln \left[\text{Tr exp } (-\beta \bar{H}') + \frac{\theta \text{ Tr } (H' - \bar{H}') \text{ exp } (-\beta H')}{\text{Tr exp } (-\beta \bar{H}')} \right].$$

(1.30)

Fazendo $\theta = 1$, obtemos a relação (37) para o referido princípio varia
cional.

APÊNDICE II

Cálculo de H_{mn}

Sejam $|m\rangle$ e $|n\rangle$ dois auto estados de \tilde{H} pertencentes a G_n .
Usando a relação (87), temos :

$$\begin{aligned} \frac{H_{mn}}{C_m C_n} = \frac{\langle m|H|n\rangle}{C_m C_n} &= \langle m_0|H|n_0\rangle - \langle m_0|H \hat{U} Q \tilde{H}_1|n_0\rangle - \langle m_0|\tilde{H}_1 Q \hat{U} H|n_0\rangle + \\ &+ \langle m_0|H \hat{U} Q \tilde{H}_1|n_0\rangle + \langle m_0|\tilde{H}_1 Q \hat{U} \tilde{H}_1 Q \hat{U} H|n_0\rangle + \langle m_0|\tilde{H}_1 Q \hat{U} H Q \tilde{H}_1|n_0\rangle, \end{aligned} \quad (2.1)$$

onde $Q_m = Q_n \equiv Q$ e $\hat{U}_m = \hat{U}_n \equiv \hat{U}$. O primeiro termo em (2.1) é :

$$\begin{aligned} \langle m_0|H|n_0\rangle &= \sum_i h_{11} \langle m_0|N_i|n_0\rangle + \sum_i V \langle m_0|N_{i+} N_{i+}|n_0\rangle + \frac{1}{2} \sum_{ij} v_{ijij} \langle m_0|N_i N_j|n_0\rangle + \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{\sigma} \sum_{ij} v_{ijji} \langle m_0|C_{j\sigma}^+ C_{i\sigma} C_{i\sigma}^+ C_{j\sigma} - N_{i\sigma} N_{j\sigma}|n_0\rangle. \end{aligned} \quad (2.2)$$

Os demais termos de H são irrelevantes, pois são de ordem superior a dois.

$$\begin{aligned} \langle m_o | H | n_o \rangle &= h_{11} N_S \delta_{mn} + \frac{1}{2} \sum'_{ij} v_{ijij} \delta_{mn} + \frac{1}{2} \sum'_{\sigma\sigma'} \sum'_{ij} v_{ijji} \langle m_o | C_{j\sigma}^+ C_{i\sigma'} C_{i\sigma}^+ C_{j\sigma} | n_o \rangle - \\ &- \frac{1}{2} \sum'_{\sigma} \sum'_{ij} v_{ijji} \langle m_o | N_{j\sigma} (1 - N_{i\sigma}) + N_{i\sigma} N_{j\sigma} | n_o \rangle \end{aligned} \quad (2.3)$$

Devido à condição de ortonormalidade, equação (102), temos :

$$\langle m_o | H | n_o \rangle = (h_{11} N_S - \frac{1}{2} \sum'_{ij} v_{ijij} + \frac{1}{2} v_{1221} A_n - \frac{1}{2} v_{1221} N_S N_{VP}) \delta_{mn} \quad (2.4)$$

O segundo termo em (2.1) é :

$$\begin{aligned} \langle m_o | H \hat{U} Q \tilde{H}_1 | n_o \rangle &= \frac{b_{12}}{U} \sum'_{\langle ij \rangle} \sum'_{\sigma\sigma'} \langle m_o | [h_{ij} + v_{iiij} (N_{i\bar{\sigma}} + N_{j\bar{\sigma}}) + \\ &+ \sum'_{k \neq i,j} v_{ikjk} N_k] (C_{i\sigma}^+ C_{j\sigma} C_{j\sigma}^+ C_{i\sigma}) | n_o \rangle \end{aligned} \quad (2.5)$$

$C_{i\sigma}^+ C_{j\sigma} C_{j\sigma}^+ C_{i\sigma} | n_o \rangle$ é auto função de $N_{i\bar{\sigma}} + N_{j\bar{\sigma}}$ e de N_k , para $k = i, j$, com valor igual a um. Então :

$$\langle m_o | H \hat{U} Q \tilde{H}_1 | n_o \rangle = \frac{b_{12}}{U} \left[h_{12} + v_{1121} + \sum'_{k \neq 1,2} v_{1k2k} \right] A_n \delta_{mn} = \frac{b_{12} t_{12}}{U} A_n \delta_{mn} \quad (2.6)$$

onde t_{ij} é definido em (29). De modo análogo concluímos que o terceiro termo em (2.1) é :

$$\langle m_o | \tilde{H}_1 Q \hat{U} H | n_o \rangle = \frac{b_{12}}{U} t_{12} A_n \delta_{mn} \quad (2.7)$$

O quinto e o quarto termo em (2.1) são nulos pois, sendo proporcionais a b_{12} , na aproximação desejada apenas os termos de H_0 em H (6) são relevantes. Mas $|n_0\rangle$ e $|m_0\rangle$ são auto funções de H_0 , de modo que $\langle m_0 | H Q_m = 0$ e $Q_n H | n_0 \rangle$. O sexto e último termo de (2.1) é:

$$\begin{aligned} \langle m_0 | \tilde{H}_1 Q \hat{U} H \hat{U} Q \hat{H}_1 | n_0 \rangle &= \frac{b_{12}^2}{U} \sum_{pq} \sum_{\sigma\sigma'} \langle m_0 | C_{p\sigma}^+ C_{q\sigma'} Q \left[\sum_i h_{11} N_i + \right. \\ &+ \left. \sum_i V N_{i\uparrow} N_{i\downarrow} + \frac{1}{2} \sum_{ij} v_{ijij} N_i N_j \right] Q C_{q\sigma}^+ C_{p\sigma'} | n_0 \rangle = \\ &= \frac{b_{12}^2}{U^2} \sum_{pq} \sum_{\sigma\sigma'} (h_{11} N_S + V + \sum_{\langle ij \rangle} v_{ijij} - v_{1212}) \langle m_0 | C_{p\sigma}^+ C_{q\sigma'} Q C_{q\sigma}^+ C_{p\sigma'} | n_0 \rangle . \end{aligned} \quad (2.8)$$

$$\langle m_0 | \tilde{H}_1 Q \hat{U} H \hat{U} Q \tilde{H}_1 | n_0 \rangle = \frac{b_{12}^2}{U^2} \left[h_{11} N_S + V + \frac{1}{2} \sum_{\langle ij \rangle} v_{ijij} - v_{1212} \right] A_n \delta_{mn} . \quad (2.9)$$

Finalmente, notamos que os termos de H_3 em H (6) não contribuem para a equação (2.1). Somando (2.4), (2.6), (2.7) e (2.9) obtemos :

$$\begin{aligned} H_{mn} &= C_n^2 \left\{ (h_{11} N_S + \frac{1}{2} \sum_{\langle ij \rangle} v_{ijij}) \left(1 + \frac{b_{12}^2}{U^2} A_n \right) + \left[\frac{1}{2} v_{1221} - \right. \right. \\ &- \left. \left. 2 \frac{b_{12}}{U} t_{12} + (V - v_{1212}) \frac{b_{12}^2}{U^2} \right] A_n - \frac{1}{2} v_{1221} N_S N_{VP} \right\} \delta_{mn} \end{aligned} \quad (2.10)$$

Usando o valor de C_n dado em (102) temos :

$$\begin{aligned} H_{mn} &= \left\{ h_{11} N_S + \frac{1}{2} \sum_{ij} v_{ijij} - \frac{1}{2} v_{1221} N_S N_{VP} + \left[\frac{1}{2} v_{1221} - \frac{2 b_{12} t_{12}}{U} + \right. \right. \\ &+ \left. \left. (V - v_{1212}) \frac{b_{12}^2}{U^2} \right] A_n \right\} \delta_{mn} . \end{aligned} \quad (2.11)$$

Cálculo de H_{m+1} e H_{m-1}

$$\begin{aligned} \frac{H_{m\pm 1}}{C_{m\pm 1}} &= \langle m_0 \pm 1 | H | m_0 \pm 1 \rangle - 2 \langle m_0 \pm 1 | \tilde{H}_1 Q \hat{U} H | m_0 \pm 1 \rangle + \\ &+ \langle m_0 \pm 1 | \tilde{H}_1 Q \hat{U} H \hat{U} Q \tilde{H}_1 | m_0 \pm 1 \rangle - 2 \langle m_0 \pm 1 | \tilde{H}_1 Q \hat{U} (E_{m\pm 1}^1 - \tilde{H}_1 Q) \hat{U} H | m_0 \pm 1 \rangle. \end{aligned} \quad (2.12)$$

O quarto termo em (2.12) é nulo pois $|m_0 \pm 1\rangle$ é auto função de H_0 , que é o único termo relevante de H neste caso.

$$\frac{\langle m\pm 1 | H | m\pm 1 \rangle}{C_{m\pm 1}^2} = \langle m_0 \pm 1 | \left[\sum_i h_{11} N_i + \sum_i V N_i + N_{i+} + \frac{1}{2} \sum_{ij}' v_{ijij} N_i N_j \right] | m_0 \pm 1 \rangle + \delta_{m\pm 1}, \quad (2.13)$$

onde $S_{\pm 1}$ representa os termos de ordem um e dois e que não serão calculados. Neste ponto separamos os elementos de matriz correspondentes a $|m+1\rangle$ e a $|m-1\rangle$ em (2.13) obtendo :

$$\langle m+1 | H | m+1 \rangle = h_{11} (N_S+1) + V + \frac{1}{2} \sum_{ij}' v_{ijij} + N_{VP} v_{1212}, \quad (2.14)$$

$$\langle m-1 | H | m-1 \rangle = h_{11} (N_S-1) + \frac{1}{2} \sum_{ij}' v_{ijij} - N_{VP} v_{1212}. \quad (2.15)$$

Devido à sua complexidade, nem todos os termos incluídos em $S_{\pm 1}$ puderam ser simplificados. Considere, por exemplo, o terceiro termo em (2.12):

$$\begin{aligned} \langle m_0 \pm 1 | \tilde{H}_1 Q \hat{U} \sum_{ij}' v_{ijij} N_i N_j \hat{U} Q \tilde{H}_1 | m_0 \pm 1 \rangle &= \\ &= \frac{1}{U^2} \langle m_0 \pm 1 | \tilde{H}_1 Q \sum_{ij}' v_{ijij} N_i N_j Q \tilde{H}_1 | m_0 \pm 1 \rangle. \end{aligned}$$

$|m_0+1\rangle$ é uma combinação linear de estados-base de \tilde{H}_0 . Todos estes elementos da base contêm um sítio duplamente ocupado e cada termo do tipo $C_{pq}^+ C_{ij}$ de \tilde{H}_1 transfere um elétron de um sítio para outro produzindo um outro estado tal que o auto valor de $\sum_j N_i N_j$ depende de qual sítio da base estava duplamente ocupado e qual a sua localização em relação aos sítios p e q. Portanto, uma simplificação do elemento de matriz acima citado envolveria um conhecimento mais preciso dos auto estados $|m_0+1\rangle$, o que, pela condição de ortonormalização (121), corresponde a diagonalizar o operador

$$A = P_{m+1} \sum_{\langle ij \rangle} \sum_{\sigma\sigma'} C_{i\sigma}^+ C_{j\sigma'} Q_{m+1} C_{j\sigma}^+ C_{i\sigma} P_{m+1}$$

o que não é geralmente possível. Raciocínio análogo se aplica também para o estado $|m_0-1\rangle$.

Cálculo de $\left(\frac{\partial \tilde{H}}{\partial \lambda}\right)_n$

$$\begin{aligned} \frac{\left(\frac{\partial \tilde{H}}{\partial \lambda}\right)_m}{C_n^2} &= \frac{\langle n | \frac{\partial \tilde{H}}{\partial \lambda} | n \rangle}{C_n^2} = \langle n_0 | \frac{\partial \tilde{H}}{\partial \lambda} | n_0 \rangle + \langle n_0 | \tilde{H}_1 Q \hat{U} \frac{\partial \tilde{H}}{\partial \lambda} \hat{U} Q \tilde{H}_1 | n_0 \rangle - \\ &- 2 \langle n_0 | \tilde{H}_1 Q \hat{U} \frac{\partial \tilde{H}}{\partial \lambda} | n_0 \rangle + 2 \langle n_0 | \tilde{H}_1 Q \hat{U} \tilde{H}_1 Q \hat{U} \frac{\partial \tilde{H}}{\partial \lambda} | n_0 \rangle \end{aligned} \quad (2.16)$$

Para $\lambda = b_{12}$, $\frac{\partial \tilde{H}}{\partial \lambda} = \frac{1}{b_{12}} \tilde{H}_1$. Então o primeiro termo de (2.16) é nulo e temos:

$$\begin{aligned} \frac{\langle n | \frac{\partial \tilde{H}}{\partial \lambda} | n \rangle}{C_n^2} &= \frac{2}{b_{12}} \langle n_0 | \tilde{H}_1 Q \hat{U} \tilde{H}_1 Q \hat{U} \tilde{H}_1 | n_0 \rangle - \frac{2}{b_{12}} \langle n_0 | \tilde{H}_1 Q \hat{U} \tilde{H}_1 | n_0 \rangle + \\ &+ \frac{1}{b_{12}} \langle n_0 | \tilde{H}_1 Q \hat{U} \tilde{H}_1 \hat{U} Q \tilde{H}_1 | n_0 \rangle = \end{aligned}$$

$$= \frac{3}{b_{12}^2 U^2} \langle n_0 | \tilde{H}_1 Q \tilde{H}_1 Q \tilde{H}_1 | n_0 \rangle - \frac{2}{b_{12} U} \langle n_0 | \tilde{H}_1 Q \tilde{H}_1 | n_0 \rangle, \quad (2.17)$$

então

$$\langle n | \frac{\partial \tilde{H}}{\partial \lambda} | n \rangle = \frac{3b_{12}^2}{U} B_n - \frac{2b_{12}}{U} A_n, \quad (2.18)$$

com B_n definido em (147).

Para $\lambda = U_{12}$, $\frac{\partial \tilde{H}}{\partial \lambda} = \frac{\tilde{H}_2}{U_{12}}$ e temos :

$$\frac{\langle n | \frac{\partial \tilde{H}}{\partial U_{12}} | n \rangle}{C_n^2} = \frac{1}{U_{12}} \langle n_0 | \tilde{H}_1 Q \hat{U} \tilde{H}_2 \hat{U} Q \tilde{H}_1 | n_0 \rangle + \frac{1}{U_{12}} \langle n_0 | \tilde{H}_2 | n_0 \rangle. \quad (2.19)$$

Usando (111) temos :

$$\frac{\langle n | \frac{\partial \tilde{H}}{\partial U_{12}} | n \rangle}{C_n^2} = \frac{b_{12}^2}{U} D_n + \frac{1}{2} A_n - \frac{1}{2} N_S N_{VP}, \quad (2.20)$$

D_n é definido em (148).

$$\langle n | \frac{\partial \tilde{H}}{\partial U_{12}} | n \rangle = \frac{b_{12}^2}{U} (D_n - \frac{1}{2} A_n^2 + \frac{1}{2} N_S N_{VP} A_n) + (\frac{1}{2} A_n - \frac{1}{2} N_S N_{VP}). \quad (2.21)$$

∫

Para $\lambda = U$, $\frac{\partial \tilde{H}}{\partial \lambda} = \sum_i N_{i\uparrow} N_{i\downarrow}$ e temos :

$$\frac{\langle n | \frac{\partial \tilde{H}}{\partial U} | n \rangle}{C_n^2} = \sum_i \langle n_0 | \tilde{H}_1 Q \hat{U} N_{i\uparrow} N_{i\downarrow} \hat{U} Q \tilde{H}_1 | n_0 \rangle \quad (2-22)$$

As demais contribuições são nulas pois $|n_0\rangle$ contém apenas um elétron em cada sítio. Então temos:

$$\langle n | \frac{\partial \tilde{H}}{\partial U} | n \rangle = \frac{b_{12}^2}{U} A_n \quad (2-23)$$

Cálculo de $H_{\phi n}$ até primeira ordem.

$$\begin{aligned} \frac{H_{\phi n}}{C_n C_\phi} &= \frac{\langle \phi | H | n \rangle}{C_n C_\phi} = \langle \phi_0 | H | n_0 \rangle - \langle \phi_0 | H \hat{U}_n Q \tilde{H}_1 | n_0 \rangle - \\ &- \langle \phi_0 | \tilde{H}_1 Q \hat{U}_\phi H | n_0 \rangle \quad (2-24) \end{aligned}$$

Não existe contribuição de ordem zero em (2-24) e portanto temos:

$$\begin{aligned} \langle \phi_0 | H | n_0 \rangle &= \sum_{ij} \sum_{\sigma} \left[h_{ij} \langle \phi_0 | C_{i\sigma}^+ C_{j\sigma} | n_0 \rangle + \right. \\ &+ v_{iijj} \langle \phi_0 | (N_{i\bar{\sigma}} + N_{j\bar{\sigma}}) (C_{i\sigma}^+ C_{j\sigma}) | n_0 \rangle + \left. \sum_{k \neq i,j} v_{ikjk} \langle \phi_0 | N_k C_{i\sigma}^+ C_{j\sigma} | n_0 \rangle \right] \quad (2-25) \end{aligned}$$

$$\langle \phi_0 | H | n_0 \rangle = t_{12} \sum_{\langle ij \rangle} \sum_{\sigma} \langle \phi_0 | C_{i\sigma}^+ C_{j\sigma} | n_0 \rangle = \frac{t_{12}}{b_{12}} \langle \phi_0 | \tilde{H}_1 | n_0 \rangle \quad (2-26)$$

O segundo termo de (2-24) é:

$$\langle \phi_0 | H \hat{U}_n Q \tilde{H}_1 | n_0 \rangle = \frac{1}{U} \langle \phi_0 | \left[\sum_i h_{11} N_i + \sum_i V N_{i\uparrow} N_{i\downarrow} + \right.$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{1}{2} \sum_{ij}' v_{ijij} N_i N_j \Big] Q_n \tilde{H}_1 |n_o\rangle = \\
& = \frac{1}{U} \left[h_{11} N_s + V + \frac{1}{2} \sum_{ij}' v_{ijij} - v_{1212} \right] \langle \phi_o | \tilde{H}_1 | n_o \rangle \quad (2-27)
\end{aligned}$$

O terceiro termo de (2-24) é:

$$\begin{aligned}
\langle \phi_o | \tilde{H}_1 Q_\phi \hat{U}_\phi H | n_o \rangle & = -\frac{1}{U} \langle \phi_o | \tilde{H}_1 Q_\phi \left[\sum_i h_{11} N_i + \sum_i V N_{i\uparrow} N_{i\downarrow} + \right. \\
& \left. + \frac{1}{2} \sum_{ij}' v_{ijij} N_i N_j \right] | n_o \rangle \quad (2-28)
\end{aligned}$$

$$\langle \phi_o | \tilde{H}_1 Q_\phi \hat{U}_\phi H | n_o \rangle = -\frac{1}{U} (h_{11} N_s + \frac{1}{2} \sum_{ij}' v_{ijij}) \langle \phi_o | \tilde{H}_1 | n_o \rangle \quad (2-29)$$

Obtemos então:

$$H_{\phi n} = \langle \phi | H | n \rangle = \left[t_{12} + \frac{b_{12}}{U} (v_{1212} - V) \right] \frac{\langle \phi_o | \tilde{H}_1 | n_o \rangle}{b_{12}} \quad (2.30)$$

Cálculo de $\left(\frac{\partial \tilde{H}}{\partial \lambda}\right)_{n\phi}$ até primeira ordem.

$$\begin{aligned}
\frac{\left(\frac{\partial \tilde{H}}{\partial \lambda}\right)_{n\phi}}{C_n C_\phi} & = \frac{\langle n | \frac{\partial \tilde{H}}{\partial \lambda} | \phi \rangle}{C_n C_\phi} = \langle n_o | \frac{\partial \tilde{H}}{\partial \lambda} | \phi_o \rangle - \\
& - \langle n_o | \frac{\partial \tilde{H}}{\partial \lambda} \hat{U}_\phi Q_\phi \tilde{H}_1 | \phi_o \rangle - \langle n_o | \tilde{H}_1 Q_n \hat{U}_n \frac{\partial \tilde{H}}{\partial \lambda} | \phi_o \rangle \quad (2-31)
\end{aligned}$$

Para $\lambda = b_{12}$, o segundo termo de (2-31) é nulo e temos:

$$\langle n | \frac{\partial \tilde{H}}{\partial b_{12}} | \phi \rangle = \frac{1}{b_{12}} \langle n | \tilde{H}_1 | \phi \rangle = \frac{1}{b_{12}} \langle n_0 | \tilde{H}_1 | \phi_0 \rangle - \frac{1}{b_{12} U} \langle n_0 | \tilde{H}_1 Q_n \tilde{H}_1 | \phi_0 \rangle . \quad (2-32)$$

Para $\lambda = U_{12}$ o primeiro termo de (2-31) é nulo e temos:

$$\begin{aligned} \langle n | \frac{\partial \tilde{H}}{\partial U_{12}} | \phi \rangle &= \frac{1}{U_{12}} \langle n | \tilde{H}_2 | \phi \rangle = - \frac{1}{U_{12}} \langle n_0 | \tilde{H}_2 \hat{U}_\phi Q_\phi \tilde{H}_1 | \phi_0 \rangle - \\ &- \frac{1}{U_{12}} \langle n_0 | \tilde{H}_1 Q_n \hat{U}_n \tilde{H}_2 | \phi_0 \rangle , \end{aligned} \quad (2-33)$$

$$\langle n | \frac{\partial \tilde{H}}{\partial U} | \phi \rangle = \frac{1}{U_{12} U} \langle n_0 | \tilde{H}_2 Q_\phi \tilde{H}_1 | \phi_0 \rangle - \frac{1}{U_{12} U} \langle n_0 | \tilde{H}_1 Q_n \tilde{H}_2 | \phi_0 \rangle . \quad (2-34)$$

Para $\lambda = U$ o primeiro termo de (2-31) também é nulo e temos:

$$\langle n | \frac{\partial \tilde{H}}{\partial U} | \phi \rangle = - \sum_i \langle n_0 | \tilde{H}_1 Q_n \hat{U} N_{i\uparrow} N_{i\downarrow} | \phi_0 \rangle - \sum_i \langle n_0 | N_{i\uparrow} N_{i\downarrow} \hat{U}_\phi Q_\phi \tilde{H}_1 | \phi_0 \rangle , \quad (2-35)$$

$$\langle n | \frac{\partial \tilde{H}}{\partial U} | \phi \rangle = - \frac{1}{U} \langle n_0 | \tilde{H}_1 | \phi_0 \rangle . \quad (2-36)$$

Cálculo de I_λ

$$I_\lambda = \sum_\phi \langle n | \frac{\partial \tilde{H}}{\partial \lambda} | \phi \rangle \langle \phi | H | n \rangle . \quad (2-37)$$

Para $\lambda = U$, (2-36) e (2-30) fornecem:

$$I_U = - \frac{b_{12}}{U} \left[t_{12} + \frac{b_{12}}{U} (v_{1212} - v) \right] A_n . \quad (2-38)$$

Para $\lambda = b_{12}$, (2-32) e (2-30) fornecem:

$$I_{b_{12}} = \sum_{\phi} \frac{1}{b_{12}^2} \left[t_{12} + \frac{b_{12}}{U} (v_{1212} - V) \right] \langle n_o | \bar{H}_1 | \phi_o \rangle \langle \phi_o | \bar{H}_1 | n_o \rangle, \quad (2-39)$$

$$I_{b_{12}} = \left[t_{12} + \frac{b_{12}}{U} (v_{1212} - V) \right] A_n. \quad (2-40)$$

Finalmente, para $\lambda = U_{12}$, (2-34) e (2-30) fornecem:

$$I_{U_{12}} = \frac{b_{12}}{U} \left[t_{12} + \frac{b_{12}}{U} (v_{1212} - V) (D_n - F_n) \right], \quad (2-41)$$

Com D_n e F_n definidos em (148) e (149) respectivamente.

APÊNDICE III

O CASO DE DOIS SÍTIOS

No caso especial de dois sítios (molécula de Hidrogênio) o Hamiltoniano exato (6) se reduz a :

$$\begin{aligned}
 H = & h_{11}(N_1 + N_2) + V(N_{1+}N_{1+} + N_{2+}N_{2+}) + v_{1212} N_1 N_2 + \\
 & + \sum_{\sigma} [h_{12} + v_{1121}(N_{1\sigma} + N_{2\sigma})] (C_{1\sigma}^{\dagger} C_{2\sigma} + C_{2\sigma}^{\dagger} C_{1\sigma}) + \\
 & + v_{1221} \sum_{\sigma} \left[\frac{1}{2} (C_{1\sigma}^{\dagger} C_{2\sigma} + C_{2\sigma}^{\dagger} C_{1\sigma}) (C_{1\sigma}^{\dagger} C_{2\sigma} + C_{2\sigma}^{\dagger} C_{1\sigma}) - N_{1+} N_{2+} \right]. \quad (3.1)
 \end{aligned}$$

Este Hamiltoniano pode ser facilmente diagonalizado. Seja $|0\rangle$ o estado de vácuo e considere a seguinte base de funções :

$$|1,1\rangle = C_{1+}^{\dagger} |0\rangle, \quad (3.2.a)$$

$$|1,2\rangle = C_{1-}^{\dagger} |0\rangle, \quad (3.2.b)$$

$$|1,3\rangle = C_{2+}^{\dagger} |0\rangle, \quad (3.2.c)$$

$$|1,4\rangle = C_{2-}^{\dagger} |0\rangle, \quad (3.2.d)$$

$$|2,1\rangle = C_{1\uparrow}^+ C_{2\uparrow}^+ |0\rangle, \quad (3.3.a)$$

$$|2,2\rangle = C_{1\uparrow}^+ C_{2\downarrow}^+ |0\rangle, \quad (3.3.b)$$

$$|2,3\rangle = C_{1\downarrow}^+ C_{2\uparrow}^+ |0\rangle, \quad (3.3.c)$$

$$|2,4\rangle = C_{1\downarrow}^+ C_{2\downarrow}^+ |0\rangle, \quad (3.3.d)$$

$$|2,5\rangle = C_{1\uparrow}^+ C_{1\downarrow}^+ |0\rangle, \quad (3.3.e)$$

$$|2,6\rangle = C_{2\uparrow}^+ C_{2\downarrow}^+ |0\rangle, \quad (3.3.f)$$

$$|3,1\rangle = C_{1\uparrow}^+ C_{1\downarrow}^+ C_{2\uparrow}^+ |0\rangle, \quad (3.4.a)$$

$$|3,2\rangle = C_{1\uparrow}^+ C_{1\uparrow}^+ C_{2\uparrow}^+ |0\rangle, \quad (3.4.b)$$

$$|3,3\rangle = C_{2\uparrow}^+ C_{1\uparrow}^+ C_{2\downarrow}^+ |0\rangle, \quad (3.4.c)$$

$$|3,4\rangle = C_{2\downarrow}^+ C_{1\uparrow}^+ C_{2\uparrow}^+ |0\rangle, \quad (3.4.d)$$

$$|4,1\rangle = C_{2\uparrow}^+ C_{2\downarrow}^+ C_{1\uparrow}^+ C_{1\downarrow}^+ |0\rangle \quad (3.5)$$

Aplicando o Hamiltoniano (3.1) a cada uma destas funções base, obtemos ;

$$H|1,1\rangle = h_{11}|1,1\rangle + (t_{12}^- v_{1121}) |1,3\rangle, \quad (3.6.a)$$

$$H|1,2\rangle = h_{11}|1,2\rangle + (t_{12}^- v_{1121}) |1,4\rangle, \quad (3.6.b)$$

$$H|1,3\rangle = h_{11}|1,3\rangle + (t_{12}^- v_{1121}) |1,1\rangle, \quad (3.6.c)$$

$$H|1,4\rangle = h_{11}|1,4\rangle + (t_{12}^- v_{1121}) |1,2\rangle. \quad (3.6.d)$$

$$H|2,1\rangle = (2h_{11} + v_{1212} - v_{1221}) |2,1\rangle, \quad (3.7.a)$$

$$H|2,2\rangle = (2h_{11} + v_{1212} - v_{1221}) |2,2\rangle, \quad (3.7.b)$$

$$H|2,3\rangle = (2h_{11} + v_{1212}) |2,3\rangle + t_{12} (|2,6\rangle + |2,5\rangle) - v_{1221} |2,4\rangle, \quad (3.7.c)$$

$$H|2,4\rangle = (2h_{11} + v_{1212}) |2,4\rangle - t_{12} (|2,6\rangle + |2,5\rangle) - v_{1221} |2,3\rangle, \quad (3.7.d)$$

$$H|2,5\rangle = (2h_{11} + v) |2,5\rangle + t_{12} (|2,3\rangle - |2,4\rangle) + v_{1221} |2,6\rangle, \quad (3.7.e)$$

$$H|2,6\rangle = (2h_{11} + v) |2,6\rangle + t_{12} (|2,3\rangle - |2,4\rangle) + v_{1221} |2,5\rangle. \quad (3.7.f)$$

$$H|3,1\rangle = (3h_{11}+V+2v_{1212}-v_{1221})|3,1\rangle + (t_{12}+v_{1121})|3,3\rangle, \quad (3.8.a)$$

$$H|3,2\rangle = (3h_{11}+V+2v_{1212}-v_{1221})|3,2\rangle + (t_{12}+v_{1121})|3,4\rangle, \quad (3.8.b)$$

$$H|3,3\rangle = (3h_{11}+V+2v_{1212}-v_{1221})|3,3\rangle + (t_{12}+v_{1121})|3,1\rangle, \quad (3.8.c)$$

$$H|3,4\rangle = (3h_{11}+V+2v_{1212}-v_{1221})|3,4\rangle + (t_{12}+v_{1121})|3,2\rangle. \quad (3.8.d)$$

$$H|4,1\rangle = (4h_{11}+2V+4v_{1212} - 2v_{1221})|4,1\rangle. \quad (3.9)$$

Por combinação linear das equações (3.6) podemos diagonalizar a parte correspondente aos estados com um elétron :

$$H(|1,1\rangle+|1,3\rangle) = (h_{11}+t_{12}-v_{1121}) (|1,1\rangle + |1,3\rangle), \quad (3.10.a)$$

$$H(|1,1\rangle-|1,3\rangle) = (h_{11}-t_{12}+v_{1121}) (|1,1\rangle - |1,3\rangle), \quad (3.10.b)$$

$$H(|1,2\rangle+|1,4\rangle) = (h_{11}+t_{12}-v_{1121}) (|1,2\rangle + |1,4\rangle), \quad (3.10.c)$$

$$H(|1,2\rangle-|1,4\rangle) = (h_{11}-t_{12}+v_{1121}) (|1,2\rangle - |1,4\rangle). \quad (3.10.d)$$

Das equações (3.7), obtemos uma diagonalização parcial :

$$H|2,1\rangle = (2h_{11}+v_{1212}-v_{1221})|2,1\rangle, \quad (3.11.a)$$

$$H|2,2\rangle = (2h_{11}+v_{1212}-v_{1221})|2,2\rangle, \quad (3.11.b)$$

$$H(|2,3\rangle+|2,4\rangle) = (2h_{11}+v_{1212}-v_{1221}) (|2,3\rangle+|2,4\rangle), \quad (3.11.c)$$

$$H(|2,4\rangle-|2,3\rangle) = (2h_{11}+v_{1212}+v_{1221}) (|2,4\rangle-|2,3\rangle)-2t_{12}(|2,5\rangle+|2,6\rangle), \quad (3.11.d)$$

$$H(|2,5\rangle-|2,6\rangle) = (2h_{11}+V+v_{1221}) (|2,5\rangle+|2,6\rangle)-2t_{12}(|2,4\rangle-|2,3\rangle), \quad (3.11.e)$$

$$H(|2,6\rangle-|2,5\rangle) = (2h_{11}+V-v_{1221}) (|2,6\rangle-|2,5\rangle). \quad (3.11.f)$$

Das equações (3.8), obtemos :

$$H(|3,1\rangle+|3,3\rangle) = (3h_{11}+V+2v_{1212}-v_{1221}+t_{12}+v_{1121})(|3,1\rangle+|3,3\rangle), \quad (3.12.a)$$

$$H(|3,1\rangle-|3,3\rangle) = (3h_{11}+V+2v_{1212}-v_{1221}-t_{12}-v_{1121})(|3,1\rangle-|3,3\rangle), \quad (3.12.b)$$

$$H(|3,2\rangle+|3,4\rangle) = (3h_{11}+V+2v_{1212}-v_{1221}+t_{12}+v_{1121})(|3,2\rangle+|3,4\rangle), \quad (3.12.c)$$

$$H(|3,2\rangle-|3,4\rangle) = (3h_{11}+V+2v_{1212}-v_{1221}-t_{12}-v_{1121})(|3,2\rangle-|3,4\rangle), \quad (3.12.d)$$

Diagonalizando o bloco correspondente às equações (3.11.d) e (3.11.e), obtemos todos os auto valores e auto funções do Hamiltoniano (3.1). Os resultados estão na Tabela I.

O potencial químico do sistema para o caso de um número médio de eletrons igual a dois é dado por :

$$\langle N_e \rangle = \frac{\text{Tr}[\exp -\beta(H - \mu N)]N}{\text{Tr} \exp -\beta(H - \mu N)} = 2 \quad (3.13)$$

ou

$$1 + \left[\exp \frac{1}{2}\beta[(V+2v_{1212}-v_{1221})] \left\{ \exp\beta(t_{12}-v_{1121}) + \exp -\beta(t_{12}-v_{1121}) \right\} \exp\beta\alpha - \right. \\ \left. - \left[\exp\beta(t_{12}+v_{1121}) + \exp -\beta(t_{12}+v_{1121}) \right] \exp 3\beta\alpha \right] - \exp 4\beta\alpha = 0, \quad (3.14)$$

onde colocamos

$$\mu = h_{11} + \frac{V}{2} + v_{1212} - \frac{v_{1221}}{2} + \alpha \quad (3.15)$$

e α deve ser determinado. No caso em que $kt \ll t_{12} - v_{1121}$, encontramos para α os valores⁷:

$$\alpha = -s v_{1121} \text{ se } |t_{12}| > |v_{1121}| \quad (3.16.a)$$

e

$$\alpha = -s' t_{12} \text{ se } |t_{12}| < |v_{1121}| \quad (3.16.b)$$

onde s e s' são o sinal de t_{12} e v_{1121} , respectivamente⁷. Na Tabela I estão representadas as auto funções de H em termos de α e na Tabela II os auto valores de H e $H - \mu N$. Os estados de números 6,7 e 8 são os singletos e os estados 9,10 e 11 são os tripletos.

O Hamiltoniano \tilde{H} (47) também pode ser diagonalizado de modo análogo ao Hamiltoniano exato. Na Tabela III representamos as auto funções de \tilde{H} para os singletos e na Tabela IV, os auto valores de \tilde{H} e de $\tilde{H} - \tilde{\mu}N$, onde $\tilde{\mu}$ é o potencial químico que fixa o número de eletrons igual a 2.

$$\tilde{\mu} = b_{11} + \frac{U}{2} - \frac{U_{12}}{2} \quad (3.17)$$

obtido da condição

$$\langle \tilde{N}_e \rangle = \frac{\text{Tr} [\exp - \beta(\tilde{H} - \tilde{\mu}N)]N}{\text{Tr} \exp - \beta(\tilde{H} - \tilde{\mu}N)} = 2 \quad (3.18)$$

As auto funções e auto valores dos estados com $N_e \neq 2$ e dos tripletos são obtidos da Tabela I, fazendo as transformações convenientes.

Finalmente, os auto valores do Hamiltoniano de Hubbard (17) podem ser obtidos dos auto valores de \tilde{H} fazendo-se $U_{12} = 0$.

Nas figuras 1,2 e 3 colocamos os auto valores de $H - \mu N$, $\tilde{H}_H - \mu N$ e $\tilde{H} - \mu N$ utilizando para b_{11} , U , U_{12} e b_{12} os valores determinados pelo princípio variacional, isto é, equações (53) e (54) para \tilde{H}_H e (173) a (176) para \tilde{H} .

NÚMERO DO ESTADO	NÚMERO DE ELETRONS	AUTO FUNÇÃO DE H
1	0	$ 0\rangle$
2	1	$2^{-1/2}(1,1\rangle - 1,3\rangle)$
3	1	$2^{-1/2}(1,2\rangle - 1,4\rangle)$
4	1	$2^{-1/2}(1,1\rangle + 1,3\rangle)$
5	1	$2^{-1/2}(1,2\rangle + 1,4\rangle)$
6	2	$M^- [(2,4\rangle - 2,3\rangle) + C^- (2,5\rangle + 2,6\rangle)]$
7	2	$M^+ [(2,4\rangle - 2,3\rangle) + C^+ (2,5\rangle + 2,6\rangle)]$
8	2	$2^{-1/2}(2,6\rangle - 2,5\rangle)$
9	2	$ 2,1\rangle$
10	2	$ 2,2\rangle$
11	2	$2^{-1/2}(2,3\rangle + 2,4\rangle)$
12	3	$2^{-1/2}(3,1\rangle - 3,3\rangle)$
13	3	$2^{-1/2}(3,2\rangle - 3,4\rangle)$
14	3	$2^{-1/2}(3,1\rangle + 3,3\rangle)$
15	3	$2^{-1/2}(3,2\rangle + 3,4\rangle)$
16	4	$ 4,1\rangle$

TABELA I : AUTO FUNÇÕES DE H PARA DOIS SÍTIOS

$$\text{onde } C^\pm = \frac{1}{4t_{12}} \{ (v_{1212} - v) \pm [(v - v_{1212})^2 + 16 t_{12}^2]^{1/2} \},$$

$$M^\pm = [1 + (C^\pm)^2]^{-1/2}.$$

NÚMERO DO ESTADO	AUTO VALOR DE H.	AUTO VALOR DE H - μN
1	0	0
2	$h_{11} - t_{12} + v_{1121}$	$-\frac{V}{2} - v_{1212} + \frac{v_{1221}}{2} - t_{12} + v_{1121} - \alpha$
3	"	"
4	$h_{11} + t_{12} - v_{1121}$	$-\frac{V}{2} - v_{1212} + \frac{v_{1221}}{2} + t_{12} - v_{1121} - \alpha$
5	"	"
6	E^-	$-2h_{11} - V - 2v_{1212} + v_{1221} + E^- - 2\alpha$
7	E^+	$-2h_{11} - V - 2v_{1212} + v_{1221} + E^+ - 2\alpha$
8	$2h_{11} + V - v_{1221}$	$-2v_{1212} - 2\alpha$
9	$2h_{11} + v_{1212} - v_{1221}$	$-V - v_{1212} - 2\alpha$
10	"	"
11	"	"
12	$3h_{11} + V + 2v_{1212} - v_{1221} - t_{12} - v_{1121}$	$-\frac{V}{2} - v_{1212} + \frac{v_{1221}}{2} - t_{12} - v_{1121} - 3\alpha$
13	"	"
14	$3h_{11} + V + 2v_{1212} - v_{1221} + t_{12} + v_{1121}$	$-\frac{V}{2} - v_{1212} + \frac{v_{1221}}{2} + t_{12} + v_{1121} - 3\alpha$
15	"	"
16	$4h_{11} + 2V + 4v_{1212} - 2v_{1221}$	-4α

TABELA II : AUTO VALORES DE H E DE H - μN PARA DOIS SÍTIOS

$$\text{onde : } E^{\pm} = \frac{1}{2} \left\{ (V + v_{1212}) \pm \left[(V - v_{1212})^2 + 16 t_{12}^2 \right]^{1/2} \right\} + (v_{1212} + 2h_{11}) .$$

NÚMERO DO ESTADO	NÚMERO DE ELETRONS	AUTO FUNÇÃO DE \tilde{H}
6	2	$\tilde{M}^- [(2,4\rangle - 2,3\rangle) + \tilde{C}^- (2,5\rangle + 2,6\rangle)]$
7	2	$\tilde{M}^+ [(2,4\rangle - 2,3\rangle) + \tilde{C}^+ (2,5\rangle + 2,6\rangle)]$
8	2	$2^{-1/2} (2,6\rangle - 2,5\rangle)$

TABELA III : AUTO FUNÇÕES DE \tilde{H} PARA DOIS SÍTIOS

$$\text{onde : } \tilde{C}^\mp = \left\{ \frac{U_{12} - U}{2} \pm \left[\left(\frac{U_{12} - U}{2} \right)^2 + 4 b_{12} \right]^{1/2} \right\} \frac{1}{2b_{12}}$$

$$\tilde{M}^\pm = [1 + (\tilde{C}^\pm)^2]^{-1/2} \quad \cdot \quad \text{As demais auto funções são as mesmas das na Tabela I para o Hamiltoniano H.}$$

ESTADO	AUTO VALOR DE \tilde{H}	AUTO VALOR DE $\tilde{H} - \mu N$
1	0	0
2	$b_{11} - b_{12}$	$-\frac{U}{2} + \frac{U_{12}}{2} - b_{12}$
3	"	"
4	$b_{11} + b_{12}$	$-\frac{U}{2} + \frac{U_{12}}{2} + b_{12}$
5	"	"
6	\tilde{E}^+	$-\frac{U}{2} + U_{12} + \left[\frac{(U_{12} - U)^2}{4} + 4b_{12} \right]^{1/2}$
7	\tilde{E}^-	$-\frac{U}{2} + U_{12} - \left[\frac{(U_{12} - U)^2}{4} + 4b_{12} \right]^{1/2}$
8	$2b_{11} + U$	U_{12}
9	$2b_{11} - U_{12}$	$-U$
10	"	$-U$
11	"	$-U$
12	$2b_{11} + U - U_{12} - b_{12}$	$-\frac{U}{2} + \frac{U_{12}}{2} - b_{12}$
13	"	"
14	$2b_{11} + U - U_{12} + b_{12}$	$-\frac{U}{2} + \frac{U_{12}}{2} + b_{12}$
15	"	"
16	$4b_{11} + 2U + 2U_{12}$	0

TABELA IV : AUTO VALORES DE \tilde{H} E $\tilde{H} - \mu N$

$$\text{onde : } \tilde{E}^{\pm} = 2b_{11} + \frac{(U + U_{12})}{2} \pm \left[\frac{(U_{12} - U)^2}{4} + 4b_{12}^2 \right]^{1/2}$$

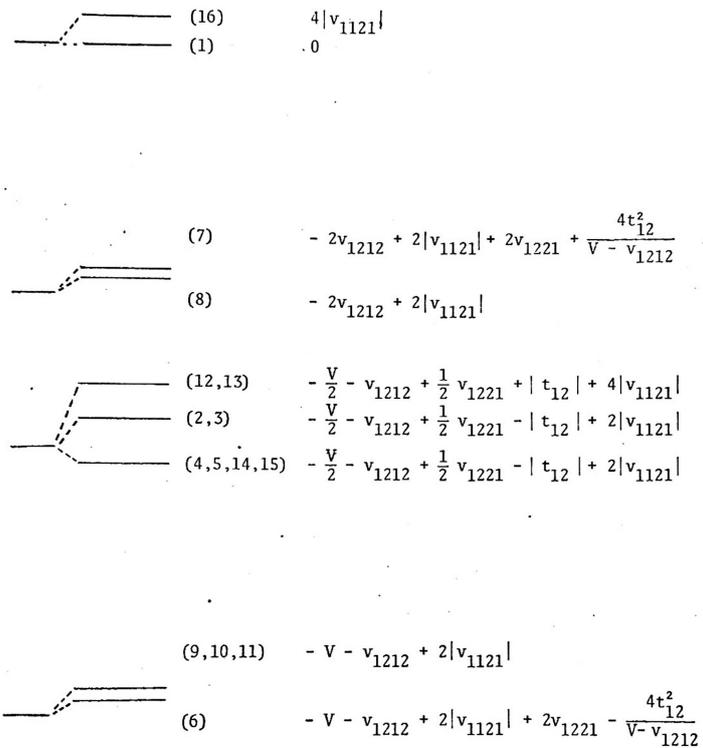


FIGURA 1: AUTO VALORES DE $H - \mu N$ PARA DOIS SÍTIOS E NÚMERO MÉDIO DE \underline{E} LETRONS IGUAL A 2.

Consideramos $t_{12} < 0$, $v_{1121} < 0$, $|t_{12}| > |v_{1121}|$ e $kt \ll ||t_{12}| - |v_{1121}||$. De acordo com a referência 7.

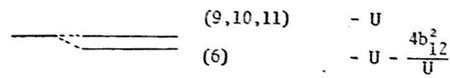
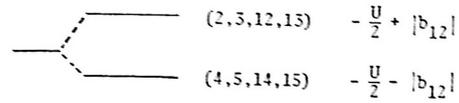
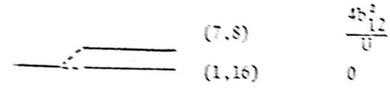


FIGURA 2: AUTO VALORES DE $\bar{H}_H - \mu N$ PARA DOIS SÍTOS E NÚMERO MÉDIO DE ELÉTRONS IGUAL A 2.

U e b_{12} são os valores obtidos pelo princípio variacional. De acordo com a referência 7.

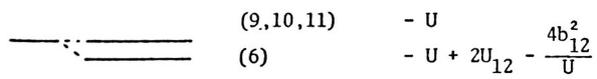
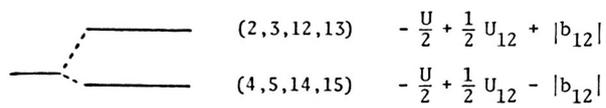
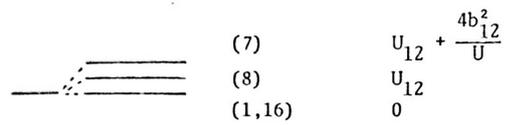


FIGURA 3: AUTO VALORES DE $\tilde{H} - \mu N$ PARA DOIS SÍTIOS E NÚMERO MÉDIO DE \underline{E} LETRONS IGUAL A 2.

b_{11} , U , b_{12} e U_{12} são os valores obtidos pelo princípio variacional. De acordo com a referência 7.