



Universidade Federal do Amazonas
Instituto de Ciências Exatas
Departamento de Física
Programa de Pós-Graduação em Física

**Calor Específico e Susceptibilidade Magnética do Modelo de
Anderson do Nível Ressonante**

Robson Lourenço Cavalcante

Dissertação apresentada ao
Departamento de Física da
Universidade Federal do
Amazonas, como parte dos
requisitos para a obtenção do
Título de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. José Wilson Matias Pinto

Manaus – Am
2009

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

Ficha Catalográfica
(Catalogação realizada pela Biblioteca Central da UFAM)

Cavalcante, Robson Lourenço

C376c Calor Específico e Susceptibilidade Magnética do Modelo de Anderson do Nível Ressonante/ Robson Lourenço Cavalcante. - Manaus: UFAM, 2009.

81 f.; il. algumas color.

Dissertação (Mestrado em Física) — Universidade Federal do Amazonas, 2009.

Orientador: Prof. Dr. José Wilson Matias Pinto

1. Modelo de Anderson 2. Grupo de Renormalização 3. Calor específico 4. Susceptibilidade Magnética I. Pinto. José Wilson Matias II. Universidade Federal do Amazonas IV. Título

CDU 539.194(043.3)



Universidade Federal do Amazonas
Instituto de Ciências Exatas
Departamento de Física
Programa de Pós-Graduação em Física

**Calor Específico e Susceptibilidade Magnética do Modelo de
Anderson do Nível Ressonante**

Robson Lourenço Cavalcante

Orientador: Prof. Dr. José Wilson Matias Pinto

Manaus – Am
2009

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE ROBSON LOURENÇO CAVALCANTE APRESENTADA AO DEPARTAMENTO DE FÍSICA DO INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS, EM 26 DE NOVEMBRO DE 2009.

Banca Examinadora

Prof. Dr. José Wilson Matias Pinto (DF/UFAM – AM) - Orientador

Prof. Dra. Maria Luísa Sartorelli (DF/UFSC– SC)- Membro

Prof. Dr. Hidembergue Ordozgoith da Frota (DF/UFAM – AM) - Membro

Este trabalho foi realizado com apoio financeiro do CNPQ.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela oportunidade de poder tê-lo conhecido e por ter me ajudado nesta grande vitória.

Aos meus queridos pais e irmão, por terem dado todo o apoio durante a minha formação acadêmica, pois sem esta base, provavelmente não estaria aqui e pelos conselhos constantes nos momentos difíceis.

À minha noiva Talita, que sempre esteve ao meu lado me incentivando, pelo amor incondicional que tem me dado durante a nossa vida, pelo companheirismo e por ser minha futura esposa.

Ao Prof. Dr. José Wilson Matias Pinto pela sua orientação, calma e confiança com que me conduziu a este trabalho.

Aos meus amigos, pela coragem e incentivo, Jonathas, Otoniel, Igor, Eliza, Weendel, Arnaldo, Jairo, William, Marcos Luiz, Rosana, Wânia, Andréa, Deniz, Edvam, Márcio Gomes, Querem, Prof. João Neto, Prof. Adelino, Prof. Haroldo, Prof. Walter, Emanuel Costabile, Paula Oliveira, Janete, Francisco Dinóla, Isabel, Prof. Ricardo e a todos que estiveram presentes ou não, agradeço.

DEDICO

Sumário

Abstract	vi
Resumo	vii
I Introdução	1
1.1 Terras Raras	2
1.1.1 Configuração Eletrônica	3
1.2 Metais de Transição	4
1.3 EPS (Espectroscopia Fotoeletrônica)	6
1.3.1 Tipos de Espectroscopia	7
1.3.2 Métodos de Espectroscopia	7
1.3.3 Espectroscopia fotoeletrônica de Raio-X (XPS)	8
1.4 Valência Flutuante	12
1.5 Momento Localizado	15
1.6 Organização do Trabalho	18
II Modelo de Anderson	21
2.1 Introdução	21
2.2 Hamiltoniano de Anderson	21
2.3 Número de Ocupação	24
2.4 Hamiltoniano de Anderson na representação da energia	28

III Grupo de Renormalização Numérico	35
3.1 Discretização da Banda de Condução	37
3.2 Definição da base discreta	38
3.3 Truncamento do Hamiltoniano	43
3.4 Diagonalização Iterativa	44
3.5 Pontos Fixos	45
3.6 Modelo de Nível Ressonante	46
3.7 Diagonalização do Hamiltoniano de Condução	47
IV Resultados e Discussão	58
4.1 Número de Ocupação	58
4.2 Calor Específico	59
4.3 Susceptibilidade magnética	62
V Conclusões e Perspectivas	66
A Cálculo da Probabilidade de Transição	69
B Cálculo do Número de Ocupação	72
C Taxa de Transição	76
D Cálculo do Calor Específico	78

Lista de Figuras

1.1	Densidade de carga radial para os elétrons 4f, 5s, 5p e 6s [14].	5
1.2	Espectroscopia fotoeletrônica de raio-X.	9
1.3	Diagrama esquemático do processo XPS, mostrando a fotoionização de um átomo pela ejeção de um elétron 1s.	10
1.4	Resultado experimental do espectro de XPS para a banda de valência no composto $S_{1-x}P_x$ [3].	11
1.5	Densidade da banda de condução em $T=0K$. A banda tem um comportamento tipo gás de elétrons livres até próximo do nível de Fermi E_F , quando temos uma concentração de elétrons f mais pesados, levando a um pico na densidade de estados.	13
1.6	Comportamento do volume do $S_{1-x}P_x$ a temperatura ambiente [7].	15
1.7	Momento magnético de um átomo de ferro dissolvidos em metais de transição e ligas diluídas em função da concentração de elétrons.	16
1.8	Comportamento da resistividade em função da temperatura para sistemas com impurezas magnéticas.	17
2.1	Modelo de Anderson mostrando o comportamento da taxa de transição Γ	24
2.2	Número médio de ocupação do orbital de valência flutuante para o nível ressonante ($U = 0$).	26
2.3	Forma da banda de condução que está se considerando no modelo de Anderson. Uma banda esférica em torno do nível de Fermi com um corte na energia D	28

3.1	Banda de condução sofrendo uma discretização logarítmica e logo após sendo dilatada, mostrando a invariância por uma mudança de escala em torno do nível de Fermi.	38
3.2	Forma das localizações das funções de onda na base $\{f_n\}$	42
4.1	Comportamento linear do calor específico de impureza	60
4.2	Comportamento do parâmetro de Sommerfeld em função do potencial espalhador G	61
4.3	Calor específico em função da temperatura onde temos a renormalização dos parâmetros da impureza	62
4.4	Gráficos obtidos para a susceptibilidade magnética χT versus T/Γ para vários valores do potencial espalhador G	63
4.5	Gráficos obtidos para a susceptibilidade magnética χ versus T/Γ para vários valores do potencial espalhador G	64

Lista de Tabelas

I.1	Configuração eletrônica dos átomos das Terras Raras	4
III.1	Autovalores de H_C^N para N ímpar, $\Gamma = 3ez = 0.5$	49
III.2	Autovalores de H_C^N para N par, $\Gamma = 3ez = 0.5$	49

Abstract

In this work it calculated for low temperatures the specific heat and susceptibility magnetic of systems impurity that present floating valence such as Rare Earths. Using Anderson's Model of an impurity of the resonant level with a screening potential added and the technique of numerical renormalization group.

The model is composite for an impurity with connection energy ε_f soaked in a metal host, by hybridization of the orbital with the conduction band and a screening potential G among electrons of the orbital and the band electrons. For $\Gamma = 0$ and $G = 0$ the orbital presents the next configurations: Empty with energy $\varepsilon_f = 0$; Unitarily busy with energy ε_f with spin upwards or downwards and doubly busy with energy $2\varepsilon_f + U$. How in this dissertation was not considered the interaction U among electrons of the orbital, $U = 0$ (resonant level). The number of occupation in the fundamental state of about 2 and the approach $n_f \simeq \langle n_f \rangle$ (Average of the occupation of the orbital of the impurity), valid for $|\varepsilon_f| \gg \Gamma$. Using photoemission chain obtained analytically for W. T Pereira for the case of the resonant model, that it can be considered as state density, obtained the next results: In the regime $G = 0$ and $\Gamma = 0$ do not have hybridization and neither scattering, this is the regime of free orbital. For $\Gamma = 0, 01$ have to as we increase the value of G have an inclination reduction of the impurity specific heat lineal behavior for low temperatures, making the impurity tend to a desacoplamento regime. In susceptibility for regions in which $k_B T \gg \Gamma$ have a stability in the product χT that tends towards $\frac{k_B T \chi_{imp}}{(g\mu_B)^2} = 0, 25$ because in this regime have two possibilities for spin of the orbital of the impurity: One upwards or another downwards busy. With the potential increase G have a faster transition of the regime doubly for regime unitarily busy.

Resumo

Nesta dissertação foi calculado para baixas temperaturas o calor específico e susceptibilidade magnética de impurezas de sistemas que apresentam valência flutuante tais como Terras Raras. Usando o Modelo de Anderson de uma impureza do nível ressonante com um potencial espalhador adicionado e a técnica de Grupo de Renormalização Numérico.

O modelo é composto por uma impureza com energia de ligação ε_f embebida em um metal hospedeiro, pela hibridização Γ do orbital com a banda de condução e um potencial espalhador G entre os elétrons do orbital e os elétrons da banda. Para $\Gamma = 0$ e $G = 0$ o orbital apresenta as seguintes configurações: vazio com energia $\varepsilon_f = 0$; unitariamente ocupado com energia ε_f com spin para cima ou para baixo e duplamente ocupado com energia $2\varepsilon_f + U$. Como nesta dissertação não foi considerada a interação U entre os elétrons do orbital, $U = 0$ (nível ressonante). O número de ocupação no estado fundamental é de aproximadamente 2 e a aproximação $n_f \simeq \langle n_f \rangle$ (média da ocupação do orbital da impureza), válida para $|\varepsilon_f| \gg \Gamma$. Usando a corrente de fotoemissão obtida analiticamente por W. T Pereira para o caso do modelo ressonante, que pode ser considerada como densidade de estado, obtivemos os seguintes resultados: no regime $G = 0$ e $\Gamma = 0$ não temos hibridização e nem espalhamento, este é o regime de orbital livre. Para $\Gamma = 0,01$ temos que à medida que aumentamos o valor de G temos uma redução da inclinação do comportamento linear do calor específico de impureza para baixas temperaturas, fazendo com que a impureza tenda a um regime de desacoplamento. Na susceptibilidade para regiões em que $k_B T \gg \Gamma$ temos uma estabilidade no produto χT que tende para $\frac{k_B T \chi_{imp}}{(g\mu_B)^2} = 0,25$ pois nesse regime temos duas possibilidades para o spin do orbital da impureza: uma para cima ou outra para baixo ocupado. Com o aumento do potencial G temos uma transição mais rápida do regime duplamente para o regime unitariamente ocupado.

Capítulo I

Introdução

Até os anos 60 não havia explicação para o comportamento da resistividade devido a impurezas magnéticas diluídas em metais não magnéticos. Quando eram adicionadas impurezas magnéticas em metais não magnéticos observava-se o aparecimento de momento localizado e um mínimo no gráfico da resistividade em função da temperatura, quando a temperatura era reduzida. Em 1964, Kondo [20] propôs um modelo em que um momento localizado, associado a um spin S , se acopla antiferromagneticamente por uma interação J com os elétrons de condução. Com isso, ele explicou a existência do mínimo na resistividade. Ele mostrou que, usando a Teoria de Perturbação de segunda ordem em J , essa interação gera um processo de espalhamento dos elétrons de condução próximo ao nível de Fermi e uma contribuição proporcional a $\ln\left(\frac{1}{T}\right)$ para a resistividade. Com isso, este resultado serve para a explicação do mínimo mas diverge quando a temperatura se aproxima de zero. Este resultado foi analisado por K.G. Wilson que desenvolveu um método numérico não perturbativo que se baseava no formalismo do grupo de renormalização e foi o primeiro a calcular de forma precisa a susceptibilidade magnética do modelo de Kondo em função da temperatura

Uma das técnicas usadas para o estudo de sistemas diluídos é a XPS (Espectroscopia Fotoeletrônica de Raio-X) que encontra grandes aplicações em áreas onde o estudo físico-

químico de amostras é importante. Em especial, existem muitos trabalhos na área da Física do Estado Sólido. Sendo essencialmente uma técnica de análise de superfície, a espectroscopia XPS fundamenta-se no efeito fotoelétrico experimentalmente descoberto por Heinrich Hertz em 1887 e teoricamente explicado por Albert Einstein, explicação teórica que lhe valeu o Prêmio Nobel de Física em 1921. Em essência esta técnica consiste em iluminar uma amostra com raios X e coletar os fotoelétrons por ela emitidos em um detector de elétrons capaz de fornecer a energia de ligação dos elétrons coletados em função das respectivas energias cinéticas (velocidades) que possuam. Um gráfico do número de elétrons (corrente) x energia cinética (velocidade) é estabelecido geralmente através de um mecanismo de coleta de dados automatizado, e um espectro de XPS é obtido.

A seguir, vamos fazer uma abordagem dos elementos de estudo desta dissertação: Terras Raras, EPS, Valência Flutuante, Momento Localizado.

1.1 Terras Raras

As Terras Raras para os quais se utilizam o símbolo Ln, correspondem aos elementos do Lantânio (La, Z=57) ao Lutécio (Lu, Z=71), entre os quais se incluem o Ítrio (Y, Z=39) e o Escândio (Sc, Z=21). Mas, segundo a IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), usam-se os termos Lantanídeos para designar os elementos do *La* ao *Lu* e Terras Raras quando aos lantanídeos são incluídos o *Sc* e o *Y*.

O termo terras raras é impróprio para designar estes elementos, que receberam esta denominação porque primeiramente foram encontrados na forma de óxidos, que são semelhantes aos materiais conhecidos como terras. O termo "raras" também não é apropriado pois os lantanídeos são mais abundantes (exceção do Promécio que não ocorre na natureza) do que muitos outros elementos.

O primeiro elemento das terras raras descoberto foi o Cério, em 1751, pelo mineralogista suíço A. F. Cronstedt, quando obteve um mineral pesado, a cerita. Ele é um dos

mais fascinantes elementos da tabela periódica, pois na sua forma elementar exibe fases como: fase antiferromagnética, fase paramagnética e fase supercondutora. Muitas dessas propriedades são atribuídas ao único elétron $4f$ localizado próximo do nível de Fermi.

1.1.1 Configuração Eletrônica

A configuração eletrônica dos elementos de terras raras (lantanídeos) que vai do Cério até o Lutécio tem elétrons de valência com configuração representada por $6s^25d^14f^{n-1}$ ou $6s^24f^n$, veja a Tabela I.1. Os elétrons $4f$ e $5d$ têm energias similares nos átomos neutros de terras raras. Os elementos do Cério ao Lutécio constituem uma série chamada elementos de transição interna ou elétrons f . Isto se deve porque a configuração eletrônica ainda não é bem entendida completamente devido à grande complexidade do espectro eletrônico destes átomos e à dificuldade em análise.

Os potenciais de ionização dos elementos de terras raras, ou seja, a energia necessária para remover um elétron é relativamente baixa. Na natureza podemos encontrar a forma das Terras Raras do tipo M^{3+} e alguns deles também ocorrem em estados $+2$ ou $+4$. Estes estados são sempre menos estáveis que o estado $+3$. A Tabela I.1 nos mostra a camada $4f$ parcialmente preenchida, devido a este fato, eles exibem um comportamento paramagnético em altas temperaturas, podendo manifestar alguma ordem magnética a baixas temperaturas. Isto os torna elementos interessantes para obtenção de novos compostos com propriedades magnéticas interessantes.

Os íons de Terras raras em sólidos, geralmente apresentam valência $+3$. Eles exibem, como visto na Tabela I.1, a configuração do Xenônio, e portanto têm as camadas eletrônicas internas completas, mas os elétrons na camada $4f$, incompleta. Esses elétrons $4f$ encontram-se bem localizados no interior do íon e são blindados parcialmente a efeitos do ambiente externo pelas camadas $5s^25p^6$ [1].

Uma importante característica dos elementos lantanídeos é a ocorrência da contração lantanídica, uma diminuição uniforme no tamanho atômico e iônico com o aumento do

elemento	Z	configuração
Lantânio (La)	57	[Xe]5d ¹ 6s ²
Cério (Ce)	58	[Xe]4f ¹ 5d ¹ 6s ²
Praseodímio (Pr)	59	[Xe]4f ³ 6s ²
Neodímio (Nd)	60	[Xe]4f ⁴ 6s ²
Promécio (Pm)	61	[Xe]4f ⁵ 6s ²
Samário (Sm)	62	[Xe]4f ⁶ 6s ²
Európio (Eu)	63	[Xe]4f ⁷ 6s ²
Gadolínio (Gd)	64	[Xe]4f ⁷ 5d ¹ 6s ²
Térbio (Tb)	65	[Xe]4f ⁹ 6s ²
Disprósio (Dy)	66	[Xe]4f ¹⁰ 6s ²
Hólmio (Ho)	67	[Xe]4f ¹¹ 6s ²
Érbio (Er)	68	[Xe]4f ¹² 6s ²
Túlio (Tm)	69	[Xe]4f ¹³ 6s ²
Itérbio (Yb)	70	[Xe]4f ¹⁴ 6s ²
Lutécio (Lu)	71	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²

Tabela I.1: Configuração eletrônica dos átomos das Terras Raras

número atômico. A principal causa da contração é o efeito eletrostático associado com o aumento da carga nuclear blindada imperfeitamente pelos elétrons 4f. Assim, é observada uma mudança na química dos íons lantanídeos.

Na ref.[19] encontramos uma abordagem sobre os Terras Raras que trata dos estados de valência dos elementos *Ce*, *Pr* e *Tb* (valência de 3 e 4) e *Sm*, *Eu*, *Tm* e *Yb* (valência de 2 e 3) e também na ref. [18] que aborda muitos aspectos das propriedades termodinâmicas e dos modelos de impureza magnética.

1.2 Metais de Transição

Os metais de transição podem ser definidos como aqueles elementos que têm camadas eletrônicas *d* e *f* parcialmente completas em alguns de seus estados. Essa definição passa a englobar os metais como cobre, prata e ouro como "Metais de transição", pois apresentam estados de oxidação: *Cu* (3d⁹), *Ag* (4d⁹), *Au* (5d⁸).

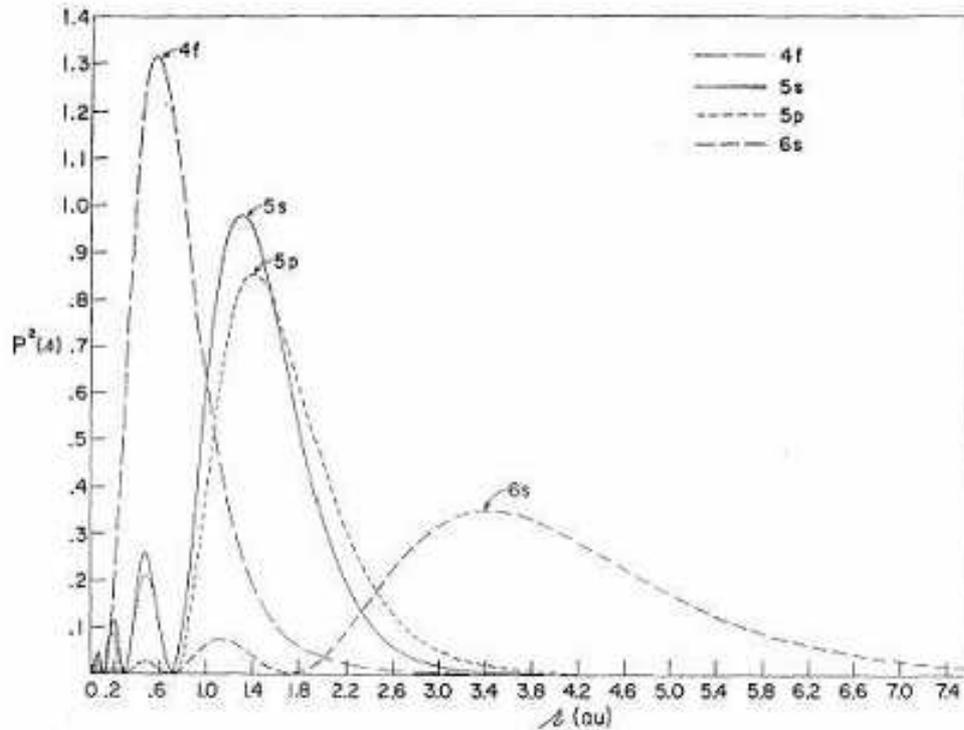


Figura 1.1: Densidade de carga radial para os elétrons 4f, 5s, 5p e 6s [14].

Todos os metais típicos de transição são bons condutores de calor e eletricidade e com alto ponto de fusão. Todos formam ligas uns com os outros e com outros metais. Devido às subcamadas não preenchidas é muito comum a formação de compostos paramagnéticos.

Dentro dessa ampla definição, dividem-se os metais de transição em três séries: o grupo principal, ou elementos do bloco d, que inclui só aqueles elementos que têm orbitais *d* parcialmente preenchidos; os elementos lantanídeos e os elementos actinídeos.

Nos metais de transição do grupo d, as camadas semipreenchidas são a 3d, 4d e a 5d. Esses orbitais se projetam para fora da periferia do átomo ou do íon, de forma que elétrons ocupando tais orbitais são grandemente afetados pela vizinhança do átomo ou do íon, e, ao mesmo tempo, tendem a afetar essa vizinhança. Assim, muitas das propriedades dos íons desses metais são reflexos do número e do arranjo desses elétrons, o que dá uma característica única à química desses metais. Por outro lado, os orbitais 4f dos lantanídeos está enterrado profundamente no interior dos íons, de forma que a influência

da vizinhança nas propriedades dos elétrons ocupando esses orbitais é negligível, o que reflete a semelhança das propriedades químicas dos elementos desse grupo. A química dos actinídeos é intermediária entre as químicas dos outros dois grupos, pois os orbitais 5f não estão muito profundos quanto os 4f, mas também não se projetam como fazem os orbitais d.

Existem muitos artigos abordando o estudo dos metais de transição como no caso do Modelo de Anderson, etc. O artigo de Anderson e Haldane [15] trata do comportamento dos metais de transição atuando como impureza em semicondutores, etc.

1.3 EPS (Espectroscopia Fotoeletrônica)

Espectroscopia [17] é um método experimental utilizado para análise de elementos simples, da estrutura química de compostos inorgânicos ou grupos funcionais de uma substância orgânica utilizando a absorção, emissão ou espalhamento da radiação eletromagnética por átomos ou moléculas de uma amostra, ou também, radiação eletromagnética.

Em 1665, Newton iniciou seus experimentos na dispersão da luz branca usando um prisma de vidro triangular. Porém, por volta de 1860, Bunsen e Kirchhoff desenvolveram o espectroscópio de prisma para ser usado como instrumento analítico. As primeiras aplicações eram a observação do espectro de emissão de várias amostras de chama, a origem dos testes de chama e do sol.

Anteriormente, o espectro visível do hidrogênio foi observado no espectro solar e em uma descarga elétrica em moléculas de hidrogênio. Mas por volta de 1885, Balmer ajustou a série resultante das linhas espectrais por uma fórmula matemática. Deste modo começou a relação entre a experiência e teoria em espectroscopia. As experiências forneciam os resultados e a teoria tentava explicar e prever em experimentos relacionados. Porém, a teoria cresceu em meio a muitas dificuldades pois era baseada na mecânica clássica de Newton. Estas dificuldades foram vencidas nos anos de 1930 quando foi

desenvolvida a Mecânica Quântica.

A base da espectroscopia é a natureza ondulatória das radiações eletromagnéticas, cuja variável é a frequência fundamental. Esta obtém o número de oscilações realizadas pela onda por unidade de tempo, e o comprimento de onda, distância percorrida pela onda durante um período de tempo correspondente a uma unidade de frequência, sendo o produto destas definido como a velocidade de propagação da onda.

1.3.1 Tipos de Espectroscopia

Em Espectroscopia existem três tipos de processo pelos quais a radiação interage com a amostra e é analisada:

a) **Espectroscopia de Absorção**: Possibilita uma relação mútua entre a quantidade da energia absorvida em função do comprimento de onda da radiação incidente.

b) **Espectroscopia de emissão** - Analisa a quantidade de energia emitida por uma amostra em função do comprimento de onda da radiação absorvida. Consiste fundamentalmente na reemissão de energia previamente absorvida pela amostra.

c) **Espectroscopia de espalhamento (ou de dispersão)** - Determina a quantidade da energia espalhada (dispersa) em função de parâmetros tais como o comprimento de onda, ângulo de incidência e o ângulo de polarização da radiação incidente.

1.3.2 Métodos de Espectroscopia

Existem diversos métodos de análise em Espectroscopia, tanto de nível molecular quanto de nível atômico. Alguns, dentre vários, destes métodos são:

- a) Espectroscopia de microondas
- b) Espectroscopia de infravermelho
- c) Espectroscopia Raman
- d) Espectroscopia no visível
- e) Espectroscopia ultravioleta
- f) Espectroscopia de fluorescência ou fluorometria

- g) Espectroscopia de raios-X
- h) Espectroscopia de ressonância magnética nuclear
- i) Espectroscopia de ressonância magnética eletrônica ou de Ressonância paramagnética eletrônica
- j) Espectroscopia de Mössbauer
- l) Espectroscopia fotoeletrônica

A espectroscopia fotoeletrônica (EPS) se baseia no princípio do Efeito Fotoelétrico, onde dependendo da radiação incidente temos a emissão de elétrons da amostra. Dentre estes métodos de espectroscopia, vamos abordar a Espectroscopia Fotoeletrônica de Raio-X (XPS).

1.3.3 Espectroscopia fotoeletrônica de Raio-X (XPS)

Espectroscopia fotoeletrônica de Raio-X (XPS) é um método de investigação que é usado para analisar a superfície de uma amostra sólida ($\simeq 50\overset{\circ}{\text{Å}}$), dando possibilidades para estimar a composição química e os estados dos elementos químicos e dando também condições para os estudos em metalurgia, tecnologia de polímeros, etc [2]. Usando raios-X (com um fóton de energia 200-2000 eV), esta técnica foi desenvolvida em meados da década de 1960 por Kai Siegbahn e seu grupo na Universidade de Uppsala, Suécia e tem tido um grande avanço nos últimos anos, basicamente pelo surgimento dos síncrotrons e também pelo progresso alcançado em técnicas de alto vácuo, necessárias à realização dos experimentos.

Em XPS há uma concentração especial na forma de fotoemissão (base fundamental da técnica), isto é, na ejeção de um elétron por um fóton de Raio-X de energia $h\nu$. A energia emitida pelos fóto-elétrons é então analisada por um espectrômetro eletrônico (detector) e os dados são apresentados em um gráfico da Intensidade em função da energia dos elétrons, Figura 1.2.

A energia cinética E_K do elétron é uma quantidade experimental medida pelo espectrômetro, mas esta energia é dependente da energia do fóton do raio-x usado e por essa

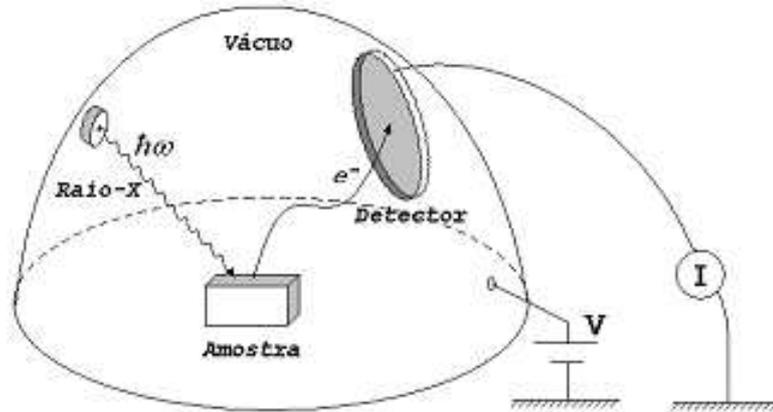


Figura 1.2: Espectroscopia fotoeletrônica de raio-X.

razão não é uma propriedade intrínseca do material. A energia de ligação do elétron E_B é um parâmetro que identifica especificamente o elétron. A relação entre os termos envolvidos no experimento de XPS são:

$$E_B = h\nu - E_K - W \quad (1.1)$$

onde $h\nu$ é a energia do fóton, E_K é a energia do elétron e W é a função trabalho do espectrômetro.

Como todas as três quantidades do lado direito da eq.(1.1) são conhecidas ou mensuráveis, o cálculo da energia de ligação do elétron é simples. Na prática, essa tarefa é feita pelo controle eletrônico ou sistema de dados associados ao espectrômetro e o operador seleciona uma escala de energia de ligação ou cinética qualquer que seja mais apropriada. O fato de XPS ser restrito à superfície das amostras deve-se à elevada probabilidade de interação inelástica dos fotoelétrons com a matéria. Enquanto raios-X de 1 keV (típica ordem de grandeza em XPS) penetram 1000 nm ou mais na matéria, elétrons com essa energia cinética penetram apenas cerca de 10 nm. Logo, elétrons emitidos por excitação

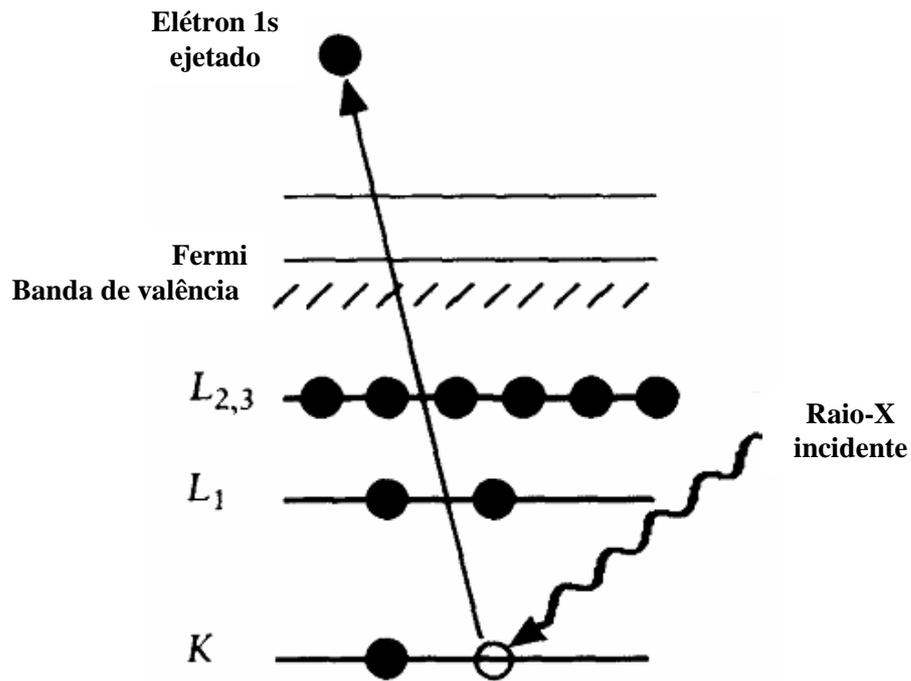


Figura 1.3: Diagrama esquemático do processo XPS, mostrando a fotoionização de um átomo pela ejeção de um elétron 1s.

com raios-X abaixo dessa superfície não são capazes de deixar a amostra em direção ao detector.

O processo de fotoemissão é mostrado na Figura (1.3) onde um elétron da camada K é ejetado do átomo. O espectro fotoeletrônico reproduzirá completamente a estrutura eletrônica de um elemento se a energia de ligação de todos os elétrons for menor que a energia do fóton.

A Figura 1.4 a seguir mostra como é o espectro de XPS para alguns compostos do samário.

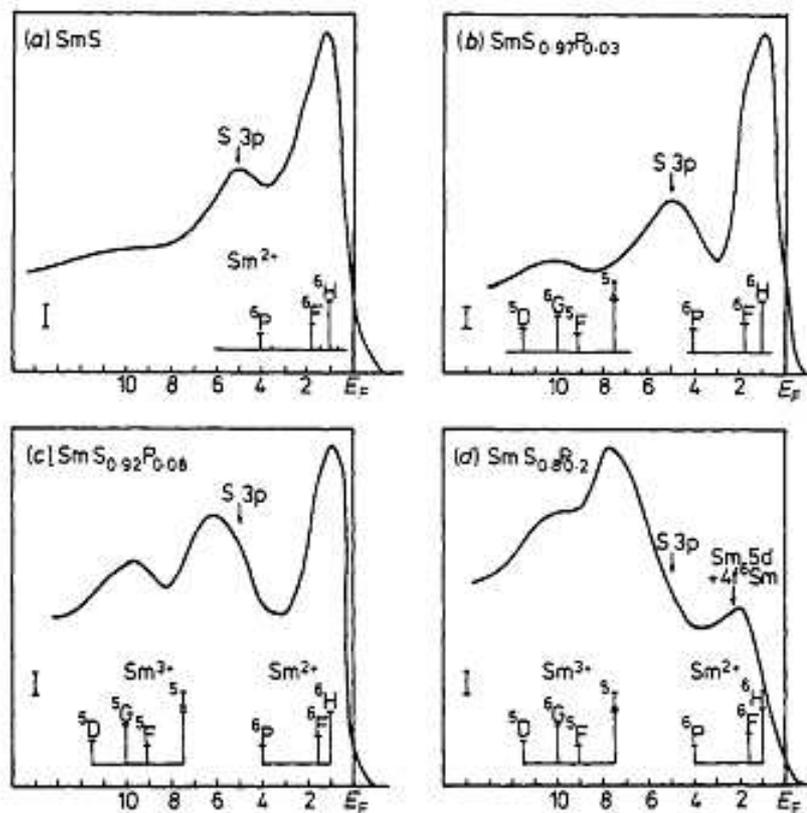


Figura 1.4: Resultado experimental do espectro de XPS para a banda de valência no composto $SmS_{1-x}P_x$ [3].

1.4 Valência Flutuante

O fenômeno de valência flutuante que ocorre em certos compostos com terras raras no início, meio e fim da série, tais como: Sm_3Se_4 , SmS , Sm_3Te_4 , Eu_3S_4 , $YbTe$, elementos contendo Cério e seus compostos como $CePd_3$, entre outros, apresentam um forte desafio para a física de estado sólido, pois os níveis f estão próximos do nível de Fermi. Este fenômeno aparece em íons paramagnéticos que apresentam valência não-inteira em determinados compostos e também podem ser caracterizados através de medidas de parâmetro de rede, susceptibilidade magnética e calor específico. Compostos com Samário, em particular, mostram a flutuação de valência de íons divalentes $Sm^{2+}(4f^6)$ e íons trivalentes $Sm^{3+}(4f^5)$ (Varma 1976). Vários aspectos do problema atuam como papel central para o entendimento da matéria condensada: formação de momento magnético em metais; comportamento de Líquido de Fermi; blindagem de elétrons e correlação, etc. Muitos artigos têm sido publicados sobre este assunto, alguns de natureza teórica e outros experimentais.

Os elétrons $4f$ das terras raras estão fortemente protegidos externamente pelos elétrons dos orbitais $5d$ e $6s$. Alguns compostos de valência flutuante podem ser chamados também de valência misturada pois, os níveis atômicos f e a banda sd coexistem no nível de Fermi. A condição necessária para que haja valência não-inteira é que os estados de acoplamento $4f^n$ e $4f^{n-1}$ das terras raras sejam aproximadamente degenerados levando a uma superposição de ambas configurações [2]; além disso, propriedades como calor específico, susceptibilidade magnética, etc, assumem valores médios entre os correspondentes aos íons com valência inteira. Um dos aspectos característicos dos materiais de valência flutuante é que, nesta fase, como os íons de terras raras que os compõem têm um número não inteiro de elétrons- f por íon, ou seja, a energia requerida para excitar um elétron a partir da camada f para a banda de condução é muito pequena, isto gera a flutuação dos elétrons entre a camada f localizada e os estados de banda itinerante, que é intensa, fazendo os elétrons entrarem na banda $5d6s$ de condução dando origem ao fenômeno da valência flutuante. Nestes materiais os elétrons $4f$ são, portanto, itinerantes como são os *elétrons - d* nos metais de transição. Porém, a forte repulsão Coulombiana na camada

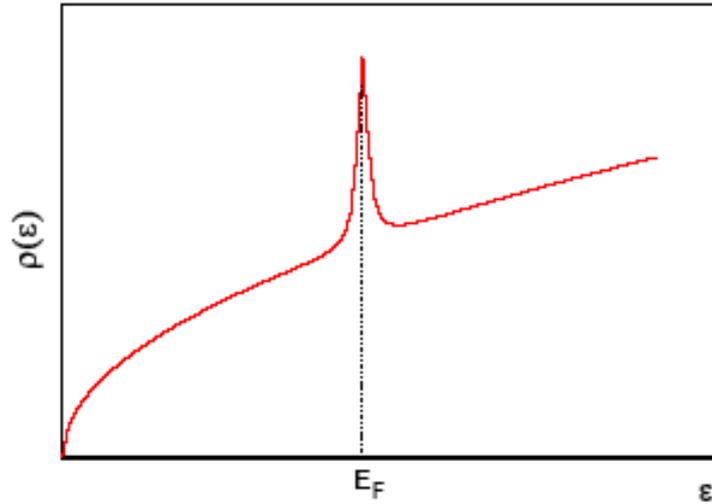


Figura 1.5: Densidade da banda de condução em $T=0K$. A banda tem um comportamento tipo gás de elétrons livres até próximo do nível de Fermi E_F , quando temos uma concentração de elétrons f mais pesados, levando a um pico na densidade de estados.

$4f$ é uma das grandes responsáveis pelas grandes massas efetivas apresentadas por estes materiais, o que gera, portanto, um pico na densidade de estados próximo do nível de Fermi, Figura 1.5. Próximo a esse pico as funções de onda são combinações lineares de funções de ondas f e d .

$$\Psi_{\vec{k}} = a_{\vec{k}}\varphi_d + b_{\vec{k}}\varphi_f$$

O $YbAl_3$ é um composto de valência flutuante e tem o mesmo tipo de estrutura do $CuAu_3$. Exibe uma alta temperatura de Kondo $T_k \approx 670K$ [3, 4], tem susceptibilidade magnética que segue a lei de Curie-Weiss acima de $250K$, correspondendo a um momento magnético efetivo de $4,5\mu_B$. Por outro lado, quando o Yb está contido em Au apresenta valência 3^+ possuindo momento magnético e quando está com Ag apresenta diamagnetismo e o terra rara apresenta valência 2^+ (Nagel 1973).

O Cério (Ce), cujo número atômico é 58, é um metal de terra rara que apresenta o nível $4f$ próximo ao nível de Fermi com uma pequena largura de $0,02 eV$ ($230 K$)

devido à mistura dos elétrons $4f$ com os elétrons de condução. Pesquisas experimentais indicam que o número de elétrons $4f$, associado ao átomo de Ce , depende da temperatura e pressão. Quando ele está presente em misturas sua valência efetiva (obtida através dos parâmetros de rede) varia entre 3 e 4, dependendo do estado eletrônico do outro componente. O parâmetro de rede de $CePd_3$ com átomos de Ce^{3+} é obtido através da análise do parâmetro de rede por diâmetro do componente de terra rara e vale $4,151\text{Å}$. Se em uma mistura aumentarmos a concentração de átomos de Cério para 25% obtemos um parâmetro de rede igual a $4,099\text{Å}$ para $CePd_3$ com átomos de Ce^{4+} . Supondo uma variação linear do parâmetro de rede e valência de Ce , verifica-se que o valor $4,128\text{Å}$ observado [4] para $CePd_3$ indica uma valência efetiva de 3,45, correspondente a uma configuração $4f^{0,55}$ para o átomo de Ce [3].

O samário, quando misturado com o enxofre (S) formando o composto SmS , foi um dos primeiros compostos a mostrar estados $4f$ não localizados. A história dos monocalcogênios de Sm como materiais de valência misturada começou no início de 1970 quando Jayaraman *et al.* e Bucher *et al* [8, 10] descobriram uma pressão onde ocorria a transição metal-semicondutor e sugeriram que o estado metálico seria a valência misturada. Na Figura 1.6 podemos observar o comportamento do volume em função da pressão para o composto SmS .

Nota-se que para o SmS , a variação do volume é lenta com a pressão, comportamento similar a de um material comum. Quando a pressão é aumentada até atingir um valor de $6,5\text{ Kbar}$, o material sofre uma variação brusca de volume, característica de transição de primeira ordem. Abaixo desta pressão ele é um semicondutor de cor preta com uma configuração iônica divalente Sm^{2+} e acima desta pressão ele é um condutor dourado. Este comportamento decorre da passagem de elétrons da camada $4f$ para a banda de condução, aumentando o número de portadores da ordem de 10^{22} elétrons/cm³, esquematicamente $Sm^{2+} \Leftrightarrow Sm^{3+} + 5d$.

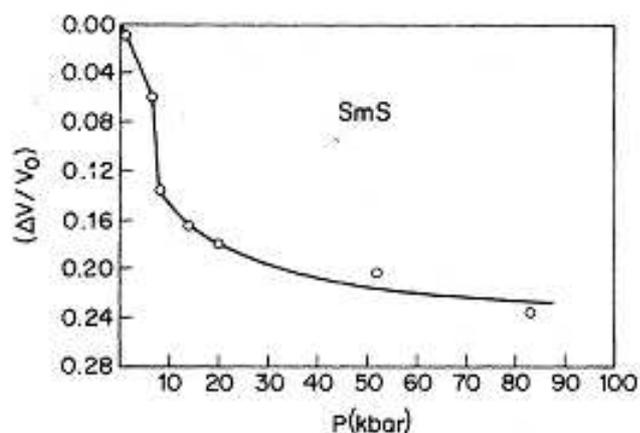


Figura 1.6: Comportamento do volume do *SmS* a temperatura ambiente [7].

1.5 Momento Localizado

Em meados da década de 1930, foi observado que alguns metais não magnéticos possuíam um comportamento diferenciado quando era adicionado uma impureza magnética dando origem à presença de momento localizado [16]. Os resultados experimentais indicam que quando íons de impurezas magnéticas como o ferro, cobalto ou níquel (metais de transição) ou terras-raras são dissolvidos em uma matriz metálica, pode ocorrer a formação de momentos magnéticos localizados. Posto que os momentos observados podem diferir de um metal para outro, sua formação depende, principalmente, das propriedades do metal hospedeiro. Clogston *et al* [11] dissolveram impurezas de ferro, com baixas concentrações, em vários metais de transição da segunda linha da Tabela Periódica (*Zr, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd*) e observaram que só havia formação de momentos localizados em alguns dos compostos (*Mo, Rh, Pd*), ao passo que nos restantes (*Zr, Nb, Re, Ru*), estes momentos não se formavam (ver Figura 1.7).

Nas medidas de susceptibilidade magnética, foi observado que as amostras apresentavam a formação de momentos localizados, além da susceptibilidade de Pauli usual, havia também uma susceptibilidade que dependia fortemente da temperatura e que poderia ser

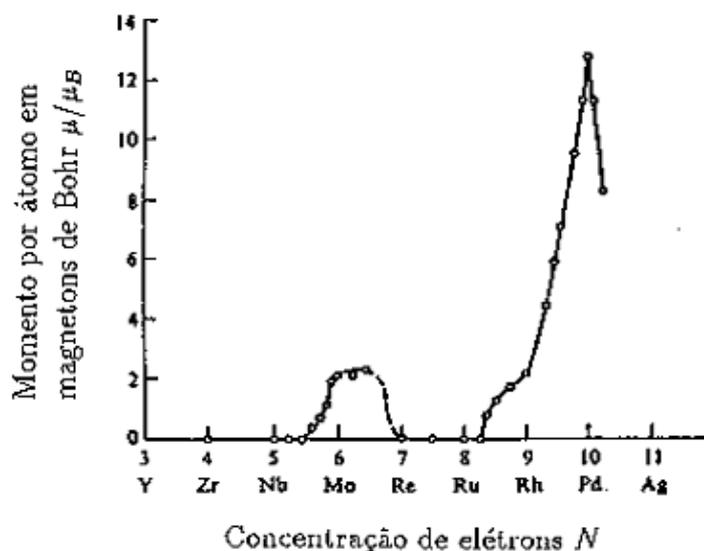


Figura 1.7: Momento magnético de um átomo de ferro dissolvidos em metais de transição e ligas diluídas em função da concentração de elétrons.

ajustada por uma lei tipo Curie-Weiss.

Durante muito tempo foi aceito que nestes tipos de sistemas a formação de momentos localizados era um fato somente experimental. Fridel e seus colaboradores [12] foram os primeiros a enfrentar a questão. Eles verificaram que as bandas de condução dos metais era tão larga que os níveis de energia das impurezas se encontravam em seu interior e, conseqüentemente, estes estados não podiam estar realmente localizados. Então, para descrever isto, Fridel abordou o conceito de estado virtual, isto quer dizer, um estado que é construído a partir de estados de elétrons livres do contínuo. Assim mesmo, este estado não pode estar realmente localizado, pois tem uma largura Ω e a partir de um tempo τ_Ω decai novamente em estados do contínuo. A formação de momentos localizados se resolve, pela determinação das condições segundo as quais os estados virtuais para elétrons com "spin" para cima não serão equivalentes aos estados virtuais com "spin" para baixo $\langle n_\uparrow \rangle \neq \langle n_\downarrow \rangle$ e um momento magnético existirá no estado de impureza. Na definição de Heeger [13], um momento magnético localizado só existirá experimentalmente se a

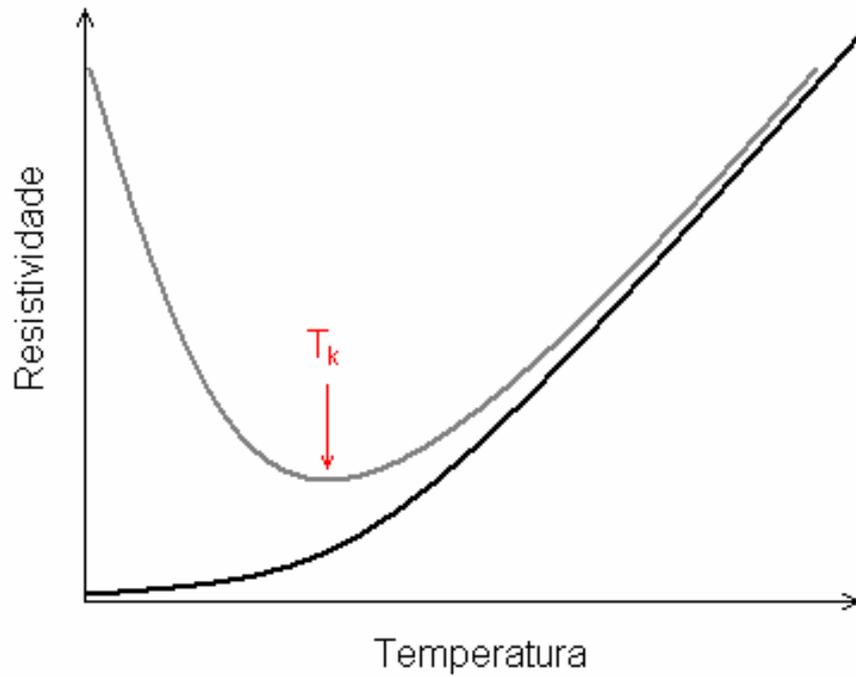


Figura 1.8: Comportamento da resistividade em função da temperatura para sistemas com impurezas magnéticas.

contribuição da impureza à susceptibilidade for fortemente dependente da temperatura na forma de lei de Curie-Weiss. Se a susceptibilidade não depender da temperatura, não haverá formação de momento localizado.

No gráfico da resistividade em função da temperatura destes sistemas, Figura 1.8, foi encontrado um mínimo na resistividade de certos metais não-magnéticos e que aumenta com o decréscimo da temperatura segundo $\ln(T)$ e isso se tornou um desafio para os pesquisadores resolverem. Este fenômeno recebeu o nome de Efeito Kondo (1964). Kondo foi o primeiro a associar os momentos magnéticos das impurezas com o mínimo na resistividade dessas ligas, relacionando a interação dos elétrons de condução com as impurezas isoladas, isto é, não é resultante da interação impureza-impureza.

Usando a Teoria de Perturbação, na aproximação de Born, Kondo calculou a resistivi-

dade de espalhamento de "giro do spin" de um elétron de condução por um momento localizado e conseguiu um resultado proporcional a $J^3 \ln(T)$, onde J é a interação de troca. No caso em que J é negativo (interação antiferromagnética) e a temperatura está abaixo de uma determinada temperatura característica T_K , chamada Temperatura Kondo, este termo cresce e diverge em $T = 0$. Este resultado não corresponde a resultados físicos, sendo somente um sinal onde se revela que abaixo da temperatura Kondo não é mais válida a teoria de perturbação. Abaixo da temperatura de Kondo, a impureza perde praticamente seu momento magnético. Embora a susceptibilidade exceda em muito a contribuição tipo Pauli do metal hospedeiro, não existe magnetismo dependente da temperatura.

1.6 Organização do Trabalho

No Capítulo 2 iremos descrever o Modelo de Anderson com um potencial espalhador, apresentando os termos que formam o Hamiltoniano de Anderson, abordando as suas características para depois ser diagonalizado e posteriormente descreveremos o número de ocupação médio que vai nos determinar a ocupação dos elétrons no orbital iônico da impureza.

No Capítulo 3 será descrito o Método do Grupo de Renormalização Numérico aplicado ao Hamiltoniano diagonalizado do Capítulo 2, que será escrito em uma nova base apropriada para então obtermos as escalas de energia analisadas nesta dissertação e os respectivos pontos fixos para o regime de dupla ocupação. No Capítulo 4 serão discutidos os resultados. No Capítulo 5, as conclusões.

Referências

- [1] A.J.Freemane, R.E. Watson, Phys.Rev.127, 2058(1969).
- [2] JohnWiley & Sons, Practical Surface Analysis, ed. D. Briggs, M. P. Seah, vol.1 (1990).
- [3] G. Krill, J. P. Senateur, A. Amamou, *Valence Changes of Samarium ions in mixed $SmS_{1-x}P_x$ compounds studied by photoemission*, J.Phys.F: Metals Phys. 10 (1980) 1889-97
- [4] Ravhi S. Kumar, Axel Svane, G. Vaitheeswaran, V. Kanchana, Eric D. Bauer, Michael Hu, Malcolm F. Nicol, Andrew L. Cornelius, PHYSICAL REVIEW B **78**, 075117
- [5] E.E.Havinga, K. H. J. Buschow and H.J.vanDaal, Solid State Commun.**13**,6211973
- [6] L.H.Tjeng, S.J.Oh,E.-J.Cho, H.J.Lin, C.T.Chen, G.H.Gweon, J.H.Park, J.W.Allen, T.Suzuki, M.S.Makivic e D.L.Cox, Phys. Rev. Lett. 71, 14191993.)
- [7] Harris; I. R. Andnorman, M. J. Less Common, METALS, **15**:285, 1968
- [8] Jayaraman A.V., Narayanamurti V., BucherE., Maines R.G., Phys.Rev.Lett.,1970,vol.**25**,p.368
- [9] A. Chatterjee, A.K. Singh, A. Jayaraman. Physical Review B, vol.6, num.6 (1972).
- [10] Bucher E., Narayanamurti V., Jayaraman A.V. , J. Appl. Phys., 1971, vol. 42, p. 1741.

- [11] A. M. Clogston, B. T. Mathias, M. Peter, H. J. Williams, E. Corenzwit, R. C. Sherwood, *Phys. Rev.* **125**, 541(1962)
- [12] J. Friedel *Nuovo Cimento (Suppl.)* **7**, 287 (1958)
- [13] A.J. Heeger, *SolSt. Phys.* **23**, 283 (1969)
- [14] A. J. Freeman e R. E. Watson, *Phys. Rev.* **127**, 2058 (1969).
- [15] F.D.M. Haldane, P.W. Anderson, *Phys. Rev. B* vol **13**, 6 , 1976.
- [16] P. W. Anderson, *Rev. Mod. Phys.* **50**, 191 - 201 (1978)
- [17] J. Michael Hollas, *Modern Spectroscopy*, 4^a Ed., John Wiley & Sons; Andrew Ellis, Miklos Feher, Timothy Wright, *Electronic and Photoelectron Spectroscopy*, Cambridge University Press , 2005.
- [18] Hewson A. C., *The Kondo Problem to Heavy Fermions* (Cambridge University Press - 1993);
- [19] Karl A. Gschneidner, Jr. e LeRoy Eyring, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths : Volume 16*, North Holland (July 1, 1993)
- [20] Kondo, J., *Prog. Theor. Phys.* **32**, 37 (1964).

Capítulo II

Modelo de Anderson

2.1 Introdução

A teoria das Bandas [1-2] não é capaz de descrever convenientemente os sistemas metálicos com impurezas magnéticas diluídas. Isto porque as energias dos estados localizados estão internas à banda de condução do metal hospedeiro e a teoria de um elétron não é capaz de descrever a localização do estado da impureza. Em 1961 Philip Warren Anderson [3] propôs a primeira descrição de momentos magnéticos localizados em metais através de um modelo simples que leva em consideração a interação Coulombiana entre os elétrons de spins opostos ocupando o mesmo orbital da impureza e quando essa interação é forte dificulta a dupla ocupação do orbital na impureza. Este modelo tem sido aplicado com grande sucesso para descrever a física de impurezas magnéticas embebidas em um condutor hospedeiro.

2.2 Hamiltoniano de Anderson

Os componentes principais que descrevem este sistema são:

a) Banda de Condução

Esta parte corresponde à banda de condução do metal hospedeiro onde consideramos

que esta seja isotr3pica (mesmas propriedades em todas as dire37es); os seus el39trons n37o interagem entre si (g37s de el39trons livres) e possui uma densidade de estados constante.

$$H_c = \sum_{\vec{k}, \mu} \varepsilon_{\vec{k}} c_{\vec{k}, \mu}^\dagger c_{\vec{k}, \mu}, \quad (2.1)$$

onde $c_{\vec{k}, \mu}^\dagger$ ($c_{\vec{k}, \mu}$) s37o operadores para criar (aniquilar) um el39tron na banda de condu377o com proje377o de spin μ e $\varepsilon_{\vec{k}}$ energia medida em rela377o ao n37vel de Fermi.

b) Impureza (orbital localizado)

Esta impureza 39 representada pelo seguinte Hamiltoniano:

$$H_f = \sum_{\mu} \varepsilon_f c_{f, \mu}^\dagger c_{f, \mu} + U c_{f, \uparrow}^\dagger c_{f, \uparrow} c_{f, \downarrow}^\dagger c_{f, \downarrow}, \quad (2.2)$$

onde ε_f : representa a energia de liga377o da impureza, U : representa a intera377o Coulombiana entre os dois el39trons do orbital da impureza, que vazio ($n_f = 0$) possui energia nula, simplesmente ocupado ($n_f = 1$) possui energia ε_f (com spin para cima ou spin para baixo) e duplamente ocupado ($n_f = 2$) possuindo energia $2\varepsilon_f + U$.

c) Hibriziza377o

Esta parte est37 relacionada com o acoplamento entre a impureza e os el39trons da banda de condu377o do metal hospedeiro. Seu Hamiltoniano 39 dado por:

$$H_{hib} = V \sum_{\mu} (c_{k, \mu}^\dagger c_{f, \mu} + c_{f, \mu}^\dagger c_{k, \mu}), \quad (2.3)$$

onde V 39 o elemento de matriz que mistura o orbital f com a banda de condu377o. Este termo permite que um el39tron do orbital f salte para a banda de condu377o, e vice-versa, dando condi377es para que haja val39ncia flutuante e o efeito Kondo. Como o orbital da impureza 39 admitido ser n37o degenerado, temos um espalhamento tipo ondas-s para preservar a invari37ncia rotacional.

d) Potencial espalhador

Este termo est37 relacionado com a intera377o dos el39trons de condu377o com os el39trons

da impureza. Seu Hamiltoniano é dado por:

$$H_G = G \sum_{\mu} (c_{f\mu}^{\dagger} c_{f\mu} c_{k\mu'}^{\dagger} c_{k'\mu'}) \quad (2.4)$$

o termo G é a interação de Coulomb entre a banda de condução e o orbital f do íons de Anderson. Este potencial tem a função de fazer o espalhamento entre os elétrons da banda de condução no sítio de Anderson, gerando um efeito competitivo com a hibridização.

Com isso, o Hamiltoniano de Anderson sem perturbação externa é dado por:

$$H_A = H_c + H_f + H_{hib} + H_G \quad (2.5)$$

Com as configurações do orbital f duplamente ocupado e unitariamente ocupado podemos saber a diferença de energia Δ entre eles que irá nos definir o estado fundamental. Essa diferença de energia é dada por:

$$\Delta = \varepsilon_f + U \quad (2.6)$$

Para $\varepsilon_f < 0$ e $\Delta > 0$, o estado fundamental terá configuração $n_f = 1$ pois a interação Coulombiana U será maior que ε_f ; para $\varepsilon_f < 0$ e $\Delta < 0$, a interação Coulombiana U não é suficiente para vencer a energia de ligação ε_f fazendo com que venhamos a ter um número de ocupação $n_f = 2$; se $\Delta \simeq 0$ e $\varepsilon_f < 0$, temos que as duas configurações são degeneradas. Quando a interação Coulombiana U for nula, temos que a diferença de energia entre as configurações $n_f = 0$ com $n_f = 1$, e $n_f = 1$ com $n_f = 2$ será ε_f . Essa análise é válida quando não temos hibridização.

Na Figura 2.1, temos o esquema do modelo de Anderson que descreve os elétrons de condução acoplados com os elétrons de um orbital iônico, segundo um elemento de matriz V . À esquerda da figura temos uma representação dos níveis da impureza e à direita a representação da banda de condução semi-cheia com tamanho 2D. Quando o elemento de matriz $V \rightarrow 0$, o número de ocupação n_f é aproximadamente mantido e a ele se associam

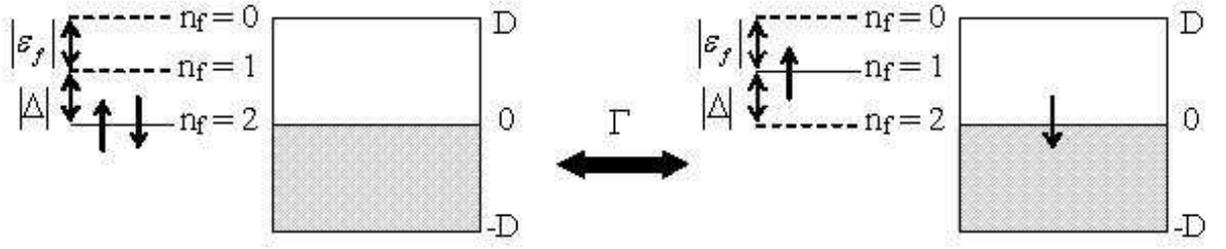


Figura 2.1: Modelo de Anderson mostrando o comportamento da taxa de transição Γ

as energias 0 para ($n_f = 0$); ε_f para ($n_f = 1$) e $2\varepsilon_f + U$ para ($n_f = 2$). Quando $V > 0$, o acoplamento do orbital $4f$ com a banda de condução permite que haja transições entre as configurações. A intensidade da mistura ou largura do orbital iônico devido à hibridização Γ é dada pela Regra de Ouro de Fermi que nos dará a probabilidade de transição por unidade de tempo, induzida por uma perturbação independente do tempo.

$$\Gamma = \pi |V|^2 \rho, \quad (2.7)$$

onde ρ é a densidade de estados da banda de condução que é suposta ser constante.

2.3 Número de Ocupação

Um caso interessante que devemos considerar é quando $U = 0$ (nível ressonante) e $|\varepsilon_f| \gg \Gamma$ para o qual $n_f = \sum_{\mu} c_{f\mu}^{\dagger} c_{f\mu} \simeq \langle n_f \rangle$, onde estamos considerando então uma média no número de ocupação. Apesar de ser um caso particular podemos extrair algumas análises qualitativas do problema. Um comportamento interessante é verificado quando analisamos a relação entre os parâmetros Γ e ε_f para tornar possível a ocorrência da valência flutuante. O número médio de ocupação é dado por: (Apêndice B)

$$\langle n_f \rangle = 1 - \frac{2}{\pi} \arctg \left[\frac{\varepsilon}{\Gamma} (1 + \pi^2 G^2 \langle n_f \rangle^2 - \pi G \langle n_f \rangle) \right] \quad (2.8)$$

Para o caso do orbital do íon estar muito abaixo do nível de Fermi ($\varepsilon_0 = 0$), isto é, $-\varepsilon_f \gg \Gamma$, haverá pouca possibilidade de um elétron ser retirado desse orbital bem localizado, cujo número de ocupação é dado por $\langle n_f \rangle \simeq 2$ (orbital duplamente ocupado). Para o caso do orbital muito acima do nível de Fermi, isto é, $\varepsilon_f \ll \Gamma$, o número de ocupação desse orbital será dado por $\langle n_f \rangle \simeq 0$ (orbital vazio), uma vez que estamos no regime de baixas temperaturas, onde apenas os níveis de energia próximos e abaixo do nível de Fermi estão ocupados. Então, para que exista o fenômeno de valência flutuante, o número médio de ocupação, que está entre $0 < \langle n_f \rangle < 2$, é necessário que a energia de ligação ε_f do orbital seja da ordem de $|\Gamma|$.

Vejamos, na Figura 2.2, como é a influência de G no comportamento do $\langle n_f \rangle$ em função da razão $\frac{\varepsilon_f}{\Gamma}$.

Observamos que à medida que o potencial G aumenta, o acoplamento entre o orbital f e a banda de condução diminui, de forma que, para $G \gg \Gamma$ o orbital está desacoplado da banda de condução.

No caso onde temos $|\varepsilon_f| \gg \Gamma$ é razoável considerar $\langle n_f \rangle \simeq 2$ o que iremos considerar para o cálculo do calor específico e susceptibilidade magnética para o nível ressonante. Analisando a Figura 2.2, podemos perceber que sem a ação do potencial G temos: $\frac{\varepsilon_f}{\Gamma} \rightarrow -\infty$ com $\varepsilon_f < 0$ e $|\varepsilon_f| \gg \Gamma$ o orbital de valência flutuante está praticamente desacoplado da banda de condução no estado de mais baixa energia duplamente ocupado; quando $\frac{\varepsilon_f}{\Gamma} \rightarrow 0$ e $|\varepsilon_f| \ll \Gamma$ temos que o orbital está com um acoplamento muito forte à banda de condução que retira um elétron do orbital de valência flutuante deixando-o unitariamente ocupado em seu estado fundamental; quando $\frac{\varepsilon_f}{\Gamma} \rightarrow \infty$ com $\varepsilon_f > 0$ o orbital de valência flutuante está praticamente desacoplado da banda de condução estando vazio, o que do ponto de vista da energia é bastante desfavorável para o estado fundamental. Mas no regime em que temos $\frac{\varepsilon_f}{\Gamma} \simeq \pm 1$ o estado fundamental apresenta uma simetria do ponto de vista de termos um número de ocupação não-inteiro, onde para $\frac{\varepsilon_f}{\Gamma} \simeq -1$ temos as configurações duplamente e unitariamente ocupadas com um número de ocupação entre um e dois e as configurações unitariamente e vazio, para o caso onde temos $\frac{\varepsilon_f}{\Gamma} \simeq 1$ com um

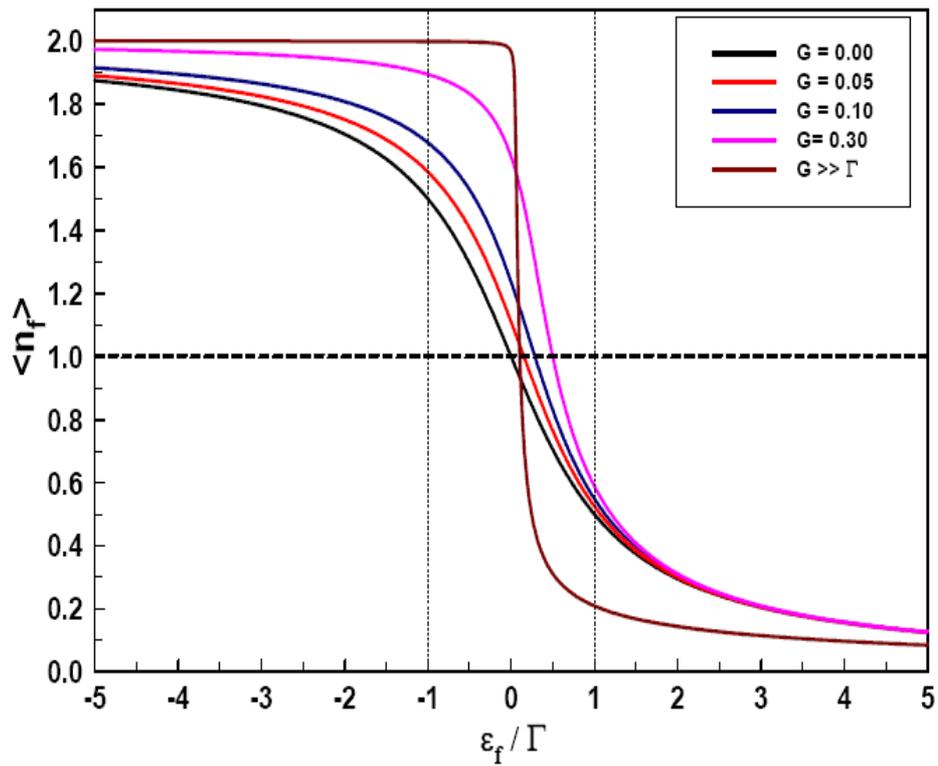


Figura 2.2: Número médio de ocupação do orbital de valência flutuante para o nível ressonante ($U = 0$).

número de ocupação entre um e zero. A partir do momento em que passamos a considerar o potencial espalhador $G > 0$, o sistema passa agora a ter uma tendência de estar em um regime de estado vazio se $\frac{\varepsilon_f}{\Gamma} > 0$ ou para um regime de estado duplamente ocupado $\frac{\varepsilon_f}{\Gamma} < 0$. Portanto, este potencial espalhador G atua como fator que tem grande influência no comportamento do sistema, rivalizando-se com a hibridização Γ com o objetivo de desacoplar o orbital da banda de condução, visando dificultar o aparecimento da valência flutuante.

Quando temos uma situação em que $\varepsilon_f < 0$ e a interação Coulombiana U é muito maior que a taxa de transição Γ , a configuração com apenas um elétron é favorecida. Schrieffer e Wolff demonstraram que esta situação limite é equivalente ao modelo de Kondo com interação de troca J igual a

$$J = -\frac{8\Gamma}{\rho\pi U} \quad (2.9)$$

A interação de troca J é, no Modelo de Kondo, o termo que permite que os elétrons de condução sejam espalhados pelo spin localizado \vec{S} . Enquanto no Modelo de Anderson existe troca de elétrons entre a banda de condução e a impureza, no Modelo de Kondo a impureza tem um número fixo de elétrons, com spin resultante igual a $\frac{1}{2}$.

Retornando ao Hamiltoniano de Anderson

$$\begin{aligned} H_A = & \sum_{\vec{k}, \mu} \varepsilon_{\vec{k}} c_{\vec{k}, \mu}^\dagger c_{\vec{k}, \mu} + \sum_{\mu} \varepsilon_f c_{f, \mu}^\dagger c_{f, \mu} + U c_{f, \uparrow}^\dagger c_{f, \uparrow} c_{f, \downarrow}^\dagger c_{f, \downarrow} + V \sum_{\mu} (c_{k, \mu}^\dagger c_{f, \mu} + c_{f, \mu}^\dagger c_{k, \mu}) \\ & + G \sum_{\mu} (c_{f, \mu}^\dagger c_{f, \mu} c_{\vec{k}, \mu'}^\dagger c_{\vec{k}', \mu'}) \end{aligned} \quad (2.10)$$

a banda de condução tem uma simetria esférica em torno do nível de Fermi e tem uma densidade de estados constante igual à densidade de estados no nível de Fermi. Então, a representação da banda de condução será dada pela Figura 2.3.

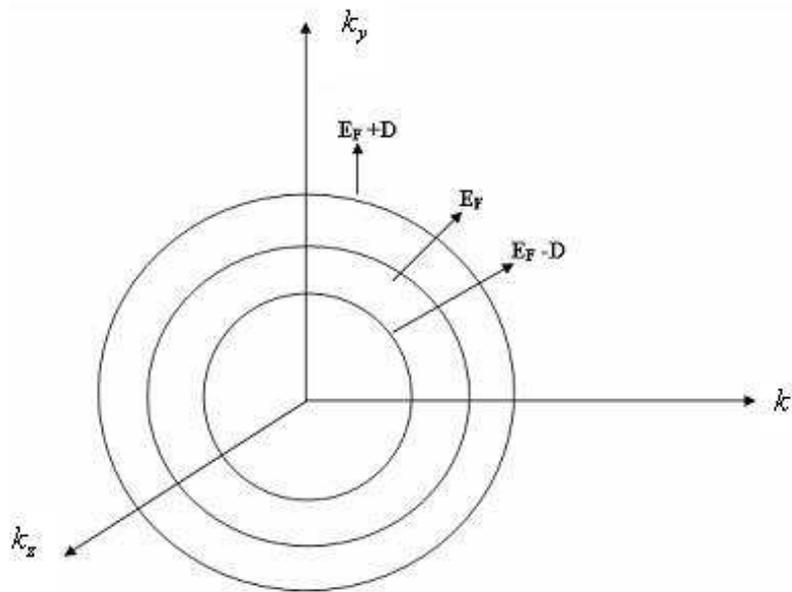


Figura 2.3: Forma da banda de condução que está se considerando no modelo de Anderson. Uma banda esférica em torno do nível de Fermi com um corte na energia D

2.4 Hamiltoniano de Anderson na representação da energia

No modelo de elétrons livres e não interagentes a energia é dada por

$$\varepsilon_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (2.11)$$

onde \hbar é a constante de Planck dividido por 2π , k é o número de onda da partícula e m é a massa da partícula.

Sabendo que

$$v_f = \frac{\hbar k_F}{m} \quad (2.12)$$

e como estamos estudando regiões em torno do nível de Fermi, vamos expandir a Eq.(2.11)

em torno de E_f (*energia de Fermi*) tendo a seguinte expressão

$$\varepsilon_k - E_F = v_f \hbar (k - k_F) \quad (2.13)$$

v_f chamada de velocidade de Fermi. Todas as energias e os momentos são medidos em relação ao nível de Fermi e escolhendo um sistema de unidades onde $v_f = 1$ e $\hbar = 1$ temos a seguinte relação de dispersão linear

$$\varepsilon_k = k \quad (2.14)$$

onde $-D < \varepsilon_k < D$, e a energia média da banda de condução é igual a energia de Fermi.

Voltando ao Hamiltoniano de Condução

$$H_c = \sum_{\vec{k}, \mu} \varepsilon_{\vec{k}} c_{\vec{k}, \mu}^\dagger c_{\vec{k}, \mu}$$

vamos fazer uma mudança do espaço dos momentos discretos para um contínuo fazendo a seguinte mudança:

$$H_c \simeq \int d^3k \frac{\Omega_0}{(2\pi)^3} \varepsilon_{\vec{k}} c_{\vec{k}, \mu}^\dagger c_{\vec{k}, \mu} \quad (2.15)$$

onde Ω_0 é o volume do sistema.

Fazendo-se a mudança

$$a_{\vec{k}} = \sqrt{\frac{\Omega_0}{(2\pi)^3}} c_{\vec{k}} \quad (2.16)$$

onde $a_{\vec{k}}$ é um operador contínuo tem-se que o Hamiltoniano de condução ficará

$$H_c \simeq \int d^3k \varepsilon_{\vec{k}} a_{\vec{k}}^\dagger a_{\vec{k}} \quad (2.17)$$

Agora vamos expandir o operador contínuo $a_{\vec{k}}$ em harmônicos esféricos no espaço dos

\vec{k} com o objetivo de isolar a parte angular

$$a_{\vec{k}} = \frac{1}{k} \sum_{l,m} a_{klm} Y_{lm}(\hat{k}) \quad (2.18)$$

Como temos um conjunto completo a relação inversa é dada por

$$a_{\vec{k}} = k \int d\Omega_{\hat{k}} a_{\vec{k}} Y_{lm}^*(\hat{k}) \quad (2.19)$$

Então a integral para o Hamiltoniano de condução ficará da seguinte forma

$$H_c = \int dk k^2 \varepsilon_{\vec{k}} \frac{1}{k^2} \sum_{l,m} \sum_{l',m'} a_{klm}^\dagger a_{k'l'm'} \int d\Omega_{\hat{k}} Y_{lm}^*(\hat{k}) Y_{l'm'}(\hat{k}) \quad (2.20)$$

lembrando que a integral no ângulo sólido é a própria função delta $\delta_{ll'} \delta_{mm'}$. Então

$$H_c = \sum_{l,m} \int dk \varepsilon_{\vec{k}} a_{klm}^\dagger a_{klm} \quad (2.21)$$

Como a impureza se acopla apenas com os estados tipo s ($l = m = 0$) o Hamiltoniano de condução fica reduzido à forma

$$H_c = \int dk \varepsilon_{\vec{k}} a_{\vec{k}}^\dagger a_{\vec{k}} \quad (2.22)$$

Agora iremos escrever a Eq.(2.22) em função da energia para termos uma expressão unidimensional. Fazendo

$$dk = \left(\frac{d\varepsilon_k}{dk} \right)_{\varepsilon_k=\varepsilon}^{-1} d\varepsilon \quad (2.23)$$

e substituindo na Eq.(2.22) teremos

$$H_c = \int_{-D}^D d\varepsilon \left(\frac{d\varepsilon_k}{dk} \right)_{\varepsilon_k=\varepsilon}^{-1} \varepsilon a_{\vec{k}}^\dagger a_{\vec{k}} \quad (2.24)$$

Agora podemos fazer a seguinte mudança

$$c_\varepsilon = \left(\frac{d\varepsilon_k}{dk} \right)_{\varepsilon_k=\varepsilon}^{-1/2} a_k \quad (2.25)$$

que é a representação de energia e o Hamiltoniano de condução resultará em

$$H_c = \int_{-D}^D d\varepsilon \varepsilon c_\varepsilon^\dagger c_\varepsilon \quad (2.26)$$

Um outro termo que contém o operador da banda de condução a_k é o que corresponde ao termo de Hibridização entre o orbital localizado e a banda de condução

$$H_{hib} = V \sum_{\vec{k}, \mu} (c_{k,\mu}^\dagger c_{f,\mu} + c_{f,\mu}^\dagger c_{k,\mu}) \quad (2.27)$$

Para este caso vamos fazer o mesmo procedimento que o anterior mudando a variável discreta \vec{k} para a variável contínua

$$\sum_{\vec{k}} c_{\vec{k}} \cong \sqrt{\frac{\Omega_0}{(2\pi)^3}} c_{\vec{k}} \int d^3k a_{\vec{k}} \quad (2.28)$$

Usando harmônicos esféricos para $a_{\vec{k}}$ teremos

$$\sum_{\vec{k}} c_{\vec{k}} \cong \sqrt{\frac{\Omega_0}{(2\pi)^3}} \int dk k^2 \frac{1}{k^2} \sum_{l,m} a_{klm} \int d\Omega_{\hat{k}} Y_{lm}(\hat{k}) \quad (2.29)$$

onde a integral do ângulo sólido é diferente de zero apenas para o caso $l = m = 0$, pois a impureza acopla somente com os estados tipo s. Sendo $Y_{0,0} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$ temos que

$$\sum_{\vec{k}} c_{\vec{k}} = \sqrt{\frac{\Omega_0}{(2\pi)^2}} \int dk k a_k \quad (2.30)$$

usando a representação da energia teremos

$$c_\varepsilon = \left(\frac{d\varepsilon_k}{dk} \right)_{\varepsilon_k=\varepsilon}^{-1/2} a_k \quad (2.31)$$

Substituindo Eq.(2.31) na Eq.(2.30) temos

$$\sum_{\vec{k}} c_{\vec{k}} = \sqrt{\frac{\Omega_0}{(2\pi)^2}} \int_{-D}^D d\varepsilon k_\varepsilon \left(\frac{d\varepsilon_k}{dk} \right)_{\varepsilon_k=\varepsilon}^{1/2} c_\varepsilon$$

Rearranjando-os temos

$$\sum_{\vec{k}} c_{\vec{k}} = \int_{-D}^D d\varepsilon \left[\frac{\Omega_0}{2\pi^2} k^2 \left(\frac{d\varepsilon_k}{dk} \right) \right]_{\varepsilon_k=\varepsilon}^{1/2} c_\varepsilon \quad (2.32)$$

o termo $\frac{\Omega_0}{2\pi^2} k^2 \left(\frac{d\varepsilon_k}{dk} \right)$ é a densidade de estados da banda de condução $\rho(\varepsilon)$, então

$$\sum_{\vec{k}} c_{\vec{k}} = \int_{-D}^D d\varepsilon \sqrt{\rho(\varepsilon)} c_\varepsilon \quad (2.33)$$

Dessa forma o Hamiltoniano da hibridização ficará

$$H_{hib} = V \sum_{\mu} \int_{-D}^D d\varepsilon \sqrt{\rho(\varepsilon)} (c_{\varepsilon\mu}^\dagger c_{f\mu} + c_{f\mu}^\dagger c_{\varepsilon\mu}) \quad (2.34)$$

O Hamiltoniano que se refere ao potencial espalhador também é escrito em termos da energia e ficará

$$H_G = G \sum_{\mu, \mu'} c_{f,\mu}^\dagger c_{f,\mu} \int_{-D}^D \int_{-D}^D d\varepsilon d\varepsilon' \sqrt{\rho(\varepsilon) \rho(\varepsilon')} c_{\varepsilon,\mu'}^\dagger c_{\varepsilon',\mu} \quad (2.35)$$

Desta maneira, introduzindo o operador $f_{0z\mu} = \frac{1}{\sqrt{2}} \int_{-D}^D d\varepsilon \sqrt{\rho(\varepsilon)} c_{\varepsilon,\mu}$ e $\Gamma = \pi \rho(\varepsilon) V^2$ no Hamiltoniano resultante teremos:

$$\begin{aligned} H_A = & \sum_{\mu} \int_{-D}^D d\varepsilon \varepsilon c_{\varepsilon\mu}^\dagger c_{\varepsilon\mu} + \sum_{\mu} \varepsilon_f c_{f\mu}^\dagger c_{f\mu} + U c_{f\uparrow}^\dagger c_{f\uparrow} c_{f\downarrow}^\dagger c_{f\downarrow} + \sqrt{\frac{2\Gamma}{\pi\rho}} \sum_{\mu} (f_{0z\mu}^\dagger c_{f,\mu} + h.c) \\ & + 2G \sum_{\mu, \mu'} c_{f\mu}^\dagger c_{f\mu} f_{0z\mu}^\dagger f_{0z\mu} \end{aligned} \quad (2.36)$$

onde h.c. é o hermitiano conjugado.

No próximo capítulo iremos discretizar logaritmicamente as energias da banda de condução visando desacoplar as diversas escalas de energia e em seguida se definirá uma nova base na qual serão descritos os estados de condução.

Referências

- [1] C. Kittel, Introduction to Solid State Physics (Versão traduzida, Editora Guanabara Dois, 1978 - 5ª edição)
- [2] Ashcroft, N.W. and Mermin, N.D., Solid State Physics (Brooks/Cole-1976)
- [3] Anderson, P.W. (1961). Phys. Rev. 124, 41

Capítulo III

Grupo de Renormalização Numérico

O grupo de Renormalização Numérico [1] se presta para estudos de problemas que envolvem divergências logarítmicas advindas da Teoria de Perturbação como o cálculo da resistividade do problema Kondo, a corrente de fotoemissão [8], susceptibilidade magnética do modelo de Anderson Simétrico e Anti-simétrico [10]. Estas divergências aparecem quando muitas (infinitas) escalas de energia contribuem para o cálculo de alguma grandeza física, ou quando estas escalas formam a física do problema. O Grupo de Renormalização é uma ferramenta apropriada para abordar este tipo de problema onde temos concomitância de muitas escalas, por exemplo: problema Kondo em estado sólido; fenômenos críticos em mecânica estatística, etc, os quais não podem ser tratados por Teoria de Perturbação.

Na eletrodinâmica quântica a interação entre as partículas eletricamente carregadas é mediada pelos fótons. O cálculo das amplitudes de espalhamento é efetuado através de diagramas de Feynman [2]. Em geral, essas amplitudes envolvem integrais divergentes Eq.(3.1).

$$\int_{mc^2}^{\infty} \frac{1}{E} dE \quad (3.1)$$

Por exemplo, para qualquer energia $E_0 > mc^2$, a contribuição da integral para as energias entre E_0 e $2E_0$ é $\ln 2$; esta contribuição é independente de E_0 . Então, todas

as escalas de energia acima de mc^2 produzem a mesma contribuição para a integral. A soma destas contribuições é infinita porque há infinitos números com a mesma ordem de magnitude de energia acima de mc^2 . Para eliminar estas divergências as integrais sofrem uma modificação (tratamento puramente matemático) para que a parte divergente possa ser separada. A parte finita permanece nos resultados físicos para obter as amplitudes de espalhamento e a parte divergente é absorvida nas constantes da teoria original. Este procedimento é chamado de renormalização .

Nem todas as técnicas são úteis para resolver modelos de impurezas fortemente correlacionadas. Os métodos devem ser capazes de lidar com as propriedades dinâmicas dos modelos de impureza, o que elimina a técnica como o Ansatz de Bethe [3]. O método que tem sido mais extensivamente usado para este tipo de cálculo é o Método de Monte Carlo Quântico [4]. Esta abordagem, porém, tem a desvantagem de não dar bons resultados quando aplicada ao regime de temperatura muito baixa. Um método que pode ser usado em $T = 0$ K é o Grupo de Renormalização Numérico (NRG). Um dos trabalhos pioneiros no desenvolvimento desta técnica foi realizado por Kenneth Wilson e uma de suas grandes cotribuições foi fornecer uma formulação e a aplicação do Grupo de Renormalização Numérico (NRG) [5] ao problema de Kondo [6, 7]. Uma vez que este método é não-perturbativo, ele dá uma completa compreensão quantitativa das propriedades termodinâmicas e anomalias das propriedades de transporte das amostras metálicas. Logo depois, o estudo foi estendido por T. A. Costi, A. C. Hewson e V. Zlatic em 1980 , para os cálculos das propriedades dinâmicas dos modelos de impureza.

Para que o NRG seja aplicado é necessário que o Hamiltoniano do sistema tenha seus estados de condução representados por ondas-s com sítio de simetria no sítio de Anderson, tendo suas escalas de energia distintas, para poder então diagonalizar através de um processo iterativo que permita desprezar controladamente as energias pequenas comparadas com a escala de energia de interesse.

Os passos para esta etapa são:

- 1) Discretizar a banda de condução;

- 2) Definir uma nova base de estados de condução;
- 3) Truncar a série infinita, resultado dos passos 1 e 2.

3.1 Discretização da Banda de Condução

Nesta etapa temos que a banda de condução do metal hospedeiro apresenta um contínuo de níveis de energia e é necessário discretizá-la, preservando as suas características e dando possibilidades para vencer as dificuldades apresentadas pelos cálculos perturbativos como as divergências logarítmicas. A discretização vai substituir o contínuo de níveis de energia da banda de condução em níveis discretos a fim de desacoplar as diversas escalas de energia, mantendo a invariância de escala em torno do nível de Fermi e diminuindo o número de graus de liberdade.

Uma das primeiras formas que se pensa para discretizar é utilizar a discretização linear que preserva a invariância por uma mudança de escala discreta. Porém, ela leva a uma impossível diagonalização exata.

Outra forma de discretizar é utilizar a discretização logarítmica, como sugerido pelo tipo de divergência. Esta discretização é muito mais interessante, pois no início dos estudos dos modelos de impureza em metais vimos que apareciam divergências do tipo logarítmicas no método perturbativo. Portanto, em comparação com a discretização linear, a discretização logarítmica nos leva mais rapidamente à região de estudo que é em torno do nível de Fermi com um número menor de divisões em relação à linear e também preserva a invariância de escala em torno do nível de Fermi (ver Fig.3.1).

O Hamiltoniano da banda de condução é dado por:

$$H_C = \sum_{\mu} \int_{-D}^D \varepsilon c_{\varepsilon\mu}^{\dagger} c_{\varepsilon\mu} d\varepsilon \quad (3.2)$$

A discretização logarítmica será feita em função do parâmetro de discretização ($\Lambda > 1$). Um ponto importante que será introduzido é o parâmetro $0 < z < 1$ [8], que nos dá a possibilidade de dividir a banda em um número maior de níveis em relação ao

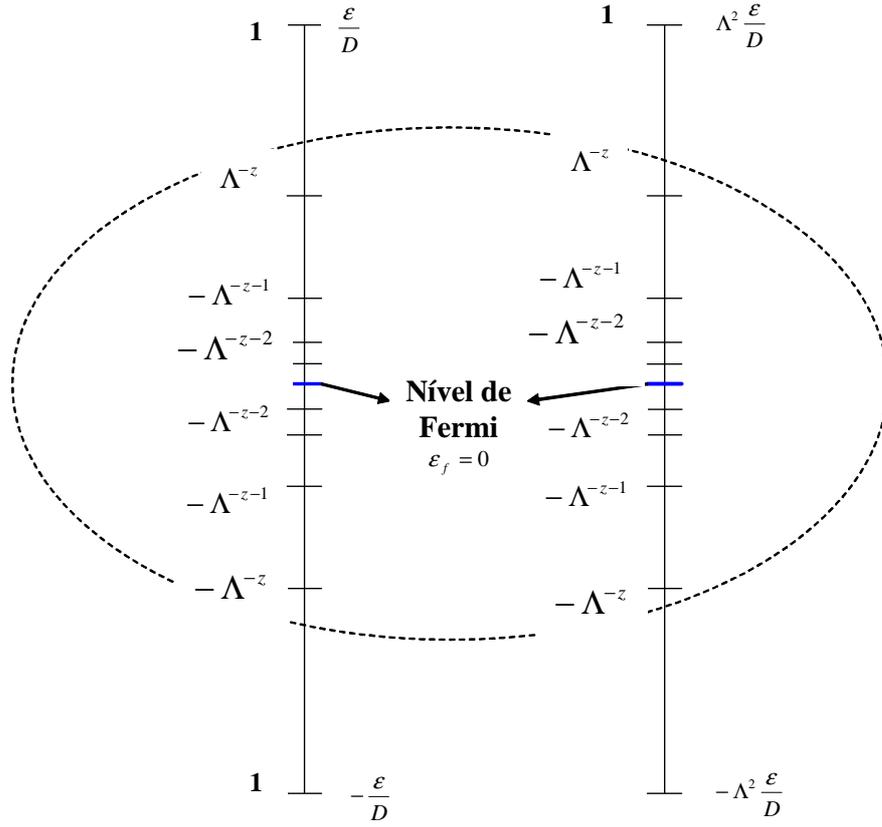


Figura 3.1: Banda de condução sofrendo uma discretização logarítmica e logo após sendo dilatada, mostrando a invariância por uma mudança de escala em torno do nível de Fermi.

método original de Wilson, que é utilizado para $z = 1$. Além disso, variando-se este parâmetro, temos que os extremos dos intervalos farão a veredura da banda de condução continuamente. A banda de condução é dividida em intervalos logarítmicos, cuja largura é decrescente dada por Λ .

3.2 Definição da base discreta

Nesta etapa da definição da base discreta, os operadores contínuos $c_{\varepsilon\mu}$ do Hamiltoniano da Eq. (3.2) serão transformados em operadores discretos.

Como estamos estudando a região próxima do nível de Fermi, a banda de condução

linearizada possui uma densidade constante dada por

$$\rho = \frac{1}{D} \quad (3.3)$$

Então, como ela foi discretizada, em cada intervalo podemos definir um conjunto completo e discreto de funções de onda ortonormais que nos possibilitará definir os estados eletrônicos bem localizados. Elas são:

a) Intervalos extremos

$$\Psi_l^{(\pm)}(\varepsilon) = \begin{cases} \frac{1}{[D(1-\Lambda^{-z})]^{\frac{1}{2}}} e^{\pm i\omega l \frac{\varepsilon}{D}}, \text{ se } \Lambda^{-z} < \pm \frac{\varepsilon}{D} < 1 \\ 0, \text{ fora desse intervalo} \end{cases} \quad (3.4)$$

onde l é índice harmônico de Fourier ($-\infty < l < \infty$) e

$$\omega = \frac{2\pi}{1 - \Lambda^{-z}},$$

é frequência fundamental.

b) Intervalos internos

$$\Psi_l^{(\pm)}(\varepsilon) = \begin{cases} \frac{\Lambda^{\frac{m+z}{2}}}{[D(1-\Lambda^{-1})]^{\frac{1}{2}}} e^{\pm i\omega_m l \frac{\varepsilon}{D}}, \text{ se } \Lambda^{-(m+1+z)} < \pm \frac{\varepsilon}{D} < \Lambda^{-(m+z)} \\ 0, \text{ fora desse intervalo} \end{cases} \quad (3.5)$$

onde $m = 0, 1, 2, \dots$ rotula os intervalos de discretização da banda

$$\omega_m = \frac{2\pi}{1 - \Lambda^{-1}} \Lambda^{m+z} \text{ é a frequência fundamental do } m\text{-ésimo intervalo}$$

Agora os operadores $c_{\varepsilon\mu}$ serão expandidos nesta nova base de operadores

$$c_{\varepsilon\mu} = \sum_{l=-\infty}^{\infty} \left[a_{l\mu} \Psi_l^{(+)}(\varepsilon) + b_{l\mu} \Psi_l^{(-)}(\varepsilon) \right] + \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} \left[a_{ml\mu} \Psi_{ml}^{(+)}(\varepsilon) + b_{ml\mu} \Psi_{ml}^{(-)}(\varepsilon) \right] \quad (3.6)$$

onde $a_{l\mu}, b_{l\mu}, a_{ml\mu}, b_{ml\mu}$ formam um conjunto completo e discreto de operadores de

elétrons e são dados por:

$$a_{l\mu} = \int_{-D}^D d\varepsilon \left[\Psi_l^{(+)}(\varepsilon) \right]^* c_{\varepsilon\mu}; \quad b_{l\mu} = \int_{-D}^D d\varepsilon \left[\Psi_l^{(-)}(\varepsilon) \right]^* c_{\varepsilon\mu}$$

$$a_{ml\mu} = \int_{-D}^D d\varepsilon \left[\Psi_{ml}^{(+)}(\varepsilon) \right]^* c_{\varepsilon\mu}; \quad b_{ml\mu} = \int_{-D}^D d\varepsilon \left[\Psi_{ml}^{(+)}(\varepsilon) \right]^* c_{\varepsilon\mu}$$

Os limites onde as integrais são feitas estão relacionados aos intervalos onde a função $\Psi_{ml}^{(+)}(\varepsilon)$ é não-nula de acordo com as Eq. (3.4) e (3.5) e esses operadores obedecem à regra padrão de anticomutação:

$$\left\{ a_{l\mu}, a_{l'\mu'}^\dagger \right\} = \delta_{ll'} \delta_{\mu\mu'}$$

$$\left\{ a_{ml\mu}, a_{m'l'\mu'}^\dagger \right\} = \delta_{mm'} \delta_{ll'} \delta_{\mu\mu'}$$

Com esses operadores, vamos substituir na Eq.(3.6) e com isso no Hamiltoniano da Eq.(3.2), que terá a seguinte representação:

$$H_C = D \frac{1 + \Lambda^{-z}}{2} \sum_{l=-\infty}^{\infty} \left(a_{l\mu}^\dagger a_{l\mu} - b_{l\mu}^\dagger b_{l\mu} \right) + D \frac{1 + \Lambda^{-1}}{2} \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} \Lambda^{-(m+z)} \left(a_{ml\mu}^\dagger a_{ml\mu} - b_{ml\mu}^\dagger b_{ml\mu} \right)$$

$$+ D \frac{1 - \Lambda^{-z}}{2\pi i} \sum_{l \neq l'} \frac{1}{(l' - l)} \left(a_{l\mu}^\dagger a_{l'\mu} - b_{l\mu}^\dagger b_{l'\mu} \right) e^{\frac{i2\pi}{1-\Lambda^{-z}}(l'-l)} + \dots \quad (3.7)$$

$$+ D \frac{1 - \Lambda^{-1}}{2\pi i} \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{l \neq l'} \frac{\Lambda^{-(m+z)}}{(l' - l)} \left(a_{ml\mu}^\dagger a_{m'l'\mu} - b_{ml\mu}^\dagger b_{m'l'\mu} \right) e^{\frac{i2\pi}{1-\Lambda^{-1}}(l'-l)}$$

Usando a Eq.(3.6) o operador $f_{0\mu}$ ficará:

$$f_{0\mu} = \left(\frac{1 - \Lambda^{-z}}{2} \right)^{\frac{1}{2}} (a_{0\mu} + b_{0\mu}) + \left(\frac{1 - \Lambda^{-1}}{2} \right)^{\frac{1}{2}} \sum_{m=0}^{\infty} \Lambda^{-\left(\frac{m+z}{2}\right)} (a_{m0\mu} + b_{m0\mu}) \quad (3.8)$$

Observando a Eq.(3.8), vemos que o orbital f acopla-se diretamente apenas com os operadores $a_{0\mu}, b_{0\mu}, a_{m0\mu}, b_{m0\mu}$. O acoplamento do orbital f com os outros operadores onde $l \neq 0$ ocorre indiretamente através do acoplamento destes operadores com $a_{0\mu}, b_{0\mu}, a_{m0\mu}, b_{m0\mu}$. Analisando os dois últimos termos da Eq. (3.7) vimos que eles possuem os termos $\frac{1-\Lambda^{-z}}{2}$ e $\frac{1+\Lambda^{-z}}{2}$, que no limite do contínuo ($\Lambda \rightarrow 1$) se tornam desprezíveis. Assim os termos com $l \neq 0$ serão desprezados, pois na prática essa aproximação é muito boa, mesmo para grandes valores de Λ [9, 10].

Desta forma o Hamiltoniano da banda de condução do metal hospedeiro é dado por:

$$H_C = D \frac{1 + \Lambda^{-z}}{2} (a_\mu^\dagger a_\mu - b_\mu^\dagger b_\mu) + D \frac{1 + \Lambda^{-1}}{2} \sum_{m=0}^{\infty} \Lambda^{-(m+z)} (a_{m\mu}^\dagger a_{m\mu} - b_{m\mu}^\dagger b_{m\mu}) \quad (3.9)$$

e

$$f_{0\mu} = \left(\frac{1 + \Lambda^{-z}}{2} \right)^{\frac{1}{2}} (a_{0\mu} + b_{0\mu}) + \left(\frac{1 + \Lambda^{-1}}{2} \right)^{\frac{1}{2}} \sum_{m=0}^{\infty} \Lambda^{\frac{-(m+z)}{2}} (a_{m0\mu} + b_{m0\mu}) \quad (3.10)$$

Como a impureza se acopla diretamente apenas com os estados onde $l = 0$ da banda, esta base para este Hamiltoniano de condução não é conveniente para um tratamento numérico, pois qualquer truncamento irá fazer com que a interação banda-impureza seja prejudicada. Então vamos escrever o Hamiltoniano H_C em uma nova base de operadores ortonormais onde somente um de seus operadores esteja acoplado ao íon de Anderson. Esta base, dos $\{f_{nz\mu}\}$ é sugerida e possui as seguintes propriedades:

a) Seus operadores são ortonormais:

$$\left\{ f_{nz\mu}, f_{nz'\mu'}^\dagger \right\} = \delta_{nn'} \delta_{\mu\mu'} \quad (3.11)$$

b) Possui acoplamento apenas entre os vizinhos mais próximos: $f_{n\mu}$ com $f_{(n-1)\mu}$ ou $f_{(n+1)\mu}$

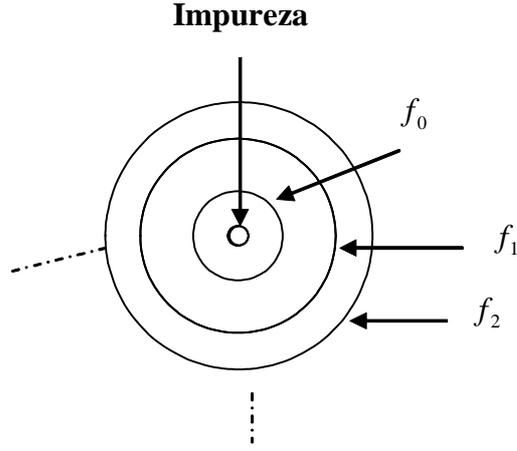


Figura 3.2: Forma das localizações das funções de onda na base $\{f_n\}$.

Apenas $f_{0\mu}$ se acopla diretamente à impureza e os outros $f_{1\mu}, f_{2\mu}, \dots, etc$, criam funções de onda esférica em torno da impureza, conforme a Figura 3.2:

Com isso, Wilson propôs que a base $\{a_{m\mu}, b_{m\mu}\}$ sofresse uma transformação unitária para que o Hamiltoniano de condução pudesse ser escrito em função da nova base de operadores, ficando então da seguinte forma tridiagonal:

$$H_C = \frac{D(1 + \Lambda^{-1})}{2} \sum_{n=0}^{\infty} \varepsilon_n^z (f_{nz\mu}^\dagger f_{(n+1)z\mu} + h.c.) \quad (3.12)$$

onde os termos ε_n^z são encontrados numericamente [4]. Para $z = 1$, Wilson [1] forneceu uma fórmula fechada, mas para um valor qualquer de z obtemos apenas resultados numéricos de ε_n^z .

$$\varepsilon_n^{z=1} = \Lambda^{-\frac{n}{2}} [1 - \Lambda^{-(n+1)}] \cdot [1 - \Lambda^{-(2n+1)}]^{-\frac{1}{2}} \cdot [1 - \Lambda^{-(2n+3)}]^{-\frac{1}{2}} \quad (3.13)$$

Para qualquer valor de z e n muito grande chegamos a uma expressão assintótica dada por:

$$\varepsilon_n^{z=1} = \Lambda^{1-z-\frac{n}{2}} \quad (3.14)$$

Este Hamiltoniano, Eq.(3.2) pode ser truncado onde os cálculos que se referem à impureza são exatos, o que significa que o erro que é encontrado no truncamento não depende dos parâmetros da impureza, ε_f , U e Γ . Por isso é dito que NRG é não perturbativo.

3.3 Truncamento do Hamiltoniano

Nesta etapa será feito o truncamento da série definida no item anterior. Esta série ainda apresenta um problema, pois ainda é infinita. Este truncamento tem como objetivo escolher um determinado valor máximo $n = N$ suficientemente grande, pois a energia associada ao operador $f_{nz\mu}$ é da ordem de $\Lambda^{1-z-\frac{n}{2}}$ e esta energia, quando comparada com a energia relevante do problema ε , energia cedida pela radiação incidente, é muito pequena.

$$\frac{(1 + \Lambda^{-1})}{2} \cdot \Lambda^{1-z-\frac{N}{2}} \ll \varepsilon \quad (3.15)$$

Este truncamento não pode de qualquer forma, mesmo com a discretização da banda de condução e o truncamento do Hamiltoniano discretizado, afetar diretamente a interação entre os elétrons do orbital f e os elétrons da banda de condução.

Contudo, considerando os N primeiros termos da série (os termos posteriores são desprezíveis) o Hamiltoniano truncado será:

$$H_C^N = \frac{D(1 + \Lambda^{-1})}{2} \sum_{n=0}^{N-1} \varepsilon_n^z (f_{nz\mu}^\dagger f_{(n+1)z\mu} + h.c.) \quad (3.16)$$

Um fato importante é que o truncamento não afeta a parte do Hamiltoniano do orbital f do modelo de Anderson, pois este se acopla diretamente com a banda de condução apenas através do operador $f_{0z\mu}$.

3.4 Diagonalização Iterativa

Nesta etapa após o truncamento, o Hamiltoniano do modelo de Nível Ressonante se apresenta da seguinte forma:

$$H_A = D \left\{ \begin{array}{l} \frac{1+\Lambda^{-1}}{2} \sum_{n=0}^{N-1} \varepsilon_n^z (f_{nz\mu}^\dagger f_{(n+1)z\mu} + h.c.) + \frac{\varepsilon_f}{D} c_{f\mu}^\dagger c_{f\mu} + \sqrt[2]{\frac{2\Gamma}{\pi D}} (f_{0z\mu}^\dagger c_{f\mu} + h.c.) \\ + 2G c_{f\mu}^\dagger c_{f\mu} f_{0z\mu'}^\dagger f_{0z\mu'} \end{array} \right\} \quad (3.17)$$

Neste Hamiltoniano temos que a cada iteração as escalas de energia vão diminuindo e isto pode dificultar a interpretação dos resultados. Então, a escala de energia será reescalada da seguinte forma: o menor elemento de matriz é $\varepsilon_{N-1}^z = \frac{1+\Lambda^{-1}}{2} D \Lambda^{1-z-\frac{(N-1)}{2}}$ que é o coeficiente de $(f_{(N-1)z\mu}^\dagger f_{Nz\mu} + h.c.)$; agora vamos reescalonar a escala dividindo todos os elementos de matriz por $D \frac{(1+\Lambda^{-1})}{2} \Lambda^{-\frac{(N-1)}{2}}$. Com isso, o menor elemento de matriz será da ordem de um. Então o Hamiltoniano reduzido será chamado de H_N e terá a seguinte expressão:

$$H_N = \frac{2}{D(1+\Lambda^{-1})} \Lambda^{\frac{(N-1)}{2}} H_A \quad (3.18)$$

$$H_N = \Lambda^{\frac{(N-1)}{2}} \left\{ \begin{array}{l} \sum_{n=0}^{N-1} \varepsilon_n^z (f_{nz\mu}^\dagger f_{(n+1)z\mu} + h.c.) + \tilde{\varepsilon}_f c_{f\mu}^\dagger c_{f\mu} + \sqrt{\Gamma} (f_{0z\mu}^\dagger c_{f\mu} + h.c.) \\ + G c_{f\mu}^\dagger c_{f\mu} f_{0z\mu'}^\dagger f_{0z\mu'} \end{array} \right\}$$

onde

$$\begin{aligned} \tilde{\varepsilon}_f &= \frac{2\varepsilon_f}{D(1+\Lambda^{-1})} \\ \Gamma^{\frac{1}{2}} &= \left(\frac{2}{1+\Lambda^{-1}} \right)^2 \frac{2\Gamma}{\pi D} \\ \tilde{G} &= \frac{2}{1+\Lambda^{-1}} \frac{2G}{D} \end{aligned} \quad (3.19)$$

O Hamiltoniano original H_A é obtido quando o seguinte limite é realizado

$$H_A = \lim_{N \rightarrow \infty} \Lambda^{-\frac{(N-1)}{2}} \frac{D(1 + \Lambda^{-1})}{2} H_N \quad (3.20)$$

Este Hamiltoniano H_N não é quadrático pois possui o operador $c_{f\mu}^\dagger c_{f\mu} f_{0z\mu}^\dagger f_{0z\mu}$, isto impossibilita resolvê-lo analiticamente. Para resolver o Hamiltoniano teremos que definir uma sequência de Hamiltonianos onde H_A^0 ($N = 0$) é o primeiro termo que possui a maior escala de energia e os outros posteriores, que correspondem a $N > 0$, são obtidos incluindo-se outros termos a soma que estão associados a escalas de energia cada vez menores. Então, ao diagonalizar o Hamiltoniano H_A^0 , obtemos 16 autovetores e 16 autovalores; o Hamiltoniano H_A^1 possuirá 64 autovalores e 64 autovetores; o Hamiltoniano H_A^2 possuirá 256 autovalores e 256 autovetores, etc. Como pode ser observado o número de autoestados é obtido, para cada iteração N , pela relação $2^{2(N+2)}$ que corresponde a uma matriz da ordem $2^{2(N+2)} \times 2^{2(N+2)}$.

Após poucas iterações, o número de autovalores e autovetores é muito grande, o que dificulta a determinação de seus conjuntos completos. Isto é contornado selecionando um subconjunto de autoestados pertencentes a autovalores abaixo de um determinado nível de energia definidos pela EPS (Espectroscopia Fotoeletrônica). Os estados que excedem estes limites são desprezados, pois estão associados a baixa probabilidade de ocupação.

Nesta dissertação, como o Hamiltoniano foi feito de forma biquadrática utilizando $|\varepsilon_f| \gg \Gamma$ para o qual $n_f = \sum_{\mu} c_{f\mu}^\dagger c_{f\mu} \simeq \langle n_f \rangle$, este processo iterativo não foi necessário. A seguir vamos falar sobre os pontos fixos.

3.5 Pontos Fixos

No tópico anterior, vimos que quando realizamos o procedimento de discretização logarítmica da banda de condução ocorre uma invariância por uma mudança de escala próxima ao nível de Fermi, e isto é verdadeiro. Então, quando é obtida a iteração N e a iteração $N + 2$ na banda de condução, temos que os níveis de energia do Hamiltoniano da

banda de condução que estão próximos do nível de Fermi não sofrem alteração. Assim, podemos dizer que para N grande H_C^N é um ponto fixo de uma transformação T de escala de energia. Nos pontos fixos os autovalores do Hamiltoniano de condução tendem a um limite para N ímpar e a outro para N par, de maneira que, próximo ao nível de Fermi, os autovalores de H_A^N são iguais aos de H_A^{N+2} . Os pontos fixos desta transformação são importantes, porque resultam de situações em que a escala de energia relativa à impureza é muito maior ou menor que ε (escala definida pela energia cedida pela radiação incidente) dando uma melhor abordagem dos resultados numéricos.

Antes de estudarmos os pontos fixos, vejamos como é o Modelo de Nível Ressonante.

3.6 Modelo de Nível Ressonante

O modelo de Nível Ressonante é um modelo que é muito utilizado em várias áreas da Física, como na Física Atômica, chamado de Modelo de Fano. Ele foi introduzido simultaneamente por Anderson (1961) e Fano (1961). Este modelo descreve uma impureza em uma banda de condução de um metal onde é possível ter transição da impureza para a banda e vice-versa.

O Hamiltoniano do Nível Ressonante é dado por:

$$H_{NR} = \sum_{\vec{k}, \mu} \varepsilon_{\vec{k}} c_{\vec{k}, \mu}^\dagger c_{\vec{k}, \mu} + \sum_{\mu} \varepsilon_f c_{f, \mu}^\dagger c_{f, \mu} + V \sum_{\mu} (c_{k, \mu}^\dagger c_{f, \mu} + c_{f, \mu}^\dagger c_{k, \mu}) \quad (3.21)$$

De acordo com o NGR, vimos que este Hamiltoniano deverá estar escrito em função dos operadores $f_{n\mu}$. Sendo assim obtém-se:

$$H_{NR} = \Lambda^{\frac{N-1}{2}} \left\{ \sum_{n=0}^{N-1} \varepsilon_n^z (f_{nz\mu}^\dagger f_{(n+1)z\mu} + h.c.) + \tilde{\varepsilon}_f c_{f\mu}^\dagger c_{f\mu} + \sqrt[2]{\Gamma} (f_{0z\mu}^\dagger c_{f\mu} + h.c.) \right\} \quad (3.22)$$

3.7 Diagonalização do Hamiltoniano de Condução

O Hamiltoniano de condução na sua forma truncada é dada por:

$$H_C^N = \Lambda^{\frac{N-1}{2}} \sum_{n=0}^{N-1} \varepsilon_n^z (f_{nz\mu}^\dagger f_{(n+1)z\mu} + h.c.) \quad (3.23)$$

Ele pode ser diagonalizado numericamente pois possui um número finito de termos.

Definindo então um vetor V como sendo

$$V = (f_{0\mu}, f_{1\mu}, f_{2\mu}, \dots, f_{N\mu},) \quad (3.24)$$

Nessa base o Hamiltoniano de condução H_C^N truncado fica escrito da seguinte maneira

$$H_C^N = V^\dagger \mathbf{H}_C^N V \quad (3.25)$$

onde \mathbf{H}_C^N é a matriz $(N+1) \times (N+1)$, cujos elementos diferentes de zero são dados por

$$(\mathbf{H}_C^N)_{n,n+1} = (\mathbf{H}_C^N)_{n+1,n} = \Lambda^{\frac{N-1}{2}} \quad (3.26)$$

sendo $0 \leq n \leq N-1$. Diagonalizar \mathbf{H}_C^N equivale diagonalizar H_C^N

A matriz \mathbf{H}_C^N , de ordem $(N+1)$, é real e simétrica, dada por:

$$\mathbf{H}_C^N = \Lambda^{\frac{N-1}{2}} \begin{pmatrix} 0 & \varepsilon_0^z & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \varepsilon_0^z & 0 & \varepsilon_1^z & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_1^z & 0 & \varepsilon_2^z & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_2^z & 0 & \varepsilon_3^z & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \varepsilon_3^z & 0 & \dots & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & \varepsilon_{N-1}^z \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \varepsilon_{N-1}^z & 0 \end{pmatrix} \quad (3.27)$$

Com esta matriz simétrica, temos uma matriz ortogonal e real M que a diagonaliza,

através de uma transformação de similaridade

$$\tilde{M}\mathbf{H}_C^N M = \eta^N \quad (3.28)$$

com

$$\tilde{M}M = M\tilde{M} = 1 \quad (3.29)$$

e

$$\mathbf{H}_C^N M = M\eta^N \quad (3.30)$$

O termo η^N da Eq.(3.28) é uma matriz diagonal dos autovalores da matriz \mathbf{H}_C^N e a matriz M é a matriz dos autovetores de \mathbf{H}_C^N . Então, os operadores que diagonalizam \mathbf{H}_C^N são combinações lineares dos operadores $f_{n\mu z}$ e definiremos um novo operador dado por:

$$g_{l z \mu} \equiv \sum_{n=0}^N M_{nl} f_{n\mu z} \quad (3.31)$$

onde $l = -\frac{(N+1)}{2}, -\frac{(N-1)}{2}, \dots, -1, 1, \dots, \frac{(N-1)}{2}, \frac{(N+1)}{2}$, se N for ímpar ou $l = -\frac{N}{2}, -\frac{(N-2)}{2}, \dots$, e $-1, 0, 1, \dots, \frac{(N-2)}{2}, \frac{N}{2}$, se N for par.

Nessa base, a banda de condução H_C^N se escreve da seguinte maneira:

$$H_C^N \equiv \sum_{l=0}^{N+1} \eta_{ll}^N g_{l z \mu}^\dagger g_{l z \mu}, \quad (3.32)$$

onde a matriz M e os autovalores η_{ll}^N são encontrados numericamente [8]. Nas Tabelas (III.1) e (III.2) mostramos os autovalores para $z = 0.5$ para N ímpar ($N=11$) e N par ($N=10$) e $\Lambda = 3$.

Sobre os resultados numéricos das Tabelas (III.1) e (III.2), temos a seguinte observação:

Nl	-6	-5	-4	-3	-2	-1	1	2	3	4	5
1						-0.8513	0.8513				
3					-3.523921	-1.320939	1.32093	3.523921			
5				-10.6516	-5.192688	-1.38059	1.38059	5.192688	10.6516		
7			-31.9429	-15.5892	-5.191955	-1.385174	1.38517	5.191955	15.5892	31.9429	
9		-95.824	-46.7656	-15.5885	-5.191818	-1.385662	1.38566	5.191818	15.5885	46.7656	95.824
11	-287.472	-140.29	-46.7654	-15.58847	-5.191803	-1.385717	1.38571	5.191803	15.58847	46.7654	140.29

Tabela III.1 Autovalores de H_C^N para N ímpar, $\Lambda = 3$ e $z = 0.5$

Nl	-5	-4	-3	-2	-1	0	1	2	3	4	5
1					-1.898543	0.000000	1.898543				
3				-6.145313	-2.919638	0.000000	2.919638	6.145313			
5			-18.44134	-8.999872	-2.935723	0.000000	2.935723	8.999872	18.44134		
7		-55.3240	-27.00000	-8.999900	-2.936981	0.000000	2.936981	8.999900	27.00000	55.3240	
9	-165.972	-81.0000	-27.00000	-8.999903	-2.937116	0.000000	2.937116	8.999903	27.00000	81.0000	165.972

Tabela III.2 Autovalores de H_C^N para N par, $\Lambda = 3$ e $z = 0.5$

1) Os autovalores se distribuem de forma simétrica em relação ao nível de Fermi ($E_f = 0$), concordando com a simetria partícula-buraco do Hamiltoniano de condução (não muda sob uma transformação $c_{k\mu} \longrightarrow c_{-k\mu}^\dagger$). Se N é ímpar temos que metade dos autovalores são positivos e metade são negativos. Se N for par, temos $\frac{N}{2}$ positivos e negativos, e um nulo.

2) Aumentando N temos que os autovalores de H_C tendem para:

a) N ímpar

$$\eta_l = \pm \Lambda^{(1-z)} \Lambda^{(l-1)}, \quad (3.33)$$

para $l = 1, 2, 3, \dots, \frac{N-1}{2}$; e

$$\eta_l = \pm \frac{1 + \Lambda^{-z}}{1 + \Lambda^{-1}} \Lambda^{\left(\frac{N-1}{2}\right)}, \quad (3.34)$$

para $l = \frac{N+1}{2}$.

b) N par

$$\hat{\eta}_l = \pm \Lambda^{(1-z)} \Lambda^{(l-\frac{1}{2})} \quad (3.35)$$

$$\hat{\eta}_0 = 0,$$

para $l = 1, 2, 3, \dots, \frac{N-2}{2}$ e

$$\hat{\eta}_l = \pm \frac{1 + \Lambda^{-z}}{1 + \Lambda^{-1}} \Lambda^{(\frac{N-1}{2})} \quad (3.36)$$

para $l = \frac{N}{2}$.

Este comportamento tem uma explicação. Isso ocorre devido à discretização logarítmica da banda de condução, simetricamente em relação ao nível de Fermi. No truncamento, as energias que são menores que $D \frac{1+\Lambda^{-1}}{2} \Lambda^{-(\frac{N-1}{2})}$ foram eliminadas, correspondendo na escala reduzida, abandonar as energias menores que a unidade. Nesta escala a menor e a maior energias são, respectivamente, $\Lambda^{-(\frac{N-1}{2})}$ e $\Lambda^{(\frac{N-1}{2})}$. Assim, distribuindo-se logaritmicamente os níveis entre estes dois limites, para N ímpar suas energias são:

$$\Lambda^{(\frac{N-1}{2})}, \Lambda^{(\frac{N-3}{2})}, \dots, -\Lambda, -1, 1, \Lambda, \dots, \Lambda^{(\frac{N-3}{2})}, \Lambda^{(\frac{N-1}{2})}$$

e para N par temos:

$$-\Lambda^{(\frac{N-1}{2})}, -\Lambda^{(\frac{N-3}{2})}, \dots, -\Lambda^{\frac{1}{2}}, 0, \Lambda^{\frac{1}{2}}, \dots, \Lambda^{(\frac{N-3}{2})}, \Lambda^{(\frac{N-1}{2})}$$

Com os autovalores negativos ($\eta_j < 0$), vamos redefinir os autovetores g_j da Eq.(3.31), pelos operadores criação de buracos

$$h_j^\dagger \equiv g_j, \text{ com } \left(j = 1, 2, 3, \dots, \frac{N+1}{2} \right) \quad (3.37)$$

Calculando-se numericamente os elementos de matriz M_n da Eq.(3.31), podemos encontrar que o operador $f_{0z\mu}$ é dado por:

$$f_{0z\mu} = \Lambda^{-\frac{(N-1)}{4}} \sum_{j=1}^{\frac{(N+1)}{2}} \alpha_{0j} \left(g_{jz\mu} + h_{jz\mu}^\dagger \right) \quad (3.38)$$

onde $j \gg 1$

$$\alpha_{0j} = \left(\frac{1 - \Lambda^{-1}}{2} \right)^{\frac{1}{2}} \Lambda^{\frac{j-1}{2}} \quad (3.39)$$

Substituindo α_{0j} no operador $f_{0z\mu}$ acima teremos:

$$f_{0z\mu} = \Lambda^{-\frac{(N-1)}{4}} \sum_{j=1}^{\frac{(N+1)}{2}} \left(\frac{1 - \Lambda^{-1}}{2} \right)^{\frac{1}{2}} \Lambda^{\frac{j-1}{2}} \left(g_{jz\mu} + h_{jz\mu}^\dagger \right) \quad (3.40)$$

Definindo

$$m = \frac{(N-1)}{2} - j + 1 \quad (3.41)$$

encontramos

$$f_{0z\mu} = (1 - \Lambda^{-1})^{\frac{1}{2}} \sum_{m=0}^{\frac{(N-1)}{2}} \Lambda^{-\frac{m}{2}} \frac{\left(g_{j\mu} + h_{j\mu}^\dagger \right)}{\sqrt{2}}, \quad (3.42)$$

que é a versão truncada da Eq.(3.8).

Da mesma maneira, podemos encontrar as versões truncadas, em termos de $g_{j\mu}$ e $h_{j\mu}^\dagger$, dos operadores $f_{1\mu}, f_{2\mu}, \dots, etc.$ Analisando as Tabelas (III.1) e (III.2), observamos que os autovalores próximos ao nível de Fermi não se alteram quando passamos de N para $N + 2$. Este fato é justificado pela consequência da invariância de escala da banda de condução discretizada logaritmicamente. Portanto, os autovalores do Hamiltoniano H_C^N próximos de zero serão:

$$H_C^N = H_C^{N+2} \quad (3.43)$$

ou seja, H_C^N é um ponto fixo de uma transformação T que leva H_C^N em H_C^{N+2} . Sendo

mais específico, uma transformação de grupo de renormalização pode ser definida como

$$T [H_C^N] = \Lambda H_C^N + \varepsilon_N f_{N\mu}^\dagger f_{(N+1)\mu} + \varepsilon_{(N+1)} f_{(N+1)\mu}^\dagger f_{(N+2)\mu} + h.c. \quad (3.44)$$

então

$$T [H_C^N] = H_C^{N+2} \quad (3.45)$$

mostrando que de fato que H_C^N é um ponto fixo de T .

Um ponto muito importante que devemos salientar é que numericamente caracterizamos um ponto fixo quando aplicamos duas vezes o processo iterativo, sem haver alteração nos resultados dos autovalores e autovetores do Hamiltoniano diagonalizado.

O Hamiltoniano H_C^N representa elétrons de condução livres mais uma impureza magnética livre que tem dois estados de spin, dependendo da projeção $S_z = \pm \frac{1}{2}$. Em termos de operadores elétron-buraco é exatamente igual ao Hamiltoniano H_C^N . Dessa forma são válidas todas as equações até então obtidas, logo para N grande H_C^N é ponto fixo de $T [H_C^N]$, já que seus mais baixos autovalores, ver Tabelas (III.1) e (III.2), não mudam com a aplicação da transformação T , isto é, os mais baixos autovalores de H_C^N também são autovalores de H_C^{N+2} . Esse ponto fixo denominaremos de **ponto fixo da impureza magnética livre**.

Agora vamos diagonalizar o Hamiltoniano de condução H_C^N . Definimos

$$\begin{aligned} a_{lz\mu} &\equiv g_{lz\mu}, \text{ para } l > 0 \\ a_{lz\mu} &\equiv h_{-lz\mu}^\dagger, \text{ para } l < 0 \\ \eta_{-l}^z &\equiv -\eta_l^z, \text{ para } l > 0 \end{aligned} \quad (3.46)$$

Reescrevendo o Hamiltoniano de condução em função desses novos operadores, teremos:

$$H_C^N = \sum_{j=-\frac{N+1}{2}}^{\frac{N+1}{2}} \eta_j^z a_{j\mu z}^\dagger a_{jz\mu} \quad (3.47)$$

para todos os $j \neq 0$.

Como H_C^N da Eq.(3.27), é bilinear, então

$$H_C^N = \bar{a} \begin{pmatrix} \eta_{-J} & 0 & \dots & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 \\ 0 & \eta_{-(J-1)} & \dots & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \dots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & \eta_{-1} & 0 & \dots & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \dots & 0 & \eta_1 & \dots & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & \dots & \eta_{(J-1)} & 0 \\ 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & \dots & 0 & \eta_J \end{pmatrix} a \quad (3.48)$$

onde $J = \frac{N+1}{2}$ e

$$\bar{a} = \begin{pmatrix} \bar{a}_{-J\mu} \\ \bar{a}_{-(J-1)\mu} \\ \vdots \\ \bar{a}_{-1\mu} \\ \bar{a}_{1\mu} \\ \vdots \\ \bar{a}_{(J-1)\mu} \\ \bar{a}_{J\mu} \end{pmatrix} \quad (3.49)$$

Observando a Eq.(3.48) vemos que ela está na forma diagonalizada. O estado fundamental de muitos corpos para o Hamiltoniano H_C^N será construído preenchendo-se todos os níveis de energia de um corpo abaixo do nível de Fermi

$$|\bar{I}\rangle = \prod_{i=1}^J a_{i\uparrow}^\dagger a_{i\downarrow}^\dagger |0\rangle \quad (3.50)$$

onde $|0\rangle$ representa o estado de vácuo.

O Hamiltoniano de Anderson do íon de Valência Flutuante do nível ressonante ($U=0$), que é dado pela Eq. (3.18)

$$H_N = \Lambda^{\frac{(N-1)}{2}} \left\{ \begin{array}{l} \sum_{n=0}^{N-1} \varepsilon_n^z (f_{nz\mu}^\dagger f_{(n+1)z\mu} + h.c.) + \tilde{\varepsilon}_f c_{f\mu}^\dagger c_{f\mu} + \sqrt{\Gamma} (f_{0z\mu}^\dagger c_{f\mu} + h.c.) \\ + \tilde{G} c_{f\mu}^\dagger c_{f\mu} f_{0z\mu'}^\dagger f_{0z\mu'} \end{array} \right\}$$

não pode ser diagonalizado pois é um Hamiltoniano quártico. Então, fazendo $|\varepsilon_f| \gg \Gamma$, o número de ocupação é dado por $n_f \simeq \langle n_f \rangle$, temos que o Hamiltoniano de Anderson pode ser diagonalizado, pois se torna quadrático e é dado por

$$H_A^N = \Lambda^{\frac{(N-1)}{2}} \left\{ \begin{array}{l} \sum_{n=0}^{N-1} \varepsilon_n^z (f_{nz\mu}^\dagger f_{(n+1)z\mu} + h.c.) + \tilde{\varepsilon}_f c_{f\mu}^\dagger c_{f\mu} + \sqrt{\Gamma} (f_{0z\mu}^\dagger c_{f\mu} + h.c.) \\ + \tilde{G} \langle n_f \rangle f_{0z\mu'}^\dagger f_{0z\mu'} \end{array} \right\} \quad (3.51)$$

Neste Hamiltoniano temos um orbital iônico acoplado com a banda de condução, o que quebra a invariância da mesma por uma transformação de escala. Porém, para algumas regiões do espaço paramétrico ε_f e Γ , podemos identificar pontos fixos da transformação.

1) Ponto fixo do orbital livre

No caso de $\Gamma = 0, \varepsilon_f = 0, G = 0$, o Hamiltoniano H_A^N é reduzido ao Hamiltoniano de condução e mais um orbital livre com energia zero, que pode estar vazio, unitariamente ocupado ou duplamente ocupado. Para cada autoestado de H_C^N podemos construir quatro autoestados degenerados, aplicando-se o operador $c_{f\mu}$. Como H_C^N vai para dois pontos fixos quando $N \rightarrow \infty$, dependendo de N ser ímpar ou par, H_A^N também vai para dois pontos fixos: H_{OL} se N for ímpar, com autovalores $n_j = \Lambda^{(1-z)} \Lambda^{j-1}$ e \hat{H}_{OL} se N for par, com autovalores $n_j = \Lambda^{(1-z)} \Lambda^{j-1/2}$. Esse ponto fixo é denominado de **ponto fixo do**

orbital livre.

2) Ponto fixo do orbital fortemente acoplado

No caso de $\Gamma \rightarrow \infty$, $\varepsilon_f = 0$ e $G = 0$, os autoestados são combinações lineares das configurações de orbital iônico vazio, unitariamente ocupado e duplamente ocupado. Como o orbital está fortemente acoplado à banda de condução, os operadores $f_{0z\mu}$ e $c_{f\mu}$ ficam associados a estados de energias muito altas, comparadas com o estado fundamental. Os mesmos serão desconsiderados em H_A^N , resultando um Hamiltoniano efetivo que, para N par, tende para o ponto fixo de H_C^N com N ímpar, e para N ímpar vai para um ponto fixo de H_C^N com N par. Este ponto fixo denominaremos de **ponto fixo do orbital fortemente acoplado**.

3. Ponto fixo do Orbital Duplamente Ocupado

Neste caso $\Gamma = 0$, $\varepsilon_f \rightarrow -\infty$ e $G = 0$ as configurações com orbital unitariamente ocupado estão com energias muito alta comparadas com o estado fundamental, cuja configuração corresponde ao orbital duplamente ocupado, desacoplado da banda de condução.

Os autoestados correspondentes são construídos aplicando-se o operador $c_{f\uparrow}^\dagger c_{f\downarrow}^\dagger$ ao autoestado de H_C^N . Os pontos fixos de H_A^N correspondem aos pontos fixos de H_C^N mais o orbital duplamente ocupado. Esse ponto fixo recebe a denominação de **ponto fixo do orbital duplamente ocupado**.

4) Para $\Gamma = 0$ e $\varepsilon_f \rightarrow +\infty$ e $G = 0$ o Hamiltoniano H_A^N é reduzido ao Hamiltoniano de condução H_C^N mais um orbital vazio com energia zero. Os ponto fixos de H_A^N correspondem aos pontos fixos de H_C^N mais o orbital vazio. Esse ponto fixo recebe a denominação de **ponto fixo do orbital vazio**.

No próximo capítulo iremos abordar os resultados obtidos e discussões.

Referências

- [1] Giuseppe Benfatto, Giovanni Gallavotti, *Renormalization group*, Princeton University Press, 1995
- [2] Todorov, I. T., *Analytic Properties of Feynman Diagrams in Quantum Field Theory*, American Journal of Physics, Volume 41, Issue 3, pp. 448-448 (1973).
- [3] Michael P. Marder, *Condensed Matter Physics*, Wiley-Interscience; 1 edition (January 7, 2000)
- [4] James B. Anderson, *Quantum Monte Carlo: Origins, Development, Applications*, Oxford University Press, USA (June 18, 2007) ; David P. Landau, Kurt Binder, *A Guide to Monte Carlo Simulations in Statistical Physics*, Cambridge University Press; M. E. J. Newman G. T. Barkema, *Monte Carlo Methods in Statistical Physics*, Oxford University Press, USA; Ilya M. Sobol, *A Primer for the Monte Carlo Method*, CRC-Press; 1 edition (July 19, 1994)
- [5] K.G.Wilson, Rev. Mod. Phys. **47**, 773 (1975)
- [6] J. Kondo, Prog. Theor. Phys. **32**, 37 (1964)
- [7] A.C. Hewson, *The Kondo Problem to Heavy Fermions* (Cambridge Univ. Press, Cambridge, 1993 e 1997)

- [8] Frota, H. O., Tese de Doutorado (não publicada), “*Fotoemissão no Modelo de Anderson para Compostos de Terras-Raras com Valência Flutuante*”, USP — Instituto de Física e Química de São Carlos - SP, (1985).
- [9] Wilson K.G. *The Renormalization Group: Critical Phenomena and the Kondo problem*. Rev. Mod. Phys. v. 47, p. 773,1975
- [10] Krishna-Murthy H. R.; Wilkins J. W.; Wilson K.G., Phys. Rev. B **21**, 1003 (1980); .
Krishna-Murthy, H. R., Wilkins, J. W and Wilson, K. G.; Phys. Rev. B **21**,1044 (1980).
- [11] Frota,H.O. e Oliveira,L.N.,Phys.Rev.B **33**, 7871 (1986).

Capítulo IV

Resultados e Discussão

Apresentamos neste capítulo os resultados para o calor específico do Modelo de Anderson do nível Ressonante na presença de uma impureza de terra rara com um potencial espalhador.

Utilizamos a expressão da corrente fotoeletrônica obtida analiticamente por W. T. Pereira [1] para $T=0$ K, para obtermos as análises do calor específico e susceptibilidade magnética.

4.1 Número de Ocupação

Primeiramente, antes de analisar o calor específico e susceptibilidade magnética, devemos verificar que, a impureza tem as seguintes configurações: vazio; unitariamente ocupado com spin para cima ou para baixo ou duplamente ocupado. Com isso, nesta dissertação, estamos estudando um regime onde a interação Coulombiana U entre os dois elétrons da impureza é nula. Consideramos um intervalo de energia $-50D < \varepsilon < 50D$ onde o número de ocupação médio é aproximadamente 2, com $\varepsilon_f = -0.1D$ e $\Gamma = 0.01D$ e $k_B = 1$.

$$\langle n_f \rangle = 1 - \frac{2}{\pi} \arctg \left[\frac{\varepsilon}{\Gamma} (1 + \pi^2 G^2 \langle n_f \rangle^2 - \pi G \langle n_f \rangle) \right]$$

4.2 Calor Específico

Em física de estado sólido, os férmions pesados são um tipo específico de compostos metálicos que têm à baixa temperatura um calor específico linear que é cerca de até 1000 vezes maior do que o valor esperado pela teoria do elétron livre.

Para os metais normais, a região de baixas temperaturas (muito abaixo da temperatura de Debye e da temperatura de Fermi) apresenta para os elétrons um calor específico linear com T e uma dependência cúbica para o calor específico relacionado com a vibração da rede cristalina ou fônons.

$$c(T) = \gamma T + \beta T^3$$

onde γ (parâmetro de Sommerfeld) e β são constantes características do material.

Para os resultados deste trabalho, consideramos uma impureza de terra-rara embebida em um metal e adicionamos um potencial espalhador. Para a análise no regime de baixas temperaturas o calor específico analisado, usando a Eq. (4.13) do Apêndice D, é:

$$c = \frac{4\Gamma}{\pi K_B T^2} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^2}{\{(\varepsilon + \varepsilon_f)^2 + [\Gamma - \pi \langle n_f \rangle G(\varepsilon + \varepsilon_f)]^2\}} \cdot \frac{e^{\frac{\varepsilon}{K_B T}}}{\left(1 + e^{\frac{\varepsilon}{K_B T}}\right)^2} d\varepsilon$$

Na Figura 4.1, apresentamos os resultados do C_{imp} em função de T (C_{imp} : calor específico de impureza e T: temperatura) para vários valores do potencial espalhador com $\varepsilon_f = -0.1D$ e $\Gamma = 0.01D$. No regime de baixíssimas temperaturas temos uma contribuição linear para o calor específico, como era esperado. Conforme vamos aumentando a temperatura, começamos a observar que os efeitos lineares começam a desaparecer. Mas considerando o efeito do potencial espalhador G, vimos que existe uma grande influência do mesmo, onde o seu objetivo é, a medida que o aumentamos, fazer com que o regime duplamente ocupado persista por mais tempo em T = 0 K em relação aos valores de G pequeno, desacoplando assim, a impureza da banda de condução do metal hospedeiro e isto é observado. Então, à medida que G vai aumentando, temos uma redução das inclinações

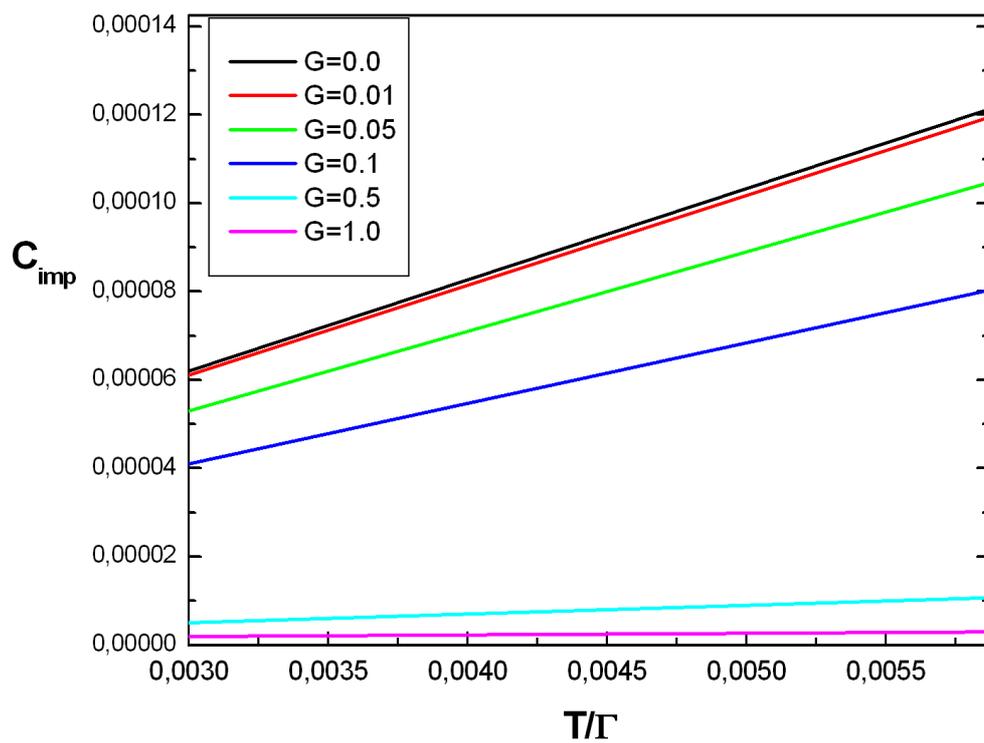


Figura 4.1: Comportamento linear do calor específico de impureza

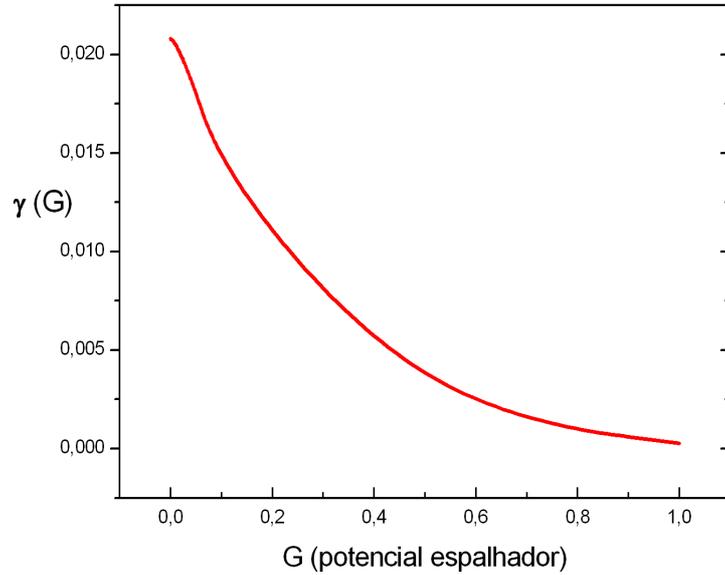


Figura 4.2: Comportamento do parâmetro de Sommerfeld em função do potencial espalhador G

(parâmetro de Sommerfeld) e da contribuição do calor específico de impureza.

Na Figura 4.2, apresentamos o comportamento do parâmetro de Sommerfeld em função do potencial espalhador G . Este resultado foi obtido analisando as inclinações do comportamento linear do calor específico de impureza em função da temperatura para vários valores do potencial espalhador G e vimos que, para um metal normal, este parâmetro γ é constante para cada metal, sem o potencial G . Porém, quando é adicionado uma impureza e o potencial espalhador G passa a agir, vimos que a contribuição do parâmetro γ para o sistema impureza-banda se reduz ao aumentarmos o seu valor, uma vez que a impureza está tendendo a se desacoplar da banda de condução.

Na Figura 4.3, temos o calor específico para o regime $T \rightarrow 0 K$ e para $T \gg \Gamma$, onde verificamos que o mesmo tende a zero, uma vez que nesses regimes a impureza tende a estar desacoplada da banda de condução. Contudo, na região de crossover entre

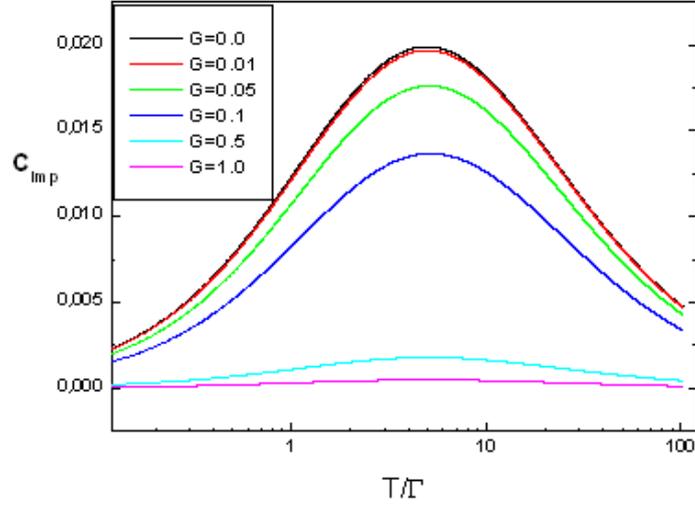


Figura 4.3: Calor específico em função da temperatura onde temos a renormalização dos parâmetros da impureza

esses intervalos temos um gráfico típico dos sistemas de níveis de energia discretos, onde encontramos um efeito Schottky que fornece a máxima contribuição do calor específico de impureza que, à medida que o potencial G vai aumentando temos uma renormalização dos parâmetros da impureza ε_{fG} e Γ_G , com uma diminuição da largura e uma separação das configurações duplamente ocupadas e vazia das que são ocupadas com um elétron, gerando este pico.

4.3 Susceptibilidade magnética

A susceptibilidade magnética é uma propriedade termodinâmica dos materiais que mede a taxa de magnetização da amostra com a temperatura devido à aplicação de um campo magnético externo. Na Figura 4.4 apresentamos $T\chi_{imp}$ em função de T para vários valores do potencial espalhador G . Para regiões em que $T \gg \Gamma$ temos uma estabilidade

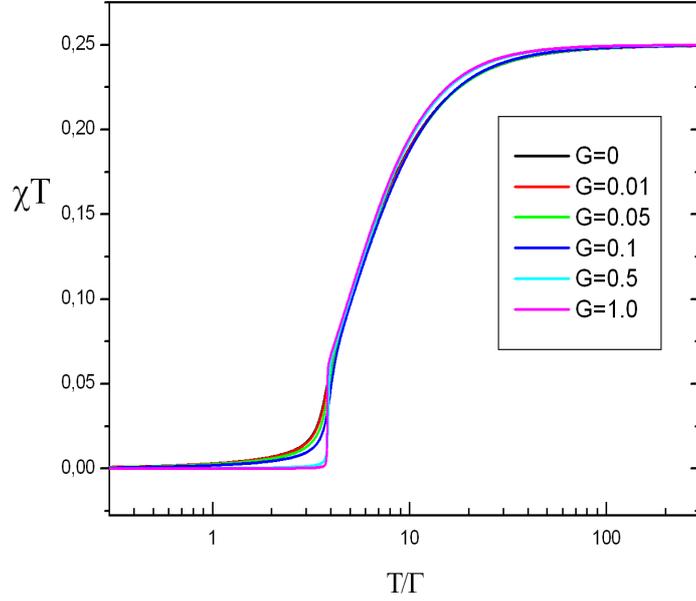


Figura 4.4: Gráficos obtidos para a susceptibilidade magnética χT versus T/Γ para vários valores do potencial espalhador G

no produto χT que tende para $\frac{k_B T \chi_{imp}}{(g\mu_B)^2} = 0,25$ pois nesse regime temos duas possibilidades para o spin do orbital da impureza: uma para cima ou outra para baixo. Também temos que na região onde $T \approx 2\Gamma$ à medida em que o potencial G aumenta temos um grande efeito de espalhamento e vemos que há um afastamento para temperaturas maiores.

Na Figura 4.5 temos o comportamento da χ_{imp} em função de T e observamos que há uma diminuição no tempo de transição à medida em que G vai aumentando, ou seja, a transição de um regime duplamente ocupado para um regime onde a média do número de ocupação é unitária é rápida, com um máximo na região onde $T \approx 0.1\Gamma \approx |\varepsilon_f|$ tendendo a zero após essa região ficando assim desacoplada.

Também verificamos que a χ_{imp} apresenta uma susceptibilidade residual devido ao metal hospedeiro e tende a zero quando G aumenta até $\frac{T}{\Gamma} \simeq 0.03$.

No capítulo seguinte são feitas as conclusões e perspectivas desta dissertação.

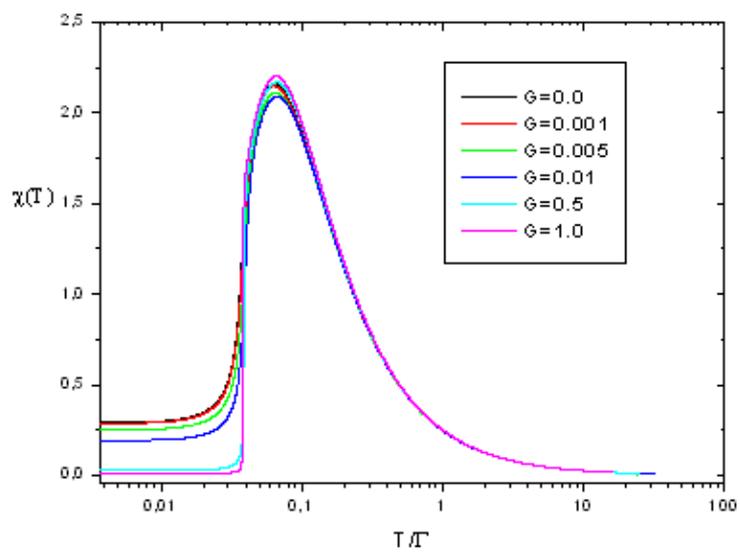


Figura 4.5: Gráficos obtidos para a susceptibilidade magnética χ versus T/Γ para vários valores do potencial espalhador G

Referências

- [1] Pereira, W. T., Dissertação de mestrado não publicada, *Cálculo da Corrente Fotoeletrônica do Modelo de Anderson do Nível Ressonante*, UFAM-Universidade Federal do Amazonas-2005

Capítulo V

Conclusões e Perspectivas

Nesta dissertação calculou-se o calor específico e a susceptibilidade magnética de impurezas com valência flutuante diluídas em metais hospedeiros não-magnéticos utilizando o Grupo de Renormalização Numérico proposto por K.G. Wilson.

No Capítulo 1 fizemos uma breve revisão sobre os compostos de Terras-raras que apresentam uma configuração eletrônica do Xenônio possuindo camadas eletrônicas internas completas, mais os elétrons na camada $4f$ incompleta e isto os torna bem localizados no interior do íon e blindados parcialmente do meio externo pelas camadas $5s^25p^6$. Falamos sobre Espectroscopia que são técnicas experimentais que servem para estudar a absorção, emissão ou espalhamento da radiação eletromagnética por átomos ou moléculas de uma amostra. A EPS (Espectroscopia Fotoeletrônica) tem como base de estudo o efeito fotoelétrico dando condições para analisar a superfície de uma amostra sólida. Com isso, os fóto-elétrons que são detectados são analisados por um espectrômetro eletrônico (detector) e os dados são apresentados em um gráfico de intensidade em função da energia dos elétrons. Esta técnica também possibilita obter o comportamento da corrente fotoeletrônica (considerada como densidade de estados) dos materiais. O fenômeno de Valência Flutuante ocorre em compostos com Terras-raras no início, meio e fim da série como: Sm_3Se_4 , SmS , Sm_3Te_4 , Eu_3S_4 , *etc.* Estes compostos apresentam uma valência não-inteira e, para que tenhamos isto, é necessário que os estados de acoplamento $4f^n$

e $4f^{n-1}$ das terras raras sejam aproximadamente degenerados. Isto os leva a ter uma superposição de ambas as configurações.

No Capítulo 2 apresentamos o Modelo de Anderson que é proposto para descrever momentos magnéticos localizados em metais não-magnéticos, levando em consideração a interação Coulombiana entre os elétrons de spins opostos ocupando o mesmo orbital da impureza e quando essa interação é forte dificulta a dupla ocupação do orbital na impureza (nesta dissertação esta interação não foi desprezada). O Hamiltoniano do Modelo possui o metal hospedeiro, impureza de valência flutuante, termo de acoplamento (Γ) e um potencial espalhador (G). Neste Hamiltoniano desprezamos a interação Coulombiana entre os dois elétrons da impureza transformando-o em um Hamiltoniano quadrático.

No Capítulo 3 explanamos sobre a técnica de Grupo de Renormalização Numérico (NRG) cujo objetivo é reduzir graus de liberdade do sistema, e que é utilizado para estudar sistemas que apresentam divergências logarítmicas. Os passos para a utilização desta técnica são: discretização da banda de condução; definição de uma nova base de estados de condução e o truncamento da série obtida. Estes passos são importantes pois servem para encontrarmos pontos fixos que são regiões onde temos invariância dos autvalores e autovetores próximo do nível de Fermi que é a região de interesse.

No Capítulo 4 apresentamos os resultados para o cálculo do calor específico e susceptibilidade de impureza usando um parâmetro de corte no intervalo de integração na energia mantendo o número de ocupação próximo de 2. Para isto, utilizamos a densidade de estados renormalizada (corrente de fotoemissão para $T = 0$ K) e os parâmetros da impureza ε_f, Γ também renormalizados mostrando o efeito que o potencial espalhador G tem nas propriedades propostas nesta dissertação. No calor específico vimos, no regime linear, que à medida que o potencial espalhador G cresce ocorre uma redução na inclinação diminuindo assim o parâmetro de Sommerfeld γ . Para regiões com temperaturas maiores temos um gráfico parecido com um sistema de dois níveis onde vemos que há uma renormalização dos parâmetros da impureza.

Para a susceptibilidade vimos que com o efeito do potencial espalhador G há uma

persistência para que a dupla ocupação seja conservada e assim quando chegamos a $T \simeq 3\Gamma$ temos que a partir de $G = 0.5$ o desacoplamento tende a ser mais rápido fazendo com que venhamos a ter duas configurações: um elétron com spin para cima ou um elétron com spin para baixo. Também observamos que há uma transição mais rápida do regime duplamente para unitariamente quando G cresce tendendo a uma média $\langle n_f \rangle \simeq 1$ dificultando assim o regime de valência flutuante.

Uma proposta deste trabalho para futuros estudos é introduzir uma dependência com a temperatura na densidade de estados com $U \neq 0$ para fazer uma análise do comportamento do calor específico, susceptibilidade magnética e entropia.

Apêndice A

Cálculo da Probabilidade de Transição

Para muitos problemas de Física Atômica e Física Nuclear, a solução de primeira ordem da Teoria de Perturbação é necessária. Com isso, a probabilidade de transição de um estado m para um estado n durante o tempo de ação é dada por:

$$P_{m \rightarrow n} = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^\tau \langle n | V(t) | m \rangle e^{i\omega_{nm}t} dt \right|^2 \quad (\text{A.1})$$

onde

$$\omega_{nm} = \frac{E_n - E_m}{\hbar} \quad (\text{A.2})$$

Vamos considerar que durante a ação da perturbação ela seja constante. Então, o elemento de matriz $\langle n | V(t) | m \rangle$ não depende do tempo e teremos:

$$\int_0^\tau \langle n | V(t) | m \rangle e^{i\omega_{nm}t} dt = \langle n | V(t) | m \rangle \int_0^\tau e^{i\omega_{nm}t} dt \quad (\text{A.3})$$

Então

$$P_{m \rightarrow n} = \frac{1}{\hbar^2} \left| \langle n | V(t) | m \rangle \cdot \frac{e^{i\omega_{nm}t} - 1}{i\omega_{nm}} \right|^2 \quad (\text{A.4})$$

$$P_{m \rightarrow n} = \frac{1}{\hbar^2} \left(\langle n | V(t) | m \rangle \cdot \frac{e^{i\omega_{nm}t} - 1}{i\omega_{nm}} \right) \cdot \left(\overline{\langle n | V(t) | m \rangle \cdot \frac{e^{i\omega_{nm}t} - 1}{i\omega_{nm}}} \right)$$

$$P_{m \rightarrow n} = \frac{1}{\hbar^2} \left[\frac{|\langle n | V(t) | m \rangle|^2}{\omega_{nm}^2} \cdot (2 - (e^{i\omega_{nm}\tau} + e^{-i\omega_{nm}\tau})) \right]$$

lembrando que

$$2 \cos(x) = e^{ix} + e^{-ix} \quad (\text{A.5})$$

$$P_{m \rightarrow n} = \frac{1}{\hbar^2} \left[\frac{|\langle n | V(t) | m \rangle|^2}{\omega_{nm}^2} \cdot (2 - 2 \cos(\omega_{nm}\tau)) \right]$$

$$P_{m \rightarrow n} = \frac{2}{\hbar^2} \left[|\langle n | V(t) | m \rangle|^2 \cdot \left(\frac{1 - \cos(\omega_{nm}\tau)}{\omega_{nm}^2} \right) \right]$$

Fazendo $f(\omega_{nm}) = \frac{1 - \cos(\omega_{nm}\tau)}{\omega_{nm}^2}$ ficaremos:

$$P_{m \rightarrow n} = \frac{2}{\hbar^2} [|\langle n | V(t) | m \rangle|^2 \cdot f(\omega_{nm})] \quad (\text{A.6})$$

Análise:

1) Quando os níveis de energia estão próximos $E_n \simeq E_m$ e fazendo $\cos(x) \simeq 1 - \frac{x^2}{2}$ a função $f(E_n - E_m)$ tem-se o seguinte valor:

$$f(E_n - E_m) \approx \frac{\tau^2}{2}$$

2) Para valores onde a diferença de energia entre o estado n e o estado m é proporcional a um múltiplo inteiro par de $\frac{\pi\hbar^2}{\tau}$ a função $f(E_n - E_m) = 0$

3) Quando τ é muito maior que o tempo de estabilidade do sistema $\frac{\hbar}{E_n}$ ou $\frac{\hbar}{E_m}$ temos:

$$\begin{aligned}
 P_{m \rightarrow n} &= \frac{2}{\hbar^2} \left[|\langle n | V(t) | m \rangle|^2 \cdot \left(\frac{1 - \cos(\omega_{nm}\tau)}{\omega_{nm}^2} \right) \right] \\
 P_{m \rightarrow n} &= \frac{2}{\hbar^2} \left[|\langle n | V(t) | m \rangle|^2 \cdot \left(\frac{2\text{sen}^2\left(\frac{\omega_{nm}\tau}{2}\right)}{\omega_{nm}^2} \right) \right] \\
 P_{m \rightarrow n} &= \frac{1}{\hbar^2} \left[|\langle n | V(t) | m \rangle|^2 \cdot \left(\frac{\text{sen}^2\left(\frac{\omega_{nm}\tau}{2}\right)}{\left(\frac{\omega_{nm}}{2}\right)^2} \right) \right] \tag{A.7}
 \end{aligned}$$

Como τ é muito grande podemos usar uma propriedade da função Delta de Dirac:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\text{sen}^2(\beta t)}{\pi \beta^2 t} = \delta(\beta) \quad \text{e} \quad \delta(ax) = \frac{1}{a} \delta(x) \quad \text{então teremos:}$$

$$\begin{aligned}
 P_{m \rightarrow n} &= \frac{1}{\hbar} \left[|\langle n | V(t) | m \rangle|^2 \cdot \pi \tau \delta\left(\frac{\omega_{nm}}{2}\right) \right] \\
 P_{m \rightarrow n} &= \frac{2\pi\tau}{\hbar} \left[|\langle n | V(t) | m \rangle|^2 \cdot \delta(E_n - E_m) \right]
 \end{aligned}$$

Logo a probabilidade de transição por unidade de tempo é dada por:

$$W_{m \rightarrow n} = \frac{P_{m \rightarrow n}}{\tau} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle n | V(t) | m \rangle|^2 \cdot \delta(E_n - E_m) \tag{A.8}$$

Apêndice B

Cálculo do Número de Ocupação

O número médio de ocupação $\langle n_f \rangle$ do orbital f do modelo de Anderson do nível ressonante para o sistema no estado fundamental é calculado pela expressão

$$\langle n_f \rangle = \langle \mathbf{I} | c_{f\mu}^\dagger c_{f\mu} | \mathbf{I} \rangle \quad (\text{B.1})$$

onde $c_{f\mu}$ é o operador que aniquila um elétron com energia ε_f e projeção de spin μ no orbital f do íon de Anderson, \mathbf{I} é o estado fundamental de muitos corpos, com todos os níveis abaixo do nível de Fermi preenchidos.

Definindo

$$\begin{aligned} a_{0\mu} &= C_{f\mu} \\ a_{0\mu} &= \sum_{j=-J}^{+J} U_{0j} \hat{a}_{j\mu} \end{aligned} \quad (\text{B.2})$$

onde $J \equiv \frac{N+1}{2}$. Portanto,

$$\langle n_{f\mu} \rangle = \sum_{m=-J}^{+J} |U_{0m}|^2 \quad (\text{B.3})$$

A expressão $|U_{0m}|^2$ é dada por

$$|U_{0m}|^2 = \frac{\tilde{\Gamma} \Lambda^{\frac{(N-1)}{2}} (\ln(\Lambda))^2 |\lambda_m|}{\tilde{\Gamma} \Lambda^{\frac{(N-1)}{2}} (\ln(\Lambda))^2 |\lambda_m| + \pi^2 \alpha_0^2 \left[\tilde{G}_1 \left(\lambda_m - \tilde{\varepsilon}_f \Lambda^{\frac{(N-1)}{2}} \right) + \tilde{\Gamma} \Lambda^{\frac{(N-1)}{2}} \right]^2 \operatorname{cosec}^2(\pi \gamma_m)} \quad (\text{B.4})$$

onde λ_m é o m -ésimo autovalor de energia da banda de condução hibridizada, $\Lambda > 1$ é o parâmetro de discretização da banda de condução, e Γ é a largura do orbital iônico devido a hibridização γ_m é a defasagem devido a hibridização e G_1 é o potencial espalhador entre a banda de condução e um nível profundo. Os parâmetros são iguais a

$$\begin{aligned} \alpha_0 &= \left(\frac{1 - \Lambda^{-1}}{2} \right)^{1/2} \\ \tilde{\Gamma} &= \left(\frac{2}{1 + \Lambda^{-1}} \right)^2 \frac{2\Gamma}{\pi} \\ \tilde{G}_1 &= \left(\frac{2}{1 + \Lambda^{-1}} \right) 2G \langle n_{f\mu} \rangle \\ \tilde{\varepsilon}_f &= \left(\frac{2}{1 + \Lambda^{-1}} \right) \varepsilon_f \end{aligned} \quad (\text{B.5})$$

e a defasagem γ_m é dada por

$$\cotg(\pi \gamma_m) = \frac{\gamma_m \ln(\Lambda)}{|\gamma_m| \pi \alpha_0^2} \frac{\left(\lambda_m - \tilde{\varepsilon}_f \Lambda^{\frac{(N-1)}{2}} \right)}{\left[\tilde{G}_1 \left(\lambda_m - \tilde{\varepsilon}_f \Lambda^{\frac{(N-1)}{2}} \right) + \tilde{\Gamma} \Lambda^{\frac{(N-1)}{2}} \right]} \quad (\text{B.6})$$

onde $\lambda_m = -\Lambda^{m-1+\gamma_m}$, pois somente os níveis abaixo do nível de Fermi estão preenchidos.

Em termos das energias não escalonadas

$$E_m = \frac{1 + \Lambda^{-1}}{2} \Lambda^{-\frac{(N-1)}{2}} \lambda_m \quad (\text{B.7})$$

Então a Eq.(B.4) ficará

$$|U_{0m}|^2 = \frac{\frac{2\Gamma}{\pi} (\ln(\Lambda))^2 |E_m|}{\frac{2\Gamma}{\pi} |E_m| (\ln(\Lambda))^2 |\lambda_m| + \left(\frac{2}{1+\Lambda^{-1}}\right) 4\alpha_0^2 [\pi G \langle n_f \rangle (E_m - \varepsilon_f) + \Gamma]^2 \operatorname{cosec}^2(\pi\gamma_m)} \quad (\text{B.8})$$

e a defasagem ficará

$$\cotg(\pi\gamma_m) = \frac{(|E_m| + \varepsilon_f)}{\left[\frac{\Gamma}{A_\Lambda} - \frac{\pi G \langle n_f \rangle}{A_\Lambda} (|E_m| + \varepsilon_f) \right]} \quad (\text{B.9})$$

onde

$$A_\Lambda = \frac{1 + \Lambda^{-1}}{2} \frac{\ln(\Lambda)}{1 - \Lambda^{-1}}$$

Utilizando esse resultado e a identidade trigonométrica

$$\operatorname{cosec}^2(x) = 1 + \cotg^2(x),$$

a expressão $|U_{0m}|^2$ ficará

$$|U_{0m}|^2 = \frac{\frac{\bar{\Gamma}}{\pi} (\ln(\Lambda)) |E_m|}{\frac{\bar{\Gamma}}{\pi} |E_m| (\ln(\Lambda)) + [\bar{\Gamma} - \pi \bar{G} \langle n_f \rangle (|E_m| + \varepsilon_f)]^2 + (|E_m| + \varepsilon_f)^2} \quad (\text{B.10})$$

onde $\bar{\Gamma} = \frac{\Gamma}{A_\Lambda}$ e $\bar{G} = \frac{G}{A_\Lambda}$

Para uma pequena variação em E_m temos

$$\Delta E_m = -\frac{(\ln(\Lambda)) |E_m| \left\{ [\bar{\Gamma} - \pi \bar{G} \langle n_f \rangle (|E_m| + \varepsilon_f)]^2 + (|E_m| + \varepsilon_f)^2 \right\}}{\frac{\bar{\Gamma}}{\pi} |E_m| (\ln(\Lambda)) + [\bar{\Gamma} - \pi \bar{G} \langle n_f \rangle (|E_m| + \varepsilon_f)]^2 + (|E_m| + \varepsilon_f)^2} \Delta m \quad (\text{B.11})$$

que comparada com Eq.(B.10) temos

$$|U_{0m}|^2 = \frac{\frac{\bar{\Gamma}}{\pi}}{[\bar{\Gamma} - \pi\bar{G}\langle n_f \rangle (|E_m| + \varepsilon_f)]^2 + (|E_m| + \varepsilon_f)^2} \frac{\Delta E_m}{\Delta m} \quad (\text{B.12})$$

Fazendo $\Delta m = 1$ temos

$$\langle n_{f\mu} \rangle = - \sum_{m=1}^{\frac{N+1}{2}} \frac{\frac{\bar{\Gamma}}{\pi}}{[\bar{\Gamma} - \pi\bar{G}\langle n_f \rangle (|E_m| + \varepsilon_f)]^2 + (|E_m| + \varepsilon_f)^2} \Delta E_m \quad (\text{B.13})$$

Nos limites $N \rightarrow \infty$ e $\Delta E_m \rightarrow 0$ o somatório pode ser aproximado por uma integral, e lembrando que $E_m < 0$, a expressão pode ser reescrita como

$$\langle n_{f\mu} \rangle \simeq \int_0^{\infty} \frac{\frac{\bar{\Gamma}}{\pi}}{[\bar{\Gamma} - \pi\bar{G}\langle n_f \rangle (|E_m| + \varepsilon_f)]^2 + (|E_m| + \varepsilon_f)^2} dE_m \quad (\text{B.14})$$

que cuja solução é dada por

$$\langle n_{f\mu} \rangle \simeq \frac{1}{\pi} \left[\frac{\pi}{2} - \text{arctg} \frac{[(\pi\bar{G}\langle n_f \rangle \varepsilon_f - \bar{\Gamma}) \pi\bar{G}\langle n_f \rangle + \varepsilon_f]}{\bar{\Gamma}} \right] \quad (\text{B.15})$$

No limite $\Lambda \rightarrow 1$, $A_\Lambda \rightarrow 1$, conseqüentemente $\bar{\Gamma} \rightarrow \Gamma$ e $\bar{G} \rightarrow G$. Também o modelo apresenta degenerescência de spin $\langle n_{f\uparrow} \rangle = \langle n_{f\downarrow} \rangle$ ficando então com a solução

$$\langle n_{f\mu} \rangle \simeq 1 - \frac{2}{\pi} \text{arctg} \frac{[\varepsilon_f - (-\pi G \langle n_f \rangle \varepsilon_f + \Gamma) \pi G \langle n_f \rangle]}{\Gamma} \quad (\text{B.16})$$

Analisando os resultados para a Eq.(B.16) temos que

- a) $\frac{\varepsilon_f}{\Gamma} \rightarrow 1$ o número de ocupação $\langle n_f \rangle \rightarrow \frac{1}{2}$ (Regime de valência flutuante)
- b) $\frac{\varepsilon_f}{\Gamma} \rightarrow -1$ o número de ocupação $\langle n_f \rangle \rightarrow \frac{3}{2}$ (Regime de valência flutuante)
- c) $\frac{\varepsilon_f}{\Gamma} \rightarrow \infty$ o número de ocupação $\langle n_f \rangle \rightarrow 0$ (Regime de orbital vazio)
- d) $\frac{\varepsilon_f}{\Gamma} \rightarrow -\infty$ o número de ocupação $\langle n_f \rangle \rightarrow 2$ (Regime de orbital duplamente ocupado)

Apêndice C

Taxa de Transição

A taxa de transição ou a largura do orbital iônico é dada por:

$$\Gamma = \pi \sum_F |\langle F | H_{cf} | I \rangle|^2 \delta(E_f - E_i) \quad (\text{C.1})$$

Vamos substituir o Hamiltoniano da mistura entre a impureza com a banda de condução do metal hospedeiro:

$$H_{cf} = V \sum_{k,\mu} \left(c_{k,\mu}^\dagger c_{f\mu} + c_{f\mu}^\dagger c_{k,\mu} \right) \quad (\text{C.2})$$

Substituindo Eq.(C.2) em Eq.(C.1) temos:

$$\Gamma = \pi \sum_F \left| \left\langle F \left| V \sum_{k,\mu} \left(c_{k,\mu}^\dagger c_{f\mu} + c_{f\mu}^\dagger c_{k,\mu} \right) \right| I \right\rangle \right|^2 \delta(E_f - E_i) \quad (\text{C.3})$$

$$\Gamma = \pi \sum_F \left(\left\langle F \left| V \sum_{k,\mu} \left(c_{k,\mu}^\dagger c_{f\mu} + c_{f\mu}^\dagger c_{k,\mu} \right) \right| I \right\rangle \right) \cdot \overline{\left(\left\langle F \left| V \sum_{k,\mu} \left(c_{k,\mu}^\dagger c_{f\mu} + c_{f\mu}^\dagger c_{k,\mu} \right) \right| I \right\rangle \right)} \delta(E_f - E_i)$$

$$\Gamma = \pi \sum_F |V|^2 \left(\left\langle F \left| \sum_{k,\mu} \left(c_{k,\mu}^\dagger c_{f\mu} + c_{f\mu}^\dagger c_{k,\mu} \right) \right| I \right\rangle \right) \left(\left\langle F \left| \sum_{k,\mu} \left(c_{k,\mu}^\dagger c_{f\mu} - c_{f\mu}^\dagger c_{k,\mu} \right) \right| I \right\rangle \right) \delta(E_f - E_i)$$

Considerando que

$$\sum_{k,\mu} \langle F | c_{f\mu}^\dagger c_{k,\mu} | I \rangle = 0 \text{ e } \sum_{k,\mu} \langle F | c_{k,\mu}^\dagger c_{f\mu} | I \rangle = 1 \quad (\text{C.4})$$

então

$$\Gamma = \pi \sum_F |V|^2 (1 + 0) (1 - 0) \delta(E_f - E_i)$$

$$\Gamma = \pi |V|^2 \rho \quad (\text{C.5})$$

onde $\rho = \sum_F \delta(E_f - E_i)$ é a densidade de estados no nível de Fermi

A equação Eq.(C.5) é a taxa de transição entre a impureza e a banda de condução que é obtida a partir da utilização da Regra de Ouro de Fermi.

Apêndice D

Cálculo do Calor Específico

De acordo com a estatística quântica, a energia interna U do sistema para todas as faixas de temperatura é dada por:

$$U = \int_{-\infty}^{\infty} D(\varepsilon, T) \cdot \varepsilon \cdot f_{FD}(\varepsilon, T) d\varepsilon \quad (\text{D.1})$$

Para obtermos o calor específico (grandeza que mede a taxa de variação da energia do sistema em função da temperatura) basta usar a seguinte expressão:

$$c = \frac{dU}{dT} \quad (\text{D.2})$$

$$c = \frac{d}{dT} \left(\int_{-\infty}^{\infty} D(\varepsilon, T) \cdot \varepsilon \cdot f_{FD}(\varepsilon, T) d\varepsilon \right)$$

Aplicando a derivada do produto temos:

$$\begin{aligned} c &= \int_{-\infty}^{\infty} D(\varepsilon, T) \cdot \varepsilon \cdot \frac{df_{FD}(\varepsilon, T)}{dT} d\varepsilon + \int_{-\infty}^{\infty} f_{FD}(\varepsilon, T) \cdot \varepsilon \cdot \frac{dD(\varepsilon, T)}{dT} d\varepsilon \\ c &= 2 \int_0^{\infty} D(\varepsilon, T) \cdot \varepsilon \cdot \frac{df_{FD}(\varepsilon, T)}{dT} d\varepsilon + 2 \int_0^{\infty} f_{FD}(\varepsilon, T) \cdot \varepsilon \cdot \frac{dD(\varepsilon, T)}{dT} d\varepsilon \end{aligned} \quad (\text{D.3})$$

De acordo com a estatística quântica, a função de Fermi-Dirac é dada por:

$$f_{FD}(\varepsilon, T) = \frac{1}{1 + e^{\frac{\varepsilon}{K_B T}}} \quad (\text{D.4})$$

Derivando em relação à temperatura temos o seguinte resultado:

$$\frac{df_{FD}(\varepsilon, T)}{dT} = \frac{\varepsilon e^{\frac{\varepsilon}{K_B T}}}{K_B T^2 \left(1 + e^{\frac{\varepsilon}{K_B T}}\right)^2} \quad (\text{D.5})$$

Derivando em relação à energia temos o seguinte resultado:

$$\frac{df_{FD}(\varepsilon, T)}{d\varepsilon} = -\frac{e^{\frac{\varepsilon}{K_B T}}}{K_B T \left(1 + e^{\frac{\varepsilon}{K_B T}}\right)^2} \quad (\text{D.6})$$

Como a integral da Eq.(D.3) está em função da energia, vamos fazer a seguinte mudança:

$$\frac{df_{FD}(\varepsilon, T)}{dT} = \frac{\varepsilon}{T} \left[-\frac{df_{FD}(\varepsilon, T)}{d\varepsilon} \right] \quad (\text{D.7})$$

Substituindo Eq.(D.7) na Eq.(D.3) teremos:

$$c = 2 \int_0^\infty D(\varepsilon, T) \cdot \varepsilon \cdot \frac{\varepsilon}{T} \left[-\frac{\partial f_{FD}(\varepsilon, T)}{\partial \varepsilon} \right] d\varepsilon + 2 \int_0^\infty f_{FD}(\varepsilon, T) \cdot \varepsilon \cdot \frac{dD(\varepsilon, T)}{dT} d\varepsilon \quad (\text{D.8})$$

$$c = 2 \int_0^\infty D(\varepsilon, T) \cdot \frac{\varepsilon^2}{T} \left[-\frac{\partial f_{FD}(\varepsilon, T)}{\partial \varepsilon} \right] d\varepsilon + 2 \int_0^\infty f_{FD}(\varepsilon, T) \cdot \varepsilon \cdot \frac{dD(\varepsilon, T)}{dT} d\varepsilon \quad (\text{D.9})$$

A densidade de estados é uma grandeza que nos dá informações sobre como está a estrutura dos níveis de energia de um sistema quântico, onde, se temos para um dado nível específico uma alta densidade significa que há muitos estados disponíveis para a ocupação. A densidade de estados também está relacionada com a corrente fotoeletrônica, de forma que, como ela não depende da temperatura, temos que:

$$\frac{dD(\varepsilon, T)}{dT} = 0 \quad (\text{D.10})$$

Então

$$c = 2 \int_0^\infty D(\varepsilon, T) \cdot \frac{\varepsilon^2}{T} \left[-\frac{\partial f_{FD}(\varepsilon, T)}{\partial \varepsilon} \right] d\varepsilon \quad (\text{D.11})$$

De acordo com o Modelo de Anderson, a corrente fotoeletrônica segundo W. T. Pereira [1] é dada por:

$$\frac{\bar{\sigma}}{2\pi W^2} = \frac{2}{\pi} \frac{\Gamma}{(\varepsilon + \varepsilon_f)^2 + [\Gamma - \pi \langle n_f \rangle G(\varepsilon + \varepsilon_f)]^2} \quad (\text{D.12})$$

Substituindo a Eq.(D.6) e Eq.(D.12) na Eq.(D.11) temos:

$$c = \frac{4\Gamma}{\pi K_B T^2} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^2}{\{(\varepsilon + \varepsilon_f)^2 + [\Gamma - \pi \langle n_f \rangle G(\varepsilon + \varepsilon_f)]^2\}} \cdot \frac{e^{\frac{\varepsilon}{K_B T}}}{\left(1 + e^{\frac{\varepsilon}{K_B T}}\right)^2} d\varepsilon \quad (\text{D.13})$$

Referências

- [1] Pereira, W. T., Dissertação de mestrado não publicada, *Cálculo da Corrente Fotoeletrônica do Modelo de Anderson do Nível Ressonante*, UFAM-Universidade Federal do Amazonas-2005

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)