UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS

Método Generalizado do Grupo de
Renormalização Numérico para o
Cálculo de Propriedades Termodi-
nâmicas de Impurezas em Metais

Wanda da Conceição de Oliveira

Tese apresentada ao Instituto de Física
de São Carlos, USP, para a obtenção do
título de Doutor em Ciências "Física
Básica".

Orientador: Prof. Dr. Luiz Nunes de Oliveira

DEPARTAMENTO DE FÍSICA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS

São Carlos - São Paulo

1994

**IFSC UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO**
Instituto de Física e Química de São Carlos

Fone (0162) 72-6222
Fax (0162) 72-2218

Av. Dr. Carlos Botelho, 1465
Caixa Postal 369
CEP 13560.970 - São Carlos - SP
Brasil

MEMORIAL DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE WANDA DA CONCEIÇÃO DE OLIVEIRA APRESENTADA
AO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS, DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 20/05/1994

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Luiz Nunes de Oliveira

Prof. Dr. Nuccio Amato Continentino

Prof. Dr. Maria Eulália Fodde

Prof. Dr. Roberto E. Costa Fonseca

Prof. Dr. Wanda Conceição de Oliveira

13

Agradecimentos

Os mais sinceros agradecimentos ao meu orientador, Luiz Nunes de Oliviera, pela proposta de tese, pelo pleno domínio do tema desenvolvido, pela sua dedicação ao trabalho e aos alunos, socorrendo-os em suas dúvidas sempre com simplicidade e críticas construtivas, consequentemente dignificando o aprendizado e a pesquisa científica.

Aos amigos do IF-UFF, eu fico bastante grata a aqueles que me encorajaram e ajudaram a prestar o doutoramento no IFQSC-USP, e que durante o período de minha ausência da UFF mantiveram-se em contato fazendo-me sentir próxima a eles.

Com muita gratidão eu lembrarei dos amigos que fiz em São Carlos. Eu agradeço aqueles que me acolheram durante a minha estadia, preenchendo a minha vida com alegria e serenidade não deixando que eu me sentisse sozinha quando longe dos meus familiares. Estou grata também aos grupos de estudo do IFQSC cujas discussões e sugestões tornaram gratificante o meu trabalho.

Especialmente eu agradeço a meus pais e irmãos pelo exemplo, amor e entusiasmo que me abastecem.

A Deus agradeço pelo Universo, que devido a sua complexidade tem tornado o nosso trabalho amplo e estimulante e em particular pela conclusão de mais uma etapa da minha carreira profissional.

Este trabalho foi realizado com o apoio financeiro do programa PICD/CAPES e da Universidade Federal Fluminense.

Índice

Lista de Figuras	iv
Resumo	viii
Abstract	ix
1 Conceitos básicos	1
1.1 Sistemas eletrônicos correlacionados	2
1.2 Modelo de uma impureza	10
1.2.1 Hamiltoniano de Kondo	10
1.2.2 Hamiltoniano de Anderson	13
1.2.3 Hamiltoniano de Vigman e Finkelshtein	17
1.3 Modelo de duas impurezas	23
1.3.1 Hamiltoniano Kondo	23
1.3.2 Hamiltoniano de Falicov, Kimball e Ramírez	31
1.4 Resultados recentes	34
1.5 Organização geral do trabalho	38

2	Extensão do método generalizado do grupo de renormalização numérico para o cálculo de propriedades termodinâmicas - Método intercalado	39
2.1	Introdução	40
2.2	Método generalizado do grupo de renormalização	42
2.2.1	Discretização logarítmica da banda de condução	44
2.2.2	Base de estados discretos	45
2.2.3	Truncamento da base	49
2.3	Diagonalização do Hamiltoniano de Anderson	52
2.4	Cálculo da média termodinâmica	58
2.5	Conclusões	65
3	Aplicação do método do grupo de renormalização numérico intercalado ao sistema de duas impurezas	66
3.1	O Hamiltoniano de Falicov, Kimball e Ramírez	67
3.2	Diagonalização iterativa do modelo de duas impurezas	75
3.3	Casos particulares	78
3.3.1	$G = 0$	78
3.3.2	$V = 0$	80
3.4	Cálculo da suscetibilidade de carga da impureza	85
4	Comparação entre o Hamiltoniano de Falicov, Kimball e Ramírez e o Hamiltoniano Kondo de duas impurezas	89
4.1	O Hamiltoniano Kondo de dois centros	90

4.2	Análise qualitativa	94
4.3	Relação numérica entre os H_K e H_{FK}	96
4.4	A não equivalência entre os Hamiltonianos de Falicov, Kimball e Ramírez e de Kondo no modelo de duas impurezas	104
4.4.1	$J \neq 0, s \neq 0$ e $I_0 = 0$	104
4.4.2	$J \neq 0, s = 0$ e $I_0 \neq 0$	106
5	Conclusões e sugestões	113
Apêndices		
A	Cálculo analítico da equação da suscetibilidade magnética da impureza	117
B	Justificativa do comportamento oscilatório na curva da suscetibilidade magnética da impureza	122
C	Cálculo analítico da equação da suscetibilidade de carga da impureza	128
D	Expansão do operador f_0 na vizinhança do ponto fixo	134
E	Determinação do calor específico da impureza	137
Referências Bibliográficas		142

Lista de Figuras

1.1	Coeficiente do calor específico versus T^2 , para o férmion pesado $CeCu_2Si_2$. . .	4
1.2	Inverso da Suscetibilidade versus T para o férmion pesado U_2Zn_{17}	5
1.3	Coeficiente do calor específico versus suscetibilidade magnética para vários compostos de férmions pesados.	7
1.4	Razão da resistividade por concentração de Ce versus T , para o composto $(Ce_xLa_{1-x})Pb_3$	9
1.5	Curva universal da suscetibilidade do modelo Kondo em função da temperatura. .	12
1.6	Diagrama de fluxo para o modelo de Anderson simétrico.	15
1.7	Suscetibilidade magnética em função da temperatura para o modelo de Anderson simétrico.	16
1.8	Curvas universais da suscetibilidade e calor específico em função da temperatura para o modelo de Vigman e Finkelshtein.	22
1.9	Interação $RKKY$ em função da distância entre impurezas.	27
1.10	Suscetibilidade magnética em função da temperatura para o modelo Kondo de duas impurezas.	28

1.11	Representação esquemática da competição entre a interação $RKKY$ e a temperatura Kondo.	29
1.12	Suscetibilidade uniforme e <i>staggered</i> e o coeficiente do calor específico em função da razão I_0/T_K para o modelo Kondo de duas impurezas.	30
1.13	Suscetibilidade magnética da impureza em função da temperatura para o modelo de Anderson de duas impurezas. (a) Limite de acoplamento ferromagnético. (b) Acoplamento antiferromagnético.	36
1.14	Diagrama de fluxo de energia em função do número de iteração ímpar do modelo de Anderson de duas impurezas. (a) Efeito Kondo. (b) Acoplamento antiferromagnético.	37
2.1	Representação esquemática das escalas de energias das bandas de condução.	43
2.2	Discretização logarítmica da banda de condução.	45
2.3	Deslocamento de fases em função da energia do Hamiltoniano de Anderson com $U = 0$	57
2.4	Curvas das suscetibilidade magnéticas das impurezas em função da temperatura para os Hamiltonianos de Kondo (curva universal) e o de Anderson com $U = 0$	60
2.5	Suscetibilidade magnética da impureza em função da temperatura, obtida com parâmetro de discretização $\Lambda = 9$ e energia da impureza $\varepsilon_d = -0.05D$, maior em valor absoluto que a largura de nível $\Gamma = 0.01D$	61

2.6	Suscetibilidade magnética da impureza em função da temperatura, obtida com parâmetro de discretização $\Lambda = 9$ energia da impureza $\varepsilon_d = 0$ e largura de nível $\Gamma = 0.01D$. Na inserção, apresentamos a curva da suscetibilidade magnética da impureza considerando $\Lambda = 3$	62
3.1	Suscetibilidade de carga da impureza em função da temperatura, para o caso particular em que o Hamiltoniano de Falicov, Kimball e Ramírez do modelo de duas impurezas se reduz ao de uma impureza.	87
3.2	Suscetibilidade de carga da impureza em função da temperatura, para o caso particular em que o termo de hibridização entre os níveis de impurezas e a banda de condução do Hamiltoniano de Falicov, Kimball e Ramírez de duas impurezas é considerado desprezível.	88
4.1	Suscetibilidade de carga da impureza em função da temperatura do Hamiltoniano de Falicov, Kimball e Ramírez de duas impurezas, para o caso particular em que ela coincide com a curva universal do Modelo de Anderson.	103
4.2	Curvas da contribuição da impureza para a suscetibilidade do Hamiltoniano de Falicov, Kimball e Ramírez de duas impurezas para $J = -0.08$, $\Lambda = 10$, $I_0 = 0$ e diferentes valores da distância entre impurezas: (a) $s = 0$, (b) $s = 0.008$, (c) $s = 0.0096$ e (d) $s = 0.01$	105
4.3	Diagrama de fluxo de energia para o Hamiltoniano de Falicov, Kimball e Ramírez de duas impurezas considerando $J = -0.08$, $\Lambda = 10$, $I_0 = 0$ e $s = 0.0096$ para iterações (a) pares e (b) ímpares.	107

4.4 Curvas da suscetibilidade de carga da impureza do Hamiltoniano de Falicov, Kimball e Ramírez de duas impurezas considerando $J = -0.08$, $\Lambda = 10$, $s = 0$ e diferentes valores da interação $RKKY$: (a) $I_0 = 0$, (b) $I_0 = I_{0c} = -2.2T_K$, (c) $I_0 = -16T_K$, (d) $I_0 = -80T_K$, (e) $I_0 = 16T_K$ e (f) $I_0 = 80T_K$ 110

4.5 Diagrama de fluxo de energia do Hamiltoniano de Falicov, Kimball e Ramírez de duas impurezas considerando $J = -0.08$, $\Lambda = 10$, $s = 0$ e (a) $I_0 = 80T_K$ (Efeito Kondo), (b) $I_0 = -16T_K$ (Interação $RKKY$ antiferromagnética). . . 112

E.1 Curva do calor específico em função da temperatura. 141

Resumo

Este trabalho tem como objetivo desenvolver uma técnica de cálculo que permita diagonalizar Hamiltonianos de mais de uma impureza e adaptá-la ao cálculo de suas propriedades termodinâmicas.

Esta técnica é uma extensão do método de grupo de renormalização, originalmente desenvolvido por Wilson para calcular propriedades termodinâmicas do modelo Kondo de uma impureza. O procedimento baseia-se na discretização logarítmica da banda de condução do metal hospedeiro, definida por um parâmetro de discretização Λ , que permite que se projete o Hamiltoniano em uma base quântica finita, na qual o mesmo possa ser diagonalizado numericamente. O tempo do custo computacional do cálculo diminui exponencialmente a medida que Λ cresce, tornando melhor trabalharmos com valores grandes de Λ .

O grande problema em usarmos Λ grande é que aparecem oscilações nas curvas das propriedades termodinâmicas. Neste trabalho apresentamos o método generalizado que elimina essas oscilações. Inicialmente, testamos o método no modelo de Anderson sem correlação de uma impureza para o cálculo da suscetibilidade magnética do sistema, com resultado satisfatório.

Na seqüência, para verificar a potencialidade do método, diagonalizamos o Hamiltoniano de Falicov, Kimball e Ramírez (sem spin) do modelo de duas impurezas e calculamos a suscetibilidade de carga da impureza. A motivação para esse cálculo é a equivalência existente entre o Hamiltoniano de Vigman e Finkelshtein e o Hamiltoniano Kondo, para o modelo de uma impureza. No caso de duas impurezas o nosso cálculo demonstra que a interação $RKKY$ destrói essa equivalência, ainda que qualitativamente as curvas da suscetibilidade de carga neste modelo reproduzam as de suscetibilidade magnética do modelo Kondo.

Abstract

This thesis develops an extension of the numerical renormalization - group method. The extended procedure is capable of computing the temperature dependence of the magnetic susceptibility for two-impurity models of dilute magnetic alloys.

The renormalization-group approach was devised by Wilson to calculate the thermodynamical properties for the one-impurity Kondo model. The numerical procedure is based on a logarithmic discretization of the conduction band of the metallic host, which is defined by a dimensionless parameter $\Lambda > 1$, equal to the ratio of two successive discrete energies. Once the conduction Hamiltonian is discretized, the model Hamiltonian reduces to a discrete series that can be diagonalized numerically. The computational cost of the diagonalization diminishes exponentially with $1/\ln \Lambda$, which makes it attractive to work with large Λ .

Unfortunately, the thermodynamical averages computed with Wilson's original version of the numerical renormalization group method and large Λ , computed as function of the temperature, display artificial oscillations with period $\ln \Lambda$ and amplitude proportional to $e^{-\pi^2/\ln \Lambda}$. By contrast, the generalized procedure in this work produces thermal dependences that converge so rapidly to the continuum ($\Lambda \rightarrow 1$) limit that curves computed with $\Lambda = 10$ are virtually identical with those calculated with $\Lambda = 3$ in the original procedure.

As an illustration, we have diagonalized a two-impurity version of the (spinless) Falicov-Kimball-Ramírez Hamiltonian and calculated its charge susceptibility. This application was motivated by the well-established equivalence between the single-impurity (spinless) Vigman-Finkelshtein and Kondo models. In the case of two impurities, our work shows that the *RKKY* interaction destroys the equivalence between the two models. Nonetheless, the charge susceptibility curves for the two-impurity Falicov-Kimball-Ramírez model show the qualitative features of the magnetic susceptibility for the two-impurity Kondo model.

Capítulo 1

Conceitos básicos

1.1 Sistemas eletrônicos correlacionados

A teoria de sistemas eletrônicos correlacionados, tais como as ligas magnéticas diluídas, os compostos de terras raras com valências flutuantes, e os sistemas de férmions pesados, têm sido um amplo campo de pesquisa desde a descoberta por Steglich e outros [1, 2], em 1979, da supercondutividade em compostos de férmions pesados. Estes compostos, aparentemente distintos, mostram características semelhantes, e algumas vezes anômalas [3, 4] em suas propriedades físicas, que os colocam numa mesma família de materiais.

Na natureza, estes sistemas são constituídos em geral por grupos de íons de impurezas imersas em meio metálico. Por sua vez, a física do Hamiltoniano de muitas impurezas é pouco entendida. A dificuldade no tratamento de grupo ou aglomerados de impurezas não é devida somente ao cálculo analítico, mas principalmente ao tempo de custo computacional para o cálculo das suas propriedades físicas.

Podemos dizer que o problema de impureza isolada é compreendido tanto a nível qualitativo quanto ao quantitativo. Entretanto, num caso seguinte a esse, o modelo de duas impurezas, ainda inexistente consenso sobre o comportamento termodinâmico de suas propriedades, devido ao custo computacional para diagonalização do Hamiltoniano.

Diante desses fatos, consideramos um modelo constituído de duas impurezas imersas num metal, onde a correlação entre elas, característica importante do problema de grupo de impurezas, ainda é mantida e desenvolvemos um método numérico com o objetivo de diminuir o custo computacional do cálculo das propriedades termodinâmicas dessas impurezas.

Antes de apresentarmos o nosso método e suas aplicações, os quais serão discutidos nos capítulos seguintes, faremos nesta seção uma revisão dos resultados experimentais obtidos dos sistemas de férmions pesados e ligas magnéticas diluídas, os quais serão essenciais para discussão.

Os sistemas de férmions pesados são constituídos por elementos do grupo dos Lantanídeos ou Actinídeos imersos em meio metálico, sendo suas propriedades físicas determi-

nadas pelo acoplamento entre os elétrons de condução do metal e os elétrons $4f$ ou $5f$ dos átomos de terras raras e pela interação forte entre os elétrons- f . Os elementos terras raras possuem esses orbitais com momentos magnéticos bem localizados. Devido à interação com a banda pode ocorrer flutuação de spin, assim como flutuação de carga, já que os elétrons- f podem saltar para a banda de condução do metal hospedeiro, causando flutuação na ocupação desse orbital. A predominância de um desses efeitos depende da configuração do orbital- f .

Para temperaturas maiores que a temperatura ambiente esses compostos se comportam como um conjunto de elétrons- f interagindo fracamente com os elétrons de condução; porém para temperaturas próximas de zero, os elétrons- f tornam-se fortemente acoplados aos elétrons de condução, e entre si, de modo que a massa efetiva do elétron de condução aumenta de 10 a 100 vezes em relação à massa do elétron do metal simples. Daí, o nome de férmions pesados.

A seguir, discutiremos algumas das propriedades físicas, anômalas, desses compostos quando comparados com os metais comuns.

Para um metal simples, o calor específico eletrônico pode ser escrito na forma, $C(T) = \gamma T + BT^3$, onde γ é o coeficiente do calor específico eletrônico, o qual mede a densidade eletrônica no nível de Fermi, e B é caracterizado pela contribuição dos fônons para o calor específico. Para temperaturas baixas nos sistemas de férmions pesados γ é muito maior que o coeficiente do calor específico para o metal simples, de modo que BT^3 fica sendo desprezível em relação a γT ; uma vez que o calor específico é não linear, este pode ser escrito como $\gamma(T) = C(T)/T$. O importante é que para temperaturas abaixo de $10K$, γ é dependente da temperatura, contrariamente ao coeficiente do calor específico dos metais simples, e aumenta de 10^2 a 10^3 vezes em relação aos metais convencionais. Como ilustração apresentamos, na figura 1.1, a curva do coeficiente do calor específico em função da T^2 , para o férmion pesado $CeCu_2Si_2$. Observe que para $T < 10K$ a curva sobe abruptamente, o que pode ser analisado melhor no gráfico menor, onde para $T \rightarrow 0 \Rightarrow \gamma \sim 10^3$. Para temperaturas altas a curva obedece a lei T^2 (linhas sólidas) como no metal simples.

Figura 1.1: Razão do calor específico pela temperatura em função do quadrado da temperatura, para o férmion pesado $CeCu_2Si_2$. Para temperaturas altas, a curva é típica de um metal simples, $C(T)/T = \gamma + BT^2$, (linha sólida), enquanto para $T < 10\text{ K}$, veja na inserção, o coeficiente do calor específico cresce abruptamente, tendo magnitude duas ordens de grandeza maior que os metais normais.

Similarmente ao calor específico dos férmions pesados, a suscetibilidade magnética desses materiais exhibe características diferentes das dos metais normais. Na figura 1.2 apresentaremos a curva do inverso da suscetibilidade magnética em função da temperatura [4], do composto U_2Zn_{17} . A temperaturas altas a suscetibilidade magnética tem o comportamento da forma de Curie-Weiss, isto é, como se a suscetibilidade fosse devida aos íons magnéticos,

$\chi = A/T - \theta_{cw}$, onde A é uma constante, e a temperatura de Curie-Weiss para férmions pesados, θ_{cw} é negativa; porém o inverso da suscetibilidade magnética se desvia desse comportamento linear quando $T < 10K$ havendo um crescimento da curva quando $T \rightarrow 0$. Esse efeito também pode ser observado no gráfico menor da suscetibilidade magnética em função da temperatura, onde é quase 10 vezes maior que a suscetibilidade de Pauli, independente da temperatura nos metais simples.

Figura 1.2: Inverso da suscetibilidade em função da temperatura para o férmion pesado U_2Zn_{17} . Para temperaturas altas, a curva tem o comportamento da Lei de Curie-Weiss, $\chi = A/T - \theta_{cw}$. Entretanto, no limite $T \rightarrow 0$, há um crescimento abrupto da curva, como pode ser observado da inserção, onde a suscetibilidade é quase 10 vezes maior que a suscetibilidade de Pauli dos metais simples.

Dada a dependência do coeficiente do calor específico e da suscetibilidade com a temperatura, isto é, $\gamma(T)$ e $\chi(T)$, a temperaturas baixas, para os sistemas de férmions, alguns autores [5, 6] calcularam a razão de Wilson-Sommerfeld adimensional,

$$R_w = \frac{\chi(0)/g_J^2 \mu_B^2 J(J+1)}{\gamma(0)/\pi^2 K_B^2}, \quad (1.1)$$

a qual pode comparar o aumento relativo entre $\gamma(0)$ e $\chi(0)$ para a maioria dos compostos dos férmions pesados. Apresentamos, na figura 1.3 o coeficiente do calor específico em função da suscetibilidade magnética [6] para vários compostos de férmions pesados que podem tornar-se supercondutores, magnéticos ou não terem ordem alguma. A linha sólida, representa os metais normais, isto é, os elétrons livres têm $J = 1/2$ e $\gamma/\chi = \pi^2 K_B^2/3\mu_B^2$, o que resulta na razão de Wilson-Sommerfeld igual a 1. As linhas tracejadas se distanciam da linha do elétron livre para valores apropriados de J , para os diferentes compostos, por exemplo, $Ce(f^1, J = 5/2)$, $U(f^2 \text{ e } f^3, J = 4)$ e $Yb(f^{13}, J = 7/2)$. É importante observar que esses materiais, mesmo variando seus estados fundamentais, estão sobre uma mesma linha, com a razão de Sommerfeld próxima à unidade, igual à dos elétrons livres.

Uma propriedade de transporte que não pode deixar de constar deste trabalho é a resistividade dos sistemas de férmions pesados. Para isso, devemos antes de mais nada fazer uma descrição das ligas magnéticas diluídas, as quais devido as suas características próprias, tem um grande valor histórico para o avanço dos nossos estudos.

As ligas magnéticas diluídas são constituídas por átomos de metais de transição, de natureza magnética, por exemplo, Fe, Ce, Mn, La,...; dissolvidos em metais não magnéticos, como Pb, Au, Cu, etc.. Os íons magnéticos possuem o orbital d não completamente preenchido, portanto podem ter momentos magnéticos localizados não nulos, conseqüentemente interagindo antiferromagneticamente com os elétrons de condução. Os momentos magnéticos localizados fazem com que a resistividade tenha um mínimo em uma temperatura característica denominada Temperatura Kondo, T_k , dependente da concentração de impurezas.

contribuição proporcional a $\ln 1/T$. Apesar dos resultados perturbativos para o problema do mínimo da resistividade concordarem com os resultados experimentais, para temperaturas próximas a $0K$, eles discordam apresentando um comportamento divergente para a curva da resistividade, indicando portanto que teoria de perturbação não funciona nesse regime de temperatura.

O problema da divergência na resistividade desses materiais somente foi resolvido mais tarde, por Wilson [5], usando o grupo de renormalização numérico. Na figura 1.4 apresentamos a curva da resistividade por concentração de impureza [8] em função da temperatura, para o férmion pesado $Ce_xLa_{1-x}Pb_3$. Mínimos na resistividade existem também nesses materiais, onde os orbitais- f representam os momentos localizados. Observe que a medida que a concentração do íon de impureza Ce aumenta, a resistividade pára de divergir, isto é, existe uma diferença importante nas propriedades dos sistemas diluídos e sistemas concentrados para temperaturas baixas. Esse efeito, de coerência da rede, só é importante a temperaturas baixas; para $T > 60K$, a curva se comporta como $\ln T$, sendo independente da concentração do Ce .

A maior parte desta tese é dedicada a estudar impurezas magnéticas em metais, e uma variedade de artigos [3–5, 7–9] cobrem os tópicos aqui pouco discutidos. Um grande número de trabalhos nessa área estão restritos a modelos que embora simplificados, contêm elementos fundamentais para a descrição dos fenômenos físicos desses sistemas.

Na formulação desses modelos supõe-se que o íon de impureza, representado pelo orbital- f ou orbital- d localizado, interaja com a banda de condução dos elétrons de onda-s. Na seção seguinte, apresentamos e discutiremos alguns desses modelos.

Para o modelo de uma impureza, cujas propriedades físicas foram determinadas por cálculos essencialmente exatos, não podemos deixar de ressaltar que várias técnicas participaram desse avanço, dentre as quais merecem destaque o *ansatz* de Bethe [10, 11], o método do grupo de renormalização [5, 6], o método de Monte Carlo [12], e a expansão $1/N$ [13].

Um ingrediente importante, ausente no modelo de uma impureza, e que não podemos desconsiderar no modelo de duas ou de grupo de impurezas imersas em meio metálico, é a competição entre a interação entre os íons magnéticos, chamada de RKKY [14] e a tendência de cada íon de impureza de se acoplar com os elétrons ao seu redor. Esta característica, própria desses materiais, constitui um dos problemas que precisam ser discutidos e resolvidos para que possamos explicar as propriedades físicas desses sistemas.

Figura 1.4: Curvas da razão da resistividade por concentração de Ce em função da temperatura para o composto $(Ce_x La_{1-x})Pb_3$. Para temperaturas altas $T > 60^\circ K$, todas as curvas tem o comportamento $\ln T$. Para temperaturas baixas, quando $x > 0.9$ o sistema apresenta efeitos de coerência da rede, em contrário a sistemas diluídos. A inserção mostra a curva da razão da suscetibilidade por concentração do Ce em função da temperatura.

1.2 Modelo de uma impureza

1.2.1 Hamiltoniano de Kondo

O Hamiltoniano Kondo [7, 8] consiste de uma impureza magnética, de spin 1/2, acoplada a um gás de elétrons via interação de troca antiferromagnética, J ; é definido por:

$$H_k = \sum_{\vec{k}, \vec{\sigma}} \varepsilon_{\vec{k}} C_{\vec{k}, \vec{\sigma}}^\dagger C_{\vec{k}, \vec{\sigma}} - J \vec{s}_c \cdot \vec{S}, \quad (1.2)$$

onde o primeiro termo representa a energia cinética dos elétrons de condução, e o segundo a interação antiferromagnética entre o spin do elétron de condução $\vec{s}_c$, e o spin do íon de impureza $\vec{S}$. Sendo

$$\vec{s}_c = \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}, \vec{k}', \vec{\sigma}, \vec{\sigma}'} e^{i(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{r}} C_{\vec{k}, \vec{\sigma}}^\dagger \left(\frac{1}{2} \vec{\sigma}_{\vec{\sigma}, \vec{\sigma}'} \right) C_{\vec{k}', \vec{\sigma}'}, \quad (1.3)$$

onde N é o número de vetores $\vec{k}$ e $\vec{\sigma}$ é a matriz de spin de Pauli.

Na ausência de campo magnético o espalhamento dos elétrons de condução pelas impurezas causa excitações elétron-buraco com energias arbitrariamente pequenas. Essas excitações causam divergências logarítmicas, na região infravermelha, para baixas temperaturas. O principal problema consiste em remover essas divergências logarítmicas, para temperaturas baixas. Como já citamos anteriormente, Kondo, usando teoria de perturbação de 2ª ordem não conseguiu solucionar esse problema. O cálculo perturbativo falha para temperatura $T \ll T_k$.

O problema das divergências nas curvas das propriedades físicas do modelo Kondo, para temperaturas baixas somente foi solucionado quando Wilson [5] usou o método do grupo de renormalização numérico para descrever o sistema de íons de impureza em meio metálico. Foi também observado que, para temperaturas altas, $T \gg T_k$, a impureza fica, somente, fracamente acoplada ao gás de elétron e o sistema se comporta essencialmente como de spin

livre. Para temperaturas baixas, $T \ll T_k$, e acoplamento antiferromagnético, a impureza está fortemente acoplada ao elétron ao seu redor, e os demais elétrons comportam-se como elétrons livres, sendo espalhados pelo spin da impureza num deslocamento de fase $\pi/2$; o spin da impureza e os elétrons de condução formam um estado singlete. Para temperaturas próximas a T_k existe uma transição entre essas duas situações distintas. Para o regime de temperatura $T \gg T_k$, o Hamiltoniano do modelo é dito estar num ponto fixo de acoplamento fraco ($J = 0$), e, para o regime de temperatura $T \ll T_k$, ele é dito estar no ponto fixo de acoplamento forte ($J = -\infty$).

No modelo descrito por Wilson [5, 17], para resolver o problema Kondo, foi definida uma função $\Phi(y)$, denominada função universal (isto é, independente de J e dos efeitos das larguras das bandas), que desempenha um papel importante para o entendimento de suas propriedades termodinâmicas. A suscetibilidade magnética da impureza, para energias $K_B T \ll D$, onde D é a largura da banda de condução, é dada pelo argumento dessa função, através da equação implícita:

$$\Phi[4K_B T \chi(T)/(g\mu_\beta)^2 - 1] = \ln[T/T_k(J)], \quad (1.4)$$

onde $g\mu_\beta/\hbar$ é a razão giromagnética. Na figura 1.5 a função $\Phi(y)$ é representada pela abscissa superior do gráfico, sendo seu argumento descrito pelo eixo vertical direito. O ponto essencial da (1.4) é que $\chi(T)$ depende de J e sofre os efeitos da largura da banda através da temperatura Kondo, descrita por:

$$T_k(J) \cong D(\rho|J|)^{1/2} \exp\left(-\frac{1}{\rho|J|}\right), \quad (1.5)$$

para $\rho|J| \ll 1$, onde ρ é a densidade de estados dos elétrons de condução.

Tais características podem ser analisadas na figura 1.5. Para temperaturas altas, $T \gg T_k$, χ se aproxima do valor dado pela lei de Curie, $\frac{1}{4}(g\mu_\beta)^2/K_B T$, região denominada

de regime de acoplamento fraco ($J = 0$). Para $T \geq T_k$, χ é também do tipo Curie-Weiss, porém tem seu momento magnético efetivo diminuído, essa região de temperatura é chamada de regime de momento local. Por outro lado, para $T \ll T_k$, denominado de regime de acoplamento forte ($J \rightarrow -\infty$), o momento local é compensado pelos elétrons de condução e $T\chi$ se aproxima de zero.

Figura 1.5: Curva universal da suscetibilidade magnética $K_B T \chi / (g \mu_B)^2$ em função de $\ln T/T_k$, resultado dos cálculos numéricos obtidos por Wilson [5] para o modelo Kondo. Para $T = T_k$, $T\chi = 0.701$. No mesmo gráfico é representado a curva [5, 17] da função universal $\Phi(y)$.

O novo método numérico definido por Wilson, e a dependência das propriedades físicas em T_k , para baixas temperaturas, como previsto também por Nozieres [18, 19], cujas curvas das suscetibilidades e calor específico a temperaturas baixas foram obtidas por meio da teoria de líquido de Fermi, produziram um grande avanço no tratamento desse modelo e de modelos semelhantes, tais como o de Anderson [15–17, 20, 21], e o de Vigman e Finkelshtein [22], para o modelo de uma impureza, os quais discutiremos nas seções seguintes. Enfim,

essa nova metodologia definida por Wilson [5] permite obter resultados de Hamiltonianos de muitos corpos, para o cálculo de propriedades termodinâmicas e propriedades dinâmicas de diferentes modelos.

1.2.2 Hamiltoniano de Anderson

Um Hamiltoniano alternativo, não menos importante que o de Kondo, que tem contribuído para o estudo de fenômenos físicos de impurezas magnéticas em metal foi o introduzido por Anderson. Esse Hamiltoniano inclui dois fatores importantes que podem afetar o elétron no estado da impureza: um deles é a hibridização V , do estado de impurezas com os estados da banda de condução e o outro é o efeito de correlação eletrônica (repulsão Coulombiana), U , entre os elétrons- f , localizados, de spins opostos no nível da impureza. O Hamiltoniano de Anderson [20, 21] pode ser descrito por

$$H_A = \sum_{\vec{k}, \vec{\sigma}} \varepsilon_{\vec{k}} C_{\vec{k}, \vec{\sigma}}^\dagger C_{\vec{k}, \vec{\sigma}} + \frac{V}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{k}, \vec{\sigma}} \left(e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} C_{\vec{k}, \vec{\sigma}}^\dagger C_{f, \vec{\sigma}} + h.c \right) + U n_{f\uparrow} n_{f\downarrow} + \varepsilon_f \sum_{\vec{\sigma}} n_{f, \vec{\sigma}}, \quad (1.6)$$

onde $C_{\vec{k}, \vec{\sigma}}^\dagger$ é o operador que cria um elétron de condução de spin $\vec{\sigma}$, $C_{f, \vec{\sigma}}^\dagger$ é o operador que cria um elétron- f com spin $\vec{\sigma}$ na impureza, e $n_{f, \vec{\sigma}}$ é a ocupação de spin no nível da impureza de energia ε_f .

O método do grupo de renormalização numérico descrito por Wilson para o modelo Kondo foi gratificamente estendido por Krishna-murthy, Wilkins e Wilson [15–17] para o modelo de Anderson. Esses autores dividiram a discussão dos resultados das propriedades físicas calculadas por eles em duas partes, uma conhecida como modelo simétrico e outra como modelo assimétrico. Nessa seção não discutiremos o modelo de Anderson assimétrico, por ser este desnecessário ao nosso estudo.

No modelo de Anderson simétrico, o Hamiltoniano, (1.6), possui simetria partícula-buraco, isto é, as transformações $C_{\vec{k}} \rightarrow C_{\vec{k}}^\dagger$ e $C_f \rightarrow -C_f^\dagger$ deixam H_A invariante. Nesse

modelo, estabelecido como $\varepsilon_f = -U/2$, a repulsão forte tende a conservar exatamente um elétron localizado no sítio- f , de modo que a energia de uma única ocupação do sítio- f é $-U/2$, e a energia para as ocupações dupla e vazia é zero.

Os Hamiltonianos de Anderson e de Kondo podem ser relacionados através de uma transformação canônica, denominada transformação de Schrieffer-Wolff [23], válida somente no limite $U \gg \Gamma$, onde $\Gamma = \rho\pi V^2$, é a largura do nível f .

A condição $\Gamma = 0$ e $U \rightarrow \infty \Rightarrow -\varepsilon_f \rightarrow \infty$, favorece somente a ocupação do orbital- f por um único spin eletrônico. Entretanto, se $U \gg \Gamma$, mas $\Gamma \neq 0$, os níveis unicamente ocupado de spin para cima e o unicamente ocupado de spin para baixo combinam-se formando um estado singlete e um tripleto, separados por uma energia $\Gamma = K_B T_k$, possibilitando excitações virtuais para os estados duplamente ocupados ou vazios.

No limite $U \gg \Gamma$, os parâmetros estão relacionados por;

$$\rho|J| = \frac{8\Gamma}{\pi U}, \quad (1.7)$$

onde J é o acoplamento (antiferromagnético), definido na seção anterior. A temperatura Kondo [15] é dada por

$$T_k = D \left(\frac{\Gamma}{U} \right)^{\frac{1}{2}} \exp \left(-\frac{\pi U}{8\Gamma} \right). \quad (1.8)$$

Na figura 1.6, apresentamos um diagrama de fluxo do modelo de Anderson simétrico [24], que descreve três pontos fixos identificados pelos quadrados sobre os eixos, os quais são:

- (i) o ponto fixo do orbital livre corresponde $\Gamma = U = 0$. Nesse caso, temos a banda de condução dos elétrons desacoplada da impureza, a qual possui quatro estados degenerados: vazio, unicamente ocupado com elétron de spin para cima, ocupado com um elétron de spin para baixo, e duplamente ocupado. A suscetibilidade magnética da impureza é $\frac{K_B T_k}{(g\mu_B)^2} = \frac{1}{8}$.

- (ii) o ponto fixo de impurezas congelada corresponde a $U = 0$ e $\Gamma \rightarrow \infty$. Assim, a impureza está fortemente acoplada ao spin do elétron de condução. A suscetibilidade magnética é $\frac{K_B T \chi}{(g\mu_B)^2} = 0$. Esse ponto fixo é idêntico ao ponto fixo $J \rightarrow -\infty$ apresentado na discussão do modelo Kondo.
- (iii) o ponto fixo de momento local corresponde a $\Gamma = 0$ e $U \rightarrow \infty$. Nesse caso a banda de condução está desacoplada da impureza, os níveis da impureza vazios e duplamente ocupados têm energias muito altas, de modo que não contribuem para a energia térmica do sistema; somente as configurações degeneradas unicamente ocupadas de spin para cima ou para baixo contribuem. A suscetibilidade magnética é $\frac{K_B T \chi}{(g\mu_B)^2} = \frac{1}{4}$. Esse ponto fixo é idêntico ao ponto fixo $J = 0$ do modelo Kondo.

Figura 1.6: Diagrama de fluxo para o modelo de Anderson simétrico. Para $\Gamma = U = 0$; o ponto fixo de orbital livre é instável em relação às perturbações Γ e U . Para $U = 0$ e $\Gamma \rightarrow \infty$, o Hamiltoniano é um ponto fixo estável de impureza congelada. Para $\Gamma = 0$ e $U \rightarrow \infty$, o Hamiltoniano torna-se um ponto fixo de momento local, sendo instável em relação às perturbações Γ .

A curva da suscetibilidade magnética da impureza para o modelo de Anderson simétrico, figura 1.7, é representada para o caso $\Gamma \gg U$ que descreve a transição do regime do ponto fixo de orbital livre para o ponto fixo de impureza congelada; $T\chi$ nunca excede a $1/8$. Para o caso em que $\Gamma \ll U$, a transição ocorre do ponto fixo de orbital livre para o ponto fixo de momento local e depois vai para o ponto fixo de impureza congelada, portanto, $\frac{K_B T \chi}{(g\mu_B)^2}$ cresce de $1/8$ para $1/4$ e diminui para zero; o último passo corresponde a curva universal de Wilson, que apresentamos na figura 1.5, para o modelo Kondo.

Figura 1.7: Suscetibilidade magnética $K_B T \chi / (g\mu_B)^2$ em função de $K_B T/D$ para o modelo de Anderson simétrico [15, 17]. Para temperaturas altas, $\Gamma \gg U$, considerando as quatro configurações de spins da impureza, resulta na suscetibilidade de orbital livre igual a $\frac{1}{8}$, a qual persiste para toda temperatura se $\Gamma = U = 0$. Quando T diminui, para $\Gamma \gg U$, a suscetibilidade aumenta em direção ao regime de momento local, de valor $\frac{1}{4}$. Para temperaturas mais baixas, $T \leq T_K$, os elétrons de condução congelam o momento local e a suscetibilidade se anula. Para $\Gamma \gg U$, o regime de momento local se transforma diretamente no de orbital livre.

Como indicado nas curvas da suscetibilidade apresentadas acima, podemos ter curvas qualitativamente diferentes, dependendo dos parâmetros escolhidos para descrever o sistema. Uma discussão mais detalhada do problema pode ser visto nos trabalhos de Krishna-murthy, Wilkins e Wilson [15–17].

1.2.3 Hamiltoniano de Vigman e Finkelshtein

A solução numérica para o cálculo de propriedades termodinâmicas do modelo Kondo usando o método de grupo de renormalização numérico apesar de apresentar ótimos resultados, exige um custo do tempo computacional bastante alto, o que dificultava principalmente o avanço das pesquisas das propriedades físicas de modelos complexos.

Vigman e Finkelshtein [22] propuseram um Hamiltoniano equivalente ao Hamiltoniano de Kondo, embora desprovido de spins. Essa característica o torna mais conveniente do ponto de vista de cálculos numéricos que o de Kondo. Esse Hamiltoniano foi definido como

$$H_{VF} = \sum_{\vec{k}} \varepsilon_{\vec{k}} C_{\vec{k}}^{\dagger} C_{\vec{k}} + \frac{V}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{k}} \left(e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} C_f^{\dagger} C_{\vec{k}} + h.c \right) + \frac{G}{4} \left(C_f C_f^{\dagger} - C_f^{\dagger} C_f \right) \left(C_{\vec{k}}^{\dagger} C_{\vec{k}} - \frac{1}{2} \right), \quad (1.9)$$

onde o primeiro termo representa a banda de condução do elétron com energia $\varepsilon_{\vec{k}}$; o segundo termo a hibridização entre a banda de condução e o nível localizado- f , onde a interação V , define uma taxa de transferência de carga, $\Gamma = \rho \pi V^2$, entre a banda de condução e o nível de impureza; o terceiro termo representa o potencial espalhador entre os elétrons- f e os elétrons de condução.

Devemos ressaltar que o Hamiltoniano do modelo de Vigman e Finkelshtein é uma extensão do definido por Falicov, Kimball e Ramírez [25]

$$H_{FK} = \sum_{\mu, \vec{k}, \vec{\sigma}} \varepsilon_{\vec{k}}(\vec{k}) C_{\mu, \vec{k}, \vec{\sigma}}^{\dagger} C_{\mu, \vec{k}, \vec{\sigma}} + \sum_{i, \vec{\sigma}} E b_{i, \vec{\sigma}}^{\dagger} b_{i, \vec{\sigma}} - G \sum_{i, \vec{\sigma}} \sum_{\mu, \vec{k}, \vec{\sigma}'} b_{i, \vec{\sigma}}^{\dagger} C_{\mu, \vec{k}, \vec{\sigma}'}^{\dagger} C_{\mu, \vec{k}, \vec{\sigma}'} b_{i, \vec{\sigma}}, \quad (1.10)$$

onde, $C_{\mu,\vec{k},\vec{\sigma}}$ é o operador de aniquilação de um elétron no estado $\vec{k}$, da banda de condução μ , com spin $\vec{\sigma}$ e $b_{i,\vec{\sigma}}$ é o operador de aniquilação de um buraco de spin $\vec{\sigma}$ no nível localizado i .

O modelo de Falicov e Kimball [25] também conhecido como modelo de Falicov, Kimball e Ramirez [26] foi empregado, inicialmente, para estudar transição semicondutor-metal nos óxidos de metais de transição, tais como: VO_2 , V_2O_3 , Ti_2O_3 e no composto SmB_6 . As transições de fase resultaram ser em muitos casos de 1ª ordem, entretanto, elas também podem proceder do crescimento anômalo das propriedades termodinâmicas de alguns desses materiais, tais como o SmB_6 , Ti_2O_3 , para certo intervalo de temperatura. Este fato sugere que esses materiais possuem momentos magnéticos localizados e que eles estão relacionados com a transição.

Tomando como base a teoria de Landau sobre líquidos de Fermi, na qual o sistema é representado por pares elétron-buraco, que se localizam próximos ao nível de Fermi para temperaturas próximas de zero, esses autores relacionaram a transição semicondutor-metal com a interação Coulombiana elétron-buraco entre os estados dos elétrons de condução e os orbitais localizados. Através desse modelo, foram determinados a energia do gap Δ e o valor de G crítico para vários compostos, os quais concordaram favoravelmente com os resultados experimentais.

No estudo do composto de valência flutuante, por exemplo, o SmB_6 , supõe-se que antes da transição do elétron do orbital localizado para a banda de condução, haveria um íon Sm^{++} sem momento localizado, isto é, $J = 0$, e após a transição ele estaria com um íon Sm^{+++} , com momento localizado $J = 7/2$. Isto indica, portanto, que a transição metal-semicondutor pode ocorrer via transferência de elétrons dos orbitais localizados para a banda de condução. Conseqüentemente, alguns autores [27–29] passaram a incluir o termo de hibridização, V , entre os orbitais de níveis localizados e os níveis da banda de condução, que conserva a carga das impurezas.

Posteriormente, Oliveira e Wilkins [30] utilizando o modelo de Vigman e Finkelshtein

e sua equivalência com o modelo de Kondo, obtiveram a curva da suscetibilidade magnética e do calor específico do sistema, como mostramos na figura 1.8. Esses dois modelos estão relacionados, de maneira que para um dado valor de J , obtem-se valores apropriados de G e V para se determinar as propriedades termodinâmicas do sistema.

Para mostrar a equivalência entre os dois modelos, esses autores utilizaram o Hamiltoniano de Kasuya e Yosida [31, 32] para o problema Kondo, descrito por:

$$H_K = \sum_{\vec{k}, \mu} \varepsilon_{\vec{k}} C_{\vec{k}, \mu}^\dagger C_{\vec{k}, \mu} - \frac{J_\perp}{4} \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} \left(C_{\vec{k}\uparrow}^\dagger C_{\vec{k}'\downarrow} S_- + C_{\vec{k}\downarrow}^\dagger C_{\vec{k}'\uparrow} S_+ \right) - \frac{J_\parallel}{2} \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} \left(C_{\vec{k}\uparrow}^\dagger C_{\vec{k}'\uparrow} - C_{\vec{k}\downarrow}^\dagger C_{\vec{k}'\downarrow} \right) S_z, \quad (1.11)$$

onde, comparando o Hamiltoniano de Vigman e Finkelshtein com o Hamiltoniano Kondo, foram identificadas semelhanças entre os vários termos.

Antes de discutir essa questão, é conveniente observar que o H_{VF} é invariante sob a transformação de simetria partícula-buraco, como o H_K .

Ao comparar os dois Hamiltonianos foi observado que o termo proporcional ao potencial espalhador G de H_{VF} , o qual produz uma defasagem $\pm\delta_G$ nos elétrons de condução, corresponde ao termo $J_\parallel$, do modelo Kondo, que representa o espalhamento dos elétrons de condução. No entanto, o termo de hibridização, V , entre o estado da impureza e os níveis da banda de condução do H_{VF} está relacionado com o termo proporcional a $J_\perp$ do H_K , o qual representa a inversão dos momentos de spins da impureza devido aos spins dos elétrons de condução. Outro componente da identificação entre os dois modelos foi relacionar o orbital desocupado com o spin para baixo e o orbital ocupado com o spin para cima.

A partir dessa discussão qualitativa, Vigman e Finkelshtein mostraram que para as funções de partição dos dois modelos serem iguais, é necessário que os parâmetros G do H_{VF} e $J_\parallel$, do H_K estejam relacionados por:

$$\left(1 - 2\frac{\delta_G}{\pi} \right)^2 = 2 \left(1 - 2\frac{\delta_{J_\parallel}}{\pi} \right)^2 \quad (1.12)$$

onde,

$$\delta_G = \arctg\left(\frac{\pi\rho G}{4}\right), \quad (1.13)$$

$$\delta_{J_{\parallel}} = -\arctg\left(\frac{\pi\rho J_{\parallel}}{4}\right). \quad (1.14)$$

Entretanto, uma relação matemática entre V e $J_{\perp}$ não pôde ser definida, como já discutido em alguns trabalhos [22, 33]. Utilizando esse modelo, Oliveira e Wilkins [30] mostraram ser possível relacionar esses dois parâmetros, através do mapeamento da suscetibilidade de carga do modelo de Vigman e Finkelshtein nos resultados já conhecidos para a mesma propriedade física do modelo Kondo.

Para o caso isotópico, em que temos $J = J_{\parallel} = J_{\perp}$, temos nos dois modelos, a expressão abaixo, que foi obtida por Wilson [5] para o modelo Kondo:

$$T_{\chi_{imp})T=T_k} = 0.07 \frac{(g\mu_B)^2}{K_B}, \quad (1.15)$$

onde,

$$T_k = 0.85D(\rho J)^{1/2} \exp\left(-\frac{1}{\rho J}\right) \quad (1.16)$$

sendo g o fator de Landé e μ_B o magneton de Bohr.

Assim, Oliveira e Wilkins calcularam graficamente as curvas da suscetibilidade de carga do modelo de Vigman e Finkelshtein para vários valores do potencial, V , e ajustaram esse parâmetro para obter o resultado numérico da equação de Wilson.

Através desse artifício, Oliveira e Wilkins calcularam a suscetibilidade magnética e o calor específico do modelo Kondo, com baixo custo computacional. As curvas dessas propriedades termodinâmicas para um valor de J e G apropriados, estão apresentados na figura 1.8 confirmando o caráter universal do modelo Kondo do sistema de impureza única.

Para baixas temperaturas a dependência das curvas com T_k está em acordo com os resultados obtidos por Wilson [5]. Esses resultados foram confirmados alguns anos mais tarde, pela solução exata do problema Kondo através do método de Bethe *ansatz* [10, 11].

Tendo em vista que o problema de uma impureza está solucionado, o passo seguinte é tentar resolver o problema de duas. Infelizmente, cada um dos diferentes métodos e modelos tem suas próprias limitações; por exemplo, o método de Bethe *ansatz* que calcula as propriedades termodinâmicas para o modelo de uma impureza, não consegue tratar as de grupo de impurezas. Na próxima seção introduziremos alguns resultados de modelos de duas impurezas as quais serão valiosos para as discussões do nosso trabalho.

Figura 1.8: Curvas universais [30] para o calor específico C_{imp}/K_B e suscetibilidade da impureza $K_B T \chi_{imp}/(g\mu_B)^2$ em função de T/T_K para o modelo de Vigman e Finkelshtein [22]. As linhas sólidas que unem os círculos são obtidas para valores de $V = 0.11D$ e $\rho G = 0.67$ o que corresponde ao modelo Kondo $\rho J = -0.15$. As linhas tracejadas são resultados do modelo de nível ressonante, de largura de ressonância $\Gamma^* = T_K/(2\pi \times 0.103)$. Na inserção, tem-se o mesmo gráfico na escala de temperatura linear. As linhas ponto tracejadas A e B indicam a concordância entre os resultados numéricos e os do modelo Kondo [5, 10, 11] para temperaturas baixas, $C_{imp} = (2\pi^2/3)T(0.103/T_K)$ e $\chi_{imp} = (g\mu_B)^2(0.103/T_K)$ respectivamente. O eixo horizontal acima mostra quatro regiões em que as escalas de energia Γ^* e D dividem a escala de temperatura.

1.3 Modelo de duas impurezas

1.3.1 Hamiltoniano Kondo

Uma situação relevante para se entender sistemas eletrônicos correlacionados seria analisarmos o comportamento entre um par de íons de impurezas, já que existe dificuldades numéricas em tratarmos grupo de impurezas em meio metálico. Mesmo estando o modelo de duas impurezas longe de representar os sistemas reais de aglomerados de impurezas, encontrados na natureza, é aquele mais acessível para o tratamento numérico do ponto de vista do custo computacional, após o modelo de uma impureza, e não menos importante pois ainda não tem suas propriedades físicas praticamente resolvidas.

Particularmente, com a finalidade de descrever um modelo para um sistema de impurezas, é conveniente que façamos uma extensão do Hamiltoniano Kondo de uma impureza, (1.2), o qual pode ser reescrito na forma:

$$H_k = \sum_{\vec{k}, \vec{\sigma}} \epsilon_{\vec{k}} C_{\vec{k}, \vec{\sigma}}^\dagger C_{\vec{k}, \vec{\sigma}} - J \sum_m \vec{s}_{cm} \cdot \vec{S}_m \quad (1.17)$$

onde,

$$\vec{s}_{cm} = \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}, \vec{k}', \vec{\sigma}, \vec{\sigma}'} e^{i(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{R}_m} C_{\vec{k}, \vec{\sigma}}^\dagger \left(\frac{1}{2} \vec{\sigma}_{\vec{\sigma}, \vec{\sigma}'} \right) C_{\vec{k}', \vec{\sigma}'} \quad (1.18)$$

é o spin do elétron de condução no sítio $\vec{R}_m$.

Como um exemplo ilustrativo do modelo de duas impurezas apresentamos nessa seção o Hamiltoniano Kondo descrito por Jones e outros [34–37], cujos resultados quantitativos significantes foram obtidos usando o método do grupo de renormalização numérico. Esses autores incluíram explicitamente, no Hamiltoniano Kondo de duas impurezas, um termo de interação entre os spins dos momentos localizados das impurezas, denominado de interação RKKY [14] (Ruderman, Kittel, Kasuya e Yoshida), de modo que o Hamiltoniano

é definido como:

$$H_K = H_{ck} + H_J + H_{RKKY} , \quad (1.19)$$

onde

$$H_{ck} = \sum_{\vec{k}, \sigma} \varepsilon_{\vec{k}} C_{\vec{k}, \sigma}^{\dagger} C_{\vec{k}, \sigma} , \quad (1.20)$$

é a energia cinética dos elétrons de condução.

$$H_J = -J [\vec{s}_c(\vec{r}_1) \cdot \vec{S}_1 + \vec{s}_c(\vec{r}_2) \cdot \vec{S}_2] \quad (1.21)$$

é a energia de interação entre os spins dos elétrons condução $\vec{s}_c(\vec{r}_1)$ e $\vec{s}_c(\vec{r}_2)$ os spins das impurezas $\vec{S}_1$ e $\vec{S}_2$ respectivamente. Sendo

$$\vec{s}_c(\vec{r}_i) = \psi_{\vec{\sigma}}^{\dagger}(\vec{r}_i) \frac{1}{2} \vec{\sigma}_{\vec{\sigma}, \vec{\sigma}'} \psi_{\vec{\sigma}'}(\vec{r}_i), \quad (1.22)$$

o spin do elétron de condução no sítio $i = 1, 2$ e

$$\psi_{\vec{\sigma}}(\vec{r}_i) = \sqrt{\frac{V}{8\pi^3}} \int d^3k e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_i} C_{\vec{k}, \vec{\sigma}} \quad (1.23)$$

o operador fermiônico que aniquila um elétron no estado de Wannier centrado na posição $\vec{r}_i$.

$$H_{RKKY} = I_0 \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 \quad (1.24)$$

é a interação magnética, $RKKY$, entre os spins das impurezas $\vec{S}_1$ e $\vec{S}_2$.

Nesse modelo a origem de coordenadas está a meio caminho entre as impurezas, isto é,

$$\vec{r}_1 = -\vec{r}_2 = \frac{\vec{R}}{2} \quad (1.25)$$

onde $\vec{R}$ é a separação entre as impurezas.

Sendo $\vec{R}$ finito, $\psi(\vec{r}_1)$ e $\psi(\vec{r}_2)$ são operadores de Wannier não ortogonais, e no intuito de incluir ortogonalidade no problema, são introduzidas combinações lineares dos estados de condução de ondas-s em redor dos sítios das impurezas, denominados par (e) e ímpar (o), os quais são definidos como

$$C_{\vec{k}_{e,o}} = \frac{1}{\sqrt{2}} (C_{\vec{k}} \pm C_{-\vec{k}}). \quad (1.26)$$

O sistema conserva simetria de paridade, isto é, a troca entre os sítios $-R/2$ por $R/2$ e vice-versa não modifica a física do problema.

O Hamiltoniano de interação de troca, (1.21), é então reescrito na forma [34]:

$$H_J = \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} (\vec{S}_1 + \vec{S}_2) \cdot (J_e C_{\vec{k}'_e} \vec{\sigma} C_{\vec{k}_e} + J_o C_{\vec{k}'_o} \vec{\sigma} C_{\vec{k}_o}) + (\vec{S}_1 - \vec{S}_2) \cdot \left(\sqrt{J_e J_o} C_{\vec{k}'_e} \vec{\sigma} C_{\vec{k}_o} + H.C \right), \quad (1.27)$$

onde

$$J_{e,o}^2 = \frac{J}{2} \left(1 \pm \frac{\text{sen } K_F R}{K_F R} \right), \quad (1.28)$$

são as constantes de acoplamento, J_e e J_o , par e ímpar respectivamente. A dependência da constante acoplamento com o vetor de onda $\vec{k}$ dificulta os cálculos; considerando que exista interesse nas propriedades físicas do sistema para baixas energias, Jones e outros aproximaram o módulo do vetor $\vec{k}$ pelo momento de Fermi, K_F .

A interação $RKKY$, obtida pela teoria de perturbação de segunda ordem, resulta então em:

$$I_0 = 2 \ln 2 (\rho J)^2 \left(\frac{\sin K_F R}{K_F R} \right)^2. \quad (1.29)$$

a qual é uma função que depende da distância entre as impurezas e que se anula quando $R \rightarrow \infty$. A figura 1.9 mostra a dependência correta de I_0 com R , obtida sem a aproximação $|\vec{k}| \rightarrow K_F$.

A interação $RKKY$, tem sido colocada explicitamente em alguns trabalhos [34–37], ainda que ela provenha do acoplamento das impurezas via banda de condução. Contrariamente ao modelo Kondo de uma impureza, onde para temperaturas baixas, somente T_k define a escala de energia do problema, havendo uma universalidade em torno de T_k , no modelo de duas impurezas existe uma competição entre a interação $RKKY$, I_0 , que representa a interação entre os spins localizados dos íons de impureza, e a temperatura Kondo, T_k , que representa a interação entre os spins dos elétrons de condução e os spins das impurezas.

A competição entre I_0 e T_k governa a física do problema de duas impurezas, e levanta uma dúvida: se o estado fundamental do modelo de duas impurezas é um singlete, como no modelo de uma impureza, determinado pela interação indireta entre os elétrons de condução e spin de impureza, ou pela interação direta impureza-impureza.

Jayaprakash, Krishna-murthy e Wilkins [38] foram os que começaram a estudar este comportamento; seu método permitia gerar um Hamiltoniano efetivo a temperatura altas que evoluísse para uma escala sucessiva de energia menores. A teoria de escala termodinâmica, desses autores, integra os graus de liberdade próximas das bordas da banda de condução, produzindo um Hamiltoniano efetivo cujos termos de interação dependem da largura da banda. Essa dependência foi encontrada através de relação de recorrências diferentes, indicando em última análise a dependência das constantes de acoplamento do sistema sobre o Hamiltoniano efetivo. Os autores obtiveram a curva da suscetibilidade magnética da impureza, figura 1.10, para o caso em que os spins interagiam ferromagneticamente, $I_0 > 0$,

Figura 1.9: Curva [6] da interação $RKKY$, $I_0/2D \ln 2(\rho J)^2$ em função de $K_F R$. A separação entre as impurezas, R , está em unidades do inverso do vetor de onda de Fermi. A interação $RKKY$ escalada vale $2 \ln 2$ quando a distância entre impurezas é nula. Essa curva é válida somente para valores pequenos de J .

ou antiferromagneticamente $I_0 < 0$. Os seus resultados são precisos para temperaturas altas, correspondendo a dois momentos locais livres. Entretanto, as suas equações de escala falham para temperaturas menores que $T_k/10$. Assim, a identificação, por eles feito, a situação $I_0 \ll T_k$ como um sistema de dois modelos Kundos isolados, criou controvérsias.

A controvérsia se manifestou quando Varma e Abrahams [39], usando teoria de perturbação encontraram divergências logarítmicas no cálculo da interação entre momentos spins, de modo que a constante de acoplamento entre os spins localizados das impurezas,

I_0 , mesmo sendo muito pequeno não poderia ser desprezível. Apesar de seu método não ser quantitativamente confiável para temperaturas baixas, eles foram os primeiros a prever a forte influência da interação $RKKY$ sobre a temperatura Kondo.

Figura 1.10: Curvas [38] da suscetibilidade magnética $K_B T \chi_{imp} / (g \mu_B)^2$ em função de $\text{Log } T$. Na situação A, onde $T_k \gg |I|$, há uma transição suave do regime de momento local para o regime de impureza congelada. Na situação B, há uma transição abrupta do regime de momento local para o regime de impureza congelada quando os spins das impurezas sob uma interação $RKKY$ antiferromagnética formam um singlete. Na situação C, onde $I \gg T_k$, ou seja ferromagnética, existem vários regimes como indicado no eixo superior da figura, onde T_{kA} e T_{k-} referem-se a esse caso.

Jones e outros [34–37], através do método de grupo de renormalização numérico, mostraram que, mesmo para o caso $I_0 \ll T_K$, existe uma correlação entre os spins dos momentos localizados (a não ser no caso limite em que $I_0 = 0$).

Figura 1.11: Representação esquemática [35] da competição entre a interação $RKKY$, I_0 e a temperatura Kondo T_K , para o modelo Kondo de duas impurezas. A comparação entre a razão I_0/T_K define o regime que predomina para temperaturas próximas a $0^\circ K$. Surge um ponto crítico instável quando $I_0/T_K = -2.2$.

Nesse cálculo aparece também uma competição entre I_0 e T_K , figura 1.11, que define dois pontos fixos estáveis: (i) para $I_0 \rightarrow -\infty$, a interação antiferromagnética forte $RKKY$ acopla os dois spins localizados das impurezas, de forma que eles formam um estado fundamental singleto, e estão completamente desacoplados da banda de condução, e portanto, o deslocamento de fase dos elétrons de condução é nulo; esse ponto fixo é denominado de

ponto fixo de impurezas acopladas. De outra forma, (ii) para $I_0 \rightarrow \infty$ a interação é ferromagnética; as impurezas se acoplam aos elétrons de condução ao seu redor, porém os outros elétrons sofrem um deslocamento de fase de $\pi/2$; esse ponto fixo denomina-se ponto fixo de impureza congelada. Os deslocamentos de fase diferentes nos dois pontos fixos os tornam distintos.

Figura 1.12: Contribuição da impureza para a suscetibilidade uniforme (χ') e *staggered* (χ'_s) e o coeficiente do calor específico em função da razão entre a interação *RKKY* e a temperatura Kondo para o modelo Kondo, sendo $\rho J = -0.25$. Próximo a $R = 0$ ($I_0/T_K = 6.42$) existe um ponto fixo ferromagnético estável, sendo que $\chi'_s = \gamma'$ e $\chi' = 2\chi'_s$ divergem. No regime antiferromagnético, χ'_s e γ divergem no ponto fixo instável que ocorre para $I_0/T_K = -2.2$, indicado pela linha vertical sobre o eixo I_0/T_K , enquanto há um patamar na curva de χ' .

Essa diferença de comportamento entre os dois pontos fixos estáveis é separada por um ponto crítico, sendo identificado como um ponto fixo instável localizado em $I_0/T_k \simeq -2.2$. Consequentemente, para $I_0 > -2.2T_k$, no regime ferromagnético, o estado fundamental é definido pelo ponto fixo de impureza congelada e para $I_0 < -2.2T_k$, no regime antiferromagnético o estado fundamental é definido pelo ponto fixo de impurezas acopladas.

Uma importante questão que passou a ser discutida no modelo de duas impurezas, foi então a existência ou não desse ponto fixo instável, em $I_0 \equiv -2.2T_k$, já que nos cálculos de Jones, usando o método de grupo de renormalização numérico, as propriedades dinâmicas e termodinâmicas apresentam comportamentos anômalos próximos a esse ponto. Assim, por exemplo, a suscetibilidade magnética *staggered* assim como o calor específico do sistema de duas temperaturas, resultados obtidos por Jones na figura 1.12, divergem para valores de I_0/T_k próximos a -2.2 .

Affleck e Ludwig [40], em 1992, confirmaram os resultados obtidos por Jones, através de métodos da invariância conforme, isto é, eles confirmam a existência do ponto crítico, o qual deve acontecer em todo Hamiltoniano Kondo que possui simetria partícula-buraco.

E no entanto, contrariamente a esses resultados Fye e Hirsch [41, 42] usando método de Monte Carlo, e Schlottmann e Rasul [43] usando o tratamento do grupo de renormalização numérico, mostraram que as propriedades termodinâmicas desse sistema são finitas, inexistindo, portanto, o ponto crítico instável.

1.3.2 Hamiltoniano de Falicov, Kimball e Ramírez

Assim como no modelo Kondo de duas impurezas se faz uma extensão do modelo Kondo de uma impureza para estudar sistemas eletrônicos correlacionados, nesta seção, para descrever o sistema de duas impurezas, faremos uma extensão do Hamiltoniano de Vigman e Finkelshtein [22] ou de Falicov, Kimball e Ramírez [25]. O fato que nos motiva a descrever o modelo de duas impurezas através do Hamiltoniano de Falicov, Kimball e Ramírez é que

o sistema desprovido de spins e, portanto, o torna simples numericamente. Como já foi observado no Hamiltoniano de Vigman e Finkelshtein de impureza única, o custo do tempo computacional para o cálculo de propriedades termodinâmicas, usando o método do grupo de renormalização numérico, é menor que em outros Hamiltonianos. Dada a sua possível equivalência com o Hamiltoniano Kondo, o Hamiltoniano de Falicov e Kimball poderá ser de grande contribuição para que se compreenda melhor o problema de sistemas de muitos corpos, e servirá para testarmos a eficiência do nosso método.

O Hamiltoniano de Falicov, Kimball e Ramírez [25, 26] (sem spins), para o modelo de duas impurezas é, então, descrito como:

$$H_{FK} = H_c + H_i + H_{i-c} + H_G \quad (1.30)$$

onde,

$$H_c = \sum_{\vec{k}} \varepsilon_{\vec{k}} C_{\vec{k}}^{\dagger} C_{\vec{k}} \quad (1.31)$$

representa os estados da banda condução de um metal hospedeiro. $C_{\vec{k}}^{\dagger}$ ($C_{\vec{k}}$) cria (aniquila) um elétron na banda de condução com energia $\varepsilon_{\vec{k}}$,

$$H_i = \varepsilon_f (C_{f1}^{\dagger} C_{f1} + C_{f2}^{\dagger} C_{f2}) \quad (1.32)$$

representa os estados das duas impurezas $C_{f1}^{\dagger}$ (C_{f1}) cria (aniquila) um elétron no nível 1 com energia ε_f ,

$$H_{i-c} = V \sum_{\vec{k}} [C_{\vec{k}}^{\dagger} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}/2} C_{f1} + C_{\vec{k}}^{\dagger} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}/2} C_{f2} + H.C.] \quad (1.33)$$

representa o acoplamento entre os estados de impurezas e de condução, permitindo assim uma transferência de carga do nível de impureza para a banda de condução, via a interação V , e

$$H_G = G \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} \left[C_{\vec{k}}^\dagger C_{\vec{k}'} e^{i(\vec{k}-\vec{k}') \cdot \vec{R}/2} C_{f1} C_{f1}^\dagger + C_{\vec{k}}^\dagger C_{\vec{k}'} e^{-i(\vec{k}-\vec{k}') \cdot \vec{R}/2} C_{f2} C_{f2}^\dagger \right], \quad (1.34)$$

representa a interação eletrostática entre um elétron localizado no estado de impureza e os elétrons da banda de condução, onde $\vec{R}$ é a distância entre as impurezas.

No capítulo 3 e 4 deste trabalho, faremos uma discussão mais detalhada do Hamiltoniano de Falicov, Kimball e Ramírez, assim como uma aplicação do nosso método numérico a esse modelo também será apresentado. Consequentemente, analisaremos as relações existentes entre o Hamiltoniano de Falicov, Kimball e Ramírez (sem spins) e o Hamiltoniano Kondo (com spins), para o modelo de duas impurezas, a fim de calcularmos as propriedades termodinâmicas do sistema.

1.4 Resultados recentes

O Hamiltoniano de Anderson ou de Kondo para o modelo de duas impurezas tem sido ainda assunto de muitas investigações, como mencionamos anteriormente, já que um entendimento completo de suas propriedades físicas não tem sido alcançado. O quadro resultante da competição entre a interação $RKKY$, I_0 , e a temperatura Kondo, T_k , ainda domina o problema desde o aparecimento do ponto crítico instável predito por Jones e outros [34–37], no modelo Kondo é confirmado por Affleck e Ludwig [40]. Contrariamente, nos cálculos feitos com o Hamiltoniano de Anderson pelo método de Monte Carlo Quântico [41, 42], Slave Boson [44], e técnicas de grupo de renormalização numérica [45–47], não foi descoberta divergência na suscetibilidade *staggered* no modelo de duas impurezas.

Neste trabalho, uma nova abordagem do grupo de renormalização numérica, através de dois parâmetros de discretização Λ e z , os quais são essenciais nos cálculos de propriedades de excitações [48–51], foi empregada o Hamiltoniano de Anderson de uma impureza e o Hamiltoniano de Falicov e Kimball de dois centros, para o cálculo de suas propriedades termodinâmicas.

Paralelamente ao nosso trabalho; Silva e Oliveira [52] desenvolveram uma outra técnica de cálculo, ligeiramente diferente da nossa, e a aplicaram no modelo de Anderson de duas impurezas (com spins). Usando simetria de paridade para o problema atribuem aqueles autores valores diferentes para o parâmetro z nas partes par e ímpar da banda de condução. Essa nova técnica, assim como a que nós desenvolvemos, reduz o custo do tempo computacional com o erro implícito do grupo de renormalização numérico, e permitindo trabalhar com valores grandes do parâmetro de discretização Λ .

Para o modelo de Anderson, esses autores obtiveram os diagramas de fluxo de energia e suscetibilidade magnética da impureza para o limite de alta correlação Coulombiana na impureza. Para o limite de acoplamento ferromagnético, um efeito Kondo de dois estágios é obtido, figura 1.13 (a). Para o acoplamento antiferromagnético uma competição entre o efeito

Kondo e a interação $RKKY$ antiferromagneticamente é observado. A defasagem no estado fundamental Kondo é de $\pi/2$ enquanto nenhuma defasagem é obtida no estado singlete antiferromagnético, como são apresentados nas figuras 1.14 (a) e 1.14 (b) respectivamente.

O ponto crítico entre o estado singlete Kondo e o singlete antiferromagnético se manifesta nos diagramas de fluxo de energia, mantendo as energias num patamar constante, indicando assim que a suscetibilidade magnética deve se anular no ponto crítico representado na figura 1.13 (b), pelos espaços vazios sobre o eixo horizontal.

Figura 1.13: (a) e (b) Curvas [52] da suscetibilidade magnética da impureza $K_B T \chi_{imp} / (g \mu_B)^2$ em função de $K_B T/D$ para o modelo de Anderson de duas impurezas. Na figura (a) no limite de acoplamento ferromagnético aparece um efeito Kondo de dois estágios. Na figura (b) para o acoplamento antiferromagnético existe uma competição entre o efeito Kondo e a interação $RKKY$.

Figura 1.14: (a) e (b) diagramas de fluxo de energia [52] em função do número de iteração ímpar. As figuras (a) e (b) se complementam, mostrando que há mudança de defasagem, do estado Kondo para o estado antiferromagnético, ou seja de $\pi/2$ para zero, respectivamente.

1.5 Organização geral do trabalho

Este capítulo foi utilizado para fazer um histórico do estudo de impurezas magnéticas imersas em metais não magnéticos e, portanto, apresentamos modelos e métodos utilizados para a compreensão de sistemas eletrônicos correlacionados, objetivando obter resultados necessários para a comparação com o nosso trabalho.

No capítulo 2 é desenvolvido uma técnica de cálculo, que é uma extensão do grupo de renormalização numérico, originalmente desenvolvido por Wilson [5], a qual é aplicada ao modelo de Anderson de nível ressonante de uma impureza. Resultados para a suscetibilidade magnética da impureza são obtidos e comparados com os de outros autores [10, 11, 30].

No capítulo 3 é apresentado um procedimento numérico, através do grupo de renormalização, para diagonalizar o Hamiltoniano de Falicov, Kimball e Ramírez para o sistema de duas impurezas. São discutidos alguns casos particulares do modelo. São calculadas e discutidas as suscetibilidades carga do sistema, incluindo aquele em que $R \rightarrow \infty$ isto é, as impurezas estão infinitamente afastadas e o modelo recai no de uma impureza.

No capítulo 4 objetivamos verificar se há equivalência entre o Hamiltoniano de Falicov, Kimball e Ramírez e o Hamiltoniano Kondo para o modelo de duas impurezas; inicialmente fizemos uma análise qualitativa dos modelos, deduzindo expressões que relacionam os dois Hamiltonianos. Posteriormente, mostramos a não equivalência entre os modelos incluindo a interação $RKKY$ no Hamiltoniano. Calculamos a suscetibilidade de carga da impureza para vários valores da interação $RKKY$, I_0 e da distância entre impurezas, R , e comparamos com os resultados obtidos por outros autores [36, 37, 52].

No capítulo 5 resumimos as conclusões gerais deste trabalho e apresentamos sugestões para os usos das técnicas aqui envolvidas.

Capítulo 2

Extensão do método generalizado do grupo de renormalização numérico para o cálculo de propriedades termodinâmicas - Método intercalado

2.1 Introdução

O método do grupo de renormalização numérico foi desenvolvido objetivando calcular a contribuição das impurezas para as propriedades termodinâmicas dos metais. Inicialmente foi aplicado no cálculo da suscetibilidade magnética dependente da temperatura para o modelo Kondo [5], e o método de Anderson [15–17], nas ligas magnéticas diluídas, resultados já mencionados, no capítulo 1.

Neste capítulo apresentamos uma nova técnica de cálculo, uma extensão do grupo de renormalização numérico, para o cálculo de propriedades termodinâmicas de impurezas em metais, que denominamos de método *intercalado* do grupo de renormalização numérico. Para o cálculo numérico de uma dada propriedade, comparada com o método original [5], o método *intercalado* produz a mesma precisão com o custo computacional substancialmente menor. Ele portanto, supera um obstáculo que tem limitado as aplicações do método do grupo de renormalização numérico.

O procedimento baseia-se na discretização logarítmica da banda de condução. Um parâmetro adimensional $\Lambda > 1$, a razão entre duas energias discretas sucessivas, controla essa aproximação e define o tempo de custo de um dado cálculo computacional. Para $\Lambda \rightarrow 1$, o limite contínuo é recuperado, mas enquanto o procedimento se torna exato, o custo do cálculo da função de partição de um Hamiltoniano modelo se torna ilimitado. Por outro lado, aumentando-se Λ , aquele custo diminui exponencialmente com $1/\ln \Lambda$, às custas da precisão computacional.

Argumentos analíticos [5], felizmente, mostram que as médias termodinâmicas dependem fracamente do parâmetro de discretização Λ . Logo, espera-se que médias numéricas com $\Lambda \leq 3$ estejam dentro de alguns por cento do limite exato, como podemos observar da curva suscetibilidade representada pela figura 1.5. Por isso, o limite superior, $\Lambda = 3$, tem sido tomado como padrão para cálculos de $\chi_{imp}(T)$.

Com $\Lambda = 3$, cálculos numéricos das propriedades termodinâmicas para modelos de

uma impureza de spin degenerado são econômicos. Infelizmente, o custo computacional aumenta exponencialmente com a degenerescência dos estados de condução e com o número de impurezas. Essa limitação obstrui aplicações do método.

Um procedimento generalizado do grupo de renormalização numérico, baseado na discretização modificada da banda de condução, foi descrito por Yoshida e outros [48]. Esta extensão, desenvolvida para cálculos de propriedades de excitação em modelos de impurezas, foi testada em cálculos computacionais de regra de ouro [48–51]. Tais estudos indicam que as probabilidades de transição computadas dependem tão fracamente do parâmetro de discretização Λ que taxas calculadas com $\Lambda = 10$ tem um desvio desprezível do limite contínuo.

Nesse capítulo, nós adaptamos o procedimento do grupo de renormalização generalizado para o cálculo de propriedades termodinâmicas. Também discutimos os desvios dependentes de Λ das médias calculadas daqueles do limite contínuo e mostramos que para um dado Λ , comparado com o procedimento padrão [5], o método *intercalado* produz desvios consideravelmente menores; médias dentro de uma faixa de percentagem do limite contínuo podem ser obtidas com $\Lambda = 10$. Embora o desenvolvimento do método *intercalado* seja concentrado neste capítulo, e aplicado, como exemplo ilustrativo, ao cálculo da suscetibilidade magnética para o modelo de Anderson ($U = 0$) de uma impureza, devemos enfatizar que com o método *intercalado*, o cálculo da suscetibilidade da impureza dependente temperatura para o modelo de duas impurezas torna-se possível em estações de trabalho enquanto o mesmo cálculo pelo método padrão seria impraticável mesmo em um supercomputador. No capítulo 3 e 4 faremos uma aplicação desse método ao Hamiltoniano de Falicov, Kimball e Ramírez de duas impurezas com o intuito de mostrar a sua potencialidade e na seqüência verificar se ele é equivalente ao Hamiltoniano Kondo.

2.2 Método generalizado do grupo de renormalização

O método do grupo de renormalização numérico, desenvolvido com a finalidade de calcular a contribuição da impureza para as propriedades termodinâmicas em metais, permite tratar problemas com muitos graus de liberdades acoplados e identificar aqueles que são invariantes sob uma determinada transformação da escala de energia, que tanto pode ser a temperatura, em problemas termodinâmicos como a frequência em problemas dinâmicos.

Num metal simples, a única energia característica é a energia de Fermi ε_F . Sabemos que um sistema metálico no estado fundamental, isto é a $T = 0$, possui todos os níveis abaixo do nível de Fermi ocupados e acima desse nível os estados vazios. Assim, podemos estudar o comportamento da banda de condução analisando as várias escalas de energias que podem ser excitadas termicamente.

Vejamos através da figura 2.1 (a), a apresentação esquemática da banda de condução onde, em princípio, são possíveis excitações elétron-buraco com energias de 0 a $2D$.

Inicialmente, a $T = 0$, o sistema está no estado fundamental; à medida que a temperatura cresce, isto é, a energia de excitação aumenta, tornam-se acessíveis escalas de energias crescentes, sendo que em cada uma dessas escalas o número de níveis acessíveis é infinito, pois a banda de condução é contínua. Esse fato traz dificuldades para a abordagem numérica; assim é necessário que se faça uma seleção adequada desses níveis.

Através do grupo de renormalização numérico, desenvolvido por Wilson [5], foi possível considerar somente um grupo desses níveis, fazendo-se uma discretização logarítmica da banda de condução com o intuito de preservar uma característica da banda: ser invariante por transformação de escala.

Na figura 2.1 (b), mostramos a mesma banda de condução da figura 2.1 (a), ampliada por um fator Λ , e assim podemos ter excitações partícula-buraco com energias de zero a $2\Lambda D$. Podemos observar que para pequenas excitações em torno do nível de Fermi, aparecem energias na banda ampliada que também ocorrem na banda original. Nesse caso, vale dizer

que as propriedades físicas nas duas situações são iguais, sendo o sistema invariante por uma transformação de escala de energia. Diz-se que o sistema se encontra num ponto de fixo, de uma transformação do grupo de renormalização.

Figura 2.1: A figura (a) representa a banda de condução de largura $2D$, sendo simétrica em relação a energia de Fermi ε_F , enquanto a figura (b) é a banda de condução original ampliada por um fator Λ . Observe que excitações próximas a ε_F são indistinguíveis nas duas bandas, enquanto excitações grandes como ε_4 , não possuem correspondentes na banda original.

Por outro lado, devido à impureza, surgem na figura 2.1 (b) escalas que não existiam na banda. Nesse caso, há uma quebra da invariância. Em particular essa quebra é devida ao termo do Hamiltoniano de hibridização, o qual acopla a banda de condução com a impureza. O sistema se encontra num regime de transição ou *crossover* de um ponto fixo para outro ponto fixo, para temperatura da ordem da escala de energia ε_d .

Em consequência, a banda de condução do metal responde pelo comportamento do sistema no ponto fixo enquanto a impureza é responsável pelo *crossover* entre os pontos fixos. O ponto fixo na teoria de grupo de renormalização numérica é muito importante, pois nesse regime o sistema, em geral, se rende a um tratamento numérico simples, possibilitando obter expressões analíticas para as propriedades físicas; o mesmo não acontece no regime de *crossover*. Na seção 1.3.1, apresentamos um exemplo qualitativo, dos pontos fixos do Hamiltoniano Kondo obtidos por Wilson.

Portanto, a região de *crossover* representa a maior dificuldade no cálculo das propriedades físicas do problema, o que conduziu Wilson, no método de grupo de renormalização, a tratar a impureza de maneira exata, e fazer aproximações na banda de condução. Assim, ele representou o número infinito de estados contínuos na banda de condução por um conjunto discreto de estados, os quais deveriam manter as propriedades fundamentais da banda contínua, pelo menos os próximos ao nível de Fermi. A discretização desses estados será discutida na seção seguinte.

2.2.1 Discretização logarítmica da banda de condução

Com a finalidade de estudar propriedades físicas do sistema, próximo ao nível de Fermi, define-se uma banda de condução, de intervalo de energia $[-D, D]$ relativo ao nível de Fermi, onde $\varepsilon_F = 0$, separa os níveis preenchidos dos níveis vazios.

O procedimento original [5] baseia-se na discretização logarítmica da banda de condução de metal hospedeiro, ilustrado na figura 2.2, o qual envolve dois parâmetros de discretização, Λ e z . O parâmetro adimensional $\Lambda > 1$, o qual é a razão entre duas energias discretas sucessivas, define essa aproximação. Quando $\Lambda \rightarrow 1$ o limite contínuo é recuperado e o procedimento torna-se exato. O parâmetro z , é definido no intervalo $0 < z \leq 1$. Quando $z = 1$, a discretização original é recuperada.

Figura 2.2: A banda de condução é logaritmicamente discretizada pelos parâmetros Λ e z , que definem uma seqüência de intervalos para $\Lambda > 1$ e $0 < z \leq 1$.

Na representação da banda de condução no espaço - $\vec{k}$, no intervalo $[0, 1]$, é definido uma seqüência infinita de intervalos da forma: $D \geq \epsilon_{\vec{k}} > D\Lambda^{-z}$, $D\Lambda^{-z} > \epsilon_{\vec{k}} > D\Lambda^{-z-1}$... $D\Lambda^{1-z-m} > \epsilon_{\vec{k}} > D\Lambda^{-z-m}$, onde uma seqüência de energias negativas são igualmente definidas no intervalo $[-1, 0]$, sendo $m = 1, 2, 3, 4, \dots$. A razão entre todos os intervalos é Λ , exceto o primeiro, onde a razão é Λ^z . Observe que o tamanho do intervalo diminui exponencialmente à medida que se aproxima do nível de Fermi, com isso descrevendo melhor o contínuo em torno dele. Assim, podemos representar as energias compreendidas nesse intervalo, por uma relação de dispersão linear:

$$\epsilon_{\vec{k}} = v_{\vec{k}} k \cong v_F \frac{k}{K_F} = D \frac{k}{K_F} \quad (2.1)$$

onde, $\vec{v}_F$ é a velocidade de Fermi. K_F é o momento de Fermi, em unidades apropriadas é igual à unidade. A energia de condução $\epsilon_{\vec{k}}$ e o momento $\vec{k}$ são medidos do nível de Fermi e do momento de Fermi respectivamente.

2.2.2 Base de estados discretos

O Hamiltoniano que representa a banda de condução do metal hospedeiro

$$H_{bc} = \sum_{\vec{\sigma}, \vec{k}=0}^{\infty} \epsilon_{\vec{k}} C_{\vec{k}, \vec{\sigma}}^{\dagger} C_{\vec{k}, \vec{\sigma}} \quad (2.2)$$

onde está inicialmente escrito na base operadores de elétrons de condução $C_{\vec{k},\sigma}$; ele passará a seguir por uma transformação de base para que se possa desacoplar todas as escalas de energia.

Para cada intervalo discreto, existe uma infinidade de maneiras de seus operadores $C_{k'}$ s se combinarem linearmente. Aqui consideraremos as combinações que estão mais localizadas em redor do sítio de impureza. Assim, em cada intervalo entre níveis de energia, figura 2.2, se associa um conjunto completo de funções ortonormais:

$$\psi_{l,m}^{(\pm)}(k) = \begin{cases} \frac{\Lambda^{\frac{m+z}{2}}}{(1 - \Lambda^{-1})^{1/2}} \exp \left[\pm \frac{2\pi i \Lambda^{m+z}}{1 - \Lambda^{-1}} l k \right], & \Lambda^{1-z-m} > \pm k > \Lambda^{-z-m} \\ 0, & \text{fora do intervalo,} \end{cases} \quad (2.3)$$

e

$$\Phi_l^{(\pm)}(k) = \begin{cases} \frac{1}{(1 - \Lambda^{-z})^{1/2}} \exp \left[\pm \frac{2\pi i}{1 - \Lambda^{-z}} l k \right], & 1 > \pm k > \Lambda^{-z} \\ 0, & \text{fora do intervalo,} \end{cases} \quad (2.4)$$

onde $\pm$ representa os valores positivo e negativo da energia. Projetando os operadores $C_{\vec{k}}$ nessa base, resulta

$$C_{\vec{k}} = \sum_l \left[a_l \Phi_l^{(+)}(k) + b_l \Phi_l^{(-)}(k) \right] + \sum_{l,m} \left[a_{l,m} \psi_{l,m}^{(+)}(k) + b_{l,m} \psi_{l,m}^{(-)}(k) \right] \quad (2.5)$$

onde, os coeficientes da eq. (2.5) formam um conjunto completo e discreto de operadores fermiônicos, escritos na forma

$$a_l = \int_{-1}^1 dk \left(\Phi_l^{(+)}(k) \right)^* C_k, \quad b_l = \int_{-1}^1 dk \left(\Phi_l^{(-)}(k) \right)^* C_k \quad (2.6)$$

$$a_{l,m} = \int_{-1}^1 dk \left(\psi_{l,m}^{(+)}(k) \right)^* C_k, \quad b_{l,m} = \int_{-1}^1 dk \left(\psi_{l,m}^{(-)}(k) \right)^* C_k.$$

Sabemos que a discretização da banda de condução não afeta o Hamiltoniano da impureza, H_{imp} definida no modelo de Anderson ($U = 0$) como

$$H_{imp} = \varepsilon_d C_d^\dagger C_d, \quad (2.7)$$

onde a energia ε_d está associada com cada elétron no sítio da impureza, portanto sendo independente dos $C_{k's}$.

Com a finalidade de fazer com que o Hamiltoniano de interação, H_{int} , que acopla a impureza com os estados de condução, não seja afetada pela discretização da banda de condução, pensemos agora em modificar esse termo.

Supõe-se que a impureza interage somente com elétrons no estado de Wannier

$$f_0 = \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_{\vec{k}, \vec{\sigma}} C_{\vec{k}, \vec{\sigma}} \quad (2.8)$$

centrado no sítio da impureza. Assim, o Hamiltoniano de interação é escrito na forma:

$$H_{int} = \sqrt{2}V (C_d^\dagger f_0 + h.c.). \quad (2.9)$$

Descrevendo f_0 em termos dos operadores definidos pela eq. (2.6) obtemos

$$f_0 = \left(\frac{1 - \Lambda^{-z}}{2} \right)^{1/2} (a_0 + b_0) + \left(\frac{1 - \Lambda^{-1}}{2} \right)^{1/2} \sum_{m=1}^{\infty} \Lambda^{-\frac{m+z}{2}} (a_{0,m} + b_{0,m}). \quad (2.10)$$

Podemos observar da eq. (2.10) que o operador f_0 , se acopla apenas com o estado $l = 0$. Consequentemente a impureza interage com a banda de condução, somente através do estado $l = 0$. Assim, o nosso problema tridimensional fica efetivamente reduzido a um problema unidimensional.

Já o Hamiltoniano de condução, pode ser escrito nessa nova base. Invertendo as eqs. (2.6), substituindo na eq. (2.2) e usando a relação de dispersão (2.1), obtemos

$$\begin{aligned}
 H_{bc} = & \frac{1 + \Lambda^{-z}}{2} D \sum_l (a_l^\dagger a_l - b_l^\dagger b_l) + \frac{1 + \Lambda^{-1}}{2} D \sum_{l,m} \Lambda^{-(m+z)} (a_{l,m}^\dagger a_{l,m} - b_{l,m}^\dagger b_{l,m}) + \\
 & + \frac{1 - \Lambda^{-z}}{2\pi i} D \sum_m \sum_{l \neq l'} (a_l^\dagger a_{l'} - b_l^\dagger b_{l'}) \exp \left[\frac{2\pi i}{1 - \Lambda^{-z}} (l - l') \right] + \\
 & + \frac{1 - \Lambda^{-1}}{2\pi i} D \sum_m \sum_{l \neq l'} \Lambda^{-(m+z)} (a_{l,m}^\dagger a_{l',m} - b_{l,m}^\dagger b_{l',m}) \exp \left[\frac{2\pi i}{1 - \Lambda^{-1}} (l - l') \right]. \quad (2.11)
 \end{aligned}$$

Por meio dessa equação, podemos observar que os dois últimos termos são proporcionais a $1 - \Lambda$, os quais se anulam no limite $\Lambda \rightarrow 1$ do contínuo. Assim, nesse limite vamos desprezar os estados com $l \neq 0$ em relação a $l = 0$ [5]. Portanto, a projeção do Hamiltoniano da banda de condução sobre a base discreta é uma aproximação controlada por Λ . Desde que os cálculos numéricos, na prática, só podem ser realizados, com $\Lambda > 1$, o procedimento só se justifica se as propriedades físicas calculadas convergirem rapidamente para o limite contínuo.

O Hamiltoniano de condução será então reescrito na forma

$$H_{bc} = E_0(z, \Lambda)(a_0^\dagger a_0 - b_0^\dagger b_0) + \sum_{m=1}^{\infty} E_m(z, \Lambda)(a_{0,m}^\dagger a_{0,m} - b_{0,m}^\dagger b_{0,m}) \quad (2.12)$$

onde,

$$\begin{aligned}
 E_0 &= \frac{1 + \Lambda^{-z}}{2} D \\
 \text{e} \\
 E_m &= \frac{1 + \Lambda^{-1}}{2} D \Lambda^{1-z-m}
 \end{aligned} \quad (2.13)$$

são as energias cinéticas médias correspondentes aos intervalos da figura 2.2.

2.2.3 Truncamento da base

A energia cinética do sistema, definida pela eq. (2.12), é uma série cujos termos formam uma seqüência infinita que não se pode tratar numericamente. Portanto, para diagonalizar o Hamiltoniano, devemos truncar a série. Porém, como nessa base a impureza ainda se acopla com os estados de condução, o truncamento poderia afetar o cálculo das propriedades físicas do sistema. Para evitar isso, Wilson [5] definiu uma nova base de estados discretos, os quais estão associados os operadores $\{f_n\}$, gerados a partir do operador f_0 , eq. (2.10). Para reescrever a banda de condução nessa nova base, onde a impureza se acopla diretamente somente com o estado f_0 , ele usou um procedimento equivalente a construção de Lanczos [53], o qual transforma a banda de condução na forma codiagonal:

$$H_{bc} = \sum_{\sigma, n=0}^{\infty} \varepsilon_n^z (f_{n,\sigma}^\dagger f_{n+1,\sigma} + h.c.). \quad (2.14)$$

Alguns autores [48–51] têm calculado os coeficientes ε_n^z , resolvendo iterativamente a seguinte relação de recorrência:

$$\prod_{n=0}^N (\varepsilon_n^z)^2 = F_N(z, \Lambda) - [(\mathcal{H}_{N+1})^{2N+2}]_{11} \quad (2.15)$$

onde

$$F_N(z, \Lambda) = (1 - \Lambda^{-z})[E_0(z, \Lambda)]^{2N+2} + (1 - \Lambda^{-1}) \sum_{m=1}^{\infty} \Lambda^{1-z-m} [E_m(z, \Lambda)]^{2N+2}. \quad (2.16)$$

$\mathcal{H}_{N+1}$ é uma matriz $(N+1) \times (N+1)$, cujos elementos de matriz são:

$$[\mathcal{H}_{N+1}]_{i,j} = \varepsilon_{i-1}^z \delta_{i,j-1} + \varepsilon_{j-1}^z \delta_{j,i-1}, \quad i, j = 1, 2, \dots, N+1 \quad (2.17)$$

e $E_0(z, \Lambda)$ e $E_m(z, \Lambda)$ as energias cinéticas médias definidas na eq. (2.13). Para um dado Λ e z fixos, essas energias formam um conjunto discreto. Quando z varia de zero a 1, elas cobrem toda a banda de condução.

Para $N = 0$, a matriz $\mathcal{H}_1$, possui um único elemento $[\mathcal{H}_1]_{11} = 0$, assim o 2º termo da eq. (2.15) se anula, e ε_0^z pode então ser determinado como sendo:

$$(\varepsilon_0^z)^2 = (1 - \Lambda^{-1}) \sum_{m=1}^{\infty} \Lambda^{1-z-m} [E_m(z, \Lambda)]^2 + (1 - \Lambda^{-z}) [E_0(z, \Lambda)]^2. \quad (2.18)$$

Para $N > 0$, a eq. (2.16) determina $F_N(z, \Lambda)$, a matriz $\mathcal{H}_{N+1}$ pode ser calculada numericamente da eq. (2.17) considerando que os $\varepsilon_0^z, \varepsilon_1^z, \dots, \varepsilon_{N-1}^z$, já tenham sido computados. Nesse processo iterativo a eq. (2.15), então determina ε_n^z .

Para valores grandes de N , os coeficientes ε_n^z podem ser descritos por uma expressão aproximada [48]:

$$\varepsilon_n^z = \frac{1 + \Lambda^{-1}}{2} D \Lambda^{1-z-n/2}. \quad (2.19)$$

Na prática, para $N \cong 10$, os ε_n^z são calculados pela eq. (2.19) com uma precisão de quatro ou mais casas decimais.

Uma vez que os ε_n^z são determinados, a eq. (2.14), que representa a banda de condução, ainda não pode ser diagonalizada numericamente pois continua sendo uma série infinita. Para escolhermos um valor limite de N para truncar a série, focalizemos nossa atenção nas escalas de energias que caracterizam as propriedades físicas que devemos computar. Em particular, nos cálculos de propriedades termodinâmicas, a uma temperatura T , a escala de energia de interesse é $\varepsilon_T = K_B T$. Energias de excitações significativamente menores que ε_T no Hamiltoniano podem ser desconsideradas.

Assim, se escolhermos um inteiro N tal que

$$\varepsilon_N^{(z)} \ll K_B T, \quad (2.20)$$

ou quantitativamente,

$$\varepsilon_N^{(z)} = \bar{\beta} K_B T \quad (2.21)$$

onde $\bar{\beta}$ é um valor pequeno, a soma infinita da série da eq. (2.14) pode ser truncado em um dado valor de N .

O Hamiltoniano de condução truncado pode ser escrito como:

$$H_{bc} = \sum_{\sigma, n=0}^{N-1} \varepsilon_n^z (f_{n,\sigma}^\dagger f_{(n+1),\sigma} + h.c.). \quad (2.22)$$

O Hamiltoniano descrito pela eq. (2.22) é bastante apropriado para o tratamento numérico de diagonalização. No entanto, para definir uma transformação de grupo de renormalização o Hamiltoniano modelo necessita ser escalado. Para esse efeito é escolhido um fator de escala que faça com que a menor energia codiagonal, ε_{N-1}^z , escale para a unidade.

2.3 Diagonalização do Hamiltoniano de Anderson

O Hamiltoniano do modelo, discretizado, escalado, e truncado, tem a forma

$$H_N = \frac{1}{D_N} \left[\sum_{\sigma, n=0}^{N-1} \varepsilon_n^{(z)} (f_{n,\sigma}^\dagger f_{n+1,\sigma} + h.c.) + \varepsilon_d C_d^\dagger C_d + \sqrt{2}V(C_d^\dagger f_0 + h.c.) \right], \quad (2.23)$$

onde o fator de escala, D_N , escolhido apropriadamente é dado por

$$D_N = \frac{1 - \Lambda^{-1}}{2} D \Lambda^{-(N-1)/2-z+1}, \quad (2.24)$$

e a transformação do grupo de renormalização τ que leva H_N em H_{N+1} é dada pela relação de recorrência:

$$\tau[H_N] = H_{N+1} = \Lambda^{1/2} H_N + \frac{1}{D_N} \varepsilon_n^{(z)} (f_{n,\sigma}^\dagger f_{n+1,\sigma} + h.c.), \quad (2.25)$$

a qual permite obter a $(N+1)$ -ésima iteração a partir da N -ésima. O procedimento iterativo da diagonalização mostra que o fator $\Lambda^{1/2}$ que intensifica H_N é equivalente a escolher uma unidade de energia cada vez mais baixa para se expressar o Hamiltoniano. Essa equação de recorrência faz com que as menores energias sejam da ordem da unidade.

Desde que o Hamiltoniano de condução não tem escala de energia característica, seus autovalores permanecem invariante sob a transformação de escala, em contrário aos Hamiltonianos de impurezas e interação, que geralmente têm energias características e cujos autovalores são substancialmente alterados sob a transformação do grupo de renormalização. Isso constitui o conceito fundamental dos Hamiltonianos de ponto fixo.

A diagonalização numérica da banda de condução mostra que para N grande, os autovalores se repetem quando passam de N para $N+2$, mostrando que a banda de condução é um ponto fixo da transformação τ^2 , isto é,

$$H_{bc_N} = \tau^2[H_{bc_N}]. \quad (2.26)$$

Devemos ressaltar, aqui que existem dois procedimentos numéricos para se diagonalizar H_N . Um deles é um processo iterativo em N , que gera configurações de muitos corpos a partir daquelas de $N = 0$, obtidas da eq. (2.25). Um outro procedimento é obtido de estados de partículas independentes através de Hamiltonianos quadráticos associado a H_N e em seguida constróem-se os estados de muitos corpos necessários para o problema.

No modelo de Anderson com $U = 0$, diagonalizamos o Hamiltoniano segundo o último procedimento.

Para simplificar a notação, definimos constantes adimensionais:

$$\begin{aligned} \tilde{\varepsilon}_d^z &= \frac{2\Lambda^{z-1}}{D(1 + \Lambda^{-1})} \varepsilon_d, \\ \tilde{V}^z &= \frac{2\sqrt{2}\Lambda^{z-1}}{D(1 + \Lambda^{-1})} V, \\ \tilde{\varepsilon}_n^z &= \frac{2\Lambda^{n/2+z-1}}{D(1 + \Lambda^{-1})} \varepsilon_n. \end{aligned} \quad (2.27)$$

A eq. (2.23) é então, reescrita na forma:

$$H_N = D\Lambda^{(N-1)/2} \left[\sum_{\sigma, n=0}^{N-1} \Lambda^{-n/2} \tilde{\varepsilon}_n^z (f_{n,\sigma}^\dagger f_{n+1,\sigma} + h.c.) + \tilde{\varepsilon}_d^z C_d^\dagger C_d + \tilde{V}^z (C_d^\dagger f_0 + h.c.) \right]. \quad (2.28)$$

Na seqüência, necessitaremos dos autovalores do Hamiltoniano da banda de condução e do Hamiltoniano total, separadamente, para o cálculo de suas propriedades físicas na seção seguinte. Inicialmente, diagonalizaremos o Hamiltoniano da banda de condução.

O Hamiltoniano dos elétrons de condução, descrito por

$$H_{bc_N} = D\Lambda^{(N-1)/2} \sum_{\sigma, n=0}^{N-1} \Lambda^{-n/2} \tilde{\varepsilon}_n^z (f_{n,\sigma}^\dagger f_{n+1,\sigma} + h.c.) \quad (2.29)$$

é quadrático. Assim ele pode ser escrito na forma matricial como sendo

$$H_{bc_N} = F_{cN}^\dagger \mathcal{H}_{bc_N} F_{cN} \quad (2.30)$$

onde F_{cN} é o vetor $F_{cN}^\dagger = (f_0^\dagger, f_1^\dagger, \dots, f_N^\dagger)$ e $\mathcal{H}_{bc_N}$ é uma matriz simétrica de dimensão $(N+1) \times (N+1)$, cujos elementos não nulos são dados por

$$[\mathcal{H}_{bc_N}]_{n,n+1} = [\mathcal{H}_{bc_N}]_{n+1,n} = D\Lambda^{(N-1-n)/2} \tilde{\varepsilon}_n^z \quad n = 0, 1, 2, \dots, N-1 \quad (2.31)$$

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

$$\tilde{M} \mathcal{H}_{bc_N} M = \eta_N \quad (2.32)$$

onde M é uma matriz ortogonal formada pelos autovetores de H_{bc_N} .

Para cada valor de N são obtidos $N+1$ autovalores de $\mathcal{H}_{bc_N}$. Para N ímpar temos $(N+1)/2$ autovalores positivos, representados por η_{l+}^0 , e $(N+1)/2$ autovalores negativos η_{l-}^0 . Para N par, são obtidos $N/2$ autovalores positivos $\hat{\eta}_{l+}^0$, $N/2$ autovalores negativos $\hat{\eta}_{l-}^0$ e um autovalor $\hat{\eta}_0^0$ igual a zero.

Para $l \gg 1$, os autovalores são dados por:

$$\eta_{l\pm}^0 = \pm \Lambda^{l-z} \quad \text{para } N \text{ ímpar,} \quad (2.33)$$

$$\hat{\eta}_{l\pm}^0 = \pm \Lambda^{l+z-1} \quad \text{e} \quad \hat{\eta}_0^0 = 0 \quad \text{para } N \text{ par,}$$

as quais são aproximações muito boas mesmo para $l \simeq 2$.

O Hamiltoniano do modelo, eq. (2.28) também é quadrático; logo ele pode ser escrito como o produto matricial:

$$H_N = F_N^\dagger \mathcal{H}_N F_N \quad (2.34)$$

onde F_N é um vetor de dimensão $N + 2$ dado por

$$F_N^\dagger = (C_d^\dagger, f_0^\dagger, f_1^\dagger, \dots, f_N^\dagger), \quad (2.35)$$

e $\mathcal{H}_N$ a matriz $(N + 2) \times (N + 2)$, cujos elementos não nulos são:

$$\begin{aligned} [\mathcal{H}_N]_{1,1} &= D\Lambda^{(N-1)/2} \tilde{\varepsilon}_d^z \\ [\mathcal{H}_N]_{1,2} &= [\mathcal{H}_N]_{2,1} = D\Lambda^{(N-1)/2} \tilde{V}^z \\ [\mathcal{H}_N]_{n,n+1} &= [\mathcal{H}_N]_{n+1,n} = D\Lambda^{(N+1-n)/2} \tilde{\varepsilon}_{n-2}^z. \end{aligned} \quad (2.36)$$

Para cada valor de N , par ou ímpar, são obtidos $N + 2$ autovalores de H_N . Considerando $\varepsilon_d < 0$, para N ímpar são obtidos $(N + 1)/2$ autovalores positivos representados por η_{l+} e $(N + 3)/2$ autovalores negativos, η_{l-} . Para N par obtem-se de H_N : $(N + 2)/2$ autovalores positivos, $\hat{\eta}_{l+}$ e $(N + 2)/2$ autovalores negativos, $\hat{\eta}_{l-}$. Considerando $l \gg 1$ as expressões abaixo, definem uma boa aproximação para os autovalores de $\mathcal{H}_N$:

$$\eta_{l\pm} = \pm \Lambda^{l-z \mp \gamma_{l\pm}} \quad \text{para } N \text{ ímpar}, \quad (2.37)$$

$$\hat{\eta}_{l\pm} = \pm \Lambda^{l+z-1 \mp \hat{\gamma}_{l\pm}} \quad \text{para } N \text{ par},$$

onde os $\gamma_{l\pm}$ estão relacionados aos $\eta_{l\pm}$ por

$$tg(\pi\gamma_{l\pm}) = \frac{\Gamma/A_\Lambda}{\varepsilon_d \mp D_L\eta_{l\pm}}, \quad (2.38)$$

e

$$A_\Lambda = \frac{(1 + \Lambda^{-1}) \ln \Lambda}{(1 - \Lambda^{-1}) 2} \quad (2.39)$$

converge rapidamente para unidade quando $\Lambda \rightarrow 1$.

Uma expressão análoga à eq. (2.38) relaciona $\hat{\gamma}_{l\pm}$ com os autovalores pares $\hat{\eta}_{l\pm}$.

Como a eq. (2.38) sugere, a simetria partícula-buraco é quebrada devido ao termo de acoplamento entre a impureza e a banda de condução do metal. Os expoentes, γ_l , são versões discretizadas do deslocamento de fase da banda de condução, $\delta(\varepsilon)$, onde $\gamma_l = \delta(\varepsilon)/\pi$.

Como uma ilustração, mostramos na figura 2.3 esses expoentes em funções dos autovalores η_l e η_l^0 , para $N = 7$, com os parâmetros de discretização $\Lambda = 9$ e $z = 0.25$. A curva fornecida pela expressão exata para o deslocamento de fase no modelo contínuo,

$$tg(\delta) = \frac{\Gamma}{\varepsilon_d - \varepsilon} \quad (2.40)$$

mostra, que mesmo discretizado, o Hamiltoniano eq. (2.28) retém as características essenciais do modelo.

Figura 2.3: Gráfico do expoente $\gamma_{l\pm}$, que é o deslocamento de fase dividido por π , para cada um dos nove autovalores $\eta_{l\pm}$, resultantes da diagonalização do Hamiltoniano de Anderson ($U = 0$) para $N = 7$, identificados pelos círculos cheios. A linha sólida representa o expoente em função da energia no limite contínuo. Para comparação, apresentamos os autovalores do Hamiltoniano da banda de condução, $\eta_{l\pm}^0$, identificados pelos círculos vazios sobre o eixo horizontal, para $N = 7$.

2.4 Cálculo da média termodinâmica

Após a diagonalização do Hamiltoniano modelo, utilizemos seus autovalores para calcular a média termodinâmica do sistema. No método do grupo de renormalização, o procedimento numérico iterativo tem sido intensamente discutido em publicações anteriores [5, 15–17]. Um cálculo simples [15], discutido no apêndice A, mostra que na temperatura T , a suscetibilidade magnética do sistema utilizando o Hamiltoniano de Anderson truncado, H_N , definido pela eq. (2.28), é dado por:

$$\chi = \frac{(g\mu_\beta)^2}{2K_B T} \left[\sum_{l=0}^{N+1} \frac{e^{-\bar{\beta}\eta_{l\pm}}}{(1 + e^{-\bar{\beta}\eta_{l\pm}})^2} + \sum_{l=0}^{N+1} \frac{e^{-\bar{\beta}\hat{\eta}_{l\pm}}}{(1 + e^{-\bar{\beta}\hat{\eta}_{l\pm}})^2} \right], \quad (2.41)$$

onde os $\eta_{l\pm}$ e $\hat{\eta}_{l\pm}$ são os autovalores de H_N para N ímpar e N par, respectivamente.

Para calcular a contribuição da impureza, χ_{imp} , para a suscetibilidade, devemos subtrair da suscetibilidade do sistema, a suscetibilidade magnética do gás de elétrons livres (Pauli) definida como

$$\chi_{bc} = \frac{(g\mu_\beta)^2}{2K_B T} \left[\sum_{l'=0}^{N+1} \frac{e^{-\bar{\beta}\eta_{l'\pm}^0}}{(1 + e^{-\bar{\beta}\eta_{l'\pm}^0})^2} + \sum_{l'=0}^{N+1} \frac{e^{-\bar{\beta}\hat{\eta}_{l'\pm}^0}}{(1 + e^{-\bar{\beta}\hat{\eta}_{l'\pm}^0})^2} \right], \quad (2.42)$$

onde os $\eta_{l'\pm}^0$ e $\hat{\eta}_{l'\pm}^0$ são autovalores de H_{bcN} para N ímpar e N par, respectivamente.

A contribuição da impureza para a suscetibilidade é, portanto

$$\chi_{imp} = \chi - \chi_{bc} \quad (2.43)$$

onde,

$$\bar{\beta} = \frac{(1 + \Lambda^{-1})D}{2K_B T_N} \Lambda^{-\frac{(N-1)}{2}-z+1}. \quad (2.44)$$

Como ilustração, para valores grandes de N ímpar obtemos uma expressão para a suscetibilidade magnética da impureza, detalhes no apêndice B , descrita pela eq. (B.19), no limite de baixas temperaturas, como

$$\chi_{imp} = \frac{(g\mu_\beta)^2}{K_B T} \frac{4}{\pi} e^{-\pi^2/\ln \Lambda} \left\{ \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(k+1)}{(2k+1)^2} \cos \left[2\pi \left(z - \frac{1}{2} + \frac{\ln[2\pi(2k+1)]}{\ln \Lambda} + \frac{\ln(K_B T/D_N)}{\ln \Lambda} \right) \right] \right\}. \quad (2.45)$$

Analisando essa expressão, discutiremos as oscilações que surgem nas curvas das propriedades termodinâmicas do sistema, para valores grandes do parâmetro Λ , e que são anuladas posteriormente usando o método intercalado.

No limite de temperaturas baixas é esperado que a contribuição da impureza para a suscetibilidade se anule. O lado direito da eq. (2.45), entretanto é diferente de zero, um artefato da discretização logarítmica da banda de condução. Para valores pequenos de Λ , o desvio é desprezível; a função exponencial multiplicando o colchete, do lado direito da eq. (2.45), garante uma convergência rápida (como função de Λ) para o limite do contínuo, $T\chi_{imp} = 0$.

Se, ao contrário, aumentarmos Λ , isto é, tomarmos valores de Λ da ordem de 10, o lado direito da eq. (2.45) não será mais desprezível. A dependência logarítmica da temperatura dentro do argumento do cosseno faz $T\chi_{imp}(T)$ oscilar com período $\ln \Lambda$. Tal comportamento é visível em todo cálculo da média termodinâmica, como é ilustrada pela figura 2.4. A amplitude de oscilação depende do Hamiltoniano do modelo, da propriedade a ser calculada e dos valores de temperaturas na qual ela é calculada.

Análise da eq. (2.45) mostra também que a fase de oscilação é uma função linear do parâmetro z . Calculando a média da suscetibilidade sobre z , eliminamos os desvios do limite contínuo, isto é, recuperamos o resultado exato a temperaturas baixas, $T\chi_{imp} \rightarrow 0$.

Para temperaturas altas, a dependência da energia com o deslocamento de fase γ , eq. (2.38), torna a análise da eq. (2.45) complicada. Preferimos, então, discutir os resultados numéricos nas figuras 2.5 e 2.6.

Figura 2.4: Resultados do grupo de renormalização numérico para a suscetibilidade magnética da impureza em função da temperatura para o Hamiltoniano Kondo, sendo a constante de acoplamento entre a impureza e a banda de condução dada por $J = -0.146D$. As oscilações identificadas pelos círculos vazios, são artefatos da discretização, cuja amplitude aumenta rapidamente com o valor do parâmetro Λ . Ao contrário, usando o método intercalado, aparece uma curva monótona identificada pelos círculos cheios. Para comparação apresentamos a curva universal, obtida usando o *ansatz* de Bethe [10, 11] para o Hamiltoniano Kondo, representado pela linha sólida.

Figura 2.5: Curva da suscetibilidade magnética da impureza em função da temperatura para o Hamiltoniano de Anderson ($U = 0$). Os círculos cheios representam os resultados obtidos pelo método padrão [5, 15–17], enquanto a linha sólida representa os resultados obtidos pelo método intercalado. A flecha vertical sobre o eixo horizontal indica a temperatura de *crossover* $K_B T = \epsilon_d$, a qual separa o regime de impureza livre ($K_B T \chi_{imp} / (g \mu_B)^2 = 1/8$) do regime de impureza congelada ($K_B T \chi_{imp} / (g \mu_B)^2 = 0$). No último regime, a discretização da banda de condução introduz oscilações com período $\ln \Lambda$ na curva representada pelos círculos cheios. Ao contrário, a curva da suscetibilidade usando o método intercalado não pode ser distinguida da curva exata, na escala do gráfico.

Figura 2.6: Curva da suscetibilidade magnética da impureza em função da temperatura para o Hamiltoniano de Anderson ($U = 0$). Como, na figura 2.5, os círculos cheios representam os resultados obtidos pelo método padrão [5, 15–17], enquanto a linha sólida representa a curva obtida usando o método intercalado. A flecha vertical sobre o eixo horizontal indica a temperatura de *crossover* $K_B T = \Gamma$, que separa o regime de impureza livre, a qual representa a suscetibilidade de Pauli, do regime de impureza congelada. Na inserção, a curva da suscetibilidade calculada com parâmetro de discretização $\Lambda = 3$ mostra que as oscilações crescem rapidamente com o aumento de Λ , afirmando portanto ser impossível calcular médias termodinâmicas com $\Lambda > 3$ usando o método padrão. Ao contrário, as curvas das suscetibilidade usando o método intercalado são independentes do parâmetro de discretização.

Os círculos cheios naquelas figuras mostram que os desvios do lado direito da eq. (2.45) não estão restritos ao regime de temperaturas baixas. A suscetibilidade da impureza calculada com um parâmetro z fixo e um valor grande de Λ oscila como uma função da temperatura, quando a escala é logarítmica as oscilações tem período $\ln \Lambda$. Desde que as amplitudes de oscilações aumentam proporcionalmente com $\exp(-\pi^2 / \ln \Lambda)$, cálculos realizados com $1 < \Lambda \leq 3$ são satisfatoriamente precisos, como mostrados na inserção da figura 2.6. Por essa razão, todos cálculos computacionais de médias termodinâmicas têm sido efetuados com parâmetros de discretização nesse intervalo. Por outro lado, o custo da diagonalização de Hamiltoniano de impurezas de muitos corpos cresce exponencialmente com $1/\ln \Lambda$; logo que os modelos envolvem muitos graus de liberdade, eles podem somente ser tratados com valores grandes de Λ . O limite imposto pelas oscilações nas figuras 2.5 e 2.6 tem sido, portanto severamente restritivo [5, 15, 30, 50].

A dedução da eq. (2.45) indica que os desvios cossenoidais são análogos matemáticos das oscilações de Haas-van Alphen. O último é consequência física do conjunto de estados da banda de condução devido ao campo magnético externo; e o primeiro é artefato da discretização logarítmica da banda de condução. Espera-se, por isso, que as oscilações desapareçam quando as propriedades físicas forem calculadas como função do parâmetro de discretização z e integradas de $z = 0$ a $z = 1$, já que os níveis discretos da figura 2.2 correm toda a banda de condução.

Claramente, a integração deve ser efetuada numericamente. Na prática, verifica-se que mesmo a mais grosseira aproximação (a regra do trapézio) já garante convergência rápida para o limite do contínuo. Assim, ao invés de calcularmos numericamente a suscetibilidade para o parâmetro z fixo, como ilustrado pelos círculos cheios nas figuras 2.5 e 2.6, calculamos a suscetibilidade integrando em z , isto é

$$\chi_{imp}(T) = \int_0^1 \chi_{imp}(z, T) dz , \quad (2.46)$$

com a expressão aproximada

$$\chi_{imp}(T) = \chi_{imp}(z = 0.25, T)(0.5 - 0) + \chi_{imp}(z = 0.75, T)(1 - 0.5) \quad (2.47)$$

ou o que é o mesmo,

$$\chi_{imp}(T) = \frac{\chi_{imp}(z = 0.25, T) + \chi_{imp}(z = 0.75, T)}{2} \quad (2.48)$$

Observe que os dois parâmetros $z = 0.25$ e $z = 0.75$, no lado direito da eq. (2.47), correspondem aos intervalos intercalados na discretização logarítmica, mostrada na figura 2.2; dessa imagem deduzimos o nome do nosso procedimento.

O resultado desse procedimento são mostrados pelas linhas sólidas da figura 2.5 e 2.6. Mesmo com essa aproximação simples, a integração anula as oscilações produzindo uma curva para a suscetibilidade dependente da temperatura que não pode ser distinguida do limite contínuo [55–57] na escala do gráfico.

Objetivando afirmar a validade do método *intercalado*, apresentamos na figura 2.4, os resultados para a contribuição da impureza para a suscetibilidade, círculos fechados, calculados com parâmetros de discretização $\Lambda = 9$ e comparamos com os resultados da curva universal para a suscetibilidade do Modelo Kondo, linhas sólidas, obtidos por Bethe Ansatz [10, 11]. Resultados para a suscetibilidade pelo método padrão de Wilson [5], para o Modelo Kondo, círculos abertos, oscilam acentuadamente em redor do resultado exato.

Esta oscilação é um artefato da discretização, ao contrario, da suscetibilidade calculada pelo método *intercalado*, que mostra nenhuma oscilação; coincidindo com o limite contínuo da curva universal, mesmo com Λ tão grande quanto 9. Resulta disso uma substancial economia no custo computacional.

2.5 Conclusões

A introdução do parâmetro z , através da discretização generalizada na figura 2.2, contribuiu para que o alcance do método do grupo de renormalização incorporasse, inicialmente, o cálculo numérico de propriedades de excitações [48–51]. Os resultados mostraram ser essencialmente exatos, com uma representação quantitativa do limite contínuo sendo obtidos com parâmetros de discretização tão grande quanto 12. Neste capítulo, mostramos que o procedimento *intercalado*, derivado do método generalizado, com a discretização dependente de z , calcula propriedades termodinâmicas com valores Λ 's muito maiores que o método padrão e produzindo médias essencialmente exatas.

Reduzindo apreciavelmente o custo computacional da diagonalização de Hamiltoniano de muitos corpos, esse desenvolvimento ajuda a analisar Hamiltonianos envolvendo mais graus de liberdade que o modelo de Anderson de uma impureza. Como uma aplicação desse procedimento, a suscetibilidade magnética para o modelo de duas impurezas para o Hamiltoniano de Falicov, Kimball e Ramírez, para Λ grande, será apresentada nos capítulos seguintes.

Capítulo 3

Aplicação do método do grupo de renormalização numérico intercalado ao sistema de duas impurezas

3.1 O Hamiltoniano de Falicov, Kimball e Ramírez

No capítulo anterior desenvolvemos um método numérico, denominado de intercalado, para o cálculo de propriedades termodinâmicas de impurezas magnéticas em metais; como exemplo ilustrativo o aplicamos ao Hamiltoniano de Anderson de uma impureza. Esse método mostrou ter baixo custo computacional, no cálculo de propriedades físicas, para valores grandes do parâmetro de discretização da banda de condução, $\Lambda \cong 10$, quando comparado com o parâmetro utilizado por Wilson [5], $\Lambda \cong 2.5$.

Com o intuito de testarmos sua potencialidade, neste capítulo o adaptaremos a um modelo mais complexo, o de duas impurezas. O que nos impulsiona a escolher o Hamiltoniano de Falicov, Kimball e Ramírez de duas impurezas, como o representante da nossa aplicação, é a equivalência, já comprovada, entre o Hamiltoniano de Vigman e Finkelshtein (sem spins) e o Hamiltoniano Kondo para o modelo de uma impureza, como foi discutida na seção 1.2.3. Entretanto, no caso do modelo de duas impurezas os nossos cálculos mostrarão que a interação *RKKY* destrói a equivalência entre o Hamiltoniano de Falicov, Kimball e Ramírez e o Hamiltoniano Kondo.

Antes de discutir a situação de não equivalência entre os dois Hamiltonianos, o que será feito no capítulo seguinte, mostraremos nesse capítulo o procedimento numérico utilizado para a diagonalização do Hamiltoniano de Falicov, Kimball e Ramírez. Analisaremos também alguns casos particulares desse Hamiltoniano e calcularemos suas propriedades termodinâmicas utilizando o método intercalado. Com esse objetivo usaremos o Hamiltoniano, definido pela equação (1.30) como sendo

$$H_{FK} = H_c + H_i + H_{i-c} + H_G, \quad (3.1)$$

onde

$$H_c = \sum_{\vec{k}} \epsilon_{\vec{k}} C_{\vec{k}}^{\dagger} C_{\vec{k}}, \quad (3.2)$$

$$H_i = \varepsilon_d(d_1^\dagger d_1 + d_2^\dagger d_2), \quad (3.3)$$

$$H_{i-c} = V \sum_{\vec{k}} \left[C_{\vec{k}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}/2} d_1 + C_{\vec{k}}^\dagger e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}/2} d_2 + h.c. \right], \quad (3.4)$$

e

$$H_G = G \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} \left[C_{\vec{k}}^\dagger C_{\vec{k}'} e^{i(\vec{k}-\vec{k}') \cdot \vec{R}/2} d_1 d_1^\dagger + C_{\vec{k}}^\dagger C_{\vec{k}'} e^{-i(\vec{k}-\vec{k}') \cdot \vec{R}/2} d_2 d_2^\dagger \right]. \quad (3.5)$$

Nesse modelo a banda de condução é descrita por níveis de orbitais s e as impurezas por orbitais localizados d ou f . Supõe-se que haja uma simetria esférica em volta de cada nível localizado da impureza; e dessa forma construímos estados de Wannier em torno de cada impureza, representados pelos operadores

$$\begin{aligned} \psi\left(-\frac{\vec{R}}{2}\right) &= \sum_{\vec{k}} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}/2} C_{\vec{k}}, \\ e \\ \psi\left(\frac{\vec{R}}{2}\right) &= \sum_{\vec{k}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}/2} C_{\vec{k}}, \end{aligned} \quad (3.6)$$

os quais são operadores de aniquilação de um elétron localizado num estado esférico em torno do sítio $-R/2$ (sítio 1) ou do sítio $R/2$ (sítio 2) respectivamente.

Ao substituir as eqs. (3.6) e seus conjugados na eq. (3.1), obtemos:

$$\begin{aligned} H_{FK} &= \sum_{\vec{k}} \varepsilon_{\vec{k}} C_{\vec{k}}^\dagger C_{\vec{k}} + \varepsilon_d(d_1^\dagger d_1 + d_2^\dagger d_2) + V \left[\psi^\dagger\left(-\frac{\vec{R}}{2}\right) d_1 + \psi^\dagger\left(\frac{\vec{R}}{2}\right) d_2 + h.c. \right] + \\ &+ G \left[\psi^\dagger\left(-\frac{\vec{R}}{2}\right) \psi\left(-\frac{\vec{R}}{2}\right) d_1 d_1^\dagger + \psi^\dagger\left(\frac{\vec{R}}{2}\right) \psi\left(\frac{\vec{R}}{2}\right) d_2 d_2^\dagger \right]. \end{aligned} \quad (3.7)$$

A simetria esférica em torno da impureza permite que trabalhem com os operadores $\psi\left(-\frac{\vec{R}}{2}\right)$ e $\psi\left(\frac{\vec{R}}{2}\right)$ em função dos operadores $\bar{C}_\varepsilon$ e C_ε , os quais são definidos como

aniquiladores de um elétron com energia ε em estados com simetria esférica em torno dos sítios de impureza $-R/2$ e $R/2$ respectivamente. Assim portanto, a soma em $\vec{k}$ dos operadores, descritos pelas eqs. (3.6) pode ser feita separadamente para cada casca esférica de energia $\varepsilon = \varepsilon_{\vec{k}}$ como sendo

$$\psi\left(\frac{\vec{R}}{2}\right) = \int d^3k \int d\varepsilon \delta(\varepsilon - \varepsilon_{\vec{k}}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}/2} C_{\vec{k}} = \int_{-D}^D d\varepsilon \sqrt{\rho(\varepsilon)} C_{\varepsilon} \quad (3.8)$$

onde,

$$C_{\varepsilon} = \frac{1}{\sqrt{\rho(\varepsilon)}} \int d^3k e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}/2} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{\vec{k}}) C_{\vec{k}} \quad (3.9)$$

e

$$\rho(\varepsilon) = \int d^3k \delta(\varepsilon - \varepsilon_{\vec{k}}) \quad (3.10)$$

é a densidade de estados no nível de energia ε .

Analogamente para $\psi\left(-\frac{\vec{R}}{2}\right)$, temos

$$\psi\left(-\frac{\vec{R}}{2}\right) = \int d^3k \int d\varepsilon \delta(\varepsilon - \varepsilon_{\vec{k}}) e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}/2} C_{\vec{k}} = \int_{-D}^D d\varepsilon \sqrt{\rho(\varepsilon)} \bar{C}_{\varepsilon} \quad (3.11)$$

onde,

$$\bar{C}_{\varepsilon} = \frac{1}{\sqrt{\rho(\varepsilon)}} \int d^3k e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}/2} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{\vec{k}}) C_{\vec{k}}. \quad (3.12)$$

A descrição do sistema por meio desses operadores é inadequada, já que eles são não ortogonais. É preciso, então, encontrar outra base que represente o sistema; nesse sentido definimos dois operadores fermiônicos ortogonais $\psi_{\varepsilon+}$ e $\psi_{\varepsilon-}$:

$$\psi_{\varepsilon\pm} = \frac{1}{2A_{\pm}}(C_{\varepsilon} \pm \bar{C}_{\varepsilon}), \quad (3.13)$$

cuas relações de anticomutações descritas como

$$[\psi_{\varepsilon\pm}, \psi_{\varepsilon'\pm}^{\dagger}]_{-} = \frac{1}{2A_{\pm}^2} \left(1 \pm \frac{\text{sen } KR}{KR}\right) \delta(\varepsilon - \varepsilon'), \quad (3.14)$$

implicam em

$$A_{\pm}^2 = \frac{1}{2} \left(1 \pm \frac{\text{sen } K_F R}{K_F R}\right) = \frac{1}{2}(1 \pm s). \quad (3.15)$$

Tendo como objetivo calcular as propriedades físicas do sistema para baixas energias, vamos considerar os coeficientes do sistema iguais aos seus valores na energia de Fermi; assim, portanto, substituímos o momento $\vec{k}$ pelo momento de Fermi $\vec{K}_F$ na eq. (3.15), aproximação já adotada por outros autores [34–37].

Os operadores $\psi\left(\frac{\vec{R}}{2}\right)$ e $\psi\left(-\frac{\vec{R}}{2}\right)$, devem ser obtidos invertendo-se as eqs. (3.13) e calculando-se os valores C_{ε} e $\bar{C}_{\varepsilon}$, como sendo

$$C_{\varepsilon} = (A_{+}\psi_{\varepsilon+} + A_{-}\psi_{\varepsilon-}) \quad (3.16)$$

e,

$$\bar{C}_{\varepsilon} = (A_{+}\psi_{\varepsilon+} - A_{-}\psi_{\varepsilon-}), \quad (3.17)$$

e os substituindo nas eqs. (3.8) e (3.11), o que resulta em

$$\psi\left(\frac{\vec{R}}{2}\right) = \sqrt{2}(A_{+}f_{0+} + A_{-}f_{0-}) \quad (3.18)$$

e,

$$\psi\left(-\frac{\vec{R}}{2}\right) = \sqrt{2}(A_+ f_{0+} - A_- f_{0-}), \quad (3.19)$$

onde definimos

$$f_{0\pm} = \sqrt{\frac{\rho(\varepsilon_F)}{2}} \int_{-D}^D d\varepsilon \psi_{\varepsilon\pm}. \quad (3.20)$$

Ao substituir as eqs. (3.18) e (3.19) no H_{FK} , eq. (3.7) e simplificá-la, obtemos o Hamiltoniano de Falicov, Kimball e Ramírez na forma:

$$\begin{aligned} H_{FK} = & \sum_{\vec{k}} \varepsilon_{\vec{k}} C_{\vec{k}}^\dagger C_{\vec{k}} + \varepsilon_d (d_1^\dagger d_1 + d_2^\dagger d_2) + \\ & + \sqrt{2}V \left[A_+ f_{0+}^\dagger (d_1 + d_2) + A_- f_{0-}^\dagger (d_1 - d_2) + h.c. \right] + \\ & + 2G \left[(A_+^2 f_{0+}^\dagger f_{0+} + A_-^2 f_{0-}^\dagger f_{0-}) (d_1 d_1^\dagger + d_2 d_2^\dagger) + \right. \\ & \left. + A_+ A_- (f_{0+}^\dagger f_{0-} + f_{0-}^\dagger f_{0+}) (d_1 d_1^\dagger - d_2 d_2^\dagger) \right]. \end{aligned} \quad (3.21)$$

Com a finalidade de expressar o Hamiltoniano dos elétrons de condução H_c , definido pela eq. (3.2) em termos dos operadores fermiônicos $\psi_{\varepsilon\pm}$, substituímos C_ε e $\bar{C}_\varepsilon$, definidos pelas eqs. (3.9) e (3.12), nas eqs. (3.13), e assim obtemos

$$\begin{aligned} \psi_{\varepsilon+} = & \frac{1}{A_+ \sqrt{\rho(\varepsilon_F)}} \int d^3k \delta(\varepsilon - \varepsilon_{\vec{k}}) \cos \frac{K_F R}{2} C_{\vec{k}} \\ \text{e} & \\ \psi_{\varepsilon-} = & \frac{i}{A_- \sqrt{\rho(\varepsilon_F)}} \int d^3k \delta(\varepsilon - \varepsilon_{\vec{k}}) \sen \frac{K_F R}{2} C_{\vec{k}}. \end{aligned} \quad (3.22)$$

Usando as eqs. (3.22), encontramos que

$$C_{\vec{k}} = \frac{1}{\sqrt{\rho(\varepsilon_F)}} \int d^3k \delta(\varepsilon - \varepsilon_{\vec{k}}) \left[\frac{1}{A_+} \cos \left(\frac{K_F R}{2} \right) \psi_{\varepsilon+} + \frac{i}{A_-} \sen \left(\frac{K_F R}{2} \right) \psi_{\varepsilon-} \right], \quad (3.23)$$

e substituindo (3.23) em H_c , obtemos a expressão:

$$\begin{aligned}
 H_c &= \sum_{\vec{k}} \varepsilon_{\vec{k}} C_{\vec{k}}^{\dagger} C_{\vec{k}} \\
 &= \int d\varepsilon \varepsilon \frac{1}{\sqrt{\rho(\varepsilon_F)}} \int d^3k \delta(\varepsilon - \varepsilon_{\vec{k}}) \left[\frac{1}{A_+^2} \cos^2 \left(\frac{K_F R}{2} \right) \psi_{\varepsilon_+}^{\dagger} \psi_{\varepsilon_+} + \right. \\
 &\quad \left. + \frac{1}{A_-^2} \sin^2 \left(\frac{K_F R}{2} \right) \psi_{\varepsilon_-}^{\dagger} \psi_{\varepsilon_-} + \dots \right] \\
 &= \int d\varepsilon \varepsilon (\psi_{\varepsilon_+}^{\dagger} \psi_{\varepsilon_+} + \psi_{\varepsilon_-}^{\dagger} \psi_{\varepsilon_-}).
 \end{aligned} \tag{3.24}$$

O Hamiltoniano da banda de condução, definido pela eq. (3.24), agora está numa forma conveniente para usarmos o método de discretização logarítmica definido por Wilson [5], que introduzimos na seção 2.2. Neste método utilizamos um parâmetro Λ para discretizar a banda de condução do metal, que associamos à construção de Lanczos descrita por um conjunto de operadores $f_{n\pm}$'s gerados a partir do f_0 , a qual transforma a banda de condução numa forma codiagonal. Dessa forma escreveremos o Hamiltoniano da banda de condução como

$$H_c = \sum_{n=0}^{N-1} \varepsilon_n^z (f_{n+}^{\dagger} f_{(n+1)+} + f_{n-}^{\dagger} f_{(n+1)-} + h.c.). \tag{3.25}$$

E o Hamiltoniano de Falicov-Kimball dado por

$$H_{FK} = H_c + H_i + H_{i-c} + H_G, \tag{3.26}$$

tem seus elementos na forma

$$H_c = \sum_{n=0}^{N-1} \varepsilon_n^z (f_{n+}^{\dagger} f_{(n+1)+} + f_{n-}^{\dagger} f_{(n+1)-} + h.c.), \tag{3.27}$$

$$H_i = \varepsilon_d (d_1^{\dagger} d_1 + d_2^{\dagger} d_2), \tag{3.28}$$

$$H_{i-c} = \sqrt{2}V [A_+ f_{0+}^{\dagger} (d_1 + d_2) + A_- f_{0-}^{\dagger} (d_1 - d_2) + h.c.], \tag{3.29}$$

e

$$H_G = 2G \left[(A_+^2 f_{0+}^\dagger f_{0+} + A_-^2 f_{0-}^\dagger f_{0-})(d_1 d_1^\dagger + d_2 d_2^\dagger) + A_+ A_- (f_{0+}^\dagger f_{0-} + f_{0-}^\dagger f_{0+})(d_1 d_1^\dagger - d_2 d_2^\dagger) \right]. \quad (3.30)$$

As impurezas, por sua vez, também podem ser expressas através dos operadores fermiônicos

$$d_\pm = \frac{d_1 \pm d_2}{\sqrt{2}} \quad (3.31)$$

e o Hamiltoniano de Falicov, Kimball e Ramírez,

$$H_{FK} = H_c + H_i + H_{i-c} + H_G \quad (3.32)$$

é reescrito como

$$H_c = \sum_{n=0}^{N-1} \epsilon_n^z (f_{n+}^\dagger f_{(n+1)+} + f_{n-}^\dagger f_{(n+1)-} + h.c.) \quad (3.33)$$

$$H_i = \epsilon_d (d_+^\dagger d_+ + d_-^\dagger d_-), \quad (3.34)$$

$$H_{i-c} = 2V (A_+ f_{0+}^\dagger d_+ + A_- f_{0-}^\dagger d_- + h.c.), \quad (3.35)$$

e

$$H_G = 2G \left[(A_+^2 f_{0+}^\dagger f_{0+} + A_-^2 f_{0-}^\dagger f_{0-})(d_+ d_+^\dagger + d_- d_-^\dagger) + A_+ A_- (f_{0+}^\dagger f_{0-} + f_{0-}^\dagger f_{0+})(d_+ d_-^\dagger + d_- d_+^\dagger) \right]. \quad (3.36)$$

No problema de duas impurezas consideramos a base centrada entre elas, o que conduz ao Hamiltoniano de Falicov, Kimball e Ramírez, eq. (3.32), ter simetria de paridade,

ou seja, a troca do sítio $-R/2$ por $R/2$ não modifica H_{FK} . Este tem duas componentes distintas, classificadas pelas paridades par (positiva) e ímpar (negativa). O termo de hibridização, H_{i-c} , que é identificado pela transferência de elétrons de uma impureza para outra, via banda de condução, somente hibridiza os níveis de condução e de impureza de mesma paridade; entretanto, o termo H_G que representa o potencial espalhador das funções de onda dos elétrons de condução, descreve no seu último termo uma inversão de paridade na banda de condução acompanhada de uma inversão na impureza.

Nesse contexto, devemos ressaltar que, no próximo capítulo, calcularemos algumas das propriedades termodinâmicas do Hamiltoniano de Falicov, Kimball e Ramírez e comparamos com o Hamiltoniano Kondo de duas impurezas com o intuito de verificar se existe uma equivalência entre os Hamiltonianos. Entretanto, o Hamiltoniano de Kondo é caracterizado por possuir simetria partícula-buraco, a qual inexiste no Hamiltoniano geral de Falicov, Kimball e Ramírez. Para conseguir que H_{FK} , possua essa simetria é necessário que façamos na eq. (3.26) $\varepsilon_d = 0$ e complementemos o termo H_G , do que resulta

$$\begin{aligned}
 H_{FK} = & \sum_{n=0}^{N-1} \varepsilon_n^z (f_{n+}^\dagger f_{(n+1)+} + f_{n-}^\dagger f_{(n+1)-} + h.c.) + \\
 & + \sqrt{2}V [A_+ f_{0+}^\dagger (d_1 + d_2) + A_- f_{0-}^\dagger (d_1 - d_2) + h.c.] + \\
 & + 2G \left[(A_+^2 f_{0+}^\dagger f_{0+} + A_-^2 f_{0-}^\dagger f_{0-} - \frac{1}{2})(d_1 d_1^\dagger + d_2 d_2^\dagger - 1) + \right. \\
 & \left. + A_+ A_- (f_{0+}^\dagger f_{0-} + f_{0-}^\dagger f_{0+})(d_1 d_1^\dagger - d_2 d_2^\dagger) \right], \quad (3.37)
 \end{aligned}$$

fazendo as mesmas suposições na eq. (3.32), obtemos

$$\begin{aligned}
 H_{FK} = & \sum_{n=0}^{N-1} \varepsilon_n^z (f_{n+}^\dagger f_{(n+1)+} + f_{n-}^\dagger f_{(n+1)-} + h.c.) + \\
 & + 2V (A_+ f_{0+}^\dagger d_+ + A_- f_{0-}^\dagger d_- + h.c.) + \\
 & + 2G \left[(A_+^2 f_{0+}^\dagger f_{0+} + A_-^2 f_{0-}^\dagger f_{0-} - \frac{1}{2})(d_+ d_+^\dagger + d_- d_-^\dagger - 1) + \right. \\
 & \left. + A_+ A_- (f_{0+}^\dagger f_{0-} + f_{0-}^\dagger f_{0+})(d_+ d_-^\dagger + d_- d_+^\dagger) \right]. \quad (3.38)
 \end{aligned}$$

3.2 Diagonalização iterativa do modelo de duas impurezas

Na seção 2.3 diagonalizamos o Hamiltoniano de Anderson de uma impureza, utilizando um procedimento que se baseia na forma quadrática de H_N . Entretanto, esse processo não pode ser aplicado ao Hamiltoniano de Falicov, Kimball e Ramírez, que engloba termos quárticos, o que nos leva a desenvolver um procedimento iterativo através do grupo de renormalização numérico, o qual gera configurações de muitos corpos. Nesse processo iterativo, o Hamiltoniano além de ser discretizado, é truncado e deve ser escalado. Como exemplo ilustrativo, utilizaremos a eq. (3.32), que pode ser reescrita como

$$\begin{aligned}
 H_N = & \Lambda^{(N-1)/2} \left\{ \Lambda^{z-1} \sum_{n=0}^{N-1} \varepsilon_n^z (f_{n+}^\dagger f_{(n+1)+} + f_{n-}^\dagger f_{(n+1)-} + h.c.) + \right. \\
 & + \tilde{\varepsilon}_d^z (d_+^\dagger d_+ + d_-^\dagger d_-) + \\
 & + 2\tilde{V}^z (A_+ f_{0+}^\dagger d_+ + A_- f_{0-}^\dagger d_- + h.c.) + \\
 & + 2\tilde{G}^z [(A_+^2 f_{0+}^\dagger f_{0+} + A_-^2 f_{0-}^\dagger f_{0-})(d_+ d_+^\dagger + d_- d_-^\dagger) + \\
 & \left. + A_+ A_- (f_{0+}^\dagger f_{0-} + f_{0-}^\dagger f_{0+})(d_+ d_-^\dagger + d_- d_+^\dagger) \right\}, \quad (3.39)
 \end{aligned}$$

onde

$$\tilde{\varepsilon}_d^z = \frac{2\Lambda^{z-1}}{D(1 + \Lambda^{-1})} \varepsilon_d, \quad (3.40)$$

$$\tilde{V}^z = \frac{2\Lambda^{z-1}}{D(1 + \Lambda^{-1})} V, \quad (3.41)$$

e

$$\tilde{G}^z = \frac{2\Lambda^{z-1}}{D(1 + \Lambda^{-1})} G. \quad (3.42)$$

Define-se uma relação de recorrência para o Hamiltoniano H_{N+1} , o qual é obtido a partir de H_N da equação

$$H_{N+1} = \Lambda^{1/2} H_N + \xi_N^z (f_{N+}^\dagger f_{(N+1)+} + f_{N-}^\dagger f_{(N+1)-} + h.c.), \quad (3.43)$$

onde

$$\xi_N^z = \Lambda^{N/2+z-1} \varepsilon_n^z. \quad (3.44)$$

Nessa relação, N é incrementado até que não interfira nos resultados, indicando um comportamento de ponto fixo estável. O procedimento recurssivo é iniciado considerando o Hamiltoniano inicial H_0 , como sendo o H_N definido pela eq. (3.39) menos o termo que representa a energia cinética dos elétrons de condução, do que resulta

$$\begin{aligned} H_0 = & \Lambda^{-1/2} \left\{ \tilde{\varepsilon}_d^z (d_+^\dagger d_+ + d_-^\dagger d_-) + \right. \\ & + 2\tilde{V}^z (A_+ f_{0+}^\dagger d_+ + A_- f_{0-}^\dagger d_- + h.c.) + \\ & + 2\tilde{G}^z \left[(A_+^2 f_{0+}^\dagger f_{0+} + A_-^2 f_{0-}^\dagger f_{0-}) (d_+ d_+^\dagger + d_- d_-^\dagger) + \right. \\ & \left. \left. + A_+ A_- (f_{0+}^\dagger f_{0-} + f_{0-}^\dagger f_{0+}) (d_+ d_-^\dagger + d_- d_+^\dagger) \right] \right\}. \end{aligned} \quad (3.45)$$

O Hamiltoniano H_0 é projetado na base de 16 elementos que pode ser construída a partir dos operadores f_{0+} , f_{0-} , d_+ e d_- , e definimos duas operações de simetrias, Q e P , que comutam com H_0 e H_N , diminuindo as dimensões das matrizes a serem diagonalizadas.

A carga total é definida como sendo

$$Q = \sum_{n=0}^{\infty} (f_{n+}^\dagger f_{n+} + f_{n-}^\dagger f_{n-}) + (d_+^\dagger d_+ + d_-^\dagger d_-), \quad (3.46)$$

e a paridade P é descrita como sendo o sinal do produto de índices dos operadores em cada elemento de base.

O próximo passo será diagonalizar o Hamiltoniano H_1 , que será gerado pela equação de recorrência (3.43), com uma nova base apropriada. A base será composta pelos auto estados de H_0 , identificados por $|Q, P, 0\rangle_l$, combinados com os operadores f_{1+} e f_{1-} que aparecem no segundo termo da eq. (3.43). Essa base que é formada de 64 estados, tem cada

um de seus elementos identificados por $|tipo, carga, paridade, iteração\rangle_{elemento}$, da seguinte forma

$$\begin{aligned}
 |Q, P, 0\rangle_l &= |0, Q, P, 1\rangle_l \\
 f_{1+}^\dagger |Q, P, 0\rangle_l &= |1, Q+1, P', 1\rangle_l \\
 f_{1-}^\dagger |Q, P, 0\rangle_l &= |2, Q+1, P', 1\rangle_l \\
 f_{1+}^\dagger f_{1-}^\dagger |Q, P, 0\rangle_l &= |3, Q+2, P', 1\rangle_l
 \end{aligned}
 \tag{3.47}$$

Em seguida projeta-se H_1 na base gerada pela eq. (3.47) e diagonaliza-se o Hamiltoniano numericamente. E assim sucessivamente os autoestados obtidos de H_N mais os estados criados pela aplicação dos operadores f_{N+1} , sobre esses autoestados, geram uma nova base para diagonalizar H_{N+1} e obter seus autovalores e autovetores.

No processo geral o número de elementos de base de cada iteração é 4^{N+2} ; o que significa que para $N = 2$, já temos que diagonalizar uma matriz 256×256 , o que exige um gasto de tempo e memória computacional relevante. Diante desse fato, dividimos o número de elementos de base nos subespaços de carga e paridade, pois conservações diminuem a dimensão da matriz e selecionamos em cada subespaço autovalores baixos, considerando que estamos interessados no regime de temperatura baixas, onde as energias mais altas são desprezíveis nos cálculos das propriedades termodinâmicas. Os nossos cálculos são efetuados em média com matrizes de dimensão 180 e o número de iteração total N da ordem de 30 já é suficiente para obtenção de uma curva completa para a suscetibilidade em função da temperatura.

Na diagonalização iterativa do Hamiltoniano H_N , é possível escolher valores apropriados dos parâmetros, V e G , de forma que possamos obter resultados significativos para alguns casos particulares do modelo de duas impurezas. Na seção seguinte discutiremos algumas dessas situações.

3.3 Casos particulares

3.3.1 $G = 0$

Uma situação importante para o nosso estudo surge quando estabelecemos $G = 0$, no Hamiltoniano de Falicov, Kimball e Ramírez de duas impurezas, definido pela eq. (3.39). Nesse caso o sistema é identificado como o modelo de duas impurezas independentes, sendo o Hamiltoniano constituído de um termo de hibridização adicionado à energia cinética dos elétrons de condução mais o nível de impureza localizada. Nessa condição, o Hamiltoniano H_N é dado por

$$\begin{aligned}
 H_N = & \Lambda^{(N-1)/2} \left\{ \Lambda^{z-1} \sum_{n=0}^{N-1} \varepsilon_n^z (f_{n+}^\dagger f_{(n+1)+} + f_{n-}^\dagger f_{(n+1)-} + h.c.) + \right. \\
 & + \tilde{\varepsilon}_d^z (d_+^\dagger d_+ + d_-^\dagger d_-) + \\
 & \left. + 2\tilde{V}^z (A_+ f_{0+}^\dagger d_+ + A_- f_{0-}^\dagger d_- + h.c.) \right\}, \quad (3.48)
 \end{aligned}$$

onde

$$A_\pm^2 = \frac{1}{2}(1 \pm s) \quad (3.49)$$

e

$$s = \frac{\text{sen } K_F R}{K_F R}. \quad (3.50)$$

O Hamiltoniano H_N pode ser rearrumado em uma parte positiva (canal par) e outra negativa (canal ímpar), descritos por:

$$H_N = H_+ + H_-, \quad (3.51)$$

onde H_+ e H_- comutam entre si e são definidos como

$$\begin{aligned}
H_{\pm} = \Lambda^{(N-1)/2} & \left\{ \Lambda^{z-1} \sum_{n=0}^{N-1} \varepsilon_n^z (f_{n\pm}^\dagger f_{(n+1)\pm} + h.c.) + \right. \\
& \left. + \tilde{\varepsilon}_d^z d_{\pm}^\dagger d_{\pm} + 2\tilde{V}^z A_{\pm} (f_{0\pm}^\dagger d_{\pm} + h.c.) \right\}.
\end{aligned} \tag{3.52}$$

Dessa maneira H_+ e H_- são quadráticos e podem ser facilmente diagonalizados, similarmente ao método descrito na seção 2.3 para o Hamiltoniano de Anderson de uma impureza. Sendo assim, definiremos os vetores $F_{\pm}$ como:

$$F_{\pm} = (d_{\pm}, f_{0\pm}, f_{1\pm}, \dots, f_{N\pm}), \tag{3.53}$$

e escreveremos H_N como um produto matricial:

$$H_N = F_+^\dagger \mathcal{H}_+ F_+ + F_-^\dagger \mathcal{H}_- F_-, \tag{3.54}$$

onde $\mathcal{H}_{\pm}$ são matrizes tridiagonais de ordem $N+2$ representadas por:

$$\mathcal{H}_{\pm} = \Lambda^{(N-1)/2} \begin{pmatrix} \tilde{\varepsilon}_d & 2\tilde{V}A_{\pm} & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 2\tilde{V}A_{\pm} & 0 & \Lambda^{1-z}\varepsilon_0 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \Lambda^{1-z}\varepsilon_0 & 0 & \Lambda^{1-z}\varepsilon_1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & \Lambda^{1-z}\varepsilon_1 & 0 & \Lambda^{1-z}\varepsilon_2 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \Lambda^{1-z}\varepsilon_2 & 0 & \dots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \Lambda^{1-z}\varepsilon_{N-1} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \Lambda^{1-z}\varepsilon_{N-1} & 0 \end{pmatrix} \tag{3.55}$$

Os autovalores $\eta_{l\pm}^+$ ($\eta_{l\pm}^-$) positivos e negativos de $\mathcal{H}_+$ ($\mathcal{H}_-$) são idênticos aos do modelo de

Anderson ($U = 0$) simétrico, descritos pelas eqs. (2.37), para valores de N ímpar e N par, onde os $\gamma_{l\pm}$ são os definidos pela eq. (2.38).

Da equação matricial (3.55) podemos observar que os parâmetros $A_{\pm}$, que multiplicam o termo de hibridização, V , são a única diferença entre as matrizes $\mathcal{H}_+$ e $\mathcal{H}_-$. Esses parâmetros, definidos pela eq. (3.49) estão relacionadas com a distância entre as impurezas e particularmente quando $s = 0$, o que corresponde $A_+ = A_-$, o problema é equivalente ao de duas impurezas infinitamente afastadas com os autovalores de H_+ e H_- degenerados.

Considerando a frequência $\Gamma_{\pm} = \pi \rho V^2 A_{\pm}$ de transferência de elétrons entre o nível localizado da impureza e a banda de condução, temos que, à medida que aumentamos o valor de s , aumentamos Γ_+ e há uma quebra da degenerescência entre níveis de energia dos canais par e ímpar.

No caso limite em que $R = 0$, ou seja, as impurezas estão uma sobre a outra, os parâmetros tem os valores $A_+ = 1$ e $A_- = 0$, e portanto H_- representa somente banda de condução de elétron livres. Sabendo-se que o tempo de transição dos elétrons do nível de impureza para a banda de condução é dado por $\tau_{\pm} = \hbar/\Gamma_{\pm}$, temos $\tau_- \rightarrow \infty$.

3.3.2 $V = 0$

Uma situação não menos importante que o primeiro caso acontece quando o parâmetro de hibridização, V , é o nível de impureza ε_d , são nulos. Nesse caso o Hamiltoniano de Falicov, Kimball e Ramírez é somente representado pela energia cinética dos elétrons de condução e pelas interações Coulombianas entre os elétrons de condução e os elétrons ou buracos na impureza localizada, a qual gera uma defasagem nas funções de ondas dos elétrons de condução.

É possível discutir essa situação considerando o Hamiltoniano com simetria partícula-buraco, definido pela eq (3.38), o qual pode ser reescrito na forma

$$\begin{aligned}
H_N = & \Lambda^{(N-1)/2} \left\{ \Lambda^{z-1} \sum_{n=0}^{N-1} \varepsilon_n^z (f_{n+}^\dagger f_{(n+1)+} + f_{n-}^\dagger f_{(n+1)-} + h.c.) + \right. \\
& + 2\tilde{G}^z \left[(A_+^2 f_{0+}^\dagger f_{0+} + A_-^2 f_{0-}^\dagger f_{0-} - \frac{1}{2})(d_+ d_+^\dagger + d_- d_-^\dagger - 1) + \right. \\
& \left. \left. + A_+ A_- (f_{0+}^\dagger f_{0-} + f_{0-}^\dagger f_{0+}) (d_+ d_-^\dagger + d_- d_+^\dagger) \right] \right\}. \quad (3.56)
\end{aligned}$$

Devido aos termos quárticos que surgem no termo H_G da eq. (3.56), não é mais possível diagonalizar diretamente H_N . Assim, portanto, recorremos a um procedimento alternativo para sua diagonalização.

Esse procedimento considera que, sendo o parâmetro V nulo, não há transferência de elétrons entre impureza e a banda de condução o que conduz à conservação de carga na impureza. O Hamiltoniano pode ser expresso em termos dos estados de muitos corpos associados a diferentes ocupações de níveis, ou seja (I) as duas impurezas ocupadas, (F_I) uma impureza esta vazia e a outra ocupada ou (F_{II}) as duas impurezas estão vazias. O Hamiltoniano definido pela eq. (3.56), correspondente a cada uma dessas três situações é reescrito como sendo

$$\begin{aligned}
H_I &= H_c - 2G(A_+^2 f_{0+}^\dagger f_{0+} + A_-^2 f_{0-}^\dagger f_{0-} - \frac{1}{2}) \\
H_{F_I} &= H'_c + 2GA_+ A_- (f_{0+}'^\dagger f_{0+}' - f_{0-}'^\dagger f_{0-}') \\
H_{F_{II}} &= H'_c + 2G(A_+^2 f_{0+}'^\dagger f_{0+}' + A_-^2 f_{0-}'^\dagger f_{0-}' - \frac{1}{2})
\end{aligned} \quad (3.57)$$

onde,

$$\begin{aligned}
f_{n\pm}' &= \frac{1}{\sqrt{2}} (f_{n+} \pm f_{n-}) \\
&\text{e} \\
d_{\pm}' &= \frac{1}{\sqrt{2}} (d_+ \pm d_-)
\end{aligned} \quad (3.58)$$

são os novos operadores fermiônico e de impureza.

Os Hamiltonianos, definidos pelas eq. (3.57) são agora quadráticos e podem ser diagonalizados diretamente.

Não faremos uma discussão detalhada dos autovalores resultantes de cada Hamiltoniano definido pela eq. (3.57); entretanto, devemos ressaltar que na diagonalização iterativa, os estados de muitos corpos não são de simples interpretação, devido as várias distribuições possíveis de cargas nos níveis discretizados, ocupando ou não os níveis de impurezas, e conduzindo ao espalhamento dos elétrons de condução. Contudo, embora sendo as primeiras iterações difíceis de interpretar, à medida que o número de iterações, N , aumenta o processo de diagonalização seleciona os estados de mais baixa energia, e os estados de muitos corpos se identificam com os obtidos com os de H_{FI} . Os níveis de energia são pontos fixos expressos por:

$$\eta_{l\pm} = \Lambda^{l-z\mp\gamma_{l\pm}} \quad \text{para } l \gg 1 \text{ e } N \text{ ímpar,} \quad (3.59)$$

onde

$$\gamma_{l\pm} = \frac{\delta_{G\pm}}{\pi} \quad (3.60)$$

ou seja

$$\gamma_{l\pm} = \frac{1}{\pi} \arctg \left(-\frac{\pi \rho G A_{\pm}^2}{D} \right). \quad (3.61)$$

Assim, portanto, os autovalores dados pela eq. (3.59), possuem uma defasagem $\delta_{G\pm}$ em relação aos autovalores obtidos do Hamiltoniano que representa a banda de condução livre; e que conforme o potencial espalhador G seja negativo ou positivo, eles se tornam mais negativos ou positivos em relação aos níveis de energia dos elétrons de condução livres.

O valor da defasagem $\delta_{G\pm}$, está associado com a regra da soma de Friedel [60], a valência de um nível de impureza localizado se relaciona com o deslocamento de fase das funções de onda dos elétrons ao seu redor para compensar a carga da impureza.

Tendo em mente que, no capítulo 4, faremos uma comparação entre o H_{FK} e o H_K e que necessitaremos do expoente α da probabilidade de transição eletrônica entre dois estados

distintos para essa finalidade, denominaremos de estado inicial $|I\rangle$, os obtidos de H_I e de estado Final $|F\rangle$, os obtidos de H_{F_I} e calcularemos a probabilidade de transição $\Gamma_{\pm}$ através da regra de ouro de Fermi, considerando que o sistema seja perturbado, por um potencial de hibridização V (de valor muito pequeno) do H_{FK} , $\Gamma_{\pm}$ é definida pela expressão:

$$\begin{aligned}\Gamma_{\pm}(\omega) &= \sum_{|F\rangle} |\langle F|H_{i-c}|I\rangle|^2 \delta(\omega - \omega_T + E_I - E_F) \\ &= \sum_{|F\rangle} |\langle F|f_{0\pm}^\dagger d_{\pm}|I\rangle|^2 \delta(\omega - \omega_T + E_I - E_F).\end{aligned}\quad (3.62)$$

Da equação acima, resulta que

$$\Gamma_{\pm}(\omega) = \left(\frac{\Gamma_0}{\omega - \omega_T} \right)^\alpha, \quad (3.63)$$

no limite $\omega \rightarrow \omega_T$.

Onde, $|I\rangle$ é o estado inicial, com energia E_I constituído de N autoestados de H_I os quais estão todos ocupados abaixo do nível de Fermi; $|F\rangle$ é o estado final, constituído de N autoestados de H_{F_I} ; ω é a energia fornecida ao sistema e ω_T é a energia mínima para um elétron localizado alcançar a banda de condução.

Um caso interessante ocorre quando $R \rightarrow 0 \Rightarrow A_- = 0$, temos que o termo proporcional a G em H_{F_I} se anula, sendo este representado unicamente pelo Hamiltoniano de banda de condução H'_c , por outro lado H_I fica representado somente pela banda de condução e o canal positivo, o que resulta expressar o expoente como:

$$\alpha = - \left[1 + \left(\frac{\delta_G}{\pi} \right)^2 \right] + 2 \frac{\delta_G}{\pi}, \quad (3.64)$$

onde $\delta_G = \arctg \left(-\frac{\pi \rho G}{2} \right)$, para qualquer valor de G . Esse resultado é igual ao valor do expoente α obtido por Nozieres e De Dominicis [61] para o problema de absorção de raio-X.

Para o caso geral, devemos ressaltar que obtemos o expoente α , que está associado com a frequência ω_T , de absorção de raio-X e emissão de elétron para o contínuo, definido pela equação (3.63), sendo $\langle F|H_{i-c}|I\rangle$ o determinante da matriz obtida pelo produto dos dois determinantes de Slater usados. Nesse caso o expoente tem os seguintes valores

$$\alpha = - \left[1 + \left(\frac{\delta_{G+}}{\pi} + \frac{\delta_{G-}}{\pi} \right)^2 \right] \quad (3.65)$$

para $G > 0$, e

$$\alpha = - \left[1 + \left(\frac{\delta_{G+}}{\pi} + \frac{\delta_{G-}}{\pi} \right)^2 \right] + 2 \left(\frac{\delta_{G+}}{\pi} + \frac{\delta_{G-}}{\pi} \right) = - \left(1 - \frac{\delta_{G+}}{\pi} - \frac{\delta_{G-}}{\pi} \right)^2 \quad (3.66)$$

para $G < 0$. Onde, $\delta_{G\pm} = \arctg(-\pi A_{\pm}^2 \rho G)$.

Podemos observar das equações acima que uma transição de um elétron localizado para a banda de condução, conduz a uma defasagem para os canais positivo e negativo que competem no expoente α , à medida que a temperatura diminui.

Para o caso geral, devemos ressaltar que obtemos o expoente α , que está associado com a frequência ω_T , de absorção de raio-X e emissão de elétron para o contínuo, definido pela equação (3.63), sendo $\langle F|H_{i-c}|I\rangle$ o determinante da matriz obtida pelo produto dos dois determinantes de Slater usados. Nesse caso o expoente tem os seguintes valores

$$\alpha = - \left[1 + \left(\frac{\delta_{G+}}{\pi} + \frac{\delta_{G-}}{\pi} \right)^2 \right] \quad (3.65)$$

para $G > 0$, e

$$\alpha = - \left[1 + \left(\frac{\delta_{G+}}{\pi} + \frac{\delta_{G-}}{\pi} \right)^2 \right] + 2 \left(\frac{\delta_{G+}}{\pi} + \frac{\delta_{G-}}{\pi} \right) = - \left(1 - \frac{\delta_{G+}}{\pi} - \frac{\delta_{G-}}{\pi} \right)^2 \quad (3.66)$$

para $G < 0$. Onde, $\delta_{G\pm} = \arctg(-\pi A_{\pm}^2 \rho G)$.

Podemos observar das equações acima que uma transição de um elétron localizado para a banda de condução, conduz a uma defasagem para os canais positivo e negativo que competem no expoente α , à medida que a temperatura diminui.

3.4 Cálculo da suscetibilidade de carga da impureza

A suscetibilidade de carga da impureza é definida como a suscetibilidade de carga total (metal + impureza) menos a suscetibilidade do metal. No apêndice C, determinaremos uma expressão para esta propriedade que, a uma temperatura T , é dada pela equação (C.15) como sendo

$$\chi_{imp}^Q = \frac{(g\mu_\beta)^2}{2K_B T} \left[\sum_{l=1}^{N+1} \frac{\sum_{\{l\}} (Q_l)^2 e^{-\tilde{\beta} H_N^l}}{\sum_{\{l\}} e^{-\tilde{\beta} H_N^l}} - \sum_{l'=1}^{N+1} \frac{4e^{-\tilde{\beta} \eta_{l'}^0}}{(1 + e^{-\tilde{\beta} \eta_{l'}^0})^2} \right]. \quad (3.67)$$

onde, os η_l representa os autovalores de H_N e os $\eta_{l'}^0$ os autovalores de H_{bcN} .

É necessário enfatizar que a suscetibilidade de carga da impureza (3.67), de maneira similar à suscetibilidade magnética da impureza (2.43) mostrada no capítulo anterior, apresenta uma dependência logarítmica com a temperatura dentro do argumento do cosseno, como mostramos na eq. (2.45), produzindo oscilações nas curvas de $K_B T \chi_{imp}^Q / (g\mu_\beta)^2$ com período de $\ln \Lambda$.

Visto que essas oscilações são artefatos da discretização e que podem ser anuladas utilizando-se o método *intercalado*, descrito na seção 2.4, integramos em z a suscetibilidade de carga da impureza, obtendo assim valores médios livres de oscilações.

Na figura 3.1 apresentamos a contribuição da impureza para a suscetibilidade de carga para o caso particular, discutido na seção 3.3.1 em que $G = 0$. Podemos observar que supondo $s = 0$, $\Lambda = 10$ e $\Gamma_+ = \Gamma_- = 1 \times 10^{-4}$, a curva que representa a suscetibilidade de carga por impureza é similar ao modelo de uma impureza apresentada na figura 2.6. Para temperaturas altas $K_B T \chi_{imp}^Q / (g\mu_\beta)^2 = \frac{1}{8}$ e para temperaturas baixa $K_B T \chi_{imp}^Q / (g\mu_\beta)^2$ se anula havendo uma transição quando $K_B T \sim \Gamma_\pm$.

Por outro lado, mostramos na figura 3.2, o caso particular em que $V = 0$. Supondo $s = 0$, $G = G_0$ e $\Lambda = 10$, resulta em $K_B T \chi_{imp}^Q / (g\mu_\beta)^2 = \frac{1}{4}$, para todo intervalo de temperatura. Esse valor constante para a contribuição da impureza para suscetibilidade de carga está

em concordância com o valor médio esperado. Sendo $s = 0$, as impurezas estão infinitamente afastadas, no que resulta somente duas configurações para cada nível:

$$\langle \chi_{imp}^Q \rangle = \frac{(\frac{1}{2})^2 + (\frac{1}{2})^2}{2} = \frac{1}{4}. \quad (3.68)$$

Figura 3.1: Curva da suscetibilidade de carga da impureza em função da temperatura, para o Hamiltoniano de Falicov, Kimball e Ramírez de duas impurezas. Neste caso em que supomos a interação eletrostática $G = 0$ e as impurezas infinitamente afastadas $s = 0$, a curva torna-se igual ao modelo de uma impureza (linha sólida) discutida na figura 2.6. A flecha vertical sobre o eixo horizontal indica a temperatura de *crossover* $K_B T = \Gamma_+ = \Gamma_-$, que separa o regime de impureza livre, a qual representa a suscetibilidade de Pauli, do regime de impureza congelada. Mostramos portanto, que há uma excelente concordância entre esses resultados com os obtidos da figura 2.6.

Figura 3.2: Curva da suscetibilidade de carga da impureza em função da temperatura, para o Hamiltoniano de Falicov, Kimball e Ramírez de duas impurezas. Nesta situação supomos que não haja transferência de elétrons entre os níveis de impurezas e de condução, $V = 0$. Porém, consideramos um potencial eletrostático $G = 0.4846$ e as impurezas infinitamente afastadas $s = 0$, do que resulta em $K_B T \chi_{imp} / (g \mu_B)^2 = 1/4$ para todo intervalo de temperatura. Observe que os resultados para as curvas das suscetibilidade das figuras 3.1 e 3.2 são obtidas usando o método intercalado para $\Lambda = 10$.

Capítulo 4

Comparação entre o Hamiltoniano de Falicov, Kimball e Ramírez e o Hamiltoniano Kondo de duas impurezas

4.1 O Hamiltoniano Kondo de dois centros

Na seção 1.3.1, mostramos o Hamiltoniano Kondo utilizado por Jones e outros [34–37] para estudar um sistema de duas impurezas magnéticas em meio metálico. Para aproveitar os resultados numéricos obtidos por aqueles autores e para comparação futura com os nossos resultados, discutimos as consequências, nas propriedades físicas desse modelo, da competição entre a interação $RKKY$ e a temperatura Kondo. O Hamiltoniano Kondo de duas impurezas foi definido por

$$H_K = H_{ck} + H_J + H_{RKKY}, \quad (4.1)$$

onde

$$H_{ck} = \sum_{\vec{k}, \vec{\sigma}} \varepsilon_{\vec{k}} C_{\vec{k}, \vec{\sigma}}^\dagger C_{\vec{k}, \vec{\sigma}} \quad (4.2)$$

é a energia cinética dos elétrons de condução,

$$H_J = \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} \left[(\vec{S}_1 + \vec{S}_2) \cdot (J_e C_{\vec{k}_e'}^\dagger \vec{\sigma} C_{\vec{k}_e} + J_o C_{\vec{k}_o}^\dagger \vec{\sigma} C_{\vec{k}_o'}) + (\vec{S}_1 - \vec{S}_2) \sqrt{J_e J_o} (C_{\vec{k}_e'}^\dagger \vec{\sigma} C_{\vec{k}_o} + C_{\vec{k}_o}^\dagger \vec{\sigma} C_{\vec{k}_e'}) \right], \quad (4.3)$$

é o Hamiltoniano de interação de troca,

$$H_{RKKY} = -I_0 \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 \quad (4.4)$$

é o Hamiltoniano de interação $RKKY$, e

$$J_{e,o}^2 = \frac{J}{2} \left(1 \pm \frac{\sin K_F R}{K_F R} \right) = J A_{\pm}^2 \quad (4.5)$$

as constantes de acoplamento de H_J .

Sabe-se que a diagonalização iterativa do Hamiltoniano Kondo de duas impurezas, quer pelo método de grupo de renormalização numérico [34–38] quer pelo método de Monte Carlo [41], requer alto custo computacional, mesmo quando se exploram as suas simetrias, como conservação de paridade, spin ou carga, para reduzir a ordem das matrizes diagonalizadas. Em parte, as dificuldades que surgem em diagonalizar esse Hamiltoniano são devidas à degenerescência de spins. Assim por exemplo, se efetuarmos o procedimento iterativo da seção 3.2, a base do Hamiltoniano inicial H_0 será construída apartir dos operadores $f_{0e\uparrow}$, $f_{0e\downarrow}$, $f_{0o\uparrow}$, $f_{0o\downarrow}$, $d_{1e\uparrow}$, $d_{1e\downarrow}$, $d_{1o\uparrow}$ e $d_{1o\downarrow}$ para $N > 0$, enquanto que para $N = 0$ a base é composta por $f_{0e\uparrow}$, $f_{0e\downarrow}$, $f_{0o\uparrow}$ e $f_{0o\downarrow}$. Para $N > 0$ a base será formada por $4 \times 8^{2+N}$ elementos, o que significa que para $N = 2$, temos que diagonalizar uma matriz 16384×16384 , substancialmente maior que a do Hamiltoniano de Falicov, Kimball e Ramírez para a mesma iteração. Assim portanto, necessitamos de muito mais memória e velocidade (Mflops) para diagonalizar o H_K do que para diagonalizar H_{FK} .

Gostaríamos de enfatizar que a diagonalização do Hamiltoniano Kondo de duas impurezas, embora dispendiosa, não é impossível. Entretanto está fora do nosso propósito de tese diagonalizá-lo, já que nosso objetivo principal é testar o método intercalado no Hamiltoniano de Falicov, Kimball e Ramírez de duas impurezas e secundário, verificar se H_{FK} e H_K , para duas impurezas, são equivalentes.

Antes de passarmos para a seção seguinte, onde será efetuada uma análise qualitativa da relação entre H_{FK} e H_K , reescreveremos o H_K , eq. (4.1), numa forma conveniente para que possamos identificar cada termo de H_{FK} com um de H_K . O formalismo e argumentos matemáticos do capítulo 3 serão repetidos aqui para H_K . Assim, definimos dois operadores fermiônicos ortogonais:

$$\psi_{\epsilon e,0} = \frac{1}{2A_{\pm}}(C_{\epsilon} + \bar{C}_{\epsilon}) \quad (4.6)$$

onde,

$$\begin{aligned}
C_\epsilon &= \frac{1}{\sqrt{\rho(\epsilon)}} \int d^3k e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}/2} \delta(\epsilon - \epsilon_{\vec{k}}) C_{\vec{k}} \\
\bar{C}_\epsilon &= \frac{1}{\sqrt{\rho(\epsilon)}} \int d^3k e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}/2} \delta(\epsilon - \epsilon_{\vec{k}}) C_{\vec{k}}.
\end{aligned} \tag{4.7}$$

Invertendo as eqs. (4.7) e substituindo em H_K , obtemos:

$$H_J = \sqrt{2} \left[(\vec{S}_1 + \vec{S}_2) \cdot (J_e f_{0_e}^\dagger \vec{\sigma} f_{0_e} + J_o f_{0_o}^\dagger \vec{\sigma} f_{0_o}) + (\vec{S}_1 - \vec{S}_2) \sqrt{J_e J_o} (f_{0_e}^\dagger \vec{\sigma} f_{0_o} + h.c) \right] \tag{4.8}$$

onde,

$$f_{0_{eo}} = \sqrt{\frac{\rho(\epsilon_F)}{2}} \int_{-D}^D d\epsilon \psi_{\epsilon_{eo}}. \tag{4.9}$$

Considerando que as constantes de acoplamentos $J_{e,o}$ são constituídas de duas partes, $J_{\parallel}$ e $J_{\perp}$, e introduzindo as componentes das matrizes de Pauli: σ_z , $\sigma_+ = (\sigma_x + i\sigma_y)/2$ e $\sigma_- = (\sigma_x - i\sigma_y)/2$, que operam sobre os spins eletrônicos, reescrevemos a eq. (4.8) como:

$$H_J = H_{J_{\parallel}} + H_{J_{\perp}}, \tag{4.10}$$

onde

$$\begin{aligned}
H_{J_{\parallel}} &= \sqrt{2} \left\{ [J_e (f_{0_{1e}}^\dagger f_{0_{1e}} - f_{0_{1e}}^\dagger f_{0_{1e}}) + J_o (f_{0_{1o}}^\dagger f_{0_{1o}} - f_{0_{1o}}^\dagger f_{0_{1o}})] S_{ze} + \right. \\
&\quad \left. \sqrt{J_e J_o} [(f_{0_{1e}}^\dagger f_{0_{1o}} - f_{0_{1e}}^\dagger f_{0_{1o}}) + h.c] S_{zo} \right\}
\end{aligned} \tag{4.11}$$

e

$$\begin{aligned}
H_{J_{\perp}} &= \sqrt{2} \left\{ (J_e f_{0_{1e}}^\dagger f_{0_{1e}} + J_o f_{0_{1o}}^\dagger f_{0_{1o}}) S_{e+} + (J_e f_{0_{1e}}^\dagger f_{0_{1e}} + J_o f_{0_{1o}}^\dagger f_{0_{1o}}) S_{e-} + \right. \\
&\quad \left. \sqrt{J_e J_o} [(f_{0_{1e}}^\dagger f_{0_{1o}} S_{o+} - f_{0_{1e}}^\dagger f_{0_{1o}} S_{o-}) + h.c] \right\},
\end{aligned} \tag{4.12}$$

sendo

$$\begin{aligned}
(S_1 + S_2)_x &= \frac{S_{e+} + S_{e-}}{2}, \\
(S_1 + S_2)_y &= \frac{S_{e+} - S_{e-}}{2i}, \\
(S_1 + S_2)_z &= S_{ze}, \\
(S_1 - S_2)_x &= \frac{S_{o+} + S_{o-}}{2}, \\
(S_1 - S_2)_y &= \frac{S_{o+} - S_{o-}}{2i}, \\
(S_1 - S_2)_z &= S_{zo},
\end{aligned} \tag{4.13}$$

as componentes de spins dos centros de impurezas.

Finalmente reescrevemos o Hamiltoniano de banda de condução, H_{ck} , na forma truncada como função dos operadores f_n 's gerados a partir do f_0 , na forma codiagonal:

$$H_{ck} = \sum_{n=0}^{N-1} \varepsilon_n^z \left(f_{n_{e\uparrow}}^\dagger f_{(n+1)_{e\uparrow}} + f_{n_{o\uparrow}}^\dagger f_{(n+1)_{o\uparrow}} + f_{n_{e\downarrow}}^\dagger f_{(n+1)_{e\downarrow}} + f_{n_{o\downarrow}}^\dagger f_{(n+1)_{o\downarrow}} + h.c \right) \tag{4.14}$$

4.2 Análise qualitativa

Tomando por base a associação feita por Oliveira e Wilkins [30] entre o Hamiltoniano de Vigman e Finkelshtein e o Hamiltoniano Kondo, para mostrar a equivalência entre os dois Hamiltonianos de uma impureza, discutida na seção 1.2.3, faremos uma associação entre o Hamiltoniano de Falicov, Kimball e Ramírez eq. (3.32) e o Hamiltoniano Kondo de duas impurezas, eq. (4.1), para tentar estabelecer uma equivalência entre eles.

A princípio, analisaremos as relações existentes entre cada termo dos dois Hamiltonianos. Consideramos o Hamiltoniano H_G , definido pela eq. (3.36) como:

$$H_G = 2G \left[(A_+^2 f_{0+}^\dagger f_{0+} + A_-^2 f_{0-}^\dagger f_{0-}) (d_+ d_+^\dagger + d_- d_-^\dagger) + A_+ A_- (f_{0+}^\dagger f_{0-} + h.c.) (d_+ d_-^\dagger + d_- d_+^\dagger) \right], \quad (4.15)$$

e observamos semelhanças com o Hamiltoniano $H_{J_\parallel}$, dado pela eq. (4.11) por:

$$H_{J_\parallel} = \sqrt{2}J \left[(A_+^2 s_{ze} + A_-^2 s_{zo}) S_{ze} + A_+ A_- (s_{zeo} + h.c.) S_{zo} \right] \quad (4.16)$$

onde,

$$\begin{aligned} s_{ze} &= f_{0\uparrow e}^\dagger f_{0\uparrow e} - f_{0\downarrow e}^\dagger f_{0\downarrow e} \\ s_{zo} &= f_{0\uparrow o}^\dagger f_{0\uparrow o} - f_{0\downarrow o}^\dagger f_{0\downarrow o} \\ s_{ze,o} &= f_{0\uparrow e}^\dagger f_{0\uparrow o} - f_{0\downarrow e}^\dagger f_{0\downarrow o} \end{aligned} \quad (4.17)$$

e

$$J_{e,o}^2 = \frac{J}{2} (1 \pm s) = J A_\pm^2 \quad (4.18)$$

foram substituídos na eq. (4.16) para simplificar a notação.

Ao comparar a eq. (4.15) com a eq. (4.16), observamos uma correspondência entre os termos, da forma

$$\begin{aligned}
 f_{0+}^\dagger f_{0+} &\Longleftrightarrow s_{ze} \\
 f_{0-}^\dagger f_{0-} &\Longleftrightarrow s_{zo} & f_{0+}^\dagger f_{0-} &\Longleftrightarrow s_{zeo} \\
 (d_+ d_+^\dagger + d_- d_-^\dagger) &\Longleftrightarrow S_{ze} & (d_+ d_-^\dagger + d_- d_+^\dagger) &\Longleftrightarrow S_{zo}
 \end{aligned} \tag{4.19}$$

Assim, portanto, existindo uma relação direta entre os termos de H_G e $H_{J_\parallel}$, onde a parte (+) da banda de condução do H_G corresponde a parte (ϵ) da banda de condução do $H_{J_\parallel}$ e a parte (-) do H_G a parte (o) do $H_{J_\parallel}$.

É possível ver-se essa correspondência entre as partes, mais claramente, comparando o Hamiltoniano que representa a energia cinética dos metais, do H_{FK} , expresso pela eq. (3.33) como sendo

$$H_c = \sum_{n=0}^{N-1} \varepsilon_n^z \left(f_{n+}^\dagger f_{(n+1)+} + f_{n-}^\dagger f_{(n+1)-} + h.c \right), \tag{4.20}$$

com a energia do cinética do H_K , dado pela eq. (4.14) por

$$H_{ck} = \sum_{n=0}^{N-1} \varepsilon_n^z \left(f_{n\epsilon\uparrow}^\dagger f_{(n+1)\epsilon\uparrow} + f_{n\epsilon\uparrow}^\dagger f_{(n+1)o\uparrow} + f_{n\epsilon\downarrow}^\dagger f_{(n+1)\epsilon\downarrow} + f_{n\epsilon\downarrow}^\dagger f_{(n+1)o\downarrow} + h.c \right) \tag{4.21}$$

Entretanto, o termo que representa a hibridização, H_{i-c} do H_{FK} , definido pela eq. (3.35), não tem correspondência direta com o $H_{J_\perp}$, descrito pela eq. (4.12) do H_K , não sendo possível associar termo a termo esses dois Hamiltonianos. Isso complica os nossos cálculos, pois será difícil expressarmos uma equação numérica que relacione V com $J_\perp$. Para isso, antes de mais nada, deduziremos uma expressão para o potencial de hibridização V , na seção seguinte.

4.3 Relação numérica entre os H_K e H_{FK}

Ao analisar as relações existentes entre o Hamiltoniano de Falicov, Kimball e Ramírez e o Hamiltoniano Kondo de duas impurezas, na seção anterior, estabelecemos uma associação entre os termos de H_G com os de $H_{J_{\parallel}}$, o que conduz a uma expressão numérica que conecta os parâmetros G e $J_{\parallel}$.

Na seção 3.3.2, realizamos um cálculo perturbativo de 1ª ordem em H_{i-c} , supondo o parâmetro V pequeno, e em consequência obtemos elementos de matriz do tipo $\langle F|H_{i-c}|I\rangle$, os quais são proporcionais a E^{α_G} sendo E a energia do estado final $|F\rangle$. De maneira análoga, para o Hamiltoniano Kondo, consideramos pequena a constante de acoplamento $J_{\perp}$, o que torna elementos de matriz do tipo $\langle F|H_{J_{\perp}}|I\rangle$ serem proporcionais a E^{α_J} . Ao igualar esses elementos de matrizes, resulta que os expoentes α_G de H_{i-c} e α_J de $H_{J_{\perp}}$ se relacionam da forma

$$\alpha_G = 2\alpha_J \quad (4.22)$$

sendo α_G (α_J) dependentes dos deslocamentos de fase associados com os elétrons de condução (spins eletrônicos) na presença do potencial espalhador G (do potencial $J_{\parallel}$).

O expoente α_G , definido pelas equações (3.65) e (3.66), é dado por:

$$\alpha_G = - \left[1 + \left(\frac{\delta_{G+}}{\pi} + \frac{\delta_{G-}}{\pi} \right)^2 \right], \quad \text{para } G > 0 \quad (4.23)$$

e

$$\alpha_G = - \left[1 + \left(\frac{\delta_{G+}}{\pi} + \frac{\delta_{G-}}{\pi} \right)^2 \right] + 2 \left(\frac{\delta_{G+}}{\pi} + \frac{\delta_{G-}}{\pi} \right), \quad \text{para } G < 0 \quad (4.24)$$

sendo

$$\delta_{G\pm} = \text{arctg} (-\pi \rho G A_{\pm}^2). \quad (4.25)$$

De maneira similar, α_J é descrito como:

$$\alpha_J = - \left[1 + \left(\frac{\delta_{J_e}}{\pi} + \frac{\delta_{J_o}}{\pi} \right)^2 \right], \quad \text{para } J > 0 \quad (4.26)$$

e

$$\alpha_J = - \left[1 + \left(\frac{\delta_{J_e}}{\pi} + \frac{\delta_{J_o}}{\pi} \right)^2 \right] + 2 \left(\frac{\delta_{J_e}}{\pi} + \frac{\delta_{J_o}}{\pi} \right) \quad \text{para } J < 0 \quad (4.27)$$

onde,

$$\delta_{J_{e,o}} = \arctg \left(-\frac{\pi \rho J A_{\pm}^2}{\sqrt{2}} \right). \quad (4.28)$$

A conexão entre G e J pode portanto ser encontrada, considerando-se que para um dado valor de J (positivo ou negativo), resultam da eq. (4.28) os valores de δ_{J_e} e δ_{J_o} , que são substituídos do lado direito da eq. (4.26), para valores de J positivos ou na eq. (4.27) para valores de J negativos, dependendo da situação a ser analisada. A seguir, o valor de α_J é substituído do lado direito da eq. (4.22), enquanto o lado esquerdo da eq. (4.22), sendo substituído pela eq. (4.23) para valores de G positivos, ou pela eq. (4.24) para G negativos, resulta numa equação explícita em G quando substituirmos os valores de δ_{G+} e δ_{G-} da eq. (4.25) na eq. (4.22).

Usando esse procedimento para um dado valor da constante de acoplamento J negativo, obtemos o valor de G negativo numericamente da equação:

$$G = \frac{1 - (1 + 4t^2 A_+^2 A_-^2)^{1/2}}{2\pi t A_+^2 A_-^2} \quad (4.29)$$

onde,

$$t = \operatorname{tg} \pi \left\{ 1 + \frac{\sqrt{2}}{\pi} \left[\pi + \arctg \left(\frac{2\pi J / \sqrt{2}}{2 - \pi^2 J^2 A_+^2 A_-^2} \right) \right] \right\}. \quad (4.30)$$

De posse das expressões matemáticas que relacionam o parâmetro G do H_{FK} com a constante de acoplamento $J_{\parallel}$ do H_K , o passo seguinte será deduzir uma equação que associe o parâmetro de hibridização V do H_{FK} com a constante de acoplamento $J_{\perp}$ do H_K . A princípio, poderíamos pensar em relacionar V com $J_{\perp}$ da análise perturbativa; considerando que ela é uma série e que o termo de 1ª ordem descreve de maneira satisfatória uma relação simples entre G e $J_{\parallel}$; entretanto, a teoria de perturbação levada a ordem suficientemente alta conduz invariavelmente a divergências logarítmicas e portanto não funciona para problemas do tipo Kondo.

Dada essa dificuldade, resolvemos calcular a curva da suscetibilidade de carga da impureza do H_{FK} , eq. (3.32), inicialmente para o caso particular em que o modelo se torne o de uma impureza e comparar graficamente com a curva universal da suscetibilidade magnética obtida por Wilson [5, 17], para o Hamiltoniano Kondo de uma impureza. Isso facilita a nossa análise para determinarmos uma relação entre V e $J_{\perp}$.

O procedimento foi iniciado, considerando $R \rightarrow \infty$ na eq. (3.15), ou seja o sistema é representado por duas impurezas infinitamente afastadas e o H_{FK} é aquele de uma impureza. A seguir supomos a inexistência de transferência de elétrons entre os níveis da impureza e a banda de condução, o que corresponde a reescrevermos o Hamiltoniano de Falicov, Kimball e Ramírez na forma

$$H(G = G_0, V = 0) = G_0(f_0^\dagger f_0 - \frac{1}{2})(dd^\dagger - \frac{1}{2}) + H_c = H^* \quad (4.31)$$

onde G_0 corresponde ao valor de G para $J = 0$.

Nesse caso o Hamiltoniano de Falicov, Kimball e Ramírez se transforma no Hamiltoniano de ponto fixo H^* ; conforme já discutido na fig. 3.2, a suscetibilidade de carga por impureza é constante para todo intervalo de temperatura, com valor (expresso em unidades adimensionais) de $1/4$.

O passo seguinte foi considerar a situação em que o Hamiltoniano de Falicov, Kimball e Ramírez esteja próximo ao ponto fixo (V pequeno). E assim devemos determinar

o Hamiltoniano efetivo que descreve os autovalores e autovetores do H_{FK} , que se desviam ligeiramente do ponto fixo. Para isso definimos o Hamiltoniano efetivo na vizinhança do ponto fixo de acoplamento fraco como sendo

$$H(G, V) = H^* + \omega_1(f_0^\dagger d + h.c) + \omega_2(f_0 f_0^\dagger - \frac{1}{2})(dd^\dagger - \frac{1}{2}), \quad (4.32)$$

Com o objetivo de determinar agora uma relação entre as constantes multiplicativas ω_1 e ω_2 do produto de operadores f_0 e d , definimos operadores fermiônicos que relacionam os spins com cargas eletrônicas, sendo as componentes de spin da impureza dadas [10] por

$$S_{d_z} = \frac{d^\dagger d - dd^\dagger}{2} \quad S_{d_+} = d^\dagger \quad e \quad S_{d_-} = d, \quad (4.33)$$

e as dos elétrons de condução por

$$S_{0_z} = \frac{f_0^\dagger f_0 - f_0 f_0^\dagger}{2}, \quad S_{0_+} = (dd^\dagger - d^\dagger d)f_0^\dagger \quad e \quad S_{0_-} = (dd^\dagger - d^\dagger d)f_0 \quad (4.34)$$

as quais obedecem as relações de comutação

$$[S_{0_\pm}, S_{d_\pm}] = 0. \quad (4.35)$$

E o quadrado do spin total do sistema sendo descrito por

$$\begin{aligned} (\vec{S}_d + \vec{S}_0)^2 &= (S_{d_z} + S_{0_z})^2 + (S_{d_x} + S_{0_x})^2 + (S_{d_y} + S_{0_y})^2 \\ &= (S_{d_z} + S_{0_z})^2 + 1 + S_{d_+} S_{0_-} + S_{0_+} S_{d_-} \\ &= \frac{1}{2} + \frac{(d^\dagger d - dd^\dagger)(f_0^\dagger f_0 - f_0 f_0^\dagger)}{2} + 1 + (d^\dagger f_0 + f_0^\dagger d). \end{aligned} \quad (4.36)$$

Ao expressar a eq. (4.32) em função das componentes de spins, obtemos

$$H = H^* + \omega_1 \left[(S_{d_x} + S_{0_x})^2 + (S_{d_y} + S_{0_y})^2 - 1 \right] - \frac{\omega_2}{2} \left[(S_{d_z} + S_{0_z})^2 - 1 \right] \quad (4.37)$$

e ao considerar que o Hamiltoniano seja isotrópico, determinamos a relação

$$\omega_1 = -\frac{\omega_2}{2}. \quad (4.38)$$

Comparando a eq. (4.32) com o Hamiltoniano efetivo próximo ao ponto fixo, dado por

$$H(G, V) = H^* + \sqrt{2}V(f_0^\dagger d + h.c) + (G - G_0)(f_0 f_0^\dagger - \frac{1}{2})(dd^\dagger - \frac{1}{2}), \quad (4.39)$$

resulta em

$$V = -\frac{(G - G_0)}{2\sqrt{2}} \cos \delta_{G_0}, \quad (4.40)$$

relação válida no limite do contínuo ($\Lambda \rightarrow 1$). Apresentamos uma discussão da eq. (4.40) no apêndice D.

A seguir calculamos a suscetibilidade de carga da impureza definida pela eq. (3.67), para vários valores da constante de acoplamento J , o que corresponde a diferentes valores do potencial de hibridização V , para um determinado valor do parâmetro de discretização Λ , e comparamos a curva resultante com a curva universal [15]. Como se poderia esperar, uma vez que a discretização quase sempre renormaliza os parâmetros do modelo, as curvas da suscetibilidade de carga, calculadas com $\Lambda > 1$ e V definido pela eq. (4.40) coincidem com a curva universal para um valor adequado da temperatura Kondo, T_K , a qual não é a temperatura característica do modelo Kondo. Tentamos por isso deduzir uma equação efetiva para o potencial de hibridização V .

Para a curva da suscetibilidade de carga coincidente com a curva universal [15], representadas pela fig. 4.1, foi possível obter uma equação aproximada que associa V com $J_\perp$ da forma

$$V \cong -\frac{(G - G_0)}{2\sqrt{2}}(\cos \delta_{G_0}) \left(1 - \frac{2\delta_G}{\pi}\right) \left(\frac{\Lambda^{-\gamma_{G_0}} + \Lambda^{\gamma_{G_0}}}{2}\right) A_{\Lambda}^{\frac{1}{2}(1 - \frac{2\delta_G}{\pi})^2} \quad (4.41)$$

onde o índice zero corresponde a fazer $J = 0$ na eq. (4.28), de forma que

$$\gamma_{G_0} = \frac{\delta_{G_0}}{\pi}. \quad (4.42)$$

Na eq. (4.41) temos

$$A_{\Lambda} = \frac{1}{2} \left(\frac{1 + \Lambda^{-1}}{1 - \Lambda^{-1}} \right) \ln \Lambda, \quad (4.43)$$

e a taxa de transição

$$\Gamma = \pi \rho V^2. \quad (4.44)$$

A equação aproximada para o potencial de hibridização V foi construída após testarmos cada um dos seus fatores isoladamente para o cálculo da suscetibilidade de carga da impureza utilizando o método intercalado, com diferentes valores do parâmetro de discretização Λ . Embora esta equação tenha aparentemente uma forma complicada, podemos dar uma explicação qualitativa para cada um dos fatores que a compoem. O expoente da energia $\alpha_G = (1 - 2\delta_G/\pi)$ foi incluído na eq. (4.41) porque supondo-se $G = 0$ no H_{FK} , as curvas resultantes da suscetibilidade de carga coincidentes com a curva do modelo de uma impureza [9], são independentes do parâmetro de discretização Λ , ao contrário dependendo fortemente da taxa de transição Γ , a qual representamos na fig. 3.1 pela flecha vertical; pode-se observar que no limite em que $G = G_0$ esse expoente é igual a $\sqrt{2}$ cancelando-se com o denominador. Também o incluímos no fator $A_{\Lambda}^{1/2(1-2\delta_G/\pi)^2}$ que está associado com o ajuste da curva da grandeza física a ser medida. O fator $(\Lambda^{-\gamma_{G_0}} + \Lambda^{\gamma_{G_0}})/2$ representa a média sobre o parâmetro de discretização, visto que a curva da suscetibilidade para cada valor de Λ varia com a defasagem dos elétrons de condução.

É necessário enfatizar que a equação aproximada (4.41), para a hibridização V descreve de maneira espetacular a coincidência de curva universal [15] com a curva da suscetibilidade de carga usando o método *intercalado*, para valores diferentes do parâmetro de discretização, e para Λ tão grande quanto 10 como pode ser observado da fig. 4.1, o que demonstra a precisão do nosso tratamento [62].

O próximo passo foi introduzir na expressão (4.41) que relaciona V com $J_{\perp}$, termos em que considerem R finito, ou seja

$$V_{\pm} = -\frac{(G - G_0)}{2\sqrt{2}} (\cos \delta_{G_0\pm}) \left(\frac{\Lambda^{-\gamma_{G_0\pm}} + \Lambda^{\gamma_{G_0\pm}}}{2} \right) \left(1 - \frac{\delta_{G+}}{\pi} - \frac{\delta_{G-}}{\pi} \right) A_{\Lambda}^{\frac{1}{2}(1 - \frac{\delta_{G+}}{\pi} - \frac{\delta_{G-}}{\pi})^2}, \quad (4.45)$$

sendo

$$\Gamma_{\pm} = \pi \rho V_{\pm}^2. \quad (4.46)$$

É possível observar da eq. (4.45) que a hibridização, V , tem intensidade diferentes para o canal par (+) e o canal ímpar (-), entretanto esses valores se tornam iguais, quando fazemos $R \rightarrow \infty$ na eq. (3.15), e a equação (4.45) resultante retorna ao valor da eq. (4.41) em concordância com o modelo de uma impureza.

Em resumo, o procedimento que usamos permite que para um dado valor da constante de acoplamento $J < 0$ do H_K e da distância entre as impurezas $s = \text{sen } K_F R / K_F R$ determinamos o parâmetro G correspondente do H_{FK} dado pela eq. (4.29), e em consequência para um dado valor do parâmetro de discretização Λ , calculamos o potencial de hibridização $V_{\pm}$ da eq. (4.45). De posse desses parâmetros podemos diagonalizar o Hamiltoniano de Falicov, Kimball e Ramírez definido pela eq. (3.32) e obter seus autovalores para calcular a suscetibilidade de carga da impureza definida pela eq. (3.67).

Figura 4.1: Suscetibilidade de carga da impureza em função da temperatura, do Hamiltoniano de Falicov, Kimball e Ramírez para a situação em que $\Lambda = 10$, $J = -0.08$ e as impurezas estão separadas pela distância $R \rightarrow \infty$. Utilizando a eq. (4.41) para o potencial de hibridização V , mostramos que a curva da suscetibilidade, resultante dos nossos cálculos usando o método intercalado, coincide com a curva universal [15] quando $\Gamma = 0.03D$. Observe que para o valor dado de J a temperatura correspondente a suscetibilidade de carga $k_B T \chi_{imp} / (g \mu_B)^2 \cong 0.07$ na curva universal é a temperatura Kondo $T_K = 8.96 \times 10^{-7} D / K_B$, representada pela flecha vertical.

4.4 A não equivalência entre os Hamiltonianos de Falicov, Kimball e Ramírez e de Kondo no modelo de duas impurezas

Com o intuito de verificarmos se há equivalência entre o Hamiltoniano de Falicov, Kimball e Ramírez, eq. (3.32) e o Hamiltoniano Kondo eq. (4.1) de dois centros de impurezas, inicialmente calcularemos a suscetibilidade de carga da impureza, definida pela eq. (3.67), para o H_{FK} . Nas seções seguintes discutiremos situações relevantes para a obtenção da suscetibilidade de carga do H_{FK} e conseqüentemente compararemos estes resultados com as curvas da suscetibilidade magnética do modelo Kondo [34–37] e do modelo de Anderson [52].

4.4.1 $J \neq 0$, $s \neq 0$ e $I_0 = 0$

Inicialmente calcularemos a suscetibilidade de carga, usando o H_{FK} definido pela eq. (3.32), o qual não inclui explicitamente o termo de interação $RKKY$. Em consequência nessa situação estamos considerando que a interação entre os spins das impurezas surja do acoplamento entre as impurezas e a banda de condução.

Na figura 4.2 apresentamos algumas curvas da suscetibilidade de carga da impureza do H_{FK} para um dado valor da constante de acoplamento J do H_K e intensidades diferentes da distância entre os centros de impurezas representadas pelo valor de $s = \sin K_F R / K_F R$.

Podemos observar da fig. 4.2 que para valores crescentes de s , as curvas da suscetibilidade se deslocam para a esquerda da curva universal. Na fig. 4.2 (c) aparece um efeito Kondo de dois estágios semelhante ao resultado para a curva da suscetibilidade magnética do modelo de Anderson de duas impurezas no limite de acoplamento magnético, discutidos na fig. 1.13 (a). Quando $s \geq 0.01$ há uma saturação da curva da suscetibilidade de carga como mostramos na fig. 4.2 (d).

Figura 4.2: Resultados numéricos para a contribuição da impureza para a suscetibilidade de carga do Hamiltoniano de Falicov, Kimball e Ramírez, em função da temperatura. Ao considerar $\Lambda = 10$, $J = -0.08$, $I_0 = 0$ e valores diferentes da distância entre impurezas $s = \text{sen} K_F R / K_F R$, correspondendo as curvas (a) $s = 0$, (b) $s = 0.08$, (c) $s = 0.096$ e (d) $s = 0.01$, obtemos que as curvas da suscetibilidade resultantes dos nossos cálculos utilizando o método intercalado, se deslocam para a esquerda da curva universal (a) a medida que o valor de s aumenta. Observa-se que a curva da suscetibilidade (c) apresenta um efeito Kondo de dois estágios no limite de acoplamento ferromagnético. Quando $s > 0.01$, há uma saturação da curva da suscetibilidade não excedendo o valor máximo de $K_B T \chi_{imp} / (g \mu_B)^2 = 1/3$.

Apresentamos na fig. 4.3(a) e (b) os diagramas de fluxo de energia para $s = 0.0096$, referentes às iterações pares e ímpares respectivamente. A partir desses diagramas são obtidos os deslocamentos de fase $\delta_{G\pm} = \pi \gamma_{\pm}$ definido pela equação (3.60): substituindo os valores de energias lidos no gráfico para os diferentes estados nas equações (2.37), as quais determinam os níveis de energia no ponto fixo em seguida calculando os expoentes γ_l . Como podemos observar os deslocamentos de fase dos elétrons de condução que deveriam ser zero ou $\pi/2$ no limite de acoplamento ferromagnético como já mostramos na fig. 1.14 (a), têm valores diferentes nos diagramas resultantes do Hamiltoniano de Falicov, Kimball e Ramírez.

4.4.2 $J \neq 0$, $s = 0$ e $I_0 \neq 0$

Nessa seção será adicionado ao Hamiltoniano de Falicov, Kimball e Ramírez, definido pela eq. (3.32), um termo correspondente ao Hamiltoniano de interação $RKKY$, eq. (4.4) do Hamiltoniano Kondo de duas impurezas. Isso facilitará, do ponto de vista computacional, a comparação entre os nossos resultados para a suscetibilidade de carga de impureza com a suscetibilidade magnética dos modelos com spins discutidos no capítulo 1.

De maneira similar ao Hamiltoniano de interação $RKKY$, usada por Jones e outros [34–37] para o modelo Kondo, descrevemos o Hamiltoniano de interação $RKKY$ para o modelo de Falicov, Kimball e Ramírez; entretanto devemos associar aos spins dos centros de impurezas $\vec{S}_1$ e $\vec{S}_2$ as cargas das impurezas d_1 e d_2 .

Sabemos que no modelo Kondo o Hamiltoniano de interação $RKKY$ é definido pela eq. (4.4) como

$$\begin{aligned}
 H_{RKKY} &= -I_0 \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 \\
 &= I_0 (S_{1z}S_{2z} + S_{1x}S_{2x} + S_{1y}S_{2y}) \\
 &= I_0 \left(S_{1z}S_{2z} + \frac{S_{+1} + S_{-1}}{2} \frac{S_{+2} + S_{-2}}{2} + \frac{S_{+1} - S_{-1}}{2i} \frac{S_{+2} - S_{-2}}{2i} \right) \\
 &= I_0 \left[S_{1z}S_{2z} + \frac{1}{2} (S_{+1}S_{-2} + S_{-1}S_{+2}) \right].
 \end{aligned} \tag{4.47}$$

Figura 4.3: Diagrama de fluxo de energia para o Hamiltoniano de Falicov, Kimball e Ramírez de duas impurezas no limite de acoplamento ferromagnético supomos $J = -0.08$, $\Lambda = 10$, $s = 0.0096$ e $I_0 = 0$ para (a) iterações pares e (b) iterações ímpares. Os deslocamentos de fase não são zero ou $\pi/2$.

A correspondência para um sistema de carga é feita considerando que a componente do spin S_z , pode ser escrita na forma,

$$S_z = (d^\dagger d - \frac{1}{2})e^{i\pi n} \quad (4.48)$$

e as componentes de spins $S_{\pm 1}$, e $S_{\pm 2}$ como sendo:

$$\begin{aligned} S_{-1} &\Longleftrightarrow d_1 & \text{e} & & S_{+1} &\Longleftrightarrow d_1^\dagger \\ S_{-2} &\Longleftrightarrow d_2 & \text{e} & & S_{+2} &\Longleftrightarrow d_2^\dagger. \end{aligned} \quad (4.49)$$

O H_{RKKY} que deve ser incluído no H_{FK} , é então dado pela expressão:

$$H_{RKKY}^{FK} = -I_0 \left[(d_1^\dagger d_1 - \frac{1}{2})(d_2^\dagger d_2 - \frac{1}{2}) + \frac{1}{2}(d_1^\dagger d_2 + d_2^\dagger d_1) \right]. \quad (4.50)$$

Ao substituir as eqs.(3.31), $d_\pm = \frac{d_1 \pm d_2}{\sqrt{2}}$ na equação acima, reescrevemos o H_{RKKY}^{FK} na forma

$$H_{RKKY}^{FK} = -I_0 \left[(d_+^\dagger d_+ - 1)d_-^\dagger d_- + \frac{1}{4} \right]. \quad (4.51)$$

A interação $RKKY$, I_0 , pode ser determinada considerando que, inicialmente, o estado fundamental do Hamiltoniano de Falicov, Kimball e Ramírez $H_0 = H_c + H_G$ é degenerado. Este estado é representado pelo gás de Fermi dos elétrons de condução com níveis ocupados ou não, (em analogia com o modelo Kondo com spins para cima e para baixo), ou seja o estado de vácuo em conjunção com as quatro configurações possíveis dos estados de impurezas que tem um elétron d em cada sítio de impureza. Assim, o estado fundamental degenerado é gerado pelos estados $|0 \uparrow \uparrow\rangle$, $|0 \uparrow \downarrow\rangle$, $|0 \downarrow \uparrow\rangle$ e $|0 \downarrow \downarrow\rangle$, onde por exemplo $|0 \uparrow \downarrow\rangle$ significa o estado com gás de Fermi ocupado, um elétron no sítio 1 com spin para cima e um elétron no sítio 2 com spin para baixo.

A perturbação H_{i-c} quebra a degenerescência do estado fundamental, caso os elétrons d nos dois sítios de impurezas estejam no estado singlete $|I\rangle$ ou no estado tripleto $|II\rangle$, $|III\rangle$ e $|IV\rangle$ dados por

$$\begin{aligned}
|I\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|0 \uparrow \downarrow\rangle - |0 \downarrow \uparrow\rangle) \\
|II\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|0 \uparrow \downarrow\rangle + |0 \downarrow \uparrow\rangle) \\
|III\rangle &= |0 \downarrow \downarrow\rangle \\
|IV\rangle &= |0 \uparrow \uparrow\rangle
\end{aligned}
\tag{4.52}$$

A diferença entre as energias dos estados tripleto e singleto, é igual a interação I_0 , ou seja $I_0 = E_t^{(2)} - E_s^{(2)}$. As energias $E_t^{(2)}$ e $E_s^{(2)}$ são determinadas usando teoria de perturbação de 2ª ordem, definida como

$$E^{(2)} = \sum_{F \neq I} \frac{|\langle F | H_{i-c} | I \rangle|^2}{E_I - E_F}. \tag{4.53}$$

Os elementos de matrizes da perturbação H_{i-c} , devem ser calculados considerando as defasagens dos elétrons de condução devido ao potencial espalhador G , as quais produzem divergências logarítmicas nos cálculos perturbativos de ordem mais baixas. Uma vez que a teoria de perturbação não pode ser utilizada para o cálculo da interação $RKKY$, o melhor que podemos fazer é considerar I_0 dado pela teoria de perturbação aplicada ao modelo Kondo.

No sentido de comparar os nossos resultados da suscetibilidade de carga do H_{FK} com os resultados para a suscetibilidade magnética obtidos por [34–37] inicialmente supomos $I_0 \approx -2.2T_K$; sabendo-se que aqueles autores através de seus cálculos demonstram que a competição entre I_0 e T_K define dois pontos fixos estáveis separados por um ponto fixo instável para esse valor de I_0 , que produz anomalias nas curvas das propriedades termodinâmicas, como apresentamos na fig. 1.12. Entretanto, a descontinuidade na curva da suscetibilidade magnética do Modelo Kondo apresentada por estes autores, não ocorre na curva da suscetibilidade de carga do Hamiltoniano de Falicov, Kimball e Ramírez; como mostramos na fig. 4.4 (b), a curva contínua se desloca suavemente para o lado direito da curva universal (a) quando $I_0 = I_{0c} \cong -2.2T_K$.

Para uma análise mais minuciosa do problema, calculamos diversas curvas da suscetibilidade de carga para diferentes valores da relação I_0/T_K . Observamos que para valores

Figura 4.4: Suscetibilidade magnética da impureza em função da temperatura, utilizando o Hamiltoniano de Falicov, Kimball e Ramírez de duas impurezas. Para $\Lambda = 10$, $J = -0.08$, $s = 0$ e vários valores da interação $RKKY$: (a) $I_0 = 0$, (b) $I_0 = I_{0c} = -2.2T_K$, (c) $I_0 = -16T_K$, (d) $I_0 = -80T_K$, (e) $I_0 = 16T_K$ e (f) $I_0 = 80T_K$. Para valores de $I_0 < 0$ ($I_0 > 0$) as curvas se deslocam para a direita (esquerda) da curva universal (a). Na curva (f) aparece um efeito Kondo de dois estágios igualmente a fig. 4.2 (c), no limite do regime ferromagnético. Na região de regime antiferromagnético não aparece nenhum efeito anômalo na curva da suscetibilidade magnética, representadas pelas curvas (b), (c) e (d), para todos os valores de relação I_0/T_K .

de $I_0 < 0$, as curvas se deslocam para a direita da curva universal, como mostramos na fig. 4.4 (c); aumentando-se o módulo de I_0 , a curva na denominada região de transição tende a ser paralela ao eixo vertical, como aparece na fig. 4.4 (d), quando $|I_0| \gg T_K$. O contrário ocorre para valores de $I_0 > 0$, onde as curvas se deslocam para o lado esquerdo da curva universal, como apresentamos nas figs. 4.4 (e) e 4.4 (f). Observa-se que a fig. 4.4 (f) é idêntica a fig. 4.2 (c), no regime ferromagnético, onde aparece um efeito Kondo de dois estágios. Para valores de $I_0 > 80K$ há uma saturação da curva da suscetibilidade similarmente ao resultado da fig. 4.2 (d).

Ao comparar os nossos resultados para suscetibilidade com os obtidos por [34–37, 52] representados pelas figs. 1.12, 1.13(a) e (b), observa-se que as curvas de suscetibilidade embora qualitativamente similares, não apresentam nenhuma anomalia em valor algum da relação I_0/T_K , em contraste com os resultados daqueles autores.

Com o objetivo de analisar de outro ângulo a questão da equivalência entre os dois modelos, calculamos o diagrama de fluxo de energia para o limite de acoplamento ferromagnético $I_0 = 80T_K$ e $s = 0$ representado na fig. 4.5 (a) e comparamos com o da fig. 4.3, para $s = 0.0096$ e $I_0 = 0$, os resultados são levemente diferentes ainda que para esses valores as curvas das suscetibilidades de cargas sejam idênticas. O próximo passo foi compararmos a fig. 4.5 (a) com o diagrama de fluxo de energia para o acoplamento antiferromagnético, representado pela fig. 4.5 (b) sendo $I_0 = -16T_K$ e $s = 0$, onde sabemos que existe uma competição entre o efeito Kondo e a interação KKY . Observa-se dessa comparação que não existe uma mudança de defasagem de $\pi/2$ para zero, como ocorre entre os gráficos [52] das figs. 1.14(a) e (b).

Ao adicionar a interação KKY , eq. (4.47) no H_{FK} , quebramos a simetria partícula-buraco do Hamiltoniano o que introduz operadores marginais, no H_{FK} e consequentemente destroi a equivalência entre o Hamiltoniano de Falicov, Kimball e Ramírez e o Hamiltoniano Kondo de duas impurezas.

Figura 4.5: Diagrama de fluxo de energia para o Hamiltoniano de Falicov, Kimball e Ramírez de duas impurezas em função das iterações ímpares. Usamos $J = -0.08$, $\Lambda = 10$ e $s = 0$ nas seguintes situações (a) de acoplamento ferromagnético, considerando $I_0 = 80T_K$ e (b) de acoplamento antiferromagnético $I_0 = -16T_K$. Ao comparar esses gráficos não observamos uma mudança de fase de $\pi/2$ para zero. A interação *RKKY* destrói a equivalência entre o H_{FK} e o H_K de duas impurezas.

Capítulo 5

Conclusões e sugestões

Neste trabalho desenvolvemos uma técnica de cálculo, uma extensão do método do grupo de renormalização numérico, que diagonaliza Hamiltonianos de mais de uma impureza e calcula suas propriedades termodinâmicas.

A princípio, no capítulo 2, desenvolvemos um procedimento numérico para a diagonalização de Hamiltonianos de impureza como o de Anderson de uma impureza, que foi facilmente diagonalizado. Este procedimento de diagonalização mostrou ter baixos custos computacionais, para valores grandes do parâmetro de discretização Λ , ($\Lambda \cong 10$), em relação ao método padrão, $\Lambda \cong 3$, utilizado por Wilson [5]. Considerando que, à medida que Λ cresce, o custo computacional, proporcional a $e^{1/\ln \Lambda}$ diminui substancialmente, esta técnica tem-se revelada altamente poderosa. O preço que pagamos para ganhar baixos custos computacionais, são oscilações acentuadas nas curvas das propriedades termodinâmicas deste modelo, consequências da discretização da banda de condução. Com o objetivo de eliminar essas oscilações, foi desenvolvido nesta tese uma técnica de cálculo, denominada de método intercalado, que se baseia nas médias de suas propriedades termodinâmicas. Com ela obtemos resultados para o cálculo das suscetibilidades desse modelo que convergem rapidamente para o limite do contínuo ($\Lambda \rightarrow 1$).

Com o intuito de testar a potencialidade do método intercalado, no capítulo 3, o aplicamos ao Hamiltoniano de Falicov, Kimball e Ramírez de duas impurezas. Um procedimento iterativo para diagonalizar aquele Hamiltoniano foi desenvolvido, uma vez que além de termos quadráticos ele possui termos quárticos, o que dificulta sua diagonalização; durante o processo iterativo introduzimos operações de simetria que diminuem as dimensões das matrizes do Hamiltoniano, ocupando portanto uma menor memória computacional e reduzindo o tempo de diagonalização.

Há um outro fator importante em nosso trabalho: além do método intercalado efetivamente resolver o modelo de duas impurezas, representado pelo Hamiltoniano de Falicov, Kimball e Ramírez, sem spins, foi possível comparar este Hamiltoniano com o Hamiltoniano Kondo de duas impurezas e mostrar a não equivalência quantitativa entre eles através das

curvas de suas propriedades termodinâmicas. No capítulo 4, calculamos a contribuição da impureza para a suscetibilidade de carga, para diversos valores da distância entre os sítios de impurezas R , e a da interação $RK KY - I_0$. Mostramos que, no modelo de duas impurezas à baixas temperaturas, existe uma competição entre a interação $RK KY$ e a tendência de cada impureza se acoplar com os elétrons em seu redor. Em conclusão, mostramos que o Hamiltoniano de Falicov, Kimball e Ramírez não é quantitativamente equivalente ao Hamiltoniano Kondo de duas impurezas. No entanto, eles são qualitativamente equivalentes.

Gostaríamos de ressaltar que caso eles fossem equivalentes, seria do ponto de vista computacional, preferível calcular propriedades termodinâmicas do Hamiltoniano de Falicov, Kimball e Ramírez, pois o problema numérico de sistemas sem spins é mais simples do que os com spins. Mesmo sendo nosso objetivo principal a aplicação do método intercalado ao modelo de Falicov, Kimball e Ramírez de duas impurezas, e mesmo sendo este não equivalente ao de Kondo, essa análise serviu para enriquecer os nossos estudos.

Com a finalidade de dar ênfase ao método intercalado, que mostrou ser uma ferramenta poderosa para o cálculo de propriedades termodinâmicas a baixas temperaturas, podemos observar dos procedimentos numéricos discutidos nos capítulos anteriores que, através dele, também é possível calcular propriedades termodinâmicas de Hamiltonianos mais complexos, como o de Kondo ou de Anderson de duas impurezas, o que deixaremos como nossas sugestões futuras.

Uma outra aplicação interessante e imediata do método intercalado seria calcular a contribuição da impureza para o calor específico do Hamiltoniano de Falicov, Kimball e Ramírez no modelo de duas impurezas. O calor específico é facilmente computado através dos cálculos numéricos, discutidos no apêndice E; no entanto, sua dependência térmica merece uma atenção especial em relação a curva da suscetibilidade de carga desse modelo: a curva do calor específico apresenta oscilações mais acentuadas do que a da suscetibilidade.

Para o caso particular em que o Hamiltoniano de Falicov, Kimball e Ramírez de duas impurezas recai no modelo de uma impureza, a curva do calor específico apresentado

na figura E.1 para os valores grandes de Λ , mesmo utilizando o nosso método intercalado mostrou oscilações. Ainda que, essas oscilações pareçam ser suaves quando comparamos com os resultados obtidos por Oliveira e Wilkins [30], elas não estão sendo totalmente anuladas como as da suscetibilidade de carga. Entretanto, é provável que tais oscilações possam ser anuladas posteriormente, com o aprimoramento do método intercalado ou seja, incluindo um número maior de valores do parâmetro z , para o cálculo das médias termodinâmicas. Acreditamos ser suficiente o material que temos para a tese de doutoramento e daremos continuidade a esses cálculos num futuro próximo.

Apêndice A

Cálculo analítico da equação da suscetibilidade magnética da impureza

Neste apêndice discutiremos os cálculos da referência [15] para a contribuição da impureza para a suscetibilidade magnética, dependente da temperatura, do modelo de Anderson ($U = 0$).

A suscetibilidade magnética da impureza, é definida como, a suscetibilidade do sistema (impureza + metal) menos a suscetibilidade dos elétrons de condução, dada por

$$\chi_{imp} = \frac{(g\mu_B)^2}{K_B T} \left[\langle S_z^2 \rangle - \langle S_z \rangle^2 - (\langle S_{z_0}^2 \rangle - \langle S_{z_0} \rangle^2) \right] \quad (A.1)$$

onde,

- $\langle \rangle$ significa a média termodinâmica sobre os estados de impurezas e de condução.
- S_z e S_{z_0} são as componentes -z do spin total e do spin dos elétrons de condução respectivamente.
- g é o fator giromagnético eletrônico, μ_B o magneton de Bohr e K_B a constante de Boltzmann.

Os valores médios das componentes spins são definidos como

$$\langle S_z \rangle = \frac{Tr (S_z e^{-\beta H})}{Tr e^{-\beta H}} \quad (A.2)$$

$$\langle S_{z_0} \rangle = \frac{Tr (S_{z_0} e^{-\beta H_{bc}})}{Tr e^{-\beta H_{bc}}} \quad (A.3)$$

onde

$$\beta = \frac{1}{K_B T}, \quad (A.4)$$

Considerando os Hamiltonianos do sistema e dos elétrons de condução, truncados e escalados, definidos pelas equações (2.28) e (2.29) respectivamente, podemos reescrever a eq. (A.1) como sendo

$$\chi_{imp} = \frac{(g\mu_B)^2}{K_B T} \left\{ \frac{\text{Tr} (S_z^2 e^{-\bar{\beta} H_N})}{\text{Tr} e^{-\bar{\beta} H_N}} - \frac{\text{Tr} (S_{z_0}^2 e^{-\bar{\beta} H_{bcN}})}{\text{Tr} e^{-\bar{\beta} H_{bcN}}} + \left(\frac{\text{Tr} (S_{z_0} e^{-\bar{\beta} H_{bcN}})}{\text{Tr} e^{-\bar{\beta} H_{bcN}}} \right)^2 - \left(\frac{\text{Tr} (S_z e^{-\bar{\beta} H_N})}{\text{Tr} e^{-\bar{\beta} H_N}} \right)^2 \right\} \quad (\text{A.5})$$

onde,

$$\bar{\beta} = \frac{1 + \Lambda^{-1}}{2} D \Lambda^{-(N-1)/2-z+1} \beta. \quad (\text{A.6})$$

O parâmetro $\bar{\beta}$, pode ser reescrito na forma:

$$\bar{\beta} = D_N \beta = \frac{D_N}{K_B T}, \quad \text{onde} \quad \bar{\beta} \ll 1 \quad (\text{A.7})$$

Observe que a equação (A.7) é uma consequência do truncamento da série infinita, em $n = N - 1$, da eq. (2.14) que define ε_n^z . Em resumo, a uma dada temperatura T , foi escolhido um fator de escala, D_N , definido pela eq. (2.24), o qual é aproximadamente igual a energia ε_{N-1}^z , para um valor de N tal que $\varepsilon_N^z \ll K_B T$. Ou seja, quando $\bar{\beta} \ll 1$ temos $\varepsilon_N^z \ll K_B T$.

Considerando que no cálculo iterativo para a obtenção da, χ_{imp} , temos que dado uma constante $\bar{\beta}$, cada iteração N corresponde a uma energia térmica $K_B T = D_N / \bar{\beta}$, onde o Hamiltoniano truncado foi dividido por D_N para seu menor autovalor ser da ordem de 1; existe um conjunto de autovalores num intervalo de 1 a E_{max} , correspondente as energias D_N a $E_{max} D_N$. Queremos enfatizar que os pesos de Boltzmann para energias grandes são da ordem de $\exp(-E_{max} D_N / K_B T) = \exp(-E_{max} / \bar{\beta})$, sendo portanto esses pesos desprezíveis para energias acima de E_{max} , não contribuindo para a média termodinâmica. Por outro lado, para energias mais baixas, os pesos de Boltzmann são da ordem de $\exp(-D_N / K_B T) =$

$\exp(-\bar{\beta})$; considerando que $\bar{\beta}$ é muito pequeno, os autovalores menores que um produzem um peso da ordem da unidade, logo que esses autovalores podem ser considerados nulos. Esses fatos simplificam o cálculo computacional das propriedades termodinâmicas.

O traço na eq. (A.5) representa a soma de todos os níveis de energia, incluindo a soma das configurações de cada nível. Na formulação do modelo de Anderson ($U = 0$) supõe-se que a impureza interage com os elétrons de condução de ondas-s, ou seja através de f_0 ; a impureza é representada por um nível, C_d , que pode acomodar dois elétrons de onda-s com spins opostos, em 4 configurações possíveis: um estado vazio, dois estados com um elétron, e um estado com 2 elétrons. Na figura A.1 mostramos uma representação esquemática desses níveis.

Figura A.1

Sendo os Hamiltonianos quadráticos, eles podem ser escritos como uma soma de termos independentes, da forma

$$H = \sum_j \eta_j g_j^\dagger g_j \tag{A.8}$$

onde g_j é o operador número de ocupação.

A suscetibilidade magnética da impureza, definida pela eq. (A.5), é reescrita na forma

$$\chi_{imp} = \frac{(g\mu_\beta)^2}{2K_B T} \left[\sum_{l=1}^{N+1} \frac{e^{-\tilde{\beta}\eta_l}}{(1 + e^{-\tilde{\beta}\eta_l})^2} - \sum_{l'=1}^{N+1} \frac{e^{-\tilde{\beta}\eta_{l'}^0}}{(1 + e^{-\tilde{\beta}\eta_{l'}^0})^2} \right]. \quad (\text{A.9})$$

Apêndice B

Justificativa do comportamento
oscilatório na curva da
suscetibilidade magnética da
impureza

Para valores grandes de N ímpar, podemos reescrever a suscetibilidade magnética do sistema, definida pela eq. (2.41), a uma dada temperatura por

$$\chi = \frac{(g\mu_\beta)^2}{2K_B T} \left[\sum_{l=1}^{(N+1)/2} \frac{e^{-\tilde{\beta}\eta_{l+}}}{(1 + e^{-\tilde{\beta}\eta_{l+}})^2} + \sum_{l=1}^{(N+1)/2} \frac{e^{-\tilde{\beta}\eta_{l-}}}{(1 + e^{-\tilde{\beta}\eta_{l-}})^2} \right]. \quad (\text{B.1})$$

onde, os $\eta_{l\pm} = \pm \Lambda^{l-z\mp\gamma_{l\pm}}$, expressos pela eq. (2.37), são os autovalores positivos e negativos de H_N .

Por outro lado, a suscetibilidade dos elétrons de condução, dada pela eq. (2.42). Para N grande e ímpar, pode ser escrita como

$$\chi_{bc} = \frac{(g\mu_\beta)^2}{K_B T} \sum_{l=1}^{(N+1)/2} \frac{e^{-\tilde{\beta}\eta_l}}{(1 + e^{-\tilde{\beta}\eta_l})^2} \quad (\text{B.2})$$

onde, os $\eta_l = \eta_{l+}^0 = \eta_{l-}^0 = \Lambda^{l-z}$, expresso pela eq. (2.33), são os autovalores de H_{bcN} .

A contribuição da impureza para a suscetibilidade, descrita pela equação $\chi_{imp} = \chi - \chi_{bc}$, para valores grande N ímpar será então descrita por:

$$\chi_{imp}(z, T) = \frac{(g\mu_\beta)^2}{2K_B T} \left\{ \frac{e^{-\tilde{\beta}\eta_{0-}}}{(1 + e^{-\tilde{\beta}\eta_{0-}})^2} + \sum_{l=1}^{(N+1)/2} \left[\frac{e^{-\tilde{\beta}\eta_{l+}}}{(1 + e^{-\tilde{\beta}\eta_{l+}})^2} + \frac{e^{-\tilde{\beta}\eta_{l-}}}{(1 + e^{-\tilde{\beta}\eta_{l-}})^2} - 2 \frac{e^{-\tilde{\beta}\eta_l}}{(1 + e^{-\tilde{\beta}\eta_l})^2} \right] \right\}. \quad (\text{B.3})$$

onde separamos o termo $l = 0$ da segunda soma do lado direito da eq. (B.3).

O somando do lado direito da eq. (B.3) torna-se muito pequeno para valores de l tal que $\tilde{\beta}\Lambda^l \gg 1$. Assim, para valores grandes de N garantimos que podemos estender o limite superior da soma para o infinito.

Por outro lado, desde que $\tilde{\beta}$ é pequeno e os autovalores $\eta_{l\pm}$ são da ordem de Λ^l , para pequeno l a exponencial $\exp(-\tilde{\beta}\eta_{l+})$ é aproximadamente igual a unidade; e o primeiro termo da soma da eq. (B.3) é aproximadamente igual a $1/4$, o segundo termo também é $1/4$, enquanto o último termo é $-1/2$. Assim portanto, a soma torna-se muito pequena, para

valores pequenos de l , e então podemos estender o limite inferior da soma para $-\infty$. A eq. (B.3) leva a forma:

$$\chi_{imp}(z, T) = \frac{(g\mu_\beta)^2}{K_B T} \left[\frac{e^{-\bar{\beta}\eta_{0-}}}{(1 + e^{-\bar{\beta}\eta_{0-}})^2} + \sum_{l=-\infty}^{\infty} \Phi(l) \right] \quad (\text{B.4})$$

onde,

$$\Phi(l) = \frac{e^{-\bar{\beta}\eta_{l+}}}{(1 + e^{-\bar{\beta}\eta_{l+}})^2} + \frac{e^{-\bar{\beta}\eta_{l-}}}{(1 + e^{-\bar{\beta}\eta_{l-}})^2} - 2 \frac{e^{-\bar{\beta}\eta_l}}{(1 + e^{-\bar{\beta}\eta_l})^2}. \quad (\text{B.5})$$

Considerada como uma função de variável complexa ξ , o somando $\Phi(\xi)$ é real e analítica sobre o eixo real, $\xi = x$. Sob essas condições, uma transformação de Sommerfeld-Watson [58] converte a soma na eq. (B.4) em uma integral:

$$\sum_{l=-\infty}^{\infty} \Phi(l) = \int_{-\infty}^{\infty} \Phi(x) dx + 4\pi \operatorname{Im} \sum_k' R(k) \quad (\text{B.6})$$

onde $R(k)$ indica o resíduo da função

$$\varphi(\xi) = \frac{\Phi(\xi)}{1 - e^{-2\pi i \xi}} \quad (\text{B.7})$$

no polo $\xi = \xi_k$. A linha no último termo do lado direito da eq. (B.6) indica uma soma sobre todos os pólos no semi plano superior, $\operatorname{Im}(\xi_k) > 0$.

Uma vez que o denominador do lado direito da eq. (B.7) não se anula neste semi plano, os pólos duplos, coincidem com aqueles de $\Phi(\xi)$ e são dados por

$$1 + \exp(-\bar{\beta}\Lambda^{\xi_k - z \mp \gamma_{\xi_k \pm}}) = 0, \quad (\text{B.8})$$

onde, $\gamma_{\xi_k \pm}$ são dados pela eq. (2.38) substituindo η_l por ξ_k , e por

$$1 + \exp(-\bar{\beta}\Lambda^{\xi_k - z}) = 0. \quad (\text{B.9})$$

É fácil mostrar que os pólos de $\Phi(\xi)$ estão sobre o eixo ou acima da linha $\text{Im}(\xi) = \pi/2 \ln \Lambda$. A eq. (B.7), então mostra que as maiores contribuições para $\varphi(\xi_k)$ são proporcionais a $\exp(-\pi^2/\ln \Lambda)$. Cada resíduo $R(k)$ é portanto proporcional a este fator e para pequenos valores de Λ , a soma do lado direito da eq. (B.6) é desprezível. Para Λ pequeno, entretanto, a soma infinita do lado direito da eq. (B.4) torna-se uma integral, mostrando que a suscetibilidade da impureza calculada com a banda de condução discretizada está próxima do limite do contínuo.

Objetivando substanciar esse ponto com uma discussão mais específica, e mostrar que para Λ grande o segundo termo do lado direito da eq. (B.6) introduz oscilações na suscetibilidade dependente da temperatura, nós calculamos o limite a temperatura baixa para $T\chi_{imp}(z, T)$. Consideramos a impureza na energia de Fermi, $\varepsilon_d = 0$, para tornar o cálculo ilustrativo mais simples.

Quando $T \rightarrow 0$, eq. (2.21) mostra que o limite de truncamento, N se aproxima do infinito. De acordo com a eq. (2.24), a largura da banda escalada, D_N então se aproxima de zero, e de acordo com a eq. (2.38), $tg(\pi\gamma_{l\pm}) \rightarrow \mp\infty$. Nesse limite, portanto, $\gamma_{l\pm} \rightarrow \mp 1/2$, logo que os autovalores na eq. (2.37) tornam-se

$$\eta_{l\pm} = \pm \Lambda^{l-z+1/2}. \quad (\text{B.10})$$

A função $\Phi(\xi)$ na eq. (B.5) então se reduz para

$$\Phi(\xi) = 2 \left\{ \frac{\exp(-\bar{\beta}\Lambda^{\xi-z+1/2})}{[1 + \exp(-\bar{\beta}\Lambda^{\xi-z+1/2})]^2} - \frac{\exp(-\bar{\beta}\Lambda^{\xi-z})}{[1 + \exp(-\bar{\beta}\Lambda^{\xi-z})]^2} \right\}. \quad (\text{B.11})$$

No semi plano superior, $\text{Im}(\xi) > 0$, o lado direito da eq. (B.11) tem pólos duplos a $\xi = \xi_k$ e $\xi = \xi'_k$, dados por

$$\bar{\beta}\Lambda^{\xi_k - z + 1/2} = i\pi(2k + 1), \quad (\text{B.12})$$

e

$$\bar{\beta}\Lambda^{\xi'_k - z} = i\pi(2k + 1), \quad (\text{B.13})$$

onde $k = 0, 1, \dots$

Essas relações mostram que:

$$\xi_k = z - \frac{1}{2} + \frac{(4j + 1)i\pi}{2 \ln \Lambda} + \frac{\ln[(2k + 1)\pi]}{\bar{\beta} \ln \Lambda} \quad (\text{B.14})$$

e,

$$\xi'_k = z + \frac{(4j + 1)i\pi}{2 \ln \Lambda} + \frac{\ln[(2k + 1)\pi]}{\bar{\beta} \ln \Lambda} \quad (\text{B.15})$$

onde j é qualquer inteiro não negativo.

Dado o denominador $1 - \exp(-2\pi i \xi_k)$ no lado direito da eq. (B.7), a função $\varphi(\xi)$ diminui rapidamente com o aumento de $\text{Im}(\xi)$. A maior contribuição para a soma $R(k)$ do lado direito da eq. (B.6), surge dos pólos com $j = 0$ nas eq. (B.14) e (B.15). Seus resíduos são

$$R(k) = \frac{2(k + 1)}{\pi^2(2k + 1)^2} e^{-\pi^2/\ln \Lambda} \exp \left[2\pi i \left(z - \frac{1}{2} + \frac{\ln[2\pi(2k + 1)]}{\ln \Lambda} + \frac{\ln(K_B T/D_N)}{\ln \Lambda} \right) \right] \quad (\text{B.16})$$

logo que a eq. (B.6) torna-se

$$\begin{aligned} \sum_{l=-\infty}^{\infty} \Phi(l) &= \int_{-\infty}^{\infty} \Phi(x) dx + \frac{8}{\pi} e^{-\pi^2/\ln \Lambda} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(k + 1)}{(2k + 1)^2} \times \\ &\times \cos \left[2\pi \left(z - \frac{1}{2} + \frac{\ln[2\pi(2k + 1)]}{\ln \Lambda} + \frac{\ln(K_B T/D_N)}{\ln \Lambda} \right) \right], \quad (\text{B.17}) \end{aligned}$$

e a eq. (B.4) é dada por

$$\begin{aligned} \chi_{imp}(z, T) = & \frac{(g\mu_\beta)^2}{2K_B T} \left\{ \frac{e^{-\bar{\beta}\eta_{0-}}}{(1 + e^{-\bar{\beta}\eta_{0-}})^2} + \int_{-\infty}^{\infty} \Phi(x) dx + \frac{8}{\pi} e^{-\pi^2/\ln \Lambda} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(k+1)}{(2k+1)^2} \times \right. \\ & \left. \times \cos \left[2\pi \left(z - \frac{1}{2} + \frac{\ln[2\pi(2k+1)]}{\ln \Lambda} + \frac{\ln(K_B T/D_N)}{\ln \Lambda} \right) \right] \right\}. \end{aligned} \quad (\text{B.18})$$

Para energia da impureza $\varepsilon_d = 0$, os autovalores η_{0-} é zero para todo N . Assim sendo, o primeiro termo do colchete da eq. (B.18) é $1/4$. A integral [59], no segundo termo, entretanto é igual a $-1/4$, logo os dois termos adicionados se anulam. A eq. (B.18) é então

$$\chi_{imp}(z, T) = \frac{(g\mu_\beta)^2}{K_B T} \frac{4}{\pi} e^{-\pi^2/\ln \Lambda} \left\{ \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(k+1)}{(2k+1)^2} \cos \left[2\pi \left(z - \frac{1}{2} + \frac{\ln[2\pi(2k+1)]}{\ln \Lambda} + \frac{\ln(K_B T/D_N)}{\ln \Lambda} \right) \right] \right\}. \quad (\text{B.19})$$

Apêndice C

Cálculo analítico da equação da suscetibilidade de carga da impureza

A suscetibilidade de carga da impureza, é definida como a diferença entre a suscetibilidade de carga do metal mais a impureza e suscetibilidade de carga dos elétrons de condução do metal, descrita por

$$\chi_{imp} = \frac{(g\mu_B)^2}{K_B T} [\langle Q^2 \rangle - \langle Q \rangle^2 - (\langle Q_0^2 \rangle - \langle Q_0 \rangle^2)] \quad (C.1)$$

onde, Q e Q_0 são a carga total e a carga dos elétrons de condução.

Gostaríamos de enfatizar que as equações que expressam a suscetibilidade de carga são definidas da mesma forma que aquelas empregadas, no apêndice A, para o cálculo da suscetibilidade magnética fazendo-se a substituição S_z por Q e S_{z_0} por Q_0 na eq. (A.1) até a eq. (A.7). A suscetibilidade de carga da impureza, deve ser reescrita na forma

$$\chi_{imp}^Q = \frac{(g\mu_B)^2}{K_B T} \left\{ \frac{\text{Tr } Q^2 e^{-\bar{\beta} H_N}}{\text{Tr } e^{-\bar{\beta} H_N}} - \frac{\text{Tr } Q_0^2 e^{-\bar{\beta} H_{cN}}}{\text{Tr } e^{-\bar{\beta} H_{cN}}} + \left(\frac{\text{Tr } Q_0 e^{-\bar{\beta} H_{cN}}}{\text{Tr } e^{-\bar{\beta} H_{cN}}} \right)^2 - \left(\frac{\text{Tr } Q e^{-\bar{\beta} H_N}}{\text{Tr } e^{-\bar{\beta} H_N}} \right)^2 \right\} \quad (C.2)$$

onde,

$$\bar{\beta} = \frac{1 + \Lambda^{-1}}{2} D \Lambda^{-(N-1)/2 - z - 1} \beta. \quad (C.3)$$

e

$$\bar{\beta} = D_N \beta = \frac{D_N}{K_B T}, \quad \text{sendo} \quad \bar{\beta} \ll 1. \quad (C.4)$$

Embora, as suscetibilidades magnética e de carga possuam expressões matemáticas parecidas, elas tem características físicas diferentes, ou seja, uma está relacionada com o spin e a outra com a carga eletrônica do sistema envolvido.

Sabendo-se que o Hamiltoniano dos elétrons da banda de condução, definido como

$$H_{cN} = \Lambda^{(N-1)/2} \left\{ \Lambda^{z-1} \sum_{n=0}^{N-1} \epsilon_n^z (f_{n+}^\dagger f_{(n+1)+} + f_{n-}^\dagger f_{(n+1)-} + h.c.) \right\}. \quad (C.5)$$

é quadrático, ele pode ser escrito como uma soma de termos independentes da forma:

$$H_{cN} = \sum_j \eta_j g_j^\dagger g_j \tag{C.6}$$

onde, g_j , é o número de ocupação.

Define-se a carga dos elétrons de condução do metal, como

$$Q_0 = \sum_{n=0}^{N-1} (f_n^\dagger f_n - \frac{1}{2}), \tag{C.7}$$

e considerando que $f_n = \sum_\nu M_{n,\nu} g_\nu$, a equação acima resulta em

$$Q_0 = \sum_j (g_j^\dagger g_j - \frac{1}{2}), \tag{C.8}$$

onde estamos supondo que um estado vazio, corresponde a uma carga $Q_0 = -1/2$ e um estado com um elétron a uma carga $Q_0 = 1/2$. Na figura C.1 associamos a carga eletrônica ao spin do sistema discutido no capítulo anterior, ou seja:

Figura C.1

A suscetibilidade de carga do metal é então, descrita por:

$$\chi_0^Q = \sum_{l=1}^{N-1} \frac{\sum_{\{l\}} (g_l^\dagger g_l - \frac{1}{2})^2 e^{\bar{\beta} \eta_l g_l^\dagger g_l}}{\sum_{\{l\}} e^{\bar{\beta} \eta_l g_l^\dagger g_l}}. \quad (C.9)$$

Figura C.2

Como ilustração, apresentamos um exemplo do cálculo da suscetibilidade de carga do metal considerando dois níveis de energia simétricos η_1 e η_2 de um único centro, representados na figura C.2. Ao substituir esses valores na eq. (C.9), obtemos

$$\chi_0^Q = \frac{(-1)^2 e^0 + 0 + 0 + (1)^2 e^{-\beta(\eta_1 + \eta_2)}}{e^0 + e^{-\beta \eta_1} + e^{-\beta \eta_2} + e^{-\beta(\eta_1 + \eta_2)}}, \quad (C.10)$$

como, $\eta_1 = -\eta_2$, temos:

$$\chi_0^Q = \frac{2e^{-\bar{\beta} \eta_1}}{(1 + e^{-\bar{\beta} \eta_1})^2}. \quad (C.11)$$

Para o caso particular de dois centros, há dois níveis degenerados (par e ímpar) para cada ℓ , e a suscetibilidade de carga do metal é duas vezes ao valor da equação anterior:

$$\chi_0^Q = \frac{4e^{-\bar{\beta}\eta_1}}{(1 + e^{-\bar{\beta}\eta_1})^2}, \quad (\text{C.12})$$

e assim por diante, se considerarmos dois centros e ℓ' níveis, podemos descrever a suscetibilidade de carga do metal como sendo

$$\chi_0^Q = 4 \sum_{l'=1}^{N+1} \frac{e^{-\bar{\beta}\eta_{l'}^0}}{(1 + e^{-\bar{\beta}\eta_{l'}^0})^2}. \quad (\text{C.13})$$

Entretanto, o Hamiltoniano total de Falicov, Kimball e Ramírez, H_N definido pela eq. (3.39), é composto por termos quárticos, o que nos impossibilita de determinar uma equação direta e simples como a anterior, para o cálculo da suscetibilidade de carga total, sendo esta possível somente no caso em que $G = 0$. Assim, a suscetibilidade de carga total (metal + impureza) é calculada numericamente usando a expressão:

$$\chi_t^Q = \sum_{l=1}^{N+1} \frac{\sum_{\{l\}} (Q_l)^2 e^{-\bar{\beta}H_N^l}}{\sum_{\{l\}} e^{-\bar{\beta}H_N^l}} \quad (\text{C.14})$$

onde, para cada iteração N existe um conjunto de autovalores l correspondente a carga Q_l .

Sabe-se que a suscetibilidade de carga está associada a suscetibilidade magnética através da relação [22] $\chi^Q = 2\chi$, cuja dedução foi baseada na aproximação de tempo infinito [20], a qual consiste em aproximar funções de Green de partícula única dos elétrons de condução dependente do tempo por expressões no limite de tempo infinito. Essa relação também foi comprovada pelos resultados numéricos para o modelo de uma impureza obtidos por [30].

Como é nosso objetivo comparar os resultados da suscetibilidade magnética dos modelos com spins com os da suscetibilidade de carga, dividiremos esta pelo fator 2.

A suscetibilidade de carga da impureza, é portanto definido como sendo

$$\chi_{imp}^Q = \frac{(g_{\mu_\beta})^2}{2K_B T} \left[\sum_{l=1}^{N+1} \frac{\sum_{\{l\}} (Q_l)^2 e^{-\tilde{\beta} H_N^l}}{\sum_{\{l\}} e^{-\tilde{\beta} H_N^l}} - \sum_{l'=1}^{N+1} \frac{4e^{-\tilde{\beta} \eta_{l'}^0}}{(1 + e^{-\tilde{\beta} \eta_{l'}^0})^2} \right]. \quad (C.15)$$

No caso particular em que $G = 0$ a equação acima é reescrita na forma

$$\chi_{imp}^Q = \frac{2(g_{\mu_\beta})^2}{K_B T} \left[\sum_{l=1}^{N+1} \frac{e^{-\tilde{\beta} \eta_l}}{(1 + e^{-\tilde{\beta} \eta_l})^2} - \sum_{l'=1}^{N+1} \frac{e^{-\tilde{\beta} \eta_{l'}^0}}{(1 + e^{-\tilde{\beta} \eta_{l'}^0})^2} \right]. \quad (C.16)$$

Apêndice D

Expansão do operador f_0 na vizinhança do ponto fixo

Na vizinhança do ponto fixo de acoplamento fraco o operador f_0 , definido pela equação (2.10), pode ser expandido em termos dos auto-operadores g_l e h_l do Hamiltoniano efetivo $H(G, V)$. Ao l -ésimo autovalor positivo (negativo) de H associamos um auto-operador g_l que aniquila um elétron com energia η_{l+} (η_{l-}). Definindo $h_l^\dagger = g_l$, temos que sempre que o autovalor for η_{l-} , h_l será um operador de criação de um buraco no estado fundamental de H , que possui todos os níveis com energia negativa ocupados. Em consequência, na situação em que $G = 0$, obtemos

$$f_0 = \Lambda^{-(N-1)/4} \sum_{l=1}^{N+1} \alpha_{0l} (g_l + h_l^\dagger) + \mathcal{O}(\Lambda^{-3N/4}) \quad (\text{D.1})$$

onde,

$$\alpha_{0l} = \begin{cases} \pm \alpha_0 \Lambda^{l-z} & \text{para } N \text{ ímpar} \\ \pm \alpha_0 \Lambda^{l+z-1} & \text{e zero para } N \text{ par.} \end{cases} \quad (\text{D.2})$$

E na situação em que $G \neq 0$,

$$f_0 = \cos(\pi\gamma) \Lambda^{-(N-1)/4} \sum_{l=1}^{N+1} [\alpha_{0l}(\gamma_{l+}) g_l + \alpha_{0l}(\gamma_{l-}) h_l^\dagger] + \mathcal{O}(\Lambda^{-3N/4}) \quad (\text{D.3})$$

onde,

$$\alpha_{0l} = \begin{cases} \pm \alpha_0 \Lambda^{l-z \mp \gamma_{l\pm}} & \text{para } N \text{ ímpar} \\ \pm \alpha_0 \Lambda^{l+z-1 \mp \gamma_{l\pm}} & \text{para } N \text{ par} \end{cases} \quad (\text{D.4})$$

Com

$$\alpha_0 = (1 - \Lambda^{-1})^{1/2}$$

nas eqs. (D.2) e (D.4).

Nos nossos cálculos desprezamos os termos de 3ª ordem nas eqs. (D.1) e (D.3).

Podemos observar da equação (D.3) que, supondo $G = G_0$, o operador f_0 será proporcional a $\cos(\pi\gamma_{G_0})$ que resulta em a eq. (4.40) ser proporcional ao fator $\cos \delta_{G_0}$, onde $\gamma_{G_0} = \delta_{G_0}/\pi$.

Apêndice E

Determinação do calor específico da impureza

A contribuição da impureza para o calor específico é

$$C_{imp}(T) = -T \frac{\partial^2}{\partial T^2} F_{imp}(T) \quad (E.1)$$

sendo,

$$F_{imp}(T) = -K_B T \lim_{N \rightarrow \infty} (\ln \text{Tre}^{-\bar{\beta} H_N} - \ln \text{Tre}^{-\bar{\beta} H_{cN}}) \quad (E.2)$$

é a energia livre da impureza.

Substituindo (E.2) em (E.1), resulta

$$\frac{C_{imp}(T)}{K_B} = \beta^2 [\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 - (\langle E^2 \rangle_0 - \langle E \rangle_0^2)] \quad (E.3)$$

onde,

K_B é a constante de Boltzmann,

$\langle \rangle$ significa a média termodinâmica sobre os estados de impurezas e de condução e $\langle \rangle_0$ a média sobre os estados de condução, e a energia média dada pela expressão:

$$\langle E \rangle = \frac{\text{Tre}^{-\beta H} H}{\text{Tre}^{-\beta H}} \quad (E.4)$$

Ao considerar a mesma aproximação que usamos no apêndice A, para o cálculo da suscetibilidade magnética da impureza, ou seja quando $\varepsilon_N^z \ll K_B T$ temos $\bar{\beta} \ll 1$; podemos usar as seguintes expressões aproximadas para as médias termodinâmicas:

$$\beta^2 \langle E^2 \rangle \cong \bar{\beta}^2 \frac{\text{Tre}^{-\bar{\beta} H_N} H_N^2}{\text{Tre}^{-\bar{\beta} H_N}} \quad (E.5)$$

$$\beta \langle E \rangle \cong \bar{\beta} \frac{\text{Tre}^{-\bar{\beta} H_N} H_N}{\text{Tre}^{-\bar{\beta} H_N}} \quad (\text{E.6})$$

$$\beta^2 \langle E^2 \rangle_0 \cong \bar{\beta}^2 \frac{\text{Tre}^{-\bar{\beta} H_{cN}} H_{cN}^2}{\text{Tre}^{-\bar{\beta} H_{cN}}} \quad (\text{E.7})$$

$$\beta \langle E \rangle_0 \cong \bar{\beta} \frac{\text{Tre}^{-\bar{\beta} H_{cN}} H_{cN}}{\text{Tre}^{-\bar{\beta} H_{cN}}} \quad (\text{E.8})$$

onde,

$$\bar{\beta} = \frac{1 + \Lambda^{-1}}{2} D \Lambda^{-(N-1)/2-z-1} \beta. \quad (\text{E.9})$$

H_{cN} é o Hamiltoniano da banda de condução dado pela eq. (C.5) e H_N é o Hamiltoniano de Falicov, Kimball e Ramírez adicionado do termo de interação $RKKY$.

Como exemplo ilustrativo, podemos calcular o calor específico da impureza considerando dois níveis de energia simétricos de dois centros infinitamente afastados, como realizamos no apêndice C para o cálculo da suscetibilidade de carga da impureza. Assim, observando a Fig. C.2, podemos determinar os resultados das eqs. (E.7) e (E.8) como sendo

$$\langle E^2 \rangle_0 = \frac{\eta_1^2 (e^{-2\beta\eta_1} - 1)}{(1 + e^{-\beta\eta_1})^2} \quad (\text{E.10})$$

$$\langle E \rangle_0^2 = \frac{\eta_1^2 (e^{-2\beta\eta_1} - 1)^2}{(1 + e^{-\beta\eta_1})^4} \quad (\text{E.11})$$

onde,

$$C_0 = 2(\langle E^2 \rangle_0 - \langle E \rangle_0^2) = \frac{4\eta_1^2 e^{-\beta\eta_1}}{(1 + e^{-\beta\eta_1})^2} \quad (\text{E.12})$$

é o calor específico do metal para cada valor de l .

Para o caso particular em que $G = 0$, a eq. (E.3) é reescrita na forma

$$\frac{C_{imp}(T)}{K_B} = 4\bar{\beta}^2 \left[\sum_{l=1}^{N+1} \frac{\eta_l^2 e^{-\bar{\beta}\eta_l}}{(1 + e^{-\bar{\beta}\eta_l})^2} - \sum_{l'=1}^{N+1} \frac{\eta_{l'}^{0^2} e^{-\bar{\beta}\eta_{l'}^0}}{(1 + e^{-\bar{\beta}\eta_{l'}^0})^2} \right]. \quad (\text{E.13})$$

Mostramos na figura E.1, a curva de C_{imp}/K_B em função da temperatura para $\Lambda = 10$.

O calor específico total do sistema de impurezas é portanto dado pela expressão:

$$\frac{C_{imp}(T)}{K_B} = \bar{\beta}^2 \left[\sum_{l=1}^{N+1} \frac{\sum_{\{l\}} H_N^l e^{-\bar{\beta}H_N^l}}{\sum_{\{l\}} e^{-\bar{\beta}H_N^l}} - 4 \sum_{l'=1}^{N+1} \frac{\eta_{l'}^{0^2} e^{-\bar{\beta}\eta_{l'}^0}}{(1 + e^{-\bar{\beta}\eta_{l'}^0})^2} \right]. \quad (\text{E.14})$$

Figura E.1: Curva do calor específico em função da temperatura do Hamiltoniano de Falicov, Kimball e Ramírez para o caso particular em que o modelo de duas impurezas recai no modelo de uma impureza. Para valores de $\Lambda = 10$, $s = 0$, $G = 0.237$ e $\Gamma_+ = \Gamma_- = 0.0732$.

Referências Bibliográficas

- [1] Steglich F.; Aarts J.; Bredl C. D.; Cordier G.; Boer F.R.; Licke W.; Ranchssehwalbe V. Superconductivity in d- and f-band metals. p. 145 *Edited by W. Buckel and W. Weber*, 1982
- [2] Steglich F.; Aarts J.; Bredl C. D.; Licke W.; Meschede D.; Franz W.; Schäfer J. *Superconductivity in presence of strong Pauli paramagnetism: $CeCu_2Si_2$.* Phys. Rev. Lett. v. **43**, n. 25, p. 1892, 1979.
- [3] Grüner G.; Zawadowski A. *Magnetic impurities in non-magnetic metals.* Rep. Prog. Phys. v. **37**, n. 61, p. 1497, 1974.
- [4] Stewart G. R. *Heavy-fermion systems.* Rev. Mod. Phys. v. **56**, n. 4, p. 775, 1984.
- [5] Wilson K. G. *The renormalization group: critical phenomena and the Kondo problem.* Rev. Mod. Phys. v. **47**, n. 4, p. 773, 1975.
- [6] Jones B. A. *Numerical renormalization group approach to the two-impurity Kondo Hamiltonian.* Tese de doutoramento p. 12, 1988.
- [7] Kondo J. Solid State Physics. v. **23**, p. 183, *Ed. F. Seitz, Turnbull, H. Ehrenreich*. (Academic, New York) 1969.
- [8] Lee P. A.; Rice T. M.; Serene J. W.; Sham L. J.; Wilkins J. W. *Theories of heavy-electron systems.* Comments Cond. Mat. Phys. v. **12**, n.33, p. 99, 1986.

- [9] Czychoł G. *Approximate treatments of intermediate valence heavy fermion model systems.* Phys. Rep. v. **143**, n. 5, p. 277, 1986.
 News D. M.; Read N. *Mean-field theory of intermediate valence – heavy fermion systems.* Adv. Phys. v. **36**, n. 6, p. 799, 1987.
- [10] Tsvelick A. M.; Wiegmann P. B. *Exact results in the theory of magnetic alloys.* Adv. Phys. v. **32**, n. 4, p. 453, 1983.
- [11] Andrei N.; Furuya K.; Lowenstein J. H. *Solution of the Kondo problem.* Rev. Mod. Phys. v. **55**, n. 2, p. 331, 1983.
 Rajan V. T.; Lowenstein J. H.; Andrei N. *Thermodynamics of the Kondo model.* Phys. Rev. Lett. v. **49**, n. 7, p. 497, 1982.
- [12] Hirsch J.; Fye R. *Monte Carlo method for magnetic impurities in metals.* Phys. Rev. Lett. v. **56**, n. 23, p. 2521, 1986.
- [13] Bickers N. E. *Review of techniques in the large N expansion for dilute magnetic alloys.* Rev. Mod. Phys. v. **59**, n. 4, p. 845, 1987.
 Coleman P. *New approach to the mixed-valence problem.* Phys. Rev. B v. **29**, n. 3, p. 3035, 1984.
- [14] Ruderman M. A.; Kittel C. *Indirect exchange coupling of nuclear magnetic moments by conduction electrons.* Phys. Rev. v. **96**, n. 1, p. 99, 1954.
- [15] Krishna-murthy H. R.; Wilkins J. W.; Wilson K. G. *Renormalization – Group approach to the Anderson model of dilute magnetic alloys I. Static properties for the symmetric case.* Phys. Rev. B v. **21**, n. 3, p. 1003, 1980.
- [16] Krishna-murthy H. R.; Wilkins J. W.; Wilson K. G. *Renormalization – Group approach to the Anderson model of dilute magnetic alloys II. Static properties for the symmetric case.* Phys. Rev. B v. **21**, n. 3, p. 1044, 1980.
- [17] Krishna-murthy H. R.; Wilkins J. W.; Wilson K. G. *Temperature-dependent susceptibility of the symmetric Anderson model: Connection to the Kondo model.* Phys. Rev. Lett. v. **35**, n. 16, p. 1101, 1975.

- [18] Nozières P. *A Fermi-liquid description of the Kondo problem at low temperature.* J. Low Temp. Phys. v. **17**, n. 1, p. 31, 1974.
- [19] Nozières P.; Blandin A. *Kondo effect in real metals.* J. Physique v. **41**, n. 3, p. 193, 1980.
- [20] Anderson P. W. and Yuval G. *Exact results in the Kondo problem: Equivalence to a classical one-dimensional Coulomb gas.* Phys. Rev. Lett. v. **23**, n. 2, p. 89, 1969.
- [21] Anderson P. W.; Yuval G.; Hamann D. R. *Exact results in the Kondo problem II. Scaling theory.* Phys. Rev. B v. **1**, n. 11, p. 4464, 1970.
- [22] Vigman P. B.; Finkelshtein A. M. *Resonant-level model in the Kondo problem.* Sov. Phys. JETP v. **48**, n. 1, p. 102, 1979.
- [23] Schrieffer J. R.; Wolff P. A. *Relation between the Anderson and Kondo Hamiltonians.* Phys. Rev. v. **149**, n. 2, p. 491, 1966.
- [24] Oliveira L. N. *The numerical renormalization group and the problem of impurities in metals.* Braz. Journ. Phys. v. **22**, n. 3, p. 1, 1992.
- [25] Falicov L. M.; Kimball J. C. *Simple model for semiconductor-metal transitions: SmB_6 and transitions metal-oxides.* Phys. Rev. Lett. v. **22**, n. 19, p. 997, 1969.
- [26] Ramírez R.; Falicov L. M.; Kimball J. C. *Metal-Insulator transitions: A simple theoretical model.* Phys. Rev. B v. **2**, n. 8, p. 3383, 1970.
- [27] Robinson J. M. *Valence transitions and intermediate valence states in rare earth and actinide materials.* Phys. Rep. v. **51**, n. 1, p. 1, 1979.
- [28] Silva C. E. T. G.; Falicov L. M. *Theory of valence mixing for rare-earth compounds.* Sol. Stat. Comm. v. **17**, n. 12, p. 1521, 1975.
- [29] Avignon M.; Ghatak S. K. *Role of hybridization in metal-insulator transitions.* Sol. Stat. Comm. v. **16**, n. 10/11, p. 1243, 1975.
- [30] Oliveira L. N.; Wilkins J. W. *Specific heat of the Kondo model.* Phys. Rev. Lett. v. **47**, n. 21, p. 1553, 1981.

- [31] Kasuya T. Prog. of Theor. Phys. v. **16**, p. 45, 1956.
- [32] Yosida K. *Anomalous electrical resistivity and magnetoresistance due to $s-d$ interaction in Cu-Mn alloys.* Phys. Rev. v. **107**, n. 02, p. 396, 1957.
- [33] Emery V. J.; Luther A. *Low-temperature properties of the Kondo Hamiltonian.* Phys. Rev. B v. **9**, n. 1, p. 215, 1974.
- [34] Jones B. A.; Varma C. M. *Study of two magnetic impurities in a Fermi gas.* Phys. Rev. Lett. v. **58**, n. 9, p. 843, 1987.
- [35] Jones B. A.; Varma C. M. *Critical point in the solution of the two magnetic impurity problem.* Phys. Rev. B v. **40**, n. 1, p. 324, 1989.
- [36] Jones B. A.; Varma C. M.; Wilkins J. W. *Low-temperature properties of the two-impurity Kondo Hamiltonian.* Phys. Rev. Lett. v. **61**, n. 1, p. 125, 1988.
- [37] Jones B. A. *Pair correlation effects in heavy fermions.* Physica B v. **171**, n. 1-4, p. 53, 1991.
- [38] Jayaprakash C.; Krishna-murthy H. R.; Wilkins J. W. *Two-Impurity Kondo problem.* Phys. Rev. Lett. v. **47**, n. 10, p. 737, 1981.
- [39] Varma C. M. *Theory of heavy fermions and valence fluctuations.* Solid State Sciences, n. 62, p. 277, Springer-Verlag, 1985. Edited by Kasuya T. and Saso T.
- [40] Affleck I.; Ludwig A. W. *Exact critical Theory of two-impurity Kondo model.* Phys. Rev. Lett. v. **68**, n. 7, p. 1046, 1992.
- [41] Fye R. M.; Hirsch J. E.; Scalapino D. J. *Kondo effect versus indirect exchange in the two-impurity Anderson model: A Monte Carlo study.* Phys. Rev. B v. **35**, n. 10, p. 4901, 1987.
- [42] Fye R. M.; Hirsch J. E. *Quantum Monte Carlo study of the two-impurity Kondo Hamiltonian.* Phys. Rev. B v. **40**, n. 7, p. 4780, 1989.

- [43] Schlottmann P.; Rasul J. W. *Two interaction magnetic impurities in a metal: Renormalization group treatment of a simple model.* Phys. Rev. B v. **45**, n. 9, p. 4710, 1992.
- [44] Jones B. A.; Kotliar B. G.; Millis A. J. *Mean-field analysis of two antiferromagnetically coupled Anderson impurities.* Phys. Rev. B v. **39**, n. 5, p. 3415, 1989.
- [45] Sakai O.; Shimizu Y.; Kasuya T. *Excitation spectra of two impurity Anderson model.* Sol. Stat. Comm. v. **75**, n. 2, p. 81, 1990.
- [46] Sakai O.; Shimizu Y. *Excitation spectra of two impurity Anderson model I. Critical transitions in the two magnetic impurity problem and the roles of the parity splitting.* J. Phys. Soc. Jpn. v. **61**, n. 7, p. 2333, 1992.
- [47] Sakai O.; Shimizu Y. *Excitation spectra of two impurity Anderson model II. Interplay between the Kondo effect and the inter site interactions.* J. Phys. Soc. Jpn. v. **61**, n. 7, p. 2348, 1992.
- [48] Yoshida M.; Whitaker M. A.; Oliveira L. N. *Renormalization-Group calculation of excitation properties for impurity models.* Phys. Rev. B v. **41**, n. 13, p. 9403, 1990.
- [49] Frota H. O.; Oliveira L. N. *Photoemission spectroscopy for the spin-degenerate Anderson model.* Phys. Rev. B v. **33**, n. 11, p. 7871, 1986.
- [50] Líbero V. L.; Oliveira L. N. *Spectral density for fermion tunneling between two centers in a metallic environment.* Phys. Rev. Lett. v. **65**, n. 16, p. 2042, 1990.
- [51] Líbero V. L.; Oliveira L. N. *Generalized renormalization-Group calculation of X-ray photoemission spectra for a simple metal.* Phys. Rev. B v. **42**, n. 5, p. 3167, 1990.
- [52] Silva J. B. Tese de Doutorado (em andamento) IFQSC-USP
- [53] Haydock R. Solid State Physics. v. **35**, p. 215, Ed. F. Seitz, Turnbull, H. Ehrenreich. (Academic, New York) 1980.
- [54] Alascio B.; Allub R.; Balseiro C. A. *Effect of Coulomb repulsion between localized and extended states in the Anderson model.* Phys. Rev. B v. **34**, n. 7, p. 4786, 1986.

[55] Rivier N.; Zuckermann M. J. *Equivalence of localized spin fluctuation and the Kondo-Nagaoka spin-compensated state.* Phys. Rev. Lett. v. **21**, n. 13, p. 904, 1968.

[56] Schotte K. D.; Schotte U. *Tomonaga's model and the threshold singularity of X-ray spectra of metals.* Phys. Rev. v. **182**, n. 2, p. 479, 1969.

[57] Salomaa M. *The magnetic susceptibility of virtual bound state alloys.* Z. Physik v. **25**, n. 1, p. 49, 1976.

[58] Mathews J.; Walker R. L. Mathematical Methods of Physics. p. 75, 2nd Ed. (Benjamin, Menlo Park, California, 1970)

[59] Gradshteyn I. S.; Ryzhik I. M. Tables of Integrals, Series and Products. p. 325, Eq. 3.527.3, (Academic, New York, 1965)

[60] Friedel J. Philos. Mag. v. **43** , p. 153, 1952.

[61] Nozières P.; Dominicis C. T. *Singularities in the X-ray absorption and emission of metals.* Phys. Rev. v. **178**, n. 3, p. 1097, 1969.

[62] Contudo, para um dado valor de Λ e diferentes valores de J , há um pequeno desvio ($\cong 1$) da curva da susceptibilidade de carga em relação a curva universal. Da nossa análise mostramos na tabela abaixo para $\Lambda = 10$, a relação entre J e um fator multiplicativo k , que anula esses desvios, quando incluímos na probabilidade de transição como sendo $\Gamma = \pi \rho V^2 k$.

J	-0.20	-0.16	-0.12	-0.08	-0.04	-0.03	-0.02
k	1.015	1.035	1.055	1.075	1.095	1.101	1.104