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

Cálculo, via grupo de
renormalização, da relaxação
nuclear de uma impureza em
meio metálico.

Marisa Andreatta Whitaker

Tese apresentada ao Instituto de
Física e Química de São Carlos, da
Universidade de São Paulo, para
obtenção do título de Doutor em
Ciências (Física Básica).

Orientador:

Prof. Dr. Luiz Nunes de Oliveira

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO - IFQSC
FÍSICA

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE _____
Marisa Andreatta Whitaker APRESENTADA AO INSTITUTO DE
FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS, DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO,
EM 28 DE abril DE 1989

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Luiz Nunes de Oliveira (orientador)

Prof. Dr. Lidério C. Ioriatti Junior

Prof. Dr. Roberto Nicolau Onody

Prof. Dr. Flávio Cesar Guimarães Gandra

Prof. Dr. Fernando Cerdeira

204

Este trabalho foi financiado pela FAPESP e CAPES.

A meus pais Mário e Dulce

Ao Ezequiel

AGRADECIMENTOS

Ao Prof.Dr. Luiz Nunes de Oliveira pela atenção e orientação segura, por sua amizade e sobretudo pela maneira muito especial de enxergar a Física.

Ao Prof.Dr. Sylvio Goulart Rosa Jr. pelo estímulo e apoio que recebi desde que comecei a pós graduação.

Ao Prof.Dr. José Roberto Drugowich pela grande amizade.

Ao amigo Valter pelas discussões proveitosas, e por sua disposição em sempre ajudar a todos.

A Valéria por sua constante solidariedade.

Ao Telmo pelo auxílio na primeira versão.

Ao Eduardo Freitas, Duca, pelo xerox e presteza com que ajudou a encadernar a tese.

Ao Samuel pela rapidez e capricho na elaboração das figuras.

Ao Valdir pela boa vontade em auxiliar a todos no computador.

A família Panepucci pelo empréstimo do microcomputador

Aos meus pais por seu apoio infinito, sua compreensão, e seu empenho em fazer o máximo para nossa felicidade. Em especial ao Mário por sua ajuda preciosa na primeira versão da tese.

Ao Ezequiel, Zak, não tenho palavras para expressar a gratidão pela dedicação e bom humor com que me ajudou na datilografia, na confecção da tese e em todos os momentos, só me trouxe alegrias.

ÍNDICE

LISTA DE ILUSTRAÇÕES.....	i
LISTA DE TABELAS.....	ii
RESUMO.....	iii
ABSTRACT.....	iv
 CAPÍTULO I INTRODUÇÃO.....	 1
1.1 Excitações magnéticas localizadas em metais	1
A. Ligas Magnéticas Diluídas.....	2
B. Compostos de Fermions Pesados e de Valência Flutuante.....	4
C. Adsorção Química em Superfícies Metálicas	8
1.2 Ressonância Magnética Nuclear para investigar sistemas com excitações magnéticas localizadas.....	10
1.2.1 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear.....	10
A. Descrição geral da técnica.....	10
B. Relaxação de Korringa em metais...	14
1.2.2 Relaxação em sistemas com excitações magnéticas localizadas.....	15
A. Ligas Magnéticas Diluídas.....	15
B. Compostos de Fermions Pesados e de Valência Flutuante.....	17
C. Adsorção Química em Superfícies Metálicas.....	19

1.3 Modelos e Métodos teóricos para estudar	
sistemas com excitações localizadas.....	22
CAPÍTULO II FORMULAÇÃO TEÓRICA.....	28
2.1 Descrição geral do modelo.....	28
2.2 Método de Cálculo.....	32
2.2.1 Método de grupo de renormalização...	32
A. Discretização e transformação	
de base.....	32
B. Diagonalização do Hamiltoniano...	37
C. Análise de pontos fixos.....	41
C.1 Ponto fixo de eletrons livres	42
C.2 Ponto fixo de potencial	
espalhador.....	45
C.3 Hamiltoniano efetivo e	
correções perturbativas.....	47
C.4 Pontos fixos do modelo.....	50
2.2.2 Determinação do tempo de relaxação..	55
A. Probabilidade de transição.....	55
B. Cálculo do elemento de matriz....	56
C. Procedimento de convolução.....	61
CAPÍTULO III Resultados Numéricos I - Taxa de relaxação	
spin-rede nuclear como função da temperatura..	64
3.1 Resultados numéricos para $\Delta < 0$	69
3.2 Resultados numéricos para $\Delta > 0$	74

CAPÍTULO IV Resultados Numéricos II - Discussão e análise	
de ponto fixo a baixas temperaturas.....	82
4.1 Taxa de relaxação spin-rede nas	
proximidades do ponto fixo de acoplamento forte	85
4.2 Propriedades físicas no limite $T \rightarrow 0$	89
CAPITULO V Conclusões.....	94
APÊNDICES	
APÊNDICE 1 Diagonalização do modelo de nível ressonante ..	97
APÊNDICE 2 Cálculo da taxa de relaxação para $U=0$	102
APÊNDICE 3 Derivação da expressão da taxa de Korringa no	
limite $T \rightarrow 0$, para o caso $\Gamma \gg U$	105
A. Cálculo de $(T_1 T)^{-1}$ no ponto fixo.....	105
B. Relação entre as constantes de acoplamento	
hiperfino ω e ω_x	107
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	113

LISTA DE TABELAS

Tabela I	- Autoestados do Hamiltoniano H_0	40
Tabela II	- Elementos de matriz reduzidos do operador S_a na iteração $N+1$ como função dos elementos de matriz reduzidos na iteração N	59
Tabela III	- Elementos de matriz reduzidos da primeira iteração.....	60
Tabela IV	- Resultados Numéricos a temperatura baixa.....	92

RESUMO

A taxa de relaxação magnética nuclear de uma impureza diluída em um meio metálico foi calculada como função da temperatura. Nossos cálculos são aplicados ao modelo de Anderson com degenerescência de spin, originalmente desenvolvido para descrever ligas magnéticas diluídas. Discutimos a relevância a sistemas de fermions pesados, valência flutuante e adsorção química em superfícies metálicas. As taxas de relaxação como função da temperatura exibem picos que concordam qualitativamente com resultados experimentais. No limite de $T \rightarrow 0$ as taxas de relaxação são proporcionais a temperatura, mesmo nos casos em que efeitos de muitos corpos invalidam a clássica derivação da lei de Korringa. O coeficiente linear é proporcional ao quadrado da suscetibilidade magnética à temperatura zero; isto generaliza a relação derivada por Shiba no limite Kondo.

ABSTRACT

The nuclear magnetic relaxation rate for an impurity in a metallic environment has been calculated as a function of temperature. Our calculations are based on the spin-degenerate Anderson model originally developed to describe dilute magnetic alloys. The relevance to heavy fermions, valence fluctuation and chemisorption on metallic surfaces is discussed. The temperature dependent rates exhibit peaks in qualitative agreement with experimental results. As expected, in the limit $T \rightarrow 0$ the rates are proportional to the temperature, even for cases in which many-body effects invalidate the classical derivation of the Korringa law. The linear coefficient is shown to be proportional to the square of the zero temperature susceptibility; this generalizes a relation derived by Shiba in the Kondo limit.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1.1 Excitações magnéticas localizadas em metais

Este trabalho tem por objetivo discutir a relaxação magnética de núcleos de impurezas em meios metálicos. Essa discussão abrange três classes de materiais que, embora distintos à primeira vista, exibem características semelhantes em suas propriedades físicas. Mais especificamente, medidas térmicas, de transporte, e espectroscópicas mostram comportamentos não usuais indicando fenômenos comuns a esses materiais. Esses três sistemas que nos interessam são (1) as ligas magnéticas diluídas, (2) os compostos com valência flutuante e fermions pesados e (3) os sistemas de impurezas adsorvidas quimicamente em metais. Essencialmente esses materiais tem em comum íons imersos em um meio metálico, os quais exercem perturbações localizadas, em geral de natureza magnética. Essas perturbações se caracterizam por efeitos de muitos corpos que causam uma modificação no comportamento do sistema quando se passa de altas temperaturas (ou energias) para baixas temperaturas. Essa mudança ocorre a uma certa energia característica que depende da substância. A temperatura alta as impurezas mantêm sua integridade e a temperatura baixa elas se amalgamam ao metal.

Nesta seção vamos apresentar resultados experimentais para os três tipos de materiais acima mencionados. Não pretendemos fazer uma revisão dos resultados, vamos discutir apenas as quantidades físicas que estão relacionadas aos resultados desta tese e que ilustram as características e comportamentos anômalos desses materiais. Existe uma vasta

literatura sobre este assunto: para uma revisão de resultados em ligas magnéticas diluídas veja-se Grüner e Zawadowski⁽¹⁾, para compostos de valência flutuante e fermions pesados veja-se Stewart⁽²⁾ e para adsorção química veja-se Duncan e Dybowski⁽³⁾.

A. Ligas Magnéticas diluídas

As ligas magnéticas diluídas são formadas por átomos de natureza magnética, tais como os elementos do grupo de transição, dissolvidos a uma concentração bem baixa em um metal não magnético, como por exemplo, CuFe, AuMn, etc. Nesses materiais, átomos cujos orbitais 3d não estão completamente preenchidos (e portanto podem possuir momento magnético não nulo) em contato com o meio metálico interagem antiferromagneticamente com os eletrons de condução e perturbam o meio localmente. Essa perturbação dá origem ao efeito Kondo, que causa uma mudança no comportamento da liga magnética quando a temperatura diminui e passa por uma temperatura característica, a temperatura de Kondo, T_K . Para $T \gg T_K$, observa-se experimentalmente que a impureza se comporta como um spin livre praticamente desacoplado da banda de condução do metal. Para $T < T_K$, uma nova situação é encontrada: os eletrons se acoplam fortemente com a impureza destruindo a sua característica magnética.

As propriedades físicas refletem o aparecimento desse fenômeno, mostrando uma modificação no comportamento da liga diluída quando a temperatura passa pela temperatura de Kondo. A figura 1 ilustra esquematicamente o comportamento característico da liga diluída, mostrando a suscetibilidade magnética e o calor específico como função da temperatura e a densidade de estados. A temperaturas altas, $T \gg T_K$, o

Fig. 1 Representação esquemática da contribuição da impureza para (a) suscetibilidade magnética (b) calor específico como função da temperatura e (c) densidade de estados. Conforme observa-se na figura, a $T \gg T_K$, a impureza se comporta como um spin livre e a suscetibilidade varia com o inverso da temperatura (linha tracejada). a $T \ll T_K$, a suscetibilidade se torna independente da temperatura e sua magnitude é proporcional a $1/T_K$. O máximo no calor específico corresponde a uma mudança na entropia. O pico ressonante se deve a um aumento abrupto na densidade de estados devido a presença da impureza.

comportamento de Curie indica que a impureza tem um momento magnético bem definido. Observa-se no entanto, uma transição para um estado não magnético à medida que a temperatura diminui, uma vez que a suscetibilidade se desvia e se torna independente da temperatura para $T \ll T_K$. O calor específico da impureza é muito pequeno a temperaturas altas, indicando que a

impureza está desacoplada dos estados eletrônicos do metal. Para temperaturas da ordem de T_K , o calor específico apresenta um máximo porque a impureza se acopla fortemente com os eletrons de condução. O espectro de fotoemissão por raio-X, esquematizado na Fig.1.c exibe um pico estreito, cuja largura é igual a T_K . Este pico corresponde a um aumento abrupto na densidade de estados em uma faixa de energia $K_B T_K$ em torno do nível de Fermi, associado à presença da impureza.

Concluindo, observa-se que medidas de alta temperatura mostram que a impureza não interfere nas propriedades do metal e vice-versa, ou seja a impureza e o metal hospedeiro se comportam como duas entidades independentes. Nas medidas a temperaturas baixas, $T < T_K$, ocorre uma mudança no comportamento indicando que a impureza e o metal estão fortemente misturados. A impureza perde portanto a sua característica atômica e o metal por sua vez exibe um aumento na densidade de estados.

B. Compostos de fermions pesados e valência flutuante

Uma outra classe de materiais formadas pelos compostos metálicos dos elementos do grupo dos Lantanídeos e Actinídeos, os compostos de valência flutuante e os mais recentemente descobertos, sistemas de fermions pesados, será discutida nesta seção.

As propriedades físicas desses materiais são determinados pela presença de átomos com eletrons 4f ou 5f, os quais interagem com os eletrons de condução do metal. Em virtude desse acoplamento, pode ocorrer flutuação de spin (que dá origem ao efeito Kondo) assim como flutuação de carga, pois os eletrons podem saltar para a banda de condução do metal causando flutuação na ocupação desse orbital. A predominância

de um desses dois efeitos depende da configuração do orbital f.

Observa-se experimentalmente que nos compostos com íons de Eu ou Sm aparece flutuação de valência resultante da transferência de carga da banda de condução para o orbital f e vice-versa. Já nos compostos com íons de Ce em geral, o orbital f tem uma ocupação estável, mas aparecem flutuações no momento magnético e esses compostos apresentam um comportamento característico de sistemas Kondo. A figura 2.(a) mostra a dependência com a temperatura do inverso da suscetibilidade magnética, medida por Felsch⁽³⁾ para duas ligas de (La,Ce)B₆ com concentrações de 0.072 e 0.13% de átomos de Ce. A temperaturas altas, a suscetibilidade magnética é característica de momentos localizados, e para temperaturas abaixo de 0.3K, o desvio do comportamento de Curie, mostrado na inserção da figura 2.(a) em escala ampliada indica o aparecimento de efeito Kondo. As curvas para as duas concentrações coincidem, indicando que a interação entre os íons de Ce pode ser desconsiderada. Até concentrações de cerca de 1%, essa interação é desprezível e pode se tratar esse composto como um sistema de uma impureza. O calor específico do (La,Ce)B₆, medido por Ernst et al⁽⁵⁾, mostrado na figura 2.(b) como função da temperatura, apresenta um máximo largo centrado a uma temperatura próxima a temperatura de Kondo, T_K , o qual corresponde a uma mudança na entropia. Como nas ligas magnéticas, os compostos de terras raras apresentam dois regimes de temperatura delimitados por uma temperatura característica, abaixo da qual as propriedades anômalas aparecem.

Os fermions pesados exibem ainda outras anomalias nas propriedades de baixa temperatura. Por exemplo o coeficiente linear do calor específico, γ , é cerca de cem vezes superior⁽²⁾ ao de metais simples. A esse valor enorme do coeficiente γ

estão associadas excitações de baixa energia, de massa efetiva muito grande, de onde deriva o nome fermions pesados.

Fig.2 (a) Suscetibilidade magnética e (b) calor específico como função da temperatura para o $(La,Ce)B_6$. A temperaturas altas a suscetibilidade tem comportamento de Curie, e se desvia para $T \rightarrow 0$, conforme se observa na inserção em escala expandida na figura. Na curva (a) a coincidência entre os dados tomados para as duas concentrações sugere que a interação entre os íons Ce pode ser desconsiderada e que os resultados podem ser interpretados com modelos de uma impureza. O pico do calor específico, simétrico na escala logarítmica, define a temperatura de Kondo.

A suscetibilidade magnética a temperatura $T \rightarrow 0$ é duas ou mais ordens de magnitude maior do que a suscetibilidade de Pauli observada em metais normais. Em algumas circunstâncias, observa-se ainda nesses compostos o aparecimento de supercondutividade, abaixando-se ainda mais a temperatura. Não discutiremos as propriedades no estado supercondutor pois este foge aos objetivos desta tese.

Fig.2 (c), (d) e (e) Suscetibilidade magnética e calor específico como função da temperatura para o CeCu_2Si_2 . O máximo no calor específico (d) aparece a uma temperatura, $T \sim 0.6T_K$. Na fig (e), a razão do calor específico pela temperatura como função do quadrado da temperatura, o comportamento de altas temperaturas é típico de um metal normal, $C(T) = \gamma T + \beta T^3$ (linha cheia) enquanto que para $T < 100\text{K}$ γ cresce abruptamente (veja na inserção o limite $T \rightarrow 0$) o coeficiente do calor específico, duas ordens de magnitude maior do que nos metais normais, é uma das características dos sistemas de fermions pesados.

Nas figuras 2.(c) 2.(d) e 2.(e) mostramos resultados experimentais para o CeCu_2Si_2 , típico composto de fermion pesado. Na curva do inverso da suscetibilidade magnética como função da temperatura (fig.2.c) obtida por Sales et al⁽⁶⁾, observa-se aqui também o desvio do comportamento de Curie para temperaturas tendendo a zero. O calor específico, medido por Stewart et al⁽⁷⁾, (fig.2.d) exibe um máximo centrado a uma

temperatura da ordem de $0.6T_K$. Na figura 2.(e) a razão do calor específico pela temperatura como função do quadrado da temperatura mostra o comportamento de altas temperaturas típico de um metal normal, $C(T)/T = \gamma + \beta T^2$ onde a contribuição da rede βT^2 é menor do que 1% da contribuição eletrônica. Conforme se observa na figura 2.(e), para $T < 100$ K o coeficiente γ cresce abruptamente. A inserção mostra o limite $T \rightarrow 0$ em escala ampliada, onde γ é da ordem de 1000 mJ/molK, cerca de duas ordem de magnitude maior do que em metais normais. Conforme já observado, esse crescimento anômalo do coeficiente γ é característico de sistemas de fermions pesados e reflete um aumento na densidade de estados a $T \rightarrow 0$.

C. Adsorção química em superfícies metálicas

A pesquisa de física de superfícies e adsorção química em metais tem despertado um grande interesse em virtude de sua importância tecnológica em processos de catálise e corrosão.

Quando um átomo ou molécula é adsorvido, seus orbitais sofrem deslocamentos de relaxação e podem-se tornar degenerados com a banda de condução do substrato metálico hibridizando-se com os estados eletrônicos. Essa hibridização possibilita a transferência de elétrons entre o adsorvido e o substrato metálico, de modo que um nível do adsorvido originalmente estreito em energia se alarga formando uma ressonância.

As técnicas espectroscópicas, tais como XPS, UPS, EPR, NMR, são muito úteis para estudar adsorção química pois fornecem informações microscópicas sobre a ligação entre o substrato e o adsorvido.

Na espectroscopia de fotoemissão, incide-se radiação na superfície da amostra e observa-se a distribuição de energia

dos eletrons fotoemitidos. A fotoemissão por ultravioleta (UPS), com energias de até ~ 100 eV é particularmente adequada para investigar a estrutura dos níveis eletrônicos mais rasos, diretamente envolvidos na ligação química.

Fig.3 Espectro de fotoemissão por ultra-violeta (UPS) da platina pura e recoberta com CO. As flechas indicam os picos correspondentes aos orbitais ligantes da molécula de CO. O orbital ocupado de mais alta energia na molécula livre, 5σ , sofre um

deslocamento de relaxação na adsorção e se hibridiza com os estados da banda de condução formando uma ressonância. A intensidade da corrente fotoemitida em $E = E_F$ determina a densidade de estados no nível de Fermi associada ao orbital ressonante 5σ .

Como ilustração mostramos na figura 3 espectros de fotoemissão por ultravioleta (UPS), medidos por Miller et al.⁽⁸⁾ na platina pura e na platina recoberta com monóxido de carbono. Os picos correspondentes aos orbitais ressonantes da molécula de CO estão indicados pelas flechas. Particularmente o orbital 5σ toma um papel importante na adsorção, pois é o mais próximo em energia ao nível de Fermi. A intensidade da corrente fotoemitida em $E = E_F$ determina a densidade de estados no nível de Fermi. A densidade de estados da banda de condução é ressaltada pela presença dos orbitais ressonantes do adsorvido, o que pode ser observado claramente nas medidas de

fotoemissão. Os resultados obtidos por Miller et al⁽⁸⁾ no Co-Pt foram utilizados para interpretar medidas de ressonância magnética feitas nesse mesmo material, as quais serão discutidas na seção 1.2.2.

1.2 Ressonância Magnética Nuclear para investigar sistemas com excitações magnéticas localizadas

1.2.1 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear

A. Descrição geral da técnica

Esta seção descreve de uma maneira simplificada a experiência de ressonância magnética nuclear. Um campo magnético estático H_0 , aplicado ao longo da direção z sobre um núcleo é descrito pelo seguinte Hamiltoniano,

$$H = -\gamma_0 \hbar H_0 I_z \quad (1)$$

onde γ_0 é a razão giromagnética e I_z é a componente z do operador de spin nuclear, I . A energia de interação com o campo magnético é dada por $-\gamma_0 \hbar H_0 m$, onde $m = -I, \dots, I-1, I$ são os valores permitidos de I_z . Cada nível de energia nuclear se abre em $(2I+1)$ níveis separados pela energia $\gamma_0 \hbar H_0$. Essa separação pode ser detectada aplicando-se um campo magnético alternado perpendicular ao campo estático, com uma frequência $\omega_0 = \gamma H_0$ (radio frequência). Esse campo induz transições entre os níveis de energia e pode-se observar a absorção ressonante do núcleo.

Para simplificar a discussão vamos considerar núcleos com spin $1/2$, que possuem dois níveis de energia

correspondentes a $I = \pm 1/2$. Em uma amostra macroscópica, os spins nucleares tendem a se alinhar com o campo aplicado, H_0 , ocupando o nível de energia mais baixa, estabelecendo-se uma magnetização resultante M que precessiona em torno do eixo z . Na figura 4 representamos esquematicamente a sequência da evolução da magnetização na experiência. Em um sistema de coordenadas que gira junto com a magnetização em torno do campo H_0 , conforme mostra a figura 4.(a), a magnetização está fixa no plano $y'z'$ e forma um ângulo θ_0 com a direção z' do campo H_0 . Aplicando sobre a amostra um campo de rádio frequência H_1 em um plano perpendicular ao campo estático, pode-se inverter os spins nucleares e como resultado a magnetização M muda a sua orientação em relação ao campo estático H_0 . No referencial girante, a magnetização M gira em torno do campo H_0 , aplicado na direção x' (fig.4.(b)), com uma frequência $\omega_1 = \gamma H_1$. Aplica-se o campo H_1 durante um tempo suficiente para que a magnetização gire para 90° e após desligá-lo, a magnetização estacionária na direção y' do referencial girante passa a precessar a uma frequência γH_0 , em um plano perpendicular ao campo estático. Como os núcleos não estão isolados (eles interagem entre si e com os outros graus de liberdade do sistema, comumente chamados de rede) a magnetização vai decair, devido a esses dois mecanismos.

A interação entre os núcleos, que produz diferentes campos magnéticos nos sítios nucleares, modificando a frequência de ressonância e portanto defasando os spins, conforme mostrado na figura 4.(c) causa um decaimento da magnetização no plano xy . O decaimento da magnetização dura um tempo característico denominado tempo de relaxação transversal, denotado T_2 . Simultaneamente a magnetização começa a voltar para a direção z , (fig.4.(d)) porque os núcleos interagem com a rede

cedendo energia e fazem transições para o nível de mais baixa energia, alinhando-se novamente com o campo H_0 . O estabelecimento da magnetização no eixo z leva um certo tempo denominado tempo de relaxação spin-rede, ou longitudinal, denotado por T_1 . Esse último tempo característico é que vai nos interessar neste trabalho.

Fig. 4 Representação esquemática da magnetização no referencial girante O' .

Na experiência de ressonância magnética mede-se o espectro de absorção ressonante do núcleo que é centrado na frequência de ressonância ω_0 , e sua largura é proporcional ao inverso de T_1 .

O acoplamento dos núcleos entre si e com os eletrons produz campos magnéticos adicionais no sítio nuclear e altera

os níveis de energia do núcleo, modificando o espectro de absorção. Não vamos considerar o acoplamento entre os núcleos pois em todos os sistemas que estamos interessados os núcleos representam impurezas em um limite de concentração muito baixa, de tal forma que sua interação mútua pode ser negligenciada. A interação com o momento magnético orbital dos eletrons leva a um deslocamento na frequência de ressonância denominado deslocamento químico. A interação de contato com o momento magnético de spin dos eletrons causa o deslocamento Knight. De acordo com o spin do núcleo, assim como o meio no qual ele se encontra, uma das interações hiperfinas pode dominar.

Em meios metálicos, que particularmente nos interessam nessa tese, a interação hiperfina dominante é a de contato, pois os eletrons metálicos tem em geral funções de onda, do tipo s, não nulas no sítio nuclear. O Hamiltoniano da interação hiperfina de contato é dado pela expressão

$$H = \frac{8\pi}{3} \gamma_e \gamma_n \hbar^2 \delta(\vec{r}) \vec{I} \cdot \vec{S} \quad (2)$$

onde γ_e e γ_n são razões giromagnéticas eletrônica e nuclear respectivamente, $\vec{I}$ é o operador de spin nuclear e $\vec{S}$ o operador de spin eletrônico. O termo longitudinal dessa interação desloca a frequência de ressonância dando origem ao deslocamento Knight⁽⁹⁾ no espectro. O deslocamento da frequência é sempre positivo uma vez que os spins eletrônicos polarizados com o campo magnético externo aumentam o campo efetivo sobre o núcleo. O termo transversal da interação hiperfina produz a relaxação da magnetização nuclear.

B. Relaxação de Korringa em metais

Em metais cujas bandas são formadas por eletrons de característica s, o mecanismo dominante na relaxação spin-rede é o acoplamento hiperfino de contato dado pela Eq.(2). A taxa de inversão do spin nuclear devido ao acoplamento com os eletrons de condução é dada pela probabilidade de transição de um núcleo com componente z de spin $I_z = m$ para um estado com $I_z = m \pm 1$ seguido pelo espalhamento de um eletron de condução, calculada via regra de Ouro de Fermi. A taxa de relaxação foi assim calculada por J. Korringa⁽³⁾ que obteve uma função linear com a temperatura cuja constante de proporcionalidade é dada pelo quadrado da densidade de estados eletrônicos no nível de Fermi,

$$T_1^{-1} \sim \rho^2(E_F) K_B T \quad (3)$$

A interpretação física dessa relação é simples: a taxa de relaxação nuclear é proporcional ao número de eletrons que participam do processo de inversão do spin nuclear. Esse número é dado pelo produto da densidade de estados pela temperatura, pois somente os eletrons que estão em uma faixa de $K_B T$ em torno do nível de Fermi podem ser excitados e espalhar o núcleo. O outro fator $\rho(E_F)$, que implica em uma dependência de T_1^{-1} com o quadrado da densidade de estados, vem da expressão da regra de Ouro de Fermi. A medida da taxa de Korringa é muito útil pois permite extrair diretamente a densidade de estados no nível de Fermi.

O tempo de relaxação spin-rede, T_1 e o deslocamento Knight K , obedecem uma relação de proporcionalidade que foi estabelecida por Korringa⁽³⁾,

$$T_1 T K^2 = \frac{\hbar}{4 \pi K_B} \left(\frac{\gamma_e}{\gamma_n} \right)^2 C \quad (4)$$

onde C é uma constante de proporcionalidade aproximadamente igual à unidade. Essa relação é importante na interpretação de espectros de absorção de sistema metálicos pois possibilita extrair diretamente a contribuição dos eletrons de condução para o deslocamento da frequência de ressonância.

1.2.2 Relaxação em sistemas com excitações magnéticas localizadas

A. Ligas magnéticas diluídas

As medidas de ressonância magnética nuclear em ligas magnéticas diluídas fornecem informações diretas sobre a influencia do efeito Kondo na resposta dinâmica (relaxação spin-rede) e estática (deslocamento Knight) tanto de núcleos do metal hospedeiro como da impureza. Medidas de espectros de absorção ressonante de núcleos do metal hospedeiro próximos à impureza mostram o aparecimento de linhas satélites⁽¹⁰⁾ na ressonância principal, as quais se devem à polarização de spin dos eletrons de condução induzidas pela presença da impureza.

Existem uma série de trabalhos com resultados de medidas de NMR tomadas sobre núcleos da impureza em sistemas 3d⁽¹¹⁾, mas discutiremos aqui um resultado mais recente e muito interessante obtido por Benakki et al⁽¹²⁾ para os compostos Ce(La,Y)Ru₂Si₂. Embora seja constituído por lantanídeos, esse material não tem comportamento de fermion pesado e tampouco apresenta flutuação de valência, mas é um sistema Kondo que embora denso, se comporta como liga diluída. Nos compostos de valência flutuante há uma quebra da relação linear⁽¹³⁾ entre o deslocamento Knight e a suscetibilidade magnética para

temperaturas baixas e no CeRu_2Si_2 a linearidade se assegura para todas as temperaturas.

Fig.5 Taxa de relaxação spin rede nuclear do ^{29}Si como função da temperatura, nos compostos $\text{Ce}(\text{La},\text{Y})\text{Ru}_2\text{Si}_2$ (ref.12). Em todas as curvas, a taxa de relaxação é mais que uma ordem de magnitude maior do que no composto LaRu_2Si_2 ; isso indica que a relaxação provém da interação hiperfina dos eletrons 4f do Ce com o núcleo do ^{29}Si . A temperaturas baixas a taxa de relaxação é linear com T (Korringa) e atinge um máximo a $T \sim T_K$.

Na figura 5 estão mostradas curvas da taxa de relaxação spin-rede como função da temperatura do ^{29}Si nos compostos $\text{Ce}(\text{La},\text{Y})\text{Ru}_2\text{Si}_2$. Em todas as curvas, a taxa de relaxação é mais que uma ordem de magnitude maior do que no LaRu_2Si_2 . Isso indica que a relaxação resulta da interação hiperfina dos eletrons 4f dos átomos de Ce com o núcleo do ^{29}Si . A temperaturas altas, T_1^{-1} é praticamente constante, atinge o máximo a $T \sim T_K$ (a

temperatura de Kondo) e decai linearmente com a temperatura para $T \ll T_K$. O aumento na taxa de relaxação em $T \sim T_K$ se deve a um acúmulo de elétrons em torno do íon 4f, que se polarizam para blindar o momento magnético do orbital 4f. Para $T \ll T_K$ o momento do elétron 4f é compensado pelos elétrons de condução (efeito Kondo) e deixa de participar da taxa de inversão do spin nuclear. Nas curvas correspondentes aos compostos com maior concentração de La, o máximo é mais pronunciado e o intervalo de temperatura no qual se observa a lei de Korringa é mais estreito. No CeRu_2Si_2 assim como nas ligas com Y, o aumento progressivo desse intervalo reflete um aumento na temperatura de Kondo.

O comportamento de Korringa modificado pela presença de elétrons f que afetam a interação entre os elétrons de condução e os spins nucleares, em alguns casos a densidade de estados estando relacionada à ressonância Kondo, se manifesta também nas medidas de NMR nos materiais que discutiremos nas seções seguintes, assim como no resultado teórico obtido nesta tese.

B. Compostos de fermions pesados e de valência flutuante

Uma das técnicas mais interessantes que tem sido empregadas para estudar fermions pesados e sistemas de valência flutuante é a ressonância magnética⁽²²⁾, sobretudo as medidas de relaxação spin-rede. A maioria desses materiais apresenta um comportamento não usual quando é observada a relaxação nuclear.

MacLaughlin et al⁽²³⁾, mediram o tempo de relaxação spin-rede nuclear como função da temperatura do ^9Be no composto de fermion pesado $\text{U}_{1-x}\text{Th}_x\text{Be}_{13}$, para $x = 0$ e $x = 0.033$. As curvas

estão mostradas na figura 6. Para $T < T_c$, estado supercondutor, a taxa de relaxação é proporcional a T^3 . No estado normal, ($T > T_c$) T_1^{-1} varia linearmente com a temperatura até $T \sim 2K$. O coeficiente de Korringa é maior por um fator de 10^4 do que nos compostos $LaBe_{13}$ e no Be puro, e aumenta com a concentração de Th. O crescimento na taxa de Korringa coincide com um aumento de cerca de 100 vezes no coeficiente linear do calor específico⁽²⁴⁾ o que mostra que os dois efeitos estão associados a um aumento na densidade de estados desses compostos comparados com $LaBe_{13}$ e no Be puro.

Fig.6 Dependência com a temperatura da taxa de relaxação spin-rede do Be nos compostos UBe_{13} e $UThBe_{13}$. Para $T < T_c$, estado supercondutor, em ambas as curvas T_1^{-1} é proporcional a T^3 (linhas cheias). No estado normal ($T > T_c$) abaixo da temperatura 3K varia linearmente com a temperatura (linha tracejada) o coeficiente de Korringa é cerca de 10^4 superior ao dos compostos $LaBe_{13}$ e em Be puro. Um aumento paralelo no coeficiente de calor específico mostra que a densidade de estados dos compostos UBe_{13} e $UTh_{0.033}Be_{13}$ é cerca de 100 vezes maior que a dos compostos $LaBe_{13}$ e Be puro.

A dependência funcional com a temperatura da taxa de relaxação do Be em $(UTh)Be_{13}$ é idêntica à do ^{63}Cu no $CeCu_2Si_2$ tanto no estado normal como no supercondutor. As medidas de

relaxação feitas por Kitaoka et al⁽²⁵⁾ nesse último composto mostram que o comportamento de Korringa se estende de $T \sim 2K$ até $T \sim 10K$, temperatura abaixo da qual o coeficiente linear do calor específico aumenta drasticamente, e a suscetibilidade se torna independente da temperatura, o que sugere ser essa a temperatura de Kondo, o que foi confirmado por medida de espalhamento de neutrons⁽³⁷⁾. Embora a ressonância magnética nuclear de UBe_{13} mostre uma taxa de relaxação muito aumentada, surpreendentemente esse aumento não se manifesta nas medidas de ESR em momentos locais de terras raras diluídas no UBe_{13} obtidas por Gandra et al⁽³⁸⁾, embora a relaxação dos núcleos de Be e dos momentos de terras raras sejam descritas pelo mesmo tipo de interação.

O aumento anômalo no coeficiente γ , assim como o valor constante e alto da suscetibilidade magnética abaixo de uma certa temperatura característica, estão relacionados a um aumento da taxa de Korringa e podem ser interpretados como consequência de um aumento na densidade de estados associada à ressonância Kondo. A dependência com a temperatura dessas quantidades físicas é basicamente determinada pela presença de eletrons f que interagem fortemente com os eletrons de condução.

C. Adsorção química em superfícies metálicas

Comparada com outras técnicas experimentais a ressonância magnética nuclear tem sido pouco utilizada para estudar superfícies e adsorção química; no entanto tem se mostrado extremamente proveitosa na investigação das superfícies metálicas⁽¹⁴⁾ em que são examinados tanto núcleos do substrato como do adsorvido. Algumas aplicações dessa técnica

experimental podem ser enumeradas: (1) determinação do tamanho da ligação química de moléculas diatômicas⁽¹⁵⁾ por técnicas de ressonância dupla que medem o acoplamento dipolar entre os núcleos da molécula adsorvida, (2) estudo de mudanças nas propriedades do substrato causadas pela adsorção que podem ser obtidas de medidas de ressonância em núcleos do substrato⁽¹⁶⁾, (3) difusão das moléculas sobre a superfície do substrato por medidas do estreitamento cinético da ressonância⁽¹⁷⁾, e (4) estudos quantitativos sobre a ligação entre o substrato e o adsorvido⁽¹⁸⁾ por meio de medidas do espectro de absorção e de relaxação spin-rede.

Vamos discutir os resultados desse último trabalho uma vez que estão diretamente relacionados com o assunto desta tese. Uma extensa revisão da aplicabilidade e utilidade de NMR ao estudo de superfícies e adsorção química pode ser encontrada na ref. 3.

Rudaz et al⁽¹⁸⁾ mediram o espectro de absorção ressonante e o tempo de relaxação spin-rede do núcleo do ^{13}C do CO adsorvido na platina (veja fig.7). Observando que a posição da linha de ressonância do ^{13}C aparece extremamente deslocada quando comparada com outras ressonâncias desse mesmo núcleo em substâncias diamagnéticas, esses autores supõem que esse deslocamento se deve à polarização dos spins eletrônicos em torno do núcleo, tal como nos metais, e dá origem ao deslocamento Knight. Para confirmar essa suposição esses autores mediram o tempo de relaxação spin-rede como função da temperatura para verificar se T_1 e K obedecem a relação de Korringa dada pela Eq.(4). Observaram que para $T > 290\text{K}$ a magnetização tem um comportamento exponencial caracterizado por um único tempo de relaxação e que o produto $T_1 T$ é igual a uma constante e produz um deslocamento Knight que concorda com

o observado. A molécula de CO isolada não tem eletrons desemparelhados, mas na adsorção suas funções de onda se hibridizam com os estados eletrônicos do substrato metálico favorecendo a transferência da carga do substrato para o adsorvido e vice-versa. A relaxação do núcleo se deve aos eletrons de condução do metal que interagem com o núcleo via orbital ressonante do adsorvido.

Fig.7 a) Espectro de absorção ressonante do ^{13}C no CO adsorvido na platina (ref.18). A ressonância do ^{13}C , comparada com a do CO na fase gasosa e com outros compostos de carbono, está deslocada para frequências mais altas de cerca de 200 ppm. Esse deslocamento, resultante da polarização dos eletrons de condução em torno da molécula de CO, reflete a hibridização entre os orbitais da molécula adsorvida e os estados de condução. b) Taxa de relaxação spin-rede nuclear do ^{13}C como função da temperatura⁽¹⁹⁾. O comportamento tipo Korringa indica que a relaxação do núcleo se deve aos eletrons de condução, da mesma forma que no deslocamento da ressonância, via acoplamento com os orbitais da molécula adsorvida. A inclinação da curva dá a densidade de estados no nível de Fermi associada ao adsorvido.

O produto $(T_1 T)^{-1}$ fornece a densidade de estados associada ao orbital ressonante no nível de Fermi, de acordo com a Eq.(3). A partir da inclinação da curva $T_1^{-1} \times T$, assim como da comparação com resultados de UPS⁽³⁾ no CO-Pt, Rudaz et al⁽¹⁸⁾, determinaram o orbital que participa do processo de adsorção e obtiveram uma estimativa da densidade de estados.

Em um trabalho mais recente, J.P.Ansermet e outros pesquisadores desse mesmo grupo⁽¹⁹⁾ analisam detalhadamente resultados de relaxação spin-rede e deslocamento Knight do ^{13}C no CO adsorvido na platina, no Ir e no Paládio. Usando um modelo simples para interpretar os resultados, consideram também os acoplamentos orbital e dipolar, calculam os coeficientes de hibridização entre os orbitais do CO e os estados de condução e concluem que o mecanismo de relaxação dominante é a interação de contato pois o tempo de relaxação T_1 e o deslocamento Knight concordam com a relação de Korringa.

1.3 Modelos e métodos teóricos para estudar esses sistemas

Nesta seção discutiremos brevemente alguns métodos teóricos mais recentes que tem sido empregados para estudar (a) os fenômenos físicos em ligas magnéticas diluídas que apresentam efeito Kondo, (b) flutuação de valência em compostos de terras raras e (c) os processos dinâmicos no átomo adsorvido.

Esses sistemas são descritos por modelos de impureza, os mais realistas dos quais envolvem efeitos de muitos corpos e exigem tratamento não perturbativo. O modelo mais simples formulado para descrever sistemas com excitações localizadas é o modelo de nível ressonante. Nesse modelo, o íon impureza é representado por um orbital não degenerado, ressonante com a

banda de condução do gás de eletrons. O Hamiltoniano, dado por,

$$H_{NR} = \sum_{k\mu} \epsilon_k C_{k\mu}^\dagger C_{k\mu} + \epsilon_a n_{a\mu} + V \sum_{k\mu} (C_{k\mu}^\dagger C_{a\mu} + \text{h.c.}) \quad (5)$$

é quadrático e portanto diagonalizável exatamente, não sendo adequado para descrever impurezas magnéticas em metais pois não inclui correlações eletrônicas no orbital da impureza. Salomaa⁽²⁰⁾, usando esse modelo, calculou a suscetibilidade magnética estática e dinâmica como função da temperatura, do campo magnético, e da largura do nível ressonante por método de função de Green. Gunnarsson e Schönhammer⁽²¹⁾ empregaram esse modelo para estudar adsorção química em superfícies metálicas e calcularam espectros de fotoemissão por raio-X por método de função de Green. Embora não seja interessante do ponto de vista experimental, esse modelo é muito simples e pode ser usado para testar outras técnicas de cálculo.

Outros modelos um pouco mais realísticos foram adotados para descrever esses sistemas, dentre eles os mais extensivamente estudados são o modelo de Anderson e o modelo de Kondo. O primeiro, que será discutido no capítulo II, inclui o seguinte termo de correlação coulombiana $H_U = U n_{a\uparrow} n_{a\downarrow}$, adicionado ao Hamiltoniano do modelo de nível ressonante. No caso limite em que o parâmetro $U \rightarrow \infty$ e a energia do orbital ressonante $E_a \rightarrow \infty$, o Hamiltoniano de Anderson é equivalente ao Hamiltoniano de Kondo⁽⁴³⁾.

Para descrever sistemas reais, tanto este último modelo como o de Anderson tem algumas limitações. Em suas formulações originais, não consideram interações entre as impurezas e portanto só se aplicam ao limite diluído, além de desprezar a degenerescência do orbital impureza, o que

constitui uma restrição para tratar sistemas 3d ou 4f. No entanto esses modelos mantêm as características essenciais desses sistemas considerando correlações eletrônicas no orbital da impureza.

Essas simplificações pouco realistas tendem a ser eliminadas. Assim, por exemplo, trabalhos recentes^(26,27,46) têm estudado modelos de duas impurezas e outros, com intuito de investigar sistema densos, generalizam para modelos de rede⁽²⁸⁾. Da mesma forma, a expansão $1/N$ descrita abaixo incorpora a degenerescência do orbital da impureza.

Em alguns sistemas, é suficiente a descrição em termos de íons impurezas independentes, cada um dos quais interagindo localmente com o gás de elétrons a sua volta. Essa circunstância, confirmada por alguns resultados experimentais que apresentamos nas seções anteriores, justifica-se pelas seguintes observações: (1) nos compostos de terras raras, os orbitais f são muito localizados e blindados pelos elétrons 5s e 5p, portanto só há interação indireta tipo RKKY entre os íons 4f, e (2) no caso da adsorção química, os modelos de uma impureza podem ser aplicados para estudar a absorção com baixo recobrimento.

Para investigar teóricamente estes sistemas, apareceu um grande número de trabalhos empregando técnicas não perturbativas, algumas delas transplantadas de outros ramos da física. Discutir em detalhes esses métodos foge ao propósito desta tese; vamos comentar rapidamente alguns deles mencionando apenas suas principais vantagens e desvantagens práticas: (1) o método do Ansatz de Bethe, formulado por Hans Bethe em 1931 para resolver o modelo de Heisenberg unidimensional, tem sido amplamente utilizado para calcular

Fig.8 Suscetibilidade magnética (a) e calor específico (b) como função da temperatura calculados com o método Ansatz de Bethe para o Hamiltoniano de Kondo⁽³⁰⁾. Para efeito de comparação, no caso em que o spin da impureza, S , é $1/2$ os pontos mostram resultados de grupo de renormalização para $\chi(T)$ e $C(T)$ das ref.33 e 35.

Fig.9 Comparação entre os resultados de suscetibilidade (a) e calor específico (b) como função da temperatura obtidos pelo método de expansão $1/N$ para o modelo de Anderson⁽³²⁾ e os resultados experimentais (pontos), suscetibilidade magnética⁽³⁾ calor específico⁽⁶⁾ do composto $(\text{La, Ce})\text{B}_6$.

Fig.10 a) Curvas universais (linha cheia) da suscetibilidade magnética e calor específico para o modelo Kondo calculadas por método de grupo de renormalização (ref.35). A escala do eixo horizontal é a temperatura de Kondo, T_K . Para efeito de comparação estão plotados os resultados para o modelo de nível ressonante (curvas tracejadas). A inserção mostra as curvas para $T \rightarrow 0$ em escala ampliada linear mostrando que tanto a suscetibilidade como a razão C/T tendem a uma constante. b) Espectro de fotoemissão por raio-X (XPS) para o modelo de Anderson calculado por método de grupo de renormalização (ref.36). O pico estreito em $E=0$ é resultante da ressonância Kondo, e sua altura é igual a $2/\pi\Gamma$.

propriedades termodinâmicas de ligas diluídas e compostos de terras raras. Esse método analítico tem se mostrado muito eficaz para calcular propriedades termodinâmicas^[29]; no entanto apresenta a desvantagem de ainda não poder calcular propriedades dinâmicas. Como ilustração, mostramos na figura 8 curvas da suscetibilidade magnética e do calor específico como função da temperatura, calculadas por Rajan et al⁽³⁰⁾ para o

Hamiltoniano de Kondo, com o método de Ansatz de Bethe. No caso em que o spin da impureza, S , é $1/2$, as curvas concordam com resultados de grupo de renormalização, (2) Método da expansão $1/N$, onde $N=(2J+1)$ é a degenerescência do orbital impureza, calcula tanto propriedades estáticas como dinâmicas e pode tratar modelos mais realísticos o que possibilita a comparação com resultados experimentais em sistemas 3d ou 4f. Sua aplicação é mais indicada a sistemas em que o orbital impureza tenha uma degenerescência alta. A fig.9 mostra uma comparação entre os resultados teóricos de Bickers et al⁽³²⁾ para a suscetibilidade magnética e do calor específico do modelo de Anderson obtidos com o método de expansão $1/N$, e resultados experimentais para essas grandezas para o composto $(La,Ce)B_6$. A concordância é boa considerando-se as limitações da técnica e o modelo muito simples; (3) Método do grupo de renormalização desenvolvido por Wilson⁽³³⁾ para calcular a suscetibilidade magnética do problema Kondo. Tem sido aplicado tanto para calcular propriedades estáticas quanto dinâmicas assim como para tratar modelos de duas impurezas⁽⁴⁶⁾. Alguns exemplos de resultados com grupo de renormalização estão apresentados na figura 10. A fig.10.(a) mostra curvas do calor específico e suscetibilidade magnética para o Hamiltoniano de Kondo⁽³⁵⁾ e a fig.10.(b) mostra um espectro de fotoemissão por raio-X calculado para o modelo de Anderson⁽³⁶⁾. Esse método é altamente preciso e válido para quaisquer valores dos parâmetros do modelo, embora apresente a desvantagem de até o presente momento não ser possível tratar impurezas com spin $S > 1/2$, o que restringe a comparação com resultados experimentais. Essa técnica foi utilizada neste trabalho para calcular a taxa de relaxação spin-rede do núcleo de uma impureza diluída em um meio metálico como função da temperatura.

CAPITULO II - FORMULAÇÃO TEORICA

Neste capítulo vamos introduzir o modelo que descreve a relaxação magnética do núcleo de uma impureza magnética em um meio metálico e apresentar o método de cálculo que será empregado para determinar a taxa de relaxação spin-rede nuclear da impureza.

2.1 Descrição geral do modelo

Para descrever sistemas metálicos diluídos com impurezas magnéticas localizadas, consideramos um modelo simples no qual o substrato metálico é representado por um gás de eletrons livres e o íon impureza por um orbital ressonante a com degenerescência de spin e por um spin nuclear I com variável de spin $1/2$. A equação (6) abaixo representa o modelo de Anderson de uma impureza que descreve a parte eletrônica do sistema impureza-metal,

$$H_A = \sum_{k\mu} \epsilon_k C_{k\mu}^\dagger C_{k\mu} + \epsilon_a n_{a\mu} + V \sum_{k\mu} (C_{k\mu}^\dagger C_{a\mu} + \text{h.c.}) + U n_{a\uparrow} n_{a\downarrow} \quad (6)$$

Nesta expressão, $C_{k\mu}^\dagger$ é um operador de Fermi que cria um eletron com vetor de onda k e índice de spin $\mu = \pm 1/2$, e $C_{a\mu}^\dagger$ é um operador de Fermi que cria um eletron no orbital a com spin μ . No primeiro termo, o gás de eletrons livres é representado por uma banda de condução semi-preenchida, de largura $2D$, que tem uma relação de dispersão linear com energia $E_k = V_F k$, medida em relação ao nível de Fermi, onde $-D < k < D$ e unidades escolhidas de tal forma que $V_F = 1$. O segundo termo representa a energia do orbital ressonante a , o terceiro a energia de

repulsão coulombiana U nesse orbital quando ocupado com dois elétrons, e o último termo o acoplamento entre os elétrons de condução e o orbital a que introduz uma incerteza na energia desse orbital dada por $\Gamma = \pi \rho V^2$, onde ρ é a densidade de estados de condução suposta constante e V o elemento de matriz de acoplamento banda-nível a . Este último termo permite a transferência de elétrons entre o orbital impureza e a banda de condução do metal.

Na figura 11 abaixo, mostramos um esquema simples, dos estados energéticos do orbital ressonante a , sem considerar seu acoplamento V com a banda de condução. Esse orbital pode se encontrar em três possíveis configurações, de acordo com o número de elétrons, igual a 0, 1 ou 2. Colocando-se um elétron nesse orbital, sua energia diminui de uma quantidade ϵ_a em relação ao estado no qual o mesmo se encontra vazio. Quando esse orbital está ocupado com dois elétrons, em virtude da repulsão coulombiana, sua energia aumenta de uma quantidade igual a $U + \epsilon_a$ em relação ao estado com ocupação simples. As linhas grossas da figura representam um estado no qual a banda de condução está no estado fundamental e com o orbital ocupado com 0, 1 ou 2 elétrons e as linhas finas representam os respectivos estados excitados de muitos corpos correspondentes às mesmas configurações. Em virtude do acoplamento, o sistema faz transições entre esses três subespaços de estados. Vamos definir a quantidade $\Delta = U + \epsilon_a$ que é igual a energia de separação entre as configurações com 1 e 2 elétrons.

No caso particular em que $U = -2\epsilon_a$, o modelo de Anderson é denominado simétrico porque possui simetria partícula-buraco, isto é, o Hamiltoniano é invariante sob a transformação

$$C_{k\mu} \longleftrightarrow C_{k-\mu}^\dagger \quad (7)$$

$$C_{a\mu} \longleftrightarrow -C_{a,\mu}^\dagger$$

Nesse caso os subespaços de estados com $n_a=2$ e $n_a=0$ da figura 11 coincidem. Para $U = -2\epsilon_a$, o modelo é denominado assimétrico uma vez que não exibe mais simetria partícula-buraco. Ambos os casos serão apresentados nos resultados numéricos.

Figura 11 Representação esquemática do orbital da impureza no modelo de Anderson. Considerando o acoplamento V igual a zero, podemos dividir os estados do Hamiltoniano em três subespaços de acordo com a ocupação do orbital a , $n_a=0$, 1 ou 2. As linhas grossas representam o estado fundamental da banda de condução e o orbital a ocupado com 0, 1 ou 2 elétrons, e as linhas finas os respectivos estados excitados. O acoplamento Γ permite transições entre os três subespaços de estados.

A transformação partícula-buraco leva o Hamiltoniano de Anderson em si mesmo com ϵ_a substituído por $-(\epsilon_a + U)$.

Em geral quando se coloca um elétron em um orbital atômico, sua energia diminui devido ao potencial atrativo do núcleo, portanto em todos os casos apresentados nessa tese, consideramos ϵ_a , a energia do orbital a , menor do que zero.

O gás de elétrons interage com o spin nuclear $\vec{I}$ por meio da interação hiperfina de contato via orbital ressonante a , descrita por

$$H_1 = \omega (\vec{S}_a \cdot \vec{I}) \quad (8)$$

onde ω é a constante de acoplamento hiperfino e $\vec{S}_a = C_{a\mu}^\dagger \vec{\sigma}_{\mu\nu} C_{a\nu}$ é o operador de spin eletrônico no orbital ressonante. Para calcular a taxa de relaxação spin-rede nuclear, consideramos apenas a parte transversa dessa interação,

$$H_1 = \omega (S_a^+ \cdot I^- + \text{h.c.}) \quad (9)$$

onde I^+ é o operador que levanta o spin nuclear e S_a^+ o operador que abaixa o spin eletrônico.

O Hamiltoniano total do sistema é portanto dado por

$$H = H_A + H_1 \quad (10)$$

Para calcular o tempo de relaxação spin-rede diagonalizamos o Hamiltoniano de Anderson, Eq.(6), e obtidos seus autoestados calculamos a taxa de relaxação na aproximação da regra de Ouro de Fermi tratando o Hamiltoniano H_1 como uma perturbação. Esse procedimento será descrito na próxima seção.

2.2 Método de Cálculo

2.2.1 Método de grupo de renormalização

Nesta seção vamos descrever o método de grupo de renormalização que é usado para diagonalizar o Hamiltoniano de Anderson, assim como para calcular as propriedades de baixas temperaturas. Esse procedimento foi desenvolvido por Wilson⁽³³⁾ para tratar o problema Kondo e sua aplicação ao cálculo de propriedades termodinâmicas do modelo de Anderson foi empregada por Krishna-Murthy et al⁽³⁴⁾. Detalhes do mesmo, que aqui será descrito sucintamente, são encontrados na Ref.34.

A. Discretização e transformação de base

O primeiro passo da diagonalização consiste em transformar o Hamiltoniano de Anderson em uma forma tratável numericamente. Para isso o termo que envolve a banda de condução deve ser discretizado em uma escala logarítmica, de tal modo que se preserve a invariância por transformação de escala de energia. A distribuição contínua de níveis da banda de condução não muda quando se reduz a escala de energia, portanto a distribuição de níveis discretos também não pode mudar. Se a discretização for feita em uma escala logarítmica o espaçamento entre os níveis diminui quando nos aproximamos do nível de Fermi e observamos a mesma estrutura de níveis em qualquer intervalo da banda de condução. O contínuo de níveis de energia é dividido em uma sequência de intervalos discretos definidos por um parâmetro de discretização Λ , maior do que um. Conforme ilustra a figura 12, o n -ésimo intervalo se estende de $\Lambda^{-(n+1+z)}$ a $\Lambda^{-(n+z)}$, onde z é um parâmetro maior do que

zero. O tamanho dos intervalos é menor à medida que nos aproximamos do nível de Fermi, ou seja, as diferentes escalas de energia são tratadas em pé de igualdade para computar as propriedades físicas. Cada intervalo, que originalmente contém uma infinidade de estados de condução, é representado por um único nível. A motivação matemática para esse tipo de discretização são as divergências logarítmicas no limite de temperatura indo para zero encontradas já em 1964⁽³⁹⁾, quando se começou a tentar calcular as propriedades físicas de baixas temperaturas para esses modelos.

Fig.12 Discretização logarítmica da banda de condução

O Hamiltoniano escrito inicialmente na base dos operadores de elétrons de condução $C_{k\mu}$, Eq.(6) passa por transformações de base para que possa ser diagonalizado numericamente. Não apresentaremos as passagens que conduzem a essas transformações, uma vez que as mesmas estão deduzidas com detalhes no capítulo 8 da referência 33.

Para cada intervalo positivo $\Lambda^{-(m+1+z)} < k < \Lambda^{-(m+z)}$, com $m = 0, 1, 2, \dots$ da banda de condução, definimos um operador $a_{m\mu}^\dagger$ que cria um elétron com energia da ordem de $\Lambda^{-(m+z)}$, e da mesma maneira para cada intervalo negativo correspondente, definimos um operador $b_{m\mu}$, os quais são dados pelas expressões abaixo :

$$a_{m\mu} = \int_{-1}^1 dk (\Psi_m^\dagger(k)) C_{k\mu} \quad (11)$$

$$b_{m\mu} = \int_{-1}^1 dk (\Psi_m(k)) C_{k\mu} \quad (12)$$

onde a função ortonormal $\Psi(k)$ é definida como

$$\Psi^\pm(K) = \begin{cases} \frac{\Lambda^{(m+2)/2}}{(1-\Lambda^{-1})} \exp\{\pm i2\pi\Lambda^{(m+2)} / (1-\Lambda^{-1})\} \Lambda^{-(m+2+1)} & <\pm K < \Lambda^{-(m+2)} \\ 0 & \text{Fora desse intervalo} \end{cases} \quad (13)$$

O Hamiltoniano H_A , pode ser escrito em termos dos operadores discretos, $a_{m\mu}$ e $b_{m\mu}$, invertendo-se as relações (11) e (12) e substituindo-as na Eq.(6),

$$H_A = (1+\Lambda^{-1})/2 \sum_{m=0}^{\infty} \Lambda^{-(m+2)} (a_{m\mu}^\dagger a_{m\mu} - b_{m\mu}^\dagger b_{m\mu}) + \epsilon_a n_{a\mu} + U n_{a\uparrow} n_{a\downarrow} + \left(\frac{2\Gamma}{\Pi}\right)^{1/2} (f_{a\mu}^\dagger C_{a\mu} + \text{h.c.}) \quad (14)$$

onde o operador f_0 é definido como,

$$f_{0\mu} = \left(\frac{1-\Lambda^{-1}}{2}\right)^{1/2} \sum_{m=0}^{\infty} \Lambda^{-m/2} (a_{m\mu} + b_{m\mu}) \quad (15)$$

Para que possa ser tratado numericamente, o Hamiltoniano deve ter um número finito de termos e portanto o número de estados da base deve ser limitado. A base dos operadores $a_{m\mu}$ e $b_{m\mu}$ não é conveniente para diagonalizar o

Hamiltoniano, porque todos os operadores se acoplam com a impureza. Ao limitarmos o número de termos do Hamiltoniano, estaremos interferindo na interação entre os eletrons de condução e a impureza. Porisso, para conseguir que a precisão de cálculo seja independente da magnitude dos parâmetros ϵ_a , U e V , vamos introduzir uma base ortonormal de operadores ($n=0,1,2,\dots$) com f_n , Eq.(15), sendo o seu primeiro elemento. Essa base será definida de tal forma que cada operador f_n se acopla somente com seus vizinhos próximos f_{n-1} e f_{n+1} . Essa base foi escolhida de modo que somente o operador f_0 , que está associado com os eletrons de condução mais próximos à impureza, se acopla com o orbital a . Os orbitais f_n , criam funções de onda esféricas centradas em torno do sítio da impureza, com energias ϵ_n , que para $z=1$ são iguais a

$$\epsilon_n = \frac{\Lambda^{-n/2} (1 - \Lambda^{-n-1})}{(1 - \Lambda^{-2n-3})^{1/2} (1 - \Lambda^{-2n-1})^{1/2}} \quad (16)$$

Particularmente, para $n \rightarrow \infty$, $\epsilon_n = \Lambda^{-n/2}$. No caso em que $z \neq 1$, ϵ_n^z é calculada numericamente e seu valor assintótico no limite de N grande é dado por $\Lambda^{(1-z-n/2)}$.

O Hamiltoniano expresso em termos dos operadores toma a seguinte forma

$$H_A = (1 + \Lambda^{-1})/2 \sum_{n=0}^{\infty} \epsilon_n^z (f_{n\mu}^\dagger f_{n+1\mu} + \text{h.c.}) + \epsilon_a n_{a\mu} + U n_{a\uparrow} n_{a\downarrow} + \left(\frac{2\Gamma}{\pi}\right)^{1/2} (f_{a\mu}^\dagger c_{a\mu} + \text{h.c.}) \quad (17a)$$

O Hamiltoniano discreto acima tem um número infinito de termos; portanto para que seja possível diagonalizá-lo

numericamente é necessario fazer um truncamento nas energias da banda de condução. Para isso, no primeiro termo da Eq.(17) a soma infinita é substituida por uma soma com limite superior N, cujo valor deve ser suficientemente grande para que a menor energia do Hamiltoniano, que é da ordem de $\Lambda^{(1-z-n/2)}$, seja muito menor do que a escala de energia de interesse do problema, no nosso caso a temperatura, definida como

$$K_B T = \left(\frac{1+\Lambda^{-1}}{2} \right) \frac{1}{\beta} \Lambda^{-(N-1)/2} D \quad (17b)$$

Portanto para N tal que $(1+\Lambda^{-1})/2 \Lambda^{(1-z-n/2)} \ll K_B T$, podemos escrever o Hamiltoniano na forma truncada,

$$H_A = (1+\Lambda^{-1})/2 \sum_{n=0}^{N-1} \epsilon_n^z (f_{n\mu}^\dagger f_{n+1\mu} + \text{h.c.}) + \epsilon_a n_{a\mu} + U n_{a\uparrow} n_{a\downarrow} \\ + \left(\frac{2\Gamma}{\pi} \right)^{1/2} (f_{a\mu}^\dagger C_{a\mu} + \text{h.c.}) \quad (17)$$

Conforme se observa nessa expressão, o truncamento não afeta a interação entre a impureza e os eletrons do metal, pois o único operador de eletrons de condução que se acopla diretamente com o orbital a é o operador f_0 . Vamos multiplicar o Hamiltoniano H_N , Eq.(18), por um fator de escala igual a $\Lambda^{(N-1)/2} 2D/(1+\Lambda^{-1})$ para que o termo de menor energia que aparece no Hamiltoniano seja da ordem de um. Assim o Hamiltoniano em escala ampliada será escrito como

$$H_A = \Lambda^{(N-1)/2} \left(\sum_{n=0}^{N-1} \epsilon_n^z (f_{n\mu}^\dagger f_{n+1\mu} + \text{h.c.}) + \tilde{\epsilon}_a n_{a\mu} + \tilde{U} n_{a\uparrow} n_{a\downarrow} \right. \\ \left. + \tilde{\Gamma}^{1/2} (f_{a\mu}^\dagger C_{a\mu} + \text{h.c.}) \right) \quad (19)$$

onde os parâmetros de energia reescalados serão dados por

$$\tilde{\epsilon}_a = \left(\frac{2\epsilon_a}{1+\Lambda^{-1}} \right) \frac{1}{D} \quad \tilde{\Gamma} = \left(\frac{2}{1+\Lambda^{-1}} \right)^2 \frac{2\Gamma}{D\Pi} \quad \tilde{U} = \left(\frac{2U}{1+\Lambda^{-1}} \right) \frac{1}{D} \quad (20)$$

B. Diagonalização do Hamiltoniano

O Hamiltoniano truncado pode então ser diagonalizado numericamente por meio de um procedimento que será descrito brevemente nesta seção. O Hamiltoniano H_N , Eq.(20), satisfaz uma relação de recorrência essencial para o processo de diagonalização iterativa que é dada por

$$H_{N+1} = \Lambda^{1/2} H_N + \epsilon_N^z (f_{N\mu}^\dagger f_{N+1\mu} + f_{N+1\mu}^\dagger f_{N\mu}) \quad (21)$$

Dada a relação de recorrência, conhecendo os autovalores E_N e autovetores $|\Phi\rangle_N$ de H_N , podemos formar uma base de estados para H_{N+1} , gerada aplicando-se os operadores $f_{N+1\mu}^\dagger$ sobre os autoestados de H_N de tal modo que cada estado $|\Phi\rangle_N$ se divide em quatro,

$$\begin{aligned} |\Phi, 0\rangle_N &= |\Phi\rangle_N \\ |\Phi, \uparrow\rangle_N &= f_{N+1\uparrow}^\dagger |\Phi\rangle_N \\ |\Phi, \downarrow\rangle_N &= f_{N+1\downarrow}^\dagger |\Phi\rangle_N \\ |\Phi, \uparrow\downarrow\rangle_N &= f_{N+1\uparrow}^\dagger f_{N+1\downarrow}^\dagger |\Phi\rangle_N \end{aligned} \quad (22)$$

Os estados de H_N podem ser identificados de acordo com

a carga Q , ou numero de particulas, com o spin S , e com a componente z do spin, S_z , e um indice r que distingue os estados dentro de um subespaço de carga e spin,

$$|\Phi\rangle_N = |Q, S, S_z, r\rangle_N \quad (23)$$

A base de estados de H_{N+1} construida com combinações lineares adequadas entre os estados (22), está escrita abaixo:

$$|Q, S, S_z, r, 1\rangle_{N+1} = |Q+1, S, S_z, r; 0\rangle_N \quad (24)$$

$$|Q, S, S_z, r, 2\rangle_{N+1} = \left(\frac{S+S_z}{2S}\right)^{1/2} |Q, S-\frac{1}{2}, S_z-\frac{1}{2}, r, \uparrow\rangle_N + \left(\frac{S-S_z}{2S}\right)^{1/2} |Q, S-\frac{1}{2}, S_z+\frac{1}{2}, r, \downarrow\rangle_N$$

$$|Q, S, S_z, r, 3\rangle_{N+1} = \left(\frac{S-S_z+1}{2S+2}\right)^{1/2} |Q, S+\frac{1}{2}, S_z-\frac{1}{2}, r, \uparrow\rangle_N + \left(\frac{S+S_z+1}{2S+2}\right)^{1/2} |Q, S+\frac{1}{2}, S_z+\frac{1}{2}, r, \downarrow\rangle_N$$

$$|Q, S, S_z, r, 4\rangle_{N+1} = |Q-1, S, S_z, r, \uparrow\downarrow\rangle_N$$

Nas expressões acima os indices 1, 2, 3 e 4 definem a maneira como o estado foi construido.

Os autovalores de H_N são independentes de S_z , portanto para simplificar a diagonalização, os elementos de matriz do operador $f_{n\mu}$ entre os estados de H_N são escritos usando o teorema de Wigner-Eckart⁽⁴⁰⁾ que relaciona esses elementos com os elementos de matriz reduzidos independentes de S_z ,

$$\langle Q', S', S'_z, r' | f_{n\mu}^\dagger | Q, S, S_z, r \rangle = \langle S, S_z, \frac{1}{2}, \mu | S', S'_z \rangle \langle Q', S', r' | f_{n\mu}^\dagger | Q, S, r \rangle \quad (25)$$

onde $\langle S, S_z, \frac{1}{2}, \mu | S', S'_z \rangle$ são os coeficientes de Clebsch-Gordon e $\langle Q', S', r' | f_{n\mu}^\dagger | Q, S, r \rangle$ são os elementos de matriz reduzidos. Conhecendo-se os autovalores E_{N_j} de H_N e os elementos de matriz reduzidos do operador $f_{n\mu}^\dagger$ entre os estados de H_N , pode-se então

gerar relações de recorrência para obter a matriz H_{N+1} .

O Hamiltoniano H_N comuta com os operadores de spin total e de carga total, ou número de eletrons, definidos como,

$$S_N = 1/2 \sum_{n=0}^N f_{n\mu}^\dagger \sigma_{\mu\nu} f_{n\nu} + 1/2 C_{a\mu}^\dagger \sigma_{\mu\nu} C_{a\nu} \quad (26)$$

$$Q_N = \sum_{n=0}^N (f_{n\mu}^\dagger f_{n\mu} - 1) + (C_{a\mu}^\dagger C_{a\mu} - 1) \quad (27)$$

Como H_N conserva spin e número de eletrons, os autoestados de H_N são também autoestados de Q_N e S_N . Dessa forma a diagonalização pode ser feita separadamente dentro de cada subespaço de carga e spin.

Para iniciar o procedimento iterativo considera-se como ponto de partida o termo de H_N que contém apenas o operador f_0 e o orbital a :

$$H_0 = \epsilon_a n_{a\mu} + U n_{a\uparrow} n_{a\downarrow} + V(f_{0\mu}^\dagger C_{a\mu} + \text{h.c.}) \quad (28)$$

A matriz H_0 , de dimensão 16×16 , pode ser facilmente diagonalizada em cada subespaço (Q, S, S_z) . Seus 16 estados obtidos a partir da diagonalização de matrizes dentro de cada subespaço (Q, S, S_z) estão listados na tabela I. As expressões dos coeficientes e das combinações lineares, assim como de algumas energias dos autoestados, não estão indicados explicitamente em termos dos parâmetros do modelo na tabela I.

No próximo passo acoplamos o operador f_1 adicionando o segundo termo da banda de condução a H_0 e obtemos o Hamiltoniano H_1 ,

$$H_1 = H_0 + \epsilon_0 (f_{0\mu}^\dagger f_{1\mu} + \text{h.c.}) \quad (29)$$

Tabela I AUTOESTADOS DA PRIMEIRA ITERAÇÃO

Q	S	S _z	AUTOVALOR	AUTOESTADO : Q, S, S _z , r⟩
-2	0	0	0	-2, 0, 0, 1⟩ = 0⟩
			$(\tilde{\epsilon}_a + (\tilde{\epsilon}_a + 4\tilde{\Gamma})^{1/2})/2\sqrt{\Lambda}$	$ -1, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 1\rangle = \alpha_1 C_{a\uparrow}^{\dagger} 0\rangle + \beta_1 f_{0\uparrow}^{\dagger} 0\rangle$
		$+\frac{1}{2}$	$(\tilde{\epsilon}_a - (\tilde{\epsilon}_a + 4\tilde{\Gamma})^{1/2})/2\sqrt{\Lambda}$	$ -1, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 2\rangle = \alpha_1 C_{a\uparrow}^{\dagger} 0\rangle - \beta_1 f_{0\uparrow}^{\dagger} 0\rangle$
		$-1, +\frac{1}{2}$	$(\tilde{\epsilon}_a + (\tilde{\epsilon}_a + 4\tilde{\Gamma})^{1/2})/2\sqrt{\Lambda}$	$ -1, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, 1\rangle = \alpha_1 C_{a\downarrow}^{\dagger} 0\rangle + \beta_1 f_{0\downarrow}^{\dagger} 0\rangle$
		$-\frac{1}{2}$	$(\tilde{\epsilon}_a - (\tilde{\epsilon}_a + 4\tilde{\Gamma})^{1/2})/2\sqrt{\Lambda}$	$ -1, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, 2\rangle = \alpha_1 C_{a\downarrow}^{\dagger} 0\rangle - \beta_1 f_{0\downarrow}^{\dagger} 0\rangle$
			ϵ_1	$ 0, 0, 0, 1\rangle$ combinações lineares de
	0	0	ϵ_2	$ 0, 0, 0, 2\rangle$ $f_{0\uparrow}^{\dagger}f_{0\downarrow}^{\dagger} 0\rangle, C_{a\uparrow}^{\dagger}C_{a\downarrow}^{\dagger} 0\rangle$
			ϵ_3	$ 0, 0, 0, 3\rangle$ e $(C_{a\mu}^{\dagger}f_{0\mu}^{\dagger})_3 0\rangle$
	0		$\tilde{\epsilon}_r/\sqrt{\Lambda}$	$ 0, 1, 1, 1\rangle = f_{0\uparrow}^{\dagger}C_{a\uparrow}^{\dagger} 0\rangle$
	+1	0	$\tilde{\epsilon}_a/\sqrt{\Lambda}$	$ 0, 1, 0, 1\rangle = (f_{0\uparrow}^{\dagger}C_{a\downarrow}^{\dagger} 0\rangle + f_{0\downarrow}^{\dagger}C_{a\uparrow}^{\dagger} 0\rangle)/\sqrt{2}$
		-1	$\tilde{\epsilon}_a/\sqrt{\Lambda}$	$ 0, 1, -1, 1\rangle = f_{0\downarrow}^{\dagger}C_{a\downarrow}^{\dagger} 0\rangle$
			ϵ_4	$ 1, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 1\rangle = \alpha_3 f_{0\uparrow}^{\dagger}C_{a\uparrow}^{\dagger}C_{a\downarrow}^{\dagger} 0\rangle + \beta_3 f_{0\uparrow}^{\dagger}f_{0\downarrow}^{\dagger}C_{a\uparrow}^{\dagger} 0\rangle$
		$+\frac{1}{2}$	ϵ_5	$ 1, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 1\rangle = \alpha_3 f_{0\uparrow}^{\dagger}C_{a\uparrow}^{\dagger}C_{a\downarrow}^{\dagger} 0\rangle - \beta_3 f_{0\uparrow}^{\dagger}f_{0\downarrow}^{\dagger}C_{a\downarrow}^{\dagger} 0\rangle$
	1	$+\frac{1}{2}$	ϵ_6	$ 1, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, 1\rangle = \alpha_2 f_{0\downarrow}^{\dagger}C_{a\uparrow}^{\dagger}C_{a\downarrow}^{\dagger} 0\rangle + \beta_3 f_{0\uparrow}^{\dagger}f_{0\downarrow}^{\dagger}C_{a\downarrow}^{\dagger} 0\rangle$
		$-\frac{1}{2}$	ϵ_7	$ 1, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, 2\rangle = \alpha_2 f_{0\downarrow}^{\dagger}C_{a\uparrow}^{\dagger}C_{a\downarrow}^{\dagger} 0\rangle - \beta_3 f_{0\uparrow}^{\dagger}f_{0\downarrow}^{\dagger}C_{a\downarrow}^{\dagger} 0\rangle$
2	0	0	$(2\tilde{\epsilon}_a + \bar{U})/\sqrt{\Lambda}$	$ 2, 0, 0, 1\rangle = f_{0\uparrow}^{\dagger}f_{0\downarrow}^{\dagger}C_{a\uparrow}^{\dagger}C_{a\downarrow}^{\dagger} 0\rangle$

Aplicando as relações (21), cada estado de H_0 se subdivide em quatro e usando as Eq.(24), construímos uma base de 64 estados para os quais são calculados os elementos da matriz H_1 que é diagonalizada numericamente. Todo o processo iterativo é repetido até a N-ésima iteração, gerando os autoestados e correspondentes elementos de matriz.

Cada H_N tem $2(N+2)$ operadores de eletrons ($c_{a\mu}, f_{0\mu}, f_{1\mu} \dots$). Cada operador eletrônico tem um espaço de dois estados, vazio ou cheio, o número de estados sendo então igual a $2^{2(N+2)}$. A medida que N aumenta, a diagonalização numérica de matrizes de dimensão $2^{2(N+2)} \times 2^{2(N+2)}$ fica impraticável. Mas para calcular as quantidades físicas, devemos lembrar que estados com energia muito maior do que $K_B T$ contribuem muito pouco para médias termicas, dado que o fator de Boltzmann associado a eles é muito pequeno. Esses estados podem portanto ser abandonados em cada iteração.

C. Análise de pontos fixos

Esta seção está dividida em quatro partes: na primeira apresentamos o ponto fixo de eletrons livres, na segunda o ponto fixo de potencial espalhador, importante no caso assimétrico, na terceira descrevemos de um modo geral o tratamento de operadores nas vizinhanças dos pontos fixos, e na última discutimos os pontos fixos mais importantes do modelo.

Vamos primeiramente introduzir o conceito de ponto fixo. A relação de recorrência, Eq.(21), é um exemplo de transformação de grupo de renormalização que é definida formalmente por

$$T \left(H_N \right) = H_{N+1}; \quad (30)$$

aplicando-se T sobre H_N obtém-se como resultado os autovalores e elementos de matriz de f_{N+1} entre os estados de H_{N+1} .

Para determinados valores dos parâmetros do modelo existem intervalos de temperatura ou valores de N para os quais o Hamiltoniano é invariante sob uma transformação de grupo de renormalização. Esses intervalos definem regiões de pontos fixos da transformação. A transformação T não tem ponto fixo; assim consideramos a aplicação de T duas vezes consecutivas, o que ainda é uma transformação de grupo de renormalização e leva H_N em H_{N+2} . Como é T^2 que tem pontos fixos, para analisar os resultados devemos escolher ou N par ou N ímpar. Nesta tese consideraremos somente N ímpar.

Um Hamiltoniano H^* que permanece invariante sob a aplicação de T^2 é um ponto fixo da transformação, ou seja

$$T^2 \left(H^* \right) = H^* \quad (31)$$

C.1 Ponto fixo de eletrons livres

Como exemplo, vamos considerar o ponto fixo mais simples do modelo, o Hamiltoniano de eletrons livres, dado por

$$H_C^* = \Lambda^{(N-1)/2} \sum_{n=0}^{N-1} \epsilon_n \left(f_{n\mu}^\dagger f_{n+1\mu} + \text{h.c.} \right) \quad (32)$$

com ϵ_n dado por (16).

O Hamiltoniano quadrático acima pode ser escrito na forma matricial

$$H_c^* = \mathbf{f}^\dagger \mathcal{H}_c \mathbf{f} \quad (33)$$

onde $\mathbf{f}$ é o vetor $(f_0, f_1, \dots, f_N)$ e H_c é uma matriz simétrica de dimensão $(N+1) \times (N+1)$, cujos elementos de matriz não nulos são da forma,

$$\mathcal{H}_{c,n,n+1} = \Lambda^{(N-1)/2} \epsilon_n \quad n = 0, 1, 2, \dots, N-1 \quad (34)$$

e que pode ser diagonalizada exatamente, por uma transformação de similaridade,

$$\tilde{M} \mathcal{H}_c M = \eta_N \quad (35)$$

onde M é uma matriz ortogonal formada pelos autovetores de H_c^* . Para cada N obtemos um conjunto de $(N+1)$ autovalores. Para N ímpar, $(N+1)/2$ são positivos, denotados por η_l e $(N+1)/2$ são negativos, denotados por $-\eta_l$, $l=1, 2, \dots, (N+1)/2$. Para N par, H tem $N/2$ autovalores positivos, $\hat{\eta}_l$ e $N/2$ autovalores negativos, e um autovalor de energia zero, $\hat{\eta}_0$. Para $l \gg 1$, os autovalores são dados por,

$$\eta_l = \Lambda^{l-1} \quad (36)$$

$$\hat{\eta}_l = \Lambda^{l-1/2} \quad \hat{\eta}_0 = 0$$

Vamos definir a base de operadores de uma partícula que diagonalizam H_c^* , denominados $g_{l\mu}^\dagger$ e $h_{l\mu}^\dagger$, onde o primeiro cria um elétron com energia η_l e spin $\mu = \pm 1/2$ e o segundo cria um buraco com energia $-\eta_l$ e spin μ . Em termos da nova base o Hamiltoniano de elétrons livres diagonalizado toma a seguinte

forma

$$H_0^* = \sum_{l=1}^{(N+1)/2} \eta_l (g_{l\mu}^\dagger g_{l\mu} + h_{l\mu}^\dagger h_{l\mu}) \quad (37)$$

O operador $f_{n\mu}$ escrito em termos dos operadores $g_{l\mu}$ e $h_{l\mu}$ é da forma,

$$f_{n\mu} = \sum_{l=1}^{(N+1)/2} M_{nl} (g_{l\mu} + h_{l\mu}^\dagger) \quad (38)$$

onde os M_{nl} , os elementos da matriz que diagonaliza H_0 são obtidos numericamente. Convém escrever explicitamente as expressões dos operadores f_0 e f_1 porque iremos utilizá-las posteriormente nesta tese:

$$f_{0\mu} = \Lambda^{-(N-1)/4} \sum_{l=1}^{(N+1)/2} \alpha_{0l} (g_{l\mu} + h_{l\mu}^\dagger) \quad (39)$$

$$f_{1\mu} = \Lambda^{-3(N-1)/4} \sum_{l=1}^{(N+1)/2} \alpha_{1l} (g_{l\mu} + h_{l\mu}^\dagger) \quad (40)$$

para $l \gg 1$, os coeficientes são dados por

$$\alpha_{0l} = \alpha_0 \Lambda^{(l-1)/2} \quad (41)$$

$$\alpha_{1l} = \alpha_1 \Lambda^{3(l-1)/2} \quad (42)$$

onde α_0 e α_1 são dados por

$$\alpha_0 = \left(\frac{1-\Lambda^{-1}}{2} \right)^{1/2} \quad \alpha_1 = \left(\frac{1-\Lambda^{-3}}{2} \right)^{1/2} \quad (43)$$

O estado fundamental de H_c , denotado por $|\Omega\rangle$, é construído colocando-se dois elétrons em cada um dos níveis de uma partícula de energia negativa. Os estados de H_c são formados por excitações partícula buraco a partir do estado fundamental. Escrevendo em termos dos operadores $g_{i\mu}$ e $h_{i\mu}$, podemos formar diferentes combinações lineares dos produtos desses operadores aplicados ao estado fundamental. Por exemplo, $|\Phi\rangle = g_{i\mu}^\dagger h_{i\mu}^\dagger |\Omega\rangle$.

C.2 Ponto fixo de potencial espalhador

No caso assimétrico do modelo de Anderson, em que $U = -\epsilon_a$ o Hamiltoniano não possui mais simetria partícula-buraco e por isso, conforme veremos na seção C.4, nos pontos fixos do modelo, o Hamiltoniano de ponto fixo tem um termo adicional de potencial espalhador. Em outras palavras, os elétrons se comportam como se estivessem sendo espalhados por um potencial K no sítio da impureza, da forma

$$H_K^* = K \sum_{KK'} C_{K\mu}^\dagger C_{K'\mu} \quad (44)$$

Vamos escrever o Hamiltoniano (44) em termos dos operadores f_n , invertendo as Eqs.(11) e (12) e substituindo-as na Eq.(15),

$$H_K^* = K(f_{0\mu}^\dagger f_{0\mu} - 1) \quad (45)$$

Consideramos portanto o seguinte Hamiltoniano de ponto fixo, dado por uma banda de condução de elétrons livres e um termo de potencial espalhador

$$H^*(K) = \Lambda^{(N-1)/2} \left(\sum_{n=0}^{N-1} \epsilon_n (f_{n\mu}^\dagger f_{n+1\mu} + \text{h.c.}) + \tilde{K} (f_{0\mu}^\dagger f_{0\mu} - 1) \right) \quad (46)$$

onde

$$\tilde{K} = \frac{4K}{1+\Lambda^{-1}} \quad (47)$$

Tal como o Hamiltoniano de eletrons livres, $H^*(K)$ é quadrático, podendo ser diagonalizado exatamente. Para N ímpar, $H^*(K)$ possui $(N+1)/2$ auto-valores positivos denotados por $\eta_l^\dagger$ e $(N+1)/2$ autovalores negativos denotados por η_l^- , cujas expressões para $l \gg 1$ estão dadas abaixo⁽⁴⁵⁾:

$$\eta_l^\pm = \pm \Lambda^{l-1} \pm \gamma_l \quad l = 1, 2, \dots, \frac{(N+1)}{2} \quad (48)$$

onde γ_l é a defasagem dos níveis de condução quando sujeitos ao potencial K e é dada pela expressão abaixo

$$\Pi \gamma_l = \arctg \left(\frac{\Pi K}{A_A} \right) \quad (49)$$

onde A_A é uma função que vai para um quando $\Lambda \rightarrow 1$, definida por,

$$A_A = \left(\frac{1+\Lambda^{-1}}{1-\Lambda^{-1}} \right) \frac{\ln \Lambda}{2} \quad (50)$$

No caso em que o potencial espalhador é diferente de zero, as expansões dos operadores $f_{n\mu}$ como função dos operadores $g_{l\mu}$ e $h_{l\mu}$ são modificadas. Particularmente,

$$f_{0\mu} = \Lambda^{-(N-1)/4} \sum_{l=1}^{(N+1)/2} (\alpha_{0l}^+ g_{l\mu} + \alpha_{0l}^- h_{l\mu}^\dagger) \quad (51)$$

onde os coeficientes α_{0l}^+ e α_{0l}^- são obtidos numericamente e para

$l \gg 1$ são dados por

$$\alpha_{0i}^{\pm} = \alpha_0 (\Phi(K))^2 (\eta_i^{\pm})^{1/2} \quad (52)$$

onde a função $\Phi(K)$ é dada por⁽³⁴⁾

$$\Phi(K) = \left[1 + \frac{\Pi^2 \alpha_0^2 \tilde{K}^2}{(\ln \Lambda)^2} \right]^{-1} \quad (53)$$

O Hamiltoniano $H^*(K)$, Eq.(46), substitui o Hamiltoniano de elétrons livres nas expressões dos Hamiltonianos dos pontos fixos do modelo de Anderson.

C.3 Hamiltoniano efetivo e correções perturbativas

Nesta seção vamos descrever o formalismo de auto operadores nas vizinhanças do ponto fixo, desenvolvido por Wilson para analisar os resultados numéricos de propriedades termodinâmicas do modelo Kondo. Esse procedimento está descrito com detalhes na referência 34, vamos portanto apenas introduzir as idéias básicas e nos limitar a analisar o ponto fixo de acoplamento forte porque estamos interessados nas propriedades de baixa temperatura. Esse formalismo é muito útil para calcular propriedades físicas em intervalos de temperatura próximos aos pontos fixos.

Nas proximidades de um ponto fixo, o Hamiltoniano quase não muda sob a aplicação da transformação T^2 , e por isso é equivalente a um Hamiltoniano efetivo construído em torno do ponto fixo, que se escreve como

$$H_N^{ef} = H_0(K) + \Lambda^{(N-1)/2} \delta H \quad (54)$$

Nesta expressão δH é uma pequena correção perturbativa que depende do ponto fixo que está sendo considerado, e é construída com combinações lineares de operadores as quais satisfazem as mesmas simetrias do Hamiltoniano, isto é conservam carga e spin, e no caso simétrico a simetria partícula-buraco. Escrita em termos gerais é dada por

$$\delta H = \sum_m C_m \sigma_m \lambda_m^{(N-1)/2} \quad (55)$$

onde σ_m são operadores construídos em termos dos operadores f_n e λ_m são os seus respectivos autovalores e C_m são os coeficientes que dependem da escolha de δH . A dependência de δH com N está contida inteiramente no expoente do autovalor λ_m , ou seja quando N aumenta a contribuição de um particular δH vai depender do valor de λ_m . Os operadores δH são portanto classificados de acordo com λ_m . Se λ_m é maior do que 1, quando N aumenta a contribuição do operador σ_m para a correção δH aumenta; nesse caso σ_m é denominado relevante. Se é igual a 1, a contribuição de σ_m é independente de N , e σ_m é denominado marginal. Para λ_m menor do que 1, a correção de σ_m diminui a medida que N aumenta, e σ_m é denominado irrelevante.

Se um Hamiltoniano está próximo a um ponto fixo H^* e sob ação de T^2 se afasta de H^* , então o ponto fixo contém operadores relevantes ou marginais e será instável. Se um ponto fixo é estável, todo Hamiltoniano próximo, sob ação da transformação T^2 tende a se aproximar do ponto fixo, ou seja o ponto fixo contém somente operadores irrelevantes. Se um ponto fixo contém somente operadores marginais, sob ação de T^2 o Hamiltoniano nem se afasta nem se aproxima do ponto fixo.

Quando um Hamiltoniano está próximo a um ponto fixo H^*

seus autovalores estão muito próximos dos correspondentes autovalores de ponto fixo, seus estados podendo ser calculados por meio de um Hamiltoniano efetivo que, escrito em termos das correções δH_i $i=1,2,\dots$, é dado por

$$H_N^{ef} = H^*(K) + \omega_1 \Lambda^{(N-1)/2} \delta H_1 + \omega_2 \Lambda^{(N-1)/2} \delta H_2 + \dots \quad (56)$$

onde $\delta H_1, \delta H_2, \dots$ são operadores que podem ser construídos a partir dos operadores $f_0, f_1, \dots, c_a$, e dependem do particular ponto fixo que está sendo considerado e $\omega_1, \omega_2, \dots$ são coeficientes que dependem dos parâmetros do modelo.

As energias dos estados $|\Phi\rangle_j$ de H_N^{ef} são dadas por

$$\epsilon_{j,N} = \epsilon_j^* + \sum_i \delta \epsilon_{i,N} \quad (57)$$

onde ϵ_j^* é o valor de ponto fixo da energia de $|\Phi\rangle_j$ e os $\delta \epsilon_i$ são pequenas correções na sua energia.

Esse procedimento funciona da seguinte maneira: dado um ponto fixo, construímos todos os possíveis operadores δH_i escritos em termos dos operadores $c_{a\mu}, f_{0\mu}, f_{1\mu}, \dots$ que tenham a simetria do Hamiltoniano. Em seguida classificamos os δH_i quanto à sua relevância, e para isso substituímos os $f_{n\mu}$ das expressões dos δH_i pelos operadores de uma partícula $g_{1\mu}$ e $h_{1\mu}$ usando as expressões (38) e verificamos na expressão resultante qual é a dependência com N do coeficiente que multiplica os operadores. Uma vez feito isso, selecionamos os termos que dão as maiores contribuições para as energias dos estados. Nessa ordem, os operadores relevantes são os dominantes e sempre que aparecem devem ser levados em conta. Se o ponto fixo não contém operadores relevantes, os próximos que devem ser considerados são os marginais, e por último os

irrelevantes. Entre os operadores dentro de uma mesma classe de relevância, os mais importantes são aqueles que tenham os maiores coeficientes λ_m , que dependem de N .

Como próximo passo, usamos o Hamiltoniano efetivo (56) para calcular analiticamente com teoria de perturbação os estados de H_N e comparamos os valores das energias $\epsilon_{j,N}$, Eq.(57), com as energias obtidas numericamente. Com isso determinamos os valores dos coeficientes $\omega_1, \omega_2, \text{etc....}$. Obtidos os coeficientes podemos usar o Hamiltoniano efetivo, (56), para calcular as propriedades físicas do sistema nas proximidades do ponto fixo em questão.

Esse procedimento será empregado para a análise de baixas temperaturas na seção 4.2, mas preliminarmente vamos apresentar na próxima seção os pontos fixos mais importantes do modelo de Anderson.

C.4. Pontos Fixos do Modelo

O modelo de Anderson possui vários pontos fixos, os quais dependem do valor dos parâmetros de energia do modelo, V , U e ϵ_a . Nesta seção vamos comentar rapidamente os pontos fixos mais importantes do modelo e discutir detalhadamente o ponto fixo de acoplamento forte, o qual determina as propriedades de baixa temperatura. Para cada ponto fixo vamos mencionar apenas os termos de correção dominantes.

PONTO FIXO DE ORBITAL LIVRE

O ponto fixo de orbital livre é obtido fazendo-se U e ϵ_a iguais a zero. O Hamiltoniano resultante ser igual ao Hamiltoniano $H(K)$, Eq.(46), mais um orbital de energia zero

completamente desacoplado da banda de condução.

Para calcular as propriedades físicas em torno desse ponto fixo basta considerar os seguintes termos de correção que são dominantes,

$$\begin{aligned} \delta H_1 &= n_{a\uparrow} n_{a\downarrow} & \omega_1 &= 2\tilde{U} \\ \delta H_2 &= (C_{a\mu}^\dagger C_{a\mu} - 1) & \omega_2 &= \tilde{\epsilon}_a \\ \delta H_3 &= (C_{a\mu}^\dagger f_{0\mu} + f_{0\mu}^\dagger C_{a\mu}) & \omega_3 &= \tilde{\Gamma}^{1/2} \end{aligned} \quad (58)$$

Os termos acima geram operadores relevantes, o que é facilmente verificado substituindo-se o operador f_0 em δH_3 pela expressão (51) e lembrando que todos os δH_i aparecem na expressão do Hamiltoniano efetivo multiplicados pelo fator $\Lambda^{(N-1)/2}$.

Para N pequeno, o Hamiltoniano H_N está próximo ao ponto fixo de orbital livre e seus estados podem ser calculados com o Hamiltoniano efetivo dado por

$$H_N^{\text{ef}} = H^*(K) + \Lambda^{(N-1)/2} \left(2\tilde{U}\delta H_1 + \tilde{\epsilon}_a \delta H_2 + \tilde{\Gamma}\delta H_3 \right) \quad (59)$$

onde os termos em $\tilde{\epsilon}_a$, $\tilde{U}$ e $\tilde{\Gamma}$ são tratados como perturbações.

A medida que N aumenta a contribuição dos operadores relevantes δH_1 , δH_2 e δH_3 cresce, e esses termos afastam o Hamiltoniano do ponto fixo de orbital livre e o Hamiltoniano faz um "crossover" para um outro ponto fixo que vai depender do valor de $\tilde{\Gamma}$, $\tilde{U}$ e $\tilde{\epsilon}_a$.

PONTO FIXO DE MOMENTO LOCAL

Considerando $\tilde{\Gamma}=0$, $\tilde{U}\rightarrow\infty$ e $\tilde{\epsilon}_a\rightarrow\infty$ observamos na figura

11 que os subespaços de estados contendo 0 e 2 elétrons não serão populados e o estado fundamental da impureza é dado pela configuração do orbital a ocupado com um elétron. Nesse caso a impureza se comporta como um momento local de spin $S=1/2$ e o operador do orbital a é substituído por um operador de spin $S=f_{0\mu}^\dagger \vec{\sigma}_{\mu\nu} f_{0\nu}$. O Hamiltoniano resultante ser dado então por $H^*(K)$, Eq.(46), mais um spin $S=1/2$ localizado na origem, desacoplado da banda de condução.

Os termos dominantes em torno do ponto fixo de momento local são os operadores marginais,

$$\delta H_1 = (f_{0\mu}^\dagger \vec{\sigma}_{\mu\nu} f_{0\nu}) \cdot \vec{T} \quad \omega_1 = J \quad (60)$$

$$\delta H_2 = (f_{0\mu}^\dagger f_{0\mu} - 1) \quad \omega_2 = \tilde{K} \quad (61)$$

O termo δH_2 é idêntico ao termo do potencial espalhador e já está incluído no Hamiltoniano do ponto fixo $H(K)$. O Hamiltoniano δH_1 é formalmente idêntico ao acoplamento de troca do Hamiltoniano de Kondo⁽³⁹⁾. No caso simétrico, em que $U=-2\epsilon_a$, tem-se que $K=0$, e o único termo de correção é o de espalhamento spin-spin, δH_1 . Para $U \neq -2\epsilon_a$, os elétrons se comportam como se estivessem sendo espalhados por um potencial K adicional além do acoplamento com o spin da impureza.

Para valores de $\tilde{\Gamma}$ e $\tilde{\epsilon}_a$ fixos, e $\tilde{U}$ grande tal que $U \gg \Gamma$ e para um determinado intervalo de N que depende de U , Γ e ϵ_a , o Hamiltoniano H_N estará próximo ao ponto fixo de momento local e é equivalente ao Hamiltoniano efetivo dado por

$$H_{ML} = H_c + \Lambda^{(N-1)/2} \left[J(f_{0\mu}^\dagger \vec{\sigma}_{\mu\nu} f_{0\nu}) \cdot \vec{T} + \tilde{K} (f_{0\mu}^\dagger f_{0\mu} - 1) \right] \quad (62)$$

Para $K=0$, esse Hamiltoniano é idêntico ao Hamiltoniano

de Kondo. Para determinados valores dos parâmetros Γ , U e ϵ_a , os Hamiltonianos de Kondo e de Anderson são equivalentes; existe uma transformação matemática⁽⁴³⁾ que leva um Hamiltoniano no outro. Por isso o caso em que $U \gg \Gamma$ é denominado limite Kondo. Para $K=0$, considera-se nesse limite um potencial espalhador adicional.

PONTO FIXO DE ACOPLAMENTO FORTE

Vamos supor que U e ϵ_a são fixos e $\Gamma \rightarrow \infty$. Nesse caso a impureza se acopla fortemente a um elétron de condução espacialmente mais próximo, correspondente ao operador $f_{0\mu}$, e ambos se desacoplam dos estados eletrônicos restantes, os quais se comportam como uma banda de condução livre. O Hamiltoniano do ponto fixo de acoplamento forte é dado pelo Hamiltoniano de elétrons livres sem o operador f_0 ,

$$H_{AF}^* = \Lambda^{(N-1)/2} \sum_{n=0}^{N-1} \epsilon_n \left(f_{n\mu}^\dagger f_{n+1\mu} + \text{h.c.} \right) \quad (63)$$

Reindexando os operadores em H_{AF}^* , chamando f_1 de $\tilde{f}_0$, f_2 de $\tilde{f}_1$ etc. esse Hamiltoniano será idêntico ao Hamiltoniano de elétrons livres para N par, com $\epsilon_n = \epsilon_{n+1}$.

O ponto fixo de acoplamento forte não possui operadores relevantes ou marginais e os termos de correção dominantes são dados pelos seguintes operadores irrelevantes,

$$\delta H_1 = \frac{\left(f_{0\mu}^\dagger A_{1\mu} + A_{1\mu}^\dagger f_{0\mu} \right)}{\left(\xi^2 + K^2 \right)^{1/2}} \quad (64)$$

$$\delta H_2 = \left(f_{0\mu}^\dagger f_{0\mu} - 1 \right)^2 \quad (65)$$

onde $f_{0\mu}$ é dado por (51) e $A_{1\mu}$ é definido por

$$A_{1\mu} = \Lambda^{-3(N-1)/4} \sum_{i=1}^{(N+1)/2} (\alpha_{0i}^+ \eta_i^+ g_{i\mu} - \alpha_{0i}^- \eta_i^- h_{i\mu}^\dagger) \quad (66)$$

No caso simétrico, em (64) e (65), $f_{0\mu}^+$, Eq.(51), é substituído por $f_{0\mu}$ Eq.(39) e $A_{1\mu}$ por $f_{1\mu}$, Eq.(40).

Para N grande, as energias dos estados eletrônicos se tornam cada vez menores comparadas com a largura Γ do orbital a e o Hamiltoniano H_N está muito próximo ao ponto fixo de acoplamento forte, e é equivalente ao seguinte Hamiltoniano efetivo,

$$H_N^{\text{ef}} = H_{\text{AF}}^* + \omega_1 \Lambda^{(N-1)/2} \delta H_1 + \omega_2 \Lambda^{(N-1)/2} \delta H_2 \quad (67)$$

onde os coeficientes ω_1 e ω_2 dependem dos valores Γ , U e E_a .

Substituindo-se os operadores $A_{1\mu}$ (66) e $f_{0\mu}$ (51), nas expressões δH_1 e δH_2 , Eq.(64) e Eq.(65) respectivamente, escrevemos esses operadores em termos dos operadores de uma partícula $g_{i\mu}$ e $h_{i\mu}$

$$\begin{aligned} \omega_1 \delta H_1 = \omega_1 \Lambda^{-(N-1)/2} & \left[\sum_{i\Gamma} (\alpha_{0i}^+ \alpha_{0i}^+ \eta_i^+ g_{i\mu}^\dagger g_{i\mu} - \alpha_{0i}^- \alpha_{0i}^- \eta_i^- h_{i\mu} h_{i\mu}^\dagger \right. \\ & \left. - \alpha_{0i}^+ \alpha_{0i}^- \eta_i^- g_{i\mu}^\dagger h_{i\mu}^\dagger + \alpha_{0i}^- \alpha_{0i}^+ \eta_i^+ h_{i\mu} g_{i\mu} \right] + \text{h.c.} \end{aligned} \quad (68)$$

$$\begin{aligned} \omega_2 \delta H_2 = \omega_2 \Lambda^{-(N-1)/2} & \left[\sum_{i\Gamma} (\alpha_{0i}^+ \alpha_{0i}^+ g_{i\mu}^\dagger g_{i\mu} - \alpha_{0i}^- \alpha_{0i}^- h_{i\mu}^\dagger h_{i\mu} \right. \\ & \left. + \alpha_{0i}^+ \alpha_{0i}^- g_{i\mu}^\dagger h_{i\mu}^\dagger + \alpha_{0i}^- \alpha_{0i}^+ h_{i\mu} g_{i\mu} \right] - \Lambda^{(N-1)/2} \end{aligned} \quad (69)$$

Para calcular os coeficientes ω_1 e ω_2 seguimos o

procedimento descrito na seção C.2, calculamos as correções em primeira ordem nas energias de alguns estados escolhidos e comparamos com os resultados numéricos. Esse procedimento será aplicado no capítulo 4 para a análise de baixas temperaturas.

Nas regiões de transição entre os pontos fixos não é possível usar o formalismo de operadores efetivos para calcular propriedades do sistema, pois o Hamiltoniano não possui termos que possam ser tratados perturbativamente e seus estados não podem ser identificados a partir de excitações partícula-buraco. Nesses intervalos de N , o Hamiltoniano é tratado exatamente com o procedimento numérico descrito na seção C.

2.2.2 Determinação do tempo de relaxação

A. Probabilidade de transição

Para computar a taxa de relaxação spin-rede calculamos a probabilidade de transição de um núcleo com componente z de spin, $I_z = m$ no estado inicial para um estado final com $I_z = m+1$, seguida do espalhamento de um elétron com spin S que ocupa o nível ressonante, que na aproximação da Regra de Ouro de Fermi é dada pela expressão abaixo,

$$W_i = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{Ff} \frac{|\langle F | H_i | I \rangle|^2 e^{-\beta E_i} \delta(E_F - E_I)}{\sum_I e^{-\beta E_i}} \quad (70)$$

onde H_i é o Hamiltoniano de interação hiperfina que é tratado como uma perturbação, e $|I\rangle$ e $|F\rangle$ são estados iniciais e finais do Hamiltoniano total, Eq.(10), definidos como o produto direto de um estado de spin nuclear com um dos estados

de muitos eletrons de H_A com energias ϵ_i e ϵ_f respectivamente,

$$|I\rangle = |I_0\rangle |I_n\rangle \quad (71)$$

$$|F\rangle = |F_0\rangle |F_n\rangle$$

Uma vez desacoplados os subespaços de estados nuclear e eletrônico, o elemento de matriz de acoplamento que aparece na regra de Ouro de Fermi se escreve como

$$\langle F | H | I \rangle = \langle F_0 | S_a | I_0 \rangle \langle F_n | I^+ | I_n \rangle \quad (72)$$

onde o elemento de matriz entre os estados nucleares $\langle F_n | I^+ | I_n \rangle$ é igual a um e o elemento de matriz entre os estados eletrônicos $\langle F_0 | S_a | I_0 \rangle$ é calculado simultaneamente com a diagonalização do Hamiltoniano H_N . Na próxima seção descrevemos o cálculo desse elemento de matriz.

B. Cálculo do elemento de matriz

Os elementos de matriz do operador S_a , entre os estados eletrônicos $\langle F | S_a | I \rangle$ devem satisfazer duas condições: (1) os estados inicial e final devem ter o mesmo número de partículas porque o operador S_a conserva a carga, (2) a componente z do momento angular do estado final deve ser diminuída de uma unidade em relação à componente z do estado inicial, $S_z = S_z - 1$, ou seja

$$\langle F | S_a | I \rangle = \langle Q, S', S_z - 1, r' | S_a | Q, S, S_z, r \rangle \quad (73)$$

Para simplificar o cálculo numérico dos elementos de matriz de S_a , usamos o teorema de Wigner-Eckart⁽⁴⁰⁾, que

relaciona esses elementos com os elementos de matriz reduzidos (independentes de S_z), por meio dos coeficientes de Clebsch-Gordon,

$$\langle Q, S', S_z - 1, n' | \bar{S}_a | Q, S, S_z, n \rangle = \langle 1, S, -1, S_z | 1, S, S', S_z - 1 \rangle \times \\ \langle Q, S', n', ||\bar{S}_a|| Q, S, n \rangle \quad (74)$$

onde $\langle 1, S, -1, S_z | 1, S, S', S_z - 1 \rangle$ são os coeficientes de Clebsch-Gordon do operador S_z e, $\langle Q, S', r' ||\bar{S}_a|| Q, S, r \rangle$ são os elementos de matriz reduzidos.

Como o elemento de matriz reduzido é independente da componente do operador, para simplificar o cálculo geramos todos os invariantes a partir do operador S_z e em seguida multiplicamos cada elemento de matriz pelo coeficiente de Clebsch-Gordon correspondente ao operador S_a e obtemos todos os elementos de matriz não nulos entre os estados de H_N cuja componente z difere por um.

Os elementos de matriz invariantes do operador S_z são calculados iterativamente simultaneamente à diagonalização. Usando as expressões (24) da base de estados de H_{N+1} como função dos estados de H_N geramos relações de recorrência entre os invariantes de S_z na iteração $N+1$ como função dos invariantes desse mesmo operador na iteração N . Na tabela II estão listadas todas as relações de recorrência entre os estados (24) da base de H_{N+1} como função dos invariantes entre os autoestados de H_N . Como os invariantes da tabela II estão escritos na base não diagonalizada de H_N temos que efetuar a projeção desses invariantes sobre os autoestados $|Q, S, n\rangle$ de H_N ,

$$\langle Q, S', n', ||S_z|| Q, S, n \rangle = \sum_{rr'} \langle S', n' | S', r' \rangle \quad (75)$$

$$\langle Q, S', r', ||S_a|| Q, S, r \rangle \langle S, r | S, n \rangle$$

onde $\langle S, r | S, n \rangle$ é a projeção do estado $|S, r\rangle$ sobre o autoestado $|S, n\rangle$, onde n é um índice associado aos autoestados de H_N , e r é associado a base, e a soma é feita sobre todos os estados dentro de um subespaço de carga e spin.

Da mesma forma que na diagonalização, primeiramente calculamos os elementos de matriz do operador S_z entre os estados de H_0 , Eq.(28). Tomamos os 16 autoestados da tabela I, calculamos os 4 invariantes não nulos da primeira iteração, os quais estão listados como ilustração na tabela abaixo, em seguida aplicamos as relações de recorrência da tabela II e geramos os elementos de matriz reduzidos entre os estados da base de H_1 . Juntamente com a diagonalização de H_1 efetuamos a projeção desses invariantes sobre os autoestados de H_1 usando a Eq. (75). Esse procedimento é repetido até a N-ésima iteração.

Uma vez calculados todos os invariantes de S_z sobre os estados de H_1 , multiplicamos os mesmos pelos coeficientes de Clebsch-Gordon correspondentes ao operador S_a e obtemos os elementos de matriz $\langle F_0 | S_a | I_0 \rangle$ que serão então substituídos na regra de Ouro de Fermi.

TABELA II Elementos de matriz invariantes do operador $\hat{O}=S_z$ na iteração (N+1) como função dos elementos de matriz invariantes de S_z na iteração N

$$\langle Q, S, r', 2 \| S_z \| Q, S, r, 2 \rangle_{N+1} = \left[\frac{(S+1)(2S-1)}{2S^2} \right]^{1/2} \langle Q, S-\frac{1}{2}, r' \| S_z \| Q, S-\frac{1}{2}, r \rangle_N$$

$$\langle Q, S+1, r', 2 \| S_z \| Q, S, r, 2 \rangle_{N+1} = \left[\frac{2S+3}{2(S+1)} \right]^{1/2} \langle Q, S+\frac{1}{2}, r' \| S_z \| Q, S-\frac{1}{2}, r \rangle_N$$

$$\langle Q, S-1, r', 2 \| S_z \| Q, S, r, 2 \rangle_{N+1} = \left[\frac{2S+1}{2S} \right]^{1/2} \langle Q, S-\frac{1}{2}, r' \| S_z \| Q, S-\frac{1}{2}, r \rangle_N$$

$$\langle Q, S, r', 2 \| S_z \| Q, S, r, 3 \rangle_{N+1} = - \left[\frac{1}{2S(S+1)} \right]^{1/2} \langle Q, S-\frac{1}{2}, r' \| S_z \| Q, S+\frac{1}{2}, r \rangle_N$$

$$\langle Q, S-1, r', 2 \| S_z \| Q, S, r, 3 \rangle_{N+1} = 0$$

$$\langle Q, S+1, r', 2 \| S_z \| Q, S, r, 3 \rangle_{N+1} = \left[\frac{1}{2(S+1)} \right]^{1/2} \langle Q, S+\frac{1}{2}, r' \| S_z \| Q, S+\frac{1}{2}, r \rangle_N$$

$$\langle Q, S, r', 3 \| S_z \| Q, S, r, 2 \rangle_{N+1} = - \left[\frac{1}{2S(S+1)} \right]^{1/2} \langle Q, S+\frac{1}{2}, r' \| S_z \| Q, S-\frac{1}{2}, r \rangle_N$$

$$\langle Q, S-1, r', 3 \| S_z \| Q, S, r, 2 \rangle_{N+1} = \left[\frac{1}{2S} \right]^{1/2} \langle Q, S-\frac{1}{2}, r' \| S_z \| Q, S-\frac{1}{2}, r \rangle_N$$

$$\langle Q, S+1, r', 3 \| S_z \| Q, S, r, 2 \rangle_{N+1} = 0$$

$$\langle Q, S, r', 3 \| S_z \| Q, S, r, 3 \rangle_{N+1} = \left(\frac{(2S+3)S}{2(S+1)^2} \right)^{1/2} \langle Q, S+\frac{1}{2}, r' \| S_z \| Q, S+\frac{1}{2}, r \rangle_N$$

$$\langle Q, S+1, r', 3 \| S_z \| Q, S, r, 3 \rangle_{N+1} = \left(\frac{(2S+1)}{2(S+1)} \right)^{1/2} \langle Q, S+\frac{3}{2}, r' \| S_z \| Q, S+\frac{1}{2}, r \rangle_N$$

$$\langle Q, S-1, r', 3 \| S_z \| Q, S, r, 3 \rangle_{N+1} = \left(\frac{(2S-1)}{2S} \right)^{1/2} \langle Q, S-\frac{1}{2}, r' \| S_z \| Q, S+\frac{1}{2}, r \rangle_N$$

$$\langle Q, S, r', 1 \| S_z \| Q, S, r, 1 \rangle_{N+1} = \langle Q+1, S, r' \| S_z \| Q+1, S, r \rangle_N$$

$$\langle Q, S+1, r', 1 \| S_z \| Q, S, r, 1 \rangle_{N+1} = \langle Q+1, S+1, r' \| S_z \| Q+1, S, r \rangle_N$$

$$\langle Q, S-1, r', 1 \| S_z \| Q, S, r, 1 \rangle_{N+1} = \langle Q+1, S-1, r' \| S_z \| Q+1, S, r \rangle_N$$

$$\langle Q, S, r', 4 \| S_z \| Q, S, r, 4 \rangle_{N+1} = \langle Q-1, S, r' \| S_z \| Q-1, S, r \rangle_N$$

$$\langle Q, S+1, r', 4 \| S_z \| Q, S, r, 4 \rangle_{N+1} = \langle Q-1, S+1, r' \| S_z \| Q-1, S, r \rangle_N$$

$$\langle Q, S-1, r', 4 \| S_z \| Q, S, r, 4 \rangle_{N+1} = \langle Q-1, S-1, r' \| S_z \| Q-1, S, r \rangle_N$$

Tabela III Elementos de matriz reduzidos não nulos da primeira iteração

$\langle -1, \frac{1}{2}, 1, 1 \ S_z \ -1, \frac{1}{2}, 1, 1 \rangle_0 = 1.224745$
$\langle 1, \frac{1}{2}, 1, 4 \ S_z \ 1, \frac{1}{2}, 1, 4 \rangle_0 = 1.224745$
$\langle 0, -1, 1, 2 \ S_z \ 0, 1, 1, 2 \rangle_0 = 1.224745$
$\langle 0, 1, 1, 2 \ S_z \ 0, 0, 1, 3 \rangle_0 = 0.866025$

C. Procedimento de Convolução

No cálculo da taxa de relaxação spin-rede temos que somar sobre todos estados iniciais e finais que satisfazem a conservação da energia da Eq.(70). Em virtude da banda ter sido discretizada, o conjunto de estados de H_n tem energias discretas bem definidas, cuja distribuição depende do parâmetro Λ . Por isso, se ao considerarmos cada estado inicial com energia ϵ desprezarmos todos os elementos de matriz cujo estado final não tiver energia exatamente igual a ϵ , somente um estado final seria incluído no cálculo, e estaríamos fazendo uma aproximação muito grosseira para a banda de condução, que é contínua.

Para compensar a discretização, isto é suavizar a curva da taxa de relaxação e torná-la independente do parâmetro Λ , utilizamos um procedimento de convolução, no qual substituímos a função delta de conservação da energia da Eq.(70), por uma função alargada, que na escala logarítmica representa uma caixa de área unitária centrada na energia ϵ , isto é tem um valor constante dentro de um determinado intervalo de energia e nulo fora desse intervalo, definida por,

$$f(\xi, \epsilon) = \begin{cases} \left(\frac{\partial \ln \epsilon}{\partial z} \right)^{-1} & |\ln(\xi / \epsilon)| < \frac{\partial \ln \epsilon}{\partial z} \\ 0 & \text{fora desse intervalo} \end{cases} \quad (76)$$

A taxa de relaxação convoluída será definida como

$$W = \int_{-\infty}^{\infty} W(\xi) f(\xi, \epsilon) d \ln \xi \quad (77)$$

Nos pontos fixos as energias dos estados de uma partícula são dadas aproximadamente por η_i , Eq.(36). A função de convolução $f(\xi, \epsilon)$ que aparece na Eq.(77), acima, é portanto mais simples, igual a,

$$f(\xi, \epsilon) = \begin{cases} (\epsilon \ln \Lambda)^{-1} & |\ln(\xi/\epsilon)| < \frac{\partial \ln \epsilon}{\partial z} \\ 0 & \text{fora desse intervalo} \end{cases} \quad (78)$$

Para evitar um aumento muito grande no tempo de computação utilizamos esse valor limite da função $f(\xi, \epsilon)$ para convoluir a taxa de relaxação. Como ao evoluir no diagrama de fluxo definido pela transformação T^2 o Hamiltoniano passa a maior parte do tempo nas vizinhanças de pontos fixos, a aproximação (78) será adequada na maior parte das temperaturas. Ao atravessar de um ponto fixo para outro, o espectro será ainda razoavelmente bem descrito pela mesma; já que as taxas de relaxação constituem interpolação entre os resultados obtidos nos dois pontos fixos em questão.

Substituindo-se a função de convolução de ponto fixo, Eq.(78) na Regra de Ouro de Fermi Eq.(70), a taxa de relaxação convoluida será escrita como

$$W = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_F' \sum_I \frac{|\langle F | H_1 | I \rangle|^2 e^{-\beta \epsilon_I}}{\epsilon_I \ln \Lambda \sum_I e^{-\beta \epsilon_I}} \quad (79)$$

onde a soma sobre os estados finais se restringe a todos os estados cujas energias ϵ_i estejam no intervalo $\epsilon_i / \Lambda^{1/2} < \epsilon_f < \epsilon_i \Lambda^{1/2}$.

A largura da "caixa" é da ordem do tamanho do intervalo de energias do contínuo que foi substituído por um nível discreto, ou seja $\ln \Lambda$ na escala em que foi definida a discretização. Numericamente esse procedimento converge, conforme será mostrado no capítulo III, pois os resultados numéricos são independentes do parâmetro de discretização z .

CAPÍTULO - III

RESULTADOS NUMÉRICOS I - Taxa de relaxação spin-rede nuclear como função da temperatura

Neste capítulo vamos apresentar os resultados numéricos do cálculo da taxa de relaxação spin-rede como função da temperatura do núcleo de uma impureza diluída em um meio metálico.

Para analisar os resultados numéricos convém dividir o intervalo de temperaturas em duas regiões delimitadas por uma temperatura característica que depende dos parâmetros de energia do modelo e ser definida para cada caso considerado. A temperatura característica define a transição do sistema para o ponto fixo de acoplamento forte introduzido na seção C.3 do capítulo II. A temperaturas altas não existe lei simples que descreva a dependência funcional da taxa de relaxação spin-rede do núcleo da impureza com a temperatura. Experimentalmente, outros efeitos ficam importantes, por exemplo o desdobramento de campo cristalino cujos estados excitados são acessíveis a temperaturas altas, e torna-se difícil isolar as contribuições de cada interação com o spin nuclear separadamente. Por outro lado, a temperaturas menores do que a temperatura característica observamos que a taxa de relaxação tem um comportamento linear com a temperatura em todos os casos do modelo. Nessa região de temperatura podemos tomar a lei de Korringa para analisar quantitativamente a inclinação da curva da taxa de relaxação spin-rede como função da temperatura. A relação de Korringa foi derivada para um sistema de elétrons livres e portanto se baseia em pressupostos de partículas independentes, os quais não valem para o modelo de Anderson exceto no limite $U=0$. No entanto

dentro do ponto fixo de acoplamento forte, conforme explicamos na seção C.3, o sistema pode ser descrito por um Hamiltoniano de eletrons livres renormalizado e os efeitos de muitos corpos são incorporados em alguns termos de correção perturbativa. O Hamiltoniano resultante pode ser utilizado para calcular as propriedades físicas do modelo. Nesse limite de temperatura calculamos o coeficiente de proporcionalidade entre a taxa de relaxação spin-rede e a temperatura.

Vamos dividir a discussão dos resultados em dois capítulos. Neste capítulo apresentamos as curvas da taxa de relaxação spin-rede como função da temperatura e faremos uma análise semi quantitativa do comportamento dessas curvas. No capítulo IV analisaremos os resultados a baixas temperaturas e derivamos uma expressão para o coeficiente de Korringa.

Para obter resultados numéricos precisos em todo intervalo de temperatura, teríamos que ter efetuado o procedimento de convolução utilizando a função $f(\xi, \epsilon) = (\partial \epsilon / \partial z)^{-1}$ Eq.(76), o que acarretaria um aumento muito grande no tempo de computação. Ao invés disso consideramos um valor limite dessa função, Eq.(78) que só é rigorosamente correta nos pontos fixos, pois somente nesse regime a função $(\partial \epsilon / \partial z)^{-1}$ é exatamente igual a $\epsilon \ln \Lambda$. Esta aproximação funciona bem, conforme apontamos no capítulo II, ao longo do intervalo de temperatura o Hamiltoniano passa por pontos fixos, e a taxa de relaxação se constitui interpolação entre os resultados obtidos entre os pontos fixos. O fato de termos utilizado para convoluir a taxa de relaxação a função (78) correta apenas nos pontos fixos introduz erros quantitativos somente nas regiões de temperatura de transição entre os mesmos.

Não é possível compararmos quantitativamente nossos resultados com os resultados experimentais, uma vez que o

modelo que estamos utilizando é muito simples, não considerando por exemplo a degenerescência do orbital da impureza, e interação entre as impurezas, que podem ser importantes em alguns sistemas. Além disso estamos supondo que o núcleo e o orbital ressonante pertencem ao mesmo átomo, estando portanto localizados no mesmo sítio. Por isso consideramos somente o termo de contato do acoplamento hiperfino. Essa situação nem sempre corresponde à realidade experimental já que nos compostos de fermions pesados e de valência flutuante as medidas de NMR⁽²³⁾ em geral não são feitas sobre o núcleo terra rara. Já nas medidas de relaxação spin-rede como função da temperatura nos sistemas adsorvidos Co-Pt e no Co-Pd⁽¹⁹⁾ por exemplo, a lei de Korringa se assegura para todo intervalo de temperatura medido que atinge até cerca de 550 K, o que indica que o mecanismo dominante da relaxação é o acoplamento hiperfino de contato.

Na figura 13 abaixo estão esquematizados os casos que escolhemos para apresentar como exemplo e que ilustram de um modo geral o comportamento do modelo. Em todos os casos, fixamos a energia do orbital a da impureza, que foi escolhida $\epsilon_a = -0.1$. Como estamos fixando o valor da energia ϵ_a , a forma das curvas vai depender da comparação entre as escalas de energia Γ e U . Qualitativamente podemos separar os resultados em 2 casos, de acordo com o valor do parâmetro $\Delta = U + \epsilon_a$, o qual é igual a separação em energia entre as duas configurações de mais baixa energia, I) $\Delta < 0$ e II) $\Delta > 0$. No caso I para $\Delta < 0$, a configuração do orbital a ocupado com 2 elétrons tem energia mais baixa, e para $\Delta = 0$, as duas configurações de mais baixa energia, com $n_a = 1$ e $n_a = 2$ são degeneradas. No caso II.A, $\Delta > 0$ e $\Delta > \Gamma$, a configuração do estado fundamental da impureza tendo portanto ocupação simples, o que

faz com que esse caso recaia no limite Kondo do modelo de Anderson, o caso II.A corresponde ao limite simétrico do modelo e consideramos $\Delta > 0$ e $\Delta < \Gamma$. Como a largura Γ é muito maior do que as outras energias, as três configurações do orbital a estão fortemente misturadas pelo acoplamento V.

Figura 13 Representação esquemática dos casos exemplificados nesta tese.

As características das curvas de relaxação spin-rede dependem fundamentalmente da largura Γ do orbital a e da separação de energia Δ entre os estados com 1 e 2 eletrons. Esses parametros determinam a configuração do orbital da impureza, através do qual os eletrons de condução relaxam o núcleo. Se $\Delta > 0$, a configuração que contribui efetivamente para a taxa de inversão do spin nuclear, a que tem o orbital a com $n_a = 1$, tem energia mais baixa. No entanto, se Δ for da ordem ou menor do que Γ , a taxa de relaxação é muito baixa porque o acoplamento com os eletrons de condução blinda o orbital a e neutraliza o spin da impureza. Se por sua vez $\Delta \gg \Gamma$ aparece o efeito Kondo e a curva de relaxação spin-rede apresenta características novas associadas ao aparecimento de uma ressonância de natureza diferente. A curva exhibe máximos

pronunciados e o decaimento de Korringa no limite de temperatura indo a zero tem um coeficiente completamente modificado que depende da temperatura de Kondo. Nos casos em que $\Delta < 0$, a taxa de relaxação é muito baixa porque o estado fundamental contém a configuração com ocupação dupla o que diminui o spin líquido da impureza. Todos esses aspectos serão discutidos separadamente com detalhes para cada caso da figura 13 nas seções 3.1 e 3.2.

Embora a energia Δ seja um parâmetro muito importante que controla a relaxação spin-rede, a separação efetiva entre as duas configurações de mais baixa energias não é exatamente igual a Δ ; ela é dada por

$$\Delta^* = \Delta - \frac{\Gamma}{\Pi} \left[\ln(\epsilon_a / \Delta^*) \right] \quad (80)$$

Esta expressão, derivada por Haldane⁽⁴²⁾, é confirmada mais claramente em resultados de fotoemissão por raio-X calculados para o modelo de Anderson⁽³⁶⁾, cujos espectros exibem máximos centrados em Δ^* mostrando que a separação interconfiguracional efetiva é modificada.

Essa modificação na energia é um efeito característico do caso assimétrico e surge devido as transições virtuais induzidas pelo acoplamento V entre o subespaço de estados de mais baixa energia e o subespaço de estados de mais alta energia que no nosso caso tem $n_a = 0$. Observe que, uma vez que esse acoplamento mistura as três configurações do orbital ressonante, só é rigorosamente correto falar em subespaço de estados quando $V=0$.

3.1 Resultados numéricos para $\Delta < 0$

Vamos apresentar nesta seção resultados para o caso em que a configuração com $n_a = 2$ tem menor energia que a com $n_a = 1$. Fixamos o valor da largura Γ do orbital da impureza e variamos o valor do potencial de repulsão coulombiana U , considerando duas situações; (1) $\Delta < 0$ onde a configuração do estado fundamental tem $n_a = 2$, e (2) $\Delta = 0$ onde as configurações com 1 e 2 elétrons são degeneradas. A figura 15 mostra curvas da taxa de relaxação spin-rede do núcleo da impureza como função da temperatura para o parâmetro de discretização $\Lambda = 3$, a largura $\Gamma = 0.01$ e para os seguintes valores do potencial de repulsão coulombiana, $U=0$ curva A, $U=0.05$ curva B e $U=0.1$ curva C.

Para iniciarmos a discussão dos resultados vamos considerar o caso $U=0$, o qual recai no modelo de nível ressonante. Esse caso não tem muito interesse do ponto de vista teórico, pois é solúvel exatamente, mas serve para testarmos os resultados numéricos. Como é muito simples pode ser tomado como ponto de partida da discussão.

Conforme foi descrito no capítulo II, taxa de relaxação é calculada via Regra de Ouro de Fermi, Eq.(70), onde o elemento de matriz do operador S_a é calculado entre todos os estados do Hamiltoniano de Anderson. O cálculo analítico da taxa de relaxação spin-rede para o caso $U=0$, está mostrado no apêndice II. Quando $U=0$, os estados do Hamiltoniano que tem spins diferentes não tem correlação e portanto podemos separá-los em dois subespaços de estados independentes,

$$\begin{aligned} |I\rangle &= |I_\uparrow\rangle |I_\downarrow\rangle \\ |F\rangle &= |F_\uparrow\rangle |F_\downarrow\rangle \end{aligned} \quad (81)$$

Dessa forma, o cálculo da taxa de relaxação fica muito simplificado porque o elemento de matriz $\langle F | S_a | I \rangle$ pode ser decomposto

$$\langle F | S_a | I \rangle = \langle F_{\downarrow} | C_{a\downarrow}^{\dagger} | I_{\downarrow} \rangle \langle F_{\uparrow} | C_{a\uparrow} | I_{\uparrow} \rangle \quad (82)$$

Com esse desacoplamento, a probabilidade de transição, Eq.(70) pode ser escrita como,

$$W = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\substack{E_i, I_i \\ E_f, I_f}} \frac{\omega^2 e^{-\beta(E_i + E_{I_i})} |\langle F_{\downarrow} | C_{a\downarrow}^{\dagger} | I_{\downarrow} \rangle \langle F_{\uparrow} | C_{a\uparrow} | I_{\uparrow} \rangle|^2 \delta(E_f - E_i)}{\sum_{I_i} e^{-\beta(E_i + E_{I_i})}} \quad (83)$$

Substituindo a soma da Eq.(83) por uma integral, a taxa de transição se escreve como

$$W = \frac{2\pi}{\hbar} \omega^2 \int d\epsilon \rho_a^2(\epsilon) f(\epsilon) (1-f(\epsilon)) \left(\frac{\bar{\Gamma}}{\Pi} \right) \quad (84)$$

onde $f(\epsilon)$ é a função distribuição de Fermi dada por

$$f(\epsilon) = \left(1 + e^{\beta\epsilon} \right)^{-1} \quad (85)$$

e $\rho_a(\epsilon)$ é a densidade de estados do nível ressonante dada por

$$\rho_a(\epsilon) = \frac{2\bar{\Gamma}}{\Pi(\bar{\Gamma}^2 + (\epsilon_a - \epsilon)^2)} \quad (86)$$

Particularmente no limite $T \rightarrow 0$, em que $f(\epsilon)(1-f(\epsilon)) = K_B T \delta(\epsilon)$,

$$W = \frac{2\pi}{\hbar} \omega^2 \frac{(2\bar{\Gamma}/\Pi)^2 K_B T}{(\bar{\Gamma}^2 + \epsilon_a^2)} \quad (87)$$

a expressão (87) recai na relação de Korringa, rigorosamente

válida somente no caso $U=0$.

Como a taxa de relaxação spin-rede, Eq.(84), é função da densidade de estados podemos discutir o comportamento das curvas em termos dessa quantidade. A densidade de estados de modelo de nível ressonante dada pela Eq.(86) é uma função Lorentziana centrada na energia ϵ_a de largura Γ . Como estamos considerando a densidade de estados da banda de condução constante, representamos esquematicamente a densidade de estados total do metal+orbital impureza para $U=0$ como na figura 14 abaixo.

Na Eq.(84) a integração é feita sobre todo intervalo de energia no qual a função $f(\epsilon)(1-f(\epsilon))$ seja não nula. Tomando a densidade de estados média do sistema metal+impureza como o número total de estados dividido pelo intervalo de energia, a temperaturas altas o intervalo de integração é grande; a contribuição da ressonância é portanto pequena e praticamente constante. Observa-se conseqüentemente na curva A que nesse regime de temperaturas a taxa de relaxação é baixa e constante. Quando a temperatura se torna muito menor do que ϵ_a , a taxa de relaxação decai para zero porque a ressonância deixa de contribuir para a integração.

Fig 14 Representação esquemática da densidade de estados do nível ressonante

Aumentando-se o potencial de repulsão coulombiana, a separação entre as duas configurações de mais baixa energia diminui e o máximo da curva se desloca para uma temperatura mais baixa. Nesse caso a densidade de estados não pode mais ser dada pela expressão simples da Eq.(86) porque o termo de correlação coulombiana do Hamiltoniano é diferente de zero. No entanto, ainda podemos discutir qualitativamente a forma da curva em termos de uma ressonância posicionada em $\epsilon = \Delta^*$. A curva de relaxação do caso a tem as mesmas características do caso $U=0$: a temperaturas altas a contribuição da ressonância é constante e a taxa de relaxação é praticamente constante. Quando a temperatura diminui T_1^{-1} tem um máximo a uma temperatura da ordem de $|\Delta^*|$ igual a 0.053, indicada no eixo horizontal da figura 15, e decai rapidamente para $T < \Delta^*$.

Nas curvas A e B o acoplamento V com a banda é o mesmo e a separação Δ entre as configurações de mais baixa energia diminui de A para B. A intensidade da curva em B é maior do que em A em todo o intervalo de temperatura, pois a densidade de estados total da impureza+banda de condução, que é proporcional ao grau de hibridização entre as configurações com 1 e 2 eletrons, aumenta de A para B.

Na curva C, em que consideramos $\Delta=0$, a ressonância se desloca para o nível de Fermi e a taxa é muito maior em virtude do aumento na densidade de estados. O pico na curva C aparece a uma temperatura da ordem de $|\Delta^*|$ igual a 0.008.

Alternativamente podemos interpretar a taxa de relaxação observando a configuração do orbital a para cada caso do modelo esquematizado na figura 11. Em todos os casos, a taxa de relaxação é constante para temperaturas altas, tal que $k_B T$ muito maior do que as energias Γ, Δ e ϵ_a , pois as três

Figura 15 Taxa de relaxação spin-rede do núcleo da impureza como função da temperatura para $\epsilon_a = -0.1$, $\Gamma = 0.01$, $\Lambda = 3$ e para três valores do potencial de repulsão coulombiana: $U = 0$, curva A; $U = 0.05$, curva B; e $U = 0.1$, curva C. Nas curvas A e B, em que $\Delta < 0$ e $\Delta < \Gamma$, a configuração com $n_a = 2$ tem energia mais baixa e a intensidade da taxa é muito reduzida decaindo rapidamente para $K_B T < \Delta$. Na curva C em que $\Delta = 0$, as configurações com 1 e 2 eletrons são degeneradas e a intensidade da taxa é muito mais alta. O decaimento de Korringa das curvas no limite de temperatura indo para zero tem uma constante de proporcionalidade dada pelo quadrado da suscetibilidade magnética. As flechas no eixo horizontal da figura indicam os máximos das curvas B e C, correspondentes a $T \sim |\Delta^*|$.

configurações do orbital a são termicamente acessíveis. Nas curvas A e B quando a temperatura diminui e fica menor do que a separação entre as configurações com 1 e 2 elétrons, a taxa decai rapidamente porque estados que tem o orbital a ocupado com $n_a = 1$ deixam de participar do estado fundamental. Na curva C como as configurações com 1 e 2 elétrons são degeneradas a taxa é maior mas decai rapidamente quando a temperatura se torna menor do que a largura Γ , uma vez que estando os dois estados fortemente misturados o spin líquido do orbital a diminui. No limite de temperaturas indo para zero, todas as curvas seguem a lei de Korringa, pois o sistema entra no ponto fixo de acoplamento forte e conforme já explicamos no começo deste capítulo, como a impureza se acopla com um elétron f_0 os responsáveis pela inversão do spin nuclear passam a ser os elétrons de condução residuais.

Convém salientar que, exceto no caso $U = 0$, a relação de Korringa tem um coeficiente modificado, uma vez que a densidade de estados que aparece na Eq.(3) não é igual a obtida na fotoemissão, mas é dada pelo quadrado da suscetibilidade magnética. Esse resultado é geral, se assegura para quaisquer valores dos parâmetros do modelo e será mostrado no capítulo IV.

3.2 Resultados numéricos para $\Delta > 0$

Nesta seção vamos apresentar resultados para o caso em que a energia de excitação entre as duas configurações $n_a = 1$ e $n_a = 2$ é maior do que zero, e por isso a configuração do orbital a ocupado com um elétron tem energia mais baixa. Vamos discutir separadamente os casos A e B da figura 13.II, para $\Delta > \Gamma$ e $\Delta < \Gamma$ respectivamente.

Caso II.A - Este caso corresponde a figura II.A, onde a largura Γ é menor do que a energia de separação Δ , e portanto a configuração do orbital a ocupado com um eletrôn tem predominância. Este é o caso mais interessante, pois apresenta efeito Kondo, o qual afeta fortemente as curvas de relaxação. A magnitude das taxas de relaxação é muito superior a dos demais exemplos considerados e as curvas exibem picos acentuados associados à ressonância Kondo.

A figura 16 mostra curvas da taxa de relaxação spin-rede do núcleo da impureza como função da temperatura para o parâmetro de discretização $\Lambda = 3$, $\Gamma = 0.01$, e os seguintes valores do potencial de repulsão coulombiana $U = 0.14, 0.15, 0.16, 0.17$.

O gráfico contém duas regiões distintas delimitadas por uma temperatura característica, a temperatura de Kondo. Quando o sistema passa por essa temperatura, ocorre uma mudança no seu comportamento magnético. A explicação da forma das curvas fica muito clara ao observarmos o esquema do orbital a na figura 11. A temperaturas altas, muito maiores que as energias Γ , Δ e ϵ_a , as três configurações são termicamente acessíveis como se fossem degeneradas, portanto a taxa é praticamente constante. À medida que a temperatura diminui e fica menor do que Δ , os estados com 0 e 2 eletrons se despovam termicamente e começa a se desenvolver um momento local, ou seja, o orbital da impureza tem uma ocupação bem definida igual a $n_a = 1$ e se comporta como um spin que interage antiferromagneticamente com os eletrons de condução. Nesta situação a flutuação de carga do orbital da impureza é zero e apenas o spin flutua. O spin da impureza funciona como um centro espalhador muito eficiente, pois um acúmulo de eletrons se polarizam em torno da impureza para blindar o seu momento

magnético. Com isso há um aumento considerável na densidade de estados associada ao orbital ressonante e a taxa cresce então rapidamente e atinge um pico a uma temperatura da ordem da temperatura de Kondo e decai abruptamente para $T \rightarrow 0$. Para $T < T_K$, o efeito Kondo se manifesta, isto é, o spin da impureza se acopla antiferromagneticamente com um eletrón mais próximo formando um estado singlete e ambos se desacoplam dos estados eletrônicos restantes, deixando de participar da inversão do spin nuclear. Como o momento magnético da impureza se congela o núcleo é relaxado pelos eletrons de condução restantes e por isso a taxa decai linearmente para $T \rightarrow 0$. Neste caso o coeficiente da lei de Korringa não depende explicitamente dos acoplamentos de energia do modelo mas é proporcional ao inverso da temperatura de Kondo.

Conforme observamos na figura 16, o pico é tão mais pronunciado quanto maior for a relação Δ/Γ , porque quanto maior a distância entre as configurações com 1 e 2 eletrons e menor o acoplamento entre as mesmas, menor será a mistura entre os estados e maior o spin líquido do orbital a.

Não podemos nesse caso fazer analogias com o limite $U=0$ de partículas independentes como fizemos nos outros casos do modelo. A taxa de Korringa de acordo com o caso $U=0$ é da ordem de $(1/\Gamma)^2$, enquanto que no limite Kondo a taxa é da ordem de $(1/T_K)^2$. No caso Kondo, efeitos de muitos corpos resultantes das transições virtuais entre o estado com $n_a = 1$ e os estados com $n_a = 2$ e $n_a = 0$ são importantes e modificam a natureza da ressonância Kondo. Podemos obter uma estimativa dos efeitos de muitos corpos comparando o valor da energia de separação entre as configurações e o seu valor efetivo dado pela Eq.(80). Se o segundo termo da expressão (80) é pequeno, a energia eficaz Δ^* é praticamente igual a Δ . Por outro lado, se esse termo é

Figura 16 Resultados numéricos da taxa de relaxação spin-rede do núcleo da impureza como função da temperatura. Os cálculos foram feitos com Λ , o parâmetro de discretização, igual a 3, $\epsilon_a = -0.1$ $\Gamma = 0.01$ e os seguintes valores do potencial de repulsão coulombiana: $U = 0.14, 0.15, 0.16, 0.17$. Conforme observa-se na figura todas as curvas têm uma dependência linear com a temperatura para $T \rightarrow 0$ e exibem um máximo a $T \approx T_K$, a temperatura de Kondo. O pico é resultante do aumento na densidade de estados em virtude da ressonância Kondo e a inclinação da reta a $T \rightarrow 0$ é proporcional ao inverso do quadrado da temperatura de Kondo. A intensidade da taxa é tão menor quanto menor for a relação Γ/Δ , pois esta razão define o grau de hibridização das duas configurações. Dado que a configuração que contribui para a taxa de virada do núcleo (a qual tem o orbital a com $n_a=1$) tem neste caso energia mais baixa, quanto maior for a hibridização maior será a participação da configuração com ocupação dupla no estado fundamental, o que vai reduzir a taxa.

comparável com Δ , tal como acontece no caso Kondo, os efeitos de muitos corpos são importantes e a energia de separação efetiva é da ordem da temperatura de Kondo, muito menor do que Δ .

Na figura 16 as flechas indicam os máximos das curvas $T^{-1} \times T$ a temperaturas da ordem de Γ_K , a qual está relacionada à temperatura de Kondo por⁽³⁵⁾,

$$\Gamma_K = \frac{T_K}{2\pi \cdot 0.103} \quad (88)$$

Cálculos de fotoemissão por Raio-X para o limite Kondo do modelo de Anderson⁽³⁶⁾ mostram que a densidade de estados contém uma ressonância no nível de Fermi de altura igual a $2/\pi\Gamma$ e largura T_K . Se tentarmos computar a taxa de relaxação integrando a densidade de estados como na Eq.(84) obteremos um valor muito pequeno comparado com a magnitude dos máximos das curvas da figura 16. O que concluímos é que a densidade de estados associada ao cálculo de T_1^{-1} no limite Kondo é muito superior à densidade de estados extraída da fotoemissão. Note-se que no modelo de nível ressonante em que $U=0$ a densidade de estados é idêntica à densidade de estados da fotoemissão.

Conforme será mostrado no capítulo IV, o coeficiente do decaimento linear no limite de temperaturas baixas é igual ao quadrado da densidade de estados associada a ressonância Kondo, a qual é dada pelo inverso da temperatura de Kondo. No caso Kondo a suscetibilidade magnética calculada por Krishna-Murthy et al⁽³⁴⁾ é proporcional ao inverso da temperatura de Kondo.

Assim como nas propriedades estáticas^(33,35) a temperatura de Kondo estabelece uma escala para as propriedades dinâmicas⁽³⁶⁾. No caso da relaxação spin-rede verificamos que a quantidade T / T_1 é uma função universal da temperatura escalada

Figura 17 Função universal da taxa de relaxação spin-rede multiplicada pela temperatura como função da razão (T/T_K) na escala logarítmica. As curvas foram feitas com $\epsilon_a = -0.1$, $\Gamma = 0.01$ e os seguintes valores do potencial de repulsão coulombiana; $U = 0.14, 0.15, 0.16, 0.17$, e com $\Gamma = 0.02$ e $U = 0.15^{(*)}$. A curva tracejada representa o quadrado da suscetibilidade magnética do limite Kondo do modelo de Anderson⁽²⁴⁾. A temperaturas $T \leq T_K$, a curva $(T\chi)^2$ coincide com a função T/T_1 mostrando que a correspondência entre essas duas quantidades se assegura em todo o ponto fixo de acoplamento forte.

pela temperatura de Kondo. Da mesma forma que para a suscetibilidade magnética do limite Kondo⁽³³⁾ a universalidade aqui aparece a partir do regime de momento local. Na figura 17 estão mostradas curvas de T/T_1 como função de $\ln(T/T_K)$ para diferentes valores dos parâmetros Γ e U (indicados no canto superior da figura). A curva tracejada representa o quadrado da função universal $T\chi$ no limite Kondo do modelo de Anderson calculada por Krishna-murthy et al⁽³⁴⁾. A temperaturas $T \leq T_K$, a função $(T\chi)^2$ é idêntica à curva T/T_1 . Esta coincidência entre as duas funções mostra que a correspondência entre a taxa de relaxação spin-rede e o quadrado da suscetibilidade magnética se assegura não só no regime linear, $T \rightarrow 0$, mas em todo o ponto fixo de acoplamento forte.

Caso II.B - Este caso esquematizado na figura 13.IIB é simétrico, portanto as configurações com $n_a = 0$ e $n_a = 2$ são degeneradas. A figura 18 mostra a taxa de relaxação spin-rede do núcleo da impureza como função da temperatura, calculada para $\Lambda = 3$, $U = 0.2$ e para $\Gamma = 0.15$. Como a largura do orbital a é muito maior do que a energia de separação Δ , as três configurações do orbital a fortemente misturadas contribuem igualmente para a taxa de relaxação e o spin líquido da impureza é muito reduzido. A ressonância nesse caso é muito larga e não tem um pico forte, por isso a densidade de estados e a taxa de relaxação são muito baixas em todo intervalo de temperatura. A taxa de relaxação é cerca de pelo menos três ordens de magnitude menor do que no caso II.A. No limite de $T \rightarrow 0$, a taxa decai linearmente com a temperatura e a inclinação da curva é dada pelo quadrado da suscetibilidade magnética. O limite $\Gamma \gg U$ é tratável analiticamente, uma vez que o termo de correlação coulombiana, U , no Hamiltoniano pode ser tratado

como uma perturbação. Na seção 4.1 mostramos que o coeficiente de proporcionalidade para esse caso é dado pelo quadrado da suscetibilidade magnética.

Figura 18 Taxa de relaxação spin-rede nuclear da impureza como função da temperatura para $\epsilon_a = -0.1$, $\Gamma = 0.15$ e $U = 0.2$ e o parâmetro de discretização $\Lambda = 3$. Nesse caso, como a largura Γ é muito maior do que a energia de separação Δ , as três configurações estão fortemente misturadas e a taxa de relaxação é bastante reduzida. No limite T indo para zero a taxa decai linearmente com a temperatura, e o coeficiente de proporcionalidade, conforme será mostrado na seção 4.1, será dado pelo quadrado da suscetibilidade magnética.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS NUMÉRICOS II - Discussão e análise de ponto fixo a baixas temperaturas.

Neste capítulo vamos analisar quantitativamente os resultados numéricos a temperatura baixas, menores do que a temperatura característica na qual o sistema faz uma transição para o ponto fixo de acoplamento forte. A temperatura característica depende dos parâmetros de energia do modelo. Se a largura Γ é maior do que a energia de separação Δ entre as configurações de mais baixa energia, a temperatura de transição é Γ , se por outro lado Γ é muito menor do que Δ , a temperatura característica é a temperatura de Kondo.

A temperaturas baixas a taxa de relaxação spin-rede nuclear da impureza tem uma dependência linear com a temperatura. De acordo com a equação de Korringa, Eq.(3), espera-se que a inclinação da reta $T_1^{-1} \times T$ seja dada pelo quadrado da densidade de estados associada ao orbital da impureza no nível de Fermi. Observa-se experimentalmente esse comportamento linear em medidas de relaxação spin-rede em ligas magnéticas diluídas, compostos de fermions pesados, e em sistemas adsorvidos conforme já apontado no capítulo I. Como esses sistemas são usualmente descritos por modelos de impurezas, medindo-se o coeficiente linear $(T_1 T)^{-1}$ obtém-se uma medida da densidade de estados da impureza no nível de Fermi.

Outra experiência que fornece diretamente a densidade de estados é a espectroscopia de fotoemissão por raio-X (XPS). Verificamos em nossos resultados que a densidade de estados extraída de espectros de fotoemissão por raio-X calculados para o modelo de Anderson^[36] não reproduz o coeficiente de Korringa, exceto no caso $U = 0$, o modelo de nível ressonante.

Nas medidas de relaxação spin-rede nos adsorvidos CO-Pt⁽¹⁷⁾ e CO-Pd⁽¹³⁾, os autores afirmam que a taxa de Korringa é dada pela densidade de estados de XPS. Em um trabalho mais recente⁽¹³⁾ esse mesmo grupo interpreta esses resultados experimentais baseando-se em uma aproximação de partículas independentes e calcula a taxa de Korringa considerando os acoplamentos de contato, dipolar e orbital. Eles verificam que o mecanismo dominante da relaxação é a interação de contato e que o coeficiente de Korringa é proporcional ao quadrado da densidade de estados do orbital adsorvido, a qual é função da hibridização dos orbitais ligantes do adsorvido com os eletrons de condução do substrato. Nos nossos resultados numéricos o coeficiente linear da taxa da relaxação é diferente da densidade de estados da fotoemissão, exceto no caso $U = 0$.

Nos compostos de fermions pesados o coeficiente de Korringa é muito grande, muito maior do que extraído da densidade de estados de XPS. Conforme apontado na seção 1.2.2B, MacLaughlin et al⁽²³⁾ medindo a relaxação spin-rede nuclear do Be no UBe₁₃ verificaram que esse coeficiente é dado pelo quadrado da densidade de estados tomada de medidas do calor específico.

Neste capítulo mostramos, como resultado geral, que o coeficiente de proporcionalidade entre a taxa de relaxação, T_1^{-1} e a temperatura é dado pelo quadrado da suscetibilidade magnética,

$$T_1^{-1} = \frac{2\pi}{\hbar} \omega \chi^2 K_B T \quad (88)$$

Esta conclusão é consistente com os resultados de Shiba⁽⁴⁴⁾ que calculou a taxa de Korringa no limite Kondo a

temperaturas $T \ll T_k$, tratando o termo de correlação coulombiana em teoria de perturbação.

Para iniciar a apresentação dos resultados, vamos analisar o caso mais simples, $U = 0$, que pode facilmente ser tratado analiticamente, uma vez que recai em um modelo de partículas independentes. O cálculo da taxa de relaxação spin-rede para $U = 0$ está mostrado no apêndice II. No limite de temperatura baixa a taxa de Korringa do modelo de nível ressonante é dada pela expressão (87), onde o coeficiente linear é a densidade de estados de fotoemissão.

A suscetibilidade magnética do modelo de nível ressonante foi calculada como função da temperatura por Salomaa⁽²⁰⁾. Em particular, no limite de temperatura baixa, é dada por,

$$\chi(T \rightarrow 0) = \frac{\Gamma/2\pi}{[\Gamma^2 + \epsilon_a^2]} \quad (89)$$

No caso $U = 0$ a suscetibilidade magnética para $T \rightarrow 0$ é igual a um quarto da densidade de estados no nível de Fermi, e a taxa $(T_1 T)^{-1} = \chi^2$, segundo a relação geral (88). A medida que a energia de repulsão coulombiana U aumenta em comparação com as outras energias do modelo, a taxa de Korringa se afasta da densidade de estados de XPS. No caso extremo do modelo, em que $U \gg \Gamma$, o regime Kondo, o coeficiente linear é dado pelo quadrado da densidade de estados extraída do calor específico, o qual nesse limite é igual ao dobro da suscetibilidade magnética. Observe que o caso Kondo tem correspondência com os resultados experimentais em sistemas de fermions pesados⁽²³⁾. A densidade de estados do calor específico, ρ_γ , escrita em termos

da temperatura de Kondo é dada por,

$$\rho_{\gamma} = \frac{2 \cdot 0.103}{T_K} \quad (90)$$

Vê-se que nesse caso a taxa de Korríngia é inversamente proporcional à temperatura de Kondo T_K , e é muito maior do que a densidade de estados de XPS, que nesse caso é igual a,

$$\rho_{\text{XPS}}(E_F) = \frac{2}{\pi\Gamma} \quad (91)$$

Na seção 4.1 mostramos analiticamente para o caso $\Gamma \gg U$, que o coeficiente linear da taxa de Korríngia do modelo Anderson é dado pelo quadrado da suscetibilidade magnética. Em seguida apresentamos os resultados numéricos na seção 4.2 onde analisamos quantitativamente cada caso do modelo considerado no capítulo III.

4.1 Taxa de relaxação spin-rede nas vizinhanças do ponto fixo de acoplamento forte

Nesta seção vamos calcular a taxa de relaxação spin-rede no ponto fixo de acoplamento forte, e para o caso $\Gamma \gg U$ determinamos o coeficiente linear e mostrarmos que o mesmo é dado pelo quadrado da suscetibilidade magnética. Este caso pode ser manipulado analiticamente uma vez que o termo de correlação coulombiana no Hamiltoniano de Anderson pode ser tratado como uma perturbação. Para obter esse resultado primeiramente calculamos T_1^{-1} no ponto fixo, em seguida determinamos a constante de acoplamento hiperfino do ponto fixo como função dos parâmetros do modelo. Substituindo essa constante na taxa de relaxação obtemos a relação geral (88)

entre $(T_1 T)^{-1}$ e a suscetibilidade magnética.

A temperaturas muito baixas, as energias dos estados eletrônicos são muito pequenas comparadas com a largura Γ do orbital ressonante. Esse orbital se acopla fortemente com os eletrons de condução espacialmente mais próximos, via operador f_0 . Relativamente à temperatura, que tende a zero, esse acoplamento é tão intenso que um eletron criado pelo operador f_0 se acopla com o orbital da impureza e os dois formam um estado que se desvincula do restante da banda de condução. Nessa região de temperatura o sistema está no ponto fixo de acoplamento forte cujo Hamiltoniano renormalizado é dado pela Eq.(67).

Embora o Hamiltoniano de Anderson só contenha operadores irrelevantes em torno do ponto fixo de acoplamento forte, no problema que estamos considerando, o Hamiltoniano total do sistema, Eq.(10), possui um operador marginal associado com a relaxação spin-rede, o Hamiltoniano de interação hiperfina, Eq.(8). Esse operador então, domina o comportamento do sistema a temperaturas baixas, não sendo no limite $T \rightarrow 0$ necessário considerar operadores irrelevantes.

No ponto fixo de acoplamento forte o orbital da impureza desacoplado do sistema deixa de participar da inversão do spin nuclear e por isso o operador $\vec{S}_i$ da Eq.(8) é substituído pelo operador de spin disponível mais próximo correspondente ao operador renormalizado $\hat{f}_0$. O termo de interação hiperfina original, H_i , Eq.(8) é eliminado e o sistema se comporta como se sofresse perturbação de um Hamiltoniano efetivo que denominamos por H_x , definido por,

$$H_x = \omega_x (\hat{f}_{0\uparrow}^\dagger \hat{f}_{0\downarrow} I^- + \text{h.c.}) \quad (92)$$

onde ω_x é a constante de acoplamento hiperfino renormalizada, a qual em geral só pode ser obtida numericamente e o operador $\hat{f}_0$ é dado por (15).

A taxa de relaxação spin-rede nas vizinhanças do ponto fixo pode portanto ser calculada com o Hamiltoniano efetivo dado por

$$H = H_1^{\text{ef}} + H_x \quad (93)$$

Da mesma forma que no cálculo numérico descrito na seção 2.2.2C, para calcular a taxa de relaxação spin-rede no ponto fixo de acoplamento forte, primeiramente computamos os autoestados de H_N^{ef} , Eq.(67), e em seguida calculamos T_1^{-1} via Regra de Ouro de Fermi, Eq.(70), tratando o Hamiltoniano H_x como perturbação. A taxa de relaxação dada pela Eq.(70), com H_x , Eq.(92), substituindo H e já cancelados os estados nucleares, será dada por

$$W_1 = \frac{2\pi}{\hbar} \omega_x^2 \sum_{F,I} \frac{|\langle F | \hat{f}_{0\uparrow}^\dagger \hat{f}_{0\downarrow} | I \rangle|^2 e^{-\beta E_I} \delta(E_F - E_I)}{\sum_I e^{-\beta E_I}} \quad (94)$$

onde $|I\rangle$ e $|F\rangle$ são estados do Hamiltoniano H_N^{ef} , Eq.(67).

Dentro do ponto fixo de acoplamento forte quando os termos de correção δH_1 e δH_2 , Eq.(68) e Eq.(69), respectivamente, tendem a zero, a correlação entre eletrons de spins diferentes é nula e o Hamiltoniano efetivo é igual a H_{AF}^* , Eq.(63), de partículas independentes. A taxa de relaxação no ponto fixo calculada no apêndice III.A será escrita como

$$W = \frac{2\pi}{\hbar} \omega_x^2 \int d\epsilon f(\epsilon) (1-f(\epsilon)) \left\{ \frac{2\alpha_0}{(1 + \Lambda^{-1}) \ln \Lambda} \right\}^2 \quad (95)$$

onde o coeficiente α_0 é dado por (43).

No limite $T \rightarrow 0$ a taxa de Korringa, é dada pela Eq.(3.8) do apêndice III.A,

$$T_1^{-1} = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{\omega_x^2}{4} K_B T \quad (96)$$

Determinando a constante ω_x em termos dos parâmetros do modelo obtemos o coeficiente linear da relação de Korringa para o modelo de Anderson. Esse procedimento pode ser efetuado em alguns casos limites, como para $\Gamma \gg U$, pois nesse caso o termo de correlação coulombiana pode ser tratado como perturbação. No apêndice III.B derivamos uma relação entre as constantes de acoplamento hiperfino original ω e renormalizada ω_x , para o caso $\Gamma \gg U$ a qual é dada por

$$\omega_x = \omega \frac{A_1}{\pi\Gamma} \left(1 + \frac{U}{\pi\Gamma} \right) \quad (97)$$

Nessa relação o coeficiente que multiplica a constante ω é igual ao dobro da suscetibilidade magnética do modelo de Anderson no limite $\Gamma \gg U$, a qual foi calculada por Krishna-M. et al⁽³⁴⁾. Em termos da suscetibilidade magnética,

$$\omega_x = 2 \chi \omega \quad (98)$$

Substituindo ω_x , Eq.(98) na expressão (96) verificamos que o coeficiente de Korringa $(T_1 T)^{-1}$ é proporcional ao quadrado da suscetibilidade magnética.

Analiticamente, a relação (88) só pode ser obtida no caso particular $\Gamma \gg U$. Numericamente, no entanto, verificamos que ela vale em todo o espaço paramétrico. Esses resultados estão apresentados na próxima seção.

4.2 Propriedades físicas no limite $T \rightarrow 0$

Nesta seção vamos verificar numericamente a relação entre a taxa de relaxação no limite $T \rightarrow 0$ e a suscetibilidade magnética. No caso Kondo mostramos também que $(T_1 T)^{-1}$ está relacionado com a densidade de estados do calor específico.

As propriedades físicas são obtidas aplicando-se o procedimento de operadores efetivos em torno do ponto fixo de acoplamento forte descrito na seção C.4 do capítulo II. Nas proximidades desse ponto fixo é possível calcular analiticamente as propriedades do modelo usando o Hamiltoniano H_N^{ef} , Eq.(67), cujos termos de correção ou desvios do ponto fixo, dados pelas equações (68) e (69), são tratados perturbativamente.

O primeiro passo consiste em determinar os coeficientes ω_1 e ω_2 , o que é feito calculando as correções em primeira ordem sobre alguns estados do ponto fixo. Como são dois os coeficientes a serem determinados escolhemos os seguintes dois estados de H_{AF}^* , Eq.(63), escritos em termos dos operadores de uma partícula $g_{1/2}$ e $h_{1/2}$

$$|1\rangle = g_{k\uparrow}^\dagger |\Omega\rangle \quad (99)$$

$$|2\rangle = g_{k\uparrow}^\dagger g_{k\downarrow} |\Omega\rangle$$

onde $|\Omega\rangle$ é o estado fundamental da banda de condução e o índice $k = 1, 2, 3, \dots, (N+1)/2$.

É importante acentuar que temos a liberdade de escolher qualquer estado, desde que a correção de δH_1 e δH_2 sobre os mesmos tenha pelo menos um termo não nulo. Assim convém tomar os estados mais simples, constituídos de uma

partícula (ou buraco) acima (ou abaixo) do nível de Fermi, o que simplifica bastante o cálculo. Tratando δH_1 e δH_2 como perturbações em primeira ordem, calculamos as energias de $|1\rangle$ e $|2\rangle$ as quais são dadas respectivamente por,

$$\epsilon_1 = \eta_k^\dagger + 2 \omega_1 \Lambda^{-(N-1)/2} (\alpha_{0k}^\dagger)^2 \eta_k^\dagger \quad (100)$$

$$\epsilon_2 = 2 \eta_k^\dagger + 2 \omega_1 \Lambda^{-(N-1)/2} 2 \alpha_{0k}^\dagger \eta_k^\dagger + 2 \omega_2 \Lambda^{-(N-1)/2} (\alpha_{0k}^\dagger)^4$$

onde $\eta_k^\dagger$ é a energia de ponto fixo do k -ésimo estado de uma partícula acima do nível de Fermi dada pela Eq.(48) e $\alpha_{0k}^\dagger$, para $k \gg 1$, é dado por (52).

Comparando as energias ϵ_1 e ϵ_2 com as computadas numericamente determinamos os coeficientes ω_1 e ω_2 . Para assegurar maior precisão nos resultados, calculamos ω_1 e ω_2 com o método de regressão linear.

A suscetibilidade magnética e o calor específico do modelo de Anderson como função da temperatura foram calculados numericamente por Krishna-murthy et al⁽³⁴⁾. A temperatura baixa esses autores obtêm expressões analíticas tratando os termos δH_1 e δH_2 em teoria de perturbação a temperatura finita. Como utilizaremos essas quantidades físicas para testar nossos resultados, transcrevemos aqui suas expressões como função de ω_1 e ω_2 ,

$$\chi(T) = \left[\frac{-\omega_1}{2} \frac{\Phi(\tilde{K})}{A_A} + \left(\frac{1+\Lambda^{-1}}{2} \right) \frac{\omega_2}{4} \frac{\Phi^2(\tilde{K})}{A_A^2} \right] \quad (101)$$

$$C(T) = \frac{4\pi^2}{3} \left[\frac{-\omega_1}{2} \frac{\Phi(\tilde{K})}{A_A} \right] K_B T \quad (102)$$

onde $\Phi(K)$ é dada por (53) e A_1 por (50). As expressões acima se referem ao caso mais geral, o assimétrico, dependem portanto do potencial espalhador K . Para $K = 0$ elas se reduzem às expressões do caso simétrico. O coeficiente linear γ do calor específico em (102) está relacionado com a densidade de estados pela bem conhecida equação

$$\gamma = \frac{\pi^2}{3} \rho_{\gamma} \quad (103)$$

Um parâmetro interessante usado para caracterizar o modelo é a taxa de Wilson, que é definida como o coeficiente entre a suscetibilidade magnética e o coeficiente linear do calor específico, no limite de $T \rightarrow 0$,

$$R = \frac{4}{3} \frac{\pi^2 \chi}{\gamma} \quad (104)$$

Na tabela IV apresentamos os resultados numéricos de temperatura baixa. As quantidades estão calculadas para todos os casos apresentados no capítulo III. Na tabela IV(a) estão indicados os parâmetros que aparecem nas expressões das quantidades físicas mostradas na tabela IV(b). Os desvios entre a taxa de Korringa e o quadrado da suscetibilidade magnética são em geral da ordem de no máximo 6 %, exceto no caso 8 ($\Gamma > \Delta$) em que o erro é da ordem de 16 %, (nesse caso o valor da largura Γ é grande, e o coeficiente ω_1 o qual é da ordem de $1/\Gamma$ é muito pequeno. No Hamiltoniano do modelo aparecem operadores irrelevantes que modificam o valor do coeficiente ω_1 ; quando ω_1 é grande seu valor não é afetado por essa modificação a qual é da ordem de um, mas para $\omega_1 \sim 1$ o erro passa a ser significativo).

Tabela IV - Resultados Numéricos

(a) Na segunda coluna o parâmetro K é obtido numericamente, na terceira coluna, $\Phi(K)$ é obtida da Eq.(53) e os coeficientes ω_1 e ω_2 são obtidos numericamente conforme explicado no texto.

Δ	K	$\Phi(K)$	ω_1	ω_2
-0.10	3.4967	0.0099	-3.50×10	5.94×10
-0.05	1.8295	0.0353	-3.56×10	1.07×10^2
0.0	0.3920	0.4431	-5.04×10	1.80×10^2
0.04	0.0383	0.9881	-8.61×10^2	2.80×10^3
0.05	0.0120	0.9988	-1.72×10^3	5.60×10^3
0.06	0.0152	0.9981	-3.23×10^3	1.06×10^4
0.07	0.0094	0.9993	-5.69×10^3	1.87×10^4
0.1	0.0000	1.0000	-1.99	3.40

(b) Resultados numéricos de baixa temperatura. Na terceira coluna a densidade de estados é obtida de resultados de XPS⁽³⁶⁾, na quinta e sexta coluna a densidade de estados do calor específico e a suscetibilidade magnética são obtidas das Eq.(101) e Eq.(102) respectivamente. Na quarta coluna, a taxa de Wilson é calculada da Eq.(104). O erro na oitava coluna se refere a comparação entre o quadrado da suscetibilidade magnética e a taxa de Korringa. (*) Em todos os casos $\Gamma=0.01$, exceto na última linha da tabela, caso 8, $\Gamma=0.15$.

caso	Δ	$\frac{1}{4}\rho_{XPS}^2$	R	$\frac{1}{4}\rho\gamma^2$	χ^2	$(T_1T)^{-1}$	erro(%)
1	-0.1	2.48×10^{-2}	1.005	9.95×10^{-2}	2.51×10^{-2}	2.44×10^{-2}	3.0
2	-0.05	1.25	1.037	1.30	3.47×10^{-1}	3.38×10^{-1}	3.0
3	0.0	2.07×10^2	1.480	4.13×10^2	2.26×10^2	2.30×10^2	2.0
4	0.04	9.90×10^2	1.976	5.99×10^5	5.85×10^5	6.05×10^5	3.4
5	0.05	1.00×10^3	1.985	2.46×10^6	2.42×10^6	2.56×10^6	5.8
6	0.06	1.01×10^3	1.989	8.63×10^6	8.54×10^6	9.04×10^6	5.9
7	0.07	1.01×10^3	1.994	2.68×10^7	2.66×10^7	2.74×10^7	3.0
8	0.1	2.29	1.432	4.72	2.42	2.80	16.0

No limite Kondo, a taxa de Wilson, Eq.(104), é igual a dois, a densidade de estados do calor específico sendo portanto igual ao dobro da suscetibilidade magnética, portanto conforme observa-se na tabela (casos 4 a 7) a medida que o valor de R tende a dois, as quantidades $\frac{1}{4} \rho^2 \gamma$ e χ^2 se aproximam. No caso $U = 0$, conforme já mencionamos neste capítulo, a densidade de estados de fotoemissão é da ordem do dobro da suscetibilidade magnética.

Concluindo, contrariamente à interpretação de Slichter et al⁽¹⁹⁾ os resultados numéricos mostram que a densidade de estados da impureza associada a relaxação spin-rede nuclear no modelo de Anderson é dada pela suscetibilidade magnética e é diferente da densidade de estados da fotoemissão. A relaxação nuclear no, limite $T \rightarrow 0$ segue a lei de Korringa com um coeficiente linear modificado pela natureza de muitos corpos da interação da impureza com os eletrons de condução. Em particular, no limite Kondo a taxa de Korringa é dada pelo quadrado do inverso da temperatura de Kondo.

CAPÍTULO V

CONCLUSÕES

Neste trabalho empregamos o método de grupo de renormalização para calcular a taxa de relaxação spin-rede nuclear de uma impureza diluída em um meio metálico.

No primeiro capítulo fizemos uma apresentação de alguns resultados experimentais obtidos em sistemas que apresentam excitações magnéticas localizadas. Esses resultados incluem, além de medidas de relaxação spin-rede, medidas de calor específico, suscetibilidade magnética e fotoemissão por raio-X, as quais no limite de temperatura baixa estão relacionadas com a medida do tempo de relaxação spin-rede. Em seguida mencionamos brevemente algumas técnicas de cálculo recentes que têm sido empregadas para estudar sistemas com excitações magnéticas localizadas.

No segundo capítulo apresentamos o modelo e descrevemos o método que foi utilizado para calcular a taxa de relaxação, assim como o formalismo de pontos fixos da transformação de grupo de renormalização que foi empregado para a análise de baixa temperatura.

Os resultados numéricos estão divididos em dois capítulos. No terceiro capítulo apresentamos curvas da taxa de relaxação spin-rede como função da temperatura. No quarto capítulo apresentamos uma análise quantitativa dos resultados a temperatura baixa, empregando o procedimento de auto-operadores nas proximidades do ponto fixo de acoplamento forte para determinar a taxa de relaxação no limite $T \rightarrow 0$.

A temperaturas baixas a taxa de relaxação tem uma dependência linear com a temperatura, cujo coeficiente é dado pelo quadrado da suscetibilidade magnética. Em particular no

caso $U = 0$ esse coeficiente é igual a densidade de estados de fotoemissão. No limite Kondo, $U \gg \Gamma$, o mesmo pode ser extraído do calor específico, sendo dado pelo quadrado do inverso da temperatura de Kondo. Esse resultado, que generaliza a relação de Shiba, é uma das conclusões importantes desta tese.

No limite Kondo, a taxa de Korringa do núcleo de um sistema de fermions pesados foi discutida recentemente por Cox. Considerando o termo dipolar do acoplamento hiperfino entre o núcleo e o orbital de terra rara, Cox obtém que o coeficiente de Korringa é dado pelo quadrado da suscetibilidade magnética. De fato, a interação dipolar muda a intensidade da relaxação nuclear mas não altera a sua dependência térmica. Porisso, o cálculo deste trabalho em que se considera apenas a interação de contato, descreve bem (a menos de fator de proporcionalidade) a interação dipolar entre o núcleo de uma impureza e o íon de terra rara. Para a ressonância eletrônica, no entanto, Cox mostra que o acoplamento dipolar não explica os resultados experimentais. A relaxação nesse caso provém da interação RKKY entre o momento local e o íon 4f. Como essa interação é relativamente pequena o realce na relaxação é pequena, em concordância com os dados de laboratório.

Essa observação sugere uma linha de pesquisa paralela ao nosso trabalho. Nesta tese investigamos teoricamente a relaxação nuclear empregando método de grupo de renormalização em um problema de um centro de simetria, pois consideramos núcleo e impureza localizados no mesmo sítio. Esta técnica, válida em todo o espaço paramétrico de modelo, já foi aplicada para calcular propriedades termodinâmicas do Hamiltoniano de Kondo de duas impurezas⁽⁴³⁾ a baixa temperatura. Na ESR diluem-se átomos com momentos bem definidos sobre os quais é feita a

medida. O momento local interage com os eletrons de condução, os quais por sua vez são perturbados por uma impureza (o orbital 4f) situada a uma distância R do mesmo; porisso modelos com dois centros de simetria são necessários. No entanto calcular a relaxação magnética (ou qualquer outra propriedade) com modelos de duas impurezas, segundo a técnica tradicional de grupo de renormalização, é computacionalmente muito custoso, uma vez que o número de estados a serem considerados é elevado a segunda potência em relação ao caso de um centro; os cálculos das referências 46 e 49 foram feitos em um supercomputador (CRAY), e além disso só conseguem (1) descrever o comportamento do modelo no espaço do grupo de renormalização e (2) calcular propriedades termodinâmicas do estado fundamental. Em nosso grupo de pesquisa a extensão da técnica de grupo de renormalização para calcular a fotoemissão por raio-X para modelos de duas impurezas⁽⁴⁷⁾ introduz uma técnica não convencional em que se trabalha com grandes valores do parâmetro ($\Lambda = 10$, por exemplo). Isso abre boas perspectivas para que futuramente nossa técnica seja aplicada à espectroscopia paramagnética eletrônica da mesma forma que os resultados aqui descreveram a ressonância magnética nuclear.

APÊNDICE I - Diagonalização do modelo de nível ressonante

O Hamiltoniano de nível ressonante de partículas independentes, Eq.(5), limite $U = 0$ do modelo de Anderson, é diagonalizável exatamente. Sua diagonalização será mostrada neste apêndice para N ímpar e grande. Vamos reescrever H_{NR} , Eq.(5), substituindo os operadores $C_{l\mu}$ pelos operadores $g_{l\mu}$ e $h_{l\mu}$, que diagonalizam H_c , Eq.(37), o que é feito rapidamente escrevendo H_{NR} em termos dos operadores f_n e substituindo-os pelas expressões (38) e (39),

$$H_{NR} = \sum_{l=-(N+1)/2}^{(N+1)/2} \eta_l (g_{l\mu}^\dagger g_{l\mu} + h_{l\mu}^\dagger h_{l\mu}) + \epsilon_a n_{a\mu} \quad (1.1)$$

$$+ \Gamma^{1/2} \sum_l \alpha_{0l} (C_{a\mu}^\dagger g_{l\mu} + C_{a\mu} h_{l\mu}^\dagger + \text{h.c.}) \Lambda^{(N-1)/4}$$

Para simplificar o cálculo convém substituir os operadores de elétron $g_{l\mu}$ e de buraco $h_{l\mu}$ por operadores de elétrons definidos como,

$$\begin{aligned} a_l &= g_l & l > 0 \\ a_0 &= C_a \\ a_l &= h_{-l}^\dagger & l < 0 \end{aligned} \quad (1.2)$$

onde o índice l agora estende-se de $-(N+1)/2$ a $(N+1)/2$. As energias dos estados de uma partícula serão redefinidas por,

$$\eta_{-l} = -\eta_l \quad l > 0$$

$$\eta_0 = \tilde{\epsilon} \Lambda^{(N-1)/2} \quad (1.3)$$

Escreito em termos dos operadores $a_{l\mu}$, H_{NR} será dado por

$$H_{NR} = \sum_{l=-(N+1)/2}^{(N+1)/2} \eta_l (a_{l\mu}^\dagger a_{l\mu} + \Gamma^{1/2} \sum_l \alpha_{0l} (a_{0\mu}^\dagger a_{l\mu} + \text{h.c.}) \Lambda^{(N-1)/4} + \tilde{\epsilon}_a n_{a\mu} \quad (1.4)$$

Os auto-operadores que diagonalizam H_{NR} , denotados por $\hat{a}$, são combinações lineares dos operadores $a_{l\mu}$, escritas como,

$$a_{k\mu} = \sum_{l=-(N+1)/2}^{(N+1)/2} U_{kl} a_{l\mu} \quad K = \frac{-(N+1)}{2}, \dots, \frac{(N+1)}{2} \quad (1.5)$$

onde U_{kl} são elementos da matriz ortogonal U que diagonaliza H_{NR} , e devem satisfazer as seguintes equações,

$$(\eta_k - \eta_l) U_{kl} = \tilde{\Gamma}^{1/2} \Lambda^{(N-1)/4} \alpha_{0l} U_{0l} \quad (1.6)$$

$$\eta_k U_{0k} = \tilde{\Gamma}^{1/2} \Lambda^{(N-1)/4} \sum_{l=-(N+1)/2}^{(N+1)/2} \alpha_{0l} U_{kl} \quad (1.7)$$

onde η_k são os autovalores de H_{NR} . Usando a Eq.(1.6) para escrever U_{lk} como função de U_{0k} e substituindo a expressão resultante na Eq.(1.7), obtemos a equação abaixo,

$$\eta_k - \epsilon_a \Lambda^{(N-1)/2} = \tilde{\Gamma} \Lambda^{(N-1)/2} \sum_l \frac{\alpha_{0l}^2}{\eta_k^2 - \eta_l^2} 2\eta_k \quad (1.8)$$

Essa equação pode ser resolvida escrevendo os autovalores na seguinte forma,

$$\eta_k = \Lambda^{k-1-\gamma(k)} \quad (1.9)$$

onde o coeficiente $\gamma(k)$ dever ser determinado.

Substituindo-se η_k em (1.8) por (1.9) e o coeficiente α_{0k} pela expressão (42), obtemos

$$\frac{\Lambda^{k-1-\gamma(k)} - \tilde{\epsilon}_a \Lambda^{(N-1)/2}}{2\Gamma^{1/2} \Lambda^{(N-1)/2} \Lambda^{k-1-\gamma(k)}} = \alpha_0^2 \sum_l \frac{\Lambda^{l-1}}{(\Lambda^{2(k-1-\gamma(k))} - \Lambda^{2(l-1)})} \quad (1.10)$$

Como o termo da soma do lado direito de (1.10) tende a zero para $j \gg 1$, os limites da mesma podem ser estendidos para $\pm\infty$ e assim a soma é calculada por uma transformação de Sommerfeld-Watson⁽⁴⁸⁾,

$$\sum_{l=-\infty}^{\infty} \frac{\Lambda^{l-1}}{(\Lambda^{2(k-1-\gamma(k))} - \Lambda^{2(l-1)})} = \frac{\Pi \Lambda^{-k+\gamma+1}}{2 \ln \Lambda} \cotg(\pi \gamma) + O(e^{-2\pi^2 / \ln \Lambda}) \quad (1.11)$$

o termo da ordem de $e^{-2\pi^2 / \ln \Lambda}$ pode ser desprezado e (1.10) será dada por

$$\frac{\Lambda^{k-1-\gamma(k)} - \tilde{\epsilon}_a \Lambda^{(N-1)/2}}{\Gamma^{1/2} \Lambda^{(N-1)/2}} = \frac{\alpha_0^2}{\ln \Lambda} \cotg(\Pi \gamma(k)) \quad (1.12)$$

De (1.12) obtemos o expoente $\gamma(k)$,

$$\Pi \gamma(k) = \text{arctg}\left(\frac{\bar{\Gamma}}{\epsilon_a - \hat{\eta}_k}\right) \quad (1.13)$$

onde $\hat{\eta}_k$, a energia de um estado de uma partícula de H_{NR} é dada por (1.9).

Os autovetores são determinados tomando-se a condição de normalização para suas componentes U_{kl} , $\sum_l U_{kl}^2 = 1$, e substituindo os U_{kl} pela Eq.(1.6), o que resulta na seguinte equação,

$$U_{0l} = \left[1 + \Gamma \Lambda^{(N-1)/2} \sum_{j=-(N+1)/2}^{(N+1)/2} \alpha_{0j}^2 \left(\frac{1}{(\Lambda^{l-1-\gamma} - \Lambda^{j-1})^2} + \frac{1}{(\Lambda^{l-1-\gamma} + \Lambda^{j-1})^2} \right) \right]^{-1/2} \quad (1.14)$$

na expressão acima os autovalores (1.6) foram substituídos por (1.9) e os η_j por $\Lambda^{(j-1)}$. A soma do lado direito pode ser computada usando a transformação de Sommerfeld-Watson⁽⁴⁸⁾, ou seja

$$\sum_{j=-(N+1)/2}^{(N+1)/2} \frac{(1-\Lambda^{-1})}{2} \left[\frac{\Lambda^{j-1}}{(\Lambda^{l-1-\gamma} - \Lambda^{j-1})^2} + \frac{\Lambda^{j-1}}{(\Lambda^{l-1-\gamma} + \Lambda^{j-1})^2} \right] = \frac{\Pi^2 \Lambda^{l-1-\gamma} \text{cossec}^2(\Pi\gamma)}{(1\ln\Lambda)^2} \quad (1.15)$$

e (1.14) será escrito como,

$$U_{0l} = \left[1 + \frac{\tilde{\Gamma} \Pi^2 (1-\Lambda^{-1}) \Lambda^{(N-1)/2} \Lambda^{l-1-\gamma} \text{cossec}^2(\Pi\gamma)}{2(1\ln\Lambda)^2} \right]^{-1/2}$$

substituindo $\gamma(k)$ por (1.13) o coeficiente U_{0l} será dado pela seguinte expressão,

$$U_{0l} = \left[1 + \frac{\Pi \bar{\Gamma}}{\bar{\varepsilon}_l \ln \Lambda} + \frac{\Pi (\bar{\varepsilon}_a - \bar{\varepsilon}_l)^2}{\bar{\varepsilon}_l \ln \Lambda \bar{\Gamma}} \right]^{-1/2} \quad (1.17)$$

Uma vez determinados os coeficientes U_{0l} , a Eq.(1.7) poderá ser usada para obter os coeficientes U_{kl} . Esse último passo não será mostrado neste apêndice porque somente os coeficientes U_{0l} serão utilizados nesta tese.

APÊNDICE II - Cálculo da taxa de relaxação spin-rede nuclear para o modelo de nível ressonante

A taxa de relaxação spin-rede é calculada por meio da regra de ouro de Fermi dada pela equação (70) a qual reescrevemos abaixo substituindo o termo de interação hiperfina H por sua expressão em termos dos operadores de spin, Eq.(8),

$$W = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{F \neq I} \frac{\omega^2 e^{-\beta E_I} |\langle F | C_{a\downarrow}^\dagger C_{a\uparrow} | I \rangle|^2 \delta(E_F - E_I)}{\sum_{I \neq I} e^{-\beta E_I}} \quad (2.1)$$

Na expressão acima, o elemento de matriz entre os estados nucleares é igual a um e $|I\rangle$ e $|F\rangle$ são autoestados do Hamiltoniano de nível ressonante, H_{NR} , Eq.(5). Esse Hamiltoniano é quadrático e sua diagonalização está mostrada no apêndice I.

Primeiramente calculamos o elemento de matriz na Eq.(2.1) lembrando que como $U = 0$ os estados de spin diferentes são independentes e podem ser desacoplados de acordo com o spin, Eq.(81). Com isso o elemento de matriz será escrito como

$$\langle F | C_{a\downarrow}^\dagger C_{a\uparrow} | I \rangle = \langle F_\downarrow | C_{a\downarrow}^\dagger | I_\downarrow \rangle \langle F_\uparrow | C_{a\uparrow} | I_\uparrow \rangle \quad (2.2)$$

Escrevendo o operador do orbital impureza, $C_{a\mu}$ em termos dos operadores que diagonalizam H_{NR} , $\hat{a}_{k\mu}$, Eq.(1.5), obtemos

$$\langle F_\downarrow | C_{a\downarrow}^\dagger | I_\downarrow \rangle = \sum_{k=-(N+1)/2}^{(N+1)/2} U_{0k} \langle F_\downarrow | \hat{a}_{k\downarrow}^\dagger | I_\downarrow \rangle$$

(2.3)

$$\langle F_{\uparrow} | C_{a\uparrow} | I_{\uparrow} \rangle = \sum_{i=-(N+1)/2}^{(N+1)/2} U_{0i} \langle F_{\uparrow} | \hat{a}_{i\uparrow} | I_{\uparrow} \rangle$$

onde U_{0k} , Eq.(1.17) é o coeficiente da projeção do k -ésimo estado eletrônico sobre o orbital ressonante. Os termos dos somatórios de (2.3) só serão diferentes de zero se o estado inicial tiver um buraco no j -ésimo nível e o estado final for da forma

$$| F_{\uparrow} \rangle = a_{i\uparrow} | I_{\uparrow} \rangle$$

$$i, k = \frac{-(N+1)}{2}, \dots, \frac{(N+1)}{2} \quad (2.4)$$

$$| F_{\downarrow} \rangle = a_{i\downarrow}^{\dagger} | I_{\downarrow} \rangle$$

com

$$\epsilon_{F\downarrow} = \epsilon_{i\downarrow} + \hat{\epsilon}_k \quad \text{e} \quad \epsilon_{F\uparrow} = \epsilon_{i\uparrow} + \hat{\epsilon}_i$$

Substituindo (2.3) e (2.4) em (2.1) a taxa de transição será escrita como,

$$W = \frac{2\pi}{\hbar} \omega^2 \sum_{i,k=-(N+1)/2}^{(N+1)/2} e^{-\beta \epsilon_i} \frac{U_{0i}^2 U_{0k}^2 \delta(\epsilon_k - \epsilon_i)}{(1 + e^{-\beta \epsilon_i})^2 (1 + e^{-\beta \epsilon_k})^2} \quad (2.5)$$

Da mesma forma que no cálculo numérico da seção 2.2.2.C, substituímos a função delta de conservação da energia por uma função alargada, centrada na energia E , cuja largura é da ordem do tamanho do intervalo de energia do contínuo que foi substituído por um nível discreto, ou seja $\ln \Lambda$. Com isso W será

dada por

$$W = \frac{2\Pi}{\hbar} \omega^2 \left(\frac{\bar{\Gamma} \ln \Lambda}{\Pi} \right)^2 \sum_{k=-(N+1)/2}^{(N+1)/2} \frac{\epsilon_k e^{-\beta \epsilon_k}}{(1 + e^{-\beta \epsilon_k})^2 \ln \Lambda (\bar{\Gamma}^2 + (\epsilon_a - \epsilon_k)^2)^2} \quad (2.6)$$

onde o coeficiente U_{0i} foi substituído por sua expressão em termos dos parâmetros do modelo, Eq.(1.17) e ϵ_k é dado por (1.9).

Uma vez que o termo do somatório na Eq.(2.6) tende a zero para $k \rightarrow \pm\infty$, os seus limites inferior e superior podem ser estendidos para $-\infty$ e $+\infty$ respectivamente. Assim a soma pode ser transformada em uma integral,

$$W = \frac{2\Pi}{\hbar} \omega^2 \left(\frac{\bar{\Gamma}}{\Pi} \right)^2 \int d\epsilon \frac{\epsilon^{-\beta \epsilon}}{(1 + e^{-\beta \epsilon})^2 (\bar{\Gamma}^2 + (\epsilon_a - \epsilon)^2)^2} \quad (2.7)$$

No limite de temperatura indo a zero, em que a função,

$$\frac{e^{-\beta \epsilon}}{(1 + e^{-\beta \epsilon})^2} \simeq K_B T \delta(\epsilon), \quad T_1^{-1}, \text{ Eq.(2.7), será dada por}$$

$$T_1^{-1} = \frac{2\Pi}{\hbar} \frac{\omega^2}{4} \left(\frac{2\bar{\Gamma}/\Pi}{\bar{\Gamma}^2 + \epsilon_a^2} \right)^2 K_B T \quad (2.8)$$

onde a expressão dentro do parentesis é igual ao quadrado da densidade de estados do nível ressonante, Eq.(86), calculada no nível de Fermi.

APÊNDICE III - Derivação da expressão da taxa de Korringa no limite $T \rightarrow 0$, para o caso $\Gamma \gg U$

III.A Taxa de relaxação spin-rede no ponto fixo

Conforme já explicado na seção 4.1 do capítulo IV, no ponto fixo de acoplamento forte a taxa de relaxação pode ser calculada substituindo na regra de Ouro de Fermi, Eq.(70) o Hamiltoniano H_x , Eq.(92), ou seja,

$$W = \frac{2\pi}{\hbar} \omega_x^2 \sum_{FI} \frac{|\langle F | \hat{f}_{0\uparrow}^\dagger \hat{f}_{0\downarrow} | I \rangle|^2 e^{-\beta E_I}}{\sum_I e^{-\beta E_I}} \delta(E_F - E_I) \quad (3.1)$$

onde na expressão acima os estados nucleares já foram cancelados.

No Hamiltoniano de ponto fixo de acoplamento forte, Eq.(63), a correlação entre eletrons de spins diferentes é zero, portanto, da mesma forma que no caso $U=0$ mostrado no apêndice II, podemos considerar a aproximação de partículas independentes desacoplando os estados eletrônicos $|I\rangle$ e $|F\rangle$ em dois subespaços de spin, os quais serão dados por (83). Com isso (3.1) será escrita como,

$$W = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{FI} \frac{\omega_x^2 e^{-\beta E_I} |\langle F_\uparrow | \hat{f}_{0\uparrow}^\dagger | I_\uparrow \rangle \langle F_\downarrow | \hat{f}_{0\downarrow} | I_\downarrow \rangle|^2 \delta(E_F - E_I)}{\sum_I e^{-\beta E_I}} \quad (3.2)$$

Escrevendo o operador $\hat{f}_0$ em termos dos operadores g_i e h_i , Eq.(15) em cada um dos elementos de matriz obtemos

$$\langle F_{\downarrow} | \hat{f}_{0\downarrow} | I_{\downarrow} \rangle = \sum_{k=1}^{(N+1)/2} \alpha_{0k} \langle F_{\downarrow} | g_{k\downarrow} | I_{\downarrow} \rangle \Lambda^{-(N+1)/4} \quad (3.3)$$

$$\langle F_{\uparrow} | \hat{f}_{0\uparrow}^{\dagger} | I_{\uparrow} \rangle = \sum_{l=1}^{(N+1)/2} \alpha_{0l} \langle F_{\uparrow} | g_{l\uparrow}^{\dagger} | I_{\uparrow} \rangle \Lambda^{-(N+1)/4} \quad (3.4)$$

onde os coeficientes α_{0k} , para $l \gg 1$, são dados por (42).

Observando que só são diferente de zero os termos do somatório cujos estados finais sejam da forma

$$|F_{\uparrow}\rangle = g_{j\uparrow}^{\dagger} |I_{\uparrow}\rangle \quad i, j=1, 2, \dots, (N+1)/2 \quad (3.5)$$

$$|F_{\downarrow}\rangle = g_{i\downarrow} |I_{\downarrow}\rangle$$

e substituindo-se (3.3) e (3.4) em (3.2), a taxa de relaxação assume a seguinte forma

$$W = \frac{2\pi}{\hbar} \omega_x^2 \int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon \sum_{i,j} \frac{e^{-\beta\epsilon_i} \alpha_{0i}^2 \alpha_{0j}^2 \delta(\epsilon - \epsilon_i) \delta(\epsilon_j - \epsilon)}{(1 + e^{-\beta\epsilon_i})^2 (1 + e^{-\beta\epsilon_j})^2} \quad (3.6)$$

onde ϵ_i e ϵ_j são as energias dos estados de uma partícula no ponto fixo dados por (88). Substituindo a função delta no integrando obtemos,

$$W = \frac{2\pi}{\hbar} \omega_x^2 \int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon e^{-\beta\epsilon} \alpha_{0i}^2 (1 + e^{-\beta\epsilon})^{-1} \left[\sum_i \alpha_{0i}^2 \Lambda^{-(N+1)/2} \right]^2 \quad (3.7)$$

onde a soma da Eq.(3.7), $\sum_i \alpha_{0i}^2 = \frac{1}{2} \Lambda^{(N-1)/2}$

No limite de temperatura indo a zero, $\frac{e^{-\beta \epsilon}}{(1 + e^{-\beta \epsilon})} \simeq K_B T \delta(\epsilon)$ a taxa de relaxação será dada por

$$W = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{\omega_x^2}{4} K_B T \quad (3.8)$$

Para obter a dependência funcional de $(T_1 T)^{-1}$ com os parametros do modelo, devemos encontrar uma relação entre as constantes de acoplamento hiperfino ω_x e ω , o que será feito na proxima seção para o caso particular $\Gamma \gg U$.

III.B Relação entre as constantes de acoplamento hiperfino ω_x e ω

Nesta seção derivamos uma relação analítica entre as duas constantes de acoplamento hiperfino ω e ω_x , o limite $\Gamma \gg U$. Nesse caso é possível resolver o Hamiltoniano de Anderson analiticamente, tratando o termo U de correlação coulombiana como uma perturbação. Vamos reescrever o Hamiltoniano H_N , Eq.(19) como uma soma de dois termos,

$$H_N = H_{NR} + H_U \quad (3.9)$$

onde

$$H_U = \tilde{U} \Lambda^{(N-1)/2} (C_{a\mu}^\dagger C_{a\mu} - 1)^2 \quad (3.10)$$

$$H_{NR} = H_c + \Lambda^{(N-1)/2} \tilde{\Gamma}^{1/2} (f_{0\mu}^\dagger C_{a\mu} + \text{h.c.})$$

onde H_c é dado por (32).

Conforme apontado na seção 4.1, no ponto fixo o Hamiltoniano total do sistema, Eq.(10) é equivalente ao Hamiltoniano dado pela Eq.(93), ou seja os estados do sistema podem ser computados com H_N^{ef} , Eq.(67) e a taxa de relaxação pode ser calculada com H_x substituindo H_i . Vamos denotar por $|\tilde{\Phi}\rangle$ um estado qualquer de H_N , Eq.(3.9), e por $|\Phi\rangle$ um estado do Hamiltoniano de ponto fixo de acoplamento forte, H_N^{ef} , Eq.(67). Dada a equivalência entre H_i e H_x , a seguinte igualdade deve ser satisfeita para quaisquer dois estados $|\tilde{\Phi}_1\rangle$ e $|\tilde{\Phi}_2\rangle$ de H_N e $|\Phi_1\rangle$ e $|\Phi_2\rangle$ de H_N^{ef} , formalmente idênticos aos anteriores

$$\langle \tilde{\Phi}_2 | H_i | \tilde{\Phi}_1 \rangle = \langle \Phi_2 | H_x | \Phi_1 \rangle \quad (3.11)$$

A seguir computamos cada um dos elementos de matriz da igualdade acima, com a qual obtemos a relação entre ω_x e ω .

Primeiramente calculamos o elemento de matriz a esquerda de (3.11) de H_i entre os estados de H_N , Eq.(3.9). Para isso calculamos os estados tratando o termo H_U como perturbação. Como a igualdade (3.11) se assegura para quaisquer estados de H_N , para simplificar o cálculo vamos considerar os seguintes dois estados de H_N , sobre os quais calculamos a correção H_U ; o estado fundamental e um estado formado por uma excitação partícula-buraco, a saber,

$$|\tilde{\Phi}_1^0\rangle = |\Omega\rangle \quad (3.12)$$

$$|\tilde{\Phi}_2^0\rangle = g_{k\uparrow}^\dagger h_{k\downarrow}^\dagger |\Omega\rangle$$

Vamos escrever H_U em termos dos operadores $g_{i\mu}$ e $h_{i\mu}$. Invertendo a relação (1.15) e substituindo $a_{j\mu}$ por $g_{j\mu}$ e $\bar{a}_{j\mu}$ como

em (1.2), obtemos

$$C_{a\mu}^{\dagger} = \sum_{j=1}^{(N+1)/2} U_{0j} (\hat{g}_{j\mu}^{\dagger} + \hat{h}_{j\mu}) \quad (3.13)$$

onde o coeficiente U_{0j} é dado por (1.17).

Substituindo (3.14) em (3.10), H_U será escrito como

$$H_U = \left(\frac{2}{1+\Lambda^{-1}} \right)^2 \Lambda^{(N-1)/2} \tilde{U} \left[\sum_{ij} U_{0i} U_{0j} (\hat{g}_{j\mu}^{\dagger} + \hat{h}_{j\mu}) (\hat{g}_{i\mu} + \hat{h}_{i\mu}) - 1 \right]^2 \quad (3.14)$$

Calculando em primeira ordem a correção de H_U , Eq.(3.14), sobre os estados (3.12) obtemos

$$\begin{aligned} |\tilde{\Phi}_1\rangle &= |\Omega\rangle + \tilde{U} \Lambda^{(N-1)/2} \sum_{ijlm} \frac{U_{0i} U_{0j} U_{0l} U_{0m}}{(\epsilon_i + \epsilon_j + \epsilon_l + \epsilon_m)} \hat{g}_{i\mu}^{\dagger} \hat{h}_{j\mu}^{\dagger} \hat{g}_{l\mu}^{\dagger} \hat{h}_{m\mu} |\Omega\rangle \\ |\tilde{\Phi}_2\rangle &= \hat{g}_{k\uparrow}^{\dagger} \hat{h}_{k\downarrow}^{\dagger} |\Omega\rangle + \tilde{U} \Lambda^{(N-1)/2} \left(\sum_{ijkl} A_{ijkl} \hat{g}_{i\nu}^{\dagger} \hat{h}_{j\nu}^{\dagger} \hat{g}_{l\uparrow}^{\dagger} \hat{h}_{k\downarrow}^{\dagger} |\Omega\rangle + \right. \\ &\quad + \sum_{ijlm} A_{ijlm} \hat{g}_{i\nu}^{\dagger} \hat{h}_{j\nu}^{\dagger} \hat{g}_{l\mu}^{\dagger} \hat{h}_{m\mu}^{\dagger} \hat{g}_{k\uparrow}^{\dagger} \hat{h}_{k\downarrow}^{\dagger} |\Omega\rangle + \sum_{ijl} A_{ijlk} \hat{g}_{i\nu}^{\dagger} \hat{h}_{j\nu}^{\dagger} \hat{h}_{l\downarrow}^{\dagger} \hat{g}_{k\uparrow}^{\dagger} |\Omega\rangle + \\ &\quad \left. + \sum_{il} B_{il} \hat{g}_{i\uparrow}^{\dagger} \hat{h}_{l\downarrow}^{\dagger} |\Omega\rangle \right) \quad (3.15) \end{aligned}$$

onde os coeficientes A_{ijkl} e B_{il} são dados por

$$A_{ijlm} = \frac{U_{0i} U_{0j} U_{0l} U_{0m}}{[2\epsilon_k - (\epsilon_i + \epsilon_j + \epsilon_l + \epsilon_m)]} \quad (3.16)$$

$$B_{il} = \frac{U_{0i} U_{0l} U_{0k}^2}{(\epsilon_i + \epsilon_l)} \quad 2$$

Obtidos os estados, vamos calcular o elemento de matriz $\langle \tilde{\Phi}_2 | H_i | \tilde{\Phi}_1 \rangle$. Para tal, escrevemos H_i em termos dos operadores $g_{j\mu}^\dagger$ e $h_{j\mu}$ substituindo C_a , Eq.(3.13) na expressão (8),

$$H_i = \frac{2}{1+\Lambda^{-1}} \Lambda^{(N-1)/2} \left[\sum_{i,j=1}^{(N+1)/2} U_{0i} U_{0j} (g_{j\mu}^\dagger + h_{j\mu})(g_{i\mu} + h_{i\mu}^\dagger) + h.c. \right] \quad (3.17)$$

Aplicando H_i , Eq.(3.17) sobre os estados (3.15) obtemos a seguinte expressão,

$$\langle \tilde{\Phi}_2 | H_i | \tilde{\Phi}_1 \rangle = \frac{2 \Lambda^{(N-1)/2}}{1+\Lambda^{-1}} \omega U_{0k}^2 \left[1 + 4\tilde{U} \Lambda^{(N-1)/2} \sum_{i,l=1}^{(N+1)/2} \frac{U_{0i}^2 U_{0l}^2}{(\tilde{\epsilon}_i + \tilde{\epsilon}_l)} \right] \quad (3.18)$$

onde $\tilde{\epsilon}_i$ é dado por $\frac{(1+\Lambda^{-1})}{2} \Lambda^{(N-1)/2} \Lambda^{i-1} \gamma(i)$ com $\gamma(i)$ dado por (1.13). Substituímos U_{0i} e U_{0l} da soma do lado esquerdo de (3.18) por (1.17), e estendemos os limites inferior e superior da mesma para $\pm\infty$, o que introduz erros insignificantes pois o somando tende a zero para $i, l \rightarrow \pm\infty$. Com isso podemos calcular o somatório de (3.18) por meio de uma transformação de Sommerfeld-Watson⁴⁸,

$$\sum_{i,l=-\infty}^{\infty} \frac{(\tilde{\epsilon}_i + \tilde{\epsilon}_l)^{-1} \left[1 + \frac{\pi \bar{\Gamma}}{\tilde{\epsilon}_i \ln \Lambda} + \frac{\pi \tilde{\epsilon}_i}{\ln \Lambda \bar{\Gamma}} \right]^{-1}}{\left[1 + \frac{\pi \bar{\Gamma}}{\tilde{\epsilon}_l \ln \Lambda} + \frac{\pi \tilde{\epsilon}_l}{\ln \Lambda \bar{\Gamma}} \right]} = \left(\frac{1+\Lambda^{-1}}{2} \right) \Lambda^{-(N-1)/2} + \quad (3.19)$$

$$+ O\left(\exp\left(-\frac{3\pi^2}{\ln \Lambda}\right)\right)$$

substituindo (3.19) em (3.18) e U_{0k} por (1.17), obtemos que o

elemento de matriz é dado por

$$\langle \tilde{\Phi}_2 | H_i | \tilde{\Phi}_1 \rangle = \frac{\omega_1 n \Lambda}{2 \Pi \Gamma} \left(1 + \frac{U}{\Pi \Gamma} \right) \Lambda^{k-1} \quad (3.20)$$

Como próximo passo calculamos o elemento de matriz $\langle \Phi_2 | H_i | \Phi_1 \rangle$ e para tal escrevemos H_k , Eq.(92) em termos dos operadores $g_{i\mu}$ e $h_{i\mu}$, substituindo f_0 por (15),

$$H_k = \omega_k \Lambda^{(N+1)/2} \sum_{i,j=1}^{(N+1)/2} \alpha_{oi} \alpha_{oj} \left(g_{j\uparrow}^\dagger g_{i\downarrow} + g_{j\uparrow}^\dagger h_{i\downarrow}^\dagger + h_{j\uparrow} g_{i\downarrow} + h_{j\uparrow} h_{i\downarrow}^\dagger \right) + h.c. \quad (3.21)$$

onde α_{oi} é dado por (42).

Da mesma forma como escolhemos os estados de H_N (3.12), vamos considerar os seguintes estados do Hamiltoniano de ponto fixo, Eq.(67),

$$|\Phi_1\rangle = |\Omega\rangle \quad (3.22)$$

$$|\Phi_2\rangle = g_{k\uparrow}^\dagger h_{k\downarrow}^\dagger |\Omega\rangle$$

Calculando o elemento de matriz de H_k , Eq.(3.21), entre os estados (3.22) obtemos a seguinte expressão,

$$\langle \Phi_2 | H_i | \Phi_1 \rangle = \left(\frac{1 - \Lambda^{-1}}{1 + \Lambda^{-1}} \right) \Lambda^{k-1} \omega_k \quad (3.23)$$

Igualando (3.23) e (3.11) obtemos a seguinte relação entre as constantes hiperfinas ω e ω_k .

$$\omega_k = \omega \left(\frac{\omega}{\Pi \Gamma} \left(1 + \frac{U}{\Pi \Gamma} \right) \right) A_k \quad (3.24)$$

onde o termo entre parêntesis é igual ao dobro da suscetibilidade magnética do modelo de Anderson no limite $\Gamma \gg U$, calculada por Krishna-Murthy et al.⁽³⁴⁾. Substituindo ω da Eq.(3.24) na equação (3.8), da taxa de Korringa no ponto fixo, obtemos

$$\lim_{T \rightarrow 0} (T_1 T)^{-1} = \frac{2\pi}{\hbar} \omega^2 \chi^2 \quad (3.25)$$

ou seja, o coeficiente linear da taxa de relaxação no limite de temperatura indo a zero é dado pelo quadrado da suscetibilidade magnética.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) G.GRÜNER e A.ZAWADOWSKI, REP. PROG. PHYS. 37, 1497 (1974).
- (2) G.R.STEWART, REV. MOD. PHYS. 56, 755 (1984).
- (3) T.M.DUNCAN, C.DYBOWSKI, SURF. SCI. REP, 1, 157 (1981).
- (4) W.FELSCH, Z. PHYS. B 29 211 (1978).
- (5) H.J.ERNST, H.GRUHL, T.KRUG, K.WINZER, PROC. 17th INTERN. CONF. LOW TEMP. PHYS., EDS U.ECKERN, A. SCHMID, W.WEBER, H.WUHL (NORTH-HOLLAND, AMSTERDAM, 1984) P.137.
- (6) B.C.SALLES, R.VISWANATHAN, J.LOW TEMP PHYS 23, 449 (1976)
- (7) G.R.STEWART, Z.FISK, J.O.WILLIS, PHYS.REV. B 28, 172 (1983).
- (8) J.N.MILLER, T.D.LING, P.M.STEFAN, D.WEISSMAN, M.L.SHEK, I.LINDAU, W.E.SPICER, PHYS.REV. B 24, 191 (1981).
- (9) C.P.SCHLICHTER, PRINCIPLES OF MAGNETIC RESONANCE (SPRINGER-VERLAG, BERLIN, 1978).
- (10) H.ALLOUL, H.ISHII, J.PHYS. (PARIS) 22, L44 (1977).
- (11) R.E.WALSTED, W.W.WARREN. JR., PHYS. REV. LETT. 31, 365 (1973)
- (12) M.BENAKKI, J.P.KAPPLER, P.PANISSOD, J.PHYS. SOC. JPN 56, 3309 (1987).
- (13) L.C.GUPTA, D.E.MACLAUGHLIN, C.TIEN, C.GODART, M.A.EDWARDS AND R.D.PARKS, PHYS.REV. B 28, 3673 (1983).
- (14) C.P.SLICHTER, SPRINGER SERIES ON SURFACE PHYSICS ed. M.A.VAN HOVE,S.Y.TONG ,V.2,p.84 (1985)
- (15) P.K.WANG, C.P.SLICHTER, J.H.SINFELT, PHYS. REV. LETT. 53, 82 (1984).
- (16) C.MAKOWKA, C.P.SLICHTER, J.H.SINFELT, PHYS.REV.LETT. 49,

- 379 (1982).
- (17) S.SHORE, J.P.ANSERMET, C.P.SLICHTER, J.H.SINFELT,
PHYS.REV. LETT. 58, 953 (1987).
- (18) S.L.RUDAZ, J.P.ANSERMET, P.K.WANG, C.P.SLICHTER,
J.H.SINFELT PHYS.REV.LETT., 54, 71 (1985).
- (19) J.P.ANSERMET, P.K.WANG, C.P.SLICHTER , J.H.SINFELT, PHYS.
REV. B 37, 1417 (1988).
- (20) M.SALOMAA, Z PHYS. B 25, 49 (1976).
- (21) K.SCHONHAMMER, O.GUNNARSSON SOLID STATE COM. 23, 691
(1977).
- (22) D.E.MACLAUGHLIN, J. MAGN. MAGN. MATER., 47&48, 121 (1985).
- (23) D.E.MACLAUGHLIN, CHENG TIEN, W.G.CLARK, M.D.LAN, Z.FISK,
J.L.SMITH, H.R.OTT, PHYS. REV. LETT. 53, 183 (1984).
- (24) H.R.OTT, H.RUDIGIER, Z.FISK, J.L.SMITH, IN MOMENT
FORMATION IN SOLIDS, EDITED BY W.J.M. BUYERS (PLENUM, NEW
YORK, 1984), P. 305.
- (25) Y.KITAOKA, K.UEDA, T.KOHARA, K.ASAYAMA, Y.ONUKI AND
T.KOMATSUBARA, J. MAGN. MAGN. MATER, 52, 341 (1985);
Y.KITAOKA, K.UEDA, T.KOHARA AND K.ASAYAMA, SOLID STATE
COMMUN. 51 461 (1984).
- (26) H.R.KRISHNA-MURTHY, C.JAYAPRAKASH, J.W.WILKINS PHYS. REV.
LETT. 47, 737 (1981); H.R.KRISHNA-MURTHY, C.JAYAPRAKASH,
J.W.WILKINS J. APPL. PHYS. 53(3), 2142 (1982).
- (27) R.FYE, J.E.HIRSCH, D.J.SCALAPINO, PHYS. REV. B 35, 4901
(1987).
- (28) THEORY OF HEAVY FERMIONS AND VALENCE FLUCTUATIONS,
SPRINGER SERIES IN SOLID STATE SCIENCES V.62 ed.
T.KASUYA, T.SASO.
- (29) A.M.TSVELICK, E.P.B.WIEGMANN, ADV. PHYS., 32, 45 (1983).
- (30) V.T.RAJAN, J.H.LOWENSTEIN, N.ANDREI, PHYS. REV. LETT. 49,

497 (1982).

- (31) N.E.BICKERS, REV. MOD. PHYS. 59, 846 (1987).
- (32) N.E.BICKERS, D.L.COX, J.W.WILKINS PHYS. REV. B 36, 2036 (1988).
- (33) K.G.WILSON, REV MOD PHYS, 47, 773 (1975)
- (34) (a) H.K.KRISHNA-MURTHY, J.W.WILKINS, K.G.WILSON, PHYS REV B 21, 100 (1980); (b) PHYS.REV. B, 21, 1044 (1980)
- (35) L.N.OLIVEIRA, J.W.WILKINS PHYS. REV. LETT. 47, 1553, (1981)
- (36) H.O.FROTA, L.N.OLIVEIRA, PHYS REV B 33, 7871 (1986),
H.O.FROTA, TESE DE DOUTORAMENTO, IFQSC-USP, 1985.
- (37) S.HORN, E.H.MORITZ, M.LOEWENHAUPT, F.STEGLICH, A.BENOIT, J.FLOUQUET, PHYS. REV. B 23, 3171, (1981)
- (38) F.GANDRA, S.SCHULTZ, S.OSEROFF, Z.FISK, J.SMITH, PHYS. REV. LETT. 55, 2719 (1985).
- (39) J.KONDO, SOLID STATE PHYSICS, ed F.SEITZ, D.TURNBULL, H.EHRENREIC (ACADEMIC, NEW YORK) VOL.23, p.183, 1969.
- (40) L.I.SCHIFF, QUANTUM MECHANICS P.223, (ED.MCGRAW-HILL KOGAKUSHA, LTD)
- (41) D.L.COX, PHYS. REV B 35, 6504 (1987).
- (42) F.D.HALDANE, J. PHYS. C 11, 5015 (1978).
- (43) J.R.SCHRIEFFER AND P.A.WOLFF, PHYS. REV. 149, 491 (1966).
- (44) H.SHIBA, PROG. THEOR. PHYS. 54, 967 (1975).
- (45) VEJA APÊNDICE A DA REF. 34(b)
- (46) B.A.JONES, C.M.VARMA, PHYS. REV. LETT. 58, 843 (1987)
- (47) V.L.LIBERO TESE DE DOUTORAMENTO (EM ANDAMENTO) IFQSC-USP
- (48) J.MATHEWS, R.L.WALKER, MATHEMATICAL METHODS OF PHYSICS (W.A.BENJAMIN, INC., MENLO PARK, CALIFORNIA 1973) p.73
- (49) B.A.JONES, C.M.VARMA, J.W.WILKINS PHYS. REV. LETT. 61, 125 (1988)