UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS

ESTRUTURA ELETRÔNICA DE UMA BANDA DE IMPUREZA

LAURO CARVALHO SANTANNA FILHO

São Carlos
1978

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS

LAURO CARVALHO SANTANNA FILHO

ESTRUTURA ELETRÔNICA
DE UMA BANDA DE IMPUREZA

Tese apresentada ao IFQSC,
para obtenção do título de
Doutor em Física

Orientador: Dr. Shinzo Nakai

Departamento de Física e Ciência dos Materiais
São Carlos - 1978

Banca Examinadora:

Dr. Shinzo Nakai - Orientador

Dr. Dyonisio Garcia Pinatti - DEMa/UFSCar

Dr. Guilherme Leal Ferreira - DFCM/IFQSC

Dr. Roberto Leal Lobo e Silva Filho - DFCM/IFQSC

Dr. Roberto Luzzi - UNICAMP

Aos meus pais,

minha esposa

e minhas filhas,

dedico essa Tese

AGRADECIMENTOS

Expresso o meu mais profundo agradecimento ao Dr. Shinzo Nakai pela sua orientação dedicada e sugestões inestimáveis. Manifesto minha dívida ao Dr. Sergio Mascarenhas por sua acolhida e ao Dr. Milton Ferreira de Souza pelos estímulos recebidos. Agradeço ao Prof. José Alberto Rodrigues Jordão pela atmosfera propícia ao trabalho de pesquisa. Sou grato também aos funcionários Srta. Luzia de Fátima Trebi, Sr. José Inácio Bertanha e Sr. Celso A. Bruno Salvadio pelos trabalhos de datilografia, desenho e gráfica, respectivamente. Finalmente, quero registrar o apoio financeiro dado pela Universidade Federal de São Carlos e pela CAPES a esse trabalho de Pós-Graduação.

INDICE

Lista das Ilustrações	I
Resumo	II
Abstract	III
Capítulo I - INTRODUÇÃO	1
Capítulo II - § 1. O Tratamento de Lifshitz	5
§ 2. O Tratamento de Matsubara-Toyosawa	19
§ 3. O Tratamento de Cyrot-Lackmann-Gaspard	28
Capítulo III - § 4. O Método Variacional	35
§ 5. Cálculo do Elemento de Matriz da Energia de Transfe rência	45
Capítulo IV - § 6. Análise Numérica	51
Capítulo V - DISCUSSÕES DOS RESULTADOS	66
Apêndice - EXPANSÃO CUMULANTE	68
Referências Bibliográficas	74

LISTA DAS ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Classificação de diagramas	22
Figura 2 - Representação gráfica de ξ e η	24
Figura 3 - Densidade de estados (M-T)	27
Figura 4 - Exemplo de diagrama redutível	32
Figura 5 - Densidade de estados (C.A.)	34
Figura 6 - Diagramas "self-avoiding"	40
Figura 7 - Deformação do caminho de integração	49
Figura 8 - Representação gráfica de $\Phi(X, \delta)$	53
Figura 9 - Representação gráfica de Z_1 e Z_2	55
Figura 10 - Mínimos de $\zeta(\lambda t, \delta)$	56
Figura 11 - Valores de δ para mínimos de $\zeta(\lambda t, \delta)$	58
Figura 12 - Mínimos de $\zeta(\lambda t, \delta)$ vs. λt	59
Figura 13 - $\zeta_m(\lambda t)$ em escala logarítmica	60
Figura 14 - Densidade de estados para $\lambda = 0.01$	62
Figura 15 - Densidade de estados para $\lambda = 0.05$	63
Figura 16 - Densidade de estados para $\lambda = 0.10$	64

RESUMO

A estrutura eletrônica de uma banda de impureza em um semiconductor altamente dopado é estudada num esquema de "ligação forte" usando-se uma expansão em cumulantes. As possíveis bandas resultantes dos estados excitados da impureza são desprezadas. Entretanto, usando o princípio variacional, introduzimos um parâmetro que especifica essa banda. A densidade de estados obtida, em virtude do cálculo variacional, difere das anteriores, de outros autores. Essa comparação nos dá uma visão crítica dos estudos teóricos sobre este problema. Ela mostra, em particular, explicitamente, que os modelos baseados em um único nível do átomo da impureza não são apropriados. Um possível aprimoramento seria idear um modo de incluir o nível 2p (a banda 2p) nos cálculos da densidade de estados.

ABSTRACT

The electronic structure of an impurity band in a heavily-doped semiconductor is studied in a tight-binding scheme using a cumulant expansion. We neglect the band built on the successive excited states of the impurity. However, using the variational principle, we introduce a parameter which specifies this single band. The obtained density of states differs from that of the previous authors because of the effect of variational calculation. This comparison gives a critical survey about the theoretical studies on this problem. In particular, it is shown explicitly that the model, which assumes a single level in the impurity atom, is not appropriate. Possible improvement is to devise to include 2p level (2p-band) in the calculation of density of states.

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

A Natureza nos apresenta três formas distintas de matéria condensada: cristais, sólidos amorfos e líquidos. É bastante curioso que existam somente três maneiras diferentes de agrupar átomos, e que tendo aproximadamente a mesma densidade, apresentem tão acentuadas diferenças em suas propriedades. Contudo, uma autêntica revolução vem sendo processada recentemente na metalurgia. E não é com frequência que podemos apreciar uma revolução num ramo tão importante da ciência e da tecnologia. Uma nova classe de materiais metálicos tem prendido o interesse de muitos pesquisadores⁽¹⁾. Esses materiais são singulares porque, apresentando propriedades metálicas, possuem uma estrutura bem mais próxima da dos sólidos amorfos do que os metais normais. Estes têm seus átomos regularmente dispostos formando uma estrutura periódica. Os sólidos amorfos, por outro lado, têm uma estrutura desordenada. A distinção entre essas duas classes de materiais é bastante marcante. Entretanto recentes progressos na tecnologia tornaram possível a obtenção, inclusive em escala industrial, de uma grande variedade dos novos vidros metálicos. Esses materiais oferecem um desafio aos pesquisadores, e prometem muito contribuir para um melhor conhecimento da matéria condensada, a par de uma variedade grande de aplicações.

O estudo dos materiais que são aleatórios na sua composição, ou na sua estrutura, receberam, por muitos anos, muito menor atenção por parte dos físicos, do que os materiais cristalinos, pela seguinte importante razão: A estrutura definida destes últimos permitiu considerável progresso teórico, assim como comparação criteriosa com trabalhos experimentais de vários cientistas. Para a metodologia tradicional da Física do Estado Sólido, a perda da periodicidade da rede é simplesmente um desastre. Os estados não são mais caracterizados pelo

número quântico $\vec{k}$ dado pela simetria translacional; os métodos da teoria de grupos não são mais aplicáveis; o uso dos resultados da conhecida teoria de bandas é questionável na interpretação de experimentos com sistemas aleatórios, e assim por diante. É portanto desejável desenvolver uma teoria quântica para sistemas desordenados.

Durante a última década, o interesse, tanto teórico como experimental, em materiais que apresentam aleatoriedade em suas propriedades, tem aumentado substancialmente. As razões são várias: Com relação aos semicondutores, tanto os semicondutores compostos como os semicondutores amorfos, começam a receber muita atenção como possíveis componentes para computadores. No aspecto teórico, o desenvolvimento de técnicas elaboradas de perturbação na teoria de muitos corpos, particularmente no uso da função de Green, tem permitido evitar as dificuldades próprias da equação diferencial que descreve as ondas de Schrödinger num meio aleatório. Por outro lado, o desenvolvimento dos computadores nos tem possibilitado manipular dados e obter informações sobre modelos razoavelmente grandes de sistemas desordenados. Tudo isso tem atraído, ultimamente, muitos físicos para o estudo desses sistemas⁽²⁾.

Nesta tese, o comportamento da densidade dos níveis de energia dos elétrons das impurezas em semicondutores é estudado na região metálica logo acima da transição de Mott⁽³⁾. As bandas de impureza nos semicondutores altamente dopados exibem um exemplo físico de desordem translacional onde a distribuição de impurezas pode ser considerada completamente aleatória. As impurezas encontram-se em posições substitucionais nos pontos da rede regular do semicondutor, mas a concentração é suficientemente baixa, permitindo tratá-las como completamente ao acaso.

À proporção que a concentração de impurezas aumenta, o nível de energia da impureza, localizado na faixa proibida do semicondutor, alarga-se, for

mando uma banda. Se a concentração de impurezas é baixa, a condução opera-se por saltos, necessitando, neste caso, de energia de ativação; enquanto que acima de certa concentração crítica de impurezas (a transição de Mott), a condução se torna metálica. Aqui nós estamos interessados no domínio de alta concentração, logo acima da transição de Mott, no regime metálico. Existem alguns trabalhos experimentais sobre a estrutura eletrônica da banda de impureza nessa faixa de concentração⁽⁴⁾. Esses trabalhos conduzem a um resultado que mostra uma acentuada redução na densidade de estados, na altura do nível da impureza.

Teoricamente, a banda de impureza foi estudada em termos da função de Green por Matsubara-Toyozawa, e os cálculos correspondentes foram feitos pelo método gráfico⁽⁵⁾. Mais tarde, Cyrot-Lackmann e Gaspard⁽⁶⁾ aperfeiçoaram a soma dos diagramas considerando a aproximação cumulante. Ambas aproximações são chamadas "single site" mas diferem no modo como os termos não "single site" são parcialmente incluídos. Os termos que causam essa diferença são aqueles que, para um cumulante de mesma ordem, incluem maior número de pontos. Contudo, esses dois distintos tratamentos não conduzem a nenhuma redução da densidade de estados nas vizinhanças do nível da impureza. Anteriormente a esses trabalhos Lifshitz⁽⁷⁾ mostrou que uma redução pode ocorrer devido ao "splitting" ligante-antiligante da banda. O resultado foi confirmado por cálculos fenomenológicos de outros autores⁽⁸⁾ que se seguiram avidamente, mas as aproximações usadas são válidas somente para baixas concentrações. Por outro lado, Luttinger e Friedberg⁽⁹⁾ estudaram o comportamento da densidade de estados no limite de energias muito baixas, (onde o limite de baixas energias no modelo deles corresponde a uma cauda no limite de altas energias em nosso modelo). Reformulando o problema em termos de movimento Browniano, eles usaram um método variacional para resolvê-lo, e provaram outro resultado do artigo de Lifshitz juntamente com a sua primeira correção.

A idéia nessa tese é que as falhas dos autores anteriores no tocante à redução na densidade de estados, resulta de um tratamento insatisfatório na aproximação cumulante⁽¹⁰⁾. Em outras palavras, a aproximação "single site" é insuficiente na soma dos diagramas no sentido de que o efeito ligante-antiligante não é adequadamente incluído. Para investigar esse aspecto, uma formulação variacional foi usada e os cálculos numéricos foram executados. Mostramos que nossos resultados diferem dos de Matsubara-Toyosawa e Cyrot-Lackmann-Gaspard, e concordam parcialmente com os de Lifshitz. No capítulo V daremos uma visão crítica dos vários métodos.

CAPÍTULO II

§ 1. O TRATAMENTO DE LIFSHITZ

A primeira coisa a ser considerada quando se deseja construir uma teoria quântica para um sistema condensado é a questão do espectro de energia do sistema. Nos últimos anos tem crescido muito o interesse pelas estruturas eletrônicas de sistemas desordenados. Muitas questões interessantes e hipóteses têm sido formuladas, embora não seja fácil provar estas últimas em bases rigorosas. Um estudo extensivo do problema foi feito primeiramente por Lifshitz⁽⁷⁾. Um dos pontos por ele abordados é a sistemática dos estados correspondentes a uma banda de impureza. Este, por si só, já é um problema muito interessante, sendo ponto de partida para um entendimento dos sistemas desordenados.

Os argumentos começam com o exemplo mais simples possível, ou seja, uma perturbação descrita pela função delta (um átomo de impureza, por exemplo, em $\mathbf{r}_j$):

$$U_j(\vec{r}) = U_0 \delta(\vec{r} - \vec{r}_j),$$

U_0 sendo constante. O Hamiltoniano não perturbado, cujo espectro é $E(\vec{k})$, é o de um cristal ideal:

$$H_0 = -\frac{1}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r})$$

onde $V(\vec{r})$ é o potencial periódico. A equação de Schrödinger é

$$(H_0 - E)\psi(\vec{r}) + U_0 \sum_j \delta(\vec{r} - \vec{r}_j) \psi(\vec{r}) = 0, \quad (1.1)$$

onde $\psi(\vec{r})$ é a função de onda de um elétron nesse potencial aleatório. A equação

(1.1) é resolvida dando

$$\psi(\vec{r}) = \frac{U_0}{(2\pi)^3} \sum_j \psi(\vec{r}_j) \int d\vec{k} \frac{e^{i\vec{k} \cdot (\vec{r} - \vec{r}_j)}}{E - E(\vec{k})}. \quad (1.2)$$

Fazendo $\vec{r} = \vec{r}_i$ em (1.2), obtemos

$$\psi(\vec{r}_i) - U_0 \sum_j F_{ij}(E) \psi(\vec{r}_j) = 0 \quad (1.3)$$

onde por definição

$$F_{ij}(E) \equiv F(E, \vec{r}_{ij}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\vec{k} \frac{e^{i\vec{k} \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}_j)}}{E - E(\vec{k})} \quad (1.4)$$

e

$$\vec{r}_{ij} = \vec{r}_i - \vec{r}_j.$$

Os níveis das impurezas, nos quais estamos interessados, são determinados de acordo com (1.3) a partir da condição

$$\det. [\delta_{ij} - U_0 F_{ij}(E)] = 0 \quad (1.5)$$

Inicialmente consideraremos o caso do átomo de uma impureza na origem. Nesse caso, como é evidente pela equação (1.3), o nível da impureza E_0 , se existir, é dado pela solução da equação

$$1 - U_0 F_0(E) = 0, \quad (1.6)$$

onde

$$F_0(E) \equiv F(E,0) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\vec{k} \frac{1}{E - E(\vec{k})}, \quad (1.7)$$

que corresponde à função de onda

$$\psi_0(\vec{r}) = \frac{T}{(2\pi)^3} \int d\vec{k} \frac{\exp(i\vec{k} \cdot \vec{r})}{E_0 - E(\vec{k})} \quad (1.8)$$

onde

$$T = U_0 \psi_0(0).$$

No caso de dois centros de impurezas separados pela distância $|\vec{r}_{12}|$, a equação para os níveis locais $\bar{e}$, de acordo com a equação (1.5), da forma

$$\det \begin{pmatrix} 1 - U_0 F_0(E) & -U_0 F(E, \vec{r}_{12}) \\ -U_0 F(E, \vec{r}_{21}) & 1 - U_0 F_0(E) \end{pmatrix} = 0. \quad (1.9)$$

As raízes de (1.9) tendem para E_0 quando $r_{12} \rightarrow \infty$. Onde

$$r_{12} \equiv |\vec{r}_{12}|.$$

Fazendo

$$E = E_0 - \epsilon$$

e usando (1.6) e (1.7), teremos

$$1 - U_0 F_0(E_0 - \epsilon) \approx U_0 B \epsilon$$

onde

$$B = \frac{1}{(2\pi)^3} \int \frac{d\vec{K}}{[E(\vec{K}) - E_0]^2} . \quad (1.10)$$

Admitindo que o espectro de energia $E(\vec{K})$ seja dado por

$$E(\vec{K}) = E_g^0 + \frac{K^2}{2\mu}$$

onde μ é a massa efetiva do elétron, e os valores de $E(\vec{K})$ são próximos de E_g^0 , limite inferior da banda de energia do cristal ideal. Obtemos então a aproximação:

$$F(E, \vec{r}_{12}) \approx -A \frac{e^{-\alpha r_{12}}}{r_{12}} \quad (1.11)$$

onde

$$\alpha^2 = 2\mu(E_g^0 - E)$$

e

$$A = \frac{\mu}{2\pi} .$$

A equação secular (1.9) torna-se portanto

$$\det \begin{pmatrix} \epsilon & v \frac{e^{-\alpha r_{12}}}{r_{12}} \\ v \frac{e^{-\alpha r_{12}}}{r_{12}} & \epsilon \end{pmatrix} = 0,$$

onde

$$v = \frac{A}{B}$$

e cujas raízes são

$$\epsilon_{1,2} = \pm v \frac{e^{-\alpha r_{12}}}{r_{12}}. \quad (1.12)$$

Os dois estados correspondentes a esses níveis são estados ressonantes e ambos pertencem igualmente aos dois centros de impurezas localizados em $\vec{r}_1$ e $\vec{r}_2$:

$$\psi_{1,2}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{1,0}(\vec{r}) \pm \psi_{2,0}(\vec{r})], \quad (1.13)$$

$$\psi_{j,0}(\vec{r}) = \psi_0(\vec{r} - \vec{r}_j).$$

Para um número arbitrário n de centros de impurezas localizados a gran de distâncias entre eles, os níveis $E = E_0 - \epsilon$ são determinados partindo-se da equação (1.5), ou seja:

$$\det \left[\epsilon \delta_{ik} + v \frac{e^{-\alpha r_{ik}}}{r_{ik}} (1 - \delta_{ik}) \right] = 0$$

Visto que o volume por átomo de impureza é c^{-1} , onde c é a concentração de impurezas, podemos introduzir a coordenada adimensional

$$x = r c^{1/3}$$

e considerar os átomos da impureza como distribuídos com probabilidade uniforme no espaço dos x . Introduzindo-se também a quantidade τ ,

$$1 \ll \tau = \alpha c^{-1/3},$$

que é o parâmetro grande da teoria, podemos reescrever a equação secular na seguinte forma:

$$\det \left[\delta_{ik} + \frac{\Xi e^{-\tau x_{ik}}}{x_{ik}} (1 - \delta_{ik}) \right] = 0 \quad (1.14)$$

onde

$$x_{ik} = |\vec{x}_i - \vec{x}_k|,$$

$$\eta = \epsilon c^{-1/3} v^{-1}$$

e

$$\Xi = \frac{1}{\eta}.$$

Antes de formular as regras gerais da sistemática dos níveis, observaremos alguns exemplos simples. No caso de existirem apenas dois centros de impurezas separados de uma distância x_{12} , teremos dois estados ressonantes, como

mostramos antes,

$$\eta_{1,2} = \pm \frac{e^{-\tau x_{12}}}{x_{12}}.$$

No caso de três centros, chamaremos as distâncias entre eles x_{12}, x_{23}, x_{31} , na ordem crescente. Então a equação (1.14) toma a forma

$$\eta^3 - \frac{\exp\{-2\tau x_{12}\}}{x_{12}^2} \eta + 2 \frac{\exp\{-\tau(x_{12}+x_{23}+x_{31})\}}{x_{12} x_{23} x_{31}} = 0. \quad (1.15)$$

Essa equação tem (com aproximação da ordem de $e^{-k\tau}$, $k > 0$), duas raízes resso
nantes

$$\eta_{1,2} = \pm \frac{\exp\{-\tau x_{12}\}}{x_{12}}$$

que correspondem à interação dos estados das impurezas mais próximas 1 e 2, e a raiz

$$\eta_3 = \frac{2 \exp\{-\tau(-x_{12}+x_{23}+x_{31})\}}{x_{23} x_{31}/x_{12}},$$

que corresponde ao estado da impureza 3, ligeiramente "contaminado" com os esta
dos 1 e 2.

Se nós introduzirmos a variável s através da expressão

$$|\eta| = \exp\{-s\tau\},$$

teremos (dentro da precisão logarítmica)

$$s_{12} = x_{12}$$

e

$$s_3 = x_{23} + x_{31} - x_{12}.$$

Introduziremos agora o perímetro de um polígono Γ de j vértices, construído pe los pontos x_k sem que nenhum dos vertices apareça duas vezes (os polígonos não têm vértices comuns):

$$L_m = \sum_{\Gamma} \ell(\Gamma^{(j)}) \quad , \quad \sum j = m. \quad (1.16)$$

Por exemplo, a equação (1.15) é escrita exatamente como

$$1 + \Lambda_2 \Xi^2 + \Lambda_3 \Xi^3 = 0, \quad (1.15)'$$

onde

$$\Lambda_2 = -\left\{ \frac{e^{-\tau(x_{23}+x_{32})}}{x_{23} x_{32}} + \frac{e^{-\tau(x_{12}+x_{21})}}{x_{12} x_{21}} + \frac{e^{-\tau(x_{13}+x_{31})}}{x_{13} x_{31}} \right\},$$

$$\Lambda_3 = \frac{e^{-\tau(x_{12}+x_{23}+x_{31})}}{x_{12} x_{23} x_{31}} + \frac{e^{-\tau(x_{13}+x_{32}+x_{21})}}{x_{13} x_{32} x_{21}}.$$

Então, cada Λ_m dos coeficientes na equação (1.15)' pode ser representado como a soma de todos os termos possíveis proporcionais a $\exp\{-\tau L_m\}$.

Se definirmos

$$L_m = \min L_m,$$

então, no limite de τ grande teremos

$$\tau^{-1} \ln |\Lambda_m| = -L_m$$

e

$$\tau^{-1} \ln |\Lambda_m \Xi^m| = ms - L_m, \quad (1.17)$$

onde temos

$$|\eta| = e^{-s\tau}, \quad \Xi = e^{s\tau}, \quad s = -\tau^{-1} \ln |\eta|. \quad (1.18)$$

No nosso exemplo (1.15), $L_2 = x_{12}$. Portanto, a equação (1.15)' é aproximada (no sentido da aproximação logarítmica) para

$$1 - e^{\tau(2s-L_2)} + e^{\tau(3s-L_3)} = 0. \quad (1.19)$$

A proporção que s vai crescendo partindo de zero, a primeira raiz satisfaz

$$2s = L_2 = 2 x_{12},$$

ou

$$s = x_{12},$$

que corresponde à raiz dupla

$$\eta_{1,2} = \pm |\eta|.$$

Quando s aumenta mais ainda, obtêm-se a segunda raiz:

$$2s - L_2 = 3s - L_3$$

ou

$$s = L_3 - L_2.$$

Agora podemos proceder à exposição do princípio geral da classificação dos níveis. Expandindo o determinante (1.14) em potências de Ξ tem-se

$$1 + \sum_{m=2}^n \Lambda_m \Xi^m = 0 \quad (1.20)$$

onde n é o número (finito) de impurezas. Usando as definições (1.16) - (1.18), consideremos a sequência de expoentes nessa equação, como na (1.19):

$$0, \quad 2s - L_2, \quad 3s - L_3, \quad \dots$$

Se nós introduzirmos as notações

$$L_{m+1} - L_m = a_m, \quad L_{m+2} - L_m = 2 b_m \quad (1.21)$$

o significado geométrico das quantidades L_m conduzem-nos às seguintes desigualdades:

$$a_m + a_{m+1} = 2 b_m > 0, \quad b_{m+1} > b_m. \quad (1.22)$$

À proporção que s aumenta partindo de zero, a primeira raiz ocorre em

$$2s = L_2.$$

Essa raiz corresponde aos dois níveis dos estados ligante e anti-ligante. Quando s aumenta mais ainda, de acordo com as desigualdades (1.22), raízes sucessivas ocorrem nos pontos determinados pela equação

$$ms - L_m = (m+2)s - L_{m+2} \quad , \quad 2s = 2b_m \quad (I)$$

ou pela equação

$$ms - L_m = (m+1)s - L_{m+1} \quad , \quad s = a_m. \quad (II)$$

O primeiro caso ocorre quando

$$b_m > a_m$$

e corresponde ao aparecimento de um par de raízes iguais. No segundo caso, que ocorre para a desigualdade reversa

$$a_m > b_m,$$

existem distintas raízes em vez das duas raízes iguais de (I). A cada uma delas corresponde um estado local.

Essa sistemática dá a expressão para s em função das distâncias x_{ik} , tendo em conta as desigualdades entre elas. Isso reduz, portanto, o problema da determinação da densidade de estados ao cálculo da densidade de probabilidade do volume especificado pelas desigualdades para obter o valor de s . Em outras palavras, dependendo das desigualdades satisfeitas pelos x_{ik} para as impurezas em volta de um dado centro, as quantidades s_j (que são os níveis de energia nu

ma escala logarítmica) são determinadas por um, dois, ou um número maior de distâncias x_{ik} . Escolhendo para cada caso um número adequado de pontos x_i , podemos representar s , por exemplo, na forma

$$s = \begin{cases} x_{12} & x_{1\ell}, x_{2\ell} > x_{12} ; \ell > 2 \\ x_{23} + x_{31} - x_{12} & x_{12} < x_{23}, x_{31} ; x_{1\ell} > x_{13} ; x_{2\ell} > x_{23} ; \\ & x_{3\ell} > x_{23} + x_{31} - x_{12} = s ; \ell > 3 \\ \sum a_{jk} x_{jk} & a_{jk} = 0, \pm \frac{1}{2}, \pm 1, \pm 2 ; \sum a_{jk} = 1. \end{cases} \quad (1.23)$$

As desigualdades que fixam as condições para cada um dos casos possíveis nos dão uma região no espaço das configurações dos x_j , cujos volumes relativos determinam a probabilidade de tais casos. Portanto a densidade de probabilidade para s é a soma de termos, um para cada caso possível em (1.23). Então,

$$P(s) = \sum_n P_n(s) \quad , \quad \int P(s) ds = 1. \quad (1.24)$$

As desigualdades (1.23) definem os respectivos volumes $\omega_1(x_{12})$, $\omega_2(x_{12}, x_{23}, x_{31})$, ..., os quais não contêm outras impurezas além daquelas de que os níveis s dependem. A probabilidade de um tal evento é $\exp\{-\omega\}$. Por exemplo,

$$\begin{aligned} P_1(s) &= \frac{d}{ds} \int_{x < s} e^{-\omega_1(x)} d\vec{x} \quad , \quad (x_{12} = x); \\ P_2(s) &= \frac{1}{2} \frac{d}{ds} \iiint_{\substack{x_{12} < x_{23}, x_{31} \\ x_{23} + x_{31} - x_{12} < s}} e^{-\omega_2(x_{12}, x_{23}, x_{31})} d\vec{x} d\vec{x}' . \\ (x_{13} = x \quad , \quad x_{12} = |\vec{x} - \vec{x}'| \quad , \quad x_{23} = x') \end{aligned} \quad (1.25)$$

O primeiro termo $P_1(s)$, que corresponde à equação

$$2s = 2 x_{12},$$

por exemplo, dá dois níveis com sinais diferentes. O volume $\omega_1(x_{12})$ ocupado pelo espaço comum das duas esferas que se interceptam pode ser calculado facilmente e dá

$$\omega_1(x_{12}) = \frac{9}{4} \pi x_{12}^3,$$

onde $x_{12} = s$. Portanto a probabilidade desejada $P_1(s)$ é

$$P_1(s) = e^{-\frac{9\pi}{4} s^3} \cdot 4 \pi s^2.$$

A variável mais conveniente é o volume

$$\Omega = \frac{4}{3} \pi s^3 = \frac{c}{\alpha^3} \left\{ \ln \left| \frac{v c^{1/3}}{\epsilon} \right| \right\}^3 \cdot \frac{4\pi}{3}$$

Em função dessa variável a distribuição $\rho(\Omega)d\Omega$ pode ser escrita na forma

$$\rho_1(\Omega) = e^{-\frac{27}{16} \Omega}. \quad (1.26)$$

Um fato surpreendente é que $\rho_1(\Omega)$ já nos dá quase $\frac{2}{3}$ da densidade total:

$$\int \rho_1(\Omega) d\Omega = \frac{16}{27}.$$

Por outro lado, visto que para $\Omega \rightarrow 0$ a probabilidade é simplesmente o volume $d\Omega$, ou seja: $\rho_1(0) = 1$, todos os outros termos vão para zero quando $\Omega \rightarrow 0$. Fi

nalmente, para Ω muito grande ($s \gg 1$) a contribuição mais importante é dada pelas configurações nas quais os vizinhos mais próximos estão a uma distância $x = s/2$ e os outros estão a distâncias arbitrárias entre si, fora de uma esfera de raio $s/2$. Isso nos dá

$$\rho(\Omega) |_{\Omega \gg 1} \sim \exp\left\{-\frac{\Omega}{8}\right\}.$$

A soma total (1.24) pode ser dividida em duas partes: O primeiro termo corresponde à contribuição originada das soluções da equação (I). Essa contribuição para a densidade espectral é simétrica em relação ao ponto E_0 : $E = E_0 - \epsilon$. O segundo termo corresponde à contribuição originada das soluções da equação (II). Sua contribuição para a densidade espectral é assimétrica.

Para $\epsilon = 0$, no nível da impureza ($s \rightarrow \infty$), ambas contribuições vão para zero nesse tratamento. O espectro, portanto, apresenta um vale em $\epsilon = 0$, e o máximo do espectro na vizinhança de $\epsilon = 0$ é separado em dois. Como pode ser concluído da presente análise, estados coletivos de todos os centros de impurezas têm probabilidade zero, em contraste com o que se passa nas estruturas periódicas.

§ 2. O TRATAMENTO DE MATSUBARA-TOYOSAWA

Como sabemos ⁽¹¹⁾, as impurezas em materiais cristalinos, tais como Ge e Si, são substitucionais. Entretanto a concentração é suficientemente baixa, o que nos permite tratá-las como distribuídas completamente ao acaso, tornando-se um exemplo típico de desordem translacional. Essas impurezas são responsáveis pelo aparecimento de estados eletrônicos na banda de energia proibida do semicondutor. Em virtude do alto valor da constante dielétrica, as funções de onda desses estados estendem-se por vários pontos da rede, permitindo uma superposição de funções de ondas dos elétrons de diferentes impurezas. Trabalharemos aqui numa faixa de concentração logo acima da transição de Mott e descreveremos o sistema pelo Hamiltoniano de um elétron,

$$H = \sum_i V_{ii} a_i^+ a_i + \sum_{i \neq j} V_{ij} a_i^+ a_j, \quad (2.1)$$

onde a soma é efetuada sobre todas as impurezas.

$$V_{mn} = V(|\vec{R}_m - \vec{R}_n|) \quad (2.2)$$

é o elemento de matriz da energia de transferência de um elétron, da posição m para a posição n ; a_i^+ e a_i representam os operadores de criação e destruição, respectivamente, de um elétron na posição i . As energias locais V_{ii} são todas iguais à energia do nível da impureza, E_0 , ignorando sua dependência dos efeitos das vizinhanças. As bandas formadas pelos sucessivos estados excitados da impureza são também ignoradas. Finalmente, quando a concentração c é menor do que o valor ⁽⁶⁾

$$c \sim \left(\frac{3E_0}{4\langle V^2 \rangle^{1/2} AV} \right)^{2/3}, \quad (2.3)$$

onde $\langle \dots \rangle_{AV}$ representa o valor médio sobre todas as distribuições possíveis da

impureza, a banda de impureza permanece separada da banda de condução, permitindo-nos desprezar a estrutura desta última. Isso acontece quando

$$0,02 < \lambda < 0,5 \quad (2.4)$$

onde

$$\lambda = \frac{\pi c}{\alpha^3} \quad (2.5)$$

e α é o inverso do raio de Bohr excitônico.

A função de Green desse problema é dada pela fórmula usual,

$$G(z) = \frac{1}{z - H}, \quad (2.6)$$

onde

$$z = E + i\varepsilon, \quad \varepsilon \rightarrow +0. \quad (2.7)$$

Expandindo (2.6) formalmente, obtemos para o elemento diagonal,

$$G_{mm}(z) = \frac{\delta_{mm}}{z} + \frac{V_{mm}}{z^2} + \sum_i \frac{V_{mi} V_{im}}{z^3} + \sum_{i,j} \frac{V_{mi} V_{ij} V_{jm}}{z^4} + \dots \quad (2.8)$$

A soma é efetuada sobre todas as impurezas. O elemento diagonal da função de Green é graficamente representado por uma soma sobre todos os gráficos que representam as várias "jornadas", começando e terminando na mesma impureza. Na verdade, nós estamos interessados na média dos elementos diagonais da função de Green, tomada sobre todas as configurações possíveis das impurezas. Depois de tomada a média, $\langle G_{mm}(z) \rangle_{AV}$ é obviamente independente da posição m , e nós chamamos de $G_{00}(z)$ o qual é dado por

$$G_{00}(z) = \frac{1}{z} + \frac{\langle V \rangle_{AV}}{z^2} + \frac{\langle \mu_2 \rangle_{AV}}{z^3} + \frac{\langle \mu_3 \rangle_{AV}}{z^4} + \dots, \quad (2.9)$$

o momento de ordem n , μ_n , sendo a soma das contribuições de todas as "jornadas"

de n passos. A média $\bar{e}$ feita praticamente trocando-se a soma sobre as impurezas pela soma sobre os pontos da rede multiplicada pela densidade dos átomos da impureza. Um cuidado especial deve ser tomado com os casos em que impurezas coincidem na soma, no cálculo de $\langle \mu_n \rangle_{AV}$. Esse fato é responsável pela complexidade dos cálculos ⁽¹²⁾.

A densidade de estados $\bar{e}$ dada por

$$n(E) = - \frac{1}{\pi} I_M [G_{00}(z)] \quad (2.10)$$

E a condição de normalização é satisfeita

$$\int_{-\infty}^{\infty} n(E) dE = 1.$$

Na aproximação de Matsubara-Toyosawa (que chamaremos M-T daqui por diante, seguindo a abreviação usual), nós levamos em conta todos os diagramas "self-avoiding" com os vértices "decorados" por todos os diagramas "self-avoiding" possíveis, portanto todos os diagramas articulados estão presentes e estimados exatamente, mas todos os diagramas chamados "pair", "triplet", etc., estão faltando. A figura 1 esclarece o significado dos termos comumente usados. Observe que todos os diagramas dos tipos (a) e (b) mostrados, são levados em conta por Matsubara-Toyosawa. Os diagramas do tipo (c) são desprezados. Tomemos a origem das energias no nível da impureza,

$$E_0 = 0. \quad (2.11)$$

Podemos então observar que a quantidade

$$\xi = z G_{00}(z) \quad (2.12)$$

é igual a unidade mais a soma dos gráficos que representam as várias "jornadas" começando e terminando no ponto 0. Podemos classificar esses gráficos de ξ pelo

"self avoiding"
"single site"
irredutível

(a)

"single site"
redutível

(b)

"pair"

(c)

Fig. 1 - Classificação de diagramas
(parcelas de μ_4).

número de retornos ao ponto inicial 0. Considerando somente aqueles gráficos nos quais diferentes jornadas não têm pontos intermediários comuns, encontramos o valor aproximado para ξ (Fig. 2),

$$\xi \approx 1 + \eta + \eta^2 + \dots = \frac{1}{1 - \eta} \quad (2.13)$$

onde

$$\eta = \frac{c\xi}{z^2} \int V(\vec{R}_1) V(-\vec{R}_1) dR_1 + \frac{(c\xi)^2}{z^3} \int V(\vec{R}_1) V(\vec{R}_2) V(-\vec{R}_1 - \vec{R}_2) \cdot d\vec{R}_1 d\vec{R}_2 + \dots \quad (2.14)$$

$\vec{R}_j$ representa a posição da j-ésima impureza e a integral é feita em todo o volume do semiconductor. Essa aproximação de M-T pode também ser feita com o formalismo dos cumulantes. Usando

$$V(\vec{R}) = (2\pi)^{-3} \int v(\vec{K}) e^{i\vec{K} \cdot \vec{R}} d\vec{K}, \quad (2.15)$$

obtemos

$$\eta = \frac{c\xi}{(2\pi)^3 z^2} \int d\vec{K} \frac{v^2(\vec{K})}{1 - \frac{c\xi}{z} v(\vec{K})}. \quad (2.16)$$

Das equações (2.13) e (2.16), concluímos que ξ é determinado por:

$$1 - \frac{1}{\xi} = - \frac{V(\vec{0})}{z} - \frac{1}{(2\pi)^3} \int \frac{d\vec{K}}{c\xi - z[v(\vec{K})]^{-1}}. \quad (2.17)$$

Usaremos agora o modelo mais simples para o estado da impureza, a função de onda do estado fundamental de um átomo semelhante ao átomo de hidrogênio:

$$\psi_m(\vec{r}) = \left(\frac{\alpha^3}{\pi}\right)^{1/2} \exp(-\alpha|\vec{r} - \vec{R}_m|). \quad (2.18)$$

Os elementos de matriz da energia de transferência são calculados como:

$$V(|\vec{R}_m - \vec{R}_n|) = \int \psi_m(\vec{r}) \frac{-q^2}{k_0 |\vec{r} - \vec{R}_m|} \psi_n(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.19)$$

Fig. 2 - Representação gráfica de ξ e η .

ou

$$V(R_{mn}) = -V_0(1 + \alpha R_{mn}) e^{-\alpha R_{mn}} \quad (2.20)$$

onde

$$V_0 = -V(0) = \frac{q^2 \alpha}{k_0} \quad (2.21)$$

sendo α o inverso do raio da primeira órbita, q a carga do elétron, k_0 a constante dielétrica e

$$R_{mn} = |\vec{R}_m - \vec{R}_n|. \quad (2.22)$$

A transformada de Fourier $v(\vec{K})$ em (2.15) é

$$v(\vec{K}) = -V_0 \frac{32\pi\alpha^3}{(\alpha^2 + K^2)^3}, \quad (2.23)$$

de onde tiramos que a equação (2.17) pode ser posta na forma:

$$(1 - \omega) + \frac{\omega}{\xi} = \frac{8}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{t^2 dt}{(t^2 + 1)^3 + \frac{a\xi}{\omega}}, \quad (2.24)$$

onde definimos as energias e concentração adimensionais

$$\omega = \frac{z}{V_0} \quad (2.25)$$

e

$$a = 32\pi\alpha^{-3} c. \quad (2.26)$$

A equação (2.24) pode ser posta na forma:

$$(1 - E) = \frac{8}{3\pi} \int_0^1 (1 - y^{1/3})^{1/2} y^{-1/2} \cdot \frac{1}{1 + 2af_1 y + a^2 |f|^2 y^2} dy, \quad (2.27)$$

$$\frac{1}{|f|^2} = \frac{8}{3\pi} \int_0^1 (1 - y^{1/3})^{1/2} \cdot y^{1/2} \cdot \frac{1}{1 + 2af_1y + a^2|f|^2y^2} dy, \quad (2.28)$$

onde

$$f = \frac{\xi}{\omega} \quad (2.29)$$

$$f = f_1 + if_2, \quad (2.30)$$

e E é medida em unidades de V_0

Finalmente, de (2.10) obtemos:

$$n(E) = - \frac{f_2}{\pi} \quad (2.31)$$

Esse resultado é mostrado na figura 3 para vários valores de λ .

$$a = 32\lambda.$$

Fig. 3 - Densidade de estados (M-T).
para diferentes valores de λ

§ 3. O TRATAMENTO DE CYROT-LACKMANN-GASPARD

Um diagrama "single site" é definido como sendo um diagrama "self-avoiding" ou um diagrama que pode ser separado em diagramas do tipo "self-avoiding". Um diagrama "pair", ("triplet", ...) é aquele que tem dois, (três, ...) pontos ligados por mais de um segmento e não é um diagrama "single-site" (figura 1). Seguindo essa terminologia, a aproximação M-T é uma aproximação "single-site".

Cyrot-Lackmann e J. P. Gaspard propuseram uma outra aproximação "single-site", diferente daquela proposta em M-T, nos termos não "single-site" parcialmente incluídos. Esses dois tratamentos são aqui comparados para elucidar o domínio de validade da aproximação "single-site".

Outra maneira de obter a densidade de estados é a partir dos momentos, usando-se as funções geratrizes dos momentos e dos cumulantes ou semi-invariantes (ver apêndice). Com esse propósito consideramos em primeiro lugar a "função partição" $Z_t(\{R\})$ definida por^{(13), (14)}

$$Z_t(\{R\}) = T_r(e^{-tH}), \quad (3.1)$$

onde H é dado pela equação (2.1). A notação $T_r(A)$ significa traço do operador A . Consideraremos t real e positivo. Para um sistema grande temos obviamente,

$$Z(t) \equiv \frac{1}{N} \langle Z_t(\{R\}) \rangle_{AV} = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-tE} n(E) dE, \quad (3.2)$$

onde relembramos que $\langle \dots \rangle_{AV}$ significa média sobre todas as distribuições possíveis da impureza. $R_1, R_2, \dots, R_N$ são as posições das N impurezas. O fator $\frac{1}{N}$ foi introduzido na equação (3.2) para obtermos a normalização da densidade dos n_i

veis de energia:

$$\int_{-\infty}^{\infty} n(E) dE = 1. \quad (3.3)$$

Para obtermos $n(E)$, portanto, precisamos determinar $Z(t)$ e depois calcular a transformada inversa de Laplace⁽¹⁵⁾:

$$n(E) = \frac{1}{2\pi i} \int_{\gamma-i\infty}^{\gamma+i\infty} e^{tE} Z(t) dt. \quad (3.4)$$

A integral acima é calculada ao longo de uma linha vertical no plano complexo de t , sendo a constante γ escolhida de modo que todas as singularidades de $Z(t)$ se situem à esquerda da linha vertical.

Como em M-T o Hamiltoniano é dado por

$$H = H_0 + U \quad (3.5)$$

onde

$$H_0 = \sum_i \epsilon_i a_i^+ a_i \quad (3.6)$$

e

$$U = \sum_{i \neq j} V_{ij} a_i^+ a_j. \quad (3.7)$$

É fácil mostrar que

$$e^{-t(H_0+U)} = \rho(t) e^{-tH_0}, \quad (3.8)$$

onde o operador $\rho(t)$ satisfaz

$$\frac{\partial \rho(t)}{\partial t} = -\rho(t) U(t) \quad (3.9)$$

e

$$U(t) = e^{tH_0} U e^{-tH_0}. \quad (3.10)$$

Portanto obtemos,

$$\rho(t) = 1 - \int_0^t \rho(\tau) U(\tau) d\tau, \quad (3.11)$$

ou

$$\rho(t) = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 \dots \int_0^{t_{n-1}} dt_n U(t_1) U(t_2) \dots U(t_n). \quad (3.12)$$

O operador $U(t)$ pode ser escrito como

$$U(t) = U - t [U, H_0] + \frac{(-t)^2}{2!} [[U, H_0], H_0] + \dots, \quad (3.13)$$

onde

$$[U, H_0] \equiv UH_0 - H_0U. \quad (3.14)$$

Visto nós estarmos considerando os níveis de todas as impurezas o mesmo, igual a E_0 , a equação (3.1) pode ser simplificada para

$$Z_t(\{R\}) = e^{-tE_0} T_r e^{-tU}. \quad (3.15)$$

Discutiremos com mais detalhes o tratamento de $T_r(e^{-tU})$ mais tarde; no momento limitaremos nossas considerações ao momento μ_4 . Aproveitando a oportunidade lembraremos que os momentos e cumulantes (semi-invariantes) para uma variável aleatória X são relacionados através da função geratriz dos momentos e da função geratriz dos cumulantes (ver apêndice) como

$$\langle e^{\xi X} \rangle_{AV} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\xi^n}{n!} \mu_n = \exp \left\{ \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\xi^n}{n!} k_n \right\} \equiv \exp K(\xi) \quad (3.16)$$

A média é feita trocando-se a soma sobre as impurezas por $c \int d\vec{R}$, onde c é a concentração de impurezas. No processo de tirar a média é necessário distinguir as possíveis coincidências de impurezas. A quantidade μ_4 agora torna-se (ver figura 1):

$$\begin{aligned} \mu_4 = c^3 \int V(\vec{R}_1) V(\vec{R}_2) V(\vec{R}_3) V(-\vec{R}_1 - \vec{R}_2 - \vec{R}_3) d\vec{R}_1 d\vec{R}_2 d\vec{R}_3 + \\ + 2c^2 \left[\int V(\vec{R}_1) V(-\vec{R}_1) d\vec{R}_1 \right]^2 + c \int V(\vec{R}) d\vec{R}. \end{aligned} \quad (3.17)$$

Um ponto de articulação é um ponto no qual a média pode ser exatamente desacoplada; por exemplo, figura 4. Um diagrama irreduzível é um diagrama tal que não pode ser desacoplado, isto é, não possui ponto de articulação. Finalmente, temos que tomar a média apenas dos diagramas irreduzíveis. Entretanto, para executar os cálculos das médias dos momentos, tem-se que enumerar todas as trajetórias possíveis, o que torna-se bastante intrincado à proporção que os momentos crescem.

Um cumulante k_n é expresso em termos dos momentos conforme equação (A.2). Um aspecto interessante do uso de cumulantes é que um número finito de termos na função geratriz dos cumulantes soma um número infinito de momentos. Cyrot-Lackmann e Gaspard aproximaram o cumulante k_n somente pela contribuição "self-avoiding" do momento μ_n : por exemplo, para μ_4 essa contribuição corresponde ao primeiro termo da equação (3.17) (ver figura 1),

$$k_n = c^{n-1} \frac{1}{(2\pi)^3} \int v^n(\vec{K}) d\vec{K}. \quad (3.18)$$

De (3.16) obtemos,

$$K(t) = \frac{-1}{(2\pi)^3 c} \left\{ \int d\vec{K} [1 - e^{ctv(\vec{K})}] \right\}, \quad (3.19)$$

Fig. 4 - Exemplo de diagrama redutível.

e usando-se a transformada inversa de Laplace, tem-se finalmente a equação (3.4), onde $z(t)$ é dado por

$$z(t) = \exp\left\{\frac{-1}{(2\pi)^3 c} \int [1 - e^{-ctv(\vec{K})}] d\vec{K}\right\}. \quad (3.20)$$

Introduzindo-se o parâmetro

$$\lambda = \frac{\pi c}{\alpha^3}, \quad (3.21)$$

a densidade de estados calculada numericamente para vários valores de λ é mostrada na figura 5.

Fig. 5 - Densidade de estados (C.A.).

CAPÍTULO III

FORMULAÇÃO DO PROBLEMA - (Continuação)

§ 4. O MÉTODO VARIACIONAL

O método que descrevemos a seguir tem a vantagem de nos proporcionar um esquema de aproximação: Um método variacional é introduzido com base no formalismo da função de Green de um modo natural.

Recentemente Luttinger e Friedberg⁽⁹⁾ estudaram o comportamento da densidade dos níveis de energia dos elétrons para um modelo simples de um sistema desordenado no limite de energias muito baixas. O problema é por eles formulado em termos do movimento Browniano. Eles provaram a hipótese de Lifshitz numa base matemática firme⁽¹⁶⁾. O modelo pode ser assim descrito: um elétron pode interagir com "impurezas" fixas, sendo que N "impurezas" distribuídas ao acaso ocupam um volume Ω . A hipótese de Lifshitz pode ser enunciada da seguinte forma: níveis eletrônicos de energia, para energias arbitrariamente pequenas, podem ser provenientes apenas de estados com funções de onda localizadas em regiões muito grandes e livres de impurezas. Pela conhecida desigualdade "isoperimétrica", essas regiões têm que ser esféricas. O nível mais baixo em um volume vazio esférico de raio R_0 , com a condição de contorno de que a função de onda tome o valor zero na sua superfície, é dado por

$$E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mR_0^2}$$

ou

$$R_0 = \left(\frac{\pi^2 \hbar^2}{2mE} \right)^{1/2}.$$

A probabilidade de tal região vazia existir é

$$P_{\Omega}(0) \propto e^{-c\Omega} = \exp\{-c(4\pi/3)R_0^3\},$$

onde

$$c = \frac{N}{\Omega}.$$

Então a densidade dos níveis de energias baixas é dada por

$$n(E) \sim \exp\{-c_3/E^{3/2}\}, \quad E \rightarrow 0,$$

onde a constante c_3 é dada por

$$c_3 = (4\pi/3) \cdot (\pi^2/2)^{3/2} \cdot c \cdot \left(\frac{\hbar^2}{m}\right)^{3/2}.$$

O que nós tentaremos investigar agora é um outro argumento de Lifshitz, sobre o espectro de energia próximo do nível da impureza, conforme mencionamos antes. Nosso ponto de partida será a equação (3.2), onde tomamos a média sobre as configurações das impurezas para o sistema descrito na seção 3. Procuraremos seguir de perto o tratamento matemático do artigo de Luttinger e Friedberg.

No cálculo do traço, consideraremos um sistema completo constituído de N estados representando um elétron em uma qualquer das impurezas respectivamente $a_i^+|0\rangle$, onde $|0\rangle$ representa o estado fundamental (ou estado vácuo). Na equação (3.2) temos

$$Z(t) = N^{-1} \langle T_{\vec{r}} \{ \exp(-t \sum_{i \neq j} V_{ij} a_i^+ a_j) \} \rangle_{AV}. \quad (4.1)$$

Agora trocaremos a ordem das operações média nas impurezas e cálculo do traço.

Visto que depois de tomada a média nas posições das impurezas não haverá posição preferencial, e que $\langle 0 | a_i \exp(-tU) a_i^\dagger | 0 \rangle$ não depende de $\vec{R}_i$, podemos escrever

$$Z(t) = \langle 0 | a_0 \langle \exp(-tU) \rangle_{AV} a_0^\dagger | 0 \rangle, \quad (4.2)$$

onde $\vec{R}_0$ agora é qualquer centro arbitrário de impureza e pode ser considerado como origem, $\vec{R}_0 = 0$. Do apêndice, nós temos

$$\langle \exp(-tU) \rangle_{AV} = \exp \langle \exp(-tU) - 1 \rangle_c, \quad (4.3)$$

onde $\exp(-tU)$ é uma exponencial ordenada e $\langle \dots \rangle_c$ é a chamada média cumulante. O índice c pode ser também interpretado como "conectado" no sentido das técnicas de representação gráfica.

O elemento de matriz V_{ij} pode ser expandido numa série de Fourier,

$$V_{ij} \equiv V(\vec{R}_i - \vec{R}_j) = \frac{1}{\Omega} \sum_{\vec{K}} v_{\vec{K}} \exp[i\vec{K} \cdot (\vec{R}_i - \vec{R}_j)]. \quad (4.4)$$

O vetor $\vec{K}$ é um vetor da rede recíproca que está confinado na primeira zona de Brillouin determinada pela simetria do cristal. A condição periódica de Born von Kármán é admitida para os átomos hospedeiros do semiconductor. A soma é efetuada sobre os N pontos dentro da zona de Brillouin. Verifica-se a conveniência de usar os operadores

$$\begin{aligned} A^\dagger(\vec{K}) &= \sum_{\{i\}} a_i^\dagger \exp(i\vec{K} \cdot \vec{R}_i), \\ A(\vec{K}) &= \sum_{\{j\}} a_j \exp(-i\vec{K} \cdot \vec{R}_j), \end{aligned} \quad (4.5)$$

no lugar de $a_i^\dagger$ e a_j . Em termos de $A(\vec{K})$, $A^\dagger(\vec{K})$ e $v_{\vec{K}}$ o operador U pode ser es

crito como

$$U = \frac{1}{\Omega} \sum_{\vec{K}} v_{\vec{K}} A^+(\vec{K}) A(\vec{K}). \quad (4.6)$$

A relação de comutação agora é dada por

$$[A(\vec{K}), A^+(\vec{K}')]_{+} = \sum_{\{j\}} \exp[i(\vec{K}' - \vec{K}) \cdot \vec{R}_j] \quad (4.7)$$

onde

$$[A, B]_{+} \equiv AB + BA.$$

A equação (4.7) pode ser mostrada usando-se a relação

$$[a_j, a_i^+]_{+} = \delta_{ij}.$$

Com esses preparativos, efetuaremos a média nas impurezas. Visto que as posições das impurezas estão incluídas apenas nos operadores $A(\vec{K})$ e $A^+(\vec{K})$, tomaremos a média somente aos pares $A^+(\vec{K}')A(\vec{K})$ no cálculo de (4.3); por exemplo, a média de (4.7) pode ser escrita como

$$\langle [A(\vec{K}), A^+(\vec{K}')]_{+} \rangle_{AV} = (2\pi)^3 c \delta(\vec{K}' - \vec{K}), \quad (4.8)$$

onde c é a concentração de impurezas, $c = N/\Omega$. O segundo membro da equação acima é obtido da seguinte forma:

$$\sum_{\{j\}} e^{i\vec{K} \cdot \vec{R}_j} \rightarrow \frac{N}{\Omega} \sum_n e^{i\vec{K} \cdot \vec{R}_n} = N \delta_{\vec{K}, \vec{0}} = (2\pi)^3 c \delta(\vec{K}).$$

Antes de calcularmos a média cumulante em (4.5), precisamos tomar um cuidado especial. No cálculo do traço já foi tirada a média dos operadores a_0 e a_0^+ implícitos na equação (4.3). Teremos portanto que deixar um $A^+(\vec{K})$ na extremidade esquerda e um $A(\vec{K}')$ na extremidade direita (sem tirar a média), para emparelhar com a_0 e a_0^+ da equação (4.5). Assim segue-se que

$$\begin{aligned} \langle \exp(-tU) \rangle_{AV} &= \exp \left\{ \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-t)^n}{n!} \left\langle \left[\frac{1}{\Omega} \sum_{\vec{K}} \vec{v}_{\vec{K}} \cdot A^+(\vec{K}) A(\vec{K}) \right]^n \right\rangle_c \right\} = \\ &= \exp \left\{ \int \frac{d\vec{K}}{(2\pi)^3} A^+(\vec{K}) A(\vec{K}) \left[(-t) v(\vec{K}) + \frac{(-t)^2}{2!} c v^2(\vec{K}) + \dots + \frac{(-t)^n}{n!} c^{n-1} v^n(\vec{K}) + \dots \right] + \right. \\ &\quad \left. + \text{termos incluindo os operadores } (\dots AA)_{AV} \right\}. \end{aligned}$$

Para chegarmos no resultado trocando a ordem dos operadores, por exemplo, $A(\vec{K}') A^+(\vec{K}'')$ $\rightarrow (2\pi)^3 c \delta(\vec{K}' - \vec{K}'') - A^+(\vec{K}'') A(\vec{K}')$, usando (4.8), e os últimos termos foram colecionados no parêntese final. Esses termos incluem, bem à direita, pelo menos dois operadores de destruição sucessivos operando para a direita, em $a_0^+|0\rangle$ (ou, bem à esquerda, pelo menos dois operadores de criação sucessivos operando para a esquerda, em $\langle 0|a_0$), o que dá uma contribuição nula. Ficamos então com

$$Z(t) = \langle 0|a_0 \exp \left\{ \frac{1}{(2\pi)^3 c} \int d\vec{K} A^+(\vec{K}) A(\vec{K}) (e^{-t c v(\vec{K})} - 1) \right\} a_0^+|0\rangle. \quad (4.9)$$

Os termos somados em (4.9) são expressos em diagramas na figura (6). Se adotarmos a aproximação

$$\langle 0|a_0 e^{-A} a_0^+|0\rangle \simeq \exp \{- \langle 0|a_0 A a_0^+|0\rangle\}, \quad (4.10)$$

teremos nada mais que a aproximação de Cyrot-Lackmann, expressa na equação

Fig. 6 - Diagramas "self-avoiding".

(3.20).

Uma das principais vantagens dessa formulação dos cumulantes é que ela nos permite, de uma maneira muito natural, usar um método variacional. Os argumentos de Lifshitz prosseguem assim:

Se nós considerarmos a densidade espectral perto do nível da impureza, o efeito das impurezas deve ser pequeno. Isso significa que a impureza mais próxima deve estar a uma grande distância. A probabilidade de que não haja nenhuma impureza numa esfera de raio x centrada na origem é proporcional a $\exp\{-\frac{4}{3}\pi x^3\}$. Portanto, a probabilidade de que o primeiro átomo de impureza esteja a uma distância x é proporcional a $\exp[-\Omega(x)] \cdot d\Omega/dx$, onde $\Omega = (4/3)\pi x^3$. O que se torna arbitrariamente pequeno quando x cresce. Isso ocasiona um vale, ou erosão, no espectro da energia perto do nível da impureza. Esse argumento de Lifshitz é essencialmente baseado na separação de níveis ligante-antiligante da banda. Estudaremos esse assunto a partir deste ponto. É fácil ver que o efeito do elemento da matriz de transição sobre a função de onda do elétron capturado em um átomo de impureza é fazê-la expandir. Isso significa adicionar um potencial repulsivo no modelo do átomo de hidrogênio. Ao invés disso, contudo, consideraremos uma modificação na função de onda do estado fundamental. No cálculo de V_{mn} , usaremos

$$\psi(\vec{r}, \delta) = \left(\frac{2\alpha^3}{\pi}\right)^{1/2} \frac{(2\alpha r)^\delta}{\{\Gamma(3+2\delta)\}^{1/2}} e^{-\alpha r}, \quad (4.11)$$

em vez da função de onda do estado fundamental, a qual pode ser obtida de (4.11) fazendo-se $\delta = 0$. α^{-1} é o raio da primeira órbita e, como pode ser verificado facilmente,

$$\int \psi^*(\vec{r}, \delta) \psi(\vec{r}, \delta) d\vec{r} = 1,$$

ou seja, $\psi(\vec{r}, \delta)$ está normalizada. Em outras palavras, estamos introduzindo um

parâmetro variacional δ para tratar a expansão da função de onda do elétron. De terminaremos o "melhor" δ usando o seguinte argumento: $Z(t)$ tem a forma $(X, \exp\{A\}X)$, onde o operador A e X podem ser determinados da equação (4.9). Então, temos pelo conhecido teorema de Jensen para funções convexas,

$$(X, \exp\{A\}X) \geq \exp\{(X, AX)\}. \quad (4.12)$$

A prova é dada passando-se para a representação Ψ_a na qual A é diagonal,

$$(X, \exp\{A\}X) = \sum_a |(X, \Psi_a)|^2 e^a = \sum_a P_a e^a, \quad \sum_a P_a \equiv \sum_a |(X, \Psi_a)|^2 = (X, X) = 1.$$

Pela desigualdade de Jensen, visto que e^x é uma função convexa,

$$\sum_a P_a e^a \geq \exp(\sum_a P_a a) = \exp\{(X, AX)\},$$

que é a equação (4.12)⁽¹⁷⁾. Portanto, usando (4.11) escolheremos δ tal que o segundo membro da equação (4.12) seja o maior possível, de modo que tenhamos a desigualdade mais forte possível para a nossa função tentativa (4.11). Adotando essa função de onda temos que levar em conta a translação $-B(\delta) a_0^+ a_0$ conforme equação (4.17). Então precisamos fazer

$$\exp\{-t[B(\delta) + \frac{1}{(2\pi)^3 ct} \int d\vec{K} (1 - e^{-t\epsilon v(\vec{K}, \delta)})]\}$$

máximo, ou fazer

$$\zeta(t, \delta) = B(\delta) + \frac{1}{(2\pi)^3 ct} \int d\vec{K} (1 - e^{-t\epsilon v(\vec{K}, \delta)}) \quad (4.13)$$

mínimo, onde

$$v(\vec{k}, \delta) = \int v(|\vec{R}|, \delta) e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}} d\vec{R},$$

$$v(|\vec{R}_i - \vec{R}_j|, \delta) = \int d\vec{r} \psi(|\vec{r} - \vec{R}_i|, \delta) \frac{-q^2}{k_0 |\vec{r} - \vec{R}_i|} \psi(|\vec{r} - \vec{R}_j|, \delta), \quad (4.14)$$

onde k_0 é a constante dielétrica e usaremos V_0 para o dobro da energia de ionização do primeiro estado, $q^2\alpha/k_0$. Na seção seguinte calcularemos $v(\vec{k}, \delta)$:

$$v(\vec{k}, \delta) = \frac{-\Gamma(1+\delta) \Gamma(2+\delta)}{\Gamma(3+2\delta)} \cdot 2^{2(1+\delta)} \cdot (16\pi) \frac{\chi(\vec{k})}{(1+K^2)^{3+\delta}} \quad (4.15)$$

$$\chi(K) = 1 + \frac{\text{sen}(\delta\phi)}{K} \left[\frac{3-K^2}{2} \cos(\delta\phi) + \frac{1-3K^2}{2} \cdot \frac{\text{sen}(\delta\phi)}{K} \right], \quad (4.16)$$

$\phi = \text{arc.tan. } K,$

onde $v(\vec{k}, \delta)$ e $\vec{k}$ são medidos por V_0 e α respectivamente, e $\Gamma(\delta)$ é a função gama.

A variação $B(\delta)$ do nível de impureza devido à função de onda variacional (4.11) é calculada como se segue: A energia cinética $\langle \vec{p}^2/2m \rangle$ é dada por

$$\int d\tau \psi^*(\vec{r}, \delta) \frac{\vec{p}^2}{2m} \psi(\vec{r}, \delta) = V_0 \left(\frac{1}{2} - \frac{\delta}{1+2\delta} \right).$$

A energia potencial, $-\langle \frac{q^2}{k_0 r} \rangle$, é dada por

$$\int d\tau \psi^*(\vec{r}, \delta) \frac{-q^2}{k_0 r} \psi(\vec{r}, \delta) = -V_0 \frac{1}{1+\delta}.$$

Portanto o nível de energia é deslocado por uma quantidade, medida em unidades de V_0 de

$$B(\delta) = \left(\frac{1}{2} - \frac{\delta}{1+2\delta}\right) - \frac{1}{1+\delta} + \frac{1}{2} = \frac{\delta^2}{(1+\delta)(1+2\delta)}, \quad (4.17)$$

onde a última parcela, $1/2$, é devida à energia ser medida a partir do nível da impureza, o estado fundamental do átomo de hidrogênio.

Usaremos agora quantidades adimensionais medindo a energia e o número de onda em termos de V_0 e α . Introduziremos também a concentração de impureza adimensional

$$\lambda = \frac{\pi c}{\alpha^3}, \quad (4.18)$$

permitindo-nos escrever $\zeta(t, \delta)$, (4.13), como

$$\zeta(\lambda t, \delta) = \frac{\delta^2}{(1+\delta)(1+2\delta)} + \frac{1}{2\pi\lambda t} \int_0^\infty \left(1 - e^{-\frac{\lambda t v(\vec{K})}{\pi}}\right) K^2 dK, \quad (4.19)$$

$$v(\vec{K}, \delta) = - \frac{\Gamma(1+\delta) \Gamma(2+\delta) 2^{6+2\delta} \pi}{\Gamma(3+2\delta) (1+K^2)^{3+\delta}} \left\{ 1 + \frac{\sin(\delta\phi)}{K} \left[\frac{3-K^2}{2} \cos(\delta\phi) + \frac{1-3K^2}{2} \frac{\sin(\delta\phi)}{K} \right] \right\}, \quad (4.20)$$

$$\phi = \arctan K. \quad (4.21)$$

O cálculo do mínimo de $\zeta(t, \delta)$ com relação a δ é feito numericamente no próximo capítulo. Para um dado valor de $\lambda t (\equiv x)$, nós calculamos $\zeta(x, \delta)$ como uma função de δ . Os valores mínimos $\zeta_m(x)$ são lançados em gráfico contra x e da simulação funcional deles será tomada, finalmente, a transformada inversa de Laplace.

§ 5. CÁLCULO DO ELEMENTO DE MATRIZ DA ENERGIA DE TRANSFERÊNCIA

Nesta seção descreveremos o cálculo do elemento de matriz da energia de transferência, ou de condução por salto, (4.15). Da equação (4.14) segue-se que

$$-(V(\vec{R})/V_0) = \frac{(2\alpha)^{2+2\delta}}{\Gamma(3+2\delta)} \int_0^\infty dr r^{1+\delta} e^{-\alpha r} \int_{-1}^1 d(\cos\theta) \{r^2 + R^2 + 2rR\cos\theta\}^{\delta/2} \cdot e^{-\alpha(r^2 + R^2 + 2rR\cos\theta)^{1/2}}$$

onde

$$R = |\vec{R}_i - \vec{R}_j|.$$

Usando

$$y = (r^2 + R^2 + 2rRx)^{1/2}, \quad rRdx = ydy, \quad x = \cos\theta,$$

obtemos

$$-(V_{ij}/V_0) = \frac{(2\alpha)^{2+2\delta}}{R \cdot \Gamma(3+2\delta)} \int_0^\infty r^\delta e^{-\alpha r} dr \int_{|r-R|}^{|r+R|} y^{1+\delta} e^{-\alpha y} dy.$$

Novamente mudaremos as variáveis:

$$\alpha R \rightarrow z, \quad \alpha r \rightarrow x, \quad \alpha y \rightarrow y$$

Assim reescreveremos

$$-(V_{ij}/V_0) \equiv I(z) = \frac{2^{2+2\delta}}{z \cdot \Gamma(3+2\delta)} \int_0^\infty x^\delta e^{-x} dx \int_{|x-z|}^{x+z} y^{1+\delta} e^{-y} dy. \quad (5.1)$$

Integrando por partes ficamos com

$$I(z) = \frac{2^{2(1+\delta)}}{z \cdot \Gamma(3+2\delta)} \left\{ \int_0^\infty x^\delta e^{-x} \left[|x-z|^{1+\delta} e^{-|x-z|} - (x+z)^{1+\delta} e^{-(x+z)} \right] dx + \right. \\ \left. + (1+\delta) \int_0^\infty x^\delta e^{-x} dx \int_{|x-z|}^{x+z} y^\delta e^{-y} dy \right\} = \frac{2^{2(1+\delta)}}{\Gamma(3+2\delta)} \{I_1(z) + I_2(z)\}, \quad (5.2)$$

onde

$$I_1(z) = \frac{1}{z} \int_0^\infty x^\delta e^{-x} dx \left[|x-z|^{1+\delta} e^{-|x-z|} - (x+z)^{1+\delta} e^{-(x+z)} \right]$$

e

$$I_2(z) = \frac{1+\delta}{z} \int_0^\infty x^\delta e^{-x} dx \int_{|x-z|}^{x+z} y^\delta e^{-y} dy.$$

Agora, $I_1(z)$ pode ser posto na forma

$$I_1(z) = e^{-z} z^{1+2\delta} \frac{\Gamma(1+\delta) \Gamma(2+\delta)}{\Gamma(3+2\delta)} - \frac{\Gamma(1+\delta)}{2^{1/2+\delta} \cdot \pi^{1/2}} z^{1/2+\delta} K_{1/2+\delta}(z), \quad (5.3)$$

onde a função de Bessel⁽¹⁸⁾ $\bar{e}$

$$K_{1/2+\delta}(z) = \sqrt{\frac{\pi}{2z}} \frac{e^{-z}}{\Gamma(1+\delta)} \int_0^\infty e^{-x} x^\delta \left(1 + \frac{x}{2z}\right)^\delta dx. \quad (5.4)$$

Contudo o que nós precisamos $\bar{e}$ da transformada de Fourier de (5.3), definida como

$$\text{T.F. de } f(z) = \int f(z) e^{-i\vec{K} \cdot \vec{z}} d\vec{z}.$$

O cálculo da transformada do primeiro termo de (5.3), o qual chamaremos de $I_1^{(1)}$, nos dá

$$\text{T.F. de } I_1^{(1)} = \frac{4\pi\Gamma(1+\delta)\Gamma(2+\delta)}{(1+K^2)^{2+\delta}} + \frac{\text{sen}\{(3+2\delta)\phi\}}{\text{sen } \phi}, \quad (5.5)$$

onde

$$\phi = \text{arc. tan. } K,$$

e K é medido em termos de α . A transformada do segundo termo, o qual chamaremos de $I_1^{(2)}$, é dada por

$$\text{T.F. de } I_1^{(2)} = \frac{-4\pi\Gamma(1+\delta)\Gamma(2+\delta)}{(1+K^2)^{2+\delta}}, \quad (5.6)$$

onde usamos ⁽¹⁹⁾

$$K_\nu(x) = \frac{\Gamma(\nu+1/2)2^\nu}{\pi^{1/2}x^\nu} \int_0^\infty \frac{\cos(xt)}{(t^2+1)^{\nu+1/2}} dt. \quad (5.7)$$

O cálculo da transformada de Fourier do segundo termo de (5.2), faremos para $-1 < \delta < 0$ e consideraremos a continuação analítica do resultado para a região $0 < \delta < 1$, porque o cálculo direto é enfadonho devido às integrações por partes. Usando a transformada de Laplace ⁽²⁰⁾

$$x^{-\delta} = \frac{1}{2\pi i} \int_{\sigma-i\infty}^{\sigma+i\infty} e^{sx} s^{-(1-\delta)} \Gamma(1-\delta) ds, \quad (5.9)$$

para $x^{-\delta}$ e $y^{-\delta}$ respectivamente, nós obtemos

$$I_2(z) = \frac{2(1-\delta)}{z} \left\{ \frac{(1-\delta)}{2\pi i} \right\}^2 \int_{\sigma-i\infty}^{\sigma+i\infty} ds s^{-(1-\delta)} \int_{\sigma-i\infty}^{\sigma+i\infty} dt t^{-(1-\delta)} \frac{e^{-(1-s)z} - e^{-(1-t)z}}{(1-t)^2 - (1-s)^2}. \quad (5.10)$$

O denominador do integrando, que constitui um fator difícil na integração, é absorvido na transformada de Fourier de $I_2(z)$, visto que

$$\int e^{-az} e^{-i\vec{K} \cdot \vec{z}} \frac{d\vec{z}}{z} = \frac{4\pi}{a^2 + K^2}.$$

Seguindo o prosseguimento usual, o caminho de integração, de s e t paralelo ao eixo imaginário é deformado como mostra a figura (7). Então obtemos

$$\text{T.F. de } I_2 = \frac{8\pi(1-\delta)}{\{\Gamma(\delta)\}^2} \int_0^\infty \frac{ds}{s^{1-\delta}} \cdot \frac{1}{(1+s)^2 + K^2} \cdot \int_0^\infty \frac{dt}{t^{1-\delta}} \cdot \frac{1}{(1+t)^2 + K^2}. \quad (5.11)$$

A integral original de (5.2) não é divergente para $0 < \delta < 1$; entretanto a deformação do caminho de integração para o eixo real não é possível para $-1 < \delta < 0$ em (5.11). Se nós quisermos usar esse método num cálculo direto partindo de (5.2), teremos que reduzir as potências x^δ e y^δ para $x^{\delta-1}$ e $y^{\delta-1}$ utilizando o recurso de integração por partes. De qualquer forma, a integral (5.11) é de fácil cálculo e resulta na função beta. O fator $[\Gamma(\delta)]^2$ no denominador é cancelado. Não há singularidades no resultado final, exceto quando o argumento da função gama toma valores inteiros negativos. Portanto, podemos considerar a continuação analítica de δ para $-\delta$ no resultado final e obtemos,

$$\text{T.F. de } I_2(z) = \frac{8\pi \Gamma(1+\delta) \Gamma(2+\delta)}{(1+K^2)^{2+\delta}} \left\{ \frac{\text{sen}[(1+\delta)\phi]}{\text{sen } \phi} \right\}^2. \quad (5.12)$$

Segue-se de (5.2) que

$$\text{T.F. de } I(z) = \frac{\Gamma(1+\delta) \Gamma(2+\delta)}{\Gamma(3+2\delta)} \cdot 2^{2(1+\delta)} \cdot (16\pi) \cdot \frac{\chi(K)}{(1+K^2)^{3+\delta}}, \quad (5.13)$$

onde

Fig. 7 - Deformação do caminho de integração.

$$\chi(K) = 1 + \frac{\text{sen}(\delta\phi)}{K} \left[\frac{3-K^2}{2} \cos(\delta\phi) + \frac{1-3K^2}{2} \cdot \frac{\text{sen}(\delta\phi)}{K} \right], \quad (5.14)$$

com

$$\phi = \text{arc. tan. } K.$$

Na obtenção do resultado final, tivemos somente passagens elementares porém um pouco tediosas devido aos reagrupamentos de funções trigonométricas. Finalmente nós temos

$$v(\vec{K}, \delta) = -V_0 \frac{\Gamma(1+\delta) \Gamma(2+\delta) 2^{1+2\delta}}{\Gamma(3+2\delta)} \cdot \frac{(32\pi) \chi(K)}{(1+K^2)^{3+\delta}}, \quad (5.15)$$

e no limite $\delta \rightarrow 0$

$$v(\vec{K}) = -V_0 \frac{32\pi}{(1+K^2)^3}.$$

Nos cálculos numéricos, medimos $v(\vec{K}, \delta)$ em unidades de V_0 e usamos

$$v(\vec{K}, \delta) = - v(\vec{K}, \delta) / (\pi V_0). \quad (5.16)$$

CAPÍTULO IV

§ 6. ANÁLISE NUMÉRICA

Antes de entrarmos no assunto principal deste capítulo, seria útil re capitularmos os resultados obtidos até aqui. A densidade de estados $\bar{n}$ é expressa pela equação (3.4) como

$$n(E) = \frac{1}{2\pi i} \int_{\gamma-i\infty}^{\gamma+i\infty} dt e^{tE-t\zeta_m(\lambda t)}, \quad (6.1)$$

onde $\zeta_m(\lambda t)$ é a função obtida minimizando-se $\zeta(\lambda t, \delta)$, em relação a δ :

$$\zeta(\lambda t, \delta) = \frac{\delta^2}{(1+\delta)(1+2\delta)} + \frac{1}{2\pi\lambda t} \int_0^\infty [1 - e^{\lambda V(K, \delta)t}] K^2 dK, \quad (6.2)$$

$$V(K, \delta) = \frac{\Gamma(1+\delta) \Gamma(2+\delta)}{\Gamma(3+2\delta)} \cdot \frac{2^{6+2\delta}}{(1+K^2)^{3+\delta}} \chi(K). \quad (6.3)$$

As funções $\zeta(\lambda t, \delta)$ e $v(K, \delta)$ já foram dadas em (4.19) e (4.20), respectivamente. A expressão para $\chi(K)$ é mostrada em (5.14) ($\phi = \text{arc. tan. } K$), e K é medido em unidades de α , e portanto adimensional.

O programa do presente estudo pode ser descrito como se segue: Usamos o teorema de Jensen, (4.12),

$$(X, \exp\{A\}X) \geq \exp(X, AX). \quad (6.4)$$

Introduzimos o parâmetro δ na função de onda do elétron da impureza, (4.11). Escolheremos δ de modo que o segundo membro de (6.4) seja o maior possível

vel, e conseqüentemente teremos a mais forte desigualdade. Existe, contudo, uma reserva nesta última afirmativa. A mais "forte" está restrita à seleção de uma função variacional. Defendemos nossa escolha de uma função variacional como fisicamente a mais plausível: O efeito de outra impureza B sobre o elétron de uma dada impureza A é de atração (no sentido de B). A influência é portanto de expandir sua função de onda. Se, por exemplo, o valor de δ que minimiza $\zeta(\lambda\tau, \delta)$ aproxima-se da unidade, isso significa que nossa aproximação falha nessa faixa de τ , portanto na faixa correspondente do espectro de energia, porque ignoramos todos os estados excitados.

Por outro lado, o segundo membro de (6.4) é o primeiro termo da expansão nos semi-invariantes,

$$\begin{aligned} \langle e^{-A} \rangle_{AV} = \exp \{ & - \langle A \rangle_{AV} + \frac{1}{2!} (\langle A^2 \rangle_{AV} - \langle A \rangle_{AV}^2) - \frac{1}{3!} [\langle A^3 \rangle_{AV} - \\ & - 3 \langle A \rangle_{AV} (\langle A^2 \rangle_{AV} - \langle A \rangle_{AV}^2) - \langle A \rangle_{AV}^3] + \dots \}, \end{aligned} \quad (6.5)$$

ver equação (A.1) no Apêndice. Comparando o resultado desse cálculo com os resultados dos cálculos anteriormente mostrados (de M-T e de Cyrot-Lackmann-Gaspard, essa última também chamada aproximação cumulante e abreviada por C.A.), poderemos melhor entender a contribuição dos cumulantes de ordem superior que foram ignorados.

Ainda mais, tendo em vista que nossa aproximação é uma extensão e um aprimoramento do tratamento C.A., pela aplicação do método variacional, podemos estudar as causas das discrepâncias entre os argumentos de Lifshitz e o resultado de MT-C.A. para o espectro de energia próximo ao nível da impureza.

Os estudos numéricos prosseguem-se com a análise do comportamento de $\chi(K)$ contra K , (5.14). Para observarmos claramente a mudança dos valores devido

Fig. 8 - Representação gráfica de $\Phi(x, \delta)$.

ao parâmetro variacional δ no elemento de matriz no espaço dos momentos, lançamos em gráfico a seguinte função

$$\Phi(x, \delta) \equiv \frac{V(x, \delta)}{\{32/(1+x^2)^3\}} = \frac{\Gamma(1+\delta) \Gamma(2+\delta)}{\Gamma(3+2\delta)} \cdot \frac{2^{1+2\delta}}{(1+x^2)^\delta} \chi(x) \quad (6.6)$$

$$\chi(x) = 1 + \frac{\text{sen}(\delta\phi)}{x} \left[\frac{3-x^2}{2} \cos(\delta\phi) + \frac{1-3x^2}{2} \cdot \frac{\text{sen}(\delta\phi)}{x} \right],$$

$$\phi = \text{arc. tan. } x$$

em vez de $\chi(x)$, onde $V(x, \delta)$ é dado em (6.3) e $\Phi(x, 0) = 1$. A figura (8) mostra que as funções $\Phi(x, \delta)$, para diferentes valores de δ , cruzam-se quando x varia. Contudo, esse comportamento complexo pouco contribui para a integral (6.7) devido ao fator $(1+x^2)^{-3}$ em $V(x, \delta)$ e x^2 no integrando. A contribuição para a integral vem, principalmente, das regiões de x onde os valores de $\Phi(x, \delta)$ decrescem monotonicamente quando δ cresce.

A próxima figura (Fig. 9) exhibe o comportamento das duas funções em $\zeta(\lambda t, \delta)$, (6.2).

$$Z_1 = \delta^2 / \{(1+\delta) (1+2\delta)\},$$

$$Z_2 = (2\pi\lambda t)^{-1} \int_0^\infty [1 - e^{-\lambda t V(x, \delta)}] x^2 dx. \quad (6.7)$$

Podemos observar que Z_1 é uma função monotônica crescente de δ , enquanto que o segundo termo Z_2 decresce monotonicamente quando δ cresce.

Ambas foram traçadas para vários valores de λt . Agora é fácil observar que os valores de δ , os quais minimizam $\zeta(\lambda t, \delta)$ para um dado valor de λt , aumentam quando λt diminui. Na figura (10) obtivemos os pontos mínimos de $\zeta(\lambda t, \delta)$ em relação a δ . Como exemplos, foram mostrados os comportamentos de $\zeta(\lambda t, \delta)$,

Fig. 9 - Representação gráfica de Z_1 e Z_2 .

Fig. 10 - Mínimos de $\zeta(\lambda t, \delta)$.

próximo dos mínimos, para $\lambda_t = 1, 10$ e 100 , respectivamente. É importante notar que $\zeta(\lambda_t, \delta)$ toma seu valor mínimo em $\delta = 0,98$ para $\lambda_t = 1/2$. Esse fato significa que nossa função de onda tentativa aproxima-se rapidamente da função de onda do primeiro estado excitado quando λ_t se torna menor do que um, e consequentemente o presente tratamento não é mais válido. A próxima curva (Fig. 11) revela realisticamente uma acentuada subida dos valores de δ abaixo de $\lambda_t = 2$. Visto que esta região de λ_t , $0 < \lambda_t < 1$, onde nosso tratamento não é justificado, é extremamente pequena comparada com a região inteira de λ_t , vamos inicialmente ser coniventes com esse fato e calcular a densidade de estados. A menos que a contribuição para a integral (6.1) dessa pequena região seja extremamente grande, obteremos uma aproximação razoável.

A quantidade $\zeta(0)$, obtida de (6.2) para $\delta = 0$, nada mais é que z_2 , portanto a função que foi usada para calcular a densidade de estados no lugar de $\zeta_m(\lambda_t)$, que é a função obtida minimizando $\zeta(\lambda_t, \delta)$, em relação a δ :

$$\zeta(0) = (2\pi\lambda_t)^{-1} \int_0^\infty (1 - e^{-32\lambda_t(1+x^2)^{-3}}) \cdot x^2 dx. \quad (6.8)$$

Podemos então reconhecer claramente o efeito do nosso cálculo variacional. Em particular, a diferença entre as duas funções se torna maior para valores de λ_t menores, e finalmente se torna muito grande abaixo de $\lambda_t \sim 1$, embora nosso tratamento não seja ai justificado. Ver Fig. (12).

Por fim, temos que proceder na integração (6.1). Para esse objetivo, precisamos de uma forma funcional de $\zeta_m(\lambda_t)$: Lançamos as curvas da figura (12) no diagrama semi-log., Fig. (13). A abcissa tem uma escala de logaritmo com base 10. A curva de ζ_m para $\lambda_t \geq 1$ é o resultado do nosso cálculo na figura (12), e a curva obtida pelo computador nos dá⁽²¹⁾.

Fig. 11 - Valores de δ para mnimos de $\zeta(\lambda t, \delta)$.

Fig. 12 - Míñimos de $z(\lambda t, \delta)$ vs. λt .

Fig. 13 - $\zeta_m(\lambda t)$ em escala logarítmica.

$$\zeta_m(x) = a_0 + a_1x + a_2x^2 + a_3x^3,$$

$$a_0 = 0,2388; a_1 = -0,1694; a_2 = 0,04059; a_3 = -0,002610$$

Estendemos esta função para a região $0 < \lambda t \leq 1$. Traduzindo esse resultado em termos de logaritmo natural, teremos

$$\zeta_m(\lambda t) = a_0 + b_1 \ell_n(\lambda t) + b_2 [\ell_n(\lambda t)]^2 + b_3 [\ell_n(\lambda t)]^3, \quad (6.9)$$

onde

$$a_0 = 0,2388; b_1 = -0,073570; b_2 = 0,007656; b_3 = -0,0002138$$

Para efeito de computação numérica, a equação (6.1) pode ser escrita co
mo

$$n(E) = \frac{1}{\pi} \int_0^\infty e^{tF_2(\lambda t)} \cdot \cos\{t(E + F_1(\lambda t))\} dt, \quad (6.10)$$

onde as duas funções são

$$F_1(\lambda t) = A_0 + A_1 \ell_n(\lambda t) + A_2 \{\ell_n(\lambda t)\}^2 + A_3 \{\ell_n(\lambda t)\}^3,$$

$$F_2(\lambda t) = B_0 + B_1 \ell_n(\lambda t) + B_2 \{\ell_n(\lambda t)\}^2, \quad (6.11)$$

e seus coeficientes são numericamente dados por

$$A_0 = 0,2199; A_1 = -0,07199; A_2 = 0,007656; A_3 = -0,0002138$$

e

$$B_0 = -0,1147; B_1 = 0,02405; B_2 = -0,001008, \quad (6.12)$$

Fig. 14 - Densidade de estados para $\lambda = 0.01$.

Fig. 15 - Densidade de estados para $\lambda = 0.05$.

Fig. 16 - Densidade de estados para $\lambda = 0.10$.

respectivamente. A densidade de estados calculada $\bar{\epsilon}$ é mostrada nas figuras (14-16) para três concentrações diferentes de impureza. A discussão relativa aos resultados é apresentada no próximo capítulo.

CAPÍTULO V

DISCUSSÕES DOS RESULTADOS

A densidade de estados obtida é mostrada nas Figs. 14-16 para três valores diferentes da concentração. Verificamos uma grande discrepância entre nossos resultados e os apresentados por outros autores⁽⁶⁾.

Quando a concentração de impurezas vai crescendo, os elétrons podem saltar para centros mais distantes. No tratamento C. A. (aproximação cumulante), a densidade de estados aumenta para altas energias e não mostra nenhum sinal de redução. O tratamento variacional, contudo, revela que os resultados não são bem assim; nesse caso outros diagramas além dos incluídos na C. A. também contribuem. No nosso cálculo, a Fig. (10) nos mostra que para $0 < \lambda t \leq 1$ o valor de δ na equação (4.11) aproxima-se da unidade. Isso significa que o modelo, o qual considera somente o nível fundamental e ignora todos os níveis excitados, falha nessa região $\lambda t \leq 1$. Mesmo toda a região de t dada por $0 < t \leq 1$ não contribui necessariamente de modo apreciável, para a densidade de estados, (6.10). Em virtude da dependência exponencial no integrando, somente os menores valores de t são importantes.

Resumindo, tratamos o presente problema essencialmente com a aproximação "single-site" e o modelo de um único nível representado pela função de onda (4.11). Usando o princípio variacional, determinamos o parâmetro variacional δ que é uma função de λt . Como mostra a Fig. (11), δ cresce rapidamente quando λt aproxima-se de zero, enquanto que a contribuição apreciável para a densidade de estados vem também dessa região, $0 < \lambda t \leq 1$.

Portanto, concluímos que o modelo de um único nível não é justificado no sentido de causar contradição. Isto é, o valor de δ varia num grande intervalo

lo. Como podemos observar comparando $\zeta(0)$ com ζ_m nas Figs. (12) e (13), a diferença entre essas funções é muito grande na região onde λt é pequeno, enquanto que em (6.10) a contribuição dessa região é importante.

Se considerarmos a cauda da densidade de estados, $E \approx 0$, podemos observar que a contribuição dominante vem da região onde t é grande. Nessa região δ pode ser considerado como praticamente constante, e portanto o modelo de um único nível dá uma boa aproximação.

Nosso resultado concorda com o obtido por Lifshitz abaixo do nível da impureza. Contudo, parece que se pudéssemos incluir pelo menos o nível $2p$ e aumentar os valores de ζ_m na região de valores pequenos de λt , poderíamos talvez obter valores diferentes de zero para a densidade de estados acima do nível da impureza.

APÊNDICE

EXPANSÃO CUMULANTE

É sabido que os cumulantes representam um papel importante na teoria de probabilidade⁽²²⁾. Acharmos que uma boa referência para esse assunto é um artigo de R. Kubo⁽¹⁰⁾. Recapitularemos aqui algumas fórmulas relevantes do seu método de expansão cumulante generalizada.

Os momentos e cumulantes de uma variável aleatória X são definidos pelas funções geratrizes dos momentos, $M(\xi)$ e dos cumulantes, $K(\xi)$:

$$M(\xi) = \langle e^{\xi X} \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\xi^n}{n!} \mu_n = \exp \left\{ \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\xi^n}{n!} k_n \right\} = \exp K(\xi) \quad (A.1)$$

Onde $\langle A \rangle$ significa o valor esperado da variável aleatória A . O coeficiente μ_n é o n -ésimo momento, enquanto que o coeficiente k_n é conhecido como semi-invariante de Thiele, e é dado por

$$\begin{aligned} k_1 &= \mu_1 \\ k_2 &= \mu_2 - \mu_1^2 \\ k_3 &= \mu_3 - 3\mu_1\mu_2 + 2\mu_1^3 \\ k_4 &= \mu_4 - 4\mu_1\mu_3 - 3\mu_2^2 + 12\mu_1^2\mu_2 - 6\mu_1^4 \\ &\vdots \end{aligned} \quad (A.2)$$

Em geral⁽²³⁾:

$$k_j = \sum_{n_i} (-1)^{\sum n_i - 1} \cdot (\sum n_i - 1)! \prod_i \left[\frac{(\mu_i / i!)^{n_i}}{n_i!} \right] \quad (A.3)$$

onde a soma dos produtos $\bar{e}$ sobre todos os conjuntos de inteiros que satisfazem

$$\sum_i i n_i = j$$

É fácil generalizar a definição (A.1) para o caso de multi-variáveis aleatórias. Vamos supor que temos N variáveis aleatórias, $X_1, \dots, X_N$. Os momentos e cumulantes são definidos, de modo generalizado, como

$$\begin{aligned} M(\xi_1, \dots, \xi_N) &\equiv \langle \exp \sum_{j=1}^N \xi_j X_j \rangle = \sum_{v_1} \dots \sum_{v_N=0}^{\infty} \left(\prod_j \frac{\xi_j^{v_j}}{v_j!} \right) \mu(v_1, \dots, v_N) = \\ &= \exp \left[\sum_{v_1, \dots, v_N} \left(\prod_j \frac{\xi_j^{v_j}}{v_j!} \right) k(v_1, \dots, v_N) \right] = \exp [K(\xi_1, \dots, \xi_N)], \end{aligned} \quad (A.4)$$

onde Σ' significa soma sobre $v_1, \dots$ e v_N excluindo $v_1 = \dots = v_N = 0$.

Ou podemos escrever

$$\begin{aligned} \langle \exp \sum_{j=1}^N \xi_j X_j \rangle &= \sum_{v_1} \dots \sum_{v_N=0}^{\infty} \prod_j \frac{\xi_j^{v_j}}{v_j!} \langle X_1^{v_1} \dots X_N^{v_N} \rangle = \\ &= \exp \left\{ \sum_{v_1} \dots \sum_{v_N} \prod_j \frac{\xi_j^{v_j}}{v_j!} \langle X_1^{v_1} \dots X_N^{v_N} \rangle_c \right\}. \end{aligned} \quad (A.5)$$

Nesta última expressão o termo com $v_1 = \dots v_N = 0$ é excluído da soma. Algumas vezes é mais conveniente escrever

$$\langle \exp \sum_{j=1}^N \xi_j X_j \rangle = \exp \langle \exp (\sum \xi_j X_j) - 1 \rangle_c, \quad (A.6)$$

onde $\langle \dots \rangle_c$ tem o significado de que a função exponencial que aparece dentro deste símbolo deve ser expandida e de cada produto deve ser tirada a média no senti

do de média cumulante. O subscripto pode ser interpretado equivalentemente como "conectado" no sentido das conhecidas técnicas de representação gráfica. Por exemplo:

$$\langle X_1 X_2 \rangle_c \equiv \langle X_1 X_2 \rangle - \langle X_1 \rangle \langle X_2 \rangle.$$

Uma propriedade importante dos cumulantes é que um cumulante pode ser representado explicitamente somente pelos momentos de ordem mais baixa (não mais alta) e vice-versa. Fórmulas gerais para essa relação pode ser encontrada na literatura; por exemplo, a de Meeron é dada no artigo de R. Kubo ou em livros da especialidade. Contudo, no caso especial em que nenhum dos v_j em $\langle X_1^{v_1} \dots X_n^{v_n} \rangle_c$ excede um, a expressão se torna mais simples. Por exemplo, no caso de

$$v_1 = \dots = v_j = \dots = v_n = 1,$$

o cumulante $k\{n\}$ é definido para o conjunto de variáveis $(X_1, X_2, \dots, X_n) \equiv \{n\}$ sendo representado em termos de momentos de mais baixa ordem como

$$k\{n\} = \sum_{\ell=1}^n (\ell-1)! (-1)^{\ell-1} \sum_{\substack{\ell \\ \sum_i \{m_i\} = \{n\}}} \prod_{i=1}^{\ell} \mu\{m_i\}, \quad (A.7)$$

onde $\mu\{m_i\}$ é o momento para o subconjunto $\{m_i\}$ do conjunto $\{n\}$ que consiste de m_i variáveis e contém X_j no máximo uma vez.

Os teoremas úteis em cálculos práticos são enunciados a seguir:

(I) Um cumulante $\langle X_i X_j \dots \rangle_c$ é zero se os elementos $X_i, X_j, \dots$ são divididos em dois ou mais grupos que sejam estatisticamente independentes.

(II) Para uma variável aleatória $X(t)$, função de um parâmetro contínuo t , temos

$$\langle \exp \int_a^b X(t) dt \rangle = \exp \{ \langle \exp \int_a^b X(t) dt - 1 \rangle_c \}, \quad (A.8)$$

simbolicamente, com a convenção introduzida em (A.6).

Algumas vezes é necessário rearranjar a série cumulante $K(\xi_1, \xi_2, \dots)$ em outra forma

$$K(\xi_1, \xi_2, \dots) = \sum_i' \prod_i \frac{\xi_i^{v_i}}{v_i!} k(v) = \sum_{\ell} K_{\ell} \quad (A.9)$$

Existem muitos tipos de rearranjos. O propósito geral é melhorar a convergência da série para garantir uma melhor aproximação ao reter somente os termos de mais baixa ordem na nova série, $\sum_{\ell} K_{\ell}$. O princípio escolhido para reger o rearranjo vai depender da natureza de cada problema. Existem teoremas nesse espírito em conexão com expansão do tipo "cluster".

Finalmente, os conceitos de função geratriz dos momentos e função geratriz dos cumulantes já introduzidos são generalizados na maneira de definir funções exponenciais e sua média.

Um exemplo bem conhecido é o da exponencial ordenada. Se a variável $x(t)$ é função do parâmetro real t , a ordenação cronológica dá-nos a receita para ordenarmos os $x(t)$ na ordem crescente de t da esquerda para a direita. Por exemplo, temos

$$\begin{aligned} \exp_T \int_0^t X(t') dt' &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \int_0^t dt_1 \dots \int_0^t dt_n T[X(t_1) \dots X(t_n)] = \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 \dots \int_0^{t_{n-1}} dt_n X(t_1) X(t_2) \dots X(t_n), \end{aligned} \quad (A.10)$$

onde T representa o usual operador ordenação no tempo.

Se uma certa operação média A é definida para as variáveis $(X_1, \dots, X_N)$ de maneira a permitir momentos convergentes e uma função geratriz dos momentos, podemos escrever

$$\langle \exp \sum_{i=1}^N \xi_i X_i \rangle_{AV} = \sum_{v_1=0}^{\infty} \dots \sum_{v_N=0}^{\infty} \prod_j \frac{\xi_j^{v_j}}{v_j!} \langle X_1^{v_1} \dots X_N^{v_N} \rangle_{AV}. \quad (A.11)$$

A média precisa satisfazer a condição de normalização

$$\langle 1 \rangle_{AV} = 1.$$

Quando os X_j são números quânticos, (números- q), algumas vezes é necessário introduzir uma operação média que deixe as médias dessas variáveis também números- q .

Em tais casos a função geratriz dos momentos (A.11) é ainda um número- q . A equação (A.5) pode agora ser interpretada como

$$\begin{aligned} \langle \exp_Q \sum_i \xi_i X_i \rangle_{AV} &= \sum_{v_1} \dots \sum_{v_N} \prod_i \frac{\xi_i^{v_i}}{v_i!} \langle Q \Pi X_i^{v_i} \rangle_{AV} = \\ &= \exp_Q \left\{ \sum_{v_1} \dots \sum_{v_N} \prod_i \frac{\xi_i^{v_i}}{v_i!} k(v_1, \dots, v_N) \right\} = \exp_Q \{K(\xi_1, \dots, \xi_N)\}, \end{aligned} \quad (A.12)$$

onde Q representa uma receita que, operando em qualquer produto de X dá certa ordem.

Por exemplo

$$\exp_Q \left(\sum_i \xi_i X_i \right) = Q \exp \left(\sum_i \xi_i X_i \right).$$

Se a operação média A deixa os momentos ainda números- q , então é necessário especificar a exponencial em (A.12) por Q . Isto é,

$$\exp_Q \sum_{v_1, \dots, v_N} \prod_i \frac{\xi_i^{v_i}}{v_i!} k(v) \equiv \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} Q \left\{ \sum \prod_i \frac{\xi_i^{v_i}}{v_i!} k(v) \right\}^n = \sum_{v_1, \dots, v_N} \prod_i \frac{\xi_i^{v_i}}{v_i!} \mu(v), \quad (A.13)$$

onde,

$$\mu(v_1, \dots, v_N) = \langle Q \prod_i X_i^{v_i} \rangle_{AV}.$$

A operação Q responde pelos arranjos necessários dos números- q $k(v)$. Resolvendo (A.13) nós obtemos novamente a relação entre momentos e cumulantes, mas com a complicação de que todos os produtos dos X nos momentos e produtos de momentos números- q devem seguir a receita Q .

Os conceitos de momentos, cumulantes e suas funções geratrizes, podem ser, então, generalizados para variáveis quânticas (números- q) para as quais uma operação média $\bar{}$ é definida.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

01. COTTERILL R.M.J., American Scientist 64, 430 (1976).
02. ELLIOT R.J., KRUMHANSL J.A. & LEATH P.L., Revs. Mod. Phys. 46, 465 (1974).
03. MOTT N.F., Nuovo Cimento 7, 312 (1958).
MOTT N.F., Revs. Mod. Phys. 40, 677 (1968).
04. KAPLAN D., Tese Ph.D., Université Paris-Sud. France (1969).
MORA N.A., BERMON S. & LOFERSKI J.J., Phys. Rev. Lett. 27, 644-7 (1971).
WOLF L., LOSEE D.L., CULLEN D.E. & COMPTON W.D., Phys. Rev. Lett. 26, 438-42 (1971).
05. MATSUBARA T. & TOYOZAWA Y., Prog. Theor. Phys. 26, 739 (1961).
06. CYROT-LACKMANN F. & GASPARD J.P., J. Phys. C: Solid St. Phys. 5, 300-5 (1972).
07. LIFSHITZ I.M., Sov. Phys. Usp. 7, 549 (1965).
08. LUKES T., NIX B. & SUPRAPTO B., Phil. Mag. 26, 1239-41 (1972).
09. FRIEDBERG R. & LUTTINGER J.M., Phys. Rev. B 12, 4460 (1975).
10. KUBO R., J. Phys. Soc. Japan 17, 1100 (1962).
11. KOHN W., Solid St. Phys. 5, 258-320 (1957).
(New York: Academic Press).
12. YONEZAWA F. & MATSUBARA T., Prog. Theor. Phys. 35, 357 (1966).
13. ABRIKOSOV A.A., GORKOV L.P. & DZIALOSHINSKI I.E., "Methods of Quantum Field Theory in Statistical Physics", Dover Publications, Inc. N. Y. (1975).
14. FETTER & WALECKA, "Quantum Theory of Many Particle Systems", Mc. Graw-Hill N. Y. (1971).
15. Por Exemplo: ARFKEN G., "Mathematical Methods for Physicists" 2a. edição Academic Press N. Y. (1970).